

Синглет в області 1.12 м.д. обусловлен протоном CH_3 -групи, присоединенной к четвертичному углеродному атому. Мультиплет с большим пиком ($\delta=1.77$ м.д.) 1.5 м.д. характерен для насыщенного углеводородного кольца. ОН-группа подтверждена синглетом в области 5—6 м.д., 1,4-замещенное бензольное кольцо — мультиплетом, соответствующим спектру вида АА ВВ или приближенному виду АВ со средним химическим сдвигом в области 6.90 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия, равной 8.5 ± 0.5 Гц).

ИК-спектр поглощения пара-(1-метилциклогексил)-фенола содержит полосы в области 1505 , 1592 — 1610 см^{-1} (бензольное кольцо), 3010 , 3030 см^{-1} (валентные колебания $=\text{CH}_2$), 825 см^{-1} (неплоские деформационные колебания $=\text{CH}_2$); ОН-группа определяется полосой при 1240 см^{-1} и в области 3100 — 3500 см^{-1} . Гемм-замещение циклогексанового кольца подтверждено полосами валентных колебаний С—Н при 2920 и 2845 см^{-1} , а также полосами при 1108 , 1345 см^{-1} , характеризующими δ_{CH_2} в цикле. Метильная группа характеризуется деформационными колебаниями при 1370 и 1460 см^{-1} .

ИК- и ПМР-спектры *n*-(3-МЦГ)-фенола идентичны спектрам *n*-(1-МЦГ)-фенола.

Как видно из табл. 2, найденные молекулярный вес, элементный состав синтезированных соединений соответствуют вычисленным.

Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что Цеолит-Р в сравнении с известными катализаторами [3, 8] является более эффективным для осуществления реакции циклоалкилирования фенола 1-МЦП, 1-МЦГ и 3-МЦГ.

РЕЗЮМЕ. Досліджено циклоалкілювання фенолу п'яти- і шестичленними метилцикленами в присутності

катализатора-цеоліта, просякненого фосфорною кислотою, на безперервно діючій установці. Застосування такого катализатора дозволяє отримувати продукти з виходом в межах 71.4—76.5 % від теоретичного.

SUMMARY. The investigation of cycloalkylation reactions of phenol with five- and six-chained methylcyclens in the persistently operation unit in the presence of zeolite-Y catalyst, saturated with ortho-phosphatic acid, and finding out of the influences of different parameters on the yield and selectivity of the purposed products are studied in the article.

1. Пат. 2174506, Россия. -Опубл. РЖХим. -2001. -19Н70П.
2. Пат. 2233262, Россия. -Опубл. РЖХим. -2003. -19Н98П.
3. Садыгов Ш.Г., Бабиков А.Б., Зейналова Л.Б. и др. // Нефтехимия. -1996. -36, № 2. -С. 158—168.
4. Расулов Ч.К., Набиев Ф.А., Бабаева Р.К. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2001. -№ 2. -С. 37—39.
5. Pat. 6448453, USA.
6. Корнев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.И., Лагутина Т.А. // Химия и технол. топлив и масел. -2003. -№ 1. -С. 61—64.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Алиев Ш.Р. и др. // Журн. прикл. химии. -2003. -76, вып. 8. -С. 1321—1323.
8. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Бабаева Р.К. и др. // Азерб. хим. журн. -2006. -№ 3. -С. 114—117.
9. Пат. 1376511, Россия.
10. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И. и др. // Нефтехимия. -2005. -45, № 5. -С. 1—5.
11. Марков А.Ф., Просенко А.Е., Шварц Я.Ш. и др. // Хим.-фарм. журн. -2006. -40, № 4. -С. 117—121.
12. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К. // Материалы VI международ. конф. "Химия нефти и газа". -Томск, сент. 2006. -С. 455. 456.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Поступила 07.05.2007

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макачук, О.О. Мацьків

ОКИСНЕНИЯ СПИРТІВ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

Вивчено окиснення спиртів сивушної олії до кисневмісних сполук — пропіонового, ізомасляного, метакрилового, ізовалеріанового альдегідів, окиснення пропіонового та ізомасляного альдегідів у відповідні кислоти і одержано метакрилати на основі ізобутилового спирту. Досліджено окиснювальне перетворення спиртів сивушної олії (*n*-пропілового, ізобутилового, ізоамілового) та ізомасляного альдегіду на цінний продукт хімічної промисловості — метилметакрилат. Обрано високоактивні катализатори процесів та визначено оптимальні умови їх здійснення.

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макачук, О.О. Мацьків, 2008

Сивушна олія є відходом процесу одержання етанолу зброджуванням крохмало- або цукровмісної сировини і залежно від сировини в середньому містить (% мас.): вода — 8; етанол — 14; *n*-пропанол — 8; ізобутанол — 17; ізопентанол — решта. На даний час спирти сивушної олії використовують насамперед як розчинники, хоча їх можна переробляти на цінні хімічні продукти.

Метою роботи є утилізація спиртів сивушної олії окиснювальним перетворенням на відповідних каталізаторах.

Методика приготування каталізаторів, виконання експериментів та аналіз продуктів наведена в роботі [1]. Дослідження виконані у проточній системі зі стаціонарним шаром каталізатора (Кт), імпульсною подачею реакційної суміші та повним хроматографічним аналізом продуктів реакції.

Окиснення етанолу до оцтового альдегіду (ОА), останнього — до оцтової кислоти та дегідратація спирту в етилен добре описані в літературі, зокрема, окиснення на каталізаторі Fe–Te–Mo (1:0.85:1) [2]. Встановлено, що при 673 К, тривалості контакту $\tau_k=0.4$ с, відношенні $O_2/\text{спирт} = 0.66$ у спиртоповітряній суміші конверсія спирту становить 72 %, селективність за ОА — 80 %, продуктивність за ОА — 5.7 кг/л_{Кт}·год.

Окиснення *n*-пропанолу на оксидному Кт Fe–Te–Mo (1:0.85:1), промотованому $BaCl_2$ ($BaCl_2 : Mo = 0.1:1$), який мав кращі каталітичні властивості у цьому процесі, наведені на рис. 1.

Видно, що за умов досліджень *n*-пропанол повністю реагує при 573 К. Продуктом реакції є пропіоновий альдегід (ПА), максимум концентрації якого ($75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) отримано при 523 К і вона поступово зменшується з підвищенням темпе-

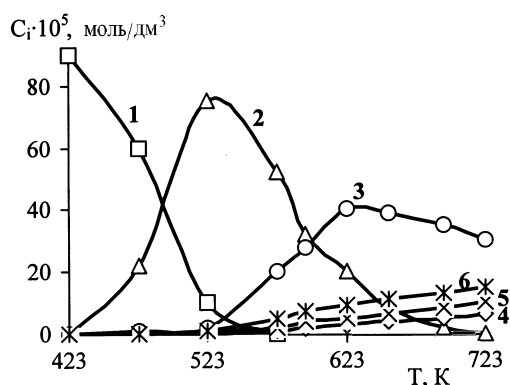


Рис. 1. Окиснення *n*-пропанолу (2 % мол. спирту в повітрі) на каталізаторі Fe–Te–Mo–O_x, промотованому $BaCl_2$ ($Ba : Mo = 0.2$): 1 — *n*-пропанол; 2 — ПА; 3 — пропілен; 4 — акролеїн; 5 — CO; 6 — CO₂. Імпульсна установка: $V_{i,imp}=0.5$ см³; $V_{ii}=0.56$ см³/с; $\tau_k=2.4$ с.

Т а б л и ц я 1

Окиснення пропіонового альдегіду на оксидному каталізаторі $Mo_{12}As_{0.6}P_1Cu_{0.25}$ у проточній установці зі стаціонарним шаром Кт *

T_p, K	ХПА**, %	Селективність при, %		Вихід ПК, %
		ПК	CO ₂	
493	18.0	98.0	2.0	17.6
523	32.0	95.5	4.5	30.6
553	51.0	93.5	6.5	47.7
583	75.0	92.0	8.0	69.0
613	95.0	88.0	12.0	83.6
643	100.0	74.0***	25.0	74.0

* $V_{ii}=0.56$ см³/с; $\tau_k=3.6$ с; концентрація пропіонового альдегіду — 5 % мол. у повітрі; ** ХПА — конверсія ПА; *** решта до 100 % — неідентифіковані продукти.

ратури. При максимальній температурі досліджень (723 К) ПА зникає в інших продуктах реакції. Утворення пропілену, акролеїну і продуктів повного окиснення (CO+CO₂+H₂O) починається при 523 К. Максимальна кількість пропілену ($40 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) утворюється при 623–653 К, при подальшому підвищенні температури його вихід зменшується до $30 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ внаслідок, очевидно, окиснення до акролеїну, який починає утворюватись при 573 К, а при 723 К його максимальна концентрація становить $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Концентрація продуктів повного окиснення CO+CO₂ при 723 К дорівнює $25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Оптимальними умовами одержання ПА є $T=532$ К, $\tau_k=2.4$ с, при яких конверсія спирту — 89 %, селективність за ПА — 98 %, вихід ПА — 87.2 %, решта — пропілен та CO₂ (разом 2 % мол.).

Одержаний ПА можна окиснити до пропіонової кислоти (ПК).

Ми досліджували окиснення ПА у ПК на каталізаторі $Mo_{12}As_{0.6}P_1Cu_{0.25}O_x$, який за нашими даними [3] мав високу ефективність при окисненні метакролеїну (МА) до метакрилової кислоти (МАК). Вплив температури на реакцію окиснення ПА при $\tau_k=3.6$ с наведений у табл. 1. Видно, що основними продуктами реакції є ПК і CO₂. Селективність за ПК поступово зменшується з підвищенням температури реакції і при 643 К утворюється 25 % CO₂ та 74 % ПК, решта — неідентифіковані продукти. Оптимальними за виходом ПК умовами реакції є: $T=613$ К і $\tau_k=3.6$ с, при яких конверсія ПА становить 95 %, а вихід ПК — 83.6 % на поданий альдегід; селективність за ПК — 88 %.

Отже, виконані дослідження показують, що

n-пропанол на запропонованих каталізаторах можна перетворити на пропіонову кислоту з виходом 87.2 % ПА на стадії окиснення спирту та на стадії окиснення ПА до ПК — 83.6 %. Загальний вихід ПК на поданий спирт — 72.9 %.

Результати окиснення ізобутанолу (ІБС) наведено на рис. 2. Видно, що повне перетворення ІБС у досліджуваних умовах відбувається при 523 К. Продуктами реакції при 523 К є ізомасляний альдегід (ІМА) — 68 %, ізобутилен — 30 % та CO₂ — близько 2 %. Підвищення температури процесу спричиняє зменшення селективності за ІМА. Якщо цільовим продуктом реакції є МА, то оптимальною температурою окиснення є $T_p=643-653$ К, при якій утворюється максимальна кількість цього альдегіду. Надалі його на інших Кт можна окиснити до МАК. З літературних джерел відомо, що ця друга стадія процесу одержання МАК з ізобутилену є найменш селективною, тому вихід МАК у розрахунку на олефін не перевищує 70 %.

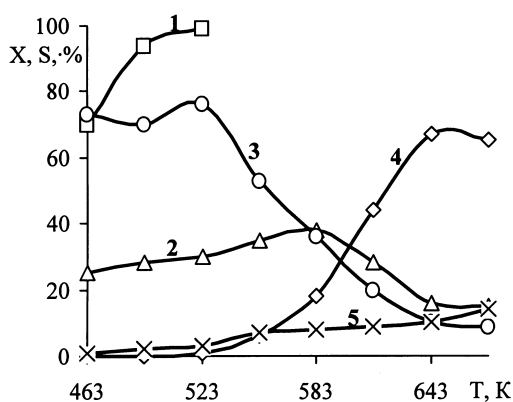
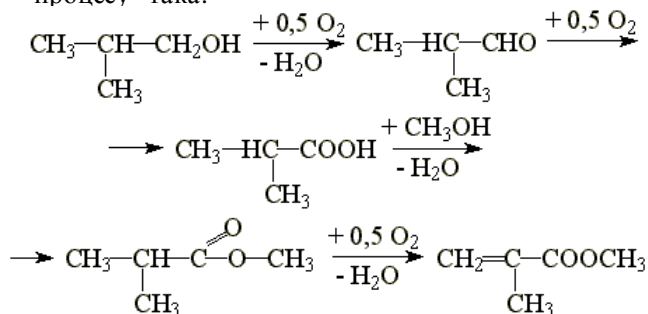


Рис. 2. Залежність селективності утворення продуктів окиснення ІБС на вихідному (непрототованому) каталізаторі Fe-Te-Mo-O_x від температури окиснення при $\tau_k=1.2$ с: 1 — ІБС; 2 — ІБ; 3 — ІМА; 4 — МА; 5 — CO₂. Проточна установка з нерухомим шаром Кт та імпульсною подачею реакційної суміші складу 4 % мол. ІБС у повітрі: $V_{\text{имп}}=12.5$ см³; $V_{\text{п}}=0.56$ см³/с.

На нашу думку, використовувати ізобутанол для одержання МАК та її естерів, зокрема метилметакрилату, можна в інший спосіб, а саме: спершу — одержання ІМА окисненням ІБС; надалі ІМА окиснюють до ізомасляної кислоти (ІМК), а останню піддають окиснювальному дегідруванню до МАК. Правда, остання стадія також є недостатньо селективною. Кращі результати за селективністю одержують у випадку окиснювального дегідрування метилізобутирату (МІБ), який синтезують естерифікацією ІМК метанолом у присутності Кт — паратолуолсульфокислоти. Загальна схема цього

процесу така:



Згідно з нашими дослідженнями [4], кращим каталізатором для другої і останньої стадій є Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25}O_x, на якому повне перетворення МІБ (при $\tau_k=2.4$ с, концентрації МІБ у повітрі — 5 % мол.) досягнуто при 513 К з селективністю за метилметакрилатом (ММА) 88 %.

Окиснення ІМА до ІМК здійснювали також на каталізаторі Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25}O_x. Результати досліджень зведені до табл. 2. Видно, що оптимальними умовами процесу є: $T_p=613$ К, $\tau_k=2.4$ с, за яких вихід ІМА дорівнює 84.6 %, конверсія альдегіду — 92 %, селективність — 92 %. Як вже згадувалося, одержану ІМК естерифікують метанолом та отримують метилізобутират, останній піддають окиснювальному дегідруванню до ММА, який є цінним мономером для синтезу різних полімерних продуктів.

Окиснювальне дегідрування метилізобутирату (МІБ) на деяких оксидних каталізаторах, досліджених нами, наведено у табл. 3. З одержаних результатів видно, що максимальну активність за конверсією МІБ проявляє каталізатор К₃. За цим параметром каталізатори утворюють ряд К₃>К₁>К₂. За селективністю утворення ММА при X=100 % (у дуж-

Т а б л и ц я 2

Окиснення ІМА в ІМК на каталізаторі Mo₁₂P₁As_{0.6}Cu_{0.25}O_x у проточній установці зі стаціонарним шаром Кт *

T_p , К	$X_{\text{ІМА}}$ **, %	Селективність за, %		Вихід ІМК, %
		ІМК	CO ₂	
463	6.0	100.0	—	6.0
493	15.0	99.0	1.0	14.8
523	25.0	97.0	3.0	24.2
553	40.0	96.0	4.0	38.4
583	66.0	95.0	5.0	62.8
613	92.0	92.0	8.0	84.6
643	100.0	80.0	20.0	80.0

* Концентрація ІМА у повітрі — 5 % мол., $\tau_k=2.4$ с;
** $X_{\text{ІМА}}$ — конверсія ізомасляного альдегіду.

Т а б л и ц я 3

Окиснювальне дегідрування МІБ на деяких оксидних Кт у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші 5 % мол. МІБ у повітрі

Кт	Склад Кт, атом. та $S_{\text{п}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	T, К	$X_{\text{МІБ}}$, %	Селективність			
				ОК	Ац	ММА	CO+CO ₂
K ₁	Mo ₁₂ P _{1.2} Sb _{0.5} W _{0.6} K _{0.7} Cu _{0.15} O _x $S_{\text{п}}=5.2$	463	50.0	—	3.0	97.0	—
		483	70.0	—	3.5	96.0	0.4
		503	90.0	0.1	3.6	95.7	0.6
		513	100.0	0.15	3.8	95.0	0.9
		523	100.0	0.3	4.5	94.0	1.1
K ₂	Mo ₁₂ P ₁ As _{0.6} Cu _{0.25} O _x $S_{\text{п}}=5.3$	473	37.0	—	4.0	95.0	1.0
		493	60.0	—	3.5	95.0	1.5
		513	74.0	0.15	7.5	89.0	2.5
		523	100.0	0.2	7.0	89.0	3.8
		533	100.0	0.3	8.5	86.0	5.1
K ₃	Mo ₁₂ P ₁ Cr ₁ As _{0.6} Cu _{0.25} O _x $S_{\text{п}}=4.9$	453	49.5	—	3.5	95.0	1.5
		473	63.0	—	4.0	94.0	2.0
		483	100.0	0.15	5.8	91.4	2.5
		493	100.0	0.25	6.0	90.3	3.5
		503	100.0	0.4	5.8	89.8	4.0

П р и м і т к а. X — конверсія, ОК — оцтова кислота, Ац — ацетон, $S_{\text{п}}$ — питома поверхня; $V_{\text{імп}}=9.1 \text{ см}^3$, $V_{\text{п}}=0.56 \text{ см}^3/\text{с}$, $\tau_{\text{к}}=2.4 \text{ с}$.

ках $S_{\text{ММА}}$) ряд виглядає так: K₁ (95.0) > K₃ (91.4) > K₂ (89.0). Отже, кращим за виходом ММА при повній конверсії МІБ є каталізатор K₁, який і пропонується для здійснення цього процесу в промисловості.

Також встановлено, що окиснювальне дегідрування ІМК до МАК у присутності Кт, наведених у табл. 3, відбувається з меншою селективністю. Так, на K₁ при T=613 К конверсія ІМК становить 82 %, селективність за МАК — 53 %, утворюються також оцтова кислота, ацетон, невелика кількість пропілену (~5 %) та значна кількість CO+CO₂ (>30 %). При нижчих температурах конверсія ІМК є малою — при 523 К вона становить 35 %.

Досліджено також окиснювальне дегідрування ІМА на Fe : Te : Mo (1:0.85:1) Кт та на цьому каталізаторі, промотованому магнієм. Отримані результати зведені до табл. 4, з якої видно, що основними продуктами окиснювального дегідрування ІМА є МА і метилвінілкетон (МВК). Додатковими експериментами встановлено, що МВК утворюється конденсацією ацетону з формальдегідом. Невелика кількість останнього (<1 %) зафіксована у продуктах реакції. На непрототованому Кт утворюється більше МА, ніж МВК, а на промотованому Mg, навпаки, при T ≤ 593 К — більше МВК. Видно, що промотор зменшує вихід продуктів пов-

ного окиснення, проте, якщо необхідно отримати більше МА, то процес потрібно проводити на непрототованому Кт. У цьому випадку оптимальною є T=593 К, за якої конверсія ІМА становить 97 %, а селективність за сумою продуктів неповного окиснення (ΣПНО) — 82 %.

Досліджено окиснення сивушно-ї олії на Кт Fe–Te–Mo–O_x, промотованому BaCl₂ (BaCl₂/Mo=0.1). Результати наведені на рис. 3.

Встановлено, що всі спирти в досліджуваних умовах реагують повністю. Повне перегворення ізобутилену відбулося при 523 К. За цих умов утворюється максимальна кількість МА (30 % мол. на сивушну олію). Селективність за ІМА становить 23 %, оцтовим альдегідом — 13 %, ізовалеріановим альдегідом (ІВА) — 34 %, (CO+CO₂) — 2.1 %, решта — неідентифіковані продукти.

Таким чином, встановлено, що

Т а б л и ц я 4

Окиснювальне дегідрування ІМА (2 % мол. у повітрі) на Кт Fe–Te–Mo–O_x

T _р , К	$X_{\text{ІМА}}$, %	Селективність за, %				
		МА	МВК	Ац	ΣПНО	CO+CO ₂
Fe : Te : Mo (1:0.85:1), $S_{\text{п}}=1.5 \text{ м}^2/\text{г}$						
533	72.0	48.3	38.0	9.5	96.8	3.2
553	83.0	46.2	39.0	7.5	93.7	5.0
573	93.0	45.0	35.0	6.3	89.0	11.0
593	97.0	45.0	31.0	6.0	82.0	18.0
613	100.0	43.0	28.0	4.0	75.0	25.0
Fe : Te : Mo : Mg (1:0.85:1:0.1), $S_{\text{п}}=0.6 \text{ м}^2/\text{г}$						
533	38.0	31.0	57.0	10.0	98.0	1.7
553	48.0	32.0	55.0	9.0	96.0	3.0
573	70.0	35.0	50.0	8.0	93.0	6.5
593	90.0	37.0	42.0	7.0	86.0	14.0
613	95.0	40.0	30.0	6.0	76.0	24.0

П р и м і т к а. МА, МВК, Ац — метакролеїн, метилвінілкетон, ацетон відповідно; ΣПНО — сума продуктів неповного окиснення; $S_{\text{п}}$ — питома поверхня каталізатора. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші: $V_{\text{імп}}=9.1 \text{ см}^3$; $V_{\text{п}}=0.56 \text{ см}^3/\text{с}$; $\tau_{\text{к}}=1.6 \text{ с}$.

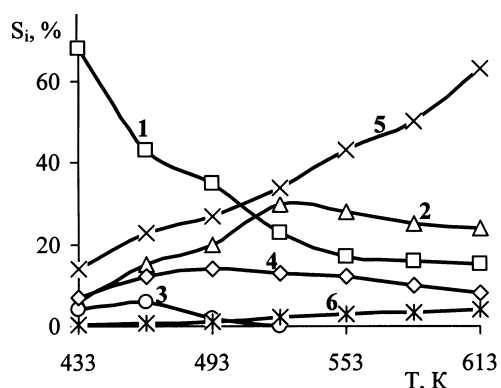


Рис. 3. Вплив температури на окиснення сивушної олії з використанням каталізатора Fe–Te–Mo–O_x, промотованого BaCl₂ (Ba/Mo = 0.1): 1 — ІМА; 2 — МА; 3 — iC₄H₈; 5 — ІВА; 6 — CO+CO₂. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші 5 % мол. у повітрі: V_{імп}=9.1 см³; V_п=0.56 см³/с; τ_к=3.6 с.

спирти сивушної олії (відходу виробництва етанолу зброджуванням крохмалистої сировини) можна переробляти на важливі хімічні продукти та метакрилати різними методами, зокрема, етанол окиснювати в оцтовий альдегід, *n*-пропанол — у пропіонову кислоту, ізобутанол можна перетворювати двома способами: окиснювати ІБС до ІМА, потім до ІМК, останню — естерифікувати метанолом до МІБ і надалі піддавати окиснювальному дегідруванню в ММА; окиснювати ІБС до ІМА і останній перетворювати у МА і МВК окиснювальним дегідруванням, отриманий МА окиснювати до метакрилової кислоти, а МВК використовувати як мономер для одержання полімерних продуктів. Ізоаміловий спирт можна окиснювати до ізовалеріанового альдегіду, який

має великий попит у парфумерній та фармацевтичній промисловості.

РЕЗЮМЕ. Изучено окисление спиртов сивушного масла в кислородсодержащие соединения (пропионовый, изомасляный, метакриловый и изовалериановый альдегиды), окисление пропионового и изомасляного альдегидов в соответствующие кислоты и получены метакрилаты на основе изобутилового спирта. Исследовано окислительное преобразование спиртов сивушного масла (*n*-пропилового, изобутилового, изоамилового) в ценные продукты химической промышленности, а изомасляного альдегида — в метилметакрилат. Определены высокоактивные катализаторы процессов и оптимальные условия их осуществления.

SUMMARY. The work is dedicated to the oxidation of alcohols' obtained from grain oils into valuable oxygen-containing compounds, such as propione, isobutyl, methacryl and isovaleriane aldehydes with further conversion of aldehydes into corresponding acids and obtaining of methacrylates based on isobutyl alcohol. The oxidative conversion of alcohol from "grain oil" and isobutyl aldehyde into methylmethacrylate has been examined. The high-active catalysts have been founded and process optimal conditions have been determined.

1. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 8. -С. 1366—1370.
2. Федевич С.В., Жизневский В.М., Мокрий С.М. // Вісн. Львів. політехн. ін-ту. Хім. та технол. орган. речовин. -1969. -№ 36. -С. 32—40.
3. Бажан Л.В., Жизневський В.М., Кхан М.Р. // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". Хім. та технол. речовин та їх застосування. -1997. -№ 316. -С. 111, 112.
4. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Майкова С.В. та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. № 2. -С. 56—59.