



УДК 541.183+544.47

© 2008

В. В. Брей, М. Е. Шаранда, А. А. Криль, академик НАН Украины  
В. В. Стрелко

### Превращение смеси изобутана с изобутанолом в разветвленные высокооктановые углеводороды C<sub>8</sub> на кислотных катализаторах

*It is shown that the realization of the isobutanol dehydration reaction in the presence of isobutane over acid catalysts is accompanied by the formation of not only isooctenes but also isooctanes at 150–210 °C and 3–11 bar with their total yield up to 76 mol % from expended alcohol.*

Разработка способов получения высокооктановых моторных топлив на основе легких парафинов и биоспиртов, в частности с использованием изобутана и изобутанола, в настоящее время может представлять интерес в связи с истощением запасов нефти. Бутан содержится в газовом конденсате, значительное количество которого перерабатывается на газоперерабатывающих заводах, например в Украине порядка 2 млн т/год [1]. Недавно известные фирмы DuPont, BP, Chevron заявили о производстве биобутанола в ближайшем будущем [2].

В промышленности реализованы две технологии получения высокооктановых фракций бензина с использованием легких алканов. Это гидроизомеризация фракции C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> прямогонного бензина на гетерогенных кислотных бифункциональных катализаторах и алкилирование изобутана изобутеном с использованием фтористоводородной или серной кислот [3]. К нетрадиционным технологиям получения моторных топлив можно отнести переработку сжиженного газа C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> на пентасильном цеолитном катализаторе ИК-30-БИМТ [4]. Также известна технология восстановительной (с использованием водорода) дегидратации спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> для получения углеводородов C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> [5]. Превращение биоэтанола на HZSM-5 при 400 °C (аналог MTG процесса) дает до 27% углеводородной фракции преимущественно ароматического состава [5]. В данной работе приведены результаты алкилирования изобутана изобутанолом на различных кислотных катализаторах.

**Экспериментальная часть.** В качестве катализаторов были применены суперкислотный WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, синтез которого подробно описан ранее [6], ионообменная смола Dowex

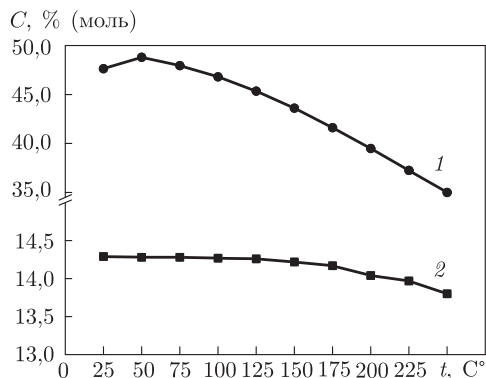


Рис. 1. Равновесное содержание изооктана, образующегося при взаимодействии изобутанола с бутаном. Мольное соотношение  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{O} : i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 1$  (1) и  $1 : 6$  (2)

DR2030 Catalyst фирмы SUPELCO, H–Y фожазит, полученный по методике [7] с последующим ионным обменом с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а также катализатор крекинга ODX-40P фирмы Engelgardt. Изобутиловый спирт марки “химически чистый” был осушен над цеолитом и перегнан.

В экспериментах применяли расположенный вертикально проточный реактор, изготовленный из нержавеющей стали ( $d = 8$  мм,  $l = 160$  мм). Объем катализатора составлял 2–3 см<sup>3</sup>. Продукты реакции конденсировали в охлаждаемом льдом приемнике. Конденсат включал две фазы: нижняя состояла из воды и примеси спирта (по количеству выделенной воды рассчитывали конверсию изобутанола); верхнюю отбирали из приемника, прогревали при комнатной температуре для удаления растворенного бутана и использовали для дальнейшего анализа. Выход жидких органических продуктов реакции рассчитывали как отношение массы верхней фазы к массе прошедшего через реактор спирта. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии, а также полевой масс-спектрометрии и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии. Для идентификации и количественного определения продуктов реакции использовали хроматограф Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Калибровочные кривые для определения содержания продуктов были построены с использованием следующих хроматографических стандартов от фирмы Aldrich: 2,3,4-триметилпентан 98%, 2,4,4-триметил-1-пентен 99%, 2,4,4-триметил-2-пентен 99%, 2,2-диметилгексан 98%, 2,4-диметилгексан 98%.

**Результаты и их обсуждение.** Термодинамика не запрещает протекание реакции алкилирования изобутана изобутанолом с образованием изооктана и воды:



Равновесный выход изооктана прогнозируется на уровне 40% при мольном соотношении  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 1$  (рис. 1, 1), т.е. примерно с 80% конверсией спирта при 200 °С. Снижение мольного содержания спирта до 14,3% ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} = 6 : 1$ ) способствует более полной его конверсии (рис. 1, 2).

Проведенные эксперименты показали, что продукты реакции включают, как правило, изобутилен, воду и смесь олефинов C<sub>8</sub> и парафинов C<sub>8</sub>. Поэтому по программе “Сатрапис” проведен расчет равновесного состава смеси изобутан-изобутанол-изобутилен-2,3,4-триметилпентан-2,5-диметилгексен-3-вода (рис. 2).

Несмотря на приближенность подобных расчетов, которые лимитируются наличием стандартных термодинамических данных для разветвленных октанов и октенов, они пред-

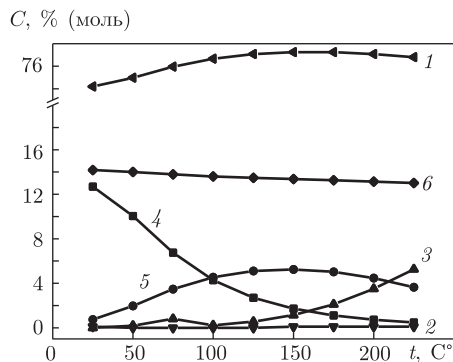


Рис. 2. Равновесный состав реакционной смеси: изобутан (1); изобутанол (2); изобутилен (3); 2,3,4-триметилпентан (4); 2,5-диметилгексен-3 (5); вода (6) при различных температурах ( $p = 3$  бар,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{O} : i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 6$ )

сказывают полную конверсию спирта с образованием при температурах выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  преимущественно изооктенов, а также изобутилена и изооктанов (см. рис. 2). Уменьшение содержания изобутана в равновесной смеси по сравнению с его исходной мольной концентрацией (86%) до 77% (см. рис. 2) показывает, что он участвует в образовании изооктанов.

Для поиска условий проведения реакции, при которых образуется жидкая фаза углеводородов  $\text{C}_8$ , были проведены эксперименты в интервале температур от  $150$  до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  при давлениях от  $1,5$  до  $11$  бар для реакционных смесей изобутан : изобутанол с отношением  $3 : 1$ ,  $6 : 1$ ,  $8 : 1$  и  $10 : 1$  при нагрузках на катализатор от  $0,8$  до  $6,0$  ммоль  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ . Повышение давления выше значений, при которых происходит конденсация образующейся воды на катализаторе, например  $10$  бар при  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , приводит к практически полному прекращению реакции дегидратации изобутанола, и в продуктах фиксируется только спирт.

Составы жидкой углеводородной фракции, полученные на различных катализаторах, приведены в табл. 1. Относительно высокий выход углеводородов  $\text{C}_8$  до 76% (моль) от затраченного изобутанола наблюдается на суперкислотном  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  катализаторе, а другие твердые кислоты показывают значительно меньшую активность (см. табл. 1). В жидких продуктах реакции содержатся изооктены и изооктаны, а также в некоторых случаях диизобутиловый эфир. Первоначально спирт подвергается дегидратации на кислотных центрах катализатора с образованием изобутилена, который фиксировали в газовой фазе на выходе из реактора по обесцвечиванию бромной воды. Затем образующийся изобути-

Таблица 1

Катализатор	$t$ , $^\circ\text{C}$	$p$ , бар	Нагрузка на катализатор, ммоль $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$	Выход, % (моль)	$i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , % (моль)	$i\text{-C}_8\text{H}_{16}$ , % (моль)	Диизобутиловый эфир, % (моль)	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , % (моль)
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	190	3	1,7	23	11,0	89,0	0,0	0,0
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	200	7	2,0	68	14,4	82,9	2,6	0,1
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	200	9	2,0	76	21,3	78,6	0,0	0,1
$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	210	11	2,0	56	13,7	85,6	0,6	0,1
DR2030	160	3	4,3	18	27,0	73,0	0,0	0,0
DR2030	180	3	3,2	15	55,0	44,5	0,5	0,0
H-Y	200	3	5,2	11	30,0	64,3	0,0	5,7
ODX-40P	230	3	2,9	0,2	4,4	0,1	0,0	95,5

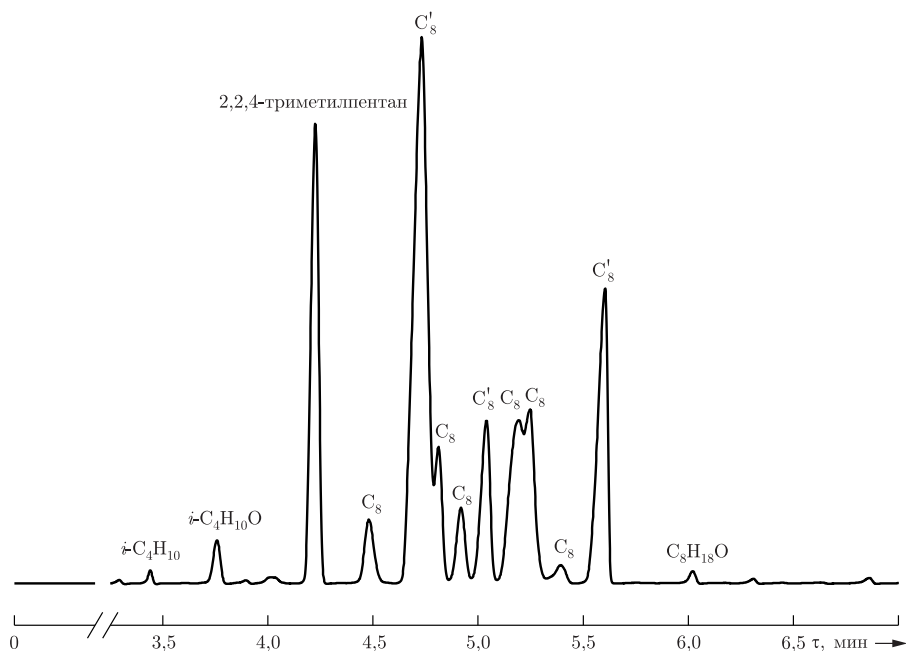


Рис. 3. Хроматограмма жидкой углеводородной фракции продуктов реакции ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 6$  бар,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 6 : 1$ )

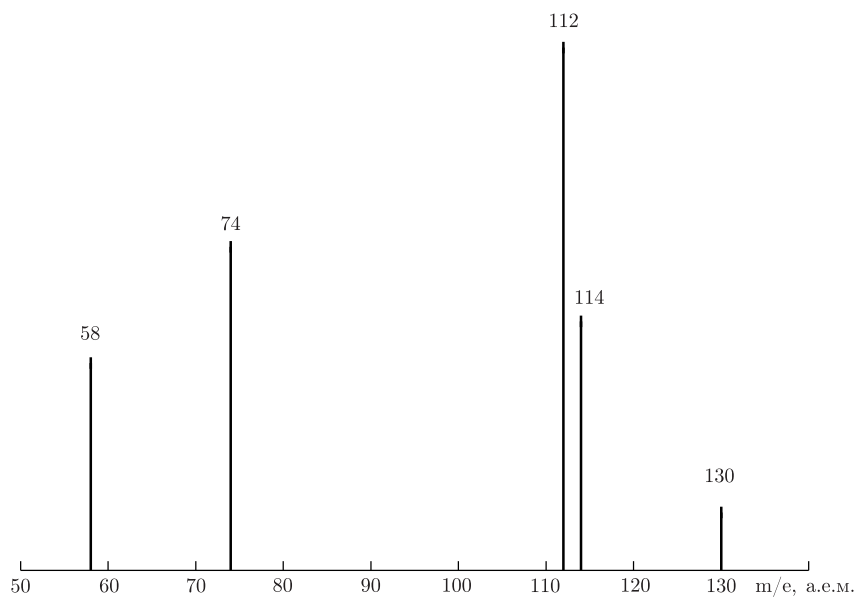


Рис. 4. Полевой масс-спектр жидкой углеводородной фракции

лен алкилирует изобутан с образованием изооктанов, а также димеризуется до изооктенов. В качестве примеров на рис. 3 и 4 представлены хроматограммы и полевые масс-спектры продуктов реакции. В частности изооктаны и изооктены идентифицируются в полевых масс-спектрах как линии 112 а.е.м. и 114 а.е. м соответственно, а диизобутиловый эфир как 130 а.е.м. Образование более тяжелых ( $> \text{C}_8$ ) углеводородов практически не наблюдалось.

Таким образом, показано, что проведение реакции дегидратации изобутанола на кислотных катализаторах в присутствии изобутана сопровождается образованием не только изооктенов, но и изооктанов. Предлагаемый способ получения разветвленных углеводородов C<sub>8</sub> может представлять интерес как дополнение к известным процессам производства высокооктановых компонентов моторных топлив.

*Авторы выражают благодарность А. С. Шмелеву — разработчику программного комплекса “Сатрапис” за предоставленные термодинамические расчеты для проведения работ.*

1. Бурака В. Г., Шерстюк Р. В. Трансформация рынков нефти и газа. – Киев: Наук. думка, 2005. – 320 с.
2. Reisch M. S. Fuels of the future // Chem. and Engineering News. – 2006. – 84, No 47. – P. 30–31.
3. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 680 с.
4. Ечевский Г. В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // Рос. хим. журн. / Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2003. – 47, № 6. – С. 30–35.
5. Третьяков В. Ф., Мастюгина Т. Н., Лермонтов А. С. Бурдейная Т. Н. Биоэтанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов // Катализ в пром-ти. – 2006. – № 4. – С. 12–17.
6. Brei V. V., Melezhyk O. V., Prudius S. V., Levchuk N. N., Patrylak K. I. WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for isomerization of *n*-hexane and for nitration of benzene // Stud. Surface Sci. Catalysis. – 2002. – No 143. – P. 387.
7. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. – Москва: Мир, 1976. – 289 с.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 16.08.2007*

УДК 547.588.25

© 2008

**В. В. Іщенко, К. С. Кулик, О. В. Шаблікіна**, член-кореспондент НАН України  
**В. П. Хілія**

## **Новий метод синтезу 3-оксогетарилізокумаринів**

*A convenient one-step method of synthesis of 3-oxohetarylisocoumarins by the interaction of 2-formylbenzoic acid and heterocyclic halogenketones with triethylamine as a base is developed.*

Дослідження ізокумаринів було розпочато ще у позаминулому столітті [1], але на відміну від своїх структурних ізомерів — кумаринів, вони на сьогодні вивчені недостатньо. Стосовно гетероциклічних аналогів ізокумаринів, в літературі є лише кілька посилань на їх синтез і зовсім не досліджувалися їхні властивості. У багатьох випадках це пов'язано з проблемами отримання цих речовин, відсутністю зручних методів їх синтезу.

Синтез 3-гетарилізокумаринів, вихідною речовиною для яких була гомофталева кислота та її ангідрид, наведено в статті [2]. У ході дослідження ізокумаринів з гетероциклічними замісниками, які приєднані по 3-му положенню через карбонільну групу, було використано реакцію альдегідофталевих кислот з гетероциклічними галогенкетонами, адже саме в цьому