Висновки. Встановлено, що суспензійний метод проведення процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 дає змогу істотно знизити температуру (на 120 ºС) та тривалість процесу, простіше виділити цільовий продукт порівняно з промисловими методами. Досліджено вплив співвідношення компонентів, температури, зміни концентрації ініціатора і швидкості перемішування реакційної суміші на вихід і фізико-хімічні показники коолігомерів. Використання суспензійної коолігомеризації дає можливість одержати продукт із порівняно високим виходом (до 24,0 % мас.) та значно нижчим показником кольору (20…30 мг J_2/100 $см^3$), що уможливлює його широко використовувати у лакофарбових композиціях. Одержані в такий спосіб коолігомери відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

1. Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с. 2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Субтельний Р.О. Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний університет "Львівська політехніка". – Львів, 2005. – 20 с. 3. Мітіна Н.Є., Заіченко О.С., Братичак М.М., Політікова Л.Г. Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C_9 термолізу нафти. Синтез та властивості // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 3. – С. 14–17. 4. Субтельный Р.А., Дзиняк Б.О. Суспензионная соолигомеризация смеси углеводородов с использованием перекиси бензопила // Сб. тр. IV Междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров. – Казань, 30 мая – 4 июня 2011. – Т. 2. – С. 91. 5. Субтельный Р.А. Суспензионная коолигомеризация побочных продуктов процесса пиролиза / Р.А. Субтельный, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзиняк // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. "Нефтегазопереработка-2011". – Уфа, 2011. – С. 65–66.

УДК 541.381

І.Я. Почапська, Ю.Я. Хлібишин*
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра охорони праці,
*кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРА НА РЕАКЦІЮ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ 3-МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

© Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я., 2013

Досліджено вплив виду каталізатора на естерифікацію 3-метилкротонової кислоти, визначено константи швидкості та встановлено вплив природи та будови каталізатора на константу рівноваги у реакції естерифікації.

Ключові слова: естерифікація, будова, каталізатор, константа реакції.

The influence of the catalyst type on the process of esterification of 3-methyl-crotonic acid is investigated. The reaction rates and the influence of the nature and structure of a catalyst on k-value of the esterification reaction are determined.

Key words: esterification, structure, catalyst, k-value.

Постановка проблеми. Пряма естерифікація – один із основних способів одержання естерів ненасичених кислот спиртами, вона є універсальнішою, порівняно з іншими способами. За відсутності каталізатора естерифікація відбувається дуже повільно. Реакцію естерифікації

здійснюють у присутності каталізаторів, а саме: мінеральних кислот (сірчана, соляна, фосфорна) [1–3], ароматичних сульфокислот [4], катіонообмінних смол тощо.

Синтез естерів з карбонових кислот і спиртів, що здійснюють у рідкій фазі у присутності кислотних каталізаторів, має деякі недоліки, зокрема, необхідність нейтралізації кислот кубового залишку, фільтрування осадів важкорозчинних солей, пошук способів їх утилізації, великі витрати промивних вод на стадії нейтралізації, запобігання корозії апаратів.

Вказується, що за естерифікації акрилової кислоти метанолом, краще як каталізатор використовувати п-толуолсульфокислоту або катіонообмінні смоли [4], які мають певні переваги перед гомогенними каталізаторами, а саме:

- легкість виділення реакційної маси від каталізатора;
- ефективність дії іонітів, що сприяє утворенню естерів з високою якістю і значним виходом;
- одержані продукти не потребують відмивання, що дає змогу уникнути утворення кислих стічних вод;
- значне зниження корозії апаратури.

З наведених даних випливає, що найефективніше проводити пряму естерифікацію у присутності п-толуолсульфокислоти або ж катіонообмінних смол, хоча недолік останніх полягає у низькій механічній міцності, а також у втраті активності під час синтезу.

Отже, для підвищення ефективності здійснення процесу одержання естерів з метилкротонової кислоти необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції у присутності різних каталізаторів за різної їх концентрації з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

Аналіз досліджень і публікацій. У літературних джерелах інформація про β-алкілкротонові кислоти фактично дуже незначна. Існуючі дані обмежуються інформацією 50–80-х рр. XX ст., коли у США та ПНР проводилися фундаментальні дослідження у цій галузі. В опублікованих роботах з одержання β-алкілкротонових кислот доволі добре описана тільки процедура їх одержання [1, 2].

Роль кислотного каталізатора полягає в активації карбонільної групи кислоти. За взаємодії протону водню каталізатора з карбонільним киснем карбонової кислоти полярність її карбонільної групи зростає, на карбонільному кисні утворюється частковий заряд і молекула карбонової кислоти стає реакційноздатнішою [1]. Оскільки реакція взаємодії кислот із спиртами каталітично прискорюється іонами водню [2], то кожна карбонова кислота повинна бути каталізатором власної етерифікації, тому ця реакція автокаталітична. Але здебільшого реакція без каталізатора відбувається повільно і тому для її прискорення введення останнього обов'язкова. Вода, що утворюється при етерифікації в присутності кислотних каталізаторів, гідролізує одержуваний естер.

Щоб збільшити вихід естеру, застосовують різні способи зміщення рівноваги: реакцію проводять за надлишку одного з реагентів або видаляють один з продуктів реакції у міру його утворення. У найпростішому випадку утворювана вода зв'язується додаванням каталізатора, наприклад, сірчаної кислоти. Або ж застосовують азеотропну відгонку, використовуючи розчинник. Так для етилових (пропілових) естерів застосовують хлороформ [4].

Під час проведення процесу з азеотропною відгонкою води як каталізатор часто застосовують бензол- і п-толуолсульфокислоти замість сірчаної кислоти, тому що остання приводить до осмолення цільового продукту за відсутності води у системі. Ці каталізатори менш активні, але м'якші, ніж сірчана кислота, і використовуються у невеликій кількості (до 1 % від маси кислоти, що етерифікується), в результаті утворюються ефіри високої якості [4].

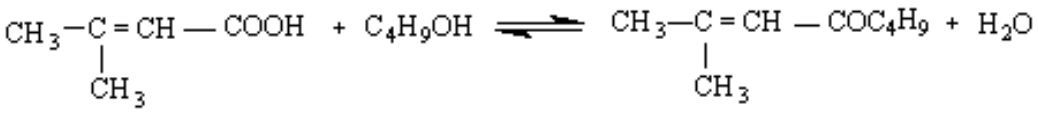
Існують два способи одержання ефірів кротонових кислот: естерифікацією кротонової кислоти спиртом у присутності кислотного каталізатора безпосередньо чи в присутності розчинника, який уможливлює азеотропну відгонку води. Проте цей спосіб дає, враховуючи літературні дані [1], задовільні результати лише з первинними спиртами. З вторинними спиртами – вихід нижчий, а з третинними та фенолами – пряма етерифікації не відбувається.

Другий спосіб одержання естерів кротонових кислот полягає у взаємодії спиртів з хлорангідридами кислот у розчиннику і без нього. Цей спосіб універсальніший, проте особливо у разі

нижчих ефірів вимагає введення основних агентів, які б зв'язували HCl, що виділяється, щоб не допустити його приєднання по подвійному зв'язку до ефіру. У разі вищих спиртів і фенолів, де реакцію здійснюють за вищої температури, завдяки чому HCl швидко видаляється зі сфери реакції, тому такі перестороги, напевне, не потрібні.

Отже, враховуючи наведені літературні дані, можна зробити висновок, що фактично єдиним ефективним способом одержання естерів β-алкілкротонових кислот є їх одержання з азеотропною відгонкою за не дуже високих температур.

Мета роботи – встановити оптимальний каталізатор та його концентрацію під час одержання естерів 3-метилкротонової етерифікацією з азеотропною відгонкою води. Дослідження проводили на прикладі 1-бутилового естеру 3-метилкротонової кислоти (3-МКК) у середовищі бензолу:

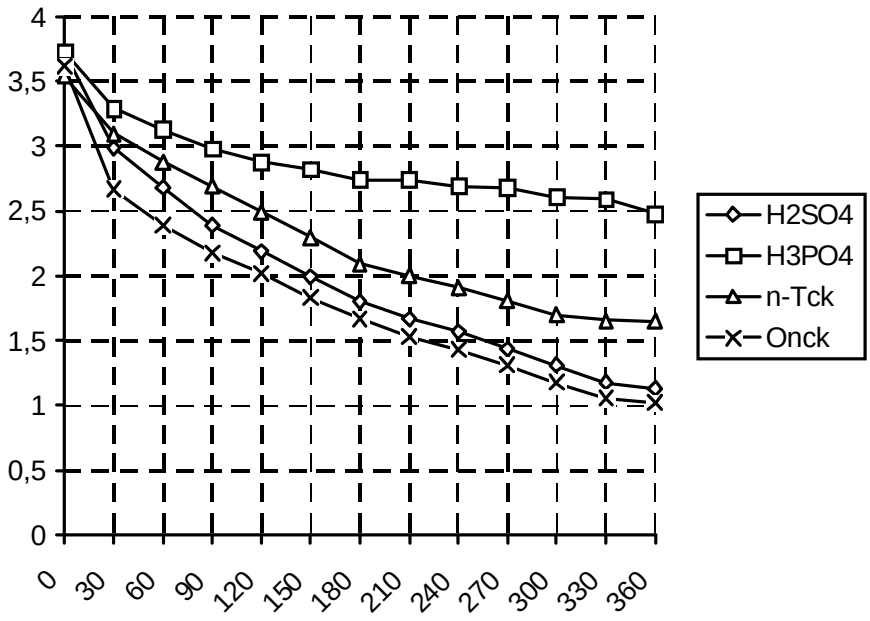


Експериментальна частина. З літературних джерел відомо, що значний влив на швидкість одержання естерів має природа кислотного каталізатора, що використовується в реакції естерифікації. Пошук найефективнішого каталізатора проводили для реакції естерифікації 3-метилкротонової кислоти 1-бутанолом.

Швидкість реакції етерифікації 3-метилкротонової кислоти без каталізатора настільки мала, що фактично здається, що реакція не проходить. Наші дослідження показали, що концентрація 3-метилкротонової кислоти протягом довгого часу за температури 333 К, еквімолярного співвідношення вихідних реагентів залишається постійною величиною і швидкість реакції дорівнює нулю.

Як каталізатори естерифікації 3-метилкротонової кислоти 1-бутанолом використовувалися неорганічні та органічні кислоти: сірчана (H_2SO_4), ортофосфорна (H_3PO_4), п-толуолсульфокислота (п-ТСК) та 1-гідрооксипропан-3-сульфокислота (ОПСК) з вмістом основної речовини 95.0; 94.06; 94.7; 98.0 % мас. відповідно.

Досліди проводили за мольного співвідношення 3-метилкротонова кислота: 1-бутанол = 1:2, за температури 333 К та концентрації каталізатора 0.2 моль/дм^3. Естерифікація 3-метилкротонової кислоти проводилась згідно з методикою, описаною у [5].



Кінетичні криві витрати 3-МКК залежно від каталізатора, що застосовується

Кінетичні криві витрати 3-метилкротонової для вищезгаданих каталізаторів зображені на рисунку. Значення констант рівноваги -$К_р$, швидкостей прямої ($к_{1еф}$) і зворотної ($к_{-1еф}$) реакцій визначали за рівноважними концентраціями 3-метилкротонової кислоти за стандартною методикою. Проміжні і рівноважні концентрації визначали титриметричним методом.

Значення констант рівноваги і швидкостей прямої і зворотної реакцій етерифікації 3-МКК 1-бутанолом у присутності різноманітних кислотних каталізаторів (Т = 333 К)

		Константи швидкостей		Конверсія
Каталізатор	$К_р$	прямої реакції $k \cdot 10^5$, моль·(дм^3·с)$^{-1}$	зворотної реакції $k \cdot 10^5$, моль·(дм^3·с)$^{-1}$	3-МКК через 6 год, %
Ортофосфорна кислота	0.081	0.781	0.06	38.84
п-Толуолсульфо-кислота	0.378	0.278	0.10	61.12
Сірчана кислота	1.172	0.143	0.01	64.35
1-гідроксипропан-3-сульфокислота	1.570	0.065	0.003	67.51

Згідно з одержаними експериментальними даними (таблиця) знайдено, що константа швидкості реакції приймає різні значення залежно від каталізатора, що застосовується. У порядку зменшення константи швидкості $к_{1еф}$ каталізатори для досліджуваної реакції можна розмістити в ряд: ОПСК >H_2SO_4 > п-ТСК > H_3PO_4. Кращими каталізаторами процесу виявились ОПСК і H_2SO_4. Під час використання H_3PO_4 як каталізатора процесу етерифікації 3-метилкротонової кислоти 1-бутанолом проходить повільно. Одержання бутилового ефіру 3-метилкротонової кислоти у присутності сірчаної кислоти дуже ускладнене через необхідність ретельного очищення кінцевого продукту, що вимагає значної кількості промивних вод і додаткового очищення мономером на сорбентах для усунення забарвлення. Розведена ОПСК реагує з нержавіючою сталлю і її виробництво сьогодні є дорогим. Саме тому застосування ОПСК у промисловості є недоцільним.

Досліджені як каталізатори кислоти є доволі сильними і мають кородуючі властивості, що негативно впливає на апаратуру. Іншим важливим недоліком вищезгаданих каталізаторів є велика кількість забруднених стічних вод, які потребують очищення.

Застосування п-ТСК дає змогу одержувати продукт, який можна легко відділяти від каталізатора (п-ТСК), використовуючи властивість останньої викристалізовуватися з реакційної суміші під час охолодження. У зв'язку з цим значно прискорюється процес нейтралізації і промивання реакційної суміші.

Висновки. На основі досліджень визначено оптимальні умови здійснення реакції одержання естерів 3-метилкротонової кислоти з 3-метилкротонової кислоти та спирту. Встановлено, що для цього процесу найоптимальнішим каталізатором процесу є п-толуолсульфокислота. Одержані естери 3-метилкротонова кислота містять від 96.1 до 98.8 % основної речовини.

Чистоту одержаних продуктів визначали хроматографічно та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

1. Патент ПНР № 165162 МКИС 07С69/74. Sposob wytwarzania esterow Kwasu ostowego/ Terelak Kazimez Trybula. – НКИ 260/344. – 4 с. 2. Патент ПНР № 085486 МКИС 07С69/45. Sposob wytwarzania esterow Kwasu akrylowego: НКИ 260/344. – 4 с. 3. Заявка на патент Японії № 53-104564. Одержання ефірів (мет)акрилової кислоти / Окота Т., Маки Т., Асахі К. 3. Патент США № 2.526.533. Tsters of β-oxycarboxylic acids / Warren L Beears,NY. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344. – 6 с. 4. Патент США №2.450.133. Esters of lactones / Hugh J.Hagemeyer, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344. – 6 с. 5. Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я. Вплив природи і концентрації розчинника на вихід естерів 3-метилкротонової кислоти // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2007. – № 590. – С.177 – 179. 6. Почапська І.Я., Котович Х.З., Мокрий Є.М. Синтез 3-метил-b-бутиролактону, 3-метил-кротонової кислоти та її похідних // Доповіді НАН України. – 1998. – № 10. – С.157–161.