

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

КУПЦЕВИЧ
ОЛЕГ ЯРОСЛАВОВИЧ

удк 546.215; 546.23; 547.39

**СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ
ТА ЇХ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ**

Спеціальність: 05.17.04 – Технологія продуктів органічного синтезу

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1997



00737331 (O)

Дисертацією є рукопис.

на кафедрі технології органічних продуктів
Державного університету "Львівська політехніка"

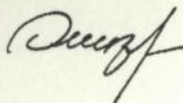
- Науковий керівник: - доктор хімічних наук, професор
Піх Зорян Григорович
- Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор
Шибанов Володимир Вікторович
- кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Старчевський Михайло Казимирович
- Провідна установа: - Інститут фізико-органічної хімії і
вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України (м. Донецьк)

Захист відбудеться "20" червня 1997 р. о "15" годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08
у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290646, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці
Державного університету "Львівська політехніка"
(вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано "12" травня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08
доктор хімічних наук, професор

 В. М. Жизневський

AB 37.704

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Ненасичені кислоти та складні ефіри ненасичених кислот широко використовують для одержання полімерів, пластиків, штучних волокон, поверхнево-активних речовин, у лакофарбовій і текстильній промисловостях. Зокрема, акрилатні мономерні є вихідними речовинами при виробництві органічного скла, контактних лінз, матеріалів медичного призначення, світлочутливих основ безсрібних фотоматеріалів, акрилатних смол та інших композиційних матеріалів. Полімерні матеріали, що одержані на основі акрилатних мономерів характеризуються прозорістю, механічною міцністю, стійкістю до старіння, добрими діелектричними властивостями.

Попит на акрилатні мономерні є високим і дедалі зростає. Це обумовлює доцільність подальшого розвитку та поширення виробництва ненасичених кислот та їх складних ефірів. Збільшення асортименту мономерів створює перспективу одержання нових полімерних матеріалів і продуктів з наперед заданими властивостями.

Існуючі проблеми в опрацюванні ефективного гетерогенно-каталітичного газофазного одержання ненасичених кислот, а також необхідність стадії етерифікації ненасичених кислот до відповідних ефірів спонукає до пошуків ефективних рідкофазних процесів одержання складних ефірів ненасичених кислот. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є реакція окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів, яка забезпечує сумісне одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів і може бути використана для виробництва широкого спектру кислот і ефірів різної будови.

Таким чином, актуальними слід вважати дослідження, спрямовані на опрацювання ефективних технологій одержання ненасичених кислот і складних ефірів, які характеризуються: 1) одностадійністю; 2) можливістю сумісного одержання двох цінних продуктів у бажаному співвідношенні; 3) екологічною чистотою процесу.

Особливу увагу при цьому слід приділити питанням розробки ефективних каталітичних систем, придатних для промислового використання та детальне опрацювання питань можливості керування реакцією та вибору її оптимальних умов.

Тема роботи відповідає основному напрямку наукових досліджень кафедри технології органічних продуктів Державного університету "Львівська політехніка" "Теоретичні основи створення високо-ефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективних перетворень органічних сполук". Робота виконана у відповідності до програми Державного Комітету з науки і технологій № 5.41.3

“Створення теоретичних засад розробки наукоємних технологій одержання акрилатів та їх переробки на базі олефінових вуглеводнів” (проект № 5.41.3.6. “Розробка теоретичних основ одержання ненасичених кислот, їх похідних і епоксидів рідкофазним окисненням олефінових вуглеводнів”) та у відповідності до проєкту з фонду фундаментальних досліджень ДКНТ № 3/203 “Теоретичні основи створення нових ініціюючих та каталітичних систем селективного окиснення органічних сполук з метою одержання мономерів, синтетичного палива і синтезу полімерних матеріалів”.

Мета роботи: Створення основ технології одностадійного сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів на основі дослідження закономірностей реакції каталітичного окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів пероксидом водню і вибору оптимальної каталітичної системи для цього процесу.

Наукова новизна. Здійснено комплекс досліджень з вибору ефективної і технологічно прийнятної каталітичної системи для процесу сумісного одержання ненасиченої кислоти та її складного ефіру шляхом окиснювального алкоксилування α -стилакролеїну та кротонного альдегіду. Досліджено основні закономірності реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів у присутності гомогенного та гетерогенізованих каталізаторів. Проведено порівняльний аналіз впливу на реакцію різних каталітичних систем. Вперше встановлено залежність співвідношення складний ефір/ненасичена кислота від концентрації та типу каталізатора, температури, ступеня конверсії реагентів. Визначено оптимальні умови здійснення реакції для різних типів каталізаторів. Запропоновано метод одержання полімерного гетерогенізованого селєнвмісного каталізатора.

Практична цінність роботи. Створено основи технології сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів. Опрацьовано метод одержання полімерного гетерогенізованого селєнвмісного каталізатора. Ефективність каталізатора підтверджується актом випробувань, здійснених на Дослідному заводі ВАТ “Бориславський науково-дослідний інститут “Синтез”. Створено ефективну математичну модель реакції, придатну для вибору оптимальних умов. Розроблено алгоритм хроматографічного аналізу ненасичених кислот та їх складних ефірів. Опрацьовано методику хроматографічного аналізу реакційної суміші. Створено програмне забезпечення для обробки даних, яке може бути використане при вивченні реакції на інших об'єктах. Робота є на 100 % оцифрованою, вона може пересилатись в повному обсязі по інформаційним мережам та на цифрових носіях інформації.

Апробація роботи. За матеріалами дисертаційної роботи зроблено доповіді на 6-му Міжнародному симпозиумі з активації пероксидів та гомогенного каталітичного окиснення (Нідерланди, квітень 1996 р.), XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995 р.), науковій конференції "Стан і перспективи розвитку хемічної науки та промисловості в Західному регіоні України" до 150-річчя ДУ "Львівська політехніка" (Львів, 1994 р.), науковій конференції "Проблеми органічного синтезу" (ЛДУ ім. І. Франка, Львів, 1994 р.), науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання" (ЛДУ ім. І. Франка, Львів, 1995 р.) та на щорічних науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (Львів, 1993-1996 р.).

У 1995 р. за виконання даної роботи авторові було присуджено стипендію Державного Комітету з науки і технологій.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 наукових праць: патент України, 8 статей та 7 тез доповідей на конференціях. Одержано позитивне рішення на патент України.

Автор захищає:

- технологічні основи сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів методом окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів у присутності гомогенного та гетерогенізованого каталізаторів;
- метод одержання полімерного гетерогенізованого селенвмісного каталізатора, який містить синтез селенвмісного мономеру, його полімеризацію та нанесення на поверхню носія;
- експериментальні дані про закономірності окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів;
- математичну модель реакції окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності гомогенного та гетерогенізованих каталізаторів;
- дані про вплив умов здійснення реакції окиснювального алкоксилювання на співвідношення складний ефір/ненасичена кислота, які є основою для одержання ненасиченої кислоти та її ефіру в бажаному співвідношенні.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літератури з 122 найменувань, додатків на 35 сторінках і викладена на 145 сторінках основного тексту з 60 рисунками, 28 таблицями та 11 оцифрованими схемами. Загальний обсяг роботи: 180 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. ОГЛЯД МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ ТА ЇХ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ ОКИСНЕННЯМ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ

Зроблено критичний огляд літературних даних про шляхи одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів. З огляду літератури випливає, що відомі методи одержання складних ефірів є багатостадійними, не забезпечують можливості одночасного одержання ненасичених кислот та їх ефірів. Відсутність систематичних даних про реакцію окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів не дозволяє встановити шляхи керування процесом і його оптимізації. Обґрунтовано необхідність пошуку нових, технологічно прийнятних каталітичних систем для даної реакції та дослідження перебігу реакції у їх присутності. На основі цього сформульовано мету та основні завдання роботи.

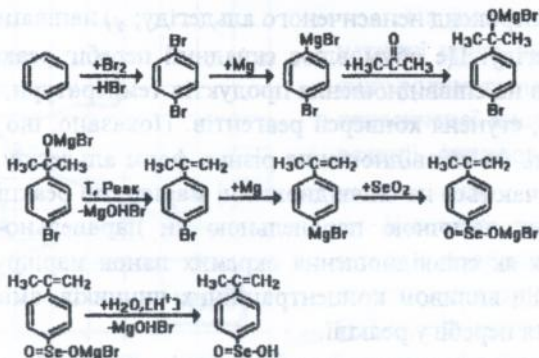
2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Наведено методики одержання та підготовки вихідних речовин, аналізу реакційної суміші, проведення досліджень, описано конструкцію та роботу експериментальних установок. Модельними об'єктами обрано: α -етилакролеїн та кротоновий альдегід, алкоксилюючий агент - метанол. Розроблено методику хроматографічного аналізу реакційної суміші, яка забезпечує високу точність при визначенні кількостей ефіру і кислоти. Алгоритм знаходження калібрувальних коефіцієнтів може бути використаний для інших систем альдегід : спирт. Описано методи математичної обробки експериментальних даних, створено програмне забезпечення.

3. ВИБІР МЕТОДУ СУМІСНОГО ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ ТА ЇХ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ І ЕФЕКТИВНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

Викладено результати експериментів з вибору оптимального методу окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів. На основі порівняння результатів щодо сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів за різними методами запропоновано реакцію окиснювального алкоксилювання пероксидом водню як єдиний технологічно прийнятний метод.

Показано, що каталітичними властивостями в реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів володіють сполуки селену (IV), які містять групи $-\text{Se}(\text{O})\text{OH}$. Запропоновано методи одержання гетерогенного Se-Mo-O каталізатора (СМОК). Особливу увагу приділено розробці методу одержання полімерного гетерогенізованого селенвмісного каталізатора (ПГСК), який містить синтез селенвмісного мономеру - *p*-ізопропенілфенілселенінової кислоти, його полімеризацію та нанесення на носій. Запропоновано та опрацьовано всі стадії синтезу *p*-ізопропенілфенілселенінової кислоти:



Встановлено оптимальні умови, детально описано здійснення кожної стадії синтезу. Запропоновано методику одержання полімерної форми каталізатора та нанесення полімеру на носій.

Випробувано каталізатори СМОК, ПГСК, а також каталізатор, одержаний нанесенням діоксиду селену на аеросил (ДСА) в реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів. На основі порівняння одержаних результатів, для подальших досліджень обрано гомогенний каталізатор та каталізатори ДСА та ПГСК.

4. ОКИСНУВАЛЬНЕ АЛКОКСИЛУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ У ПРИСУТНОСТІ ГОМОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА

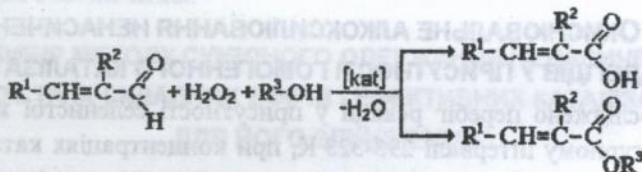
Досліджено перебіг реакції у присутності селенистої кислоти в температурному інтервалі 293-323 К, при концентраціях каталізатора 0.05-0.15 моль/л для α -стилакролеїну та 0.025-0.100 моль/л для кротонового альдегіду.

Встановлено, що в реакції реалізуються два маршрути витрати реагентів, кінцевими продуктами яких є ненасичена кислота та її складний ефір. Встановлено, що за умов реакції не відбувається гідроліз складного ефіру до кислоти і спирту, а також пряма естерифікація

ненасиченої кислоти. Таким чином, послідовна схема "ненасичений альдегід - ненасичена кислота - складний ефір" не реалізується. Доведено, що у відсутності каталізатора реакція не здійснюється. Встановлено, що реакція відбувається за складним механізмом, в якому окисником є пероксидна форма каталізатора, а кінцеві продукти утворюються в момент окиснювального акту. Показано, що у середовищі спирту, пероксиду водню, води та селенистої кислоти альдегід існує в кількох формах, які характеризуються рівноважними реакціями: 1) вільна форма альдегіду; 2) гідратована форма альдегіду; 3) α -гідроксипероксид ненасиченого альдегіду; 4) напівацеталь ненасиченого альдегіду. Це обумовлює складний перебіг реакції та специфічний вплив на співвідношення продуктів температури, концентрації каталізатора, ступеня конверсії реагентів. Показано, що всі чинники, які впливають на співвідношення різних форм альдегіду в реакційній суміші позначаються на співвідношенні маршрутів реакції. Реакцію не слід вважати класичною паралельною чи паралельно-послідовною реакцією, так як співвідношення окремих ланок маршрутів постійно змінюється під впливом концентраційних чинників, зміни характеру середовища та перебігу реакції.

При вивченні впливу різних чинників на перебіг реакції критерієм оптимальності обрано співвідношення складний ефір/ненасичена кислота. Зрозуміло, що це співвідношення пов'язане з кінетикою реакції (співвідношенням швидкостей маршрутів), тому важливо було одержати дані про залежність співвідношення продуктів від умов реакції у їх зіставленні з кінетичними даними.

На основі серії перевірочних дослідів та обробки кінетичних кривих нагромадження продуктів в основу кінетичної моделі покладено спрощену схему реакції:



Одержано кінетичні рівняння та їх інтегральні форми, які дозволяють адекватно описати перебіг реакції:

$$\frac{dC_{(\text{H}_2\text{O}_2)}}{dt} = -2k_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \times C_{(\text{H}_2\text{O}_2)}^2; \quad C_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{1}{1/C_{(\text{H}_2\text{O}_2)_0} + 2k_{(\text{H}_2\text{O}_2)} \times t};$$

$$\frac{dC_{(MEA)}}{dt} = k_{(MEA)} \times C_{(MEA)}; \quad C_{(MEA)} = C_{(MEA)K} (1 - e^{-k_{(MEA)} \times t});$$

$$\frac{dC_{(EAK)}}{dt} = k_{(EAK)} \times C_{(EAK)}; \quad C_{(EAK)} = C_{(EAK)K} (1 - e^{-k_{(EAK)} \times t}),$$

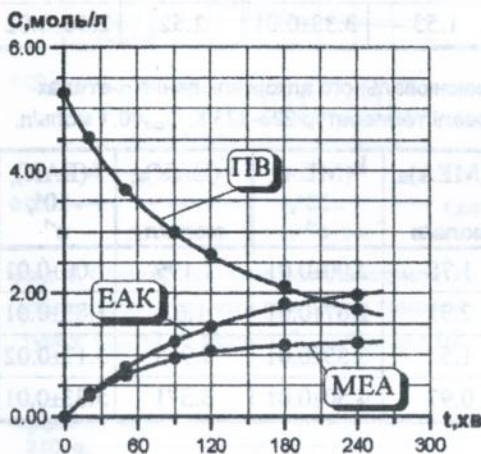


рис. 1. Криві з окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну; $C_{\text{пер}}=0.05$ моль/л, $T=293$ К, $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})}=1/2$ (мол.)

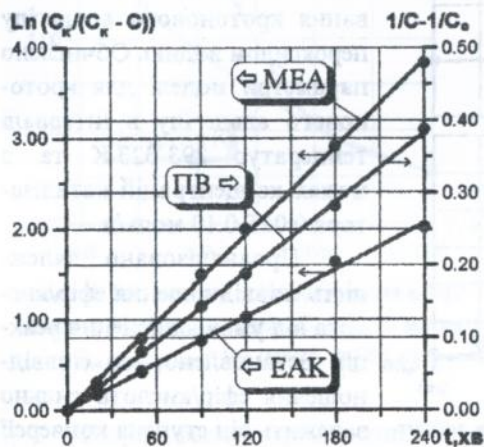


рис. 2. Спрявлення кривих рис. 1.

де C_0 та C_K - початкова та кінцева концентрації компонента в суміші.

На рис. 1 зображено кінетичні криві витрати пероксиду водню та нагромадження ненасиченої кислоти і ефіру в реакції окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну. Кінетичні криві спрямлюються у координатах другого порядку для пероксиду водню (ПВ) та першого порядку для етилакрилової кислоти (ЕАК) та метилетакрилату (МЕА). Спрявлення кінетичних кривих зображено на рис. 2.

Обчислено параметри кінетичної моделі для перебігу реакції в різних умовах. В табл. 1. наведено параметри моделі окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну пероксидом водню в інтервалі концентрацій каталізатора 0.05-0.15 моль/л при $T=303$ К. Параметри кінетичної моделі окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну пероксидом водню в інтервалі температур 293-323 К наведено в табл. 2.

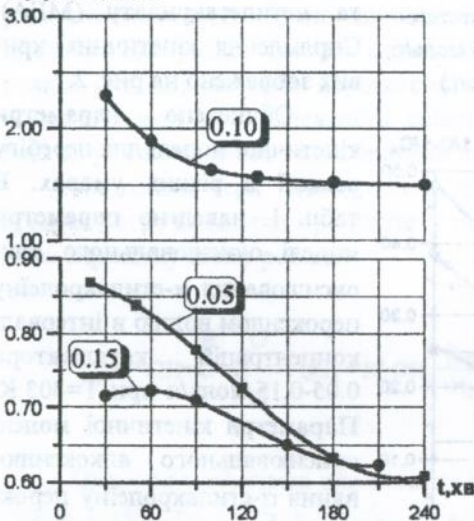
Таблиця 1. Параметри моделі окиснювального алкоксилювання етилакролеїну.

$C_{\text{кат}}$, моль/л	$C_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	$k(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\times 10^5$, л/(моль·с)	$C(\text{МЕА})_{\text{к}}$, моль/л	$k(\text{МЕА})$ $\times 10^4$, с ⁻¹	$C(\text{ЕАК})_{\text{к}}$, моль/л	$k(\text{ЕАК})$ $\times 10^4$, с ⁻¹
0.05	5.25	1.33±0.02	1.23	2.50±0.01	2.27	1.50±0.01
0.10	5.25	2.17±0.01	2.31	2.67±0.01	1.63	1.83±0.01
0.15	5.25	3.00±0.01	1.53	3.33±0.01	2.52	2.50±0.02

Таблиця 2. Параметри моделі окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну пероксидом водню в інтервалі температур 293-323 К. $C_{\text{кат}}=0.1$ моль/л.

T, К	$C_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	$k(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\times 10^5$, л/(моль·с)	$C(\text{МЕА})_{\text{к}}$, моль/л	$k(\text{МЕА})$, $\times 10^4$, с ⁻¹	$C(\text{ЕАК})_{\text{к}}$, моль/л	$k(\text{ЕАК})$, $\times 10^4$, с ⁻¹
293	5.22	0.83±0.01	1.78	2.00±0.01	1.199	1.00±0.01
303	5.25	2.17±0.01	2.31	2.67±0.01	1.63	1.83±0.01
313	5.22	4.17±0.02	1.52	3.33±0.01	2.967	3.17±0.02
323	5.21	12.33±0.02	0.97	4.50±0.01	3.571	5.33±0.01

ефір/к-та, мол.

рис. 3. Співвідношення МЕА/ЕАК в присутності 0.05, 0.10 та 0.15 моль/л каталізатора; T=303 К, $C_{(\alpha\text{-ЕАК})}/C_{(\text{МОН})}=1/2$ (мол.).

Встановлено, що запропонована кінетична модель адекватно описує перебіг окиснювального алкоксилювання кротонового альдегіду пероксидом водню. Обчислено параметри моделі для кротонового альдегіду в інтервалі температур 293-323 К та в межах концентрацій каталізатора 0.025-0.10 моль/л.

Проаналізовано залежність співвідношення ефір/кислота від умов здійснення реакції. Встановлено, що співвідношення ефір/кислота сильно залежить від ступеня конверсії реагентів, концентрації каталізатора, температури та кон-

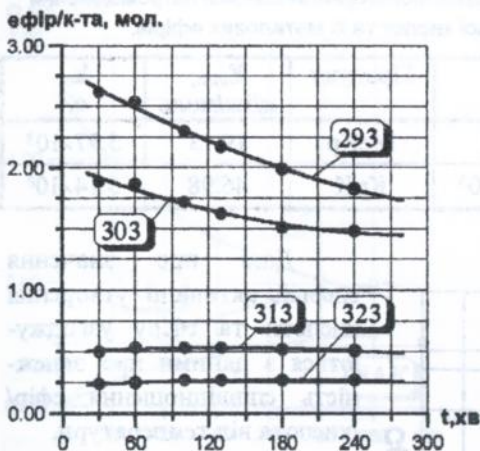


рис. 4. Співвідношення метилетакрилат/ α -етилакрилова кислота при різних температурах; $C_{\text{кат}} = 0.10$ моль/л, $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})} = 1/2$.

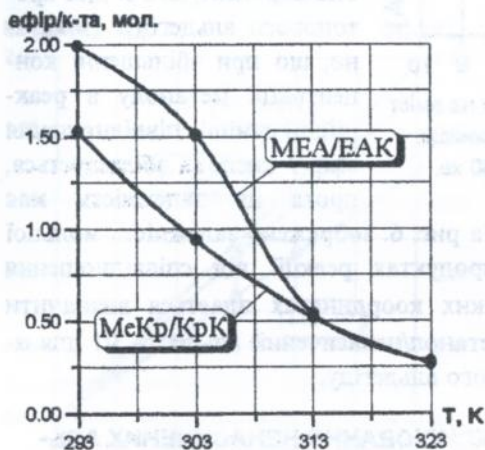


рис. 5. Залежність співвідношення ефір/кислота від температури; $C_{\text{кат}} = 0.10$ моль/л, $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})} = 1/2$ (мол.), $t = 180$ хв.

центрації метанолу в реакційній суміші. На рис. 3. зображено залежність співвідношення метилетакрилат / етилакрилова кислота від тривалості реакції в присутності 0.05, 0.10 та 0.15 моль/л катализатора. З рисунку видно, що при збільшенні ступеня конверсії реагентів співвідношення ефір/кислота зменшується. Аналогічні результати одержано в реакції з кротоновим альдегідом. Це підтверджує гіпотезу, що під час реакції змінюється співвідношення швидкостей окремих ланок маршрутів. Встановлено оптимальну концентрацію катализатора, яка забезпечує максимальний вихід складного ефіру: для α -етилакролеїну - 0.10 моль/л (рис. 3), для кротонового альдегіду - 0.05 моль/л.

На рис. 4. зображено криві зміни співвідношення метилетакрилат/етилакрилова кислота в часі при температурах 293, 303, 313 та 323 К. Узагальнену залежність співвідношення ефір/кислота від температури зображено на рис. 5., з якого видно, що при підвищенні температури співвідношення ефір / кислота зменшується.

Розраховано енергії активації та передекспоненційні множники нагромадження продуктів окиснювального алкоксидування α -етилакролеїну та кротонового альдегіду, які приведено в табл. 3.

Таблиця 3. Енергії активації і передекспоненційні множники нагромадження етилакрилової, кротонової кислот та їх метилових ефірів.

Продукт	$E_{акт.}$, кДж/моль	k_0 , с ⁻¹	Продукт	$E_{акт.}$, кДж/моль	k_0 , с ⁻¹
МЕА	20.86	1.04	МеКр	19.13	5.97×10^3
ЕАК	43.84	6.56×10^3	КрК	46.98	3.14×10^8

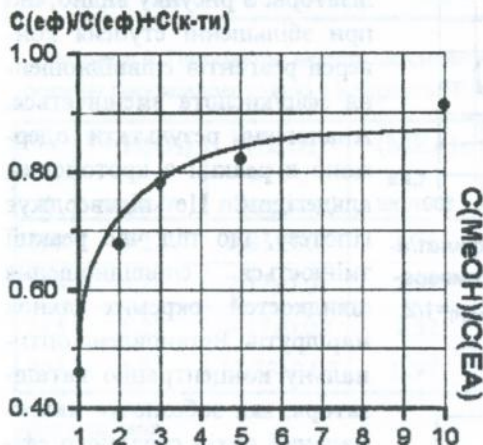


рис. 6. Вплив надлишку метанолу на вміст метилетаакрилату в продуктах реакції.
 $T=303\text{ K}$, $C_{кат}=0.10$ моль/л, $t=60$ хв.

вигляд кривої з насиченням. На рис. 6. зображено залежність мольної частки метилетаакрилату в продуктах реакції від співвідношення метанол/ α -етилакролеїн. В таких координатах вдається визначити оптимальне співвідношення метанол/ненасичений альдегід: 3/1 для α -етилакролеїну та для кротонового альдегіду.

Дані про значення енергій активації утворення кислоти та ефіру узгоджуються з даними про залежність співвідношення ефір/кислота від температури.

Встановлено оптимальні температури для забезпечення максимального виходу складного ефіру: 303 K для етилакролеїну, 293 K для кротонового альдегіду. Показано, що при збільшенні концентрації метанолу в реакційній суміші співвідношення ефір / кислота збільшується, проте ця залежність має

5. ОКИСНЮВАЛЬНЕ АЛКОКСИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГДІВ У ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕНІЗОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Вивчено перебіг реакції у присутності гетерогенізованих каталізаторів, застосування яких дозволяє реалізувати процес в неперервних умовах. Досліджено дію полімерного гетерогенізованого селєнвмісного каталізатора (ПГСК) та каталізатора, одержаного нанесенням діоксиду селєну на аеросил (ДСА). Слід зауважити, що полімерні гетерогенізовані каталізатори діють за законами гомогенного каталізу.

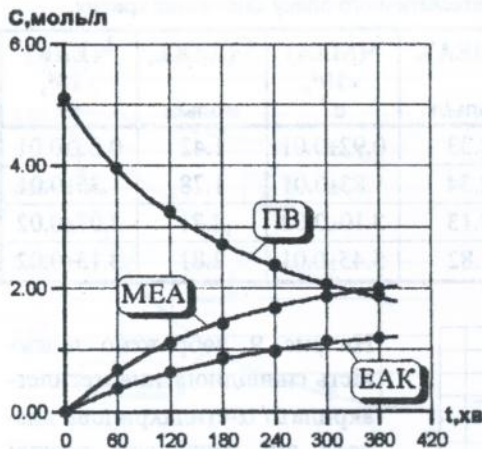


рис. 7. Кінетичні криві окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну в присутності катализатора ДСА; $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})}=1/2$ (мол.), $T=293\text{ K}$, $C_{\text{кат}}=0.1$ моль $\text{SeO}_2/\text{л}$.

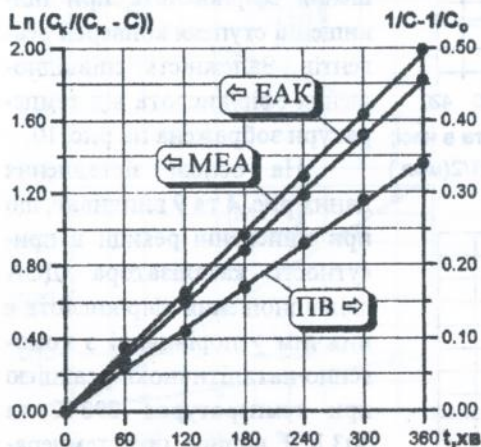


рис. 8. Спрямлення кінетичних кривих, що зображені на рис.7.

Специфіка дії гетерогенізованих катализаторів полягає в здатності змінювати швидкість, кінетику та механізм реакції. Так, при окиснювальному алкоксилюванні кротонового альдегіду в присутності гетерогенізованих катализаторів зафіксовано утворення побічного продукту - пропіонового альдегіду. В реакції з α -етилакролеїном утворення побічних продуктів не спостерігалось.

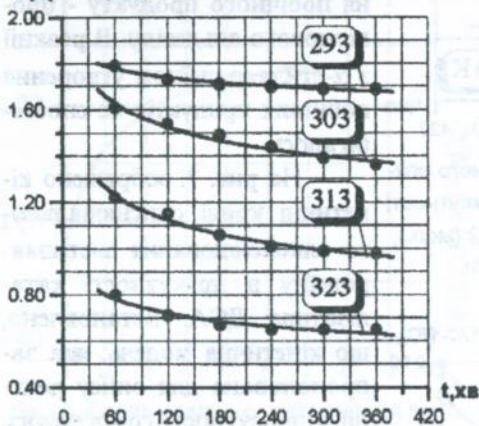
На рис. 7. зображено кінетичні криві окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну в присутності катализатора ДСА. Встановлено, що кінетична модель, яка запропонована для опису реакції в присутності гомогенного катализатора (Розділ 4) дозволяє адекватно описати витрату пероксиду водню, нагромадження ненасиченої кислоти та її ефіру і в присутності гетерогенізованих катализаторів. Кінетичні криві витрати пероксиду водню спрямлюються в координатах другого порядку, нагромадження ненасиченої кислоти та її ефіру - в координатах першого порядку (рис. 8).

В табл. 4 наведено параметри кінетичної моделі окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну пероксидом водню у присутності катализатора ДСА. Проаналізовано залежність співвідношення ефір/кислота від температури.

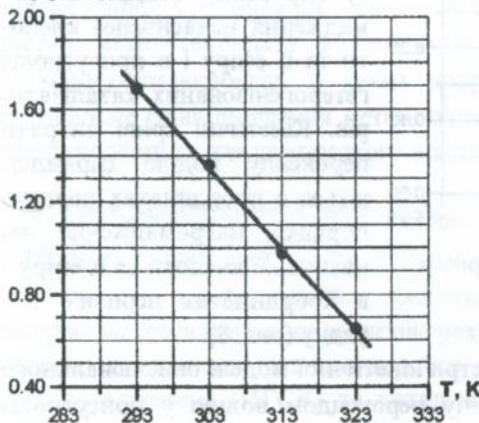
Таблиця 4. Параметри для математичного опису кінетичних кривих.

T, К	$C_0(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	$k(\text{H}_2\text{O}_2) \times 10^5$, л/(моль×с)	$C(\text{МЕА})_k$, моль/л	$k(\text{МЕА}) \times 10^4$, с ⁻¹	$C(\text{ЕАК})_k$, моль/л	$k(\text{ЕАК}) \times 10^4$, с ⁻¹
293	5.12	0.80±0.01	2.33	0.92±0.01	1.42	0.83±0.01
303	5.08	1.75±0.02	2.34	1.83±0.01	1.78	1.35±0.01
313	5.05	3.60±0.01	2.13	3.10±0.02	2.21	2.07±0.02
323	5.11	7.14±0.01	1.82	5.45±0.01	2.81	3.13±0.02

ефір/к-та, мол.

рис. 9. Співвідношення ефір/кислота в часі; $C_{\text{кат}}=0.1$ моль $\text{SeO}_2/\text{л}$, $C_{(\alpha\text{-ЕА})}/C_{(\text{МЕОН})}=1/2$ (мол.)

ефір/к-та, мол.

рис. 10. Залежність співвідношення ефір/кислота від температури; $t=360$ хв.

На рис. 9. зображено залежність співвідношення метилетакрилат / α -стилакрилова кислота від тривалості реакції при різних температурах. Як і в присутності гомогенного каталізатора, зберігається тенденція зменшення співвідношення ефір/кислота при підвищенні ступеня конверсії реагентів. Залежність співвідношення ефір/кислота від температури зображена на рис. 10.

На основі зіставлення даних рис. 4 та 9 випливає, що при здійсненні реакції в присутності каталізатора ДСА співвідношення ефір/кислота є нижчим у порівнянні з гомогенно-каталітичною реакцією при температурах 293 К та 303 К і вищим при температурах 313 і 323 К. Зберігається закономірність зменшення співвідношення ефір / кислота при підвищенні температури. Розраховано енергії активації та передекспоненційні множники нагромадження продук-

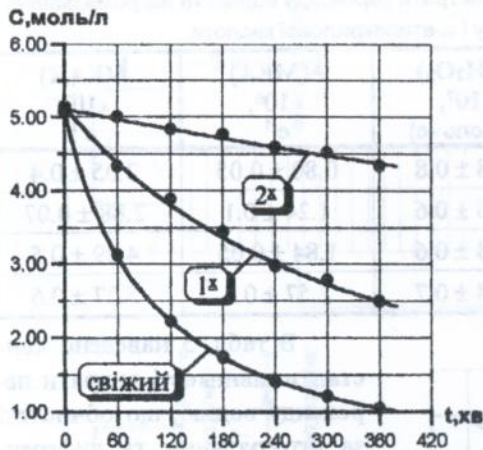


рис. 11. Втрата активності каталізатора ДСА; $T=303\text{ K}$, $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})}=1/2$ (мол.).

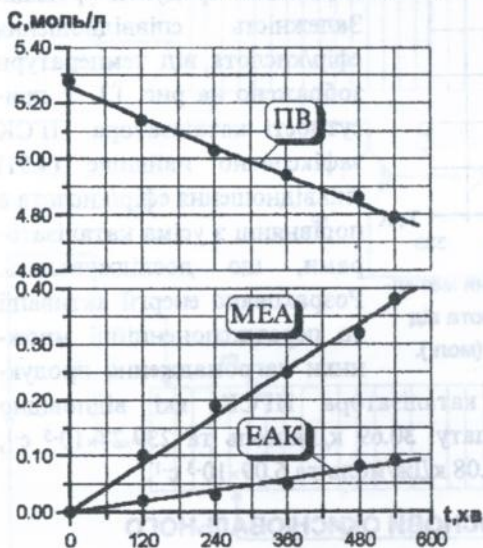


рис. 12. Кінетичні криві окиснювального алкоксилування α -етилакролеїну при 323 K ; $C_{(\alpha\text{-EA})}/C_{(\text{MeOH})}=1/2$ (мол.).

тів реакції в присутності каталізатора ДСА. Енергії активації відповідно для метилетакрилату та α -етилакрилової кислоти дорівнюють 46.17 та 34.71 кДж/моль, передекспоненційні множники - 16.03×10^3 та 128.76 c^{-1} . Невідповідність залежності співвідношення ефір/кислота від температури обчисленим значенням енергій активації нагромадження кислоти та ефіру свідчить про складний механізм реакції та специфічну дію каталізатора ДСА. На рис. 11 зображено кінетичні криві витрати пероксиду водню в присутності свіжого, однократно та двічі використаного каталізатора. Ці результати свідчать про втрату активності каталізатора ДСА.

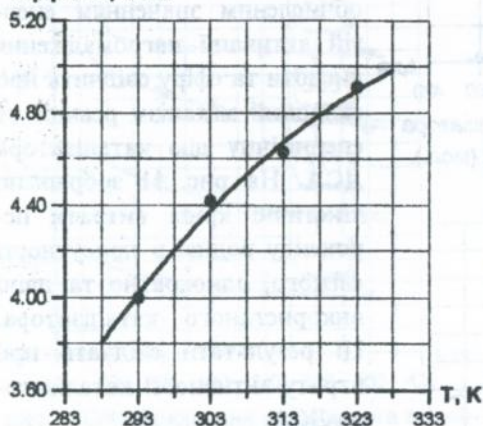
На рис. 12 зображено кінетичні криві окиснювального алкоксилування α -етилакролеїну в присутності каталізатора ПГСК, який містить 0.05 моль груп $-\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ на дм^3 реакційної суміші, сумарна поверхня частинок каталізатора - $1.8 \times 10^{-6}\text{ м}^2$. Кінетичні криві витрати пероксиду водню та нагромадження продуктів реакції мають вигляд прямих,

що є наслідком невисокого ступеня конверсії реагентів. Аналіз експериментальних даних з нагромадження продуктів реакції здійснювали диференціально, з витрати пероксиду водню - інтегральним та диференціальним методами. Втрату активності ПГСК не зафіксовано.

Таблиця 5. Константи швидкості витрати пероксиду водню та нагромадження метилетакрилату і α -етилакрилової кислоти.

T, K	$k_1(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\times 10^7$, л/(моль \times с)	$k_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\times 10^7$, л/(моль \times с)	$k(\text{МЕА})$ $\times 10^6$, с $^{-1}$	$k(\text{ЕАК})$ $\times 10^7$, с $^{-1}$
293	1.90 \pm 0.6	1.98 \pm 0.8	0.80 \pm 0.05	2.05 \pm 0.4
303	2.92 \pm 0.5	2.93 \pm 0.6	1.24 \pm 0.1	2.88 \pm 0.07
313	4.39 \pm 0.4	4.53 \pm 0.6	1.84 \pm 0.05	4.09 \pm 0.5
323	5.72 \pm 0.5	5.84 \pm 0.7	2.57 \pm 0.2	5.27 \pm 0.6

ефір/к-та, мол.

рис. 13. Залежність співвідношення метилетакрилат/ α -етилакрилової кислоти від температури; $C_{(\alpha\text{-ЕА})}/C_{(\text{МОН})}=1/2$ (мол.).

тів реакції в присутності каталізатора ПГСК, які відповідно дорівнюють для метилетакрилату: 30.69 кДж/моль та 239.27×10^{-3} с $^{-1}$, для етилакрилової кислоти: 25.08 кДж/моль та 6.09×10^{-3} с $^{-1}$.

6. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АЛКОКСИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГДІВ

Запропоновано два варіанти практичної реалізації процесу сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів: 1) за періодичним та 2) неперервним методами. Описано умови синтезу та розділення продуктів. Сформульовано принципи керування співвідношенням ефір/кислота. Встановлено оптимальні умови для здійснення реакції в періодичних та в неперервних умовах, які наведені в табл. 6.

В табл. 5 наведено константи швидкості витрати пероксиду водню, що обчислені за інтегральним та диференціальним методами, та нагромадження продуктів реакції. Залежність співвідношення ефір/кислота від температури зображено на рис. 13. У присутності каталізатора ПГСК зафіксовано найвище (4.91) співвідношення ефір/кислота в порівнянні з усіма каталізаторами, що досліджувались. Розраховано енергії активації та передекспоненційні множники нагромадження продуктів

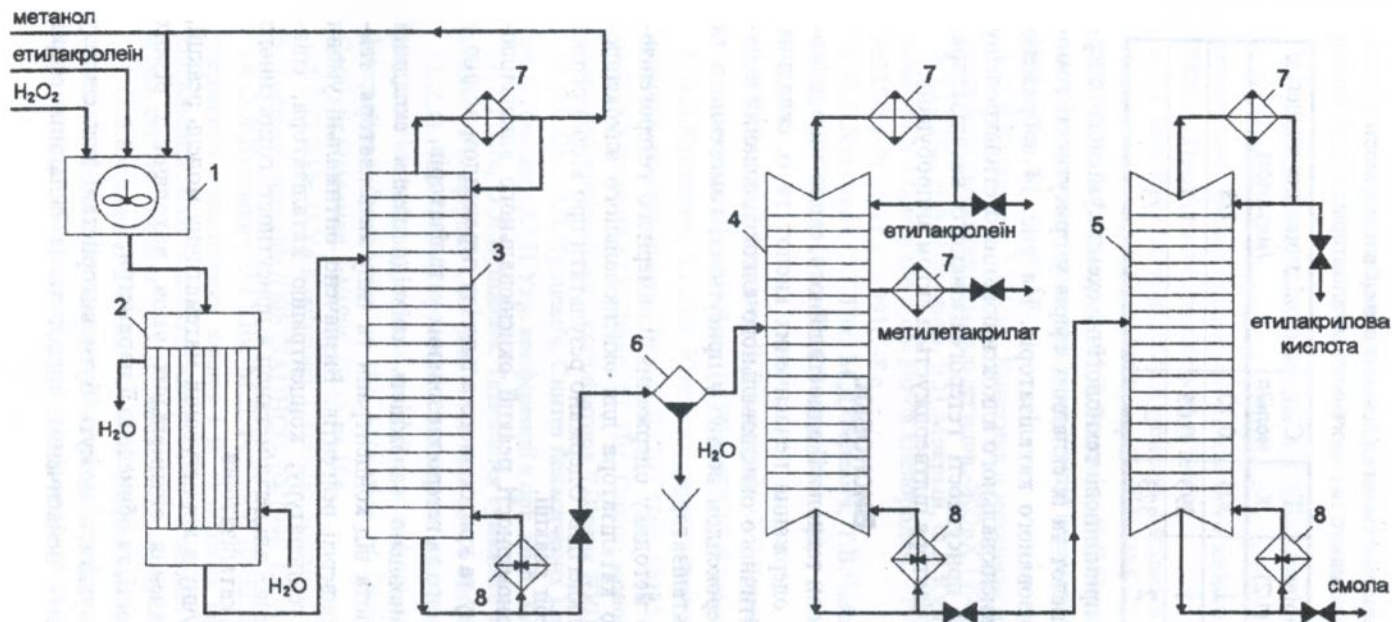


рис. 14. Технологічна схема окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну в присутності гетерогенізованого каталізатора:

1-змішувач; 2-реактор; 3-ректифікаційна колона; 4, 5-вакуум-ректифікаційні колони; 6-сепаратор;

7-конденсатори; 8-кип'ятильники

Таблиця 6. Оптимальні умови здійснення реакції в присутності гетерогенізованого та гомогенного каталізаторів.

Альдегід	Варіант, (1/2)	T, К	С _{кат} , моль/л	Співвідношення альдегід/метанол
α-етилакролеїн	1	303	0.10	1/3
кротоновий	1	293	0.05	1/3
α-етилакролеїн	2	323	—	1/3

Запропоновано принципиові технологічні схеми сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів у присутності гомогенного та гетерогенізованого каталізаторів. На рис. 14 зображено технологічну схему окиснювального алкоксилювання α-етилакролеїну пероксидом водню в присутності гетерогенізованого каталізатора. Ефективність дії каталізатора підтверджується актом випробувань.

ВИСНОВКИ.

1. Створено основи технології одностадійного, екологічно чистого методу сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів шляхом каталітичного окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів пероксидом водню у присутності гомогенного та гетерогенізованого каталізаторів.

2. Опрацьовано методику одержання полімерного гетерогенізованого селенвмісного каталізатора для окиснювального алкоксилювання ненасичених альдегідів. Одержано результати про вплив різних каталізаторів на перебіг реакції.

3. Вивчено закономірності реакції окиснювального алкоксилювання α-етилакролеїну та кротонового альдегіду пероксидом водню у присутності гомогенного та гетерогенізованих каталізаторів.

4. Вперше встановлено залежність співвідношення складний ефір/ненасичена кислота від концентрації та типу каталізатора, температури, ступеня конверсії реагентів. Визначено оптимальні умови здійснення реакції: температуру, концентрацію каталізатора, співвідношення ненасичений альдегід/метанол в присутності гомогенного та гетерогенізованих каталізаторів.

5. Створено зручну в користуванні математичну модель реакції, придатну для визначення оптимальних умов, виходячи з різних критеріїв оптимальності, та обчислено її параметри.

6. Одержані результати можуть бути використані для синтезу широкого асортименту ненасичених кислот та їх складних ефірів

методом окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів різної будови.

Основні результати дисертації викладено в таких публікаціях:

1. З.Г.Піх, В.Я.Самарик, М.Д.Федевич, О.Я.Купцевич. Спосіб одержання ненасичених кислот і каталізатора для його здійснення. Патент України № 10826 А. Промислова власність №4, 1996р.
2. З.Г.Піх, В.Я.Самарик, О.Я.Купцевич. Механізм окислення ненасичених альдегідів киснем // ДАН УССР, сер.Б. 1991. №6. -С. 121-127.
3. З.Г.Піх, В.Я.Самарик, М.Д.Федевич, О.Я.Купцевич. Склад продуктів реакції окислення ненасичених альдегідів перкислотами // Укр. хім. журнал 1995. Т.61, №3. -С. 49-54.
4. О.Я.Купцевич, З.Г.Піх. Кинетика и механизм окислительного алкоксилування ненасыщенных альдегидов.-ЖОрХ 1996.Т.32, Вып.6, -С.817-819.
5. З.Г.Піх, А.А.Шердько, Е.Н.Мокрый, О.Я.Купцевич. Окисление ненасыщенных альдегидов и олефинов кислородом. - Рук. Деп. в УкрНИИНТИ №215-Ук-91 от 11.02.1991г. -8 с.
6. О.Я.Купцевич, З.Г.Піх, М.Д.Федевич, Т.В.Чайківський. Сумісне одержання ненасиченої кислоти і її складного ефіру // Вісник ЛПІ 1994. №276. -С. 62-64.
7. З.Г.Піх, М.Д.Федевич, В.Я.Самарик, О.Я.Купцевич. Про синтез ефірів α -ненасичених кислот. -Деп. ДНТБ №833-Ук-94 від 20.03.1994р.-14 с.
8. О.Я.Купцевич, З.Г.Піх. Кінетичні закономірності окислювальної етерифікації α -етилакролеїну // Вісник ДУЛПІ 1995. №285. -С. 66-67.
9. О.Я.Купцевич, О.Б.Піріг, З.Г.Піх. Синтез мономеру для одержання полімерного селенвмісного каталізатора // Вісник ДУЛПІ 1996. №298.-С.78-79.
10. З.Г.Піх, О.Я.Купцевич. Синтез ненасичених кислот та їх складних ефірів // Тези доп. XVII Укр. конференції з орг. хімії. Харків, 1995. ч. 3. -С. 644.
11. З.Г.Піх, О.Я.Купцевич. Технологія сумісного одержання ненасичених кислот та їх ефірів // Тези доп. XVII Укр. кон. з орг. хімії, 1995. ч. 3. -С. 684.
12. Z.G.Pikh, O.Ya.Kuptsevich. Oxidation of unsaturated aldehydes by hydrogen peroxide in the presence of molybdenum and tungsten heteropolyacids // 6th International Symposium on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. 04/1996. ISOA nr.104.
13. Z.G.Pikh, O.Ya.Kuptsevich. Catalytic oxidation of unsaturated aldehydes by hydrogen peroxide // 6th ISADHCO. 04/1996. ISOA nr.105.
14. О.Я.Купцевич, З.Г.Піх, М.Д.Федевич. Дослідження реакції сумісного одержання ненасичених кислот і їх складних ефірів // Тези доповідей конференції "Стан і перспективи розвитку хемічної науки та промисловості в Зах. регіоні України". НТШ, Львів. 17-19.05.1994. -С. 140.
15. О.Я.Купцевич, З.Г.Піх. Сумісне одержання ненасичених кислот і їх складних ефірів // Тези доповідей наукової конференції "Проблеми органічного синтезу". Львівський держ. університет. 25.11.1994. -С. 36.

16. О.Я.Купцевич, М.Д.Федевич, З.Г.Піх. Окислювальна етерифікація ненасичених альдегідів зв'язаним киснем // Тези доп. конф. "Львівські хім. читання", присв. 50-р. хім. фак., Львівський ДУ, Львів. 26.05.1995. -С. 45.

SUMMARY

Kuptcevytch O. Unsaturated acids and its esters combined production.

Dissertation for the scientific degree of Technical Science Candidate, speciality 05.17.04 - Technology of Organic Synthesis Products. -State University "Lviv Polytechnic". -Lviv, 1997.

Defends 16 scientific works, which contain the results of investigation considering unsaturated acids and its esters combined production by unsaturated aldehydes oxidative alkoxylation. Technological principles of unsaturated aldehydes oxidative alkoxylation have been worked up. Method of polymeric immobilized selenium-containing catalyst getting has been proposed. Regularities of unsaturated aldehydes oxidative alkoxylation and the character of ester/acid ratio dependence have been systematically examined. The efficient mathematical model of reaction in the presence of both homogeneous and immobilized catalysts has been worked up.

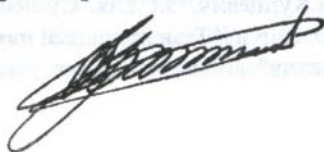
АННОТАЦІЯ

Купцевич О. Я. Совместное получение ненасыщенных кислот и их сложных эфиров.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 "Технология продуктов органического синтеза", Государственный университет "Львівська політехніка", Львов, 1997.

Защищается 16 научных работ, содержащих результаты исследования совместного получения ненасыщенных кислот и их сложных эфиров по реакции окислительного алкоксилирования ненасыщенных альдегидов. Созданы технологические основы процесса, предложено два метода реализации реакции: в присутствии гомогенного и гетерогенизированного катализаторов. Предложен метод получения полимерного гетерогенизированного селенсодержащего катализатора. На основании анализа закономерностей реакции (соотношения эфир/кислота) определены оптимальные условия совместного получения ненасыщенных кислот и их эфиров.

Ключові слова: окислювальне алкоксилювання, α -стилакролсін, ненасичена кислота, складний ефір, гетерогенізований селенвмісний катализатор.



Підписано до друку 06.05.97 р. Формат 60 X 84 1/16
Об'єм 1 ум. друк. арк. Тираж 120 прим.



Друк НВЦ «Ареал-Інфо»,
м. Львів вул. Клепарівська 39-а, тел.: (0322) 34-93-55

435693

AB 37.704

AB 37.704