

С.Р. Мельник, Т.О. Ворончак, М.В. Жолобайло
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ БУТИЛАДИПНАТУ У ПРИСУТНОСТІ АКТИВОВАНИХ АЛЮМОСИЛКАТІВ

© Мельник С.Р., Ворончак Т.О., Жолобайло М.В., 2013

Досліджено закономірності естерифікації адипінової кислоти 1-бутанолом у присутності активованих сульфатною кислотою алюмосилікатів як каталізаторів. Визначено оптимальні умови процесу. Встановлено вплив природи гетерогенного каталізатора на перебіг естерифікації.

Ключові слова: естерифікація, каталізатор, гетерогенний, монтморилоніт, Jeltar100, цеоліт, бентоніт, адипінова кислота, 1-бутанол.

The features of adipic acid esterification with 1-butanol in the presence of aluminosilicates activated with sulfuric acid as a catalyst have been studied. The optimal process conditions have been determined. The influence of a heterogeneous catalyst nature on the esterification proceeding has been defined.

Key words: esterification, catalyst, heterogeneous, montmorillonite, Jeltar100, zeolite, bentonite, adipic acid, 1-butanol.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Основними промисловими каталізаторами одержання дієстерів карбонових кислот є мінеральні та органічні кислоти та титанорганічні сполуки, які здатні забезпечувати високу швидкість процесу [1]. Вказані гомогенні каталізатори мають багато істотних недоліків, які полягають у перебігу побічних реакцій, погіршенні якості цільових продуктів, необхідності використання високої температури тощо. Усі вони втрачаються під час нейтралізації кислих продуктів реакції та виділення дієстеру. Використання гетерогенних каталізаторів полегшує їх виділення з реакційного середовища та робить можливим їх багаторазове використання у технологічному процесі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як каталізатори естерифікації, зокрема пропонують застосовувати тверді матеріали природного і синтетичного походження, які мають властивості кислот: кислі глини (каолін, бентоніт), землі, цеоліти [2–4]. Перевагу надають гетерогенним каталізаторам, обробленим мінеральною кислотою з метою підвищення їх активності [5–6]. Широкий спектр і різноманітні властивості наявних природних і синтетичних алюмосилікатів вимагають поглиблених досліджень закономірностей їх застосування як каталізаторів у процесах одержання конкретних естерів.

Мета роботи – встановити закономірності естерифікації адипінової кислоти (АК) 1-бутанолом (БС) у присутності активованих сульфатною кислотою алюмосилікатів як гетерогенних каталізаторів, визначити вплив природи і фізико-хімічних параметрів гетерогенного каталізатора на технологічні показники процесу.

Алюмосилікатні каталізатори готували активацією вихідного алюмосилікату водним 13 %-м розчином сульфатної кислоти за температури 100 °С та інтенсивного перемішування протягом 6 год. Після завершення активації каталізатор відфільтровували під вакуумом, промивали дистильованою водою та сушили у вакуум-сушильній шафі за температури 150–200 °С до постійної

маси [7, 8]. Каталізатор Jeltar 100 (монтморилоніт) компанії Zakłady chemiczne „Siarkopol” Tarnobrzeg sp. z o.o. [9] постачається в активованій формі, тому його додатковій кислотній активації не піддавали.

Доступну питому поверхню каталізаторів визначали методом адсорбції метиленової сині [10]. Фізико-хімічні властивості гетерогенних каталізаторів визначали за концентрацією поверхневих активних центрів – кислотних центрів Бренстеда (H_s), яку визначали методом потенціометричного титрування [11]. За цими результатами також визначали силу кислотних центрів (pK_i) та їх концентрацію (H_{s_i}) [12], яка характеризувала кількісне співвідношення між центрами різної сили (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика гетерогенних каталізаторів
(H_s – загальна концентрація, сила (pK_i) і частка центрів із силою pK_i від загальної концентрації (ω_i) активних центрів)

Каталізатор	Доступна питома поверхня каталізатора, m^2/g	Середня сила кислотних центрів $pK_c = \sum pK_i \cdot \omega_i / 100$	H_s , $\frac{mmol}{g}$	pK_1	ω_1 , %	pK_2	ω_2 , %	pK_3	ω_3 , %	pK_4	ω_4 , %
Активована бентонітова глина	65,1	6,39	0,50	4,63	33	5,87	25	7,86	14	10,10	28
Активований монтморилоніт (Jeltar 100)	69,5	6,92	0,70	5,07	35	6,37	43	7,73	8	9,01	14
Активований цеоліт NaY	18,3	6,21	1,85	5,08	71	-	-	7,94	9	9,47	20

Для визначення впливу природи і фізико-хімічних властивостей каталізатора досліджено реакцію естерифікації АК 1-бутанолом у присутності багатьох активованих сульфатною кислотою алюмосилікатів – бентонітової глини, цеоліту NaY та монтморилоніту Jeltar 100.

Встановлено, що найменш ефективним із досліджених каталізаторів є активований цеоліт NaY (табл. 2). Технологічні показники процесу під час використання двох інших каталізаторів є доволі близькими. Перевагою активованої бентонітової глини є вища конверсія АК (97,1 %), а також менший час процесу (250 хв) за найнижчого кислотного числа продуктів реакції (33,9 мг КОН/г). Проте у присутності цього каталізатора утворюється значна кількість монобутиладипінату (МБА), тоді як цільовим продуктом є дибутіладипінат (ДБА).

Таблиця 2

Технологічні показники реакції естерифікації АК 1-бутанолом у присутності гетерогенних каталізаторів різного типу
Концентрація каталізатора – 2,2 мас. %. Співвідношення БС/АК – 2,5/1

Каталізатор	Час, хв	КЧ, мг КОН/г	Конверсія карбок-сильних груп, %	Вміст у продуктах реакції, мас %			Конверсія АК, %	Селективність утворення, %		Вихід, %	
				ДБА	АК	МБА		ДБА	МБА	ДБА	МБА
Активована бентонітова глина	250	33,9	89,9	76,3	1,4	8,3	97,1	87,7	12,3	85,1	11,9
Активований монтморилоніт (Jeltar 100)	320	40,1	88,0	74,8	3,9	3,7	92,2	94,1	5,9	86,8	5,4
Активований цеоліт NaY	330	81,4	75,8	64,1	7,7	8,0	84,5	86,2	13,8	72,8	11,7

Під час використання активованого монтморилоніту як каталізатора селективність утворення ДБА є істотно вищою (94,1 %), ніж у присутності активованої бентонітової глини (87,7 %), і як наслідок, незважаючи на нижчу конверсію АК, вищим є вихід дієстеру (86,8 %).

Зіставлення даних табл. 1 і 2, зокрема значень доступної питомої поверхні, концентрації активних центрів (Hs) та сили окремих кислотних центрів (pK_i) і середньої сили центрів (pK) досліджених каталізаторів з технологічними показниками процесу естерифікації АК 1-бутанолом, дає змогу пояснити отримані результати (табл. 2).

Для цеоліту NaY спостерігалися найгірші технологічні показники, незважаючи на дуже високу концентрацію (Hs=1,85 ммоль/г) кислотних активних центрів, 71 % з яких є сильними (pK5,08). Оскільки доступна площа поверхні цеоліту, визначена методом адсорбції метиленової сині, втричі менша, ніж для інших каталізаторів (табл. 1), то можна припустити, що його нижча активність зумовлена стеричними проблемами доступу реагентів до каталітичних центрів, які знаходяться у його порах. Це підтверджується й іншими показниками процесу, зокрема складом реакційної суміші, а саме: високим вмістом АК, який у присутності цеоліту NaY має найвище значення, та значно нижчою конверсією АК. У присутності цеоліту також спостерігається найвища селективність утворення МБА (табл. 2).

На відміну від цеоліту NaY, який є алюмосилікатом губчастого типу із жорсткою кристалічною структурою, два інші каталізатори належать до алюмосилікатів корпускулярного типу, що мають листову структуру. За такої структури усю поверхню каталізаторів – бентонітової глини і монтморилоніту – можна розглядати як зовнішню, а їх активні кислотні центри поверхні, як значно доступніші, ніж у випадку цеолітів.

Оскільки і доступна питома поверхня, і загальна концентрація активних кислотних центрів є вищими у випадку активованого монтморилоніту, то причиною більшої конверсії АК у присутності активованої бентонітової глини, ймовірно, є вища сила активних центрів цього каталізатора (табл. 1).

Процес естерифікації АК 1-бутанолом у присутності оптимального із досліджених каталізаторів – активованого монтморилоніту (Jeltar 100) – було досліджено за різного вмісту каталізатора у реакційній суміші та різного мольного співвідношення реагентів.

Закономірно, що зі збільшенням кількості каталізатора, а відповідно й загальної кількості активних центрів у реакційному середовищі, прискорюється процес естерифікації та покращуються його показники: скорочується тривалість, зменшується кінцеве кислотне число продуктів реакції та збільшується конверсія карбоксильних груп кислотних реагентів (табл. 3). За збільшення кількості каталізатора понад 4 мас. % реакція естерифікації завершується швидше (за 210 хв) і досягається дещо вища конверсія АК. Проте конверсія карбоксильних груп фактично не змінюється.

Таблиця 3

Вплив концентрації каталізатора Jeltar 100 на технологічні показники естерифікації АК 1-бутанолом

Мольне співвідношення БС/АК – 2,5/1

Концентрація каталізатора, мас. %	Час, хв	КЧ, мг КОН/г	Конверсія карбоксильних груп, %	Вміст у продуктах реакції, мас %			Конверсія АК, %	Селективність утворення, %		Вихід, %	
				АК	ДБА	МБА		ДБА	МБА	ДБА	МБА
1,1	330	47,3	86,1	3,5	58,0	7,5	93,0	88,3	11,7	82,1	10,9
2,2	320	40,1	88,0	3,9	76,3	3,7	92,2	94,1	5,9	86,8	5,4
4,3	280	21,9	93,4	1,9	80,7	2,7	96,2	95,8	4,2	92,2	4,0
6,3	210	20,4	93,6	1,5	81,0	3,4	97,1	95,0	5,0	92,2	4,9

Можна припустити, що за рахунок адсорбції невеликої кількості води на поверхні монтморилоніту у реакційній системі встановлюється характерна для естерифікації рівновага, яка не дає можливості за умов процесу досягнути повного перетворення АК і МБА (табл. 3).

За збільшення концентрації каталізатора до 6,3 мас. % дещо знижується селективність утворення ДБА, у результаті чого, незважаючи на вищу конверсію АК (97,1 %), вихід ДБА залишається таким, як і за концентрації 4,3 мас.% (табл. 3). З огляду на це, оптимальною концентрацією каталізатора Jeltar 100 є концентрація 4,3 мас.%.

Збільшення мольного співвідношення БС/АК з 2,5/1 до 4/1 у присутності Jeltar 100 веде до зменшення фактично наполовину кількості виділеної реакційної води (рис. 1, а) і знижує температуру реакції (рис. 1, б).

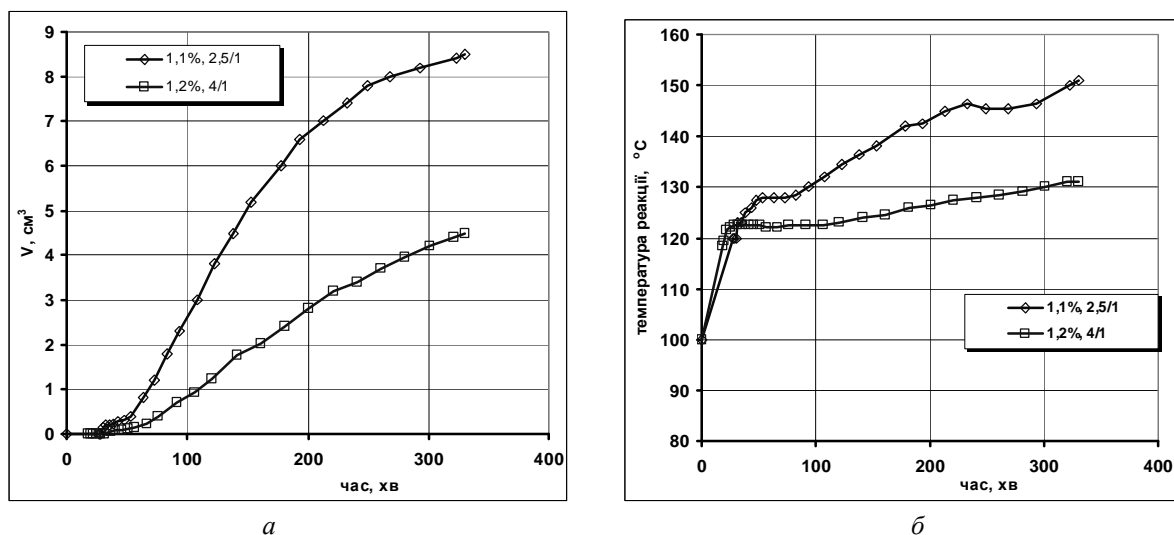


Рис. 1. Динаміка накопичення води у пастці Діна-Старка (а) і зміни температури реакції (б) під час естерифікації АК 1-бутанолом у присутності Jeltar 100 за різного мольного співвідношення БС/АК

За рахунок цього погіршуються технологічні показники процесу (табл. 4): за однаковий час реакції (330 хв) за мольного співвідношення БС/АК – 4/1 кислотне число продуктів реакції становить 61,3 мг КОН/г та досягається значно нижча конверсія карбоксильних груп реагентів (лише 75,7 %). Тому збільшення співвідношення БС/АК понад 2,5/1 є недоцільним.

Таблиця 4

Вплив співвідношення БС/АК на перебіг естерифікації в присутності Jeltar 100
Концентрація каталізатора – 1,1 мас. %. Час реакції – 330 хв

Співвідношення БС/АК	КЧ, мг КОН/г	Конверсія карбоксильних груп, %
2,5/1	47,3	86,1
4/1	61,3	75,7

Аналогічні закономірності спостерігаються під час застосування як азеотропоутворювача бензену. За рахунок його нижчої температури кипіння і доволі високого вмісту у реакційній суміші максимальна температура реакції є значно нижчою (116 °С), ніж за умови його відсутності (152 °С), що також зумовлює погіршення технологічних показників процесу (табл. 5).

Таблиця 5

Вплив бензену на перебіг естерифікації у присутності каталізатора Jeltar 100
Концентрація каталізатора – 1,1 мас. %. Мольне співвідношення БС/АК – 2,5/1.
Час реакції – 330 хв

Концентрація бензену, мас. %	Максимальна температура реакції, °С	КЧ, мг КОН/г	Конверсія карбоксильних груп, %
0	152	47,3	86,1
14,3	116	114,2	60,6

Повторне застосування каталізатора Jeltar 100 за вибраних оптимальних умов дає дещо гірші технологічні результати, що вказує на необхідність регенерації каталізатора, чи збільшення його витрати на повторну реакцію, зокрема, за рахунок введення його додаткової кількості (табл. 6).

Таблиця 6

Результати повторного застосування каталізатора Jeltar 100
Концентрація каталізатора – 4,3 мас. %. Співвідношення БС/АК – 2,5/1.
Час реакції – 280 хв

Застосування каталізатора	КЧ, мг КОН/г	Конверсія карбоксильних груп, %	Вміст у продуктах реакції, мас %			Конверсія АК, %	Селективність утворення, %		Вихід, %	
			ДБА	АК	МБА		ДБА	МБА	ДБА	МБА
Перше	21,9	93,4	77,1	1,9	2,7	96,2	95,8	4,2	92,2	4,0
Повторне	54,6	83,4	65,7	6,7	1,2	86,6	98,0	2,0	84,9	1,7

Висновки. Визначено, що природа гетерогенного алюмосилікатного каталізатора і концентрація його активних центрів впливають на швидкість реакції естерифікації адипінової кислоти, повноту її перебігу, склад продуктів і тривалість процесу. Зроблено припущення, що технологічні показники процесу естерифікації адипінової кислоти у присутності гетерогенного каталізатора істотно залежать від доступності його активних кислотних центрів. Встановлено, що оптимальним із досліджених каталізаторів є активований монтморилоніт (Jeltar 100), його оптимальна концентрація становить 4,3 мас.%, а оптимальне мольне співвідношення БС/АК – 2,5/1. Виявлено, що під час повторного використання гетерогенного каталізатора у процесі естерифікації адипінової кислоти 1-бутанолом його активність дещо знижується.

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с. 2. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5 / Kirumakki Sharath R., Nagaraju N., Narayanan Sankarasubbier // Appl. Catal. A. – 2004. – 273, №1-2. – С. 1–9. 3. CaY-zeolite catalyzed etherification and alkylation of substituted benzyl alcohols / Yu Wei, Wen Miao, Zhao Guang Yu, Yang Li, Liu Zhong Li // Chin. Chem. Lett. – 2006. – 17, №1. – С.15–18. 4. Enhancement of esterification reaction yield using zeolite A vapour permeation membrane/Jafar Jalal J., Budd Peter M., Hughes Ron//J. Membr. Sci. – 2002. – 199, №1–2. – С. 117–123. 5. Каталитический синтез бензилацетата на перекрестно сшитом монтмориллоните, обработанном кислотой. Li Hua, Wu Li-Yan, Jin Li-Hua. Yingyong huaхие=Chin. J. Appl. Chem. – 2006. – 23, №5. – С. 557–560 // РЖХим, 2008. 08.03.-19Б4.71. 6. Приготовление цеолита с твердой сверхсильной кислотой и каталитические свойства при этерификации/Gui Bao-chen, Liu Shu-zhi, Dong Qun//Daqing shiyou хуеуан хуебао = J. Daqing Petrol. Inst. – 2003. – 27, № 3. – С.41–43. 7. Alteration of swelling clay minerals by acid activation / A. Steudel, L.F. Batenburg, H.R. Fischer [et al.] // Applied Clay Science. – 2009. – № 44. – С. 105–115. 8. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е. Технология каталитаторов. – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 9. Интернет-ресурс: <http://www.zchsiarkopol.pl/index.php?page=ziemie-bielace>. 10. Yurkselen Y. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils / Y. Yurkselen, A. Kaya // Engineering Geology. – 2008. – № 102. – С. 38-45. 11. Study of the pore surface fractal dimention and surface acid-bace properties of natural particles around Guanting reservoir / Y. Wang, B. Du, X. Dou [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – № 307. – С. 16–27. 12. Protofit: A program for determining surface protonation constants from titration data / B.F. Turner, J.B. Fein // Computers & Geosciences. – 2006. – V.32, № 9. – С. 1344–1356.