

УДК 547.38; 542.943.7

Г.П. Долошицька, Т.В. Чайківський, З.Г. Піх
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОКИСНЮВАЛЬНЕ АЛКОКСИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ

© Долошицька Г.П., Чайківський Т.В., Піх З.Г., 2003

Проведено реакцію окиснення ненасиченого альдегіду в присутності каталізатора SeO_2 в аліловому спирті та в гліцидолі. Досліджено вплив температури на швидкість перебігу реакції окиснювального алкоксилування. Розраховано основні характеристики процесу і константи швидкості витрати пероксиду водню та константи швидкості нагромадження продуктів реакції (ненасиченої кислоти та її естеру).

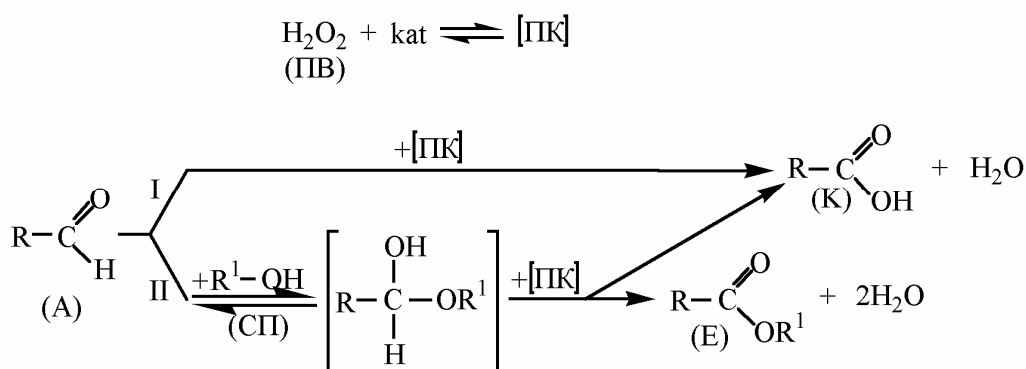
Oxidation reaction of unsaturated aldehyde by hydrogen peroxide in presence of catalyst SeO_2 in allylic alcohol and in glycidol has been carried out. Influence of temperature on the rate reaction has been investigated. Main characteristics of process and rate constants for expenditure of hydrogen peroxide and accumulation of reaction products (unsaturated acid and its ester) are calculated.

Постановка проблеми. Зважаючи на те, що майже усі відомі методи одержання складних ефірів ненасичених кислот, в основному, є двостадійними, постає проблема одностадійного одержання ненасиченої кислоти та її складного ефіру, яка вирішується при проведенні окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів у спиртах.

Мета роботи. Вивчення реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів у спиртах (визначення впливу температури на перебіг реакції та співвідношення продуктів).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При проведенні каталітичного окиснення ненасичених альдегідів в спиртах утворюються ненасичена кислота та її складний ефір, які, як відомо, є цінними продуктами, що знаходять широке застосування у різноманітних галузях промисловості. Однак усі відомі методи одержання складних ефірів ненасичених кислот, в основному, є двостадійними [1], або складний ефір одержується газофазним окисненням (киснем або кисневмісним газом) відповідних альдегідів (акрилового чи метакрилового) у присутності спиртів [2, 3].

Як відомо [4, 5], реакція окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів відбувається за схемою:



Зі схеми видно, що реакція окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів відбувається за складним механізмом. Продукти реакції утворюються паралельними шляхами, ненасичена кислота нагромаджується за двома маршрутами, вихідний альдегід у присутності спирту існує у двох формах (у формі вільного альдегіду та у формі напівацеталю) — тому співвідношення продуктів реакції визначається багатьма факторами. Дослідження впливу температури на окиснювальне алкоксилування ненасичених альдегідів (α -етилакролеїну та кротонового альдегіду) проводили в присутності селенового каталізатора — оксиду селену (IV), концентрація якого становила 0,10 моль/л. Процес здійснювався в аліловому спирті та в гліцидолі¹) в температурному інтервалі 293—323 К упродовж 5 год. На рис. 1 наведено кінетичні криві витрати пероксиду водню та кінетичні криві нагромадження продуктів реакції.

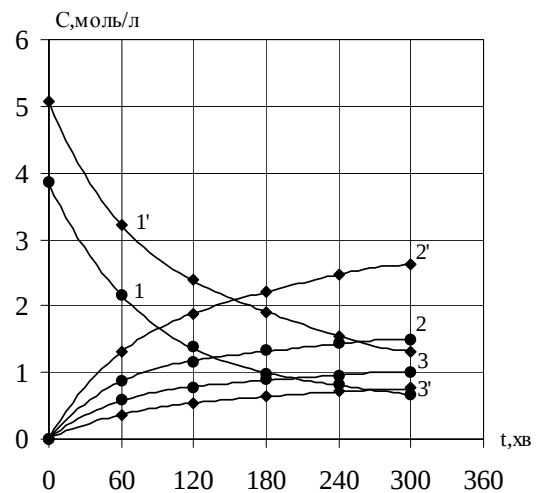


Рис. 1. Кінетичні криві витрати пероксиду водню (1, 1') і нагромадження кротонової кислоти (2, 2') та алілкротонату (3) і гліцидилкротонату (3'). $T = 303\text{ K}$

У [6] запропоновано кінетичну модель реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів, згідно з якою для цієї схеми реакції математичний опис для витрати пероксиду водню і нагромадження продуктів характерний для паралельних реакцій другого порядку. Вигляд кінетичних кривих для учасників реакції (рис. 1), а також спрямлення кінетичних кривих витрати пероксиду водню у координатах обернена концентрація від часу (рис. 2) і спрямлення кінетичних кривих нагромадження продуктів у координатах обернена концентрація від оберненого часу (рис. 3) свідчать про те, що запропоновану в [6] кінетичну модель можна прийняти і в цьому випадку. Тому для обчислення константи швидкості витрати пероксиду водню ($k_{\text{ДВ}}$) і констант швидкості нагромадження ненасиченої кислоти

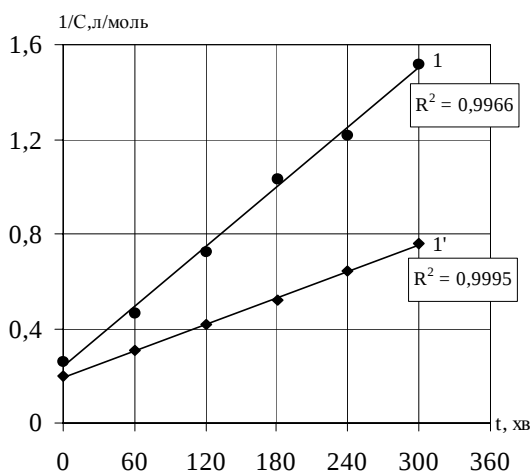


Рис. 2. Спрямлення кінетичних кривих витрати пероксиду водню, наведених на рис. 1

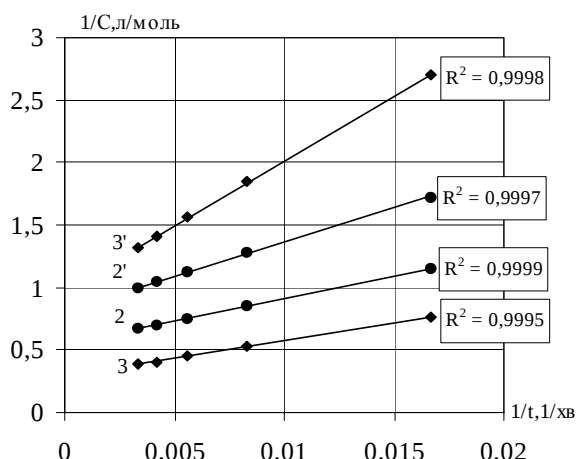


Рис. 3. Спрямлення кінетичних кривих нагромадження кротонової кислоти (2, 2') та алілкротонату (3) і гліцидилкротонату (3'), наведених на рис. 1

(k_K) і її складного ефіру (k_E) можна застосувати рівняння:

$$k_{PB} = \frac{\left(\frac{1}{[C_{PB}]} - \frac{1}{[C_{PB}^0]} \right)}{t}, \quad k_K = \frac{[C_K] (k_{PB} * [C_{PB}^0] * t + 1)}{[C_{PB}^0]^2 * t}, \quad k_E = \frac{[C_E] (k_{PB} * [C_{PB}^0] * t + 1)}{[C_{PB}^0]^2 * t},$$

де $[C_{PB}]$ — концентрація пероксиду водню у часі, моль/л; $[C_{PB}^0]$ — початкова концентрація пероксиду водню, моль/л; $[C_K]$ — концентрація ненасиченої кислоти у часі, моль/л; $[C_E]$ — концентрація складного ефіру в часі, моль/л; t — час, с.

Таблиця 1

Константи швидкостей реакції окиснювального алкоксилювання α -етилакролеїну та кротонового альдегіду пероксидом водню та конверсія реагентів та селективність утворення продуктів у присутності SeO_2 (0.10 моль/л)

	Т, К	$k \cdot 10^6$, л / (моль·с)			k_E / k_K	K_{PB} , %	K_A , %	ϕ_{HK}^{PB} , %	ϕ_E^{PB} , %	$\phi_E^{PB} / \phi_{HK}^{PB}$
		k_{PB}	k_K	k_E						
α-етилакролеїн										
Аліловий спирт	293	2,51	1,55	0,64	0,445	59,8	62,4	65,4	29,5	0,451
	303	7,84	4,99	1,84	0,407	83,2	83,9	65,2	26,5	0,406
	313	13,58	8,81	3,12	0,384	90,4	89,4	64,9	25,0	0,385
	323	42,52	27,92	9,12	0,369	96,7	95,8	65,8	24,2	0,368
Гліцидол	293	1,10	0,78	0,21	0,269	45,6	47,3	74,3	20,0	0,269
	303	2,74	2,07	0,39	0,188	68,6	70,4	78,4	14,8	0,189
	313	4,75	3,64	0,63	0,173	83,1	78,6	73,9	12,0	0,162
	323	21,91	17,10	2,57	0,150	96,4	94,6	77,6	11,6	0,149
Кротоновий альдегід										
Аліловий спирт	293	2,29	1,22	0,85	0,697	62,1	59,7	51,5	36,0	0,699
	303	4,38	2,39	1,60	0,669	82,9	71,1	46,7	31,4	0,671
	313	8,26	4,60	2,91	0,633	89,1	82,0	51,3	32,4	0,631
	323	22,65	12,94	7,44	0,575	94,0	93,1	57,2	32,9	0,575
Гліцидол	293	1,33	0,87	0,33	0,379	54,7	54,1	65,1	24,8	0,381
	303	3,11	2,17	0,62	0,286	74,0	73,2	69,7	20,2	0,290
	313	4,48	3,19	0,84	0,263	80,8	79,4	70,6	18,8	0,266
	323	7,50	5,38	1,37	0,255	87,2	86,4	71,8	18,3	0,255

Примітки: K_{PB} , K_A — конверсія пероксиду водню та альдегіду, відповідно, %; ϕ_{HK}^{PB} , ϕ_E^{PB} — селективність утворення ненасиченої кислоти та її складного ефіру, відповідно, %.

Значення констант k_{PB} , k_K , k_E , обчислені за наведеними рівняннями, для дослідів, проведених при різних температурах для α -етилакролеїну та кротонового альдегіду в аліловому спирті та в гліцидолі, а також конверсія ненасиченого альдегіду і пероксиду водню та селективність утворення ненасиченої кислоти та її складного ефіру за пероксидом водню наведені в табл. 1. Значення енергій активацій та передекспоненційних множників, обчислені за даними табл. 1, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Енергії активацій та передекспоненційні множники
реакції окиснювального алкоксилування ненасиченого альдегіду**

	α -Етилакролеїн		Кротоновий альдегід	
	аліловий спирт	гліцидол	аліловий спирт	гліцидол
E_a^{PB} , кДж/моль	74,2	78,6	60,1	45,4
E_a^K , кДж/моль	75,8	81,0	61,9	47,9
E_a^E , кДж/моль	70,8	66,1	57,0	37,3
k_0^{PB} , л/(моль·с)	$4,3 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^3$
k_0^K , л/(моль·с)	$5,1 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^3$
k_0^E , л/(моль·с)	$2,9 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^3$

Примітки: E_a^{PB} , E_a^K , E_a^E — енергії активації для витрати пероксиду водню, нагромадження ненасиченої кислоти та складного ефіру, відповідно; k_0^{PB} , k_0^K , k_0^E — передекспоненційні множники для витрати пероксиду водню, нагромадження ненасиченої кислоти та складного ефіру, відповідно.

Висновки. Як видно з табл. 1, із підвищенням температури конверсія пероксиду водню і ненасиченого альдегіду збільшується, а селективність утворення складного ефіру ненасиченої кислоти зменшується. Також при підвищенні температури від 293 К до 323 К співвідношення ефір / кислота як і при окисненні α -етилакролеїну, так і при окисненні кротонового альдегіду зменшується. Порівнюючи співвідношення між константами швидкості нагромадження складного ефіру і ненасиченої кислоти та співвідношення між селективностями утворення складного ефіру і ненасиченої кислоти, видно, що їх значення є приблизно рівними, тобто співвідношення продуктів реакції повинно бути приблизно постійним в часі, що підтверджується даними рис. 1. З даних табл. 1 видно, що між значеннями констант k_{PB} , k_K , k_E , для всіх температур справджується співвідношення $k_{PB} \approx (k_K + k_E)$, що є характерним для паралельних реакцій однакового порядку. Порівнюючи значення енергій активації утворення складного ефіру і значення енергій активації утворення ненасиченої кислоти, бачимо, що $E_a^E > E_a^K$, а це означає, що при підвищенні температури співвідношення між кількістю утвореного складного ефіру і кількістю утвореної ненасиченої кислоти зменшуватиметься.

1. Пат. 4973739 США, МКІ⁵ C 07 C 69/76. Process for produsing of carboxylic acid esters : Пат. 4973739 США, МКІ⁵ C 07 C 69/76 Nagasawa Seiji, Akarashi Hideo, Kawai Yoshio, Hirayama Hiroyuku (Японія); Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. — № 336729; Заявл. 12.04.89; Опубл. 27.11.90; НКІ 560/103. 2. Заявка 19922722 Германия, МПК⁷ C 07 C 67/08. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern: Заявка 19922722 Германия, МПК⁷ C 07 C 67/08 Dams Albrecht, Aichinger Heinrich, Herbst Holder, Nestler Gerald, Schröder Jürgen (Нем.); BASF AG. — № 19922722.5; Заявл. 18.05.1999; Опубл. 23.11.2000. 3. Заявка 19952449 Германия, МПК⁷ C 07 C 67/08. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure: Заявка 19952449 Германия, МПК⁷ C 07 C 67/08 Hoffmann Ulrich, Kunz Ulrich, Buchhold Henning, Rothaemel Martin, Sander Ulrich, Zeyen Rudolf (Нем.); Metallges AG. — № 19952449.1; Заявл. 30.10.1999; Опубл. 03.05.2001. 4. Піх З.Г. Селективне окислення ненасичених сполук зв'язаним киснем: Дис. докт. хім. наук. — Львів, 1994. — 398 с. 5. Купцевич О.Я. Сумісне одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів: Дис. канд. техн. наук. — Львів, 1997. — 142 с. 6. Піх З.Г., Купцевич О.Я., Ємець Г.П. Кінетика реакції окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів // Доп. Національної академії наук України. — 2000. — № 2. — С. 143—148.