

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Кинетические исследования особенности реакции этерификации
алкенов метанолом в присутствии катализаторов»

Обучающийся

А.Р. Садыкова

(Инициалы фамилия)

(Личная подпись)

Руководитель

К.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

ABSTRACT

The title of the graduation work is Kinetic Study of Etherification Reaction of Alkenes with Methanol Using Different Catalysts.

The graduation work consists of an introduction, literary overview, experimental section, and discussion, includes 28 figures, 9 tables, a conclusion, a bibliography with 41 references including 33 foreign ones, and 1 appendix with additional literature data. The aim of this graduation work is to investigate the kinetics of alkene etherification with methanol using various catalysts, with the goal of identifying optimal conditions for the efficient synthesis of simple ethers.

The key issue of the graduation work is to determine the influence of catalyst nature and concentration on the kinetics and selectivity of the etherification reaction, as well as to obtain mixtures of simple ethers for use as fuel additives. The graduation work may be divided into several logically interconnected sections: literature review, experimental methods, and analysis of the results.

The first part provides detailed information regarding the physicochemical basis of alkene etherification with methanol under various catalytic systems. It explores reaction mechanisms and analyzes the effect of catalyst type and concentration on reaction rates and product yields.

The second part reviews practical approaches to conducting etherification experiments, examining the transformation of reactants over time and identifying side reactions occurring during ether formation. The third section details practical experiments, preparation of reagents, and the performance of etherification reactions. The results demonstrate the comparative activities of different catalysts, enabling the identification of optimal conditions for maximizing the yield of the target products. In conclusion, we would like to stress the results of this research confirm that the selectivity and conversion of initial reagents to the desired etherification products can be significantly improved by selecting the optimal catalyst concentration and optimizing the reaction conditions.

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Садыкова Алина Радиевна. Тема работы: Кинетические исследования особенности реакции этерификации алкенов метанолом в присутствии катализаторов.

Научный руководитель: к.х.н., доцент, Цветкова Ирина Васильевна.

Бакалаврская работа состоит из 55 страницы, 28 рисунков, 9 таблиц, использован 41 источник.

Объектом исследования является стадия этерификации алкенов метанолом, проводимая в присутствии различных катализаторов, используемых в химической промышленности для получения эфиров.

Работа актуальна в связи с растущим спросом на высококачественные добавки к моторному топливу, повышающие октановое число. Эфиры, получаемые в результате этерификации, находят широкое применение в автомобильной, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

В работе подробно описаны этапы исследования, приведены эксперименты по определению статистической обменной ёмкости (COE) катализаторов, методики проведения этерификации и обработки полученных данных.

Особое внимание уделено анализу графиков, отражающих изменение концентраций реагентов и продуктов реакции во времени.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение	5
I Теоретическая часть.....	6
1.1 Литературный обзор.....	6
1.2 Патентный поиск	14
1.3 Катализаторы, катиониты и цеолиты процесса этерификации.....	18
II. Экспериментальная часть.....	24
2 Кинетические исследования этерификации алкена метанолом на КУ-2-23-ФПП.....	24
2.1 Методика проведения этерификации алкена метанолом	24
2.2 Результаты исследования этерификации алкена метанолом на КУ-2-23-ФПП	26
3 Получение смеси простых эфиров	36
3.1 Подготовка реагентов.....	36
3.2 Методика получения смеси простых эфиров.....	36
3.3 Результаты получения смеси простых эфиров	39
3.4 Определение статической обменной емкости	46
Заключение	49
Список используемых источников.....	50
Приложение А	54

Введение

Этерификация алкенов представляет собой важный процесс в органической химии, который позволяет получать эфиры – класс соединений с широким спектром применения в химической, фармацевтической и косметической промышленности. Важным аспектом этого процесса является использование катализаторов, которые могут значительно повысить скорость реакции и улучшить выход целевого продукта.

Актуальность работы:

- Использование кислородсодержащих присадок к моторным топливам дает существенное увеличение октанового числа;
- В качестве присадок используют простые эфиры, получаемые на основе алкенов и метанола;
- Исследование реакции этерификации алкенов с метанолом в присутствии катализатора позволяет выявить закономерности реакции, определить наиболее реакционноспособные алкены.

Цель работы – получение простых эфиров на основе алкенов и метанола в присутствии катализатора.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Выбор и обоснование используемых алкенов; – Подготовка катионитов и цеолитов для реакции;
- Изучение влияния концентрации катионита на выход эфира;
- Изучение активности катионитов в реакции этерификации с участием смеси различных алкенов.

I Теоретическая часть

1.1 Литературный обзор

«Физико–химические основы процесса.

Простые эфиры получают в результате этерификации алкенов низшими спиртами, протекающей в присутствии катализаторов. В современной практике предпочтение отдают катионитам и цеолитам, проявляющим высокую эффективность в этом процессе.

Центральную роль в реакции этерификации играют карбокатионы – положительно заряженные промежуточные соединения, возникающие при протонировании алкена. Устойчивость карбокатионов напрямую связана с их структурой: наибольшей стабильностью характеризуются третичные карбокатионы, обладающие тремя метильными группами, что обуславливается эффектом индукции и гиперконъюгацией. Данные факторы способствуют равномерному распределению положительного заряда, увеличивая реакционную способность третичных карбокатионов по сравнению с первичными и вторичными формами. Напротив, первичные карбокатионы крайне нестабильны и редко участвуют в значительных количествах в этерификации.

Важную роль в ускорении этерификации играют катиониты – полимеры, содержащие кислотные группы. Они бывают двух видов: сильнокислотные и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты, например, содержащие сульфоновую кислоту, демонстрируют большую эффективность за счет повышенного содержания кислотных центров. Они усиливают реакцию, активируя алкены посредством протонирования и создавая карбокатионы, что снижает барьер активации. Активность различных катионитов неодинакова, оказывая существенное влияние на общую эффективность процесса» [41].

«Концентрации алкена и метанола критически важны для правильного течения этерификации. Согласно закону действующих масс, рост концентрации любого из реагентов вызывает смещение равновесия реакции в сторону образования эфира, позволяя увеличить выход целевого продукта. Вместе с тем высокие концентрации могут привести к возникновению побочных реакций, что требует строгого контроля условий проведения реакции.

Температура оказывает значительное воздействие на ход этерификации, влияя как на скорость реакции, так и на равновесие. Повышение температуры ускоряет движение молекул, усиливает частоту столкновений реагентов и, соответственно, ускоряет реакцию. Однако для экзотермических реакций повышение температуры может сместить равновесие назад, в сторону исходных веществ, снизив выход эфира. Следовательно, правильный подбор температуры является ключевым этапом планирования реакции.

Растворитель играет важную роль в успешности этерификации. Полярные растворители способствуют стабилизации ионных форм, облегчая образование карбокатионов. Например, использование полярных растворителей улучшает нуклеофильную атаку спиртом, что позитивно сказывается на выходе эфира. Помимо этого, растворители влияют на растворимость реагентов, обеспечивая их лучшую доступность для реакции. Выбор подходящего растворителя должен учитывать специфические условия реакции и характеристики реагентов.

Обращаем особое внимание на обратимый характер этерификации. Реакция способна идти как вперед, так и в обратном направлении, что может негативно отразиться на итоговом выходе эфира. Для предотвращения обратной реакции рекомендуется удалять воду, образующуюся в процессе, с помощью осушения реакционной смеси или применения молекулярных сит» [41].

«Увеличение эффективности процесса достигается путем тщательной настройки условий, таких как постоянное удаление воды, образующейся в ходе реакции, и поддержание высоких концентраций исходных веществ.

Таким образом, этерификация алкена метанолом в присутствии катионнообменной смолы представляет собой сложный многокомпонентный процесс, зависящий от целого ряда взаимосвязанных факторов. К ним относятся устойчивость образующихся карбокатионов, активность выбранного катионита, концентрации реагентов, температурный режим, выбор подходящего растворителя и обратимый характер реакции. Каждый из этих элементов существенно влияет на успех синтеза эфиров, что одинаково важно, как для экспериментальной работы в лаборатории, так и для крупномасштабного промышленного производства в органической химии. Глубокое понимание данных основополагающих принципов открывает путь к созданию более эффективных и экономически выгодных методик синтеза эфиров, расширяющих перспективы их применения в таких сферах, как фармацевтика, косметическая индустрия и разработка инновационных материалов.» [41].

Метод анализа.

Хроматографический метод – это универсальный физико–химический способ разделения сложных смесей на компоненты, основанный на различной способности веществ взаимодействовать с подвижной и неподвижной фазами. Подвижная фаза может быть представлена газом или жидкостью, которая протекает через колонку, в то время как неподвижная фаза – это либо твердый сорбент, либо жидкая пленка на твердом носителе.

Существует две основные модификации колоночной хроматографии: первая – с сорбентом, где колонка заполняется твердым сорбентом, и компоненты смеси взаимодействуют с ним через адсорбцию или распределение; вторая – капиллярная хроматография, использующая тонкие капиллярные трубки с нанесенной неподвижной фазой, что обеспечивает более эффективное разделение за счет большей площади контакта фаз.

Механизм разделения включает диффузию компонентов из потока подвижной фазы к поверхности неподвижной фазы, их взаимодействие с неподвижной фазой (сорбция, растворение) и десорбцию, с последующим переносом компонентов потоком подвижной фазы. Эффективность разделения зависит от различий во взаимодействиях компонентов с фазами, равномерности слоя неподвижной фазы, скорости массообмена и длительности контакта с неподвижной фазой.

Хроматографический метод находит широкое применение в качественном и количественном анализе смесей, контроле чистоты веществ, мониторинге технологических процессов, определении структуры соединений и очистке веществ. Для регистрации результатов используются различные детекторы, такие как термокондуктометрические, пламенно-ионизационные, фотометрические, масс-спектрометрические и рефрактометрические.

Преимущества хроматографии заключаются в высокой чувствительности, точности и воспроизводимости результатов, а также в возможности автоматизации всего процесса анализа – от ввода пробы до обработки результатов. Это делает хроматографию незаменимым инструментом как в научных исследованиях, так и в промышленном контроле качества.

Механизм реакции.

«Синтез эфиров через спирты является инструментом, используемым для создания различных продуктов. В некоторых методах процесс включает добавление молекулы спирта, которая содержит сульфатную группу, к молекуле алкена. На сегодняшний день было разработано несколько различных методов для синтеза эфиров через спирты» [11,19].

Механизмы реакции для синтеза эфиров через спирты различаются в зависимости от используемого метода.

1) Механизм реакции Уильямсона.

«Синтез Уильямсона происходит по SN_2 , в котором алкоксид металла галогенид-ион из метилгалогенида» [28]. «Алкоксид-ион получается реакцией спирта с сильным основанием, таким как гидрид натрия. Для метил- или первичных галогенидов выходы синтеза Уильямсона самые высокие, поскольку реакция происходит через замещение SN_2 с галогенид-ионом, действующим как уходящая группа. Поскольку они участвуют в конфликтной реакции элиминирования с алкоксидом, вторичные метилгалогениды имеют более низкий выход. Третичные метилгалогениды участвуют в процессах элиминирования, а не в реакциях SN_2 , поэтому их нельзя использовать в синтезе Уильямсона.

Оптимальными реагентами для использования являются первичный метилгалогенид и третичный алкоксид-ион для создания несимметричного эфира с первичной и третичной метильной группой» [18].

«Например, трет-бутоксид натрия и метилйод могут объединяться с образованием метил-трет-бутилового эфира, а метоксид натрия и 2-йод-2-метилпропан не могут (рис. 1).

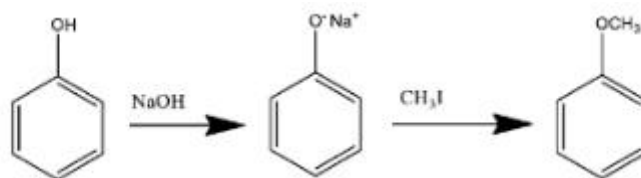


Рисунок 1 – Синтез эфиров Уильямса

2) Механизм бимолекулярной реакции дегидратации.

Механизм реакции бимолекулярной дегидратации В реакции бимолекулярной дегидратации две молекулы могут терять воду, чтобы образовать эфирную кислоту. Однако в действительности мономолекулярная дегидратация, которая дает алкен, конкурирует с бимолекулярной дегидратацией, которая дает эфир» [9].

«Только с простыми первичными метильными группами, такими как в диметилловым и диэтиловым эфире, бимолекулярная дегидратация дает

полезные выходы эфиров. Диэтиловый эфир производится в коммерческих целях путем дегидратации» [9].

3) Синтез метил-арилловых эфиров без переходных металлов.

«Метиларилловые эфиры обеспечивают устойчивый доступ к промышленно значимым химикатам. Объединяя несимметричные соли диарилиодония, которые легко собираются, с первичными, вторичными, третичными, аллильными и бензиловыми алифатическими спиртами, было создано большое разнообразие метил-арилловых эфиров» [14]. «Эта методика жизнеспособна и привлекательна с практической точки зрения благодаря доступному, широко применимому и извлекаемому вспомогательному веществу» [10].

«Формальный синтез пиоглиптона предоставляет дополнительные доказательства полезности метода в синтетической химии (рис. 2).

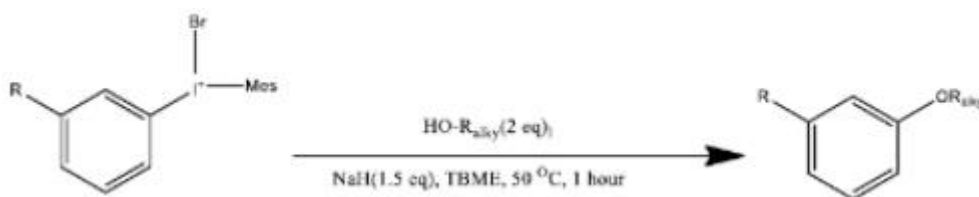


Рисунок 2 – Синтез эфира не содержащего переходного металла

4) Синтез эфира с использованием алкоксимеркурации.

Продукт алкоксимеркурации получается, когда алкен реагирует со спиртом в присутствии трифторацетата ртути (II) соли $[(CF_3CO_2)_2Hg]$ » [2].

«Продукт эфира получается после демеркурации с использованием боргидрида натрия ($NaBH_4$). В целом, эта реакция позволяет добавлять спирт через процесс Марковникова к алкену для получения эфира» [6]. «Имейте в виду, что растворитель является спирт активным, и что трифторацетат ртути (II) соль предпочтительнее, чем ртутный ацетат (трифторацетат анион является более плохим нуклеофилом, чем ацетат). Большинство хорошо работают для этой реакции. Подобно оксимеркурации, алкоксимеркурация работает через электрофильное присоединение ртутных видов к алкену» [30].

«По реакции SN_2 спиртовой нуклеофил атакует более замещенный углерод. Наконец, демеркурирование эфирного продукта осуществляется боргидридом ($NaBH_4$)» [30].

Преимущества и недостатки методов.

«Каждый метод синтеза эфиров через спирты обладает собственными преимуществами и недостатками. Метод Уильяма является простым и эффективным, обеспечивая высокое качество и выход эфиров, однако его сфера применения ограничена синтезом только симметричных эфиров. В свою очередь, реакция бимолекулярной дегидратации сложнее в исполнении, но дает лучшие показатели выхода продукта.

Альтернативные методы, такие как синтез метилариловых эфиров без использования переходных металлов, синтез эфиров по Уильсону с протонированием ионной жидкостью при комнатной температуре, синтез диариловых эфиров с помощью микроволнового излучения без катализатора, синтез эфиров с медью (II) из алифатических спиртов и солей органотрифторбората калия, а также синтез эфиров в мицеллярных условиях без растворителя, считаются более сложными по сравнению с традиционным методом Уильсона и реакцией бимолекулярной дегидратации» [13,18].

Вместе с тем, данные альтернативные методы имеют значительные плюсы: они позволяют синтезировать широкий ассортимент эфиров и зачастую оказываются эффективнее стандартных подходов, давая больший выход целевых продуктов» [12].

Последние разработки.

«Последние разработки в области синтеза эфиров через спирты сосредоточились на использовании зеленых растворителей и повлияли на новые каталитические системы» [14]. «Зеленые растворители, такие как ионные жидкости [15], могут быть использованы для снижения воздействия реакции на окружающую среду» [22]. «Новые каталитические системы, такие как комплексы палладия, могут быть использованы для повышения эффективности реакции и снижения количества требуемой энергии» [11].

«В последние годы исследования в области синтеза эфиров через спирты сосредоточились на внедрении экологически чистых растворителей и создании новых каталитических систем. Одним из примеров таких «зеленых» растворителей выступают ионные жидкости, которые помогают минимизировать отрицательное воздействие реакций на окружающую среду» [14, 15, 22]. «Разработаны и новые каталитические системы, например, комплексы палладия, которые повышают эффективность реакций и снижают энергопотребление» [11].

«Кроме того, значительный прогресс достигнут в использовании микроволнового синтеза эфиров, что позволило сократить продолжительность реакции и повысить выход продукта» [7]. «Еще одним инновационным направлением стало применение сверхкритических жидкостей, которые продемонстрировали потенциал для дальнейшего роста выхода эфиров» [21].

Синтез эфиров через спирты активно применяется в различных секторах промышленности, включая производство лекарств, удобрений, синтетических ароматизаторов и отдушек. Также он широко используется для синтеза полимеров, красителей и специализированных химических соединений [20-21]. В зависимости от производственных потребностей выбираются подходящие методы, такие как традиционный синтез эфиров и бимолекулярная дегидратация, оптимально подходящие для крупномасштабного производства» [17].

1.2 Патентный поиск

Таблица 1 – Патентный поиск

№ патента	Название	Автор	Формула изобретения
RU2751518C1	Реакционно–ректификационная система для получения эфиров и способ ее применения	Литвиненко Н.В Девятков С.Ю Кармановский А.А Супрунов М.А Шалупкин Д.Н	«1. Реакционно–ректификационная система для осуществления химической реакции дегидратации спиртов или этерификации олефинов спиртами с получением простых эфиров, состоящая из реакционно–ректификационной колонны, включающей: 2. Реакционно–ректификационная система по п. 1, в которой разделительная стенка является частью реакционной зоны таким образом, что точка поступления исходных веществ внутрь этой реакционной зоны располагается только с одной стороны этой разделительной стенки. 3. Реакционно–ректификационная система по п. 1, в которой разделительная стенка является частью контактного канала таким образом, что жидкость из выше расположенной ректификационной зоны по контактному каналу поступает в ниже расположенную ректификационную зону на тарелку, отличную от первой по счету сверху. 4. Реакционно–ректификационная система по п. 1, в которой контактный канал снабжен в нижней части гидрозатвором для предотвращения поступления парового потока из нижней ректификационной зоны в верхнюю ректификационную зону. 5. Реакционно–ректификационная система по п. 1, в которой под реакционной зоной располагается конденсатор, представляющий собой теплообменный аппарат, таким образом, что восходящий паровой поток, проходя через конденсатор, частично конденсируется, при этом жидкая сконденсированная часть потока движется вниз в качестве потока–орошения, и паровая несконденсированная часть потока поступает внутрь реакционной зоны» [37].

Продолжение таблицы 1

№ патента	Название	Автор	Формула изобретения
RU2664645C1	Способ получения простых эфиров	М.Е.Федосова А.Е.Федосов А.И.Ш ишкин.	«Способ получения простых эфиров, отличающийся тем, что межмолекулярную дегидратацию вторичных спиртов проводят в присутствии катализатора – широкопористого цеолита с соотношением при производстве которого золь–гель методом в качестве структурообразующего компонента применяется триметиллауриламмонийбромид, с нанесенным методом пропитки сульфатированным оксидом циркония, при температуре 110–230 °С, избыточном давлении 10–70 кПа, в процессе синтеза проводится непрерывная отгонка образующихся олефинов и воды, реакционную массу после стадии синтеза подвергают ректификации для выделения целевого продукта» [35].
RU2722163C1	Способ получения простых эфиров Гемдихлор–циклопропил–алканолов	С.С.Злотский С.А.Красько Г.З.Раскильдина Н.Н.Михайлова А.В. Байбуртли	«1. Способ получения простых эфиров гемдихлорциклопропил–алканолов взаимодействием гем–дихлорциклопропилалканолов с галогенметилами при температуре 150 °С в течение 4 часов в присутствии катализатора цеолита <i>H – Beta</i> . 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию спирта с галогенметилом проводят при следующем соотношении компонентов, мас. %: гемдихлор–циклопропилалканол 72; галогенметил 11; <i>H – Beta</i> 17» [36].
RU2771814C1	Селективные димеризация и этерификация изобутилена путем каталитической перегонки.	Б. Роузетт Л. Ромен.	«Способ селективных димеризации и этерификации изоолефинов, включающий: подачу потока смешанных соединений, содержащего изоолефины, и потока оксигенатов в первый реактор с неподвижным слоем катализатора, содержащий первый катализатор, получение отходящего продукта первого реактора, содержащего димеры изоолефина, непрореагировавшие соединения и непрореагировавшие оксигенаты; подачу отходящего продукта первого реактора непосредственно во второй реактор с неподвижным слоем катализатора, содержащий второй катализатор, получение отходящего продукта второго реактора, содержащего димеры изоолефина, непрореагировавшие соединения и непрореагировавшие оксигенаты» [38];

Продолжение таблицы 1

№ патента	Название	Автор	Формула изобретения
RU2771814C1	Селективные димеризация и этерификация изобутилена путем каталитической перегонки.	Б. Роузетт Л. Ромен.	«подачу отходящего продукта второго реактора в систему реактора каталитической перегонки, содержащую третий катализатор; одновременно в системе реактора каталитической перегонки: проведение реакции непрореагировавших соединений в присутствии третьего катализатора с получением дополнительных димеров изоолефина и/или простых эфиров; и отделение димеров изоолефинов от непрореагировавших оксигенатов и непрореагировавших соединений, производство потока кубовых продуктов, содержащего димеры изо-олефинов, любые произведенные тримеры изоолефинов и тяжелые оксигенаты, и потока головных продуктов, содержащего непрореагировавшие легкие оксигенаты и соединения; подачу потока кубового продукта в первую фракционирующую колонну и производство второго потока головных продуктов, содержащего оксигенаты, и второго потока кубовых продуктов, содержащего димеры изоолефинов и любые тримеры изоолефинов» [38].

Вывод: в результате проведённого патентного поиска установлено, что ключевые тенденции в области получения *C–C*–метиловых и простых эфиров сосредоточены на оптимизации методов дегидратации спиртов и этерификации алкенов. Основное внимание уделяется использованию катионитных катализаторов с абсорбционной водой, что способствует повышению эффективности и селективности реакций. Также наблюдается внедрение инновационных конструктивных решений, таких как реакционно–ректификационные системы с разделительными стенками и гидрозатворами, которые улучшают разделение и конденсацию продуктов. В целом, современные исследования направлены на интеграцию процессов реакции и разделения, что позволяет повысить производительность и экономическую эффективность технологий.

1.3 Катализаторы, катиониты и цеолиты процесса этерификации

1.3.1 Металлокомплексные катализаторы

«Одними из активных катализаторов синтеза простых эфиров являются комплексы рения: $ReBr(CO)_5$, $Re(CO)_5Cl$, $CpRe(CO)_3$, и $Re_2(CO)_{10}$. В частности, указанные комплексы катализируют межмолекулярную дегидратацию бензиловых спиртов с алифатическими с образованием бензилметиловых эфиров. Реакция в присутствии $ReBr(CO)_5$, лучше всего проходит при повышенной температуре (160 °C) и завершается через 12 ч. Синтез симметричных диметиловых эфиров в аналогичных условиях проходит с трудом. Так, выход диоктилового эфира в присутствии $ReBr(CO)_5$, составил всего 8 %» [15].

«Не уступает по активности комплексу $ReBr(CO)_5$, триоксид метилрения ($MeReO_3$), который в отличие от $ReBr(CO)_5$, катализирует образование как симметричных, так и несимметричных эфиров из бензиловых и алифатических спиртов» [27].

«Триоксид метилрения $MeReO_3$, а также $PdCl_2(CH_3CN)_2$, $PdCl_2$, $NbCl_5$, эффективно катализируют с образование несимметричных эфиров по реакции дифенилметанола и его производных с алифатическими спиртами ($EtOH, PrOH, BuOH, AmOH, CH_2 = CHCH_2OH$) или вторичными бензиловыми спиртами с высокими выходами» [15,40].

«Металлоорганические катализаторы представляют собой уникальные соединения, содержащие металлические центры, связанные с органическими лигандами. Они играют ключевую роль в органической химии, особенно в синтетических процессах, таких как этерификация, метилирование и гидрирование. Чаще всего используются металлы переходной группы, такие как платина, палладий и никель, благодаря их высокой каталитической активности» [3–5, 8].

«Различают два ключевых типа металлоорганических катализаторов: гомогенные, функционирующие совместно с реагентами в единой фазе (чаще

всего в растворе), и гетерогенные, существующие в виде твёрдых частиц отдельной фазы. Гомогенные катализаторы, такие как палладиевые комплексы, активно задействованы в реакциях кросс-сочетания, тогда как гетерогенные катализаторы, например, металлы на подложке из оксидов или углерода, традиционно используются в процессах гидрирования.

Использование металлоорганических катализаторов облегчает протекание реакций, снижая энергию активации, что позволяет достигать результата при более щадящих условиях — низких температурах и давлениях. Одновременно они повышают избирательность процессов, обеспечивая максимальное образование нужных продуктов с минимальным количеством побочных реакций. Эффективность катализатора сильно зависит от подбора лиганда и его структуры, что даёт возможность целенаправленно контролировать направление реакции и минимизировать нежелательные побочные продукты.

Сегодня наука уделяет огромное внимание поиску новых поколений катализаторов, демонстрирующих высокую активность и безопасность для окружающей среды. Ведётся активная работа по созданию комбинированных металлосодержащих катализаторов, способных сочетать в себе функции металлических и кислотных компонентов, что обещает существенно повысить селективность и производительность реакций. Особое внимание уделяется экологии: учёные стремятся разработать катализаторы, сводящие к минимуму использование вредных реагентов и сокращение побочных продуктов.

Классические представители металлоорганических катализаторов — палладий, играющий ведущую роль в реакциях кросс-сочетания и гидрирования, никель, участвующий в процессах метилирования и гидрирования, а также родий, который успешно проявляет себя в реакциях гидрирования и специфических синтетических операциях. Эти катализаторы продолжают оставаться ключевыми инструментами в арсенале химика-

органика, помогая развивать новые стратегии синтеза и улучшать технологические процессы.» [23-25, 27,29, 31-33].

1.3.2 Цеолиты

«Цеолиты – это уникальные природные или искусственные алюмосиликатные минералы с сетчатой микропористой структурой, получившие широкое распространение в качестве катализаторов в разнообразных химических преобразованиях, включая этерификацию. Их уникальные физические и химические свойства делают их идеальными для этих процессов.

Микроскопические поры цеолитов позволяют молекулам реагентов проникать внутрь структуры минерала, обеспечивая отличную селективность и быстрое протекание реакций. Кроме того, цеолиты можно модифицировать, заменяя катионы в их составе, что позволяет изменять кислотные свойства и адаптировать минерал под конкретные нужды той или иной реакции. Такая модификация позволяет эффективно активировать карбоксилаты и алкены, что ведёт к образованию эфиров.

Изменение катионов, например, замена натрия на протон или другие катионы, позволяет существенно улучшить каталитические характеристики минералов. Пористая структура цеолитов гарантирует максимальную селективность реакций, что минимизирует появление побочных продуктов.

Ещё одно достоинство цеолитов – их выдающаяся стойкость к воздействию температуры и химических реагентов, что позволяет повторно использовать их длительное время без ощутимой потери активности. Дополнительным преимуществом является простота их отделения от реакционной смеси, что значительно облегчает очистку и снижает расходы на переработку.

Активно применяясь в нефтеперерабатывающей индустрии и производстве тонких химических веществ, цеолиты показали отличные результаты в синтезе эфиров. Их способность функционировать в сухих средах позволяет ограничить образование нежелательных побочных

продуктов, таких как вода. Благодаря новым модификациям, включающим различные гетероатомы (например, фосфор или титан), создаются усовершенствованные катализаторы с высокими показателями эффективности и надежности для специфических реакций этерификации.» [21, 24-25].

«Таким образом, цеолиты являются мощными катализаторами для процессов этерификации благодаря своей уникальной структуре, высокой кислотной активности и возможности модификации.

Их применение в промышленности способствует повышению эффективности и селективности синтетических процессов, что делает их незаменимыми в современной химической технологии» [21, 24-25].

1.3.3 Ионообменные катализаторы

Ионообменные катализаторы – важная категория материалов, используемых в различных химических реакциях благодаря своей способности обменивать ионы и проявлять каталитическую активность. Они обычно представлены в виде ионообменных смол или композитов, содержащих активные ионы, способные вступать во взаимодействие с реагентами и способствовать химическим превращениям.

Особый интерес представляют катализаторы серии КУ, среди которых выделяются КУ-2-23-ФПП и КУ – 2 · 8 в форме H^+ . Эти катализаторы известны своими уникальными свойствами и широким спектром применения.

«Например, КУ-2-23-ФПП – это сильноокислая макропористая смола, изготовленная на основе сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола, сформованного на пропилене. Благодаря макропористой структуре, этот катализатор обладает обширной поверхностью для взаимодействия с реагентами, что значительно повышает его эффективность.

Сульфогруппы придают смоле выраженные кислотные свойства, необходимые для проведения реакций в кислой среде» [39].

«Основными особенностями катализатора КУ-2-23-ФПП являются его макропористая структура, которая создаёт значительную активную поверхность для эффективного взаимодействия с реагентами, повышая тем самым каталитическую активность. Свой сильноокислый характер катализатор приобретает благодаря наличию сульфогрупп, что делает его идеальным для проведения реакций в кислой среде. Универсальность применения КУ-2-23-ФПП проявляется в его широкой востребованности в различных сегментах химической промышленности, включая производство разнообразных химических соединений, а также процессы очистки и разделения компонентов» [39].

«Что касается КУ – 2 · 8 в форме H^+ , то это также сильный представитель ионообменных катализаторов, известный своей многофункциональностью. Применяется в широком спектре областей, таких как водоподготовка, очистка сточных вод и в качестве катализатора для различных химических реакций. Основой КУ – 2 · 8 в форме H^+ является высокомолекулярное полимерное соединение – сополимер стирола и дивинилбензола, имеющий трёхмерную гелиевую и макропористую структуру. Присутствие функциональных кислотных групп позволяет катализатору эффективно участвовать в реакциях катионного обмена, что обеспечивает высокую эффективность в различных химических процессах».

В процессе каталитических реакций катионит КУ – 2 · 8 в форме H^+ действует не только как ускоритель реакции, но и как средство для удаления образующейся воды, что способствует смещению равновесия в сторону образования эфиров. Это свойство особенно важно в реакциях, где присутствие воды может отрицательно влиять на выход целевого продукта.

Помимо этого, он показывает высокую устойчивость к изменениям внешних условий, таких как колебания температуры и давления, что делает его универсальным катализатором, пригодным для использования в различных ситуациях» [26].

«Многokратность использования этого катализатора также является значительным плюсом, поскольку позволяет экономить на производственных издержках, делая его привлекательным вариантом для химической промышленности.

Эфиры, синтезированные с помощью катионита КУ – 2 · 8 в форме H^+ , нашли своё применение в различных отраслях, таких как производство растворителей, ароматизаторов и промежуточных продуктов для органического синтеза. Всё это подчёркивает важность КУ – 2 · 8 в форме H^+ как инструмента для совершенствования химических процессов и повышения качества выпускаемой продукции».

Дальнейшие исследования и разработки направлены на усовершенствование характеристик этих катализаторов и расширение спектра их применения, что открывает большие перспективы для их использования в химической промышленности и смежных областях» [26].

Таблица с характеристиками катализаторов представлена в Приложении А.

Вывод: металлоорганические катализаторы, такие как палладий и платина, также могут быть эффективными, но их высокая стоимость и потенциальная нестабильность в некоторых реакциях могут стать ограничивающим фактором. Цеолиты, хотя и имеют высокую удельную поверхность ($400 \text{ м}^2/\text{г}$) и хорошую устойчивость, могут проявлять меньшую активность по сравнению с ионообменными катализаторами.

Таким образом, для процесса этерификации наиболее предпочтительными являются катализаторы КУ-2-23-ФПП и КУ-2 · 8 в H^+ форме, с явным преимуществом у последнего благодаря его высокой удельной поверхности и активности.

II. Экспериментальная часть

2 Кинетические исследования этерификации алкена метанолом на КУ-2-23-ФПП

2.1 Методика проведения этерификации алкена метанолом

Цель экспериментов – проведение кинетических исследований реакции этерификации 2-этилбутен-1 метанолом в зависимости от разной загрузки катализатора.

В 1 серии опытов использовали общепринятую методику этерификации [34].

Реактивы:

1. Спирт (метанол);
2. Катализатор КУ-2-23-ФПП, предварительно высушенный в течение 6 ч при 110–120 °С;
3. Фракция α -олефинов ($t_{\text{кип}} = 64$ °С), содержащая не менее 90 % 2-этилбутена-1.

Краткое описание выполняемой работы.

Подготовка катализатора:

Расчетное количество предварительно высушенного катализатора, загружается в реактор (трехгорлая круглодонная колба) и заливается расчетным количеством спирта за 12 часов до начала эксперимента.

Для исследования кинетики приведенной реакции применяют периодический реактор, изображенный на рисунке 3.

Трехгорлая колба – реактор с термометром, обратным холодильником и пробоотборным устройством (канюля, пропущенная через пробку, с присоединенным к ней инсулиновым шприцем); колба установлена на магнитной мешалке с обогревом.



Рисунок 3 – Лабораторная установка для исследования кинетики реакции синтеза простых эфиров

Ход работы.

Через 12 часов реактор установили на магнитной мешалке, присоединили к обратному холодильнику, установили термометр, пробоотборное устройство и включили нагрев. Нагрев вели до достижения температуры кипения 2-этилбутена-1. Интенсивность нагрева регулировали таким образом, чтобы из обратного холодильника в реактор возвращалось 3–5 капель в секунду. При достижении температуры кипения (в случае метанола это 65 °С соответственно) ввели медицинским шприцом расчетное количество 2-этилбутена-1. Включили перемешивание. Через 1 минуту отобрали первую пробу – это момент начала реакции, который отметили по секундомеру. В зависимости от применяемого катализатора устанавливают скорость перемешивания. Далее отбор проб в количестве 0,1–0,2 мл происходил через 15–20 минут в пробирки Eppendorf.

По истечении установленного времени (2–3 часа) проведения реакции, в течение которого должна быть достигнута степень превращения 2-этилбутена-1 не менее 50 %, выключили перемешивание и обогрели колбу. В течение всего эксперимента внешнее отверстие канюли (длинной иглы) должно быть закрыто шприцем; канюля открывается лишь на короткий

период (несколько секунд) для перенесения проб из шприца в пробирки. Данные загрузки реагентов внесли в таблицу 2.

Условия анализа: анализ проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой.

Таблица 2 – Загрузка реагентов

Загрузка катализатора на 6 г					
Вещество	Молекулярная масса	Плотность, ρ, г/мл	Количество молей (расч.)	Масса, г	Объем, мл
2-этилбутен-1	84	0,689	0,1	8,4	12
Метанол	32	0,792	3,0	93,03	117
КУ-2-23-ФПП	–	–	–	6,07	–
Загрузка катализатора на 9 г					
Вещество	Молекулярная масса	Плотность, ρ, г/мл	Количество молей (расч.)	Масса, г	Объем, мл
2-этилбутен-1	84	0,689	0,1	8,26	12
Метанол	32	0,792	3,0	94,3	120
КУ-2-23-ФПП	–	–	–	9,07	–
Загрузка катализатора на 12 г					
Вещество	Молекулярная масса	Плотность, ρ, г/мл	Количество молей (расч.)	Масса, г	Объем, мл
2-этилбутен-1	84	0,6890	0,1	8,24	12
Метанол	32,04	0,7920	3,0	94,3	120
КУ-2-23-ФПП	–	–	–	12,07	–

2.2 Результаты исследования этерификации алкена метанолом на КУ-2-23-ФПП

В процессе взаимодействия 2-этилбутен-1 с метанолом образуется 3-метокси-3-метилпентан (метил-*трет*-гексиловый эфир (1)).

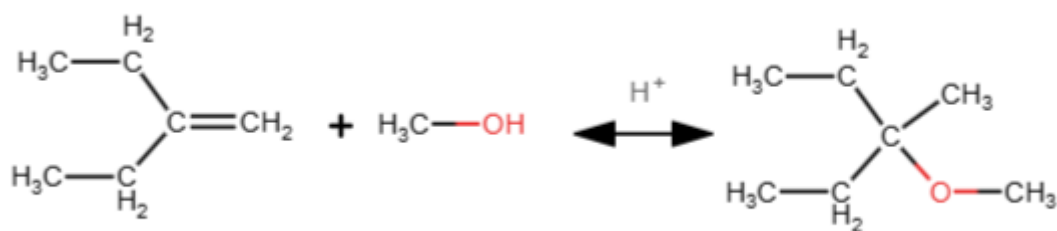


Рисунок 4 – Реакция получения 3-метокси-3-метилпентана (метил-*трет*-гексиловый эфир (1))

Условия анализа: анализ проводился на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой длиной 50 мм, внутренним диаметром 0.2 мм и толщиной пленки неподвижной фазы (Carbowax 20М или ПЭГ-20М) 0.2 мкм. Газ-носитель – гелий (расход 3 мл/мин); температуры: инжектора и детектора по 150 °С, колонки 100 °С. Объем вводимой пробы 0.2 мкл. Времена удерживания, полученного метокси-2-этилбутана в этих условиях составляет 4,7-5,15 мин.

Количественную интерпретацию хроматограмм проводили методом внутренней нормализации площадей пиков с помощью программного обеспечения NetChrom.

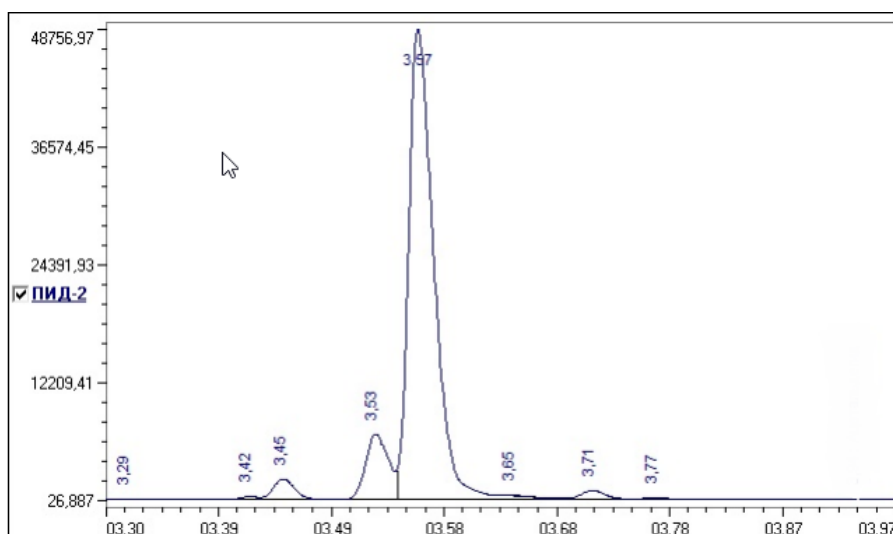


Рисунок 5 – Хроматограмма чистого 2-этилбутена-1

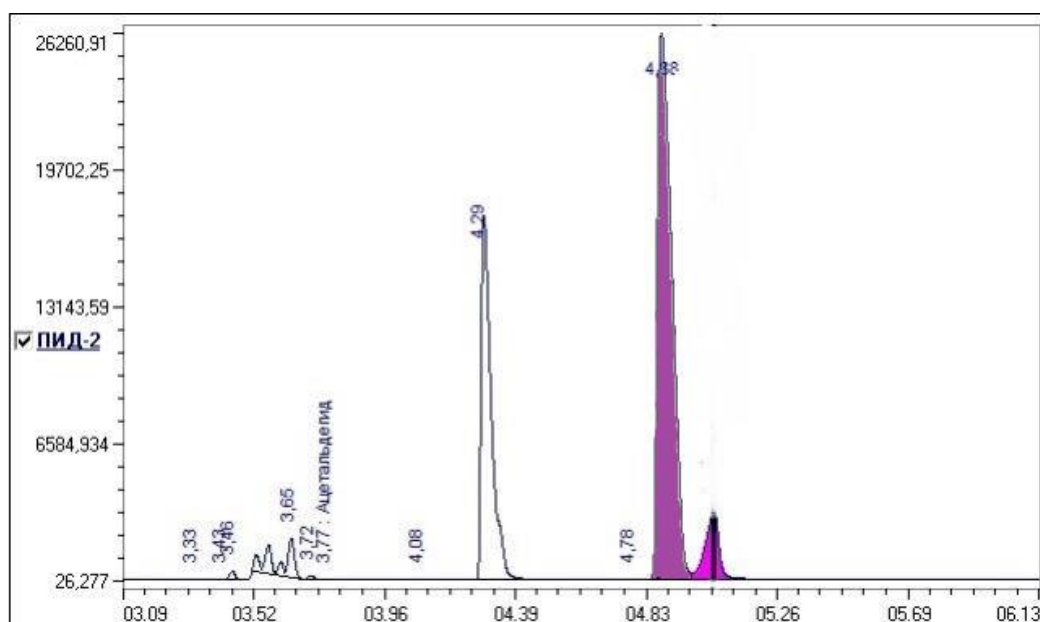


Рисунок 6 – Хроматограмма пробы 3-метокси-3-метилпентана

Выделенная область пик полученного эфира. Данные полученные в ходе экспериментов представлены в таблице 6.

Таблица 3 – Результаты первого эксперимента

№	Время, мин /температура в момент отбора, °С	Содержание в реакционной смеси, %масс.		$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ 2- этилбутен-1	Степень превращения X, %
		2-этилбутен- 1	метил- <i>трет</i> -гексиловый эфир (1)		
0	1/58	13,53	—	0	83,69
1	30/57	12,12	3,59	0,1101	85,39
2	60/58	10,36	4,55	0,2670	87,52
3	75/59	8,80	6,075	0,4302	89,39
4	90/59	7,58	6,33	0,5794	90,87
5	105/59	7,25	7,39	0,6239	91,27
6	120/59	6,20	7,73	0,7804	92,53
7	135/59	4,5	8,04	0,7974	94,58
8	150/59	4,3	8,05	0,8429	94,82
9	165/60	3,9	8,71	0,9404	95,30
10	180/60	3,5	9,38	1,0488	95,78

Представлен график зависимости, кинетических кривых и линейный график.

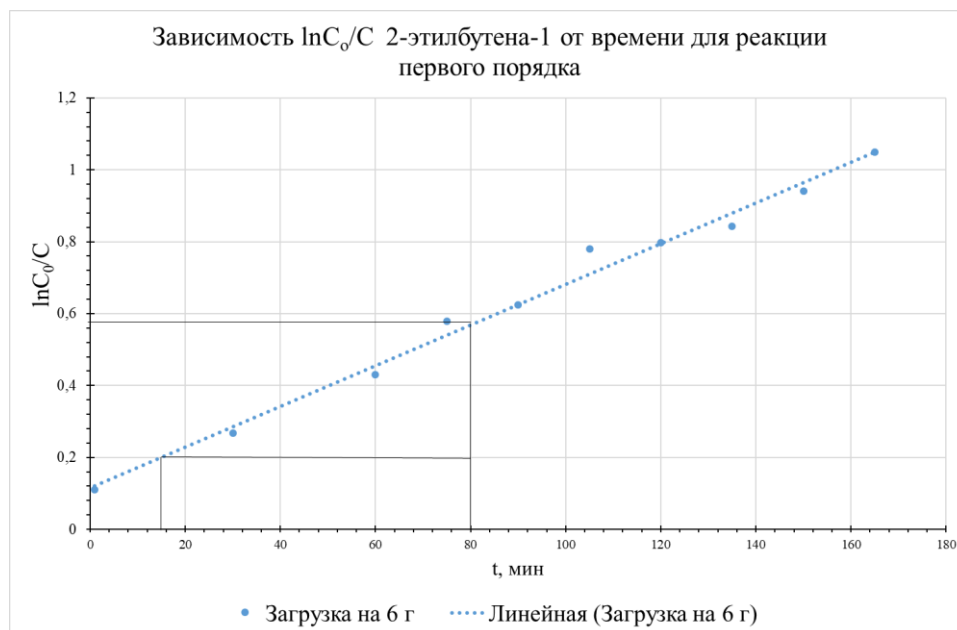


Рисунок 7 – График зависимости $\ln C_0/C$ 2-этилбутена-1 от времени для реакции первого порядка на 6 г катализатора

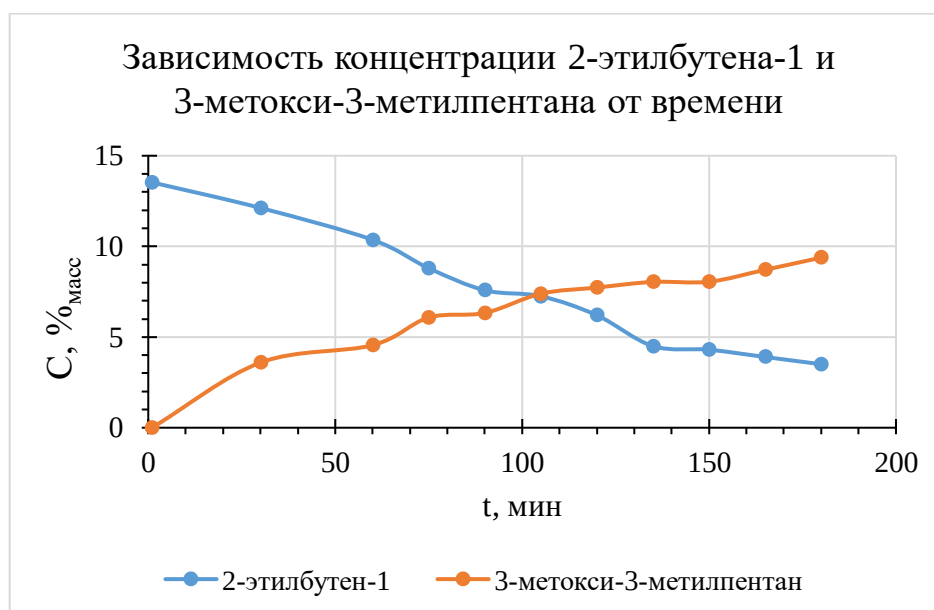


Рисунок 8 – График зависимости концентрации 2-этилбутена-1 и 3-метокси-3-метилпентана от времени на 6 г катализатора

Рассчитана скорость реакции:

$$r = k \cdot C_0^M \text{ алкена} \quad (1)$$

$$r = 0,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot 0,83 \text{ моль/л} = 0,76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

где: k' – является эффективной или кажущейся константой скорости реакции. k' нашли как тангенс угла наклона прямой графика зависимости $\ln(C_0)/C$ алкена от времени (рисунок 7). $k' = 0,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Таблица 4 – Результаты второго эксперимента

№	Время, мин /температура в момент отбора, °С	Содержание в реакционной смеси, % _{масс.}		$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ 2- этилбутен-1	Степень превращения X, %
		2-этилбутен-1	метил- <i>трет</i> -гексильовый эфир (1)		
0	1/58,5	-	0		
1	30/58,5	13,96	2,87	0,3352	82,95
2	45/58,5	12,98	3,93	0,3510	84,15
3	60/59	7	5,25	0,3551	91,45
4	75/59,5	6,8	6,23	0,3841	91,69
5	90/59,5	6,65	6,38	0,4084	91,88
6	105/59	5,3	6,58	0,6334	93,53
7	120/59,5	4,82	7,59	0,7282	94,11
8	135/58,5	4,29	8,2	0,8447	94,76
9	150/60,0	4,09	8,65	0,8924	95,01

Представлен график зависимости, кинетических кривых и линейный график.

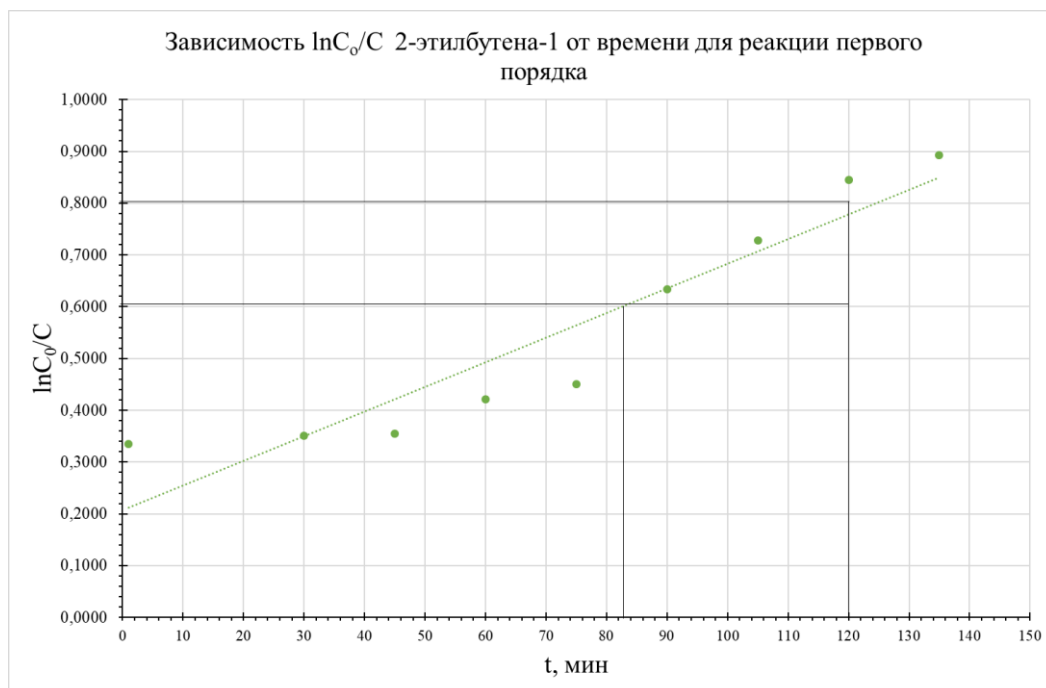


Рисунок 9 – График зависимости $\ln C_0/C$ 2-этилбутена-1 от времени для реакции первого порядка на 9 г катализатора

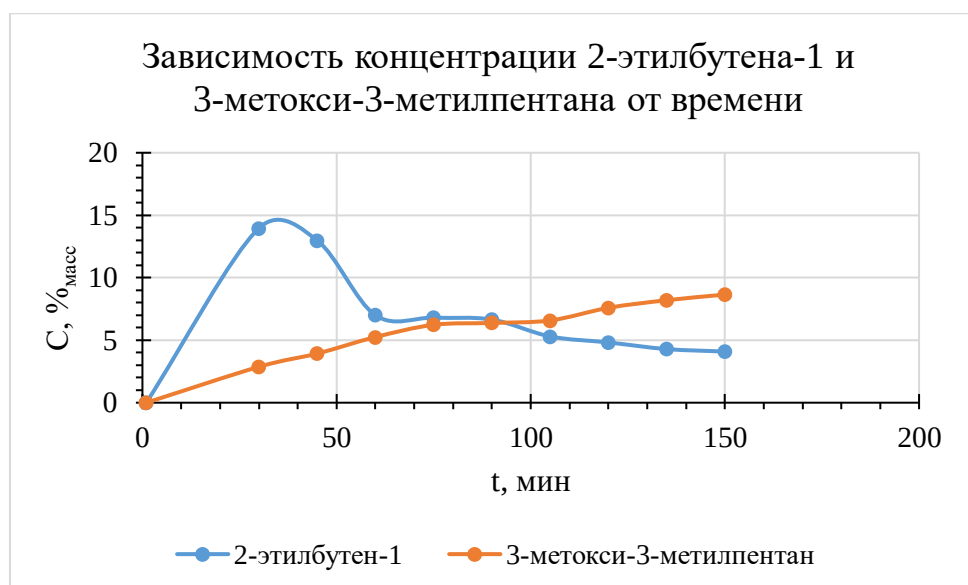


Рисунок 10 – График зависимости концентрации 2-этилбутена-1 и 3-метокси-3-метилпентана от времени на 9 г катализатора

Рассчитана скорость реакции:

$$r = \dot{k} \cdot C_{0 \text{ алкена}}^M \quad (2)$$

$$r = 0,96 \cdot 10^{-4} \cdot 0,816 = 0,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

где: k' – является эффективной или кажущейся константой скорости реакции. k' нашли как тангенс угла наклона прямой графика зависимости $\ln(C_0)/C$ алкена от времени (рисунок 9). $k' = 0,96 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Таблица 5 – Результаты третьего эксперимента

№	Время, мин /температура в момент отбора, °С	Содержание в реакционной смеси мас. %		$\ln \frac{C_0}{C}$ 2- этилбутен-1	Степень превращения X, %
		2- этилбутен- 1	метил- <i>трет</i> - гексильовый эфир (1)		
0	0/57	16,6	–	–	80,24
1	15/57	12,7	–	0,2678	84,88
2	30/58	10,0	–	0,5068	88,09
3	45/59	9,14	2,66	0,5967	89,12
4	60/59	7,42	3,29	0,8052	91,16
5	75/60	5,98	4,30	1,0209	92,88

Продолжение таблицы 5

№	Время, мин /температура в момент отбора, °С	Содержание в реакционной смеси мас. %		$\ln \frac{C_0}{C}$ 2- этилбутен-1	Степень превращения X, %
		2-этилбутен-1	метил- <i>трет</i> - гексильовый эфир (1)		
6	90/61	5,22	5,18	1,1569	93,79
7	105/61	5,0	5,26	1,2000	94,05
8	120/61	4,5	6,25	1,3053	94,64
9	135/61	3,14	6,62	1,6652	96,26

Представлен график зависимости, кинетических кривых и линейный график.

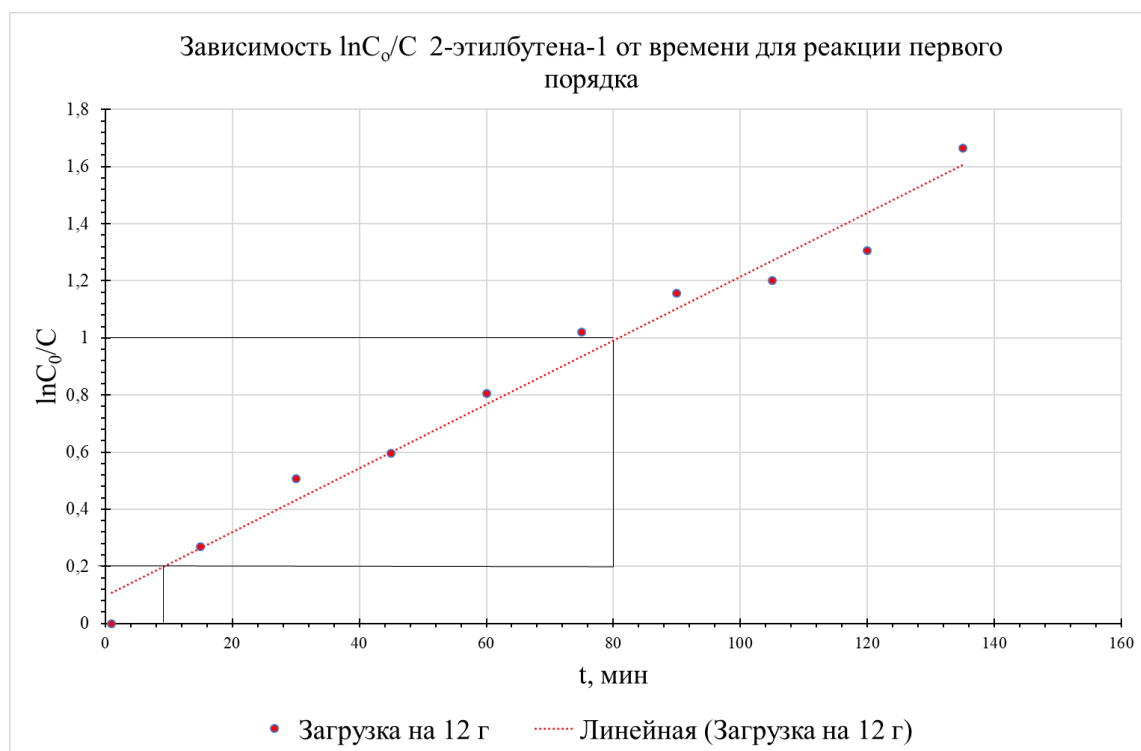


Рисунок 11 – График зависимости $\ln C_0/C$ 2-этилбутена-1 от времени для реакции первого порядка на 12 г катализатора

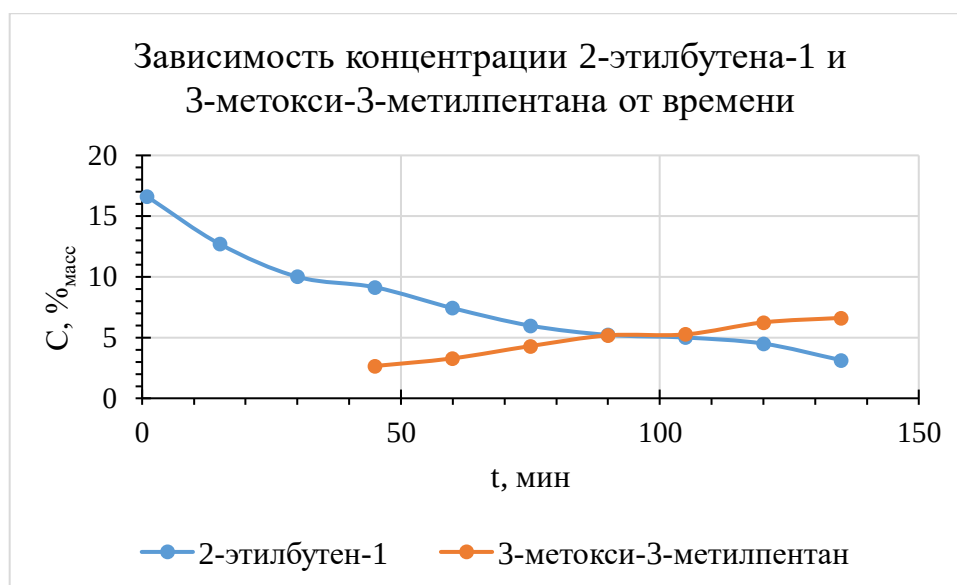


Рисунок 12 – График зависимости концентрации 2-этилбутена-1 и 3-метокси-3-метилпентана от времени на 12 г катализатора

Рассчитана скорость реакции:

$$r = \dot{k} \cdot C_0^M \text{ алкена} \quad (3)$$

$$r = 0,99 \cdot 10^{-4} \cdot 0,817 = 0,81 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

где: k' – является эффективной или кажущейся константой скорости реакции. k' нашли как тангенс угла наклона прямой графика зависимости $\ln(C_0)/C$ алкена от времени (рисунок 11). $k' = 0,99 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Таблица 6 – Результаты эксперимента первой серии опытов

Загрузка КУ-2-23-ФПП	Выход эфира на поданный алкен, %	Скорость реакции, моль/л·с	Константа скорости, с ⁻¹
6 г	69,33	$0,92 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$
9 г	80,56	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \cdot 10^{-4}$
12 г	39,88	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$



Рисунок 13 – Зависимость выхода эфира и константы скорости от загрузки катализатора

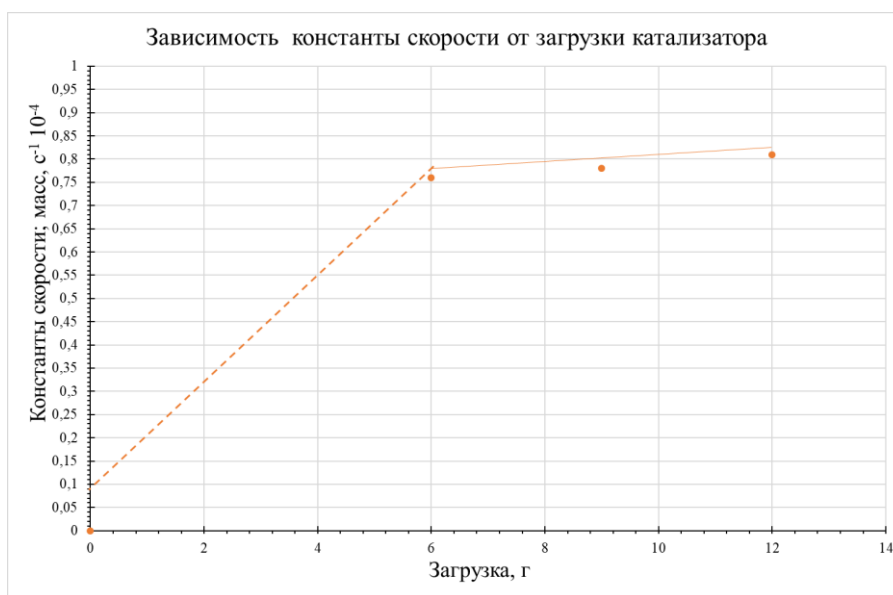


Рисунок 14 – Зависимость выхода эфира от соотношения алкен:катализатора

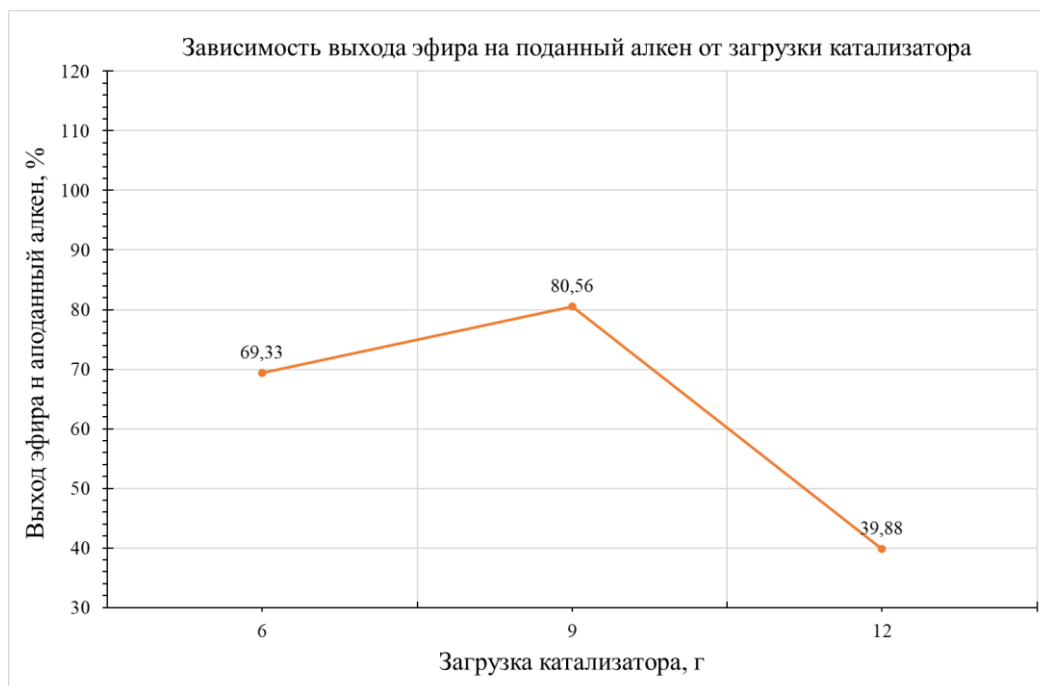


Рисунок 15 – Зависимость выхода эфира на поданный алкен от загрузки катализатора

Вывод: Изучено влияние количества катализатора на скорость реакции. Константа скорости реакции этерификации увеличивается в 1,067 раза. Активность катализатора изменяется незначительно при росте загрузки катализатора. Выход 3-метокси-3-метилпентан, (продукта) в зависимости от загрузки катализатора достигает максимального значения при 6 г, и уменьшается с ростом загрузки до 12 г. Падение активности катализатора связано с дезактивацией его поверхности образующимися олигомерами и смолами.

3 Получение смеси простых эфиров

Цель: изучение активности катализаторов в реакциях этерификации метанола и алкенов, получение смеси простых эфиров.

В качестве алкенов использовали 3-метилпентан и изобутилен.

3.1 Подготовка реагентов

Все реагенты были предварительно очищены дополнительной перегонкой или ректификацией.

В качестве катализаторов использовали катиониты: КУ-2-23-ФПП; КУ-2 · 8 в H⁺ форме Цеолит Амберлист.

Предварительно у всех катализаторов был определен показатель СОЕ (статистическая обменная емкость).

Метод анализа – данные обрабатывались хроматографическим методом анализа.

3.2 Методика получения смеси простых эфиров

Изменена методика эксперимента. Эксперимент проводится в недостатке метанола, но в избытке алкена. Для этого катализатор предварительно насыщается метанолом до постоянного веса.

Во 2 серии опытов использовали 3-метилпентан и изобутилен.

Подготовка катализатора.

В бюкс отобрали небольшое количество катализатора. Поместили катализатор в вакуумный сушильный шкаф, при температуре 105 °С высушили, доведя до постоянного веса. Поместили катализатор в эксикатор, предварительно поместив на дно чашку Петри с метанолом, для насыщения катализатора метанолом.

Установка, предназначенная, для синтеза эфиров из алкенов и метанола в присутствии катализатора, представлена на рис. 16.

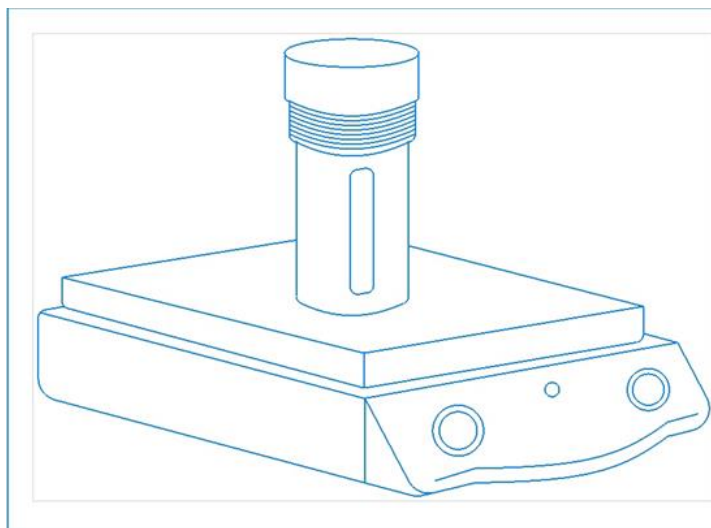


Рисунок 16 – Схема установки
Стекло́нный реактор в герметичной капсуле

Реактивы:

1. Спирт (метанол);
2. Катализаторы: КУ-2-23-ФПП, Цеолит Амберлист, КУ-2·8 в H^+ форме;
3. Фракции α -олефинов: 3-метилепентан с содержанием основного вещества не менее 96,5 %; и α -метилстирол с содержанием основного вещества не менее 98,5 %; изобутилен с содержанием основного вещества не менее 98,5 % и α -метилстирол;
4. Свежеперегнаный стирол с содержанием основного вещества 98 %.

Методика проведения эксперимента 3-метилепентана и α -метилстирола.

Ход работы.

В ректор смешения, представляющий собой пенициллиновый флакон, вставленный в металлический корпус выдерживающий повышенное давление, поместили расчётное количество 3-метилепентана и α -метилстирола, в мольном соотношении 1:1.

Соотношение вели из расчёта объема реактора, на 6 мл. Данные по загрузке представлены в таблице 9. Загрузив реагенты в реактор, включили перемешивание.

Реакцию вели при комнатной температуре $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отбор пробы вели с интервалом в 30 минут. Данные по загрузке внесли в таблицу 9.

Условия анализа: Анализ проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой.

Методика проведения эксперимента изобутилена и α -метилстирола.

Ход работы.

В реактор смешения, представляющий собой пенициллиновый флакон, поместили расчётное количество изобутилена и α -метилстирола, в мольном соотношении 1:1. Соотношение вели из расчёта объема реактора, на 6 мл. Данные по загрузке представлены в таблице 3. Загрузив реагенты в реактор, включили перемешивание. Реакцию вели при комнатной температуре $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отбор пробы вели с интервалом в 30 минут.

Условия анализа: Анализ проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с насадочной колонкой из нержавеющей стали длиной 3 см и диаметром 3000 мм.

Таблица 7 – Данные загрузки компонентов второй серии опытов

3-метилепентан		
Опыт 1		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,030	3,5455
3-метилепентан	0,030	2,5294
Метанол	0,013	0,421
КУ-2-23-ФПП	-	0,250
Опыт 2		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,029	3,5280
3-метилепентан	0,030	2,5221
Метанол	0,018	0,576
Цеолит Амберлист	-	0,254

Продолжение таблицы 7

3-метиленпентан		
Опыт 3		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,030	3,5455
3-метиленпентан	0,030	2,5294
Метанол	0,020	0,640
КУ-2 · 8 в H ⁺ форме	-	0,250
Изобутилен		
Опыт 1		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,019	2,230
Изобутилен	0,018	1,020
Метанол	0,013	0,425
КУ-2-23-ФПП	-	0,262
Опыт 2		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,032	3,749
Изобутилен	0,029	1,656
Метанол	0,018	0,577
Цеолит Амберлист	-	0,255
Опыт 3		
Вещество	Количество, моль	Масса, г
α -метилстирол	0,030	4,525
Изобутилен	0,030	2,054
Метанол	0,020	0,641
КУ-2 · 8 в H ⁺ форме	-	0,250

3.3 Результаты получения смеси простых эфиров

Изменена методика проведения эксперимента.

Опыт 3-метиленпентана и α -метилстирола.

В процессе взаимодействия 3-метиленпентана с метанолом образуется 2-метокси-2-метилпентан (метил-*трет*-гексильовый эфир (2)):

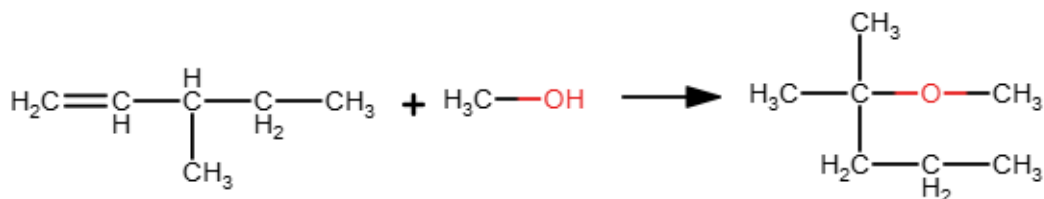


Рисунок 17 – Получение 2-метокси-2-метилпентан (метил-*трет*-гексильового эфира (2))

При взаимодействии α -метилстирола с метанолом образуется метилкумиловый эфир:

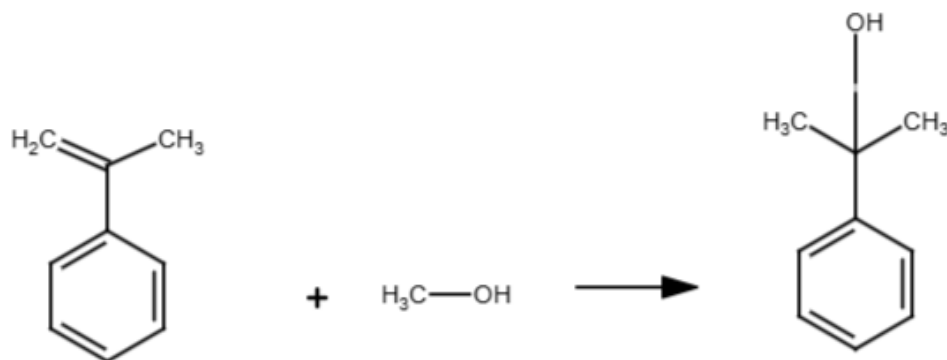


Рисунок 18 – Получение метилкумилового эфира

Условия анализа: Анализ проводили газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой DB-Wax длиной 50 мм, внутренним диаметром 0.2 мм и толщиной пленки неподвижной фазы (Carbowax 20М или ПЭГ-20М) 0.2 мкм. Газ-носитель – гелий (расход 3 мл/мин); температуры: инжектора и детектора по 150 °С, колонки 100 °С, с поднятием температуры колонки на 10 °С каждые 5 минут. Объем вводимой пробы 0.2 мкл.

Времена удерживания метокси-2-метилпентана составляет 5,00-5,40 мин, метилкумилового эфира – 13,50-13,70 мин.

Согласно проведенному эксперименту, на первых минутах опыта образование метокси-2-метилпентана и метилкумилового эфира не происходит (рис 20).

С катализатором КУ-2-23-ФПП (рис. 22) образуется больше метилкумилового эфира, пик 13,53 (59,92 %). Количество образовавшегося 2-метокси-2-метилпентан - 40,08 %, пик 5,20.

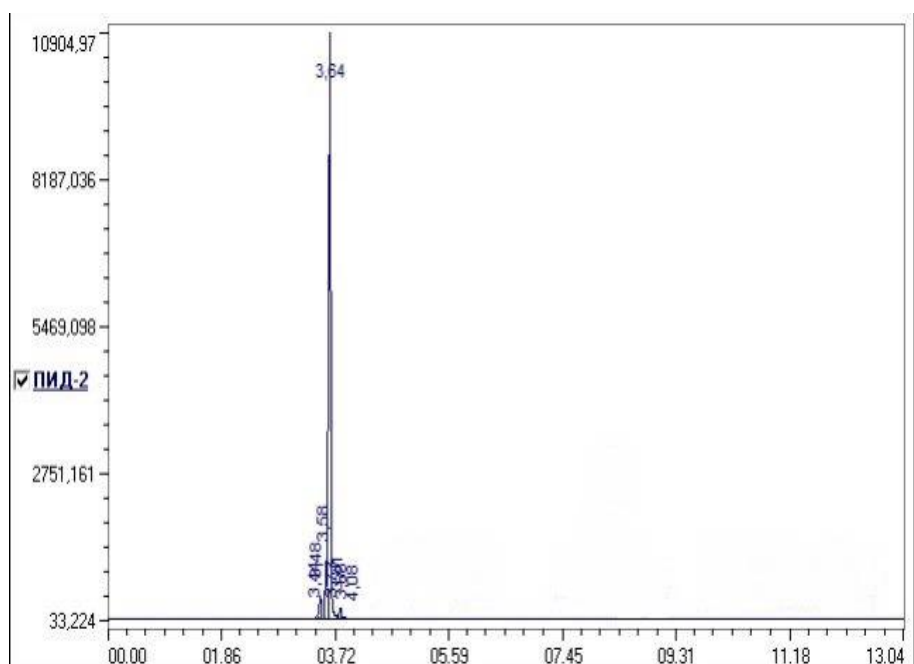


Рисунок 19 – Хроматограмма чистого 3-метилпентана

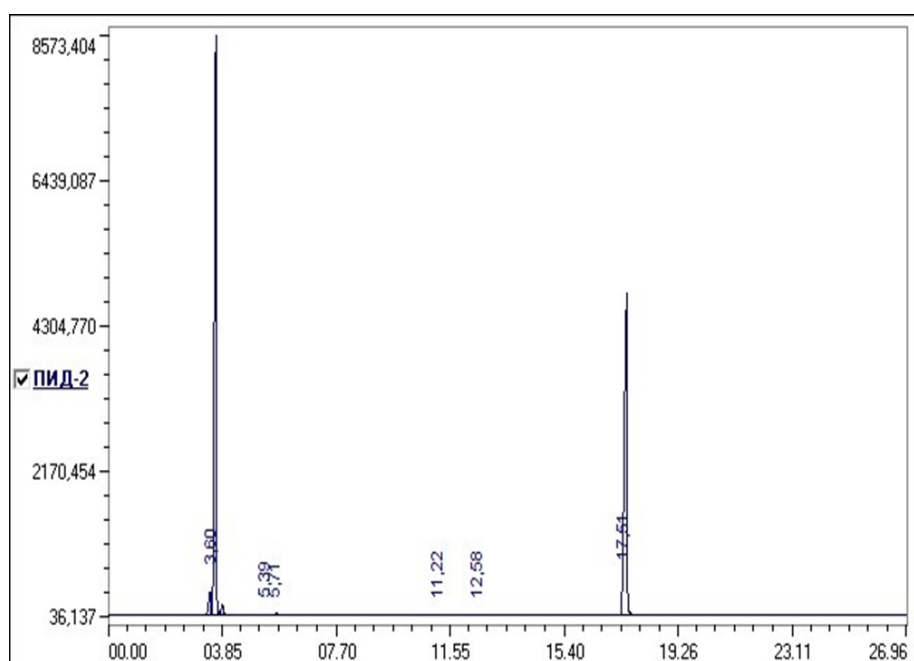


Рисунок 20 – Хроматограмма пробы 1

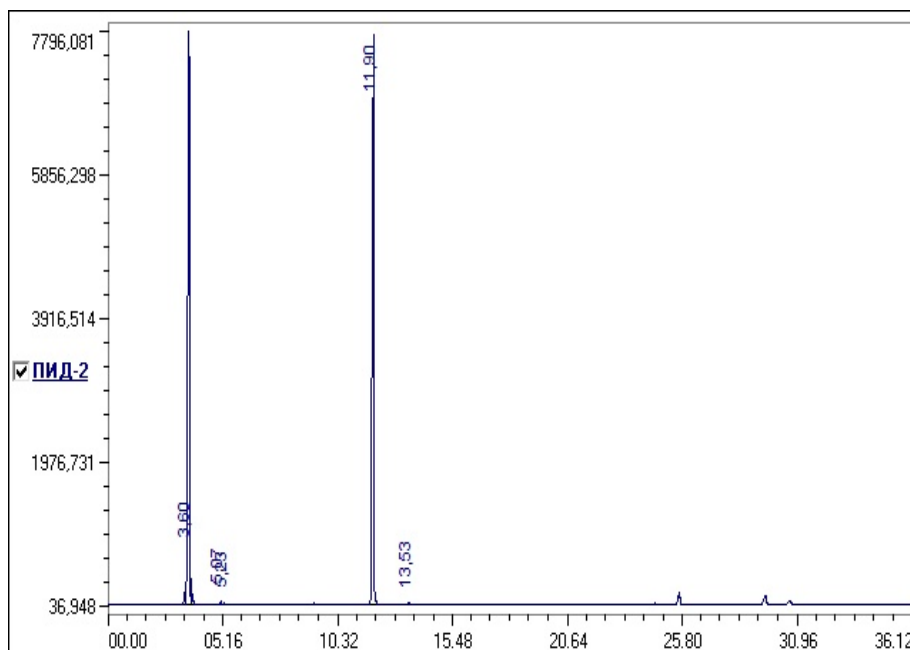


Рисунок 21 – Хроматограмма пробы 2

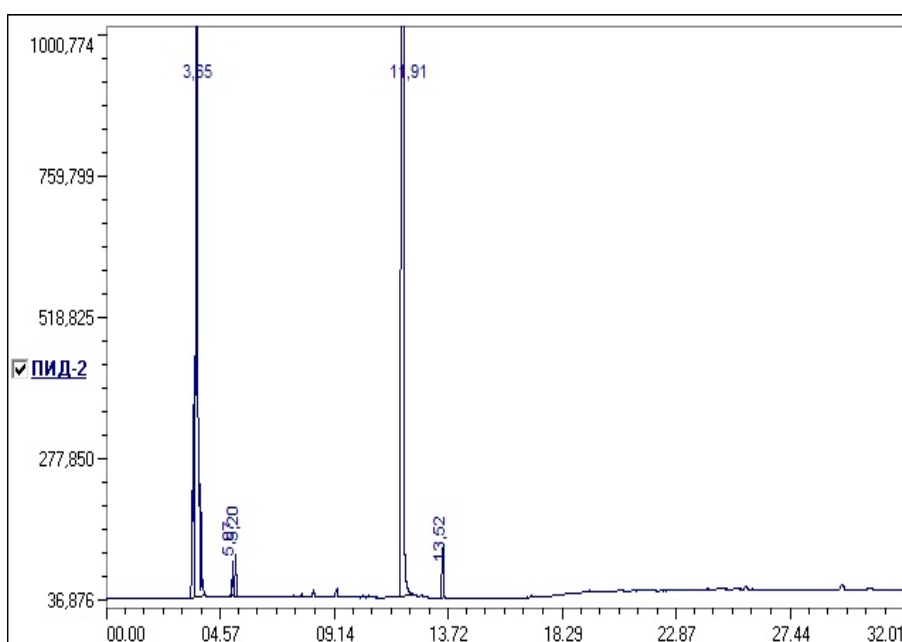


Рисунок 22 – Хроматограмма пробы 3

С Цеолитом Амберлист, как и в опыте с катализатором КУ-2-23-ФПП, преимущественно образуется метилкумиловый эфир, пик 13,49 (75,94 %), (рис 23). Количество образовавшегося 2-метокси-2-метилпентан меньше, 24,06 % пик 5,33.

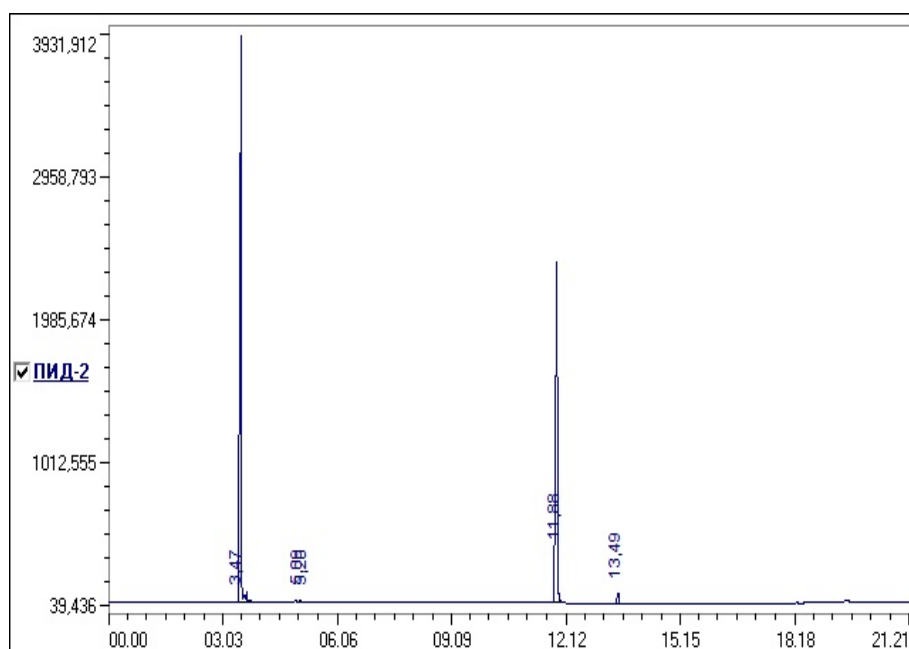


Рисунок 23 – Хроматограмма пробы 4

С катализатором КУ-2 · 8 в H^+ форме образование эфиров произошло спустя 3 мин после начала эксперимента. Количество образовавшегося метилкумилового эфира 64,39 %, пик 13,47, количество образовавшегося 2-метокси-2-метилпентан 35,61 %, пик 5,34 (рис. 24).

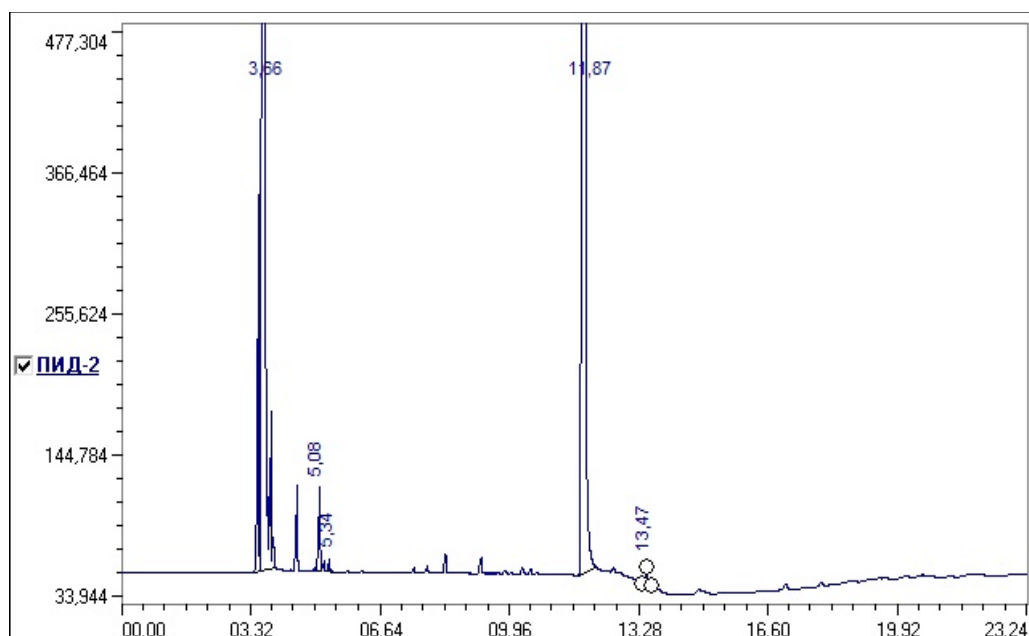


Рисунок 24 – Хроматограмма пробы 5

Опыт изобутилена и α -метилстирола.

В процессе взаимодействия изобутилена с метанолом образуется метил-*трет*-бутиловый эфир или МТБЭ:

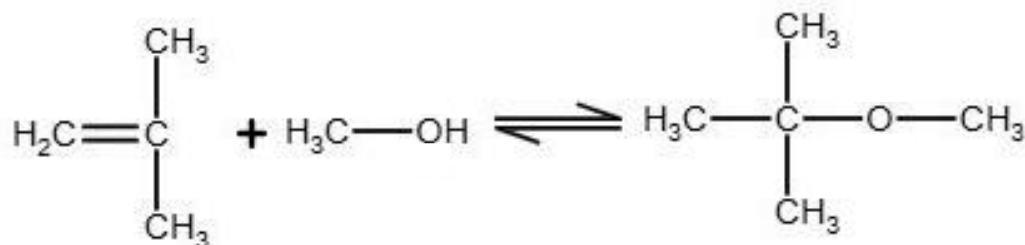


Рисунок 25 – Получение метил-*трет*-бутилового эфира

Условия анализа: анализ проводили на насадочной колонке из нержавеющей стали длиной 3 см и диаметром 3000 мм, с 10 % ПЭГ-6000 на хроматоне *N – AW* (с размером частиц 0,20-0,25 мм). Газ-носитель – гелий (расход 3 мл/мин); температуры: инжектора и детектора составляют по 150 °С, температура колонки – 100 °С, с повышением температуры колонки на 10 °С каждые 5 минут.

Объем вводимой пробы составляет 0,2 мкл. Времена удерживания метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) составляют 2,0-2,30 мин, а метилкумилового эфира – 26,0-26,50 мин.

Согласно проведенному исследованию, наиболее селективным при получении метилкумилового эфира оказался катализатор КУ-2-23-ФПП, при этом образовался побочный продукт олигомеризации α -метилстирола.

Выход продуктов составил: метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) – 0,30 %; метилкумилловый эфир – 73,67 %, продукты олигомеризации α -метилстирола – 26,03 %, (рис. 26).

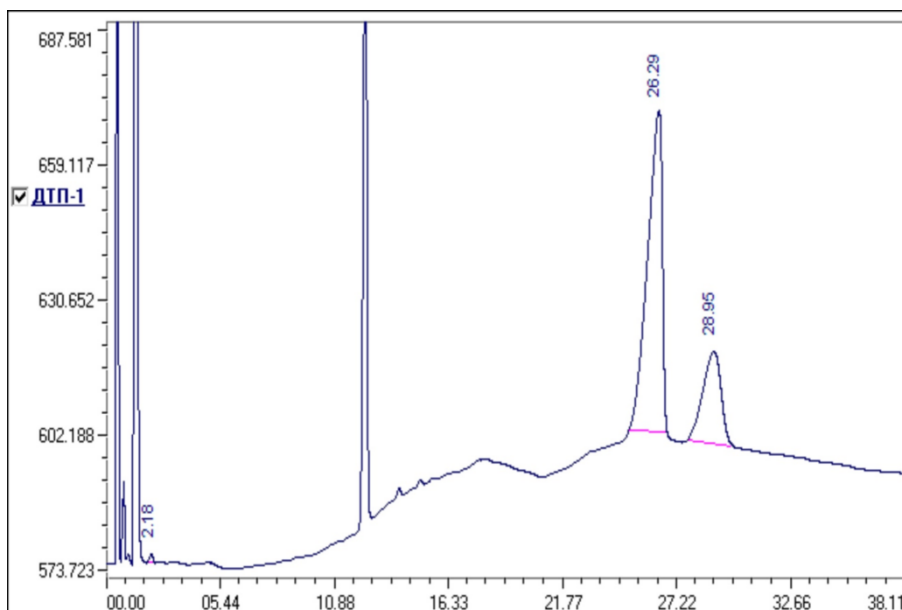


Рисунок 26 – Опыт 1. Катализатор КУ–2–23–ФПП

Катализатор Цеолит Амберлист напротив, показал большой выход МТБЭ и полное отсутствие метилкумилового эфира или продуктов его олигомеризации (рис. 27).

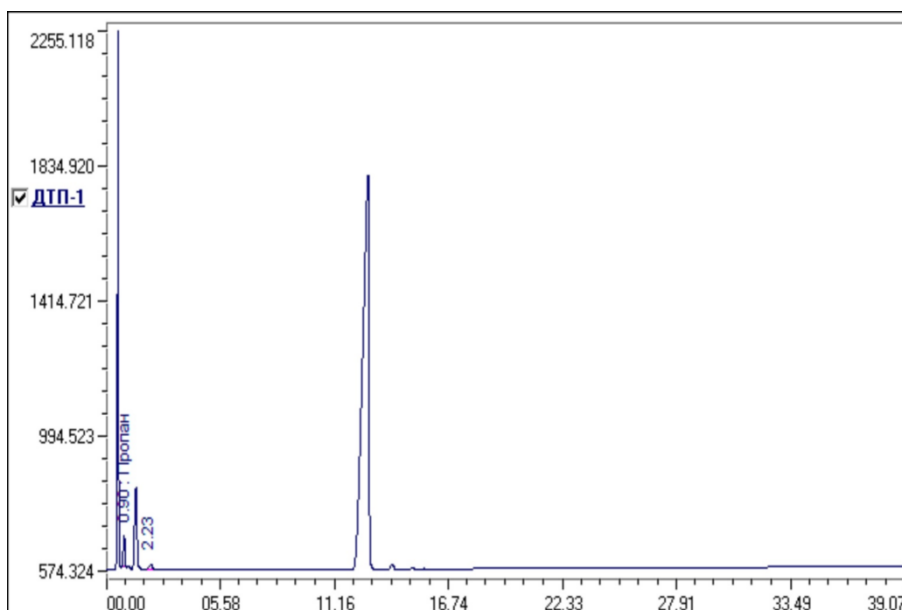


Рисунок 27 – Опыт 2. Катализатор Цеолит Амберлист

В третьем опыте, с катализатором КУ-2 · 8 в H^+ форме был получен только МТБЭ (рис. 28).

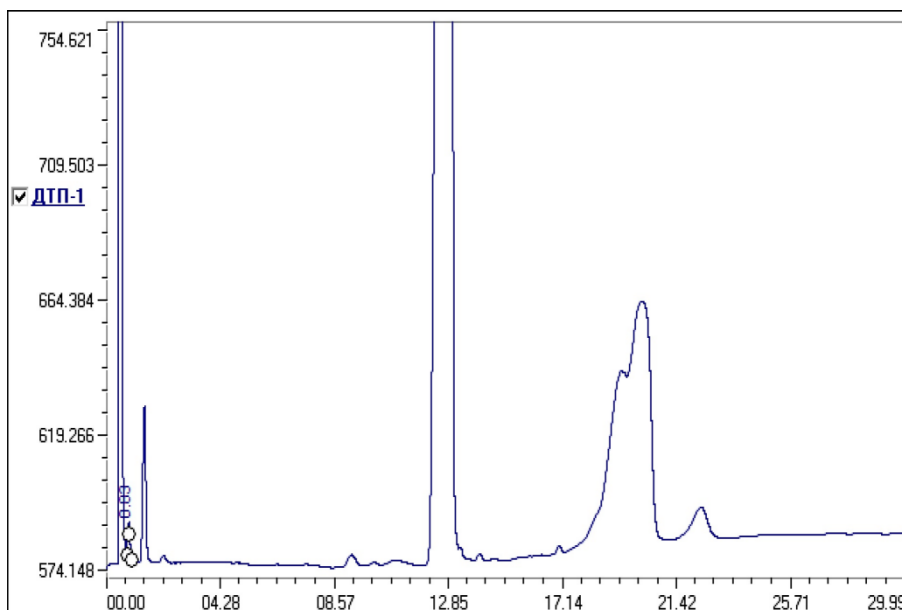


Рисунок 28 – Катализатор КУ-2 · 8 в Н⁺

Таблица 8 – Выход продуктов этерификации алкенов при недостатке метанола на разных катализаторах

Получение смеси простых эфиров			
Опыт 3-метилпентана и α -метилстирола			
Катализаторы/ продукты	КУ-2-23-ФПП	Цеолит Амберлист	КУ-2 · 8 в Н ⁺ форме
Метилкумилловый эфир, %	59,92	75,94	64,39
Метил- <i>трет</i> -гексилловый эфир, %	40,08	24,06	35,61
Количество метанола, моль	0,013	0,018	0,020
СОЕ	4,7945	4,2319	4,0800
Опыт изобутилена и α -метилстирола			
Катализаторы/ продукты	КУ-2-23-ФПП	Цеолит Амберлист	КУ-2 · 8 в Н ⁺ форме
Метилкумилловый эфир, %	73,67	–	–
МТБЭ, %	0,30	100	100
Продукты олигомеризации α -метилстирола, %	26,03	–	–
Количество метанола, моль	0,013	0,018	0,020
СОЕ	4,7466	4,1409	4,1213

3.4 Определение статической обменной емкости

Определение СОЕ проходило для всех свежеприготовленных катализаторов по единой методике. После осушки катализатора при

температуре 105 °С в сушильном шкафу катализаторы были подвергнуты анализу.

Навеску катализатора массой 0,5 г взвешивают на аналитических весах. Переносят в коническую колбу с стеклянной пробкой и добавляют 50 мл 0,1 М раствора $NaOH$. Оставляют на 10 часов, периодически перемешивая. После отбирают пробу 25 мл и титруют 0,1 М раствором HCl , в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Рассчитывают COE (ммоль · экв/г) по формуле:

$$COE = n \cdot (VNk - V_1N_1k_1)/g \quad (4)$$

где n – отношение общего объема анализируемого раствора к объему, взятому на анализ; V – объем раствора, взятого на анализ, мл; V_1 – объем 0,1 М раствора HCl пошедший на титрование, мл; N и N_1 – молярность растворов $NaOH$ и HCl соответственно; k и k_1 – поправочные коэффициенты к молярности растворов $NaOH$ и HCl соответственно; g – масса катализатора, взятого на анализ, г.

Расчет COE для свежеприготовленных катализаторов опыта с 3-метилпентаном:

$$COE_{КУ-2-23-ФПП} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 12,6 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4977} = 4,7945$$

$$COE_{Цеолит} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 14,0 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4934} = 4,2319$$

$$COE_{КУ-2-8 \text{ в } H^+ \text{ форме}} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 16,0 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4903} = 4,0800$$

Расчет COE для катализаторов опыта с изобутиленом:

$$COE_{КУ-2-23-ФПП} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 16,1 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4987} = 4,7466$$

$$COE_{Цеолит} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 14,1 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4991} = 4,1409$$

$$COE_{\text{КУ-2}\cdot 8 \text{ в Н}^+ \text{ форме}} = \frac{2 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,014 - 14,5 \cdot 0,1 \cdot 1,065)}{0,4808} = 4,1213$$

Таблица 9 – Результаты эксперимента на определение COE свежеприготовленных катализаторов:

3-метилпентан		
№	Катализатор	COE
1	КУ-2-23-ФПП	4,7945
2	Цеолит Амберлист	4,2319
3	КУ-2 · 8 в Н ⁺ форме	4,0800
Изобутилен		
1	КУ-2-23-ФПП	4,7466
2	Цеолит Амберлист	4,1409
3	КУ-2 · 8 в Н ⁺ форме	4,1213

Вывод: Катализатор КУ-2-23-ФПП демонстрировал приемлемую активность, однако наблюдалось снижение его эффективности при увеличении загрузки. В реакциях с 3-метилпентаном он характеризовался повышенной селективностью в отношении метилкумилового эфира, в то время как результаты, полученные с изобутиленом, оказались менее значимыми.

Цеолит Амберлист проявил себя как наиболее активный катализатор, обеспечивая существенный выход метилкумилового эфира и минимизируя образование метил-*трет*-гексилового эфира. В реакции с изобутиленом отмечено полное превращение в метил-*трет*-бутиловый эфир, что указывает на его высокую специфичность. КУ-2 · 8 в Н⁺ форме продемонстрировал средние результаты, что свидетельствует о необходимости оптимизации рабочих параметров для повышения его продуктивности. Концентрация метанола оказывала заметное влияние на выход и селективность конечных продуктов. Увеличение доли метанола способствовало повышению выхода эфиров, но оптимальные условия отличались для разных катализаторов и реагентов. В частности, при использовании Цеолита Амберлист в реакциях с 3-метилпентаном и α-метилстиролом более высокие концентрации метанола улучшали селективность по метилкумиловому эфиру.

Заключение

В представленной работе рассмотрена этерификация алкенов метанолом в присутствии катионитов и цеолита. Проведен литературный и патентный поиск по теме исследования. Изучены данные по получению простых эфиров из разного сырья и катализаторов.

На примере катионита КУ-2-23-ФПП изучена кинетика реакция этерификации в избытке метанола в зависимости от загрузки катализатора. Показано, что при увеличении в загрузки катионита в 2 раза константа скорости увеличивается в 1,067 при температуре 65 °С.

Установлено что с ростом количества катализатора выход продукта простого эфира уменьшается, что связано с дезактивацией поверхности катионита продуктами олигомеризации и смолами.

Для проведения совместной этерификации двух алкенов была разработана методика проведения реакции в недостатке метанола. Для этого катализатор насыщался метанолом до постоянного значения.

Были исследованы КУ-2-23-ФПП, КУ-2 · 8 в H^+ форме, Цеолит Амберлист и пары алкенов, взятые в равном мольном соотношении (3-метилепентан и α -метилстирол), и (изобутилен и α -метилстирол).

Показано, что уже при 20 °С пара (3-метилепентан и α -метилстирол) активно вступает в реакцию с метанолом, получаемое соотношение эфиров определяется селективностью катализаторов.

Для алкенов (изобутилен и α -метилстирол), температура реакции поддерживалась в диапазоне от -10 °С до 0 °С. Для данной пары удалось получить только один эфир, в зависимости от катализатора.

Совместное получение простых эфиров в присутствии адсорбированного на катализаторе метанола позволяет исключить стадию выделения и возврата метанола. Получаемая смесь эфиров способствует увеличению октанового числа, улучшению текучести жидкого топлива в условиях низких температур.

Список используемых источников

1. Arca, H. C., Mosquera-Giraldo, L. I., Bi, V., Xu, D., Taylor, L. S., & Edgar, K. J. (2018). Pharmaceutical Applications of Cellulose Ethers and Cellulose Ether-Esters. *Biomacromolecules*, 19(7), 2351–2376 (дата обращения 16.12.2024 г).
2. Bandaru, N. M., Reta, N., Dalal, H., Ellis, A. V., Shapter, J., & Voelcker, N. H. (2013). Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 534–541 (дата обращения 16.12.2024 г).
3. Bikard, Y., Mezaache, R., Weibel, J.-M., Benkouider, A., Sirlin, C., & Pale, P. (2008). *Tetrahedron*, 64, 10224 (дата обращения 15.12.2024 г).
4. Bikard, Y., Weibel, J. M., Blanc, A., & Pale, P. (2007). *Tetrahedron Letters*, 48(50), 8895 (дата обращения 15.12.2024 г).
5. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, A., Perdigón-Melón, J. A., & Valencia, S. (1998). *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(1), 75–88 (дата обращения 16.12.2024 г).
6. Brown, H. C., & Rei, M.-H. (1969). Solvomercuration-demercuration of representative olefins in the presence of alcohols. Convenient procedures for the synthesis of ethers. *Journal of the American Chemical Society* (дата обращения 16.12.2024 г).
7. Chen, T., Xiong, H., Yang, J.-F., Zhu, X.-L., Qu, R.-Y., & Yang, G.-F. (2020). Diaryl Ether: Privileged Scaffold for Drug and Agrochemical Discovery. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (дата обращения 16.12.2024 г).
8. Corma, A., Domine, M. E., Nemeth, L., & Valencia, S. (2002). *Journal of the American Chemical Society* (дата обращения 16.12.2024 г).
9. Domínguez de María, P., van Gemert, R. W., Straathof, A. J. J., & Hanefeld, U. (2010). Biosynthesis of ethers: unusual or common natural events? *Natural Product Reports* (дата обращения 16.12.2024 г).

10. Han, X., Zhang, Y., & Wu, J. (2010). Mild Two-Step Process for Transition-Metal-Free Synthesis of Carbon–Carbon Bonds from Allylic Alcohols/Ethers and Grignard Reagents. *Journal of the American Chemical Society* (дата обращения 12.12.2024 г).
11. Jia, H., et al. (2017). Tosylation of alcohols: an effective strategy for the functional group transformation of organic derivatives of polyoxometalates. *Scientific Reports* (дата обращения 12.12.2024 г).
12. Jin, Y., Fang, S., Chai, M., Yang, L., & Hirano, S. (2012). Ether-Functionalized Trialkylimidazolium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (дата обращения 18.12.2024 г).
13. Lee, J.-K., et al. (2008). Diaryl ether synthesis in supercritical carbon dioxide in batch and continuous flow modes. *Chemical Communications*, (дата обращения 18.12.2024 г).
14. Lindstedt, E., Stridfeldt, E., & Olausson, B. (2016). Mild Synthesis of Sterically Congested Alkyl Aryl Ethers. *Organic Letters* (дата обращения 12.11.2024 г).
15. Liu, Y., Hua, R., Sun, H.-B., Qiu, X. (2005). *Organometallics*, 24(12), 2819 (дата обращения 12.10.2024 г).
16. Mandal, S., et al. A review on the advancement of ether synthesis from organic solvent to water. *RSC Advances* (дата обращения 19.12.2024 г).
17. Mehlman, M. A. Ethers. In *Patty's Toxicology*. John Wiley & Sons, Ltd (дата обращения 19.12.2024 г).
18. Ouellette, R. J., Rawn, J. D. *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, Synthesis* (2nd ed.). Academic Press (дата обращения 19.12.2024 г).
19. Rai, N. P., Arunachalam, P. N. Efficient Synthesis of tert-Butyl Ethers under Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications* (дата обращения 18.12.2024 г).
20. Rzeszutek, K., Chow, A. Transport of organic dyes through ether-type polyurethane membrane. *Talanta* (дата обращения 18.12.2024 г).

21. Sachs, J. D., Tonks, I. A. (2022). Synthesis of Poly(Ester-Ether) Polymers via Hydroesterificative Polymerization of α , ω -Enol Ethers (дата обращения 18.12.2024 г).
22. Sawyer, J. S. (2000). Recent Advances in Diaryl Ether Synthesis. Tetrahedron (дата обращения 12.12.2024 г).
23. Smith, L. A., & Huddleston, M. N. (1982). Hydrocarbon Processing (дата обращения 16.12.2024 г).
24. Sun, Y., Sun, Q., Bao, W., Zhang, Z., Zhang, L., Wang, J., & Kechang. (n.d.). Phosphoric acid substituted with zinc as a catalyst for the esterification of 1-hexene (дата обращения 12.11.2024 г).
25. Taramasso, M., Perego, G., & Notari, B. (1983). US Patent (дата обращения 12.12.2024 г).
26. Traverse. KU-2-8 cationite [Электронный ресурс]. URL: <https://www.travers.su/products/industrial-water-treatment/reagents-to-improve-the-efficiency-of-the-regeneration-of-cation-exchange-materials/kationit-ky-2-8/> (дата обращения: 19.12.2024).
27. Vafai, K. Journal of Energy Resources Technology (дата обращения 12.12.2024 г).
28. Williamson, A. Ueber die Theorie der Aetherbildung. Annalen der Chemie und Pharmacie (дата обращения 12.12.2024 г).
29. Yang, G., Zhou, L. Scientific Reports (дата обращения 16.12.2024 г).
30. Zhang, W., Loebach, J.L., Wilson, S.R., & Jacobsen, E.N. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. Journal of the American Chemical Society (дата обращения 12.12.2024 г).
31. Zhu, Y., Chuah, G., & Jaenicke, S. (2004). Journal of Catalysis (дата обращения 12.09.2024 г).
32. Zhu, Y., Chuah, G.-K., Jaenicke, S. (2006). Journal of Catalysis (дата обращения 12.12.2024 г).

33. Zhu, Z., & Espenson, J. H. (1996). The Journal of Organic Chemistry (дата обращения 16.11.2024 г).

34. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец. – Москва: Химия, 1992. – С. 42 (дата обращения 19.10.2024 г).

35. Патент RU 2664645 С1. Российская Федерация. Способ получения простых эфиров / М. Е. Федосова, А. Е. Федосов, А. И. Шишкин (дата обращения 12.09.2024 г).

36. Патент RU 2722163 С1. Российская Федерация. Способ получения простых эфиров гемдихлорциклопропил-алканолов / С.С. Злотский, С.А. Красько, Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова, А.В. Байбуртли (дата обращения 12.09.2024 г).

37. Патент RU 2751518 С1. Российская Федерация. Реакционно-ректификационная система для получения эфиров и способ её применения / Н. В. Литвиненко, С. Ю. Девятков, А. А. Кармановский, М. А. Супрунов, Д. Н. Шалупкин (дата обращения 12.09.2024 г).

38. Патент RU 2771814 С1. Российская Федерация. Селективные димеризация и этерификация изобутилена путем каталитической перегонки / Б. Роузетт, Л. Ромен (дата обращения 12.09.2024 г).

39. Филатова, Е.А. Функционализация органических соединений: учебное пособие. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета. – 74 с (дата обращения 09.10.2024 г).

40. Хуснутдинов, Р. И., Байгузина, А. Р. Металлоорганические катализаторы в органической химии. Журнал органической химии, 55(7), 991–1023 (дата обращения 15.10.2024 г).

41. Родина, Т.А. Химическая технология органических веществ: сборник учебно-методических материалов / Т.А. Родина; Амурский государственный университет. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. – с 5-6 (дата обращения 12.09.2024 г).

Приложение А

Сравнительная характеристика катализаторов.

Таблица А.1 – Сравнительная характеристика свойств катализаторов

	Активный компонент	Механизм катализа	Селективность	Активность	Устойчивость	Применение	Стоимость (Руб/г)	Повторное использование	Удельная поверхность (м²/г)
Металлоорганические катализаторы:	Палладий (<i>Pd</i>)	Формирование π -комплексов, активация алкенов	90–95 %	80–90 %	Устойчив к окислению, но может быть отравлен	Гидрирование, кросс-куплирование	5000–10000	Хорошо восстанавливается, эффективен в 3–5 циклах.	–
	Платина (<i>Pt</i>)	Формирование π -комплексов, активация алкенов	85–90 %	75–85 %	Высокая термическая устойчивость	Окисление, гидрирование	3000–7000	Сохраняет активность в 5–10 циклах при оптимальных условиях.	–
	Никель (<i>Ni</i>)	Гидрирование, активация алкенов	70–80 %	70–80 %	Устойчив к окислению	Гидрирование, метилирование	500–1000	Повторное использование возможно, особенно в гидрирующих реакциях (2–3 цикла).	–
	Рутений (<i>Ru</i>)	Формирование π -комплексов, активация алкенов	85–95 %	80–90 %	Высокая термическая устойчивость	Гидрирование, синтез аминов	5000–15000	Хорошая устойчивость, может быть повторно использован (3–6 циклов).	–
	Кобальт (<i>Co</i>)	Гидрирование, активация алкенов	75–85 %	70–80 %	Устойчив к окислению	Синтез синтетических углеводородов	1000–2000	Возможность повторного использования, активность ниже (1–3 цикла).	–

Продолжение таблицы А.1

	Активный компонент	Механизм катализа	Селективность	Активность	Устойчивость	Применение	Стоимость (Руб/г)	Повторное использование	Удельная поверхность (м²/г)
Цеолиты	Алюмосиликаты	Ионный обмен, кислотно–каталитические центры	60–90 %	90–95 %	Высокая термическая и химическая устойчивость	Этерификация, нефтепереработка	500–3000	Многократное, зависит от условий	400
КУ-2-23-ФПП	Сульфокатионит	Ионный обмен, кислотно–каталитические центры	50–70 %	60–70 %	Средняя, чувствительны к высокой температуре	Кислотный катализ	1000–3000	Ограниченное, зависит от условий	150–300
КУ-2 · 8 в Н ⁺ форме	Сульфокатионит	Ионный обмен, кислотно–каталитические центры	70–90 %	80–90 %	Высокая термическая и химическая устойчивость	Кислотный катализ	1000–2000	Ограниченное, зависит от условий	100–200