

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Исследование активности разных типов катализаторов в
реакции этерификации сложных эфиров»

Студент

К.Н. Иванова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., И.В. Цветкова

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 43 с., 11 рисунков, 11 таблиц, использовано 27 источника, 5 л. графического материала.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ, БУТАНОЛ, ИЗОБУТАНОЛ, КАТАЛИЗАТОРЫ, КАТИОНИТ, СОЭ, ЭФИРНОЕ ЧИСЛО, КИСЛОТНОЕ ЧИСЛО, ЧИСЛО ОМЫЛЕНИЯ, ХРОМАТОГРАММЫ

Цель работы: изучение активности различных типов катализаторов в реакции прямой этерификации спиртов карбоновыми кислотами.

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя результаты хроматографического анализа, уравнения химических реакций, таблицу с результатами эксперимента и общий вид лабораторной установки.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса этерификации, катализаторы, используемые в процессе, параметры процесса.

В экспериментальной части описан синтез сложных эфиров в присутствии различных катионитов, а также приведены методики для определения СОЕ, кислотного и эфирного чисел, числа омыления.

В последней главе оцениваются результаты проделанной работы и делаются выводы.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	4
1.1 Физико-химические основы процесса.....	5
1.1.1 Кинетика реакции.....	12
1.1.2 Механизм реакции.....	13
1.2 Характеристика сырья и продуктов реакции.....	15
1.3 Катализаторы этерификации сложных эфиров.....	17
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1 Методика проведения процесса этерификации.....	25
2.2 Определение кислотного числа.....	27
2.3 Определение числа омыления.....	28
3 ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ.....	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	40
Список использованной литературы.....	41

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры применяются в производстве синтетических смазочных материалов, а также в небольших количествах используются в производстве пластификаторов и поверхностно-активных веществ. Синтетические смазочные масла (ССМ) на основе сложных эфиров используют при работе машин и механизмов в экстремальных условиях: высокие или низкие температуры, большие механические нагрузки и т.д.

Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в качестве растворителей в производстве нитролаков, искусственной кожи и др.

Основным способом получения сложных эфиров является реакция прямой этерификации спирта с кислотой.

Целью бакалаврской работы является изучение активности различных типов катализаторов в реакции прямой этерификации спиртов карбоновыми кислотами.

В связи с поставленной целью в работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить основы процесса этерификации спиртов карбоновыми кислотами, в т.ч. параметры процесса, механизм и кинетика, применяемые катализаторы.
2. Выбрать методики проведения эксперимента и оценки полученных результатов, определиться с исходными компонентами и участниками синтеза;
3. Осуществить эксперимент по синтезу сложных эфиров в присутствии различных каталитических систем;
4. Оценить результаты эксперимента и сделать вывод.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе синтеза сложных эфиров лежит реакция этерификации, в результате которой происходит взаимодействие кислот и спиртов, в присутствии кислотного катализатора [1].

Этерификация — это автокаталитический процесс – катализатор сама карбоновая кислота. Но если проводить реакцию без катализатора, она проходит без достаточной глубины конверсии сырья реакции. Помимо этого, необходимо применение растворителя, большой избыток соответствующего оксисоединения, а также большие затраты на энергию.

Реакция этерификации в присутствии катализатора проходит при большей скорости, а также в карбоновой кислоте увеличивает положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем самым реакция сдвигается в сторону образования целевого продукта.

Реакция этерификации протекает в присутствии кислотных катализаторов. Традиционно это минеральные кислоты, такие как серная, соляная, ортофосфорная, борная.

Первым катализатором реакции этерификации была серная кислота. Даже сейчас она широко используется в промышленности. Достоинством этого катализатора является относительно низкая температура процесса 80-150 °С. Недостатком – дегидратация спиртов, сульфирование ненасыщенных соединений, которые находятся в сырье, возможность осмоления органических соединений и получение сульфокислот.

Катализаторами являются алкилсульфокислота (бензол- или п-толуолсульфокислоты), но их не используют без предварительной очистки от примесей, также они при нормальных условиях – твердые вещества, предварительно необходимо их плавить, для того чтобы ввести в реакцию. Соответственно увеличивается энергоемкость процесса.

Гомогенными катализаторами, являются минеральные кислоты - серная, соляная, азотная, фосфорная, борная, органические сульфокислоты.

Активность соляной кислоты ниже серной. Недостатками ее являются возможное получение газообразного хлористого водорода. Также соляная кислота приводит к побочным реакциям гидролиза сложного эфира. При этом появляется необходимость в нейтрализации катализатора путем водных промывок для удаления его из сложного эфира.

Такие же недостатки характерны для фтористого водорода и хлорангидридов органических и неорганических кислот, хлороксид фосфора.

Также возможно использование сульфаниловой и сульфамиловой кислоты, арилсульфохлоридов, меркаптанов, гидросульфата натрия, фтористого водорода, хлорангидрида органических и неорганических кислот, хлороксид фосфора и многое другое [2].

1.1. Физико-химические основы процесса

В промышленности большое значение для процесса этерификации имеет реакционная способность кислот и спиртов, определяющая технологические параметры и производительность основного аппарата реакции.

На скорость и равновесие реакции влияет строение спирта, чем длиннее и разветвленей алкильная группа, тем ниже скорость реакции и наоборот для равновесия. Например, для карбоновой кислоты, ее разветвление и длина приводит к низкой скорости реакции, но зато увеличивается константа равновесия.

Для того чтобы повысить степень конверсии исходного сырья в целевой продукт применяют следующие действия:

- из зоны реакции удаляют воду или эфир;
- применяют избыток одного компонента исходного сырья;
- добавляют агент для связывания воды.

Одним из главных условий протекания реакции это избыток одного из исходных компонентов (наиболее дешевого), а также отвод продуктов реакции.

На примере синтеза этил-трет-бутилового эфира на рисунке 1 показана зависимость конверсии трет-бутанола от степени декатионирования цеолитов при различной температуре. Условия реакции: загрузка катализатора 10% от массы реакционной смеси; мольное соотношение компонентов реакции $t\text{-BuOH} : \text{EtOH} = 1 : 3$; время реакции 2-4 часа.

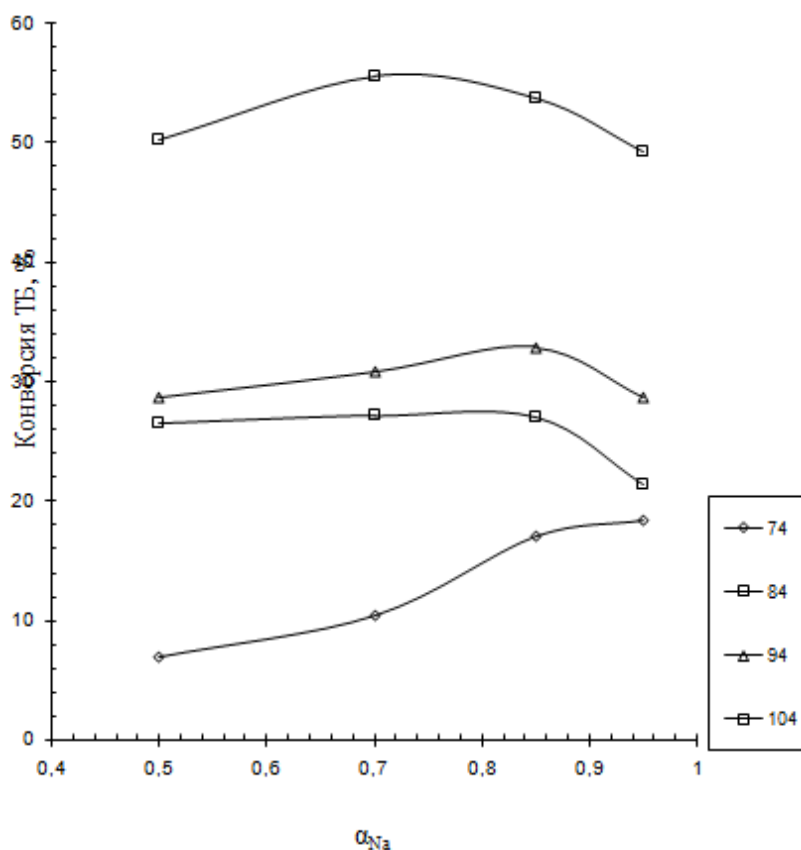


Рисунок 1. Зависимость конверсии трет-бутанола от степени декатионирования цеолитов при различных температурах

Из рисунка 1 видно, что зависимость конверсии от степени декатионирования проходит через максимум. При этом с ростом температуры от 74 до 104 °С максимум активности на графике смещается в сторону уменьшения α_{Na} : при 74 °С наибольшей активностью обладает цеолит 0.95HNaY-BC, при 84-94 °С 0.85HNaY-BC, а при 104 °С 0.7HNaY-BC.

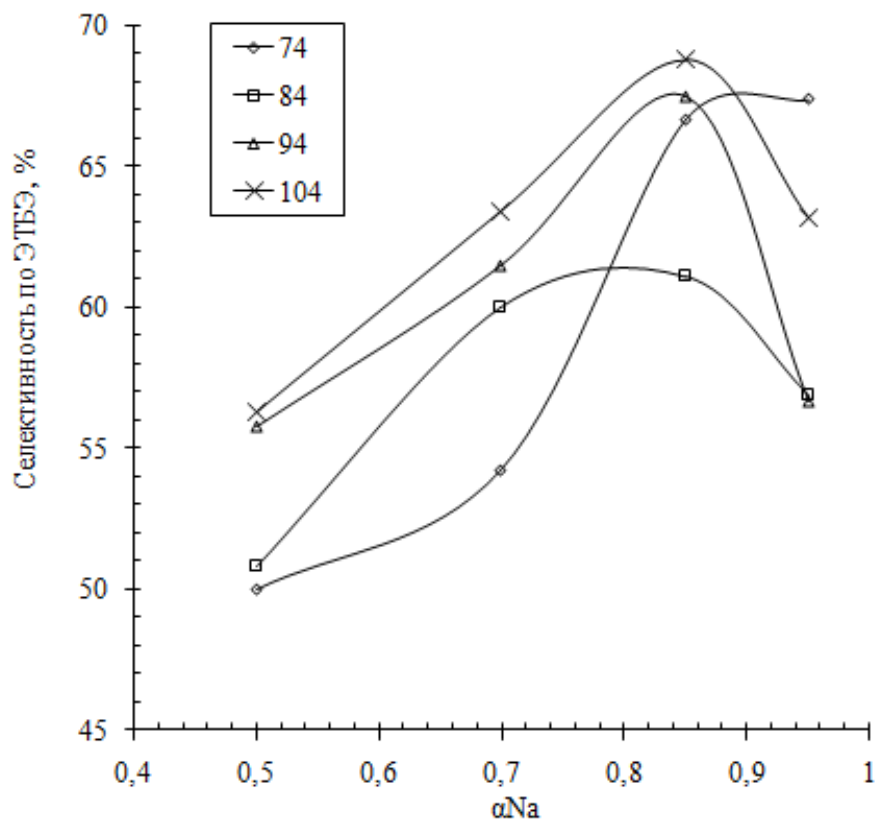


Рисунок 2. Зависимость селективности по этил-трет-бутиловому эфиру от степени декатионирования цеолитов при различной температуре

Из рисунка 2 следует, что селективность образования этил-трет-бутилового эфира растет с увеличением температуры. Ее максимальное значение при всех температурах достигается для цеолита 0.85HNaY-BC. Самая маленькая степень превращения *трет*-бутанола (6,93%) на цеолите 0.5HNaY-BC. Селективность по этил-*трет*-бутиловому эфиру (50%) наблюдается при температуре 74 °С.

На примере этил-трет-бутилового эфира для цеолита 0.95HNaY-BC. Условия реакции: температура 114 °С, времени синтеза 2 часа, загрузка

катализатора 10 % от массы реакционной смеси и мольное соотношение компонентов $t\text{-BuOH} : \text{EtOH} = 1 : 3$. В таблице 1 указана зависимость конверсии и селективности трет-бутанола от количества катализатора.

Таблица 1. Зависимость конверсии и селективности трет-бутанола от количества катализатора загруженного в реактор.

№	Цеолит	Загрузка, %	Состав реакционной смеси, масс. %					$\alpha_{t\text{-BuOH}}$, %	$S_{t\text{-BuOEt}}$, %
			$i\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-BuOEt}$	$t\text{-BuOH}$	EtOH	H ₂ O		
1	V	5	2.86	8.63	25.4	60.3	2.81	30.9	62.4
2	V	20	4.45	20.7	15.6	54.3	4.91	63.9	71.9
3	V	40	5.97	27.5	10.4	51.9	4.72	85.7	71.7

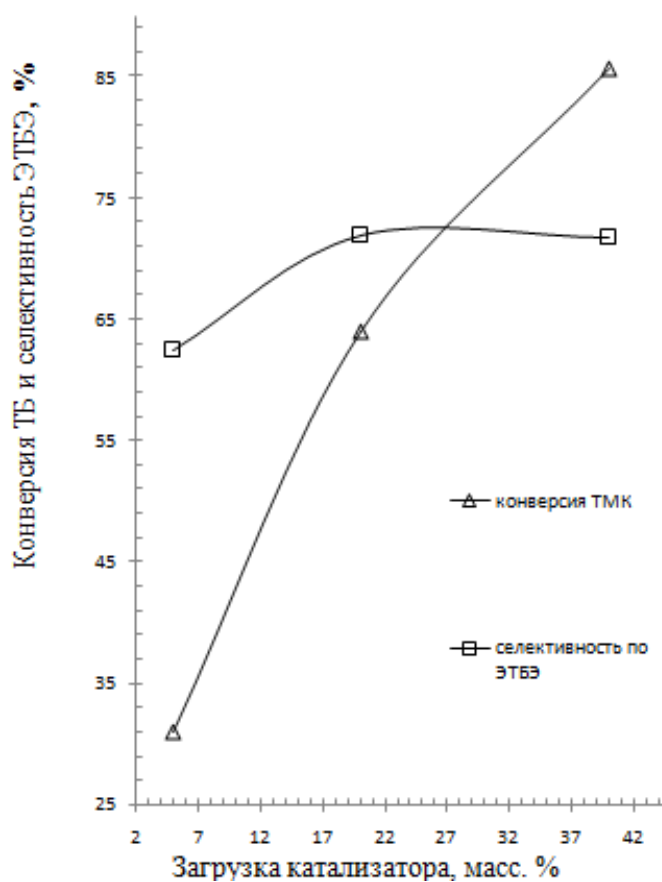


Рисунок 3. Зависимость конверсии и селективности трет-бутанола от количества катализатора загруженного в реактор

Из рисунка 3 и таблицы 1 видно, что с увеличением загрузки катализатора конверсия возрастает, селективность же на цеолите 0.95HNaY-БС, мало зависит от загрузки катализатора и колеблется в пределах 62-72 %.

Изучение влияния воды на протекание реакции имеет практический интерес. Под действием воды возникает хорошо известный ингибирующий эффект для реакций, катализируемых сульфокатионитами.

На рисунке 4 представлено влияние воды на концентрацию продуктов реакции. При условиях реакции: температура 94 °С, время реакции 4 часа, мольное соотношение реагентов *t*-BuOH : EtOH = 1 : 3.

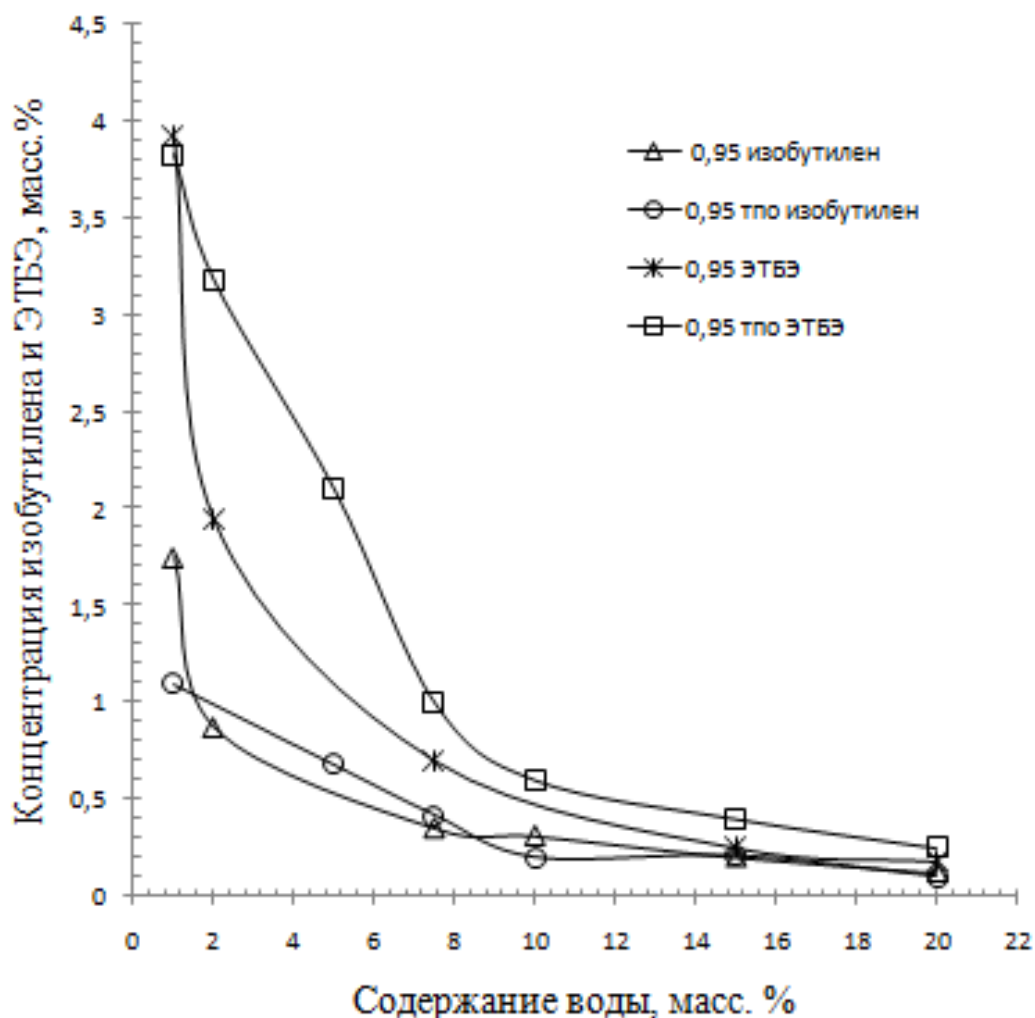


Рисунок 4. Влияние воды на концентрацию продуктов реакции

Из рисунка 4 можем сделать вывод о снижении концентрации продуктов реакции как для *i*-C₄H₈, так и для ЭТБЭ с увеличением содержания

воды в реакции. Значения этих концентраций при содержании воды 20 масс. % колеблются в пределах 0,18-0,4 масс. %.

Влияние мольного соотношения t -BuOH : EtOH

Результаты синтеза этил-трет-бутилового эфира на цеолитах типа Y с различным соотношением трет-бутилового к этиловому спирту представлены в таблице 2. Условия реакции: катализатор цеолит 0,85 HNaY-BC, 0,95 HNaY-BC и 0,95 HNaY-BC тпо, загрузка катализатора 10 % от общей массы реакционной смеси, температура 94 °С, длительность синтеза 4 часа, мольное соотношение t -BuOH : EtOH = 1:1. Степень превращения t -BuOH для цеолитов 0,85 HNaY-BC и 0,95 HNaY-BC не более 25 %, а селективность по эфиру находится в пределах 54-57 %.

При t -BuOH : EtOH = 1:2 для цеолитов 0,85 HNaY-BC и 0,95 HNaY-BC конверсия трет-бутилового спирта 28,7 % и 22,3 % соответственно, а селективность 62,8 % и 56,9 % соответственно.

При t -BuOH : EtOH = 2:1 (избыток трет-бутилового спирта) на цеолитах 0,95 HNaY-BC и 0,95 HNaY-BC тпо степень превращения и селективность малы. Степень превращения находится в пределах 10-20 %, а селективность в пределах 30-44 %.

На цеолитах 0,85 HNaY-BC и 0,95 HNaY-BC тпо при мольном соотношении t -BuOH : EtOH = 1:3 (избыток этилового спирта) степень превращения t -BuOH для цеолита 0,85 HNaY-BC – 95 % и 17% соответственно, а селективность– 63,3% и 80%.

Таким образом, делаем вывод, что оптимальным соотношением компонентов реакции t -BuOH : EtOH = 1:3 [3].

Таблица 2. зависимость степени превращения *трет*-бутанола и селективности по этил-*трет*-бутиловому эфиру от соотношения *t*-BuOH : EtOH

Цеолит	<i>t</i> -BuOH : EtOH <i>мольное</i>	Состав реакционной смеси, масс. %					α_{t-} BuOH, %	S_{t-} BuOEt, %
		<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> - BuOEt	<i>t</i> - BuOH	EtOH	H ₂ O		
0.85HNaY- BC	1 : 2	3.55	10.9	36.0	47.4	2.26	28.7	62.8
0.85HNaY- BC	1 : 3	2.42	7.89	28.5	59.5	1.74	25.4	63.3
0.85HNaY- BC	3 : 1	7.00	8.81	68.2	12.5	3.50	18.6	40.4
0.85HNaY- BC	1 : 1	4.20	10.3	53.4	29.7	2.43	20.9	56.8
0.95HNaY- BC	1 : 2	3.22	7.91	35.0	52.2	1.84	22.3	56.9
0.95HNaY- BC	1 : 1	4.94	10.5	30.0	51.8	2.80	22.9	54.2
0.95HNaY- BC	2 : 1	6.42	9.00	56.1	16.8	2.70	19.6	43.1
0.95HNaY- BC	3 : 1	6.00	6.60	71.4	12.7	3.36	15.5	38.1
0.95HNaY- BC тпо	1 : 3	0.90	6.44	31.72	59.3	1.60	17.0	80.0
0.95HNaY- BC тпо	2 : 1	4.72	3.60	71.7	17.1	2.87	11.4	29.8

1.1.1. Кинетика реакции

Скорость реакции этерификации сложных эфиров зависит от многих факторов, главным образом от природы исходного сырья - кислоты и спирта. Важное значение имеет, с каким атомом углерода связана гидроксильная группа, а именно первичным, вторичным или третичным, а также строение карбоксильной цепи связанной с карбоксильной группой. Известно, что реакция этерификации протекает быстрее у первичных спиртов, а наименьшая скорость у третичных. Большие радикалы мешают образовываться промежуточным продуктам [4].

Бертло в 1862 году установил, что реакция этерификации ограничена, по мере расходования действующих соединений ее скорость уменьшается. Ограничение он объяснил, тем, что на продукты реакции действует вода, тем самым разлагает эфир, но не отобразил это в формуле:

$$\frac{dx}{dt} = k\left(1 - \frac{x}{l}\right)^2$$

где l – правильная дробь, она обозначает предел реакции.

Для константы скорости оно принимает вид:

$$k = \frac{xl}{t(l-x)}$$

или

$$x = -\frac{kl t}{kt + l}$$

Затем Вант-Гофф основываясь на исследования Бертло, он полагал, что скорость данной реакции прямо пропорциональна произведению действующих масс (числу молекул) и обратно пропорциональна занимаемому объему исходными веществами:

$$w = k \frac{PQ}{v}$$

где P и Q – число молекул исходных веществ;

k – константа скорости.

Затем вывел уравнение для сложных эфиров:

$$k_1 (1 - u)(b - u) = k_2 u(q + u)$$

где k_1 и k_2 – константы;

b – число молекул спирта;

q – число молекул воды.

u – предельное число молекул эфира, образовавшегося в смеси.

В случае реакции, исходными веществами которой, являются одна молекула спирта и одна молекула кислоты предел этерификации равен 66,0% или 2/3, тогда $k_1/k_2=4$, уравнение принимает вид [5]:

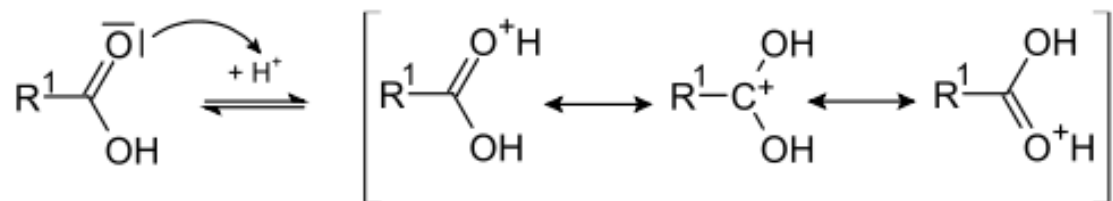
$$4(1 - u)(b - u) = u(q + u)$$

1.1.2 Механизм реакции

Реакция этерификации сложных эфиров это нуклеофильное замещением в присутствии кислотного катализатора

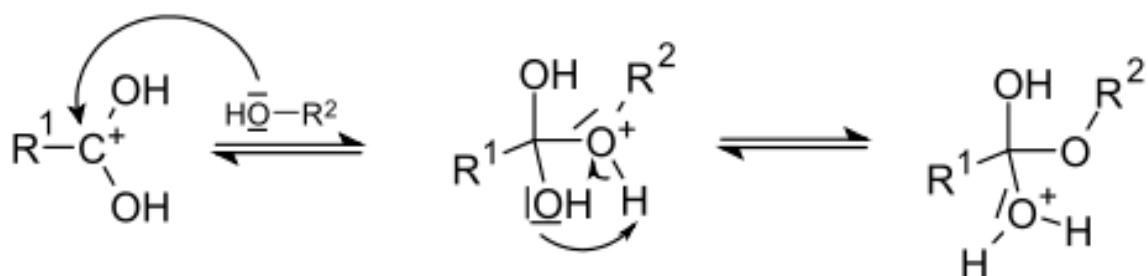
Механизм реакции проходит в две стадии:

первой стадией образуется резонансно стабилизированный карбокатион, протонированием атома кислорода карбонильной группы карбоновой кислоты:

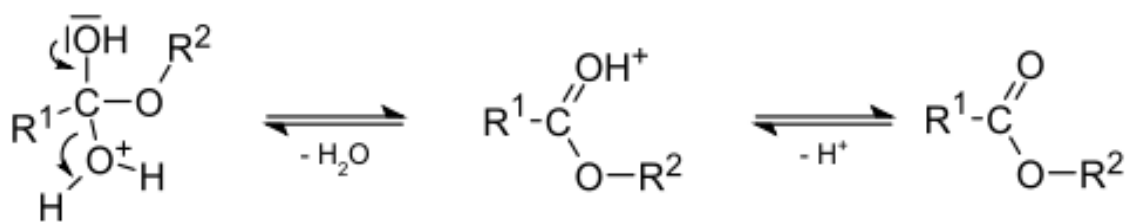


вторая стадия является лимитирующей, здесь образуется алкилоксониевых ион, нуклеофильной атакой атома кислорода гидроксильной группы спирта на карбониевый центр.

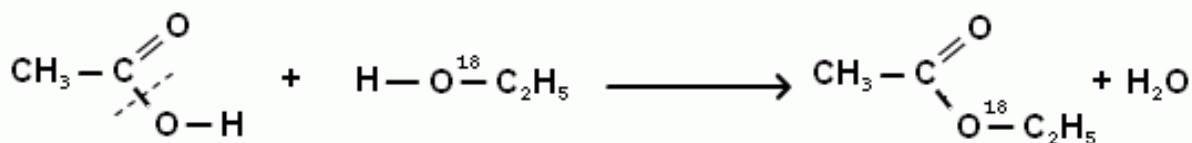
Затем образуется уходящая группа $-\text{O}^+\text{H}_2$ путем миграции протона на один из гидроксильных в алкоксониевом ионе:



Завершающая стадия – образование сложного эфира, присоединением воды и протона-катализатора:



Этот механизм был подтвержден в ходе эксперимента, использованием изотопных меток. Меченый изотоп ^{18}O в составе спирта, оказывался в составе сложного эфира:



1.2. Характеристика сырья и продуктов реакции.

Сырьем процесса реакции этерификации являются спирты и кислоты.

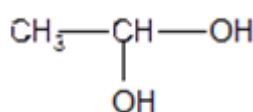
Спирты это производные углеводородов, их молекула состоит из одной или нескольких групп OH, которая связана с насыщенным атомом углерода.

Классификация спиртов.

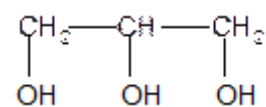
Спирты могут быть одноатомными (одна группа OH), двухатомными (две группы OH), трехатомными (три группы OH), многоатомными.



аллиловый спирт

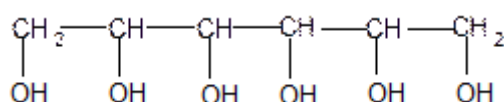


1,1-этандиол



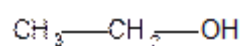
1,2,3-

пропантриол глицерин

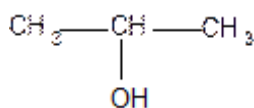


сорбит

В зависимости от положения OH группы могут быть первичными, вторичными, третичными.

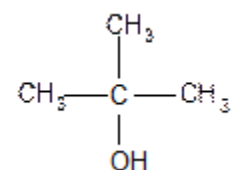


этанол



2-пропанол

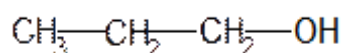
пропиловый эфир



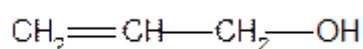
2-метилпропанол-

2 третбутиловый эфир

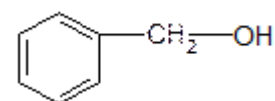
От природы радикала R могут быть насыщенными, ненасыщенными, ароматическими, ациклическими [6].



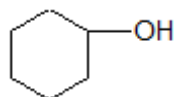
пропанол-1



аллиловый спирт



бензиловый спирт



Циклогексанол

Кислоты могут быть как карбоновыми, так и неорганическими.

Карбоновые кислоты это класс органических соединений, в их молекуле содержится COOH - карбоксильная группа, их может быть одна или несколько. Если эфир карбоновой кислоты, то выделяют два типа:

- сложные эфиры карбоновых кислот $\text{R}_1\text{-COO-R}_2$,

- ортоэфиры $\text{R}_1\text{-C(OR}_2)_3$,

где R_1 и R_2 – углеводородные радикалы.

Эфиры неорганических кислот могут быть средними или кислыми, это зависит от углеводородного радикала, который замещает один или несколько атомов водорода неорганической оксокислоты. Строением они похожи на соли кислот. Эфиром фосфорной кислоты (H_3PO_4) являются фосфаты $((\text{RO})_n\text{P(=O)(OH)}_{3-n})$, где $n=1-3$, а эфиром азотной кислоты (HNO_3) являются нитраты $((\text{RO})\text{N(=O)O})$ [7].

Продуктами реакции являются сложные эфиры. Это могут быть эфиры низших карбоновых кислот и простейших одноатомным спиртов. Они представляют собой жидкости летучие и бесцветные, чаще всего имеют фруктовый запах. Эфиры высших карбоновых кислот это бесцветные твердые вещества.

Изобутилформиат ($\text{HCOOCH}_2\text{CH(CH}_3)_2$) – эфир муравьиной кислоты, его запах напоминает запах малины.

Брутто-формула: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

Химический состав представлен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав изобутилформиата.

Элемент	Атомный	Число	Процент
	вес	атомов	массы
Углерод	12,011	5	58,8%
Водород	1,008	10	9,9%
Кислород	15,99	2	31,3%

1.3 Катализаторы этерификации сложных эфиров

Реакция синтеза сложных эфиров может проходить как на гомогенном так и на гетерогенном катализаторе.

Существенным недостатком гомогенных катализаторов, как уже указывалось, является необходимость отмытки реакционной смеси после синтеза, тем самым усложняя очистку продукта. Другим недостатком является коррозионная активность, а поэтому есть необходимость в использовании оборудования из дорогих материалов. Эти недостатки в практически устраняют, используя гетерогенные катализаторы.

Гетерогенные катализаторы как кислого (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , V_2O_5 и других металлов)[10], так и основного характера (оксид магния в присутствии едкого калия), минеральные и гетерополикислоты и их соли на твердых носителях, цеолиты и ионообменные смолы. Недостатками оксидных катализаторов является низкая активность и селективность по сравнению с минеральными кислотами.

Наиболее эффективными для синтеза эфиров являются сульфированные ионообменные смолы (сульфокатиониты) и цеолиты [11-15].

Сульфокатиониты представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола (рис 5). Обычно сульфированные ионообменные смолы получают в виде зёрен диаметром 0.3 - 1,5 мм. В случае необходимости

готовят зёрна большого размера, сульфокатионит формованный в матрицу с полипропиленом. Носителями каталитической активности сульфокатионитов являются SO_3H -группы, способные обмениваться протонами с катионами раствора. Максимальная рабочая температура сульфокатионитов достигает 120 - 150°C.

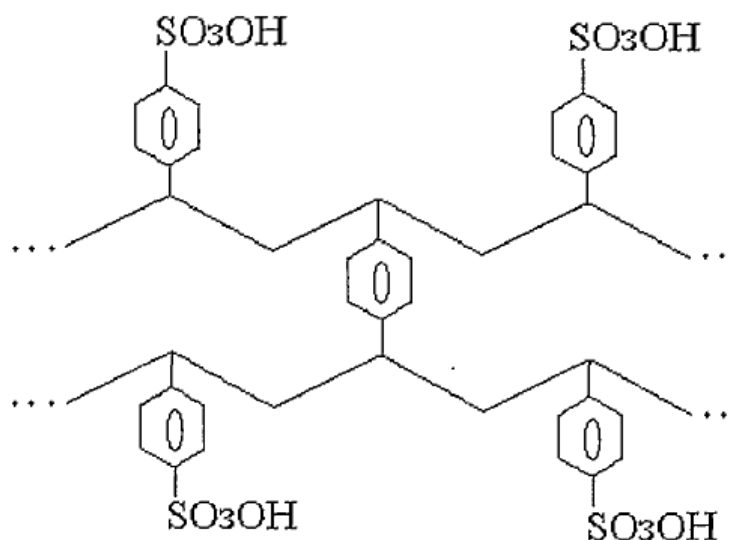


Рисунок 5 - Структура сульфокатионита

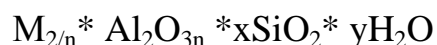
Сульфированные ионообменные смолы делят на микропористые иониты ($S_{уд} \approx 1\text{ м}^2/\text{г}$. например, КУ-2) и макропористые иониты, которые характеризуются наличием переходных пор (развитая пористая поверхность) ($S_{уд} \approx 20\text{-}400\text{ м}^2/\text{г}$, например, КУ-23) [16-18].

Макропористые смолы обладают более высокой каталитической активностью, чем микропористые иониты. Они имеют поры размером 20 - 140 нм. Макропористые смолы отличаются повышенной механической прочностью, сильнее набухают и имеют лучшие кинетические характеристики, что играет важную роль в катализе. Важным достоинством ионообменных смол является возможность целенаправленного изменения их полимерной основы путем варьирования диаметра и площади поверхности зерен, объема и размера пор и других характеристик.

Альтернативными и наиболее перспективными катализаторами синтеза эфиров являются цеолиты.

Использование катионообменных смол в качестве катализаторов синтеза эфиров ограничивается температурным режимом, т.к. при повышенных температурах начинаются процессы деструкции в применяемых катионитах. В связи с этим представляло интерес испытать в качестве катализаторов этого процесса другой тип кислотно-основных катализаторов. В последнее время высокую каталитическую активность в реакциях кислотного типа проявляют высококремнеземные цеолиты, обладающие ярко выраженными кислотными свойствами и уникальной пористой структурой [19-20].

Цеолиты в переводе «кипящий камень». Из-за сложности физических свойств цеолитов им трудно дать точное определение. Это алюмосиликаты с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые большими ионами и молекулами воды, причем и те и другие характеризуются значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации. Белые, иногда бесцветные и прозрачные, реже окрашенные в желтые, розовые и зеленые тона кристаллы. Плотность 1,9-2,8 г/см³, твердость 3-5. Цеолиты способны избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых менее размера микропор. Общая формула цеолитов:



где M - щелочной или щелочно-земельный металл; n - его степень окисления.

Активность трех форм цеолитов представлена в следующем порядке: ZSM-5 >морденит> Y-цеолит. Кроме того, активность цеолита зависит от их соотношения SiO₂/Al₂O₃, и размещена в порядке: F-цеолиты> AD-цеолиты >H-цеолиты > Al-цеолиты.

С ростом отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ количество кислотных центров уменьшается в виду снижения концентрации атомов алюминия в цеолитном каркасе. Степень превращения типа HZSM-5, HM(Н-морденит) и HY возрастает с ростом температуры реакции, достигая максимума при 150°C , после него снижается. Максимальная степень превращения на цеолитах HZSM-5, HM и HY равны 53.0%, 46.0% и 29.0% соответственно. Количество кислотных центров в Н-формах цеолитов возрастает в ряду: HZSM-5 > HM > HY, а их сила уменьшается в порядке: HY < HZSM-5 < HM.

Большой каталитической активностью обладают деалюминированные Y-цеолиты при использовании цеолитов типа AD. Селективность при использовании этого типа цеолита более 90% при всех температурах. Увеличение содержания кремния в AD-цеолит по сравнению с цеолитами ZSM-5, морденитами, Y-цеолитами увеличивает его гидрофобность и в результате адсорбция реагента увеличивается, а адсорбция воды уменьшается.

При использовании фторированных цеолитов (F-цеолитные катализаторы), F-HZSM-5, F-HM и F-HY, степень превращения большинства эфиров 99.9% по сравнению с Н-цеолитными катализаторами.

Изучение каталитических свойств цеолитов, различающихся соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 4.5 до 68): морденит, морденит деалюминированный, Y - цеолит, цеолит ЦВК (аналог цеолита ZSM-5) в синтезе этил-трет-бутилового эфира показало, что наибольшей суммарной концентрацией кислотных центров характеризуется цеолит ETY. Несколько ниже для катализаторов на основе Н-морденита, еще ниже - цеолит Н-ВКЦ. Относительной особенностью последнего является существенно меньшая, чем у цеолитов других типов, концентрация слабых кислотных центров. Но цеолит HY обладает наиболее низкими показателями активности и селективности, тогда как цеолиты с канальной структурой Н-ВКЦ и Н-морденит деалюминированныи достаточно активны в указанном процессе.

Одним из методов модифицирования цеолитов является деалюминирование. Обработка цеолита кислотами приводит к растворению тетраэдрического алюминия в решетке. В результате увеличивается адсорбционная емкость цеолита. Деалюминирование можно осуществлять также обработкой цеолита веществами, образующими с ионами алюминия комплексные соединения, или обработкой слоя цеолита парами воды при повышенных температурах]. Деалюминирование позволяет в определенных пределах варьировать соотношение кремне- и алюмокислородных тетраэдров в цеолите без изменения его кристаллической решетки.

Степень превращения и селективность Al-цеолита (алюминий замещенного) в синтезе метил-трет-бутилового эфира значительно ниже, чем для всех предыдущих типов: H-, AD- и F-цеолитах. При использовании Al-ZSM-5, Al-M и цеолиты Al-Y, селективности по эфиру составляют 42.0 - 72.5%, 37.0 - 68.0% и 30.0 - 67.0%, соответственно. Активность катализаторов уменьшается в порядке: Al-ZSM-5 > Al-M > Al-Y. Используя эти катализаторы, степень превращения увеличивается с ростом температуры реакции, достигая максимального значения 37.9% при 250°C на Al-ZSM-5 и 30.0, 24.4% при 350°C для Al-M и Al-Y цеолитов соответственно, после чего выход сложного эфира уменьшается.

Цеолит HZSM-5 был сравнен с катализатором Amberlyst-15, концентрация изобутилена для Amberlyst-15 при температуре 75°C в 11 раз больше чем с цеолитом HZSM-5 (таблица 4.). Тем не менее, при 100°C оба катализатора имеют почти одинаковую концентрация изобутилена: у Amberlyst-15 – 0,905 %, а у HZSM-5 – 0,842 %.

Селективность по МТБЭ с цеолитным катализатором при любых температурах была 100 %, по сравнению с катализатором Amberlyst-15.

Таблица 4. Свойства цеолита HZSM-5 и Amberlyst-15

	Amberlyst-15			HZSM-5			
Температура, °С	75	75	100	75	75	100	115
W/F, г/ч/моль	6,44	20,0	20,0	6,44	16,1	16,2	18,9
Степень превращения изобутелена	0,854	0,949	0,909	0,160	0,352	0,848	0,887
Селективность по МТБЭ, %	99,5	98,1	98,2	100	100	100	100

Характеристика и свойства Y-цеолитов.

Y-цеолиты имеют микро-мезопористую структуру с различной степенью декатионирования (степень замещения катионов Na^+ на H^+ , α_{Na}) без связующего вещества, которые представляют собой единые сростки кристаллов. Предельная адсорбционная емкость по парам бензола, воды и гептана, их структурные характеристики (параметры ячейки, диаметр блока, степень кристалличности и модуль), характеристики пористой структуры (суммарный объем пор и удельная поверхность), а так же характеристики кислотных центров указаны в таблицах 5-9.

Таблица 5. Предельные адсорбционные емкости по парам воды, бензола и гептана

№ образца	Образец	α_{Na}	AH_2O	AC_6H_6	AC_7H_{16}
1	NaY-BC	0	0,29	0,29	0,30
2	0.5HNaY-BC	0,5	0,27	0,30	0,33
3	0.7HNaY-BC	0,7	0,25	0,28	0,33
4	0.85HNaY-BC	0,85	0,23	0,27	0,33
5	0.95HNaY-BC	0,95	0,20	0,25	0,32
6	0.95HNaY-BC тпо	0,95	0,16	0,24	0,28

Таблица 6 – Значения структурных характеристик цеолитов Y-BC

№ образца	Параметр ячейки, Å	Диаметр блока	Степень кристалличности, % отн.	Модуль*
1	24,659	584	100	5,1
2	24,643	548	97	5,4
3	24,636	492	97	5,5
4	24,629	448	95	5,6
5	24,565	450	93	7,2

*- мольное соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 7 . Концентрация «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в цеолите Y-BC с различной степенью обмена по данным термопрограммируемой десорбции предварительно адсорбированного аммиака

Образец	«слабые»* кислотные центры	«сильные»** кислотные центры	суммарное количество кислотных центров
NaY-BC	-	-	-
0.5HNaY-BC	323	205	528
0.7HNaY-BC	481	362	881
0.85HNaY-BC	449	369	810
0.95HNaY-BC	415	402	817
0.95HNaY-BC ТПО	374	147	521

* - «слабые» кислотные центры (NH_3 десорбируется в интервале температур 100-350°C)

** - «сильные» кислотные центры (NH_3 десорбируется в интервале температур 350-550°C)

Таблица 8. Характеристики пористой структуры образцов Y-BC

Образец	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
	по ртути	
NaY-BC	0,21	4,4
0.5HNaY-BC	0,26	6,0
0.7HNaY-BC	0,30	7,5
0.85HNaY-BC	0,30	7,0
0.95HNaY-BC	0,32	7,0
0.95HNaY-BC ТПО	0,26	6,6

Исследовался также цеолит 0.95HNaY-BC ТПО предварительно подвергнутый термопаровой обработки при температуре 538-548°C.

Для удобства, в дальнейшем, введем обозначения исследуемых цеолитов, которые приведены в таблице 9.

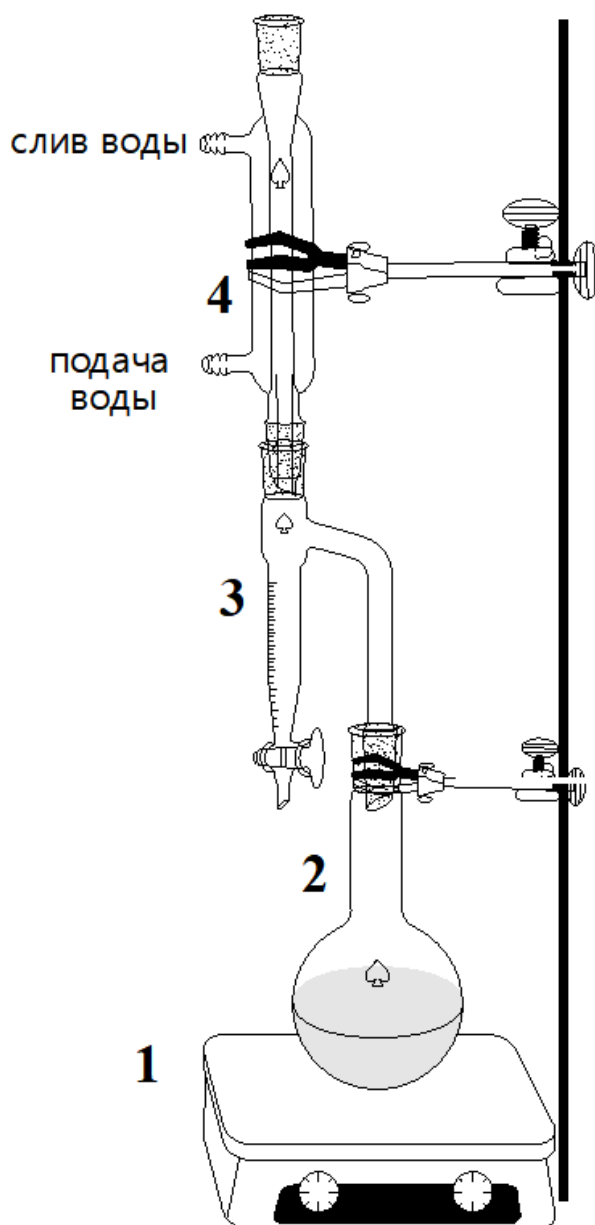
Таблица 9. Обозначения исследуемых цеолитов

Обозначение	Цеолит
I	0.5HNaY-BC
II	0.7HNaY-BC
III	0.85HNaY-BC
IV	0.95HNaY-BC
V	0.95HNaY-BC тпо

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения процесса этерификации

Установка, предназначенная для синтеза эфира из бутанола и муравьиной кислоты представлена на рис. 1.



1 – нагреватель; 2 – колба круглодонная; 3 – ловушка Дина-Старка; 4 – обратный холодильник

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки для проведения процесса этерификации

В реактор помещают расчетные количества кислоты и спирта из расчета мольного соотношения спирт:кислота, равного (2-4):1. Для равномерного кипения реакционной смеси в реактор (круглодонную колбу) опускают несколько керамических кусочков. Реактор присоединяют к нижней части насадки Дина - Старка с небольшим зазором в шлифовом соединении и обратный холодильник.

В реакционную колбу также вносится определенное количество ароматического углеводорода, необходимого для связывания воды путем образования гетероазеотропа. Обычно в качестве ароматического соединения используют бензол, толуол, м-ксилол и др. В рамках нашего опыта применялся бензол.

Реактор плотно присоединяют к насадке Дина-Старка и закрепляют шлифовое соединение. Подают воду в обратный холодильник и включают обогрев реактора (баня или электроплитка с закрытой спиралью). Температуру бани устанавливают таким образом, чтобы реакционная масса умеренно кипела, а скорость истечения конденсата из обратного холодильника в приемник-сепаратор составляла 1—2 капли в секунду.

Гетероазеотроп при охлаждении в насадке разделяется на два слоя: водный и органический. Водный (нижний) слой накапливается в приемнике, а органический слой при заполнении насадки стекает в реактор. По достижению заданной, температуры реакции вводят катализатор (катионит) через боковой шлиф.

Объем загрузки компонентов представлен в табл.10.

Таблица 10 – Объем загрузки

Вещество	Наименование	Количество, моль	Масса, г	Объем, мл
Кислота	Муравьиная	0,326	15	12,3
Спирт	Бутанол/Изобутанол	0,652	48,25	59,6
Углеводород	Бензол			20
Катализатор:	1. КУ-2-8		1,5	
	2. Тулсион			
	3. Амберлист			
	4. КУ-2			
	5. КУ-2ФПП			
	6. Катионит			

2.2 Определение кислотного числа

Пробу исследуемой смеси объемом 1 мл взвешиваю на аналитических весах и смешиваю с 5 мл воды. В образующийся раствор добавляют 1 мл фенолфталеина и титруют раствором едкого кали с нормальной концентрацией 0,1 н. Титрование осуществляется до появления слабо-розовой окраски, которая не исчезает в течение 30 секунд.

Формула определения кислотного числа представлена ниже:

$$\text{К. Ч.} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V_{KOH} – объем раствора едкого кали, пошедший на титрование, мл;

T – титр раствора едкого кали, г/мл;

g – масса исследуемой пробы, г.

2.3 Определение числа омыления

Пробу исследуемой смеси объемом 1 мл взвешиваю на аналитических весах и помещают в колбу объемом 250 мл. К пробе приливают 25 мл 0,5 н спиртового раствора едкого кали. Колбу помещают на водяную баню и кипятят содержимое в течение 1 ч. 30 мин.

К полученной смеси после охлаждения приливают некоторое количество фенолфталеина. Далее раствор титруют раствором соляной кислоты с нормальной концентрацией 0,5 н.

Для определения числа омыления ведется подготовка холостой пробы путем кипячения на водяной бани спиртового раствора едкого кали в отсутствие исследуемой исходной смеси.

Число омыления рассчитывается по формуле:

$$\text{Ч. О.} = (V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000/g$$

где V_1 – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрования холостой пробы, мл;

V_2 – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование анализируемой пробы, мл;

g – масса исследуемой пробы, г;

T – титр раствора едкого кали, г/мл.

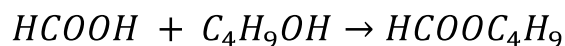
1.4 Определение эфирного числа

Эфирное число определяется как разница между значениями числа омыления и кислотного числа:

$$\text{Э. Ч.} = \text{Ч. О.} - \text{К. Ч.}$$

3 ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе взаимодействия бутанола с муравьиной кислотой образуется бутиловый эфир муравьиной кислоты, или бутилформиат:



В реакции с изобутанолом - изобутилформиат:



- расчет кислотного числа:

К.Ч.¹ – для бутанола, К.Ч.² – для изобутанола.

$$K. Ч._{КУ-2-8} = \frac{V_{KOH} \cdot T \cdot 1000}{g} = \frac{4,5 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,7579} = 24,723$$

$$K. Ч.^1_{K-T H_2SO_4} = \frac{4 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8660} = 19,233$$

$$K. Ч.^2_{K-T H_2SO_4} = \frac{0,7 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8160} = 3,572$$

$$K. Ч.^1_{амберлист} = \frac{1,5 \cdot 0,04164 \cdot 1000}{0,8260} = 7,562$$

$$K. Ч.^2_{амберлист} = \frac{3,9 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8230} = 19,732$$

$$K. Ч.^1_{КУ-2ФПП} = \frac{3,3 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,7790} = 17,639$$

$$K. Ч.^2_{КУ-2ФПП} = \frac{4,6 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8280} = 23,133$$

$$K. Ч.^1_{КУ-2} = \frac{4,8 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,7980} = 25,047$$

$$K. Ч.^2_{КУ-2} = \frac{0,5 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8112} = 2,567$$

$$К. Ч.^1_{\text{тулсион}} = \frac{5,7 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8790} = 27,002$$

$$К. Ч.^2_{\text{тулсион}} = \frac{3,7 \cdot 0,004164 \cdot 1000}{0,8790} = 18,812$$

- определение числа омыления

$$Ч. О.^1_{\text{КУ-2-8}} = (22,8 - 17,2) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,940 = 32,695$$

$$Ч. О.^1_{\text{к-т H}_2\text{SO}_4} = (22,8 - 16) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8281 = 45,065$$

$$Ч. О.^2_{\text{к-т H}_2\text{SO}_4} = (23 - 15,6) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,7965 = 50,987$$

$$Ч. О.^1_{\text{амберлист}} = (22,8 - 16,2) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8611 = 42,063$$

$$Ч. О.^2_{\text{амберлист}} = (23 - 16,3) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8250 = 44,569$$

$$Ч. О.^1_{\text{КУ-2ФПП}} = (22,8 - 16,5) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8190 = 42,215$$

$$Ч. О.^2_{\text{КУ-2ФПП}} = (23 - 16,5) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8295 = 43,004$$

$$Ч. О.^1_{\text{КУ-2}} = (22,8 - 16) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8281 = 45,065$$

$$Ч. О.^2_{\text{КУ-2}} = (22,8 - 14,6) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8570 = 52,511$$

$$Ч. О.^1_{\text{тулсион}} = (22,8 - 17,8) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,8805 = 31,164$$

$$Ч. О.^2_{\text{тулсион}} = (23 - 17,1) \cdot 0,005488 \cdot 1000 / 0,7905 = 40,960$$

- расчет эфирного числа

$$Э. Ч.^1_{\text{КУ-2-8}} = 32,695 - 24,723 = 7,972$$

$$Э. Ч.^1_{\text{к-т H}_2\text{SO}_4} = 42,063 - 19,233 = 22,83$$

$$Э. Ч.^2_{\text{к-т H}_2\text{SO}_4} = 50,987 - 3,572 = 47,415$$

$$Э. Ч.^1_{\text{амберлист}} = 42,063 - 7,562 = 34,501$$

$$Э. Ч.^2_{\text{амберлист}} = 44,569 - 19,732 = 24,837$$

$$\text{Э. Ч.}^1_{\text{КУ-2ФПП}} = 42,215 - 17,639 = 24,576$$

$$\text{Э. Ч.}^2_{\text{КУ-2ФПП}} = 43,004 - 23,133 = 19,871$$

$$\text{Э. Ч.}^1_{\text{КУ-2}} = 45,065 - 25,047 = 20,018$$

$$\text{Э. Ч.}^2_{\text{КУ-2}} = 52,511 - 2,567 = 49,944$$

$$\text{Э. Ч.}^1_{\text{тулсион}} = 31,164 - 27,002 = 4,162$$

$$\text{Э. Ч.}^2_{\text{тулсион}} = 40,960 - 18,812 = 22,148$$

- COE

$$\text{COE}_{\text{КУ-2-8}} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 22,9 \cdot 0,1)}{1} = 1,25$$

$$\text{COE}_{\text{к-т H}_2\text{SO}_4} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 17,2 \cdot 0,1)}{1,01} = 3,49$$

$$\text{COE}_{\text{амберлист}} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 13,8 \cdot 0,1)}{1,01} = 4,84$$

$$\text{COE}_{\text{КУ-2ФПП}} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 23,3 \cdot 0,1)}{1,06} = 1,03$$

$$\text{COE}_{\text{КУ-2}} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 23 \cdot 0,1)}{1,01} = 1,19$$

$$\text{COE}_{\text{тулсион}} = \frac{4 \cdot (25 \cdot 0,1 \cdot 1,041 - 17,2 \cdot 0,1)}{1,01} = 3,57$$

Для сравнения был проведен опыт без участия катализатора. Результаты его представлены ниже.

$$\text{К. Ч.}_0 = 9,4 \cdot 0,004166 \cdot 1000/0,7878 = 49,709$$

$$\text{Ч. О.}_0 = (20,5 - 19,2) \cdot 0,03052 \cdot 1000/0,7972 = 49,769$$

$$\text{Э. Ч.}_0 \approx 0$$

Полученные значения сведены в табл. 2.

Полученное значение может свидетельствовать о том, что эфира в процессе опыта не образовалось. Данное предположение подтверждается результатами хроматографического анализа пробы (рис. 1).

Таблица 11 – Результаты эксперимента

№	Катализатор	СОЕ	к.ч.	ч.о.	э.ч.
1	КУ-2ФПП	1,03	17,639	42,215	24,576
2			23,133	43,004	49,871
3	КУ-2	1,19	25,047	45,065	20,018
4			2,567	52,511	49,944
5	КУ-2-8	1,25	24,723	32,695	7,972
6	Катионит	3,49	19,233	45,065	22,83
7			3,572	50,987	47,415
8	Тулсион	3,57	27,002	31,164	4,162
9			18,812	40,960	22,148
10	Амберлист	4,84	7,562	42,063	34,501
11			19,732	44,569	44,837
12	Без катализатора		49,709	49,769	0

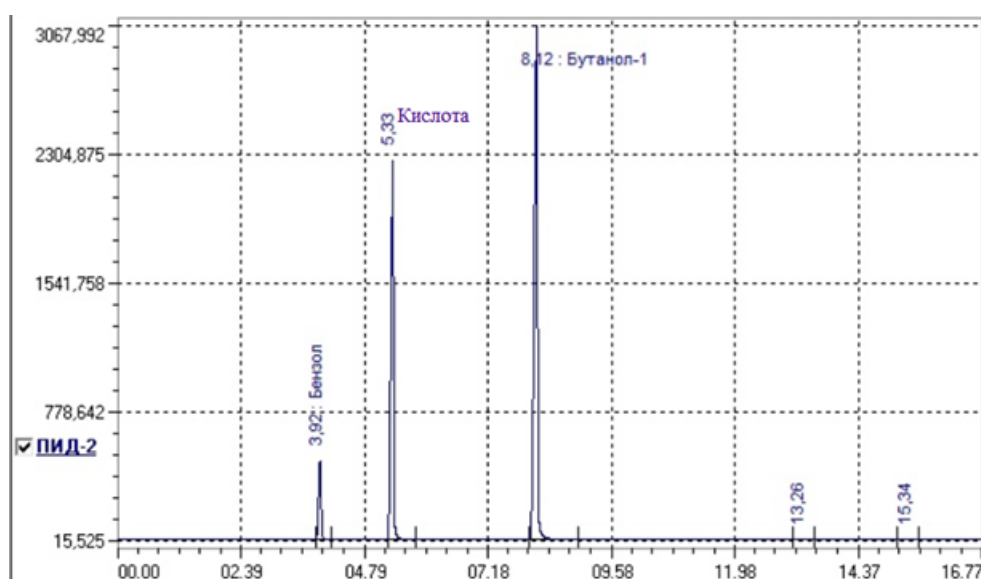


Рисунок 1 – Хроматограмма контрольной пробы, полученной в отсутствие катализатора

Согласно проведенному хроматографическому исследованию наименее селективным оказался катализатор Тулсион. Согласно полученным хроматограммам, представленным на рис. 2-3, в опыте №8 химических превращений не наблюдалось. Концентрации бутанола-1, муравьиной кислоты, которой соответствует пик 5,31 на хроматограмме (рис. 2), и бензола оставались прежними.

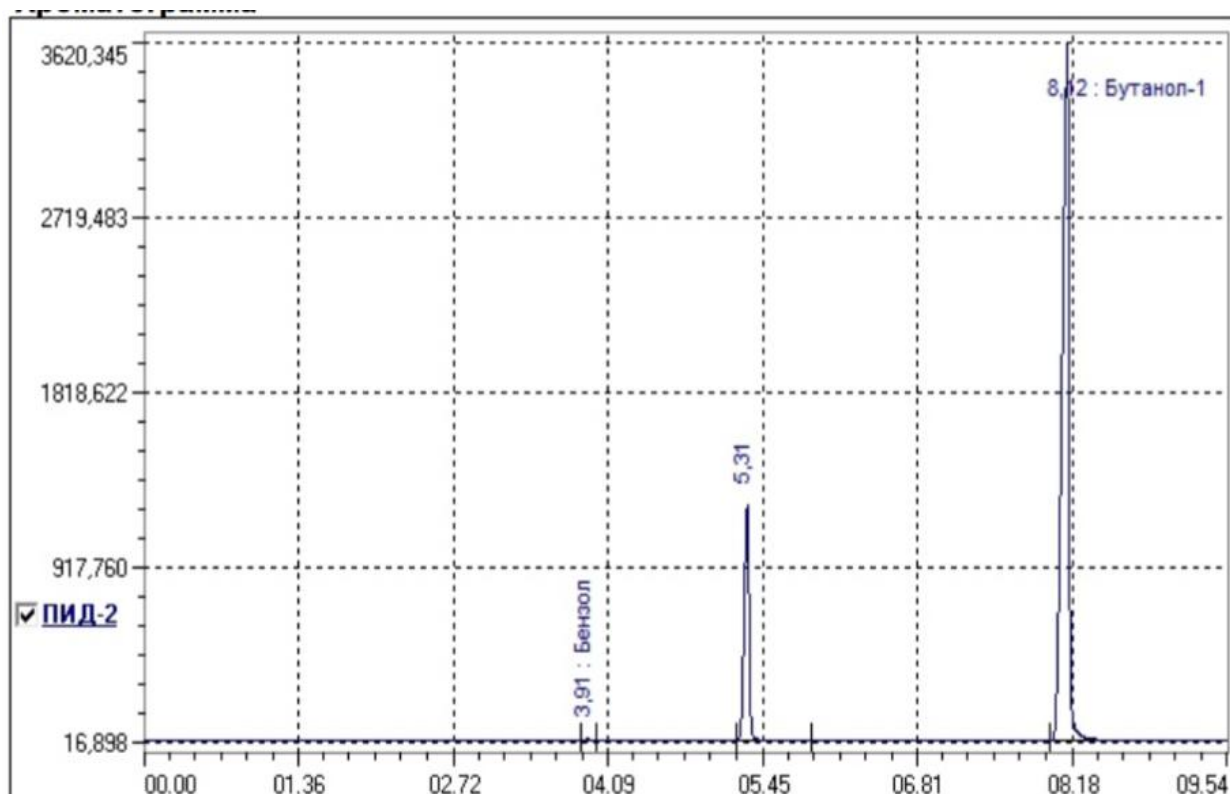


Рисунок 2 – Хроматограмма пробы № 8

В случае использования в качестве исходного спирта изобутанола и проведения процесса этерификации в присутствии Тулсиона наблюдается протекание побочных процессов, результатом которых становится образование в реакционной смеси таких компонентов как: изопропанола, пентанола-1, бутанола-1 (рис. 3). При этом остаточное количество изобутанола составляет около 1,15 %, в то время как кислота практически не расходуется. Отсюда можно сделать вывод, что катализатор Тулсион селективен в отношении реакции изомеризации и не пригоден для ведения процесса этерификации.

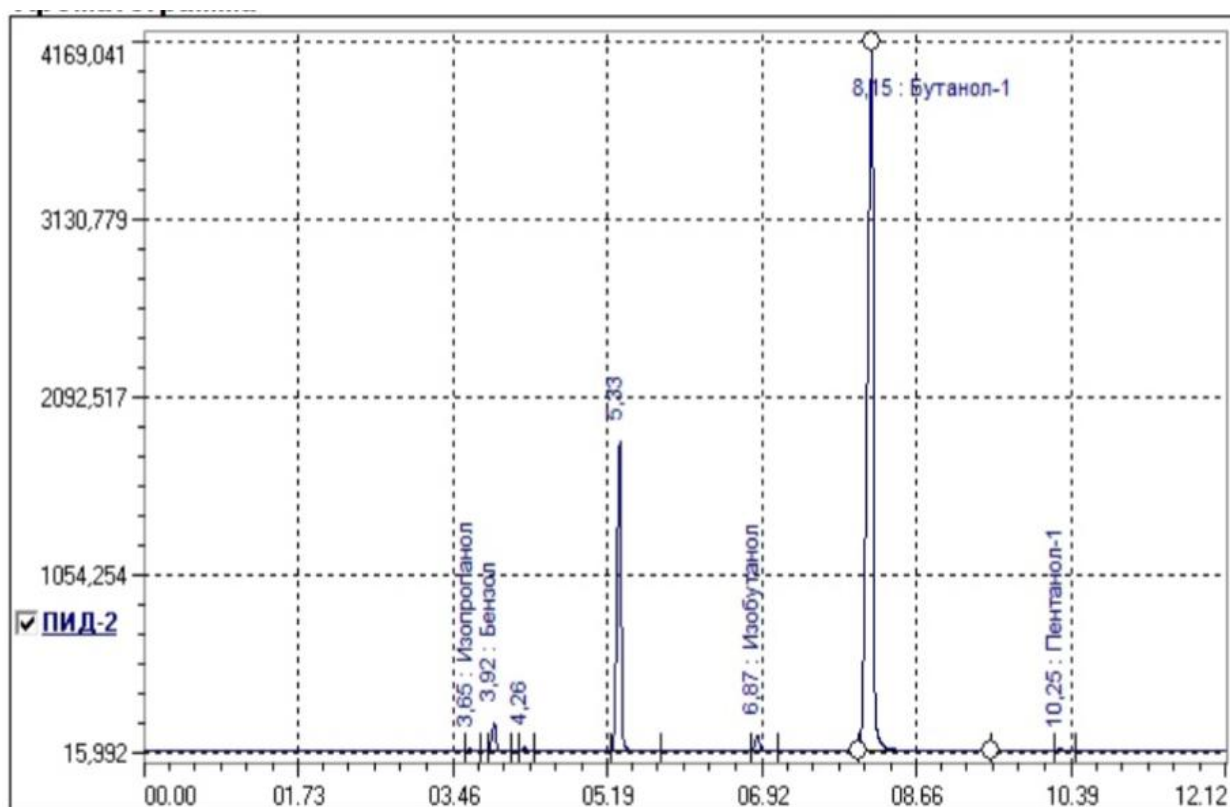


Рисунок 3 – Хроматограмма пробы № 9

Хроматограммы тех экспериментов (рис. 4-7), в которых в качестве исходного компонента был взят бутанол, показывают отсутствие эфира в продукте этерификации. Ни один из представленных катализаторов не показал свою активность в реакции с бутанолом. Концентрации всех компонентов реакционной смеси остались практически неизменными.

В результатах хроматографического анализа проб №1 (рис. 4) и №5 (рис. 6) представлены данные о наличии в реакционной смеси следов изобутанола (концентрация менее 0,15 %).

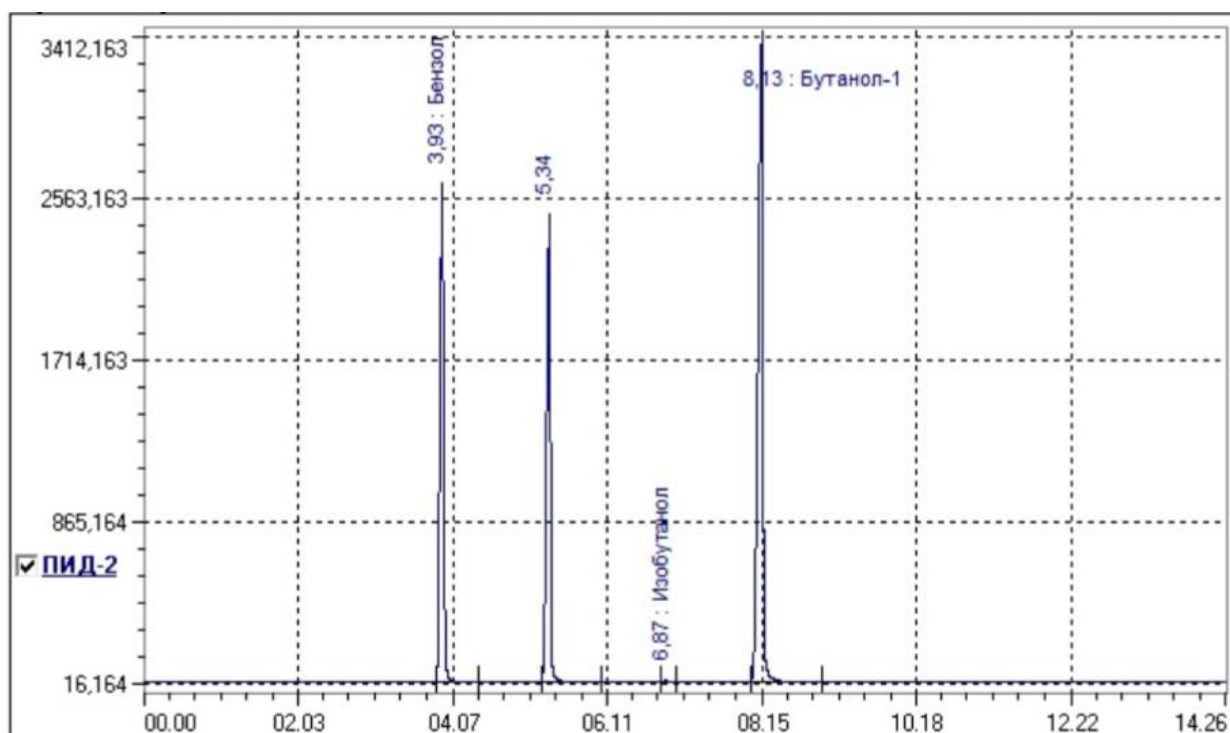


Рисунок 4 – хроматограмма пробы № 1

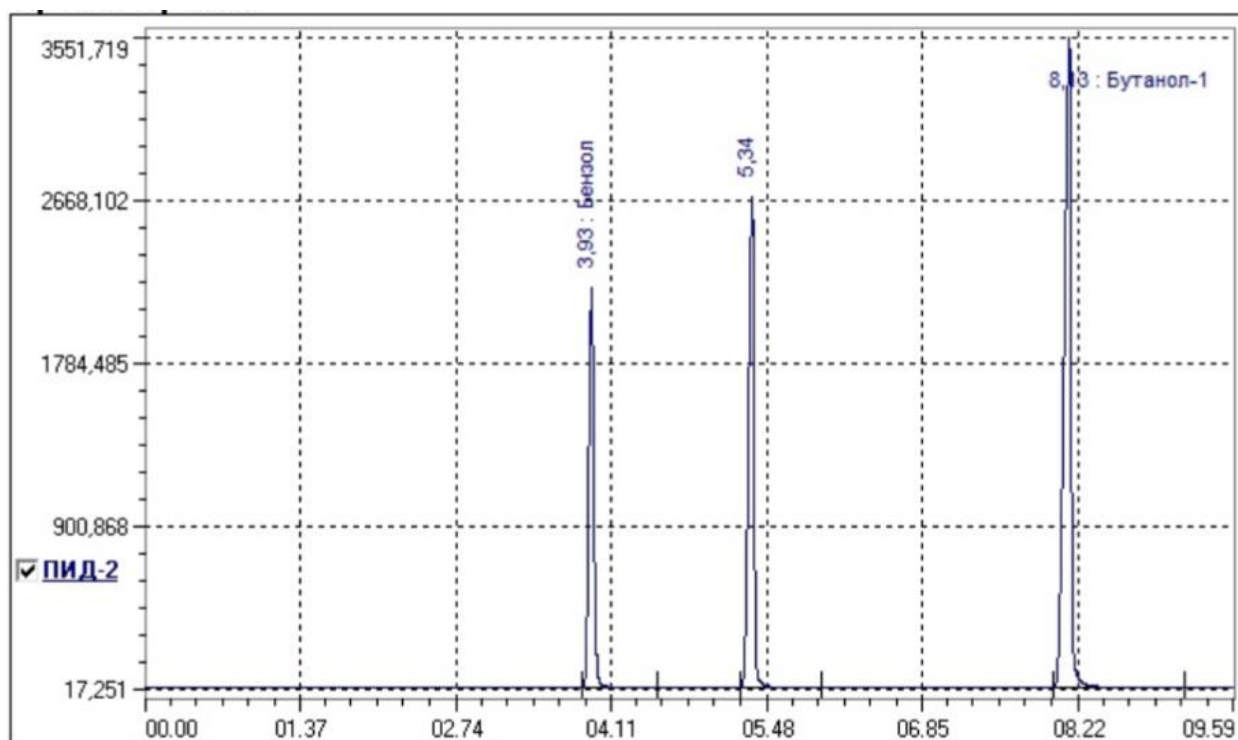


Рисунок 5 – Хроматограмма пробы №3

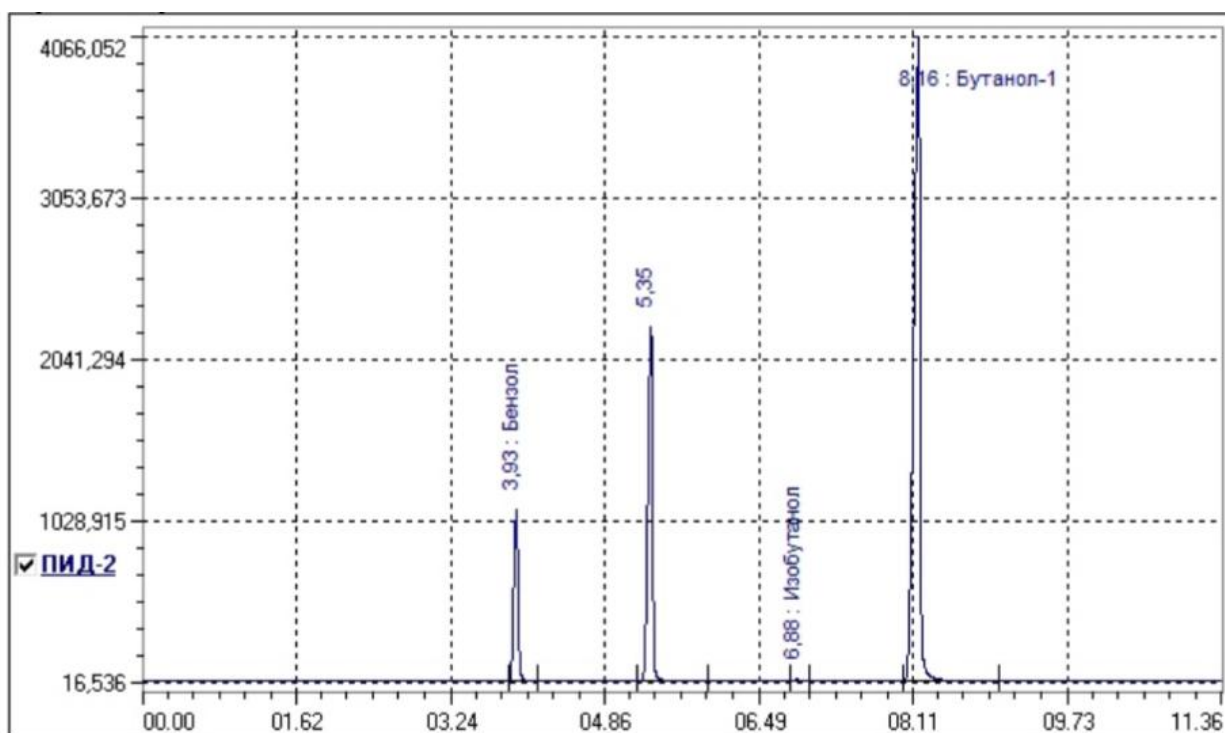


Рисунок 6 – Хроматограмма пробы № 5

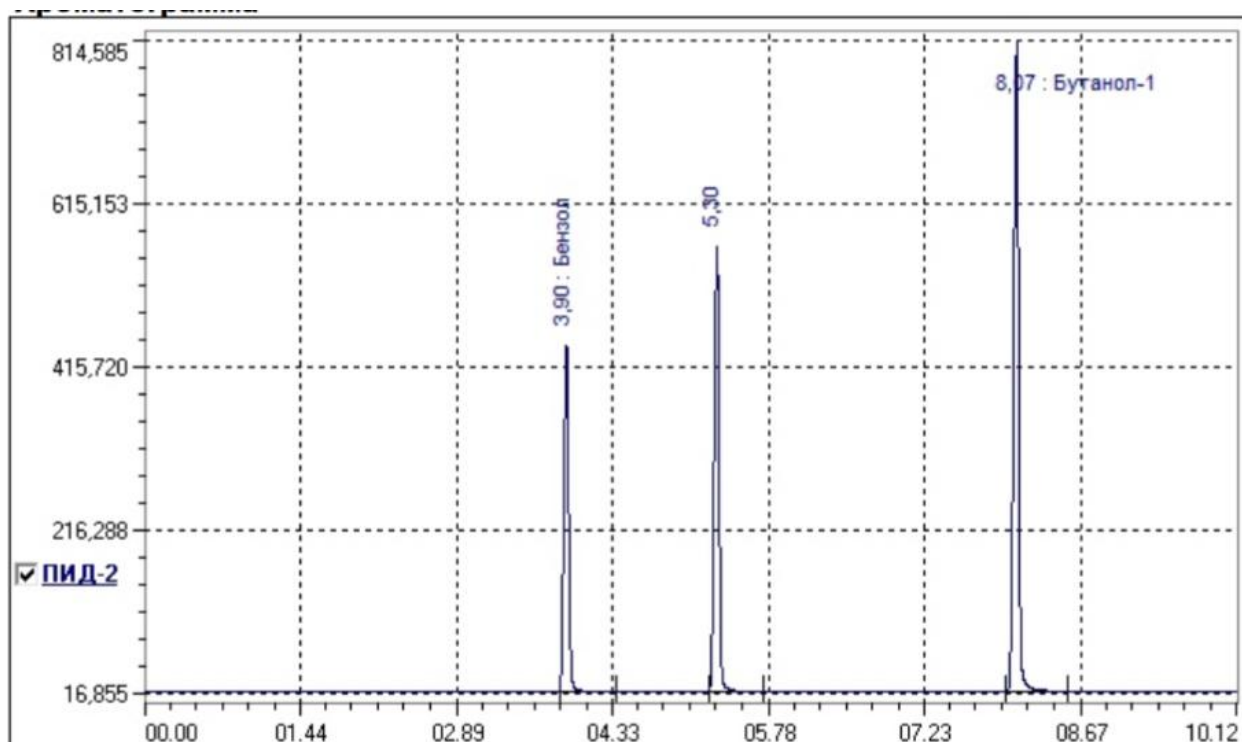


Рисунок 7 – Хроматограмма пробы № 6

Хроматограммы, изображенные на рис. (8-11), подтверждают активность катализаторов КУ-2ФПП (рис. 8), КУ-2 (рис. 9), «Амберлист» (рис. 10) и сернокислотного катионита (рис. 11) в реакции этерификации изобутилового спирта.

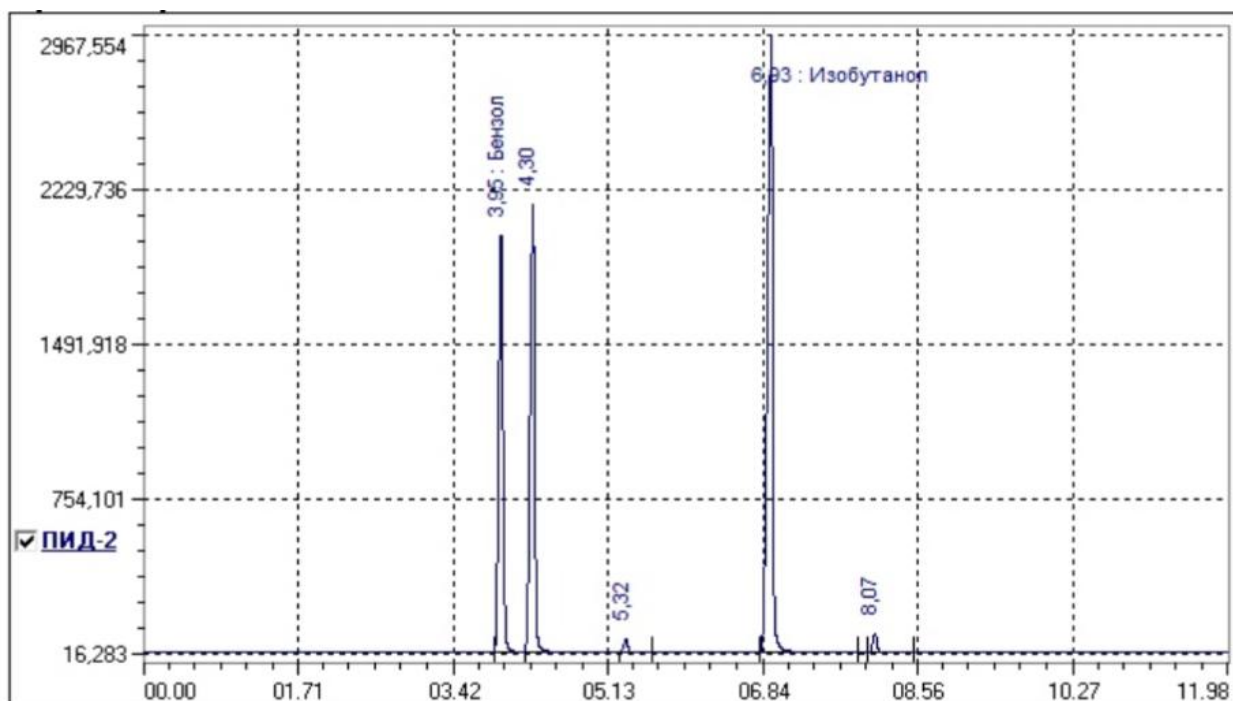


Рисунок 8– Хроматограмма пробы №2

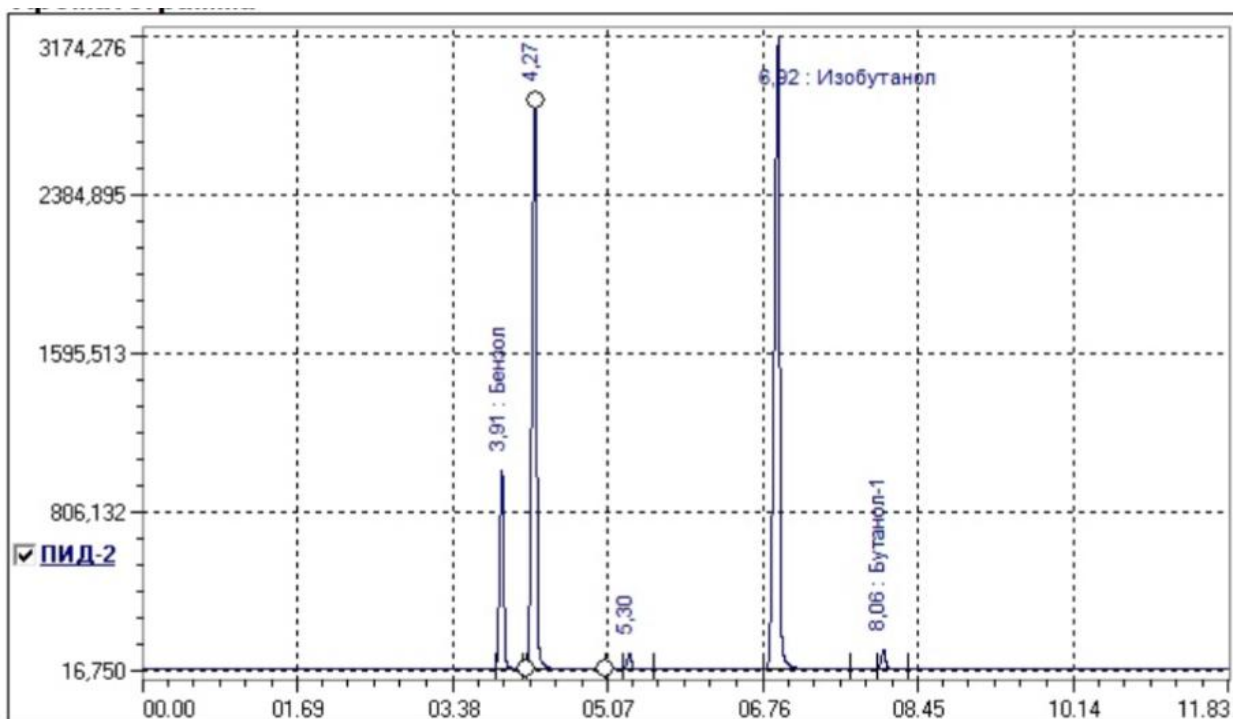


Рисунок 9 - Хроматограмма пробы №4

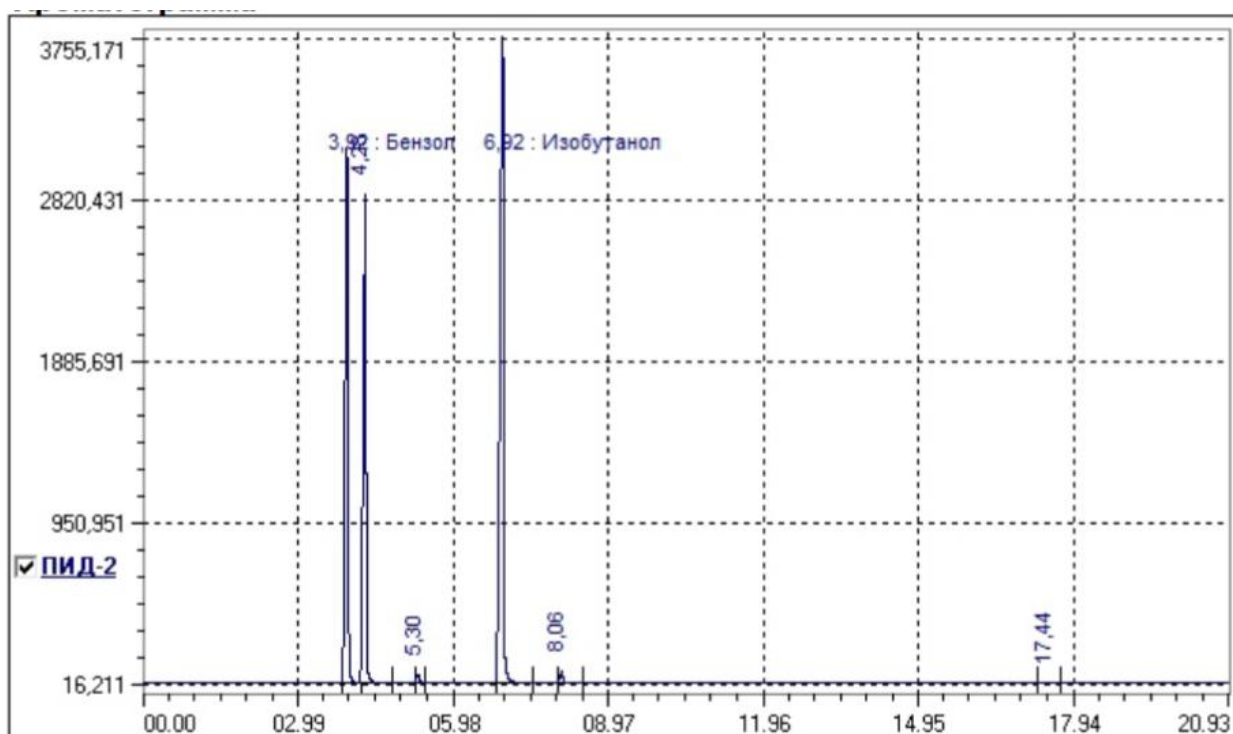


Рисунок 10 – Хроматограмма пробы №11

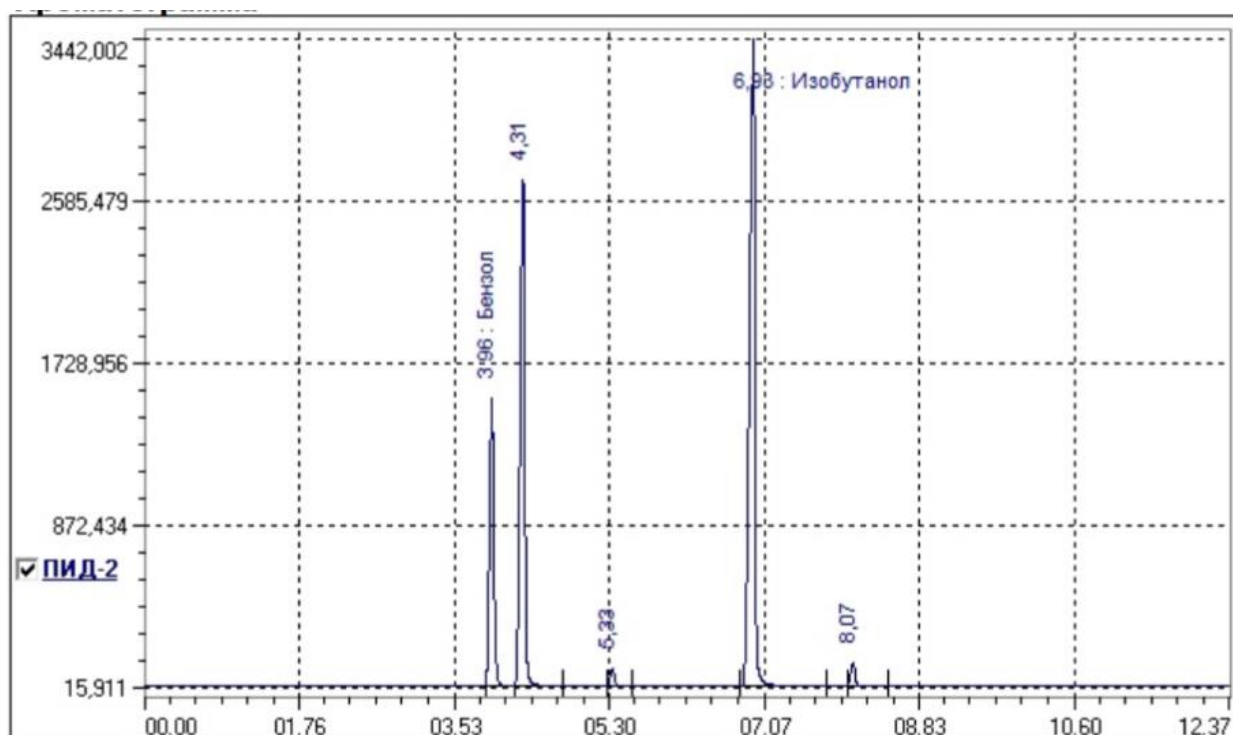


Рисунок 11 - Хроматограмма пробы № 7

Сравнение катализаторов, проявивших активность в реакции этерификации изобутилового спирта, представлены в табл. 11.

Таким образом, наиболее предпочтительными в реакциях этерификации изобутанола, являются катализатор КУ-2 и сернокислотный катионит, которые не приводят к образованию побочных продуктов (либо побочные продукты образуются в незначительных количествах). При этом катализатор КУ-2 характеризуется большим выходом эфира, при этом меньшим количеством примесей и непрореагировавшей кислоты в реакционной смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами и выводами по проделанной работе являются:

1. Изучены физико-химические основы процесса этерификации спиртов карбоновыми кислотами, в т.ч. механизм и кинетика процесса, влияние параметров синтеза на протекание реакции, применяемые каталитические системы;

2. Выбрана методика проведения реакции прямой этерификации, а также участники реакции: бутанол, изобутанол и муравьиная кислота. Определены каталитические системы, для исследования;

3. Проведена реакция прямой этерификации бутанола (изобутанола) муравьиной кислотой в присутствии бензола и различного рода катализаторов;

4. Проведен хроматографический анализ полученных в результате экспериментов проб, рассчитаны следующие показатели: статическая объемная емкость катализатора, кислотное число, число омыления и эфирное число полученных образцов.

5. На основании полученных результатов сделаны выводы, что ни один из катализаторов не проявляет каталитическую активность в реакции этерификации бутанола-1. Содержание участников реакции в продукте остается практически неизменным.

6. В реакциях этерификации изобутанола активными каталитическими системами стали: КУ-2ФПП, КУ-2, сернокислотный катионит, «Амберлист». При этом катализатором, обеспечивающим высокую селективность процесса и отсутствие нежелательных примесей, является КУ-2.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Энциклопедический словарь/ Под ред. И. Е. Андреевского, К. К. Арсеньева, Ф. Ф. Петрушевского; Изд. Ф. А. Брокгауз, И. А. — СПб.: Семеновская Типо-Литография И. А. Ефрона, 1890-1907.
2. Динцес А.И., Дружинина А.В. Синтетические смазочные масла. — М.: Гостоптехиздат, 1958. — 350 с.
3. Зейналов Б.К., Окисление парафинистого дистиллята и пути практического использования продуктов окисления. — Баку: Азербайджанское государственное издательство, 1964. — 257 с..
4. Потапов В. М. Органическая химия: Пособие для учителей/под. ред Потапова В. М. — М.: Просвещение, 1976. — 367 с.: с ил.
5. Эйдус Я.Т. Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности. — Москва. — 1966г.
6. Tojo G., Fernández M. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. — First Edition. — New York: Springer, 2006. — 375 p. — ISBN 0-387-23607-4.
7. Менделеев Д. И., Монастырский Д. Н., Эфиры сложные // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
8. К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик и др. Технический анализ. Изд. 2-е, испр. и доп. Учеб. пособие для техникумов. М., «Высшая школа», 1972. 48 с. с илл.
9. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. Практикум по органической химии: учеб. пособие. — М. ВВысш. шк., 1983. — 208 с., ил.
10. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: Пер. с нем. — Л.: Химия, 1981. — 624 с., ил.

11. Полянский, Н. Г. Катализ ионитами. / Н. Г. Полянский. М.: Химия. – 1973. – 216 с.
12. Насырова, Л. А. Исследование и модифицирование катализаторов синтеза эфиров –оксигенатов реформулированных бензинов Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: 1999. 23 с.
13. Полянский, Н. Г. Новые успехи катализа ионитами / Н. Г. Полянский, В. К. Сапожников // Усп. хим. – 1977. – Вып. 3. – С. 445-476.
14. Рожков С. В. Кинетика и механизм реакции взаимодействия метилового и трет-бутилового спиртов в присутствии катионитов / Рожков С. В., Бобылев Б. Н., Фарберов М. И., Работнова М. И. // Кинетика и катализ. – 1977. – № 6. – С. 1429-1435.
15. Бобылев Б. Н., Рожков С. В., Фарберов М. И., Работнова М. И. Некоторые особенности катализа ионитами (на примере реакции метилового и трет-бутилового спиртов) // Ярославль. 1978. Ярославский политехнический институт. Деп. От 14.VII.1978. № 2383-78. Деп. ВИНТИ. 1978. № 2383-78.
16. Манк, В. В. Исследование взаимодействия спиртов с катионитами в Н-форме методом ЯМР / В. В. Манк, Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, О. Д. Куриленко // Коллоидный журнал. – 1977. – № 2. – С. 379-381.
17. Егиазаров, Ю. Г. Влияние степени гидратации сульфокатионита на каталитическую активность и характер протекающих реакций при синтезе метил-трет-амилового // Кинетика и катализ. – 2005. – № 4. – С. 536-542.
18. Манк, В. В. Исследование взаимодействия спиртов с катионитами в Н-форме методом ЯМР / В. В. Манк, Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, О. Д. Куриленко // Коллоидный журнал. – 1977. – № 2. – С. 379-381.

19. Егiazаров, Ю. Г. Влияние степени гидратации сульфокатионита на каталитическую активность и характер протекающих реакций при синтезе метил-трет-амилового // Кинетика и катализ. – 2005. – № 4. – С. 536-542.

20. Шаронов, К. Г. Реакционная способность спиртов нормального строения при взаимодействии с изобутиленом в присутствии катионита КУ-23 / К. Г. Шаронов, А. М. Рожнов, В. И. Барков, Р. И. Черкасова // ЖПХ. – 1987. – № 2. – С. 359-365.

21. К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик и др. Технический анализ. Изд. 2-е, испр. и доп. Учеб. пособие для техникумов. М., «Высшая школа», 1972. 48 с. с илл.

22. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. Практикум по органической химии: учеб. пособие. – М. ВВысш. шк., 1983. – 208 с., ил.

23. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: Пер. с нем. – Л.: Химия, 1981. – 624 с., ил.

24. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа/ ред. О.А.Шпигун. – М: МГУ, 2007.

25. В. В. Тыжигирова. Газовая хроматография. Краткая характеристика метода и его применение в фармацевтическом анализе: учебное пособие / В. В. Тыжигирова; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск : ИГМУ, 2016.

26. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 2001. – 615 с.

27. Папчихина В.А., ВКР, Конверсия этилового и трет-бутилового спиртов на цеолитах типа Y, Тольятти, 2012.