

Исследование кинетики реакции этерификации неопентилгликоля в присутствии гетерогенных катализаторов

Д.С. Чичева, Е.Л. Красных

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Обоснование. В настоящее время сложные эфиры неополиолов в России не производятся. Однако в рамках развития газохимии было инициировано развитие процессов оксосинтеза из природного газа, на основе которого можно получать сырье для синтеза сложных эфиров.

Цель — изучить кинетические особенности реакции этерификации в присутствии промышленных гетерогенных катализаторов — макропористых сульфокатионитов, дать обоснование выбранной кинетической модели.

Методы. Кинетические исследования проводили в режиме гетерогенного катализа при 8-кратном мольном избытке уксусной кислоты и 1 % масс. катализатора в неравновесных условиях при температурах 70–110 °С. По мере проведения реакции каждые 10 мин отбирали пробы реакционной смеси — 100 мкл. Время синтеза — 180 мин. Анализ реакционной массы осуществляли методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта — н-октана. Идентификацию полученного диацетата НПГ проводили методами ИК-спектроскопии и ГХ-МС.

Результаты. Этерификация НПГ — равновесная последовательная реакция, протекающая в 2 стадии — образование моноэфира и диэфира НПГ. Для этерификации неопентилгликоля уксусной кислотой были выбраны макропористые сульфокатиониты, марки и характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сульфокатионитов

Показатель	KY-23	Amberlist 36 DRY	Tulsion 66
Площадь поверхности катализатора, м ² /г	5–25	33	17,292
Объем пор, см ³ /г	4,0	0,2	0,043
Средний диаметр пор, нм	–	24	3,058

Исходя из полученных экспериментальных данных, большая конверсия НПГ наблюдается в присутствии Tulsion T-66MP.

Для определения кинетических параметров этерификации НПГ уксусной кислотой в присутствии Tulsion 66 порядок реакции по компонентам был принят равным первым [1]. Предэкспоненциальные множители и энергии активации каждой стадии определяли графически на основании полученных аппроксимационных уравнений зависимости натурального логарифма констант скорости от обратной температуры.

На основании имеющихся литературных данных для описания скорости реакции были выбраны три кинетические модели: Эли — Ридеала (ER), Ленгмюра — Хиншельвуда (LH) и псевдогомогенная модель (PH) [2]. Для оценки адекватности каждой из моделей рассчитывали среднее относительное отклонение (MRD). Полученные кинетические характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры кинетических моделей ионообменной катализируемой этерификации НПГ уксусной кислотой

Модель	$K_{0(\text{первая стадия})}$, моль·(л мин) ⁻¹	$K_{0(\text{вторая стадия})}$, моль·(л мин) ⁻¹	$E_{a(\text{набл})}$, кДж/моль	MRD, %
ER	3567,78	5,09	37,6	2,04
LH	1537,02	221,16	40,0	1,38
PH _(катализируемая)	1953,74	281,13	39,76	1,38
PH _(самокатализ)	$57,4 \cdot 10^4$	$1,94 \cdot 10^3$	53,75	0,025

Выводы. Наименьшее среднее относительное отклонение при обработке экспериментальных данных достигается с использованием псевдогомогенной модели (PH) как для самокатализируемого (0,025 %), так и катализируемого (1,38 %) процессов, что дает возможность применять одну кинетическую модель для обеих систем. В условиях катализа Tulsion 66 наблюдаемая энергия активации диацетата НПГ составляет 39,76 кДж/моль.

Ключевые слова: сульфокатиониты; неопентилгликоль; этерификация; уксусная кислота; самокатализ.

Список литературы

1. Aleksandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Levanova S.V., et al. Development of technology for production of plasticizers on the basis of trimethylolpropane // Fine Chemical Technologies. 2019. Vol. 14, No. 1. P. 66–74. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74
2. Qu Y., Peng S., Wang S., et al. Kinetic study of esterification of lactic acid with isobutanol and n-butanol catalyzed by ion-exchange resins // Chin J Chem Eng. 2009. Vol. 17, No. 5. P. 773–780. DOI: 10.1016/s1004-9541(08)60276-1

Сведения об авторах:

Дарья Сергеевна Чичева — магистрант, группа 1-ХТФ-22ХТФ-102М, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: dasha00529@gmail.com

Евгений Леонидович Красных — научный руководитель, доктор химических наук, профессор; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: ekras73@mail.ru