



УДК 544

**ПОДБОР АНАЛОГОВ КАТАЛИЗАТОРА ЭТЕРИФИКАЦИИ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛАКРИЛАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**



**SELECTION OF ANALOGUES OF AN ESTERIFICATION CATALYST
FOR THE PRODUCTION OF BUTYL ACRYLATE USING IR SPECTROSCOPY
AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS**

Садретдинов Илья Фагимович

кандидат химических наук,
начальник лаборатории проблемных исследований,
ООО «Газпром нефтехим Салават»
28sif@snos.ru

Гашникова Светлана Анатольевна

ведущий специалист лаборатории проблемных исследований,
ООО «Газпром нефтехим Салават»
28sif@snos.ru

Дегтярев Павел Николаевич

магистр,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
slvvuz@yandex.ru

Аннотация. Данная статья посвящена анализу физико-химических показателей пара-толуолсульфокислоты с целью подбора аналогов базового катализатора этерификации в рамках импортозамещения.

Ключевые слова: катализатор, бутилакрилат, пара-толуолсульфокислота, аналоги, ИК-спектрометрия, ТГА-анализ.

Sadretdinov Ilya Fagimovich

Ph.D. of Chemical Sciences,
Head of laboratory,
LLC «Gazprom neftekhim Salavat»
28sif@snos.ru

Gashnikova Svetlana Anatolievna

Leading Specialist of laboratory,
LLC Gazprom neftekhim Salavat
28sif@snos.ru

Degtyarev Pavel Nikolaevich

Master,
Ufa State Oil Technical University
slvvuz@yandex.ru

Annotation. This article is devoted to the analysis of the physicochemical parameters of para-toluenesulfonic acid in order to select analogues of the base esterification catalyst in the framework of import substitution.

Keywords: catalyst, butyl acrylate, para-toluenesulfonic acid, analogues, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis.

Э терификация карбоновых кислот спиртами с получением сложных эфиров является автокаталитическим процессом, то есть сама карбоновая кислота служит катализатором. Однако при проведении этерификации в отсутствие катализатора часто не достигается необходимой глубины превращения исходных соединений. Кроме того, требуется применение растворителя, большой избыток соответствующего оксисоединения и значительные энергетические затраты.

Применение катализатора ускоряет этот процесс, увеличивая положительный заряд на карбонильном атоме углерода карбоновой кислоты и сдвигая реакцию в сторону образования сложного эфира. В качестве катализаторов реакции этерификации карбоновых кислот оксисоединениями используются разнообразные химические соединения.

Практическое применения в этих целях нашли алкилсульфокислоты, в частности бензол- и пара-толуолсульфокислоты. Однако эти соединения содержат значительное количество примесей, что осложняет их использование без предварительной очистки и достижения необходимой степени чистоты. В связи с этим вопрос подбора сырья и реагентов особенно актуален для эффективного ведения технологических процессов.

На ООО «АКРИЛ Салават» успешно освоен процесс получения бутилакрилата из акриловой кислоты и бутиловых спиртов. В качестве катализатора лицензиаром заявлена пара-толуолсульфокислота (ПТСК). Для расширения списка потенциальных поставщиков в рамках импортозамещения и поиска возможности выбора наиболее качественного сырья нами были исследованы образцы ПТСК других производителей в сравнении с базовым катализатором.

ПТСК является типичным кислотным неселективным катализатором реакций этерификации. Основными критериями эффективности ПТСК в каталитических процессах при прочих равных условиях (температура, давление, скорость удаления воды из зоны реакции и пр.) являются количество основного вещества и микропримесей в катализаторе.



В таблице 1 представлены требования к чистоте паратолуолсульфокислоте согласно технологического регламента (ТР) производства.

Таблица 1 – Требования к качеству ПТСК

| Наименование показателя, единица измерения | Норма согласно технологическому регламенту ООО «Акрил Салават» |
|--|--|
| 1. Внешний вид | Игольчатые кристаллы белого цвета |
| 2. Массовая доля основного вещества, % | не менее 97,00 |
| 3. Массовая доля свободной кислоты (в пересчете на серную кислоту), % | не более 0,3 |
| 4. Массовая доля воды, % | не более 3,00 |
| 5. Массовая доля железа, % | не более 0,005 |
| 6. Массовая доля изомеров: п-толуолсульфоновой кислоты, % о-толуолсульфоновой кислоты, % м-толуолсульфоновой кислоты, % | не менее 99,0 не более 1,0 не более 0,005 |

Различия между ПТСК различных производителей, при соответствии продукта требованиям регламента ООО «Акрил Салават» на производство бутилакрилата, минимальны. В связи с этим факультативно были определены некоторые дополнительные показатели, такие как зольный остаток (для оценки количества минеральных микропримесей в веществе), температура плавления (для оценки квалификации, а в данном случае содержания кристаллической воды – температура плавления моногидрата – 102–104 °С) и сняты ИК-спектры образцов.

Были исследованы образцы трех потенциальных поставщиков данного сырья. Результаты расширенного контроля показателей представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализа исследуемых образцов ПТСК

| Наименование показателя, единица измерения | Базовый катализатор | Альтернативный ПТСК, пр-во Россия, образец 1 | Альтернативный ПТСК, пр-во Китай, образец 2 | Альтернативный ПТСК, пр-во Китай, образец 3 |
|---|-----------------------------------|--|---|---|
| 1. Внешний вид | Игольчатые кристаллы белого цвета | Игольчатые кристаллы белого цвета | Белый порошок | Белый порошок |
| 2. Массовая доля основного вещества, % | 97,81 | 97,53 | 99,1 | 99,3 |
| 3. Массовая доля свободной кислоты (в пересчете на серную кислоту), % | 0,27 | 0,28 | 0,28 | 0,29 |
| 4. Массовая доля воды, % | 0,51 | 0,28 | 0,54 | 1,23 |
| 5. Массовая доля железа, % | 0,0044 | 0,0048 | 0,0039 | 0,0041 |
| 6. Массовая доля изомеров*: п-толуолсульфоновой кислоты, % о-толуолсульфоновой кислоты, % м-толуолсульфоновой кислоты, % | 99,1 0,91 0,005 | 99,0 0,96 0,005 | 99,7 0,61 0,0011 | 99,8 0,49 0,0026 |
| 7. Зольный остаток, % (по данным термогравиметрического анализа НТЦ) | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 0,3 |
| 8. Температура плавления, °С | 101,5 | 102,1 | 104,8 | 102,5 |
| 9. ИК-спектр | Соответствует | Соответствует | Соответствует | Соответствует |

* данные приведены по сертификатам анализа исследуемых образцов.

Согласно полученным результатам, представленным в таблице 2, все исследуемые образцы ПТСК соответствуют требованиям регламента ООО «Акрил Салават» по внешнему виду, содержанию основного вещества, воды, железа.

Зольность ПТСК согласно регламенту ООО «Акрил Салават» не нормируется, однако ввиду значимости показателя для оценки содержания минеральных примесей в веществе, данный показатель был исследован во всех образцах. Результаты измерений зольности методом ТГ-анализа приведены в п. 7 таблицы 2. Исследования проводились на приборе TGA Q500 фирмы TA Instruments, США.

Суть метода: образец, помещенный в тигель, нагревался в инертной среде (в азоте) в печи до 600 °С со скоростью 10 °С/мин. Затем, после переключения на окислительную среду (воздух), производился подъем температуры до 800 °С и изотермическая выдержка при этой же температуре в течение



ние 10 минут. Продувка печи газом велась со скоростью 60 мл/мин. Материал тигля – Al_2O_3 . Во время нагревания образца происходила регистрация его массы.

Кроме показателя зольности по результатам термогравиметрического анализа оценивались профили термогравиметрических кривых изменения массы образца от температуры. По результатам исследования было установлено, что профиль ТК-кривых для всех образцов ПТСК совпадает, что свидетельствует о схожей степени чистоты образцов по содержанию микропримесей. На рисунке 1 приведена типовая ТК-кривая ПТСК образца 2 в качестве примера.

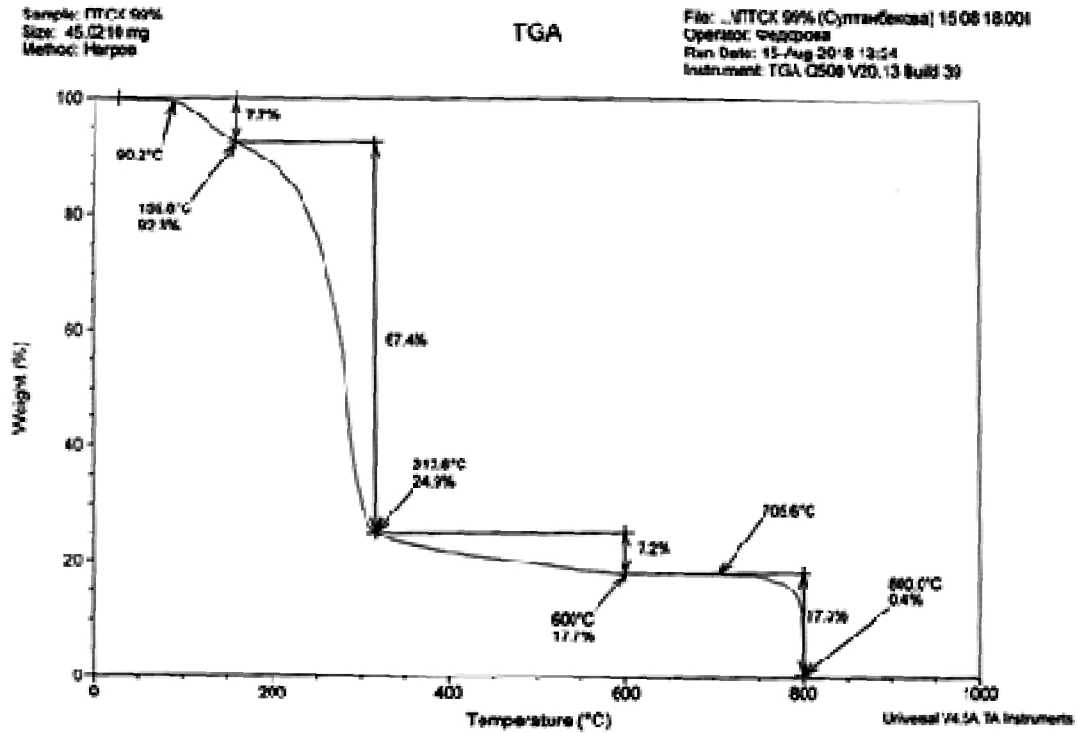


Рисунок 1 – ТГ-кривая ПТСК – образца 2

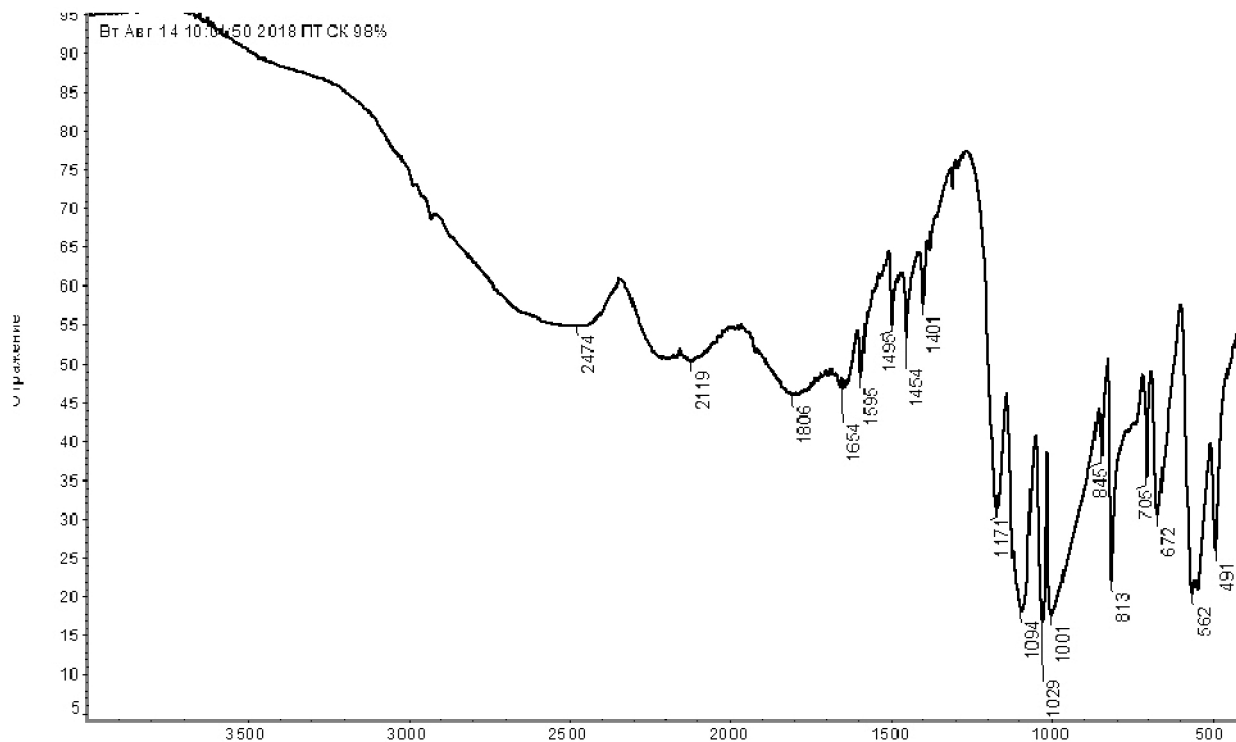


Рисунок 2 – ИК-спектр ПТСК – образца № 3



С целью подтверждения структуры и степени чистоты вещества для всех образцов ПТСК дополнительно были определены температуры плавления автоматическом приборе для измерения температуры плавления OptiMelt MPA100 и сняты ИК-спектры на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» (США) с помощью приставки Smart Orbit в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Отнесение полос в ИК-спектрах проводили согласно [1, 2].

Условия снятия ИК-спектров: число сканов пробы: 64, число сканов сравнения: 64, разрешение: 4,0, усиление: 8,0, скорость зеркала: 0,6329, диафрагма: 100,0, детектор: DTGS KBr, светоделитель: KBr, источник: ИК.

По указанным параметрам все анализируемые образцы соответствуют веществу ПТСК (пп.8 и 9 таблицы 2). Типовой ИК-спектр ПТСК образца 3 приведен на рисунке 2.

Таким образом, в результате выполненных исследований было показано, что наряду с традиционными методами физико-химического анализа, применение дополнительных исследовательских методов, таких как ИК-спектроскопия и термогравиметрический анализ, возможно проведение объективной оценки альтернативных образцов ПТСК на предмет их пригодности в качестве катализаторов этерификации в производстве бутилакрилата. По результатам данного исследования все три образца альтернативных ПТСК возможно использовать в качестве катализатора этерификации.

Литература:

1. Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М. : Высш. шк., 1971. – 264 с.

References:

1. Nakashini K. Infrared spectra and the structure of organic compounds / Trans. from English. – M. : Mir, 1965. – 216 p.
2. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. The use of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. – M. : Higher school., 1971. – 264 p.