



ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ЖИДКОФАЗНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ П-БРОМАНИЗОЛА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ



Бугрова Е.В. Научный руководитель к.х.н. доцент Быков А.В.
Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет,
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, e-mail: BykovAV@yandex.ru

В промышленности реакции карбонилирования занимают особое место, поскольку позволяют получать широкий спектр альдегидов, кетонов, сложных эфиров, которые затем используются как промежуточные продукты и целевые вещества в различных отраслях промышленности. В рамках работы был исследован процесс жидкофазного синтеза октилового эфира пара-анисовой кислоты карбонилированием п-броманизола в присутствии соли палладия, стабилизированной в промышленном стирол-дивинилбензольном сорбенте MN100.

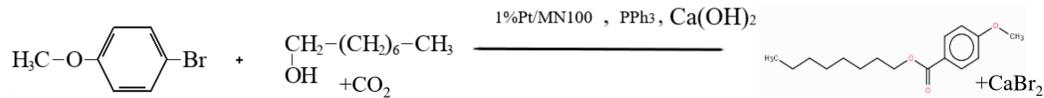


Рисунок 1 – Уравнение реакции получения 2-октилового эфира 4-метоксибензойной кислоты

Подбор температуры проведения реакции, в которой конверсия субстрата и селективность по продукту были наибольшими, был произведен путем варьирования температуры, начиная со 110°C и с каждым опытом температуру реакционной массы повышали на 10°C до 190°C. После проведения серии опытов в качестве оптимальной была выбрана температура равная 120°C. Можно наблюдать изменение конверсии субстрата, а именно по окончании проведения синтеза (3 часа) конверсия субстрата составляет 100%. (рисунок 3). На рисунке 4 можно наблюдать изменение селективности по продукту реакции (октиловый эфир бензойной кислоты), а именно происходит накопление побочного продукта реакции с увеличением температуры реакции. Проведение серии экспериментов проводилось с изменением оснований, взятых в эквивалентном количестве. В работе использовались следующие основания: KOH, Ca(OH)₂, трибутиламин, Ca₂CO₃, K₂CO₃. В результате экспериментов было обнаружено, что при проведении синтеза пара-октиланизата использование гидроксидом кальция позволяет добиться селективности 98,5% (рисунок 5).

Условия эксперимента

РАСТВОРИТЕЛЬ (октанол-1)	1,00 мл
КАТАЛИЗАТОР (1%Pt/MN100)	0,1000 г
Температурный режим	110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C
Скорость перемешивания	1400 об/мин
Время реакции	3ч.
Основание(трибутиламин)	0,569 мл
Лиганд (трифенилфосфин)	0,0142 г
Субстрат(п-броманизол)	0,100 мл

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

Идентификация веществ проводилась с применением метода газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре PQ-2010s, оснащенный капиллярной колонкой HP-1MS, полученные спектры изображены на рисунках 7,8.



Рисунок 6 - Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТА

Для анализа изменений состава поверхности были сняты спектры каталитической системы на основе полимерной матрицы до проведения опыта и после проведения серии экспериментов. Область полос поглощения 4000-3100 см⁻¹ соответствует связи O-H, присутствуют характерные пики, соответствующие растворителю бутанол-1. Область полос поглощения 3100-3000 см⁻¹ соответствует ряду ароматических соединений. Область полос поглощения 2933-2915 см⁻¹ соответствует простой связи C-H и присоединенной к ней галоген. Полосы поглощения при 3000-2800 см⁻¹ относятся к валентным C-H колебаниям алкановой части. Область полос поглощения 1780-1750 см⁻¹ соответствует =(O)OH. Область полос поглощения 1126-1080 см⁻¹ соответствует бромсодержащим ароматическим соединениям. Полосы поглощения в диапазоне 1470-700 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям CH₂- и CH₃-групп. Область полос поглощения 1726-1650 см⁻¹ соответствует связи C=O.

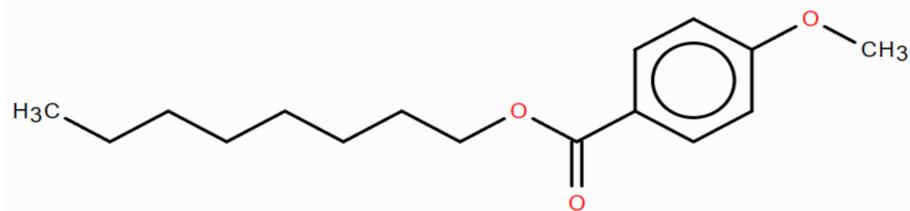


Рисунок 2 – Продукт реакции жидкофазного карбонилирования 2-октиловый эфир 4-метоксибензойной кислоты

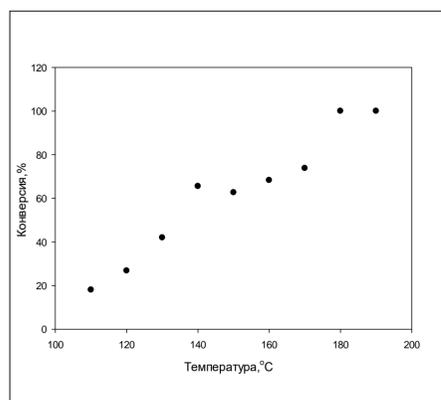


Рисунок 3 - График зависимости конверсии п-броманизола от температуры

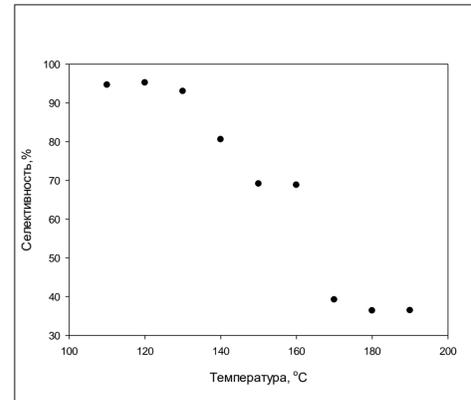


Рисунок 4 – Зависимость селективности по продукту реакции от температуры проведения процесса

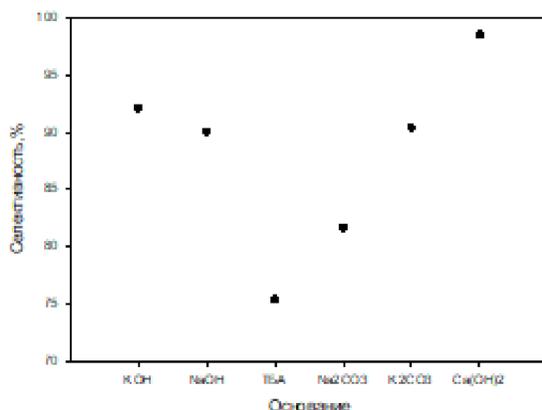


Рисунок 5 - Зависимость селективности по п-октиланизату от оснований

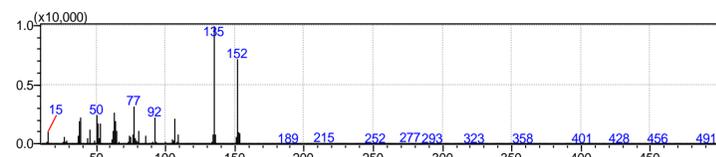


Рисунок 7- Масс-спектр вещества 4-метоксибензойная кислота. Время удерживания 21,45 минут

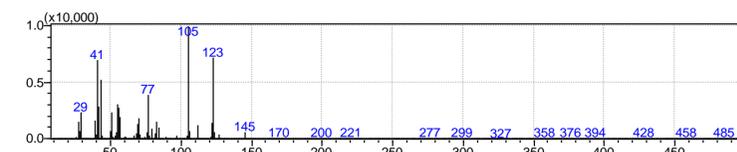


Рисунок 8- Масс-спектр вещества октиловый эфир бензойной кислоты. Время удерживания 27,4 минут

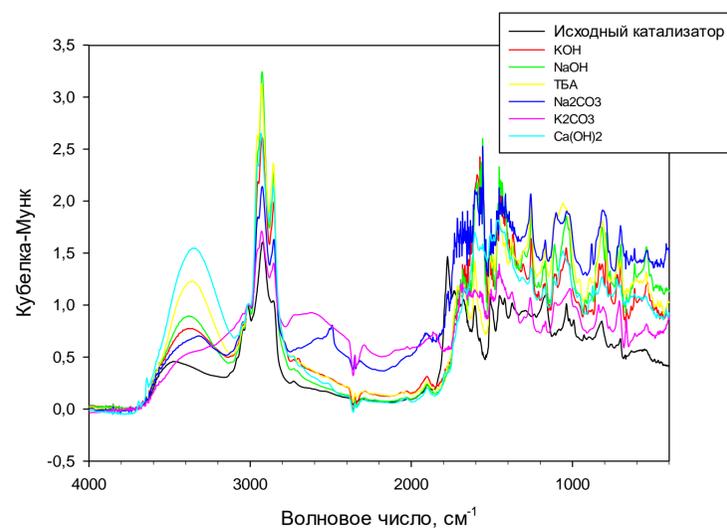


Рисунок 9 - ИК спектр катализатора до и после серии экспериментов

Результаты и выводы

В ходе выполнения исследования было показано, что увеличение температуры резко снижает выход пара-октиланизата. Подбор условий синтеза позволил получить интегральную селективность по пара-октиланизату 98,5 % при конверсии пара-броманизола 80,4%.

В ходе выполнения исследования было показано, что при проведении синтеза пара-октиланизата использование гидроксидом кальция позволяет добиться интегральной селективности 98,5% при степенях превращения выше 80%.