

С. ФАЙНГОЛЬД, А. КУУСК

ЭСТЕРИФИКАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ 1-ОКТЕНОМ

Сложные эфиры акриловой кислоты используются в основном для производства полимеров [1], но они могут с успехом применяться и для синтеза поверхностно-активных веществ. Присоединением к двойной связи акрилатов Na-бисульфита или жирных аминов [2] можно получить вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами.

Значительную часть акрилатов, особенно *n*-бутилакрилат, в настоящее время производят из ацетилена [3, 4]. Хорошо зарекомендовал себя при получении эфиров высших спиртов (*n*-бутилового спирта) непрерывный каталитический процесс [3]. Весьма широко распространен способ производства акрилатов на основе легко доступного акрилонитрила [5]. Старый метод, который используется до сих пор, заключается в одностадийной обработке этиленциангидрина путем дегидратации, гидролиза и эстерификации [6]. Важными методами синтеза высших первичных и вторичных акрилатов являются переэстерификация эфиров низших спиртов высшими спиртами [7, 8] и прямая эстерификация акриловой кислоты спиртами [9]. В литературе данные об эстерификации акриловой кислоты 1-алкенами отсутствуют, кроме нескольких патентов об эстерификации акриловой кислоты изобутиеном [10].

В настоящей работе изучалась возможность синтеза акрилата путем прямой эстерификации акриловой кислоты 1-октенем. Несколько предварительных опытов эстерификации с кислотными катализаторами дали удовлетворительные результаты.

Как известно, на процесс эстерификации оказывают влияние такие факторы, как температура, количество и природа катализатора, соотношение исходных продуктов и т. д. Для выявления некоторых общих закономерностей, характерных для данного синтеза, нами была проведена серия опытов с 1-октенем.

Экспериментальная часть

Эстерификация осуществляется в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. Исходные вещества — 1-октен и акриловая кислота — подвергаются ректификации. Чистота 1-октена определяется газохроматографически, а акриловой кислоты — по кислотному числу. В качестве основного катализатора используется 95%-ная серная кислота.

Опыты проведены в атмосферных условиях. За ходом эстерификации следили по изменению кислотного числа, которое определяли по известной методике [1]. Количество эфира устанавливали на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась медная колонка длиной 3 м и диаметром 6 мм. Твердая фаза — хроматон N-AW — 0,160 ÷ 0,200 мм. Жидкая фаза — апиэзон L в количестве 3% от веса твердой фазы. Температура анализа 186°C. Скорость газа носителя (азота) 30 мл/мин. Конец процесса определяли по снижению кислотного числа до постоянной величины.

Для выделения эфира из реакционной смеси использовалась известная методика [1]. Чтобы определить оптимальные условия эстерификации, применялись разные температуры и различные количества катализатора, а также варьировались молярные соотношения исходных веществ.

Для изучения зависимости процесса от природы катализатора были рассмотрены: 95%-ная серная кислота, двухлористый цинк, *n*-толуенсульфокислота и ионообменная смола (КУ-2).

Условия проведения опытов и их результаты приведены в таблице и графически изображены на рис. 1—4. Выходы вычислены от теоретического: при избытке 1-октена по кислоте и при избытке акриловой кислоты по 1-октену.

Результаты и их обсуждение

Эстерификацией акриловой кислоты 1-октенем образовался сложный эфир вторичного октанола (вторичный октиловый акрилат). Эфир идентифицировали газохроматографическим методом вторичным октиловым акрилатом, синтезированным эстерификацией акриловой кислоты 2-октанолом. По данным хроматографического анализа, в эфире преобладает 2-изомер (75—90%). Наличие 3- и 4-изомера объясняется изомеризацией 1-октена под влиянием катализатора.

Эстерификация акриловой кислоты 1-октенем

Номер опыта	Температура, °C	Катализатор	Количество катализатора, % от суммы реагентов	Время, ч	Молярное соотношение кислоты: 1-октен	Выход, % от теоретического	Количество 3- и 4-изомера, % от эфира
1.	100	95%-ная H ₂ SO ₄	2,5	10	1 : 1	27,3	9,0
2.	110	"	2,5	13	"	42,5	—
3.	114	"	2,5	9,75	"	40,7	—
4.	117,5	"	2,7	9,75	"	37,2	—
5.	110	"	1,5	12	"	33,0	—
6.	"	"	3,0	13	"	40,8	—
7.	"	"	4,2	13	"	38,0	—
8.	"	"	2,0	23	1,5 : 1	54,0	—
9.	"	"	3,0	8,5	1 : 1,5	50,9	12,3
10.	"	"	2,5	13	1 : 2,5	61,1	—
11.	"	"	2,8	12,5	1 : 4	69,6	—
12.	"	КУ-2	12,0	16,5	"	34,8	27,5
13.	"	ZnCl ₂	5,0	16,5	"	41,1	25,6
14.	"	<i>n</i> -толуен-сульфокислота	9,0	13,5	"	62,1	—
15.	75	95%-ная H ₂ SO ₄	15,0	9,75	1 : 1	34,0	—

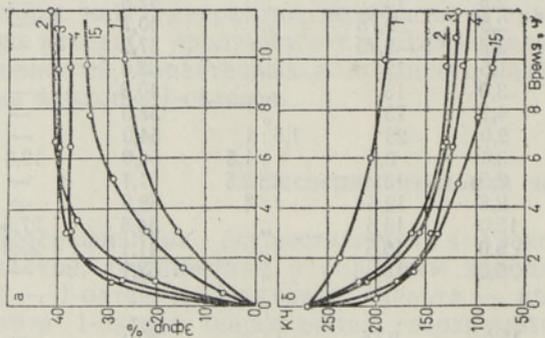


Рис. 1. Влияние температуры на ход эстерификации (молярное соотношение кислоты : 1-октен — 1 : 1, катализатор H_2SO_4 — 2,5% (кривая 15 — 15%)). Изменение выхода эфира во времени (а) и изменение кислотного числа во времени (б) при различных температурах: 1 — 100°, 2 — 110°, 3 — 114°, 4 — 117,5°, 15 — 75° С (номера кривых здесь и далее соответствуют номерам опытов в таблице).

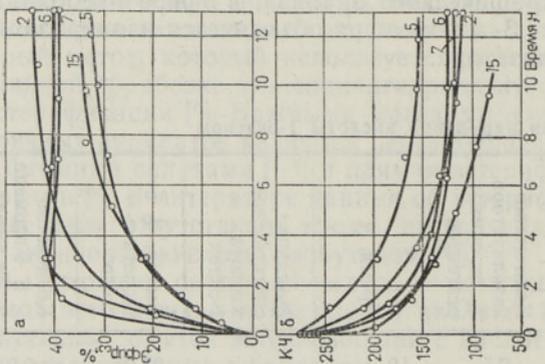


Рис. 2. Влияние количества катализатора на ход эстерификации (молярное соотношение кислоты : 1-октен — 1 : 1; температура 110° (кривая 15 — 75° С)). Изменение выхода эфира во времени (а) и изменение кислотного числа во времени (б) при различных количествах H_2SO_4 : 2 — 2,5; 5 — 1,5; 6 — 3,0; 7 — 4,2; 15 — 15%.

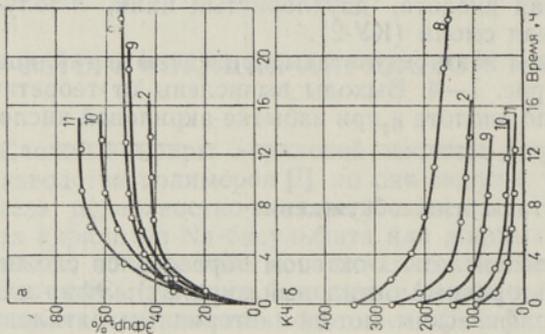


Рис. 3. Влияние соотношения исходных веществ на ход эстерификации (температура 110° С; количество катализатора от 2 до 3%). Изменение выхода эфира во времени (а) и изменение кислотного числа во времени (б) при различных соотношениях кислоты : 1-октен: 2 — 1 : 1; 8 — 1,5 : 1; 9 — 1 : 1,5; 10 — 1 : 2,5; 11 — 1 : 4.

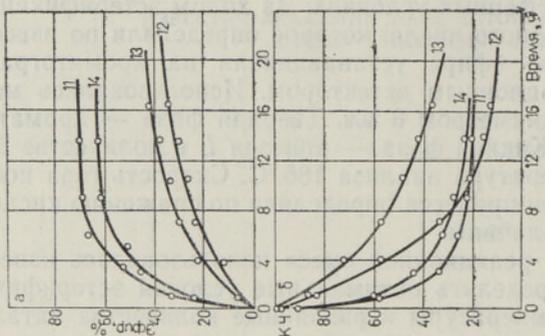


Рис. 4. Влияние природы катализатора на ход эстерификации (температура 110° С; молярное соотношение кислоты : 1-октен — 1 : 4). Изменение выхода эфира во времени (а) и изменение кислотного числа во времени (б) при различных катализаторах: 11 — H_2SO_4 2,8%; 12 — K_2CO_3 12%; 13 — $ZnCl_2$ 5%; 14 — n -толуенсульфокислота 9%.

На рисунках графически показано, что скорость эстерификации высокая в течение первых 2—6 ч, затем она медленно снижается и процесс достигает равновесного состояния.

На рис. 1 графически изображено влияние температуры на ход эстерификации. Чем выше температура процесса, тем выше скорость в начальной стадии и тем раньше достигается равновесие. Некоторое снижение выхода эфира, после достигнутого максимума при температуре 117,5° (рис. 1, а; кривая 4), объясняется, по-видимому, частичной полимеризацией веществ, что смещает равновесие влево. Для сравнения на рис. 1 приведен график эстерификации при температуре 75° и количестве катализатора 15% (кривая 15). При температуре выше 110°, а также при низкой температуре (75°), но при большом количестве катализатора процесс полимеризации 1-октена увеличивается (кривые 15; 4; 3).

Влияние количества катализатора на эстерификацию представлено графически на рис. 2. Видно, что с увеличением количества H₂SO₄ скорость эстерификации возрастает и максимум выхода целевого продукта достигается раньше. При количестве катализатора 2,5% (кривая 2) равновесие достигается через 10 ч, но выход эфира выше, чем при количестве катализатора 3 и 4,2% (кривые 6, 7), где равновесие достигается через 4 ч. Для сравнения приведен график эстерификации с количеством катализатора 15% при температуре 75° (кривая 15).

Изменение скорости эстерификации в зависимости от соотношения исходных веществ показано на рис. 3. При эквимолярном соотношении (кривая 2) реагентов скорость и выход целевого продукта низкие. Избыток одного из реагентов значительно повышает как скорость реакции, так и выход эфира, причем при избытке кислоты результаты лучше, чем при избытке алкена (кривые 8, 9). Дальнейшее повышение избытка 1-октена способствует процессу эстерификации, при этом выход достигает 70% от теоретически возможного (при соотношении кислота: 1-октен 1:4). Избыток кислоты способствует полимеризации больше, чем избыток алкена.

Нами было проверено влияние и некоторых других катализаторов на процесс эстерификации (рис. 4). Лучшими оказались серная кислота и *n*-толуенсульфокислота (кривые 11, 14). Двухлористый цинк оказался более слабым, но довольно мягким катализатором (кривая 13). Ионообменная смола (КУ-2) проявила низкую каталитическую способность (кривая 12).

Выводы

1. Показана возможность синтеза вторичных сложных эфиров из акриловой кислоты и 1-алкенов путем кислотного катализа.
2. Изучены некоторые закономерности эстерификации акриловой кислоты 1-октенем при температуре 110°.
3. Установлены оптимальные условия эстерификации акриловой кислоты в данных условиях: катализатор — 95%-ная серная кислота 2,5—3%; соотношение исходных веществ кислота: 1-октен — 1,5:1 или при избытке 1-октена 1:2,5—4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, М., 1966.
2. Schwartz A., Perry J., Berch J., Surface active agents and detergents, 2, N. Y., 1958, p. 139.
3. Вацулик П., Химия мономеров, М., 1960.

4. Sittig M., Acrylic Acid and Esters, N. Jersey, 1965.
5. Rauch-Puntigam H., Völker T., Acryl- und Methacrylverbindungen, N. Y., 1967.
6. Riddle E. H., Monomeric Acrylic Esters, N. Y., 1954.
7. Пат. США 3167591 (1965).
8. Rehberg C. E., Fisher C. H., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1203—1207 (1944).
9. Димитров Д., Калинкова И., Химия и индустрия (Болг.), **41**, 5, 152—155 (1969).
10. Yonezawa M., Suzuki S., Ito H., Kimura K., J. Synth. Org. Chem. Japan, **26**, 7, 601—605 (1968).
11. Бауер К., Анализ органических соединений, М., 1953.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/XI 1972

S. FAINGOLD, A. KUUSK

AKRÜÜLHAPPE ESTERDAMINE 1-OKTEENIGA

Artiklis käsitletakse akrüülhappe esterdamist 1-okteeniga ja mitmesuguste faktorite (temperatuur, katalüsaatori hulk ja liik, lähteainete moolsuhe) mõju esterdamisele.

Tulemused on esitatud tabelina ja graafikutena. Neist selgub, et akrüülhappe esterdamine happelise katalüüsi teel 1-okteeniga 110°C juures on võimalik ja et optimaalseid tulemusi andsid katsed siis, kui katalüsaatorit (95%-line väävelhape) võeti 2,5—3% ja lähteainete moolsuhe (hape:1-okteen) oli 1,5:1, olefiini liia puhul aga 1:2,5—4.

S. FAINGOLD, A. KUUSK

ESTERIFICATION OF ACRYLIC ACID WITH OCTENE-1

The present paper investigates the esterification of acrylic acid with octene-1 and the influence of various factors (temperature, quality and kind of catalyst, ratio between the initial products) upon it.

The results of the tests are presented in Table 1 and in diagrams. According to them one can draw a conclusion that the optimum conditions of esterification, within the framework of the experiments, are: temperature — 110°C; catalyst — sulphuric acid (95%) — 2.5—3%, ratio acid : octene-1 — 1.5:1 or 1:2.5—4.