

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ДИХЛОРМАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С МЕТАНОЛОМ

Эфенди А.Д., Насири Ф.М., Алиева А.М., Меликова И.Г., Фараджев Г.М., Юнисова Ф.А.

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева НАНА, Баку,
Az1143, пр. Г.Джавида, 113, e-mail: iradam@rambler.ru*

В нефтехимической промышленности, нефтехимическом синтезе, получение лекарственных препаратов, биологически активных соединений, полиэфиров, лакокрасок, пластификаторов и т.д. широко применяются эфиры карбоновых кислот. Классические этерификации карбоновых кислот со спиртами проводились с участием минеральных кислот HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , недостатки которых общеизвестны. Предварительные исследования реакции этерификации ДХМА с метиловым спиртом на разных цеолитных катализаторах показали, что достаточно высокую активность показывают H^+ формы цеолитов. Как уже отмечалось, первоначально была определена активность изучаемых цеолитсодержащих КУ-2, Цеокар, КМЦР и HZSM катализаторов в реакции этерификации ДХМА с метиловым спиртом (МС) при температурном интервале 353–453 К, соотношении ДХМА:МС=1:1–1:6 мольн и продолжительности реакции 1–6 часов. Полученные результаты показывают, что изученные катализаторы при температуре 413–453К обладают высокой активностью, при конверсию 70–90 %, а наилучшими оказались HZSM, ЦВК и КМЦР, а активность морденита и КУ-2 не превышала 60–65%, как и H_2SO_4 .

В условиях стационарности, а также, если предположить, что лимитирующей стадией является десорбция конечных продуктов с поверхности цеолитных катализаторов, что видно из выражения скоростей образования монометилового и диметилового эфиров ДХМК.

Нахождение кинетических констант K_1 – K_8 проводилось при температурах 413, 433 и 453 К методом Рунге-Кутты с автоматическим выбором шага интегрирования и осуществлялось минимизацией критериальных величин по формуле:

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{C_{ij}^{\text{э}} - C_{ij}^{\text{р}}}{C_{ij}^{\text{э}}} \right)^2$$

где – $C_{ij}^{\text{э}}$ и $C_{ij}^{\text{р}}$ соответственно экспериментальные и расчетные концентрации. Сравнение расчетных и экспериментальных значений найденных среднеквадратичных отклонений показало, что для реакция гетерогенно каталитический этерификации ДХМА с метиловым спиртом, в рамках механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда, средняя величина квадрата отклонений составляла 12–14%, что хорошо описывает полученные экспериментальные результаты и это почти в два раза лучше квазигомогенной этерификации ДХМА с метиловым спиртом.