

Краевой конкурс учебно-исследовательских и проектных работ учащихся
«Прикладные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

**Исследование способа получения катализатора МДЭА для
применения в синтезе мономеров**

Мухаметшин И.В., Паньков Н.И.

МОУ «Лицей №1» г. Перми, 11 кл.

Маркин И.В., вед. инж. ПФ ФГУП РНЦ
«Прикладная химия»

Содержание

Введение.....	3
1.Литературный обзор.....	5
2.Экспериментальная часть.....	7
2.1.Физико-химические свойства конечного продукта и исходного сырья....	9
2.2.Методика синтеза.....	11
2.3.Полученные результаты и их обсуждение	13
Выводы.....	16
Литература.....	17
Приложения I.....	18
Приложение II.....	19
Приложение III.....	20
Приложение IV.....	21
Приложение V.....	22
Приложение VI.....	23

Введение

Для изменения скорости химической реакции широкое применение нашли катализаторы, которые многократно вступают в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции, но восстанавливающие свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Катализатор не находится в стехиометрических отношениях с продуктами реакции и регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты. Различают положительный и отрицательный катализ, в зависимости от того, ускоряет катализатор реакцию или замедляет её.

Каталитическое действие на реакцию могут оказывать образовавшиеся в ходе реакции промежуточные вещества или продукты (так называемый автокатализ). Для катализа характерно, что небольшие количества катализатора ускоряют превращение больших количеств реагирующих веществ. Неизменность химического состава и структуры катализатора по окончании процесса является наиболее существенным, но не обязательным признаком катализатора. Неизменность химического состава и структуры катализатора имеет смысл рассматривать по отношению к той из элементарных стадий сложной каталитической реакции, в которой непосредственно чувствует катализатор, однако для этого необходимо надежно установить механизм реакции, что не всегда возможно.

Термин «катализатор» введен Й.Берцелиусом в 1835г. Способ действия катализатора основывается на направлении химической реакции по пути, который характеризуется более низкой энергией активации, а следовательно более высокой скоростью реакции, чем для не катализируемой реакции. Катализаторы в большинстве случаев образуют с одним из участников реакции реакционное промежуточное соединение, которое далее реагирует с выделением катализатора. Обычно каталитическая реакция имеет первый

порядок по отношению к концентрации катализатора. Катализаторы могут изменять лишь скорость реакции, но не положение равновесия реакции.

Различают различные виды каталитических реакций – гомогенные (катализатор и участник, или участники, реакции находятся в одной фазе) и гетерогенные (катализатор и участник/участники реакции находятся в разных фазах). При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе в молекулярно дисперсном состоянии. При гетерогенном катализе катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

К катализаторам, применяемым в промышленном производстве, предъявляются определенные требования. Они должны обладать постоянной высокой каталитической активностью, селективностью, механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к действию каталитических ядов, большой длительностью работы, легкой регенерируемостью, определенными гидродинамическими характеристиками, незначительной стоимостью.

Единой теории подбора катализатора не существует. Многие катализаторы, применяемые в промышленности, подобраны эмпирическим путем, поэтому целью данной работы является подбор гомогенного катализатора (как наиболее применимого в реакциях конденсации – промежуточной стадии синтеза различных мономеров и иод-бромхлоронов), а также выбор и лабораторная разработка способа получения катализатора.

1. Литературный обзор

В настоящее время часто возникают задачи синтеза недорогого, химически стойкого гомогенного катализатора, который находит широкое применение в синтезе различных фторангидридов полифторалкил карбоновых кислот. Данные соединения используются в качестве исходных продуктов для синтеза перфторалкилвиниловых эфиров (например: $\text{Br CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ - бромтетрафторэтилвиниловый эфир; $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ – перфторметилвиниловый эфир (мономер-60)); а также эмульгаторов, фторсодержащих ПАВ, химически и термически устойчивых жидкостей, полимеров, галогеносодержащих хладагентов.[1,6,13,14,15,16]

Ранее были синтезированы и протестированы различные катализаторы, а именно:

1. Галогениды щелочных металлов;[7]
2. Четвертичные соли аммония;[8]
3. Различные амины (например : тетраалкилмочевины);[9]
4. Различные замещенные катализаторы на основе гуанидиния;[10]
5. Различные замещенные диаминометана.[11]

Наибольший интерес в данном ряду катализаторов представляют катализаторы на основе N,N,N',N' - третразамещенного диаминметана, с общей формулой:

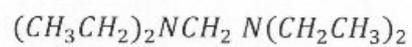


Где $\text{R}_1 \div \text{R}_4$ - линейные или разветвленные алкилы $\text{C}_1 - \text{C}_6$. [12]

К ним относятся наиболее употребляемые в промышленности:

Бис(диметиламино)метан, бис(диэтиламино) метан, бис(диоксиэтил)аминометан, ди(морфолино)метан и другие.

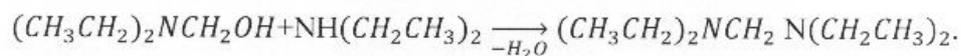
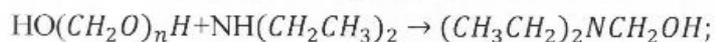
В ходе проведенных дополнительных исследований [10,12] наиболее оптимальные результаты были получены с катализатором МДЭА – бис(диэтиламино)метаном, формула которого:



Другие катализаторы, применяемые в данных реакциях, сложны в изготовлении, дороги в цене, недостаточно эффективны (выход целевых продуктов не превышает 50%), имеют низкую селективность.[7,8,9,10,11,12]

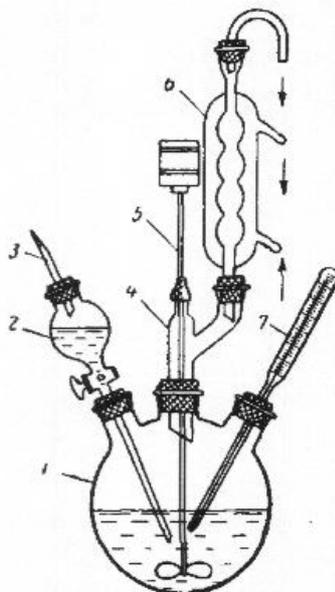
1. Экспериментальная часть

Основной задачей исследования является отработка лабораторной методики синтеза катализатора МДЭА – бис(диэтиламино)метана. Метод синтеза катализатора МДЭА основан на классической реакции вторичных аминов с параформом с образованием бис(диалкиламино)метанов (в нашем случае диэтиламина с параформом) по схеме:



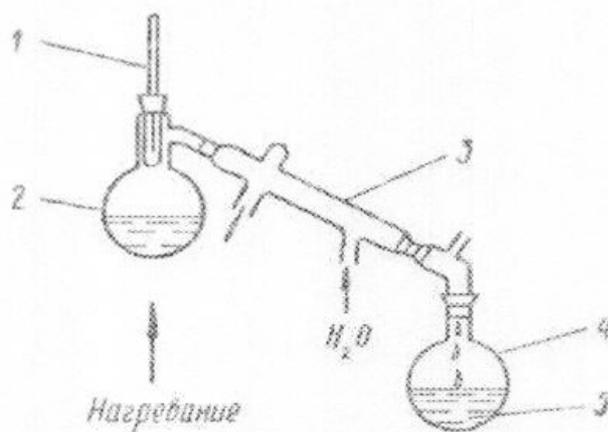
Синтез катализатора МДЭА состоит из основной стадии – синтеза сырья катализатора взаимодействием параформа и диэтиламина, и вспомогательной стадии – выделения готового продукта методом перегонки сырья над гранулированной щелочью. Данные работы проводили на стандартном стеклянном лабораторном оборудовании. Схемы соответствующих установок представлены на рисунках 1 и 2.

Рис.1. Схема лабораторной установки синтеза сырья катализатора МДЭА.



1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3 — капилляр; 4 — двурогий форштос; 5 — мешалка; 6 — обратный холодильник; 7 — термометр.

Рис.2. Схема лабораторной установки получения кондиционного продукта — катализатора МДЭА.



Перегонный аппарат: 1 — термометр; 2 — колба для перегонки;
3 — холодильник; 4 — приемник; 5 — дистиллят.

2.2. Методика синтеза

Перед началом работы необходимо собрать лабораторную установку согласно схеме 1.

2.2.1. В реакционную колбу объемом 3 дм^3 загружали 1 дм^3 дистиллированной воды и 0.5 кг параформа. При перемешивании нагревали реакционную массу до 90°C , до полного растворения параформа. Затем охлаждали раствор до температуры 30°C и добавляли 1.6 кг ДЭА через капельную воронку быстрыми каплями, поддерживая температуру в колбе $30 \div 40^\circ\text{C}$. По окончании дозировки диэтиламина, реакционную массу выдерживали при перемешивании и естественном охлаждении до температуры $\sim 25^\circ\text{C}$. Затем добавляли порциями 0.65 кг гранулированной натриевой щелочи (порции по 0.05 кг каждые 15 мин). При этом температура в колбе не должна была превышать 40°C .

После окончания дозировки NaOH реакционную массу выдерживали при перемешивании и температуре 40°C в течении 3 часов.

Затем выключали обогрев и мешалку колбы и давали отстояться реакционной массе.

Реакционную массу аккуратно переносили в делительную воронку и сливали нижний (светлый) слой – сырец МДЭА. Верхний слой – водно-щелочной раствор направляли на переработку (на установку по утилизации водно-щелочных растворов).

2.2.2. Стадия получения конечного продукта – катализатора МДЭА.

Конечный продукт (катализатор МДЭА) выделяют перегонкой сырца над гранулированной натриевой щелочью.

Перегонку осуществляли в такой же колбе, где и проводили синтез. Схема установки собирается согласно рис. №2.

В колбу загружали $1.2 \div 1.5 \text{ дм}^3$ сырца катализатора МДЭА, 150 г NaOH.

Включали мешалку и нагрев колбы, плавно разогревали колбу до

температуры 120°C , отгоняли легкие примеси сырца МДЭА. При $T = 120 \div 160^\circ\text{C}$ отгоняется непосредственно конечный продукт. В результате получено 1.5 кг катализатора с температурой кипения $150 \div 160^\circ\text{C}$. Выход целевого продукта составлял 95%.

Затем катализатор МДЭА сливают в чистые сухие бутылки емкостью 1 дм^3 из темного стекла. Готовый продукт анализируют.

2.2.3. Аналитический контроль лабораторного метода синтеза катализатора МДЭА.

Лабораторный контроль процесса и конечного продукта осуществляется методами газожидкостной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и дериватографии.

При получении положительных анализов, готовый продукт МДЭА направляют на дальнейшие синтезы.

2.3. Полученные результаты и их обсуждения.

В процессе исследования проведено три серии опытов, изменяемыми характеристиками в которых были соотношения компонентов исходной смеси и температура. Условия экспериментов и полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

№	Загрузка, кг		Температура, °С	Выход продукта		Примечание
	Параформ	Диэтиламин		кг	% от теоретического	
1	0.5	1.6	40	1.998	96.52	
2	0.750	1.6	40	0.597	29	Возросла вязкость реакционной массы, что привело к дальнейшему распаду готового продукта на стадии перегонки.
3	0.5	1.6	70	0.206	10	Реакционная масса приобретает темно-коричневый цвет. Выделение конечного продукта практически невозможно.

Из представленных данных следует, что смещение соотношения реагентов в сторону параформа, как и увеличение температуры синтеза, отрицательно сказывается на результате. Очевидно, что оба фактора вызывают процессы полимеризации продукта. Чем объясняется повышение вязкости и потемнение массы вследствие термодеструкции образующегося полимера.

Свойства полученного продукта были исследованы методами газо-жидкостной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и дериватографии.

Методом газо-жидкостной хроматографии определяли степень чистоты получаемого продукта. Его хроматограмма представлена на рис.3, из которой следует, что содержания основного вещества МДЭА составляет 96.52%. Хроматограмма получена на приборе ЛХМ-80. Колонка длиной 3 м заполнена носителем 5% SE на хроматоне. Температура колонки 90°C, температура испарителя 150°C, ток накала катарометра 150 мА.

Для подтверждения структуры полученного продукта был снят ИК-спектр (рис.4). ИК-спектр МДЭА снимали на спектрофотометре «SPECORD 71JR» фирмы CARL ZEISS JENA между крышками NaCl в области 4000-700 см⁻¹. Наблюдаемые в ИК-спектре полосы поглощения можно отнести к следующим связям или фрагментам, приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Частота, ν см ⁻¹	Интерпретация [17]
1410	Деформационные колебания группы -CH ₂ -, соседней с N ⁺
1060 и 1200	Валентное колебания C-N (в третичных аминах наблюдаются 2 полосы)
1470 и 1380	Деформационные колебания CH ₃ и CH ₂ группировок
2850-2960	Валентные колебания CH ₃ и CH ₂ группировок

Таким образом, данные ИК-спектра подтверждают структуру синтезируемого катализатора МДЭА.

Важнейшей физической константой вещества является температура кипения. Для её определения были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе. Полученная дериватограмма представлена на рис. 5. Положение пиков на кривых DTG и ДТА проецируются на кривую T в точку, соответствующую температуре 156°C, что в свою очередь соответствует температуре кипения МДЭА и совпадает с литературными данными.

Выводы.

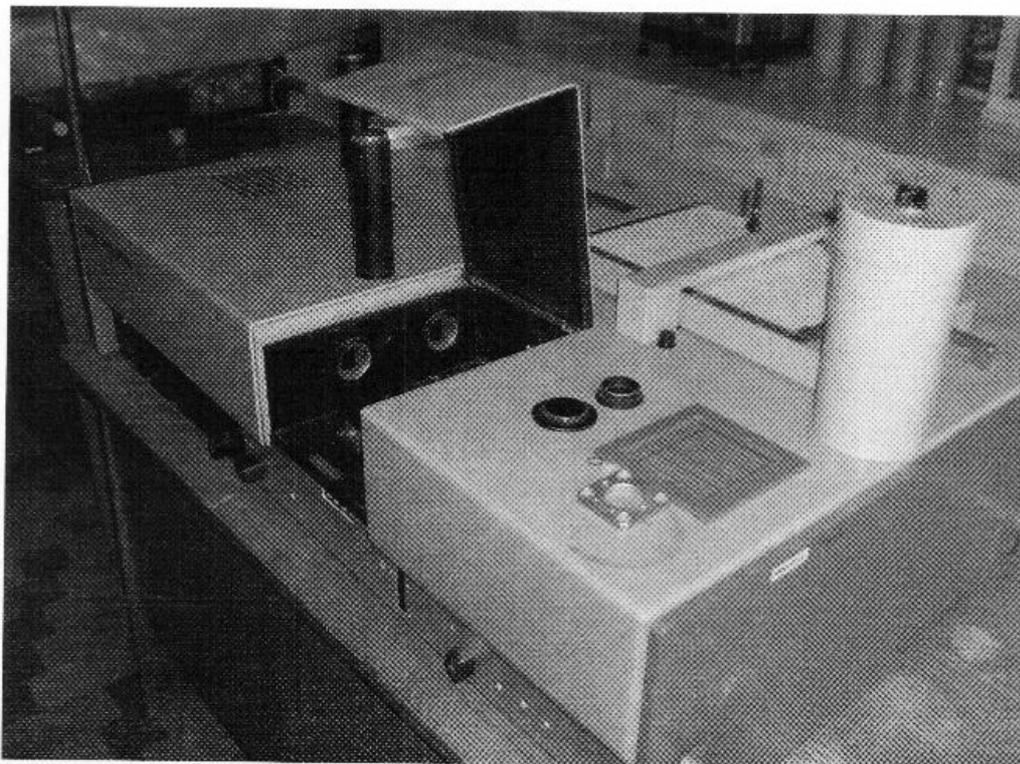
1. Определена и отработана методика синтеза катализатора МДЭА. Получены образцы катализатора, которые после проведения соответствующих анализов и тестов пригодны в синтезе иодбромхлоронов и различных мономеров.
2. Установлено, что увеличение загрузки параформа ведет к снижению выхода целевого продукта, вследствие увеличения вязкости реакционной массы. Нами рекомендована загрузка в количестве 90% от стехиометрической загрузки.
3. Установлено, что увеличение температуры синтеза более 50°C ведет к осмолению реакционной массы, а при температуре более 70°C происходит частичный распад реакционной массы. Нами рекомендовано проводить синтез при температуре не более 40°C.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Изд. «Советская энциклопедия», 1990, том 2.
2. Общий практикум по органической химии: М.: Мир, 1965г. 678с.
3. Краткий химический справочник: В.А.Рабинович и др. Ленинград, Химия,1978г. 392.с.
4. Химия. Справочное руководство. Л.: Химия, 1975г. 573 с.
5. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. П.В. Правдин. М.: Химия, 1978 г. 304с.
6. Практикум по органической химии, том 2. М.: Мир, 1979г. 442с.
7. Патент US 3250808, 10.05.60г;
8. Патент WO 97/44303, 27.11.97г;
9. Патент JP 2-4733, 09.01.90г;
- 10.Патент RU 2179548C2, 20.02.2002г;
- 11.Патент GB 1550268,08,08,79г;
- 12.Патент RU 2230057C1,18.11.2004г;
- 13.Промышленные фторорганические продукты: Справ. Л.: Химия. -464с.
- 14.Химия органических соединений фтора: М. Гудлицкий. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1961г. 372с.
- 15.Алифатические фторсодержащие соединения: А. Ловлейс и др. М.: Иностранная литература, 1961г. 345с.
- 16.Фтор. Химия и применение: Исикава Н. и др. (перевод с японского).- М.: Мир, 1982г. 280с.
- 17.Инфракрасные спектры и строение органических соединений: К. Наканиси .Изд. «Мир», М.1965г, с.23, 26, 46.

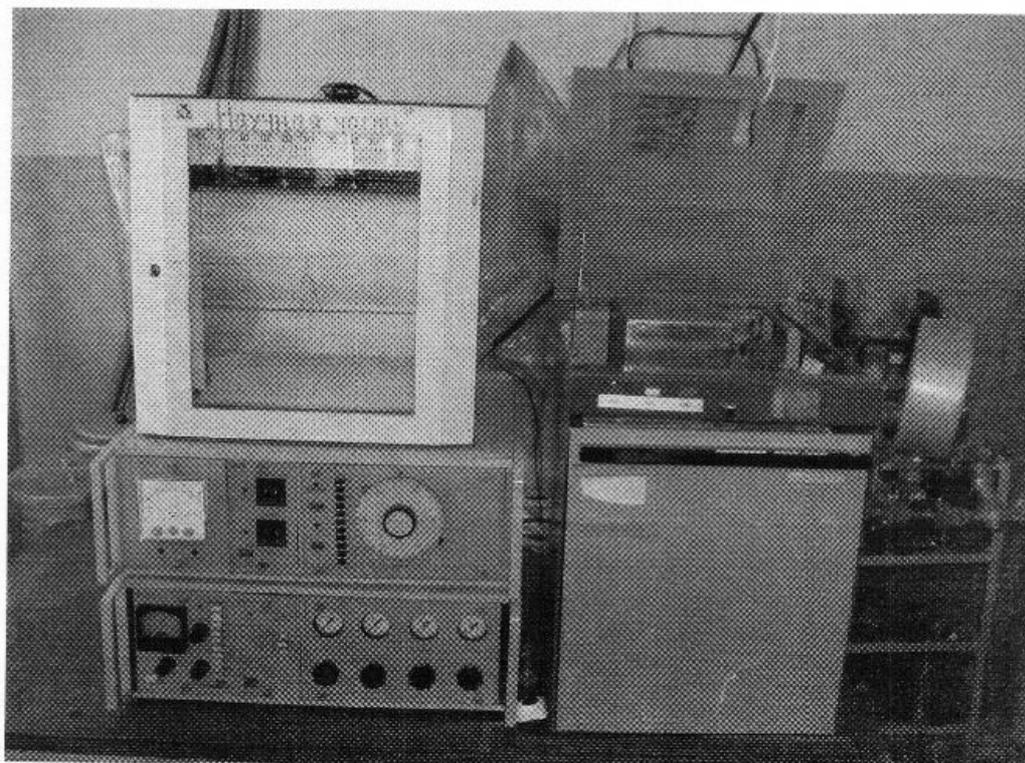
Приложение I

Спектрофотометре «SPECORD 71JR» фирмы CARL ZEISS JENA



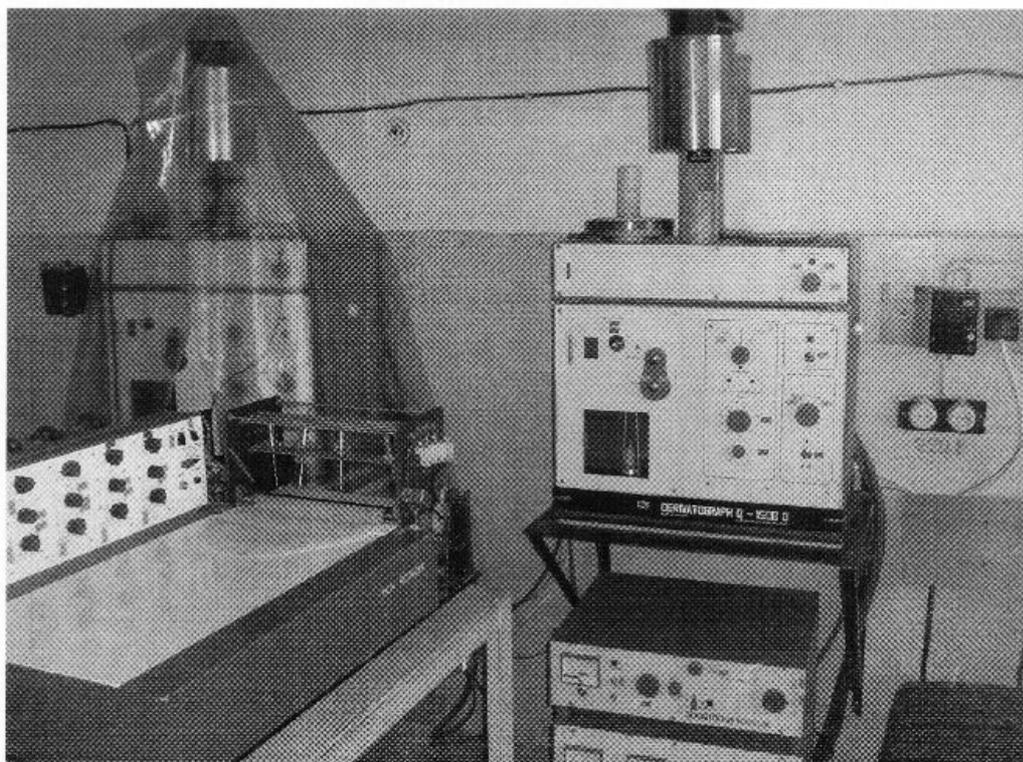
Приложение II

Хроматограф ЛХМ-80



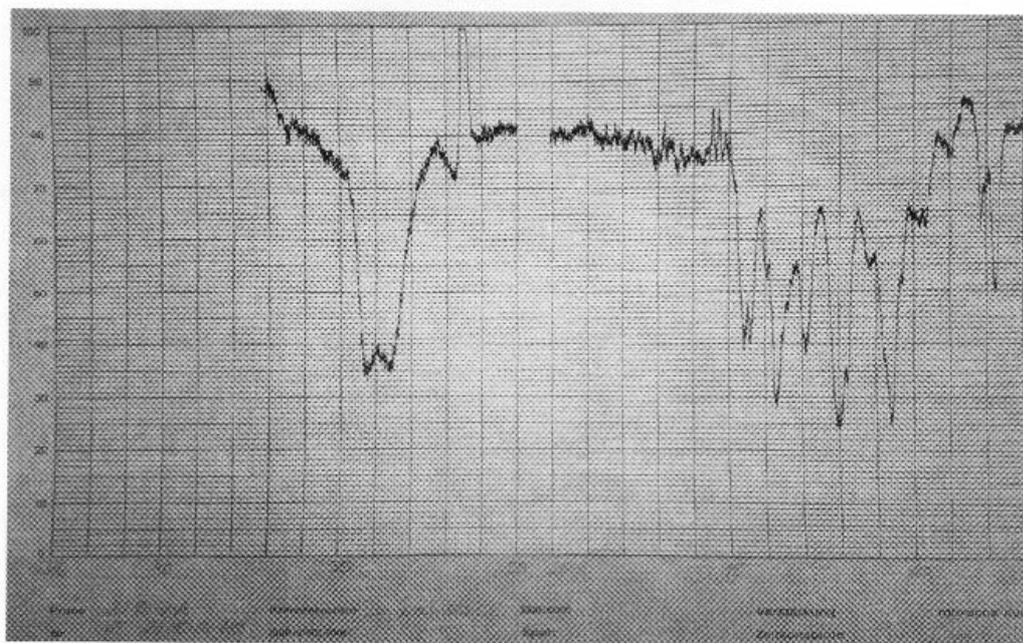
Приложение III

Дериватограф Q-1500 D



Приложение V

Рис.4. Спектрограмма готового продукта катализатора МДЭА.



Приложение VI

Рис.5 Дериватограмма готового продукта МДЭА.

