
Органічна хімія

Мирослава Полутренко, Петро Романко

ОКИСЛЕННЯ α - ФУРИЛАЛЬДЕГІДУ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ ТА НАДОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МУРАШИНОЇ ТА ЯНТАРНОЇ КИСЛОТ

Вступ

Останнім часом все більшого розмаху набувають дослідження процесів виробництва продуктів органічного і нафтохімічного синтезу на базі дешевої вуглеводневої сировини. Метою цих робіт є інтенсифікація існуючих промислових процесів, модифікація їх і розробка принципово нових схем одержання хімічних продуктів.

Такою дешевою і доступною сировиною є α -фурилальдегід (фурфурол), який у великих кількостях одержується в процесі переробки відходів сільськогосподарської продукції (солома злаків, лушпиння соняшника, стержні кукурудзяних початків та ін.) і не знаходить на сьогоднішній день доцільного використання.

Аналіз літературних даних показує, що в результаті реакції α -фурилальдегіду з такими окисниками як хлорне вално, пероксид водню з добавками 40 % - вого розчину їдкою натрію основним продуктом реакції є янтарна кислота[1, с.2290]. Є також повідомлення[2, с.216], що серед продуктів окиснення фуранового ядра α -фурилальдегіду, крім дикарбонових кислот (янтарної, малеїнової), ідентифіковано мурашину кислоту. Літературні дані про наявність серед продуктів окиснення мурашиної кислоти досить суперечливі.

Дана робота присвячена підбору окиснювальних агентів селективного отримання мурашиної та янтарної кислот, ідентифікації продуктів окиснення α -фурилальдегіду та відпрацюванню режиму окиснення.

Методика експерименту

Окиснення α -фурилальдегіду проводили при атмосферному тиску в скляному термостатованому реакторі, з'єднаному з електромішалкою та зворотнім холодильником, до виходу якого були

під'єднані ловушки з дистильованою водою і твердим КОН для поглинання CO_2 , утвореного в процесі реакції. Контроль за температурою реакції здійснювали за термометром, вставленим у реактор. Нагрів реакційної маси проводили подачею води в сорочку реактора з термостату. Перед початком експерименту вихідний α -фурилальдегід переганяли під вакуумом.

Аналіз продуктів реакції проводили методом газової хроматографії. Рідкі продукти реакції: воду, мурашину та оцтову кислоти - аналізували на хроматографі ЛХМ-72 при програмуванні температури (швидкість підйому температури $10^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$) в інтервалі $80 - 130^{\circ}\text{C}$. Колонка $3\text{ м} \times 4\text{ мм}$, носій 20 % поліфенілового ефіру на поліхромі. Аналіз утворених у процесі окиснення янтарної та малеїнової кислот та їх ангідридів проводили на хроматографі ЛХМ-72 (детектор – катарометр, газ-носій – гелій, температура аналізу – 190°C). Колонка $3\text{ м} \times 4\text{ мм}$, носій – 15 % ПФМС-4 на поліхромі.

Результати та їх обговорення

Попередніми дослідями було встановлено, що при окисненні α -фурилальдегіду пероксидом водню при температурі реакції 75°C починає виділятися газ, що вказує на початок окислення. В ході реакції температура окислення самовільно росла до $103 - 105^{\circ}\text{C}$, виділялася велика кількість тепла, яку відводили за рахунок подачі холодної води в сорочку реактора. Окислення проводили до моменту припинення виділення газу. Як правило, час реакції становив $120 - 140$ хв. Колір реакційної суміші з солом'яно-жовтого переходив в оранжево-червоний.

Реакційну суміш по закінченні експерименту аналізували методом ГХ аналізу на предмет мурашиної та оцтової кислот. Було встановлено, що вміст мурашиної кислоти (МК) становив 11,6 - 12,2 % мас., оцтової кислоти (ОК) – 1,94 - 2,1 % мас. Вищий вміст мурашиної кислоти в реакційній суміші пов'язаний, вірогідно, з більшою швидкістю її утворення та стійкістю в умовах експерименту.

З метою концентрування дикарбонових кислот у процесі окиснення α -фурилальдегіду леткі кислоти (МК, ОК) відганяли з реакційної суміші під вакуумом. Умови відгонки: температура бані - $115 - 125^{\circ}\text{C}$, температура відгонки - $42 - 45^{\circ}\text{C}$, вакуум - 35 мм.рт.ст.

За даними ГХ аналізу склад відгону наступний % мас.

Вода	68,90
Мурашина кислота	266,93
Оцтова кислота	4,87.

Після відгонки летких кислот кубовий залишок у реакторі кристалізувався. На відміну від авторів роботи [2, с.216] проведений аналіз проби кристалізаційної маси після розчинення її в ацетоні методом газової хроматографії показав, що в процесі окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню, крім янтарної (ЯК) та малеїнової (Мал. К) кислот, утворюється янтарний (ЯА) та малеїновий (МА) ангідриди. Після перекристалізації реакційної маси було одержано 17,76 г янтарної кислоти, масову частку якої визначали за дегідратацією оцтового ангідриду. Визначена температура топлення сдержаної янтарної кислоти складала 189 °С (літературні дані 189-190 °С).

У табл.1 приведено матеріальний баланс типового експерименту по окисненню α -фурилальдегіду.

Таблиця 1

Матеріальний баланс окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню

Стадія синтезу

Взято	моль	мл	г	Одержано	Мл
1	2	3	4	5	6
Фурфурол	0,5	41,4	48	Реакційна суміш	176
Пероксид водню (28 % - й)	1,33	146	45,2		Втрати
Всього:		187,4			187,4

Стадія відгонки

1	2	3	4	5	6
Реакційна суміш		176		Відгон води та летких кислот	90
				Кубовий залишок	86
Всього:		176		Всього:	176

Таким чином, при окисненні α -фурилальдегіду пероксидом водню з концентрацією 28,0 % мас вихід на α -фурилальдегід складав (% мас.): мурашиної кислоти – 49,19; оцтової кислоти – 9,12; янтарної кислоти – 37,00 %.

З наведених даних у табл. 2 видно, що з ростом концентрації вихідного пероксиду водню спостерігався максимум (хоча й не дуже чіткий) на кривих виходу мурашиної та янтарної кислот. В оптимальних умовах окиснення α -фурилальдегіду пероксидом водню (28 % мас.) сумарний вихід мурашиної та янтарної кислот на α -фурилальдегід складав 86,19 % мас. В усьому інтервалі зміни

концентрацій пероксиду водню незначно зростає вихід оцтової кислоти, в той час як вихід малеїнової кислоти дещо падає. Конверсія α - фурилальдегіду складала при цьому 72,9 %, пероксиду водню - 91,3 %.

У табл. 2 наведено дані по окисненню α - фурилальдегіду перокси-дом водню різної концентрації.

Таблиця 2

Залежність виходу продуктів окиснення α - фурилальдегіду від концентрації пероксиду водню

Концентрація пероксиду водню, % мас.	Вихід на α - фурилальдегід, % мас.					
	МК	ОК	ЯК	Мал.К	МА	ЯА
26,5	47,94	9,04	35,94	3,04	2,88	1,16
28,0	49,19	9,12	37,00	2,48	1,53	0,68
32,0	48,12	9,24	34,10	2,32	3,81	2,41
36,0	48,56	9,49	34,30	2,44	3,12	2,09

Заміна пероксиду водню на водний розчин надоцтової кислоти (НОК) при мольному співвідношенні α - фурилальдегід: НОК = 1 : 3 практично не впливала на характер розподілу продуктів окиснення α - фурилальдегіду.

В табл. 3 приведена залежність виходу карбонових кислот від природи окисника

Таблиця 3

Залежність виходу карбонових кислот від природи окисника

Окисник	Вихід на α - фурилальдегід, % мас					
	МК	ОК	АК	Мал.К	МА	ЯА
Надоцтова кислота (16 %)	36,34	20,02	29,69	2,52	2,00	1,02
Пероксид водню (28 %)	49,19	9,12	37,00	2,48	1,53	0,68

З наведених у табл. 3 даних видно, що і у випадку надоцтової кислоти як окисника α - фурилальдегіду ключовими продуктами залишаються мурашина та янтарна кислоти. Значно вищий вихід оцтової кислоти вірогідно пов'язаний з тим, що у випадку надоцтової кислоти утворення оцтової кислоти протікає щонайменше за двома механізмами, а саме: 1) при безпосередньому окисненні α - фурилальдегіду; 2) в результаті розкладу надоцтової кислоти.

Висновки

1. Вивчено вплив природи окисника на характер розподілу продуктів окиснення α -фурилальдегіду. Показано, що як у випадку перексиду водню, так і надцтової кислоти основними продуктами окиснення α -фурилальдегіду є мурашина та янтарна кислоти.

2. Показано, що в оптимальних умовах окиснення α -фурилальдегіду перексидом водню сумарний вихід мурашиної та янтарної кислот на взятий α -фурилальдегід перевищував 86 % мас.

3. Даний метод окиснення α -фурилальдегіду є альтернативою для створення технології одержання мурашиної та янтарної кислот.

1. Пятницкий М.П., Лапкова Л.Б. О химизме окисления фурфузола перекисью водорода // Журнал прикладной химии. - 1963. - Т. 36. - Вып. 10. - С. 2290.
2. Салчинкин А.П., Лапкова Л.Б., Арестенко А.П. Окисление фурфузола в янтарную кислоту // Журнал прикладной химии. - 1955. - Т. 28. - Вып. 1-6. - С. 216.

Polutrenko M.S., Romanko P.D. Oxidation of α -phurilaldehyde by Hydrogen Peroxide as alternative method getting of formic and amber acids. The research for choice of oxidizing agents in order to obtain formic acid and amber acid by oxidation of α -phurilaldehyd and reoxid of hydrogen and overacetic feid has been made

It has been established that main products of α -phurilaldehyd oxidation are formic acid and amber acid which total output for taken α -phurilaldehyd exceeds 86 per cent of mass.

Tabl.3, Litr.2.