

Досліджені закономірності застосування солей металів як катализаторів реакції естерифікації оцтової кислоти n-аміловим спиртом. Визначено вплив природи катіону металу і його лігандного оточення на показники процесу естерифікації

Ключові слова: естерифікація, ацетати, солі металів, катализатор

Исследованы закономерности применения солей металлов как катализаторов реакции эстерификации уксусной кислоты n-амиловым спиртом. Определено влияние природы катиона металла и его лигандного окружения на показатели процесса эстерификации

Ключевые слова: эстерификация, ацетаты, соли металлов, катализатор

The features of metal salt application as catalysts of etherification reaction of acetic acid with n-amyl alcohol are investigated. Influence of nature of metal cation nature and its ligand environment on the etherification process process has been determined

Keywords: etherification, acetates, metal salts, catalyst

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ N-АМІЛОВИМ СПИРТОМ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ

М.Б. Дзіняк

Аспірант

Кафедра загальної хімії*

Контактний тел.: 050-134-97-05

E-mail: maryanadzinyak@mail.ru

С.Р. Мельник

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра технології органічних продуктів

*Національний університет "Львівська політехніка"

вул. С.Бандери, 12, м.Львів, Україна, 79013

Контактний тел.: 067-391-29-77

E-mail: st_melnyk@yahoo.com

К.О. Шарєв

Студент

Хіміко-технологічний факультет

Національний технічний університет України "Київський

політехнічний інститут"

пр. Перемоги, 37, корпус №4, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел.: (044) 236-97-74

E-mail: xtf@ntu-kpi.kiev.ua

Вступ

Естери оцтової кислоти та аліфатичних спиртів C₅ використовують як розчинники, екстрагенти, ароматизатори тощо. Зокрема, амілацетат – рідина приємного запаху груші, яка дуже добре розчиняє нітроцелюлозу, жири, мастила і рідкі смоли. У промисловості одержують, як правило, суміш амілових естерів (насамперед, нормального та ізоамілового). Цю суміш використовують переважно як розчинник у виробництві бездимного пороху, а завдяки сильному фруктовому запаху також у кондитерській промисловості під назвою грушевої есенції [1, 2]. Ізоамілацетат використовують як розчинник у лакофарбовій та інших галузях промисловості; у виробництві кіноплівки; у харчовій промисловості у виробництві фруктових вод, карамелі тощо [3].

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

Методи одержання ацетатів є досить різноманітними і включають взаємодію оцтової кисло-

ти зі спиртом, олефіном, карбонілування кислоти або ангідриду, реакцію Тищенко тощо [4]. Незважаючи на різноманітність напрямів одержання естерів, кількість методів, які застосовують у промисловій практиці, є набагато обмеженою.

Основним методом одержання естерів карбонових кислот є естерифікація, яку здійснюють у присутності катализаторів, з яких найпоширенішими є мінеральні та органічні кислоти [4]. Проте традиційні катализатори естерифікації мають ряд недоліків. Так, сульфатна кислота має високі окиснювальні властивості та сприяє дегідратації спиртів. При каталізі кислотними катализаторами обов'язковою є стадія нейтралізації катализатора, після якої необхідна промивка естеру водою. Це призводить до збільшення витрати реагентів, втрати утвореного естеру та утворення стічних вод [5].

Водночас застосування як катализаторів естерифікації кислот Льюїса, дозволяє вести процес з високою швидкістю та ефективністю [6, 7]. Але проблемою вибору ефективного промислового металоорганічного катализатора залишається відсутність системних даних щодо впливу як катіону металу, який "веде" процес, так і його лігандного оточення. Визначення впливу цих чинників на прикладі

естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом дозволить розширити межі застосування каталізаторів на основі солей металів і сприятиме вдосконаленню технології одержання естерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сьогодні широко вивчається каталіз реакції естерифікації металоорганічними сполуками завдяки можливості інтенсифікації хімічних перетворень, впливу на селективність утворення цільових продуктів і специфічність їх дії [6]. Ефективність дії металоорганічного каталізатора визначається також його розчинністю в реакційному середовищі і можливістю створення в ньому високої активної концентрації каталізатора; спрощенням технології (виключається стадія нейтралізації та промивки і значно зменшується кількість стічних вод); покращенням якості готового продукту. Перспективними каталізаторами естерифікації є, зокрема, солі перфторованих сульфокислот – три флати [7]. Водночас літературні дані про застосування солей перфторсполук є досить незначні, тому розширення відомостей про закономірності їх дії має як наукову, так і практичну цінність. Пошук ефективних металоорганічних каталізаторів полягає, насамперед, у комплексному підході як до вибору катіону металу, так і до вибору його лігандного оточення.

Мета роботи

Встановити закономірності дії солей металів як каталізаторів реакції естерифікації оцтової кислоти та спирту.

У дослідженнях використовували оцтову кислоту (ОК); *n*-аміловий спирт (АС); каталізатори – солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти (pfos) формули $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2SO_3X$, де X – катіони Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sb^{3+} ; сульфат цинку ($ZnSO_4$); стеарат цинку ($ZnSt_2$); пентадецилсульфат цинку ($Zn(C_{15}H_{31}SO_3)_2$), а також для порівняння *n*-толуолсульфоокислоту (nTCK) і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатну кислоту (Hpfos).

Реакцію вели за умов азеотропної відгонки води, спостерігаючи за динамікою її виділення з реакційної системи. У продуктах реакції та дистиляті (водний і органічний шар) визначали кислотне число, за яким розраховували конверсію оцтової кислоти. Для порівняння активностей каталізаторів, їхню концентрацію вибирали однаковою й такою, щоб лімітуючим чинником хімічного перетворення була хімічна реакція, а не масообмінний процес відгонки води, яка впливає на хімічну рівновагу реакції.

Для визначення впливу лігандного оточення на перебіг реакції естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом як каталізатор використовували солі цинку: цинк перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат ($ZnPFOS_2$), цинк пентадецилсульфат ($Zn(C_{15}H_{31}SO_3)_2$), цинк сульфат ($ZnSO_4$), цинк стеарат ($ZnSt_2$).

Концентрація каталізатора становила $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; мольне співвідношення ОК : АС – 1 : 1,2; тривалість реакції

– 240 хв. Для $ZnPFOS_2$ тривалість реакції була в два рази меншою, оскільки виділення реакційної води зупинилося на 120 хв.

Встановлено, що перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат цинку є активнішим від решти метало-вмісних каталізаторів. Це виявляється у нижчому значенні кислотного числа, і відповідно, у вищій конверсії оцтової кислоти. Для кислотного каталізатора nTCK конверсія оцтової кислоти становить 88,7% і є незначно вищою від конверсії оцтової кислоти при каталізі $ZnPFOS_2$ (82,8%). Проте, для металоорганічного каталізатора дана конверсія досягається за двічі коротший час, що веде до зменшення витрат на проведення реакції (табл. 1).

Таблиця 1

Показники естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом при каталізі металовмісними каталізаторами

Каталізатор	КЧ, мг КОН/г			Конверсія ОК, %
	куб	дистилят		
		водний шар	органічний шар	
$ZnPFOS_2$	35,4	192	141,8	82,8
$Zn(C_{15}H_{31}SO_3)_2$	80,4	222,5	167,1	70,7
$ZnSO_4$	135,4	130,1	88,9	62,5
$ZnSt_2$	111,7	119,8	89,7	67,7
nTCK	14,8	177,3	101,8	88,7

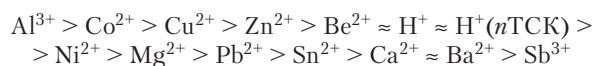
Отже, за активністю аніона досліджені каталізатори можемо розташувати в ряд:



Така висока активність солей перфтороксасульфонатної кислоти пояснюється як її високою розчинністю у реакційному середовищі, що створює високу концентрацію активних каталітичних центрів, так і суттєвим впливом перфторованого ліганда, який за рахунок своїх електроноакцепторних властивостей зменшує електронну густину на катіоні металу і посилює його електрофільні властивості.

Водночас встановлено, що солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти виявляють різну активність у процесі естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом. З-поміж них перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати алюмінію, кобальту, купруму, цинку були активнішими за один з промислових каталізаторів – *n*-толуолсульфоокислоту (nTCK) і за, власне, перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатну кислоту (Hpfos) (рис. 1, табл. 2).

Отже, ми можемо розташувати каталізатори за активністю їх катіона в ряд:



Попередньо можна стверджувати, що мінімальну активність у процесі одержання амілацетату виявляють лужні та лужноземельні метали, а також р-метали, солі яких обмежено розчинні у реакційній суміші.

Максимальною активністю володіють амфотерні s-елементи та деякі р-елементи.

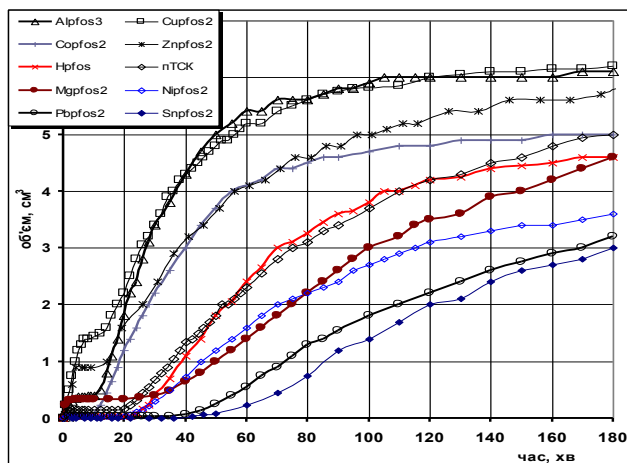


Рис. 1. Вплив природи каталізатора на інтенсивність процесу естерифікації

Таблиця 2

Показники естерифікації оцтової кислоти н-аміловим спиртом. Концентрація каталізатора – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, співвідношення ОК:АС – 1 : 2,1 (мол.), час реакції – 180 хв

Каталізатор	КЧ, мг КОН/г			Конверсія ОК, %
	куб	дистиллят		
		низ	верх	
nTCK	12	182	132	85,2
Hpfos	4,4	164	188	85,5
Alpfos ₃	0,7	143	127	90,5
Cupfos ₂	3,1	140	124	89,8
Copfos ₂	0,8	128	122	90,7
Znpfos ₂	14	153	135	85,3
Verfos ₂	11	145	135	86,4
Nipfos ₂	20	151	151	81,7
Mgpfos ₂	45	204	153	71,2
Pbpfos ₂	38	166	156	75,6
Snpfos ₂	56	202	188	66,1
Capfos ₂	58	174	174	67,3
Vapfos ₂	58	176	171	67,4
Sbpfos ₃	61	191	178	66,2

Висновок

Водночас можна однозначно стверджувати, що вибір каталізаторів естерифікації – солей металів – повинен здійснюватися комплексно з врахуванням як природи катіону, так і аніону. Такий взаємозв'язок цих чинників впливу відкриває широкі можливості для інтенсифікації процесів естерифікації в цілому.

Література

- Хейфиц Л.А. Душистые вещества / Л.А. Хейфиц, В.М. Домунин. – М. : Химия, 1968. – 830 с.
- Ластов'як Я.В. Оцтова кислота. Властивості, використання, виробництво: монографія / Я.В. Ластов'як, Н.С. Караман, М.С. Полутренко та ін. – Львів : Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2004. – 168 с.
- Химическая энциклопедия. Т.1 / под. ред. И.Л. Кнунянц и др. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
- Agreda V.H. Acetic Acid and its Derivatives (Chemical Industries). – CRC Press, 1993. – 456 p.
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М. : Химия, 1988. – 592 с.
- Junzo Otera. Esterification. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. – 303 p.
- Process for the production of metal salts of trifluoromethane sulphonic acid and their use as esterification catalysts : пат. WO049556 Germany: МКИ C07 C303/32, C07 C67/03, C07 C67/08, C07 C309/01 / Finmans P., Hoell D., Vossler H.-J., Rozek M., Green M. (США); SASOL Germany GMBH. – International Application №PCT/EP2004/013107 ; заявл. 18.11.2004 ; опубл. 02.06.2005.