

*Досліджено вплив солей *n*-толуолсульфокислоти на технологічні показники процесу естерифікації оцтової і адипінової кислот 1-бутанолом та 3-метилбутан-1-олом. Визначено вплив природи і концентрації каталізатора та умов процесу на тривалість реакції та конверсію кислоти. Встановлено, що у присутності *n*-толуолсульфатів алюмінію і стануму досягаються кращі технологічні показники, ніж при використанні *n*-толуолсульфокислоти*

*Ключові слова: естерифікація, каталізатор, солі *n*-толуолсульфокислоти, адипінова кислота, оцтова кислота, 1-бутанол, 3-метилбутан-1-ол*

*Исследовано влияние солей *n*-толуолсульфокислоты на технологические показатели процесса эстерификации уксусной и адипиновой кислот 1-бутанолом и 3-метилбутан-1-олом. Определено влияние природы и концентрации катализатора, а также условий процесса на продолжительность реакции и конверсию кислоты. Установлено, что в присутствии *n*-толуолсульфатов алюминия и олова достигаются лучшие технологические показатели, чем при использовании *n*-толуолсульфокислоты*

*Ключевые слова: эстерификация, катализатор, соли *n*-толуолсульфокислоты, адипиновая кислота, уксусная кислота, 1-бутанол, 3-метилбутан-1-ол*

ЗАСТОСУВАННЯ СОЛЕЙ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФО- КИСЛОТИ ЯК КАТАЛІЗАТОРІВ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ

С. Р. Мельник

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра технології органічних продуктів**

E-mail: st_melnyk@yahoo.com

М. Б. Дзіняк

Аспірант*

E-mail: maryanadzinyak@mail.ru

В. Л. Старчевський

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

*Кафедра загальної хімії**

**Національний університет "Львівська політехніка"

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

1. Вступ

Однією з тенденцій сучасного органічного синтезу є застосування як каталізаторів естерифікації солей металів [1]. Переважно за участю катіонів цих солей (кислот Льюїса) здійснюється електрофільний каталіз процесу. Апротонні каталізатори характеризуються м'якістю дії порівняно з кислотами Бренстеда-Лоурі, застосування яких сприяє перебігу ряду побічних реакцій, ставить додаткові вимоги до матеріалу реакційного обладнання, погіршує якість цільових продуктів.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Як апротонні каталізатори естерифікації карбонових кислот спиртами пропонують застосовувати солі мінеральних і органічних кислот, або металоорганічні сполуки [2 – 6]. Ряд з цих каталізаторів можна досить легко регенерувати з реакційного середовища, однак вони не забезпечують високої швидкості процесу [7 – 8]; у ряді випадків інші запропоновані каталізатори використовують у високій концентрації [9]; визначальною також є висока вартість багатьох каталізаторів, що обмежує їх практичне застосування, хоча й вони забезпечують високу швидкість перебігу процесу [10].

Вибір нами солей *n*-толуолсульфокислоти як каталізаторів естерифікації визначався їх відносно невисокою вартістю і припущенням, що електрофільний аніон зменшуватиме електронну густину на катіоні металу та підвищуватиме його каталітичну активність, а органічний фрагмент аніону покращуватиме розчинність каталізатора в органічному субстраті, що дозволить збільшити його активну концентрацію в реакційному середовищі. Зокрема відомо, що *n*-толуолсульфат купруму досить ефективно каталізує естерифікацію хлороцтової кислоти аліфатичними спиртами [11].

3. Мета і завдання досліджень

Встановити закономірності каталітичної дії солей *n*-толуолсульфокислоти у процесах естерифікації оцтової та адипінової кислот 1-бутанолом і 3-метилбутан-1-олом.

У дослідженнях використовували: оцтову кислоту (ОК), марки ч, ГОСТ 19814-74; адипінову кислоту (АК), сорт вищий, ГОСТ 10558-80; 3-метилбутан-1-ол (іАС), марки ч, ГОСТ 5830-79; 1-бутанол (БС), марки х.ч. ТУ 6-09-1708-77; каталізатори – *n*-толуолсульфокислоти (*n*-ТСК), марки ч, ТУ 6-09-3668-77; *n*-толуолсульфати

кобальту, купруму, берилію, стануму, цинку і алюмінію, синтезовані з неорганічних солей металів та *n*-ТСК.

Реакцію естерифікації в присутності вказаних каталізаторів досліджували у нестационарних умовах з дистилляцією реакційної води з реактора до припинення її накопичення в пастці Діна-Старка. У продуктах реакції та в органічній і водній фазах дистилляту, одержаного під час естерифікації ОК, визначали кислотні числа (КЧ), за якими розраховували конверсію карбоксильних груп АК і загальну конверсію ОК.

Конверсію карбоксильних груп (К_{КГ}) при естерифікації АК розраховували (у %) як відношення різниці початкового і кінцевого кислотних чисел до кінцевого КЧ реакційної суміші. Загальну конверсію ОК (К) розраховували (у %) як відношення різниці маси ОК, взятої на реакцію, і суми мас ОК у реакційній суміші та водній і органічній фазах до маси ОК, взятої на реакцію.

Для оцінки активності каталізатора за максимальною інтенсивністю виділення води під час реакції розраховували орієнтовну максимальну швидкість реакції естерифікації (у моль/(дм³*с)) за рівнянням

$$r = \frac{1000}{M(H_2O)} \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{(V_i - V_{i-1})\rho}{\tau_i - \tau_{i-1}} \right)}{60n(V - V')}$$

де V, V_i, V_{i-1}, V' – об'єми реакційної суміші, водної фази у пастці Діна-Старка в момент часу τ_i та τ_{i-1} (хв) і загальний об'єм водно-органічної фази в пастці Діна-Старка у момент часу τ_i , см³; ρ – густина води, г/см³; $M(H_2O)$ – молярна маса води, г/моль; n – кількість точок на експериментальній кривій на відрізку максимального виділення води.

4. Експериментальні дані та їх обробка

Вивчено вплив природи і концентрації каталізатора та складу вихідної реакційної суміші на технологічні показники процесу естерифікації. Для встановлення ефективності застосування вищевказаних солей результати експериментів порівнювали з даними, одержаними при каталізі естерифікації *n*-толуолсульфокислотою.

Очевидно, що *n*-толуолсульфат алюмінію не поступається цьому промислового каталізаторові, а в ряді випадків дозволяє забезпечити кращі технологічні показники процесу (табл. 1). Зокрема, у його присутності, порівняно з *n*-ТСК, тривалість естерифікації АК 1-бутанолом зменшується з 170 до 105 хв з одержанням ефіризату з вдвічі нижчим значенням КЧ; за однакових умов досягається нижче кислотне число продуктів реакції та вище значення конверсії ОК у процесі її естерифікації 3-метилбутан-1-олом; а використання Al(CH₃C₆H₄SO₃)₃ у концентрації в 3,4 рази меншій за *n*-ТСК для естерифікації ОК 1-бутанолом дає такі самі результати за однаковий час реакції.

Збільшення концентрації *n*-толуолсульфату алюмінію на порядок (з 0,4 до 4,2 ммоль/дм³) супроводжується зростанням максимальної швидкості

процесу естерифікації ОК 3-метилбутан-1-олом, зменшенням тривалості реакції з 85 до 25 хв і КЧ реакційної суміші з 27,4 до 7,3 мг КОН/г і збільшенням загальної конверсії ОК на 7% (табл. 2).

Таблица 1

Влияние природы катализатора на технологические показатели процесса эстерификации

Каталізатор	C(кат)*10 ³ , моль/дм ³	кислота	спирт	спирт-кислота (мол.)	час, хв	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія, %	г*10 ³ , моль/(дм ³ *с)
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	3,2	АК	БС	2,6 : 1	105	4,7	98,6	2,0
C ₇ H ₇ SO ₃ H	3,1	АК	БС	2,6 : 1	170	9,8	97,0	1,2
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	1,0	ОК	іАС	1,2 : 1	180	3,2	89,7	3,2
C ₇ H ₇ SO ₃ H	1,0	ОК	іАС	1,2 : 1	180	11,5	86,2	2,1
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	1,0	ОК*	БС	2,3 : 1	180	6,0	70,0	3,0
C ₇ H ₇ SO ₃ H	3,4	ОК*	БС	2,3 : 1	180	7,7	69,5	2,8

*Вміст води у вихідній реакційній суміші – 7,8 мас. %.

Табця 2

Влияние концентрации *n*-толуолсульфата алюминию на показатели процесса эстерификации ОК 3-метилбутан-1-олом. Співвідношення іАС/ОК – 1,6/1 (мол.). Вміст води у вихідній реакційній суміші – 8,9 мас. %

C(кат)*10 ³ , моль/дм ³	Час, хв	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	г*10 ³ , моль/(дм ³ *с)
0,4	85	27,4	61,4	4,6
1,0	60	17,6	64,0	6,1
4,2	25	7,3	68,4	12,1

З результатами дослідження впливу концентрації *n*-толуолсульфату алюмінію і співвідношення реагентів на технологічні показники процесу естерифікації АК 1-бутанолом встановлено, що за концентрації каталізатора 2,2*10⁻³ моль/дм³ при достатньому надлишку спирту (БС/АК – 2,6/1 мол.) забезпечуються низьке КЧ продуктів реакції та висока конверсії карбоксильних груп реагентів (табл. 3).

Таблица 3

Влияние концентрации *n*-толуолсульфата алюминию на технологические показатели эстерификации АК 1-бутанолом

БС АК	C(кат)*10 ³ , моль/дм ³	Середня температура, °С		час, хв	КЧ, мг КОН/г	К _{КГ} , %
		теплоносія	реакції			
2,4	1,0	152	130	220	20,5	94,1
2,4	1,1	161	141	180	36,0	89,6
2,2	2,2	159	135	165	36,1	90,2
2,6	2,1	156	129	160	4,7	98,6
2,6	2,2	157	134	105	7,5	97,7

Додавання води до вихідної реакційної суміші у процесі естерифікації ОК 1-бутанолом і 3-метилбутан-1-олом, каталізованої *n*-толуолсульфатом алюмінію, загалом зменшує загальну конверсію оцтової кислоти.

Таблиця 4

Вплив вмісту води у вихідній реакційній суміші на показники процесу естерифікації ОК 3-метилбутан-1-олом

Каталізатор	C(кат), моль/ дм ³	iAC ОК (мол.)*	w(H ₂ O), мас. %	Концент- рація ОК, w(ОК), мас. %	Час, хв	КЧ, мг КОН/г	Конвер- сія ОК, %
Zn(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	4,0	1,3	3,2	91,2	240	18,5	77,0
те саме	4,1	1,6	8,8	75,6	115	44,2	57,1
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	1,0	1,6	8,9	75,6	60	17,6	64,0
те саме	1,0	1,35	3,8	92,3	95	6,0	88,2
– – –	1,0	1,2	0,3	99,3	180	3,2	89,7

* У перерахунку на мольне співвідношення спирт : ОК(H₂O) – 1,2 : 1.

Таблиця 5

Вплив води на технологічні показники естерифікації АК 1-бутанолом. C(Al(C₇H₇SO₃)₃) = 1*10⁻³ моль/дм³. Мольне співвідношення БС/АК – 2,1/1

w(H ₂ O), мас. %	час, хв	КЧ, мг КОН/г	ККГ, %	г*10 ³ , моль/дм ³ *с
0	165	36,1	90,2	2,1
1,8	110	32,6	91,1	2,9
5,6	92	59,6	83,3	2,9

Таблиця 6

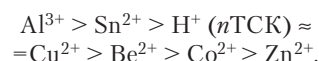
Показники процесу естерифікації ОК 3-метилбутан-1-олом у присутності каталізаторів – *n*-ТСК та її солей. Співвідношення iAC : ОК – 1,6 : 1 (мол.). Концентрація каталізатора – 4*10⁻³ моль/дм³. Вміст води у вихідній реакційній суміші – 8,9 мас. %

Каталізатор	Час, хв	КЧ реакцій- ної суміші, мг КОН/г	Конвер- сія ОК, %	г*10 ³ , моль/(дм ³ *с)
C ₇ H ₇ SO ₃ H	50	14,6	65,3	6,9
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	25	7,3	68,4	12,1
Sn(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	40	11,1	66,2	8,1
Cu(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	60	23,6	62,5	6,8
Be(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	75	28,5	61,1	5,1
Co(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	135	41,1	57,5	3,5
Zn(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	115	44,2	57,1	2,6

Водночас, невисокий вміст води, доданої до реагентів у кількості до 3–4 мас. %, дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу естерифікації ОК 3-метилбутан-1-олом у присутності *n*-толуолсульфатів цинку і алюмінію при незначному погіршенні його технологічних показників (табл. 4). Аналогічні результати були одержані при естерифікації АК 1-бутанолом (табл. 5).

Ефект впливу води можна насамперед пояснити покращенням розчинності каталізатора–солі у реакційній суміші на початковій стадії реакції, що, ймовірно, знімає індукційний період утворення комплексу каталізатор–субстрат. У всіх випадках достатньо високий вміст води у вихідній реакційній суміші дозволяє суттєво прискорити процес естерифікації, але водночас, призводить до низьких значень конверсії кислот. Причину низької загальної конверсії ОК можна пояснити вилученням частини її з реактора у вигляді азеотропу з водою і накопиченням у водному шарі, який надалі участі в реакції не бере.

Встановлено, що з-поміж досліджених каталізаторів найактивнішим є *n*-толуолсульфат алюмінію, який забезпечує найкращі технологічні показники процесу естерифікації (табл. 6). За максимальною інтенсивністю накопичення в пастці Діна-Старка водного шару оцінено максимальну швидкість (*r*) реакції естерифікації (табл. 6), за значеннями якої досліджені каталізатори за активністю катіонів розташовуються в ряд:



5. Висновки

Отже, результати досліджень вказують на ефективність застосування ряду солей *n*-ТСК як каталізаторів процесів естерифікації. Досягнуті технологічні показники процесів одержання моно- та діестерів карбонових кислот для ряду досліджених каталізаторів є кращими або не поступаються відповідним, одержаним з використанням відомого промислового каталізатора *n*-ТСК.

Література

- Otera, J. Esterification [Текст] / J.Otera. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 303 с.
- Барштейн, В.С. Пластификаторы для полимеров [Текст] / В.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский – М.: Химия, 1982. – 200 с.
- Силинг, М.И. Соединения титана как катализаторы этерификации и переэтерификации [Текст] / М.И. Силинг, Т.И. Ларина / Успехи химии. – 1996. – Т.65(3). – С. 296-304.
- Pat. 049556 WO, МПК⁷ C07 C303/32, C07 C67/03, C07 C67/08, C07 C309/01. Process for the production of metal salts of trifluoromethane sulphonic acid and their use as esterification catalysts [Текст] / Finmans P., Hoell D., Vossler H.-J., Rozek M., Green M. (США); заявник і патентовласник SASOL Germany GMBH – №PCT/EP2004/013107; заявл. 18.11.04; опубл. 02.06.05.
- Yan-mei, S. Esterification and selective esterification in the presence of TiCl₄ [Текст] / Shang Yan-mei, Li Jing, Zhang Ping, Song Zhi-guang, Li Ye-zhi, Huang Hua-min [Текст] // Chem. Res. Chin. Univ. – 2007. – №6. – С. 669-673.
- Li-Fang, Z. Preparation of new organotin compounds and their application to esterification reaction [Текст] / Zhao Li-Fang, Wang Hong-She, Miao Jian-Ying // Chin. J. Appl. Chem. – 2006. – № 11. – С. 1273-1277.

7. Gang, L. Esterifications of carboxylic acid and alcohols catalyzed by $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ under solvent-free condition [Текст] / Li Gang, Pang Wenhui // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51(4). – С. 583-589.
8. Sun, H.-B. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: An efficient, cheap and reusable catalyst for the esterification of acrylic acid and other carboxylic acids with equimolar amounts of alcohols [Текст] / Hong-Bin Sun, Ruimao Hua, Yingwu Yin // Molecules. – 2006. – №11. – С. 263-271.
9. Cardoso, A.L. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by $SnCl_2$: a kinetic investigation [Текст] / Abiney L. Cardoso, Soraia Cristina Gonzaga Neves, Marcio J. da Silva // Energies. – 2008. – №1. – P. 79-92.
10. Дзіняк, М.Б. Одержання бутил- і амілацетатів у присутності солей перфтор (4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти [Текст] / М.Б. Дзіняк, С.Р. Мельник, В.Л. Старчевський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011– №700. – С. 173-175.
11. Jie, M. Esterification of chloroacetic acid and alcohols catalyzed by cupric p-toluenesulfonate [Текст] / Ma Jie, Jiang Heng, Gong Hong, Wang Rui // Bulletin of science and technology. – 2005. – V.21(2). – С. 123-128.

Отримані спільноосажені нікельсилікагелі з різним співвідношенням $NiO : SiO_2$ та досліджено закономірності термічного та гідротермального модифікування їх пористої структури та фазового складу. Виявлені закономірності пояснені спільною дією процесів масопереносу і фазових перетворень, а також взаємним впливом компонентів на ці процеси

Ключові слова: нікельсилікагель, пориста структура, гідротермальне модифікування, термообробка, фазові перетворення

Получены соосажденные никельсиликагели с разным соотношением $NiO : SiO_2$ и исследованы закономерности термического и гидротермального модифицирования их пористой структуры и фазового состава. Выявленные закономерности объяснены совместным действием процессов массопереноса и фазовых превращений, а также взаимным влиянием компонентов на эти процессы

Ключевые слова: никельсиликагель, пористая структура, гидротермальное модифицирование, термообработка, фазовые превращения

УДК 661.183.7

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НІКЕЛЬСИЛІКАГЕЛІВ В УМОВАХ ТЕРМО- ТА ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ

О. І. Косенко

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: kosenko.olena@mail.ru

А. Д. Кустовська

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: akust@bigmir.net

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

1. Вступ

В сучасній хімічній промисловості постійно розширюється спектр каталітичних процесів, що викликає потребу в різних за пористою структурою та хімією поверхні каталізаторах і їх носіях [1]. В зв'язку з цим актуальною задачею адсорбції і каталізу є створення пористих високодисперсних матеріалів з заданими складом та властивостями, пошук шляхів регулювання параметрів їх пористої структури, фазового та хімічного складу, що визначають можливість їх використання в якості вискоєфективних і селективних сорбентів, іонообмінних матеріалів і носіїв каталітично-активних речовин.

Перспективними матеріалами для вирішення цих задач є бінарні оксидно-гідроксидні системи на основі силікагелю, в яких завдяки взаємному впливу компонентів розкриваються можливості як для регулювання пористої структури, так і надання їй необхідних кислотно-основних властивостей [2].

2. Аналіз досліджень та публікацій

Науковий інтерес до бінарних оксидно-гідроксидних систем на основі силікагелю пояснюється тим, що, з одного боку, силікагель є одним із найбільш поширених носіїв каталізаторів завдяки його економічності, інертності і великим можливостям регулювання пористої структури, а з іншого – присутність другого компонента може впливати не тільки на пористу структуру, але й на фазовий склад та кислотно-основні властивості поверхні кремнезему.

Відомо чимало робіт, присвячених синтезу бінарних кремнійвмісних пористих матеріалів, до складу яких разом з оксидом кремнію входять оксиди алюмінію, заліза, титану, цирконію, олова, магнію, хрому та інших металів [3 – 5]. В цих роботах основна увага приділяється знаходженню умов синтезу подвійних систем, залежності пористої структури від складу та зміни структури під впливом певних факторів.