

# ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 547.128.13

О.Е. Барановська, О.О. Мацьків

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## РЕКТИФІКАЦІЙНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ІЗОПРОПІЛАЦЕТАТУ

© Барановська О.Е., Мацьків О.О., 2003

**Досліджено ректифікаційне і ректифікаційно-екстракційне очищення ізопропілацетату, одержаного естерифікацією водного розчину 2-пропанолу.**

**The rectificational and rectificational-extractional cleaning of isopropylacetate obtained by esterification of water solution of 2-propanol has been investigated.**

**Постановка проблеми.** Естери нижчих карбонових кислот, зокрема оцтової кислоти, застосовуються в хімічній, фармацевтичній, харчовій, парфумерній та лакофарбовій промисловості. Проблема використання водного розчину 2-пропанолу, який є відходом виробництва антиоксиданту на лісохімічних заводах, для одержання ізопропілацетату  $i\text{-PrOAc}$  дозволить не тільки вирішити деякі екологічні питання, а також одночасно отримати повноцінний замінник етилацетату.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Методи одержання естерів ацилюванням спиртів відомі, але підходи до синтезу конкретних естерів, зокрема  $i\text{-PrOAc}$ , досліджені недостатньо [1]. Процес одержання ізопропілацетату складається із трьох стадій: естерифікації, екстракційної нейтралізації і очищення. Питання естерифікації розглядаються в роботах [2, 3]. Безперервною сульфатнокислотою естерифікацією, здійсненою на ректифікаційній колоні заввишки 0,8 м, внутрішнім діаметром 0,05 м, заповненої на половину висоти насадкою із скляних кульок, що відповідає висоті 10 еквівалентних теоретичних тарілок, протягом 100 годин утворюється дві органічні фази естеру-сирцю загальним об'ємом 15,06 дм<sup>3</sup>.

**Мета роботи.** Для одержання естеру високої якості з великим вмістом основної речовини досліджено дві останні стадії одержання  $i\text{-PrOAc}$  для встановлення найсприятливіших умов їх проведення. Наступна необхідна стадія під час одержання  $i\text{-PrOAc}$  — екстракційна нейтралізація естеру-сирцю, незважаючи на те, що при цьому утворюється велика кількість стічних вод. Вона передбачає, в основному, екстракцію  $i\text{-PrOH}$  водою, за рахунок чого збільшується вміст основного продукту —  $i\text{-PrOAc}$ , в екстракті, а також зменшується вміст  $\text{AcOH}$  внаслідок нейтралізації розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Попередні досліди показали, що, якщо  $i\text{-PrOAc}$ -сирець після синтезу не буде нейтралізуватися, то його вміст буде зменшуватися, можливо, за рахунок гідролізу. Після екстракційної нейтралізації естеру-сирцю із органічних фаз I і II одержали: 4130 см<sup>3</sup> (I) і 6300 см<sup>3</sup> (II)  $i\text{-PrOAc}$ , склад якого наведений у табл. 1. Кількість промивних вод — 5230 см<sup>3</sup> і 6720 см<sup>3</sup>, відповідно.  $i\text{-PrOAc}$ -сирець, одержаний після екстракційної нейтралізації, є естером, насиченим водою.

Розчинність води в *i*-PrOAc — 3,0 мас. %. Для одержання продукту високої чистоти досліджено очищення ректифікацією і ректифікаційною екстракцією.

Таблиця 1

### Характеристики *i*-PrOAc після екстракційної нейтралізації

| Позначення порції | Густина $d_4^{20}$ , г·см <sup>-3</sup> | Склад, мас. % |        |      |                |
|-------------------|-----------------------------------------|---------------|--------|------|----------------|
|                   |                                         | естер         | AcOH   | вода | <i>i</i> -PrOH |
| I                 | 0,875                                   | 95,53         | 0,0195 | 2,06 | 2,40           |
| II                | 0,874                                   | 97,03         | 0,0100 | 1,94 | 1,02           |

Досліди здійснені на лабораторній установці, обладнаній круглодонною колбою і ректифікаційною колоною. В колбу завантажували 250 см<sup>3</sup> естеру. Спочатку колона працює “на себе”, поки температура суміші в колбі не встановиться 360,6—361,3 К і температура парів верху колони не досягне 347,5—349,5 К. Тоді починають подачу естеру-сирцю із ділильної лійки в голову ректифікаційної колони. Пари із ректифікаційної колони надходять в ректифікаційно-екстракційну колону, проходять через дефлегматор і конденсуються в холодильнику. Дистилат в сепараторі розділяється на водну і органічну фази. Водна фаза, насичена естером, відбирається у збірник. Органічна фаза із сепаратора повністю повертається в колону у місці вводу естеру-сирцю через насадку. Знизу колони відбирається у збірник обезводнений *i*-PrOAc, склад якого наведений у табл. 2. Із 2150 см<sup>3</sup> естеру-сирцю одержано 2000 см<sup>3</sup> *i*-PrOAc і 83 см<sup>3</sup> водної фази.

Таблиця 2

### Характеристики *i*-PrOAc після ректифікаційного очищення

| Вміст основної речовини, мас. % | Об'єм відібраних порцій, см <sup>3</sup> ( $d_4^{20} = 0,872$ г·см <sup>-3</sup> ) |           |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|                                 | 0—1000                                                                             | 1000—2000 |
| <i>i</i> -PrOAc                 | 98,66                                                                              | 98,27     |
| AcOH                            | 0,01                                                                               | 0,006     |
| <i>i</i> -PrOH                  | 0,10                                                                               | 0,02      |
| Вода                            | 1,23                                                                               | 1,70      |

Методика проведення експериментів ректифікаційно-екстракційного очищення *i*-PrOAc була такою ж, як і у випадку ректифікаційного очищення, але після виходу установки на режим, коли температура кипіння суміші у колбі досягне 360,5 К і температура парів верху колони встановиться 348 К, з ділильної лійки в живильну частину колони додають малі кількості дистильованої води. Результати досліджень ректифікаційно-екстракційного очищення *i*-PrOAc наведені у табл. 3. Співвідношення кількості дистильованої води і *i*-PrOAc, які подаються з ділильних лійок, під час одержання естеру високої чистоти, буде залежати від вмісту 2-пропанолу в естері після екстракційної нейтралізації і звичайно коливається в межах 1:5—1:10.

Отже, перероблено 2560 см<sup>3</sup> естеру-сирцю і отримано 2360 см<sup>3</sup> високовідсоткового *i*-PrOAc, склад якого наведений у табл. 4. Ректифікаційно-екстракційним очищенням можна одержати *i*-PrOAc із вмістом основної речовини не менше 99,0 %. Об'єм водної фази, виділений під час ректифікаційної екстракції — 273 см<sup>3</sup>. Об'єм доданої дистильованої води —

205 см<sup>3</sup>. Внаслідок аналізу у водній фазі було виявлено 3,0 мас. % i-PrOAc, що представляє насичений розчин естеру у воді при 293 К.

Під час одержання i-PrOAc утворюються водні фази на стадії ректифікаційної естерифікації і ректифікаційної екстракції, які містять, крім води, i-PrOAc і 2-пропанол. Ці речовини можна виділити із водної фази ректифікаційним очищенням і завернути їх на естерифікацію. Водні фази, отримані на стадіях естерифікації і екстракційної ректифікації, були об'єднані, а потім очищалися.

Таблиця 3

## Ректифікаційно-екстракційне очищення i-PrOAc

| Поточний час     | Об'єм, см <sup>3</sup> |              | Температура кипіння, °С |                   |                   | Об'єми, см <sup>3</sup> |             |
|------------------|------------------------|--------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------|
|                  | доданого естеру-сирцю  | доданої води | естеру у колбі          | парів під колоною | парів над колоною | органічної фази         | водної фази |
| 6 <sup>55</sup>  | —                      | 245          | 22,4                    | 22,4              | 22,4              | —                       | —           |
| 7 <sup>45</sup>  | 50                     | 240          | 87,6                    | 87,5              | 75,0              | 25,0                    | —           |
| 9 <sup>35</sup>  | 180                    | 235          | 87,6                    | 87,5              | 74,1              | 200                     | —           |
| 10 <sup>35</sup> | 450                    | 210          | 87,6                    | 87,5              | 77,0              | 400                     | 45          |
| 11 <sup>50</sup> | 500                    | 195          | 87,6                    | 87,5              | 74,4              | 440                     | 59          |
| 12 <sup>40</sup> | 640                    | 185          | 87,6                    | 87,5              | 78,0              | 500                     | 69          |
| 13 <sup>22</sup> | 740                    | 175          | 87,6                    | 87,5              | 78,0              | 700                     | 88          |
| 6 <sup>55</sup>  | 740                    | 175          | 25,0                    | 25,0              | 25,0              | 700                     | 88          |
| 7 <sup>55</sup>  | 850                    | 170          | 88,0                    | 87,9              | 76,7              | 750                     | 99          |
| 9 <sup>15</sup>  | 1130                   | 150          | 88,0                    | 87,8              | 76,7              | 1000                    | 122         |
| 8 <sup>00</sup>  | 1130                   | 150          | 22,0                    | 22,0              | 22,0              | 1000                    | 122         |
| 9 <sup>40</sup>  | 1350                   | 125          | 88,3                    | 88,1              | 75,5              | 1200                    | 146         |
| 10 <sup>40</sup> | 1500                   | 110          | 88,3                    | 88,1              | 75,5              | 1360                    | 173         |
| 12 <sup>08</sup> | 1640                   | 105          | 88,4                    | 88,2              | 75,6              | 1475                    | 179         |
| 13 <sup>20</sup> | 1800                   | 85           | 88,3                    | 88,1              | 76,3              | 1600                    | 202         |
| 6 <sup>25</sup>  | 1800                   | 85           | 22,5                    | 22,5              | 22,5              | 1600                    | 202         |
| 8 <sup>00</sup>  | 1970                   | 70           | 88,5                    | 88,4              | 76,5              | 1700                    | 220         |
| 10 <sup>40</sup> | 2560                   | 40           | 88,5                    | 88,4              | 76,3              | 2360                    | 273         |

Таблиця 4

## Характеристики i-PrOAc після ректифікаційно-екстракційного очищення

| Вміст речовини, мас. % | Об'єм відібраних порцій, см <sup>3</sup> |           |
|------------------------|------------------------------------------|-----------|
|                        | 0—1000                                   | 1000—2000 |
| i-PrOAc                | 99,0                                     | 99,67     |
| AcOH                   | 0,006                                    | 0,005     |
| Вода                   | 0,006                                    | 0,003     |
| i-PrOH                 | 0,990                                    | 0,300     |

У колбу завантажували 250 см<sup>3</sup> водної фази. Після виходу установки на режим, коли температура кипіння суміші в колбі сягнула 372,6 К і температура верху колони становила 349 К, із ділильної лійки починають додавати водну фазу в голову ректифікаційної колони. Температуру парів верху колони необхідно підтримувати на мінімальній границі в межах

349—352 К, щоб конденсат не містив багато води. Цього можна досягнути регулюванням кількості флегми, яка подається для зрошення колони і яка утворюється в дефлег маторі. Утворений після холодильника дистилат не розшарувався на два шари у сепараторі, тому його збирали у приймач. Температуру парів низу колони в перехіднику підтримували максимально можливою в межах 372,3—372,5 К. Очищену водну фазу відбирали у приймач із нижньої частини ректифікаційної колони. Характеристики водної фази перед і після очищення наведені в табл. 5. Внаслідок проведених дослідів встановлено, що метод ректифікаційного очищення, в основному, передбачає вилучення 2-пропанолу *i*-PrOAc із водної фази і значно зменшує хімічну потребу кисню — ХПК, яка в результаті очищення водної фази зменшилась у 28,3 раза.

Таблиця 5

## Характеристики водної фази до і після очищення

| Вміст речовини,<br>мас. %                                | Водна фаза  |                | Виділена<br>органічна фаза |
|----------------------------------------------------------|-------------|----------------|----------------------------|
|                                                          | до очищення | після очищення |                            |
| Вода                                                     | 93,85       | —              | 13,8                       |
| AcOH                                                     | 0,18        | —              | 0,05                       |
| <i>i</i> -PrOH                                           | 3,37        | —              | 54,75                      |
| <i>i</i> -PrOAc                                          | 2,60        | —              | 31,40                      |
| ХПК, мг O <sub>2</sub> ·дм <sup>-3</sup>                 | 170000      | 6000           | —                          |
| Густина, d <sub>4</sub> <sup>20</sup> г·см <sup>-3</sup> | 0,990       | 1,001          | —                          |
| Об'єм, см <sup>3</sup>                                   | 2350        | 1800           | 230                        |

Ректифікаційне очищення розчину, отриманого на стадії екстракційної нейтралізації, проводили аналогічним чином, як ректифікаційне очищення водної фази. Результати експериментів показали, що водна фаза — 5000 см<sup>3</sup> мала до очищення ХПК — 76000 мг O<sub>2</sub>·дм<sup>-3</sup>. Склад (мас. %) виділеної органічної фракції (218 см<sup>3</sup>): *i*-PrOAc — 17,22; *i*-PrOH — 62,93; вода — 19,83; AcOH — 0,02. Внаслідок ректифікаційного очищення ХПК зменшилося в 20 разів.

**Висновки.** Порівняльний аналіз проведених досліджень способів очищення естеру-сирцю приводить до висновку, що ефективніше ректифікаційно-екстракційне очищення, ніж ректифікаційне, бо, в першому випадку, вміст основної речовини (мас. %) дорівнює не менше 99,9, а в другому, — 98,3. Ректифікаційне очищення водних фаз, які утворюються на стадії ректифікаційної естерифікації, ректифікаційної екстракції і екстракційної нейтралізації, дозволяє виділити *i*-PrOAc і 2-пропанол і завернути їх на естерифікацію, а також значно зменшити їх хімічну потребу кисню, тобто одержувати *i*-PrOAc з якнайменшими втратами і відходами.

1. Пат. 3121383 ФРГ. МКИ C 07 C 69/14, C 07 C 67/08. Verfahren zur Versteilung von Essigsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Alkoholen / Alfs H., Вухес W., Vagermain E. — Заявл. 29.05.89; Опубл. 23.12.82 // Химия: РЖ. 1983. 21 Н 61 П. 2. Махачкова Л., Барановська О.Е., Зіненко О.Г. Кінетика етерифікації оцтової кислоти в присутності сірчаної кислоти. — К., 1993. — 10 с. Деп. в ДНТБ України 28.06.93. № 1250—Ук93. 3. Барановська О. Закономірності кінетики етерифікації оцтової кислоти // Пр. наук. тов. ім. Шевченка. — 1998. — Т. 2. — С. 24—31. 4. Барановская О.Е. О влиянии растворителей на жидкофазную этерификацию уксусной кислоты // Журн. орг. химии. — 2000. — Т. 36. — Вып. 3. — С. 358—360.