

# ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 66.095.132 : 66.097.3

М.Б. Дзіняк\*, С.Р. Мельник, В.Л.Старчевський\*  
Національний університет "Львівська політехніка",  
\*кафедра загальної хімії,  
кафедра технології органічних продуктів

## ОДЕРЖАННЯ БУТИЛ- І АМІЛАЦЕТАТІВ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ПЕРФТОР(4-МЕТИЛ-3,6-ДИОКСАОКТАН)СУЛЬФОНАТНОЇ КИСЛОТИ

© Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Страрчевський В.Л., 2011

Досліджені закономірності естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами  $C_4-C_5$  у присутності солей металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти. Запропоновано зміни до технології одержання естерів оцтової кислоти із застосуванням цих каталізаторів.

**Ключові слова:** естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами.

**The features of esterification process of acetic acid with butyls and amyls alcohols at the presence of salts of perfluoric(4-methyl-3,6-dioxaoktan)sulphoacid have been investigated. The change to process of acetic esters obtaining with the use of these catalysts has been proposed.**

**Key words:** esterifikacii of ac.a. by aliphatic alcohols.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Естери аліфатичних спиртів  $C_4-C_5$  і оцтової кислоти використовують у хімічній, харчовій промисловості, в побуті тощо. Методи одержання бутил- і амілацетатів є доволі різноманітними і включають взаємодію оцтової кислоти зі спиртом, з олефіном, карбонілування кислоти або ангідриду, реакцію Тищенко тощо [1]. Незважаючи на різноманітність напрямів одержання цих естерів, кількість методів, які застосовують у промисловій практиці є набагато обмеженішою. Основним з них безумовно є естерифікація, яку ведуть у присутності каталізаторів, з яких практичне застосування мають, насамперед, мінеральні та органічні кислоти [1]. Найпоширеніші з них – сульфатна і *n*-толуолсульфо кислота – сприяють швидкому перебігу процесу, але зумовлюють втрати реагентів на побічні реакції, вимагають нейтралізації каталізатора після завершення естерифікації тощо. Водночас застосування як каталізаторів естерифікації кислот Льюїса, дозволяє вести процес з високою швидкістю та ефективністю [2, 3]. Зокрема, каталітична активність досліджених нами солей ряду металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти у реакції одержанні амілацетату перевищувала активність *n*-толуолсульфо кислоти [4]. Визначення закономірностей естерифікації аліфатичних спиртів  $C_4-C_5$  і оцтової кислоти у присутності вказаних каталізаторів дозволить розширити межі їх застосування та сприятиме вдосконаленню технології одержання бутил- і амілацетатів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні все ширше застосування в процесах органічного синтезу і, зокрема, естерифікації здобувають металоорганічні каталізатори завдяки можливості інтенсифікації хімічних перетворень, впливу на селективність утворення цільових продуктів і специфічності їх дії [2]. Ефективність дії металоорганічного каталізатора естерифікації визначається також його розчинністю в реакційному середовищі і можливістю створення в ньому високої активної концентрації каталізатора. Солі перфторованих сульфо кислот є доволі

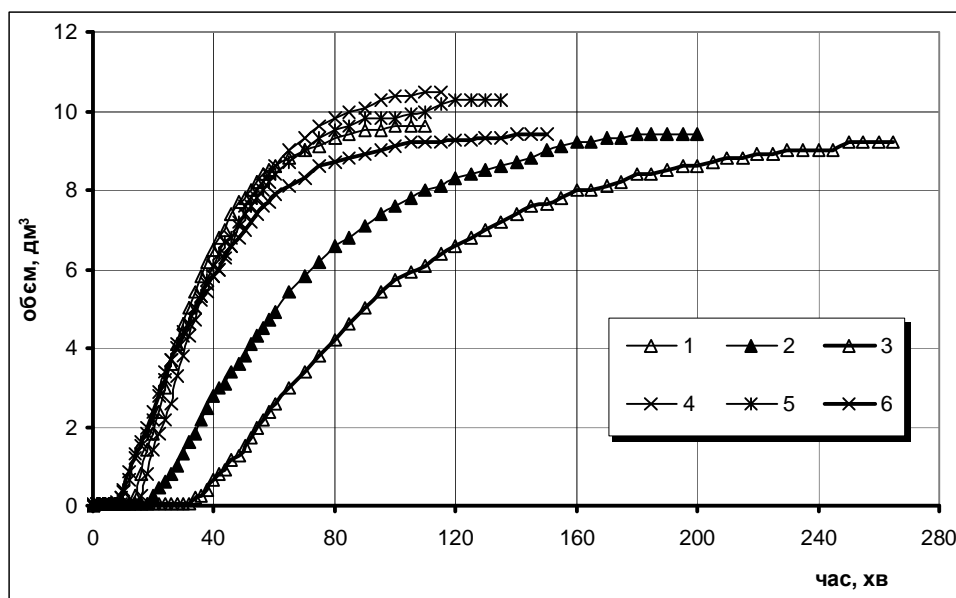
перспективними каталізаторами естерифікації, зокрема для одержання естерів молочної кислоти [3]. Водночас літературні дані про застосування солей перфторсполук є досить незначні й розрізнені, тому розширення відомостей про закономірності їх дії може мати як наукову, так і практичну цінність.

**Метою роботи** було встановити закономірності одержання бутил- і амілацетатів у присутності солей металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти та визначити технологічні аспекти застосування цих каталізаторів.

Об'єктами досліджень були ізобутиловий (іБС), *n*-бутиловий (БС), ізоаміловий (іАС), *n*-аміловий (АС) спирти, оцтова кислота (ОК), *n*-толуолсульфо кислота (*n*-ТСК) і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати Кобальту ( $\text{Co}(\text{pfos})_2$ ), Купруму ( $\text{Cu}(\text{pfos})_2$ ), Берилію ( $\text{Be}(\text{pfos})_2$ ), Цинку ( $\text{Zn}(\text{pfos})_2$ ), Алюмінію ( $\text{Al}(\text{pfos})_3$ ).

Реакцію проводили за умов азеотропної відгонки реакційної води, спостерігаючи за динамікою її виділення з реакційної системи. У продуктах реакції (куб) і дистиляті (водний і органічний шар) визначали кислотні числа, за яким розраховували конверсію оцтової кислоти. Для визначення можливості повторного застосування каталізатора у технологічному процесі продукти реакції піддавали дистиляції, залишаючи у реакторі приблизно 20–25 % реакційної суміші з каталізатором, і після додавання свіжих порцій кислоти і спирту зносу вели синтез естерів. Для порівняння були проведені досліди з *n*-толуолсульфо кислотою.

Результати експериментів наведені у таблиці. Очевидно, що усі досліджені солі металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти є активними каталізаторами процесів одержання бутил- і амілацетатів. Зокрема, якщо порівнювати дію  $\text{Cu}(\text{pfos})_2$  з дією *n*-ТСК, то очевидно, що за однакової концентрації каталізатора маємо практично тотожні результати. Водночас, слід зауважити, що концентрація катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  у реакційному розчині є в два рази меншою за концентрацію іонів  $\text{H}^+$ , що вказує на вищу активність перфторсполуки.



*Динаміка накопичення водного шару під час естерифікації *n*-бутанолу і оцтової кислоти за умови повторного застосування каталізаторів *n*-ТСК (1, 2, 3) і  $\text{Cu}(\text{pfos})_2$  (4, 5, 6)*

Загалом активність солей перфтороксасульфонатної кислоти у реакціях одержання бутил- і амілацетатів залежить від природи спирту, яка визначає його реакційну здатність і температуру кипіння реакційного розчину, а отже – температуру реакції, та від природи і концентрації каталізатора (таблиця).

**Показники естерифікації оцтової кислоти спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>**

Каталізатор (кат)	C(кат)*10 <sup>3</sup> , моль/(дм <sup>3</sup> *с)	Спирт	Співвідношення спирт : ОК	час, хв	Середня температура реакції, °С	КЧ, мг КОН/г			Конверсія ОК, %	
						куб	пастка		куб	загальна
							водн.	орг.		
<i>n</i> -ТСК	5,1	БС	1,2	110	114	13,1	139	140	97,1	90,7
	4,9		повторно	200	114	14,0	160	125	96,4	90,1
	4,6		те саме	265	117	40,2	171	190	90,7	82,7
Cu(pfos) <sub>2</sub>	5,1	БС	1,2	115	114	17,7	128	137	96,1	90,0
	4,5		повторно	135	114	11,5	102	100	97,1	92,7
	4,2		те саме	150	115	7,0	103	116	98,4	93,5
Be(pfos) <sub>2</sub>	5,2	іБС	1,2	240	110	46,5	132	190	89,8	83,0
	4,5		повторно	240	109	27,5	116	27,5	98,7	90,8
	4,1		те саме	240	108	39,3	135	143	91,0	84,6
Zn(pfos) <sub>2</sub>	5,0	АС	1,2	105	132	18,0	308	223	95,6	80,8
	4,0		повторно	105	132	21,2	245	205	93,3	81,7
	3,8		те саме	110	132	22,4	245	187	92,5	81,2
	3,8		---	105	132	19,1	299	177	92,5	81,3
Co(pfos) <sub>2</sub>	0,4	АС	2,1	180	134	0,84	128	122	99,7	90,7
	0,35		повторно	140	132	27,7	139	124	87,9	78,4
	0,36		те саме	260	135	28,1	143	124	88,2	79,1
Co(pfos) <sub>2</sub>	5,2	іАС	1,2	75	129	9,1	211	190	97,8	87,4
	4,4		повторно	75	130	4,8	211	128	98,7	89,2
	4,2		те саме	75	130	2,7	215	155	99,3	89,2
Al(pfos) <sub>3</sub>	0,59	іАС	1,2	180	124	5,7	206	159	98,7	89,1
	0,40		повторно	280	126	42,6	268	208	89,1	77,3

Порівняння реакційної активності каталізаторів показало, що перфторсполуки можуть бути використані багаторазово у технологічному процесі одержання естерів. Зокрема, після відгонки 75–85 % продуктів реакції з реактора до кубового залишку додавали свіжу порцію реагентів у початковому співвідношенні та знову вели реакцію. Як видно з рисунка і таблиці за умови каталізу *n*-ТСК естерифікація на тому самому каталізаторі відбувається з кожною наступною стадією повільніше, тоді як у присутності перфтороксасульфонату Купруму як тривалість так і показники залишаються практично незмінними. Такі самі результати отримані для інших каталізаторів процесів одержання бутил- і амілацетатів. Зменшення концентрації каталізатора від оптимальної на порядок веде до незначного зниження конверсії ОК на 11–14 % та деякого збільшення тривалості реакції (таблиця).

**Висновки.** Встановлено, що солі металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти є активними каталізаторами естерифікації ОК аліфатичними спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> нормальної та ізобудови. Визначено, що за умови оптимальної концентрації каталізатора можливе його багаторазове застосування під час одержання бутил- і амілацетатів без втрати активності перфторсполуки.

1. Agreda V.H. *Acetic Acid and its Derivatives (Chemical Industries)*. – CRC Press, 1993. – 456 p.
2. Junzo Otera. *Esterification*. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. – 303 p.
3. Пат. WO049556, МКИ 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 / P. Finmans, D. Hoell, H.-J. Vossler, M. Rozek, M. Green (США); SASOL Germany GMBH – International Application № PCT/EP2004/013107. – Заявл. 18.11.2004; Опубл. 02.06.2005.*
4. Синтез амілацетату, каталізований перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатами металів / М. Дзіняк, С. Мельник, В. Старчевський // Тези конф. “Chemistry and chemical technology 2010. – Львів, 2010. – С. 76–77.