

УДК 661.74 : 66.095.132 : 66.097.3-039.7

М.Б. Дзіняк*, С.Р. Мельник, Б.О. Дзіняк, Т.І. Семенів
Національний університет “Львівська політехніка”,
*кафедра загальної хімії,
кафедра технології органічних продуктів

ОКСАЛАТИ МЕТАЛІВ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ

© Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Дзіняк Б.О., Семенів Т.І., 2013

Досліджені закономірності естерифікації оцтової кислоти спиртами C_4-C_5 у присутності оксалатів металів та багатьох інших мінеральних і органічних солей. Встановлено, що за рахунок спряжених подвійних зв'язків у щавелевій кислоті активність оксалатів є вищою від активності солей інших дикарбонових кислот, але внаслідок нерозчинності солей щавелевої кислоти у реакційному середовищі ефективність впливу аніона фактично нівелюється.

Ключові слова: естерифікація, каталізатор, оксалати металів, оцтова кислота, спирти C_4-C_5 .

The features of acetic acid esterification with C_4-C_5 -alcohols in presence of metal oxalates and other organic and inorganic salts as a catalyst have been studied. It has been found that the presence of conjugated double bonds in oxalic acid reduces the electron density on the cation of catalyst, but due to insolubility of oxalic acid salts in the reaction medium effective influence of anion almost disappears.

Key words: esterification, catalyst, metal oxalates, acetic acid, C_4-C_5 -alcohols.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Процеси одержання естерів поряд з протонними (кислотами Бренстеда) прискорюють також апротонні каталізатори (кислоти Льюїса). Перевагою солей металів є значне зменшення в їхній присутності частки побічних реакцій, можливість їх багаторазового застосування у технологічному процесі та доволі висока каталітична активність. Нашими попередніми дослідженнями встановлено, що наявність електрофільних лігандів (перфтороксасульфонат-іонів) уможливило істотно інтенсифікувати процес естерифікації оцтової кислоти спиртами C_4-C_5 за рахунок зменшення електронної густини на катіоні [1]. Відповідно пошук таких каталізаторів являє собою науковий і практичний інтерес.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До вищевказаних каталізаторів належать трифлати, перфтороксасульфони, алкіл- і арилсульфати різних металів тощо [2–4]. Також відомо, що полідентатні аніони з системою спряжених подвійних зв'язків, впливають на каталітичні перетворення у координаційній сфері металу-каталізатора [5]. Можна припустити, що система спряжених подвійних зв'язків щавелевої кислоти, яка відрізняється значною делокалізацією електронів, за рахунок С-ефекту карбоксильних груп та індукційного ефекту атомів кисню також сприятиме зменшенню електронної густини на катіоні-каталізаторі. Водночас багато оксалатів є практично нерозчинними у водних середовищах і слабких кислотах [6, 7], що дасть змогу спростити їх виділення з реакційної суміші за умови використання як каталізаторів.

Мета роботи – встановити закономірності естерифікації оцтової кислоти (ОК) аліфатичними спиртами C_4 – C_5 у присутності оксалатів металів та ефективність їх застосування як каталізаторів цього процесу. Для порівняння поставлено багато експериментів з іншими органічними і неорганічними солями (адипінатом, сукцинатом, хлоридом цинку, ацетатом нікелю і нітратом алюмінію) та п-толуолсульфокислотою як типовим каталізатором процесу естерифікації.

Дослідження вели у нестаціонарних умовах з дистиляцією утвореної води з реактора та її відділенням у пастці Діна-Старка. У реакційній масі (естеризаті) та в органічній і водній фазах дистиляту, одержаного під час реакції, визначали кислотні числа (КЧ), за якими розраховували:

- конверсію ОК в естеризаті – за відношенням різниці мас ОК у вихідній реакційній суміші та естеризаті до маси ОК, взятої на реакцію, – відображає енергетичні витрати на розділення продуктів реакції;
- загальну конверсію ОК – за відношенням різниці маси ОК у вихідній реакційній суміші та суми мас ОК в естеризаті, водній і органічній фазах дистиляту до маси ОК у вихідній реакційній суміші – фактично характеризує вихід естеру.

Встановлено, що усі досліджені каталізатори – кислоти Льюїса – в реакції естерифікації ОК ізоаміловим спиртом (іАС) виявляють нижчу активність порівняно з пТСК (табл. 1). Зокрема, в її присутності меншою є тривалість реакції та істотно меншим – КЧ естеризату (1 мг КОН/г), що відповідає конверсії ОК 99,8 % в естеризаті та її загальній конверсії 97,5 % (з врахуванням, що частина ОК відганяється з водним азеотропом у пастку Діна-Старка під час реакції). У присутності досліджених каталізаторів досягнута за 300 хв конверсія ОК в естеризаті знаходиться у межах від 65,0 % у присутності оксалату стануму до 76,4 % (ацетат нікелю), а загальна конверсія ОК – від 54,4 % (оксалат стануму) і до 66,7 % (нітрат нікелю). Однак в експериментах з пТСК і мінеральними солями металів було виявлено, що естеризат має дуже неприємний прогірклий запах, що потребуватиме спеціальних і додаткових заходів щодо очищення продукту реакції – ізоамілацетату, зокрема, якщо його застосовуватимуть у харчовій промисловості як ароматизатор. У присутності оксалатів цього не спостерігається. Результати органолептичної оцінки продуктів реакції підтверджує вища оптична густина реакційних розчинів, одержаних під час каталізу пТСК (0,19), порівняно з каталізом оксалатом цинку (0,05), визначена у кюветі завширшки 10 мм за 440 нм, що свідчить про інтенсивніший перебіг побічних реакцій у присутності пТСК і мінеральних солей.

Збільшення концентрації оксалату цинку з $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ сприяє інтенсивнішому накопиченню водного шару у пастці Діна-Старка, але водночас досягнута за 300 хв реакції загальна конверсія ОК зменшується з 58,1 до 56,3 % (табл. 2). Погіршення показників процесу за вищої концентрації оксалату цинку можна пояснити злипанням частинок гетерогенного каталізатора і зменшенням їх активної кількості.

Водночас завдяки гетерогенності повторне застосування каталізатора являє собою практичний інтерес. Зокрема встановлено, що за повторного використання оксалату цинку як каталізатора ($3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) досягаються кращі технологічні показники за 300 хв реакції: конверсія ОК в естеризаті становить 77,0 % та її загальна конверсія – 67,6 %; КЧ естеризату (108 мг КОН/г) є нижчим за КЧ, які досягаються як під час першого застосування каталізатора, так і за його вищої концентрації.

Як бачимо з табл. 1, зміна лігандного оточення катіону цинку на адипінат і сукцинат погіршує, а на хлорид – дещо покращує технологічні показники процесу естерифікації ОК ізоаміловим спиртом, незважаючи на те, що як сукцинат, так і адипінат на відміну від оксалату цинку добре розчинні у реакційному середовищі. Очевидно локалізація карбоксильних груп ліганду

в адипінат- і сукцинат-аніонах зменшує їх електрофільність, що позначається на показниках реакції. Кращі показники процесу у присутності хлориду цинку пояснюються як його більшою розчинністю в реакційному середовищі, так і вищою електрофільністю хлорид-аніона.

Таблиця 1

Вплив природи каталізатора на технологічні показники естерифікації

іАС : ОК– 1,3 : 1 (мол.). С(кат) – $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Каталізатор	Час хв	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
			естеризат	загальна
пТСК	120	1,0	99,8	97,5
ZnC ₂ O ₄	305	122	72,2	58,1
ZnC ₄ H ₄ O ₄	300	106	69,6	54,8
ZnC ₆ H ₈ O ₄	300	133	66,8	53,4
ZnCl ₂ *H ₂ O	305	107	74,9	64,5
SnC ₂ O ₄ *H ₂ O	305	118	65,0	54,4
NiC ₂ O ₄ *2H ₂ O	300	119	73,1	58,0
Ni(Ac) ₂ *4H ₂ O	300	116	76,4	65,5
Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	260	126	69,7	54,6
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	305	184	75,8	66,7

Таблиця 2

Вплив концентрації ZnC₂O₄ на технологічні показники естерифікації

іАС : ОК– 1,3 : 1 (мол.). Час реакції – 300 хв

C(ZnC ₂ O ₄), моль/дм ³	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
		естеризат	загальна
$3,9 \cdot 10^{-2}$	141	65,1	56,3
$3,7 \cdot 10^{-3}$	122	72,2	58,1
$3,7 \cdot 10^{-3}$ (повторне використання)	108	77,0	67,6

З табл. 3 зрозуміло, що для досягнення задовільних показників процесу естерифікації ОК ізоаміловим спиртом у присутності солей металів потрібна доволі висока тривалість реакції. Для каталізаторів – солей різної природи (усі, крім оксалату цинку, доволі добре розчинні у реакційному середовищі) – встановлена чітка кореляційна залежність між часом реакції та досягнутою конверсією ОК (рисунок). Ймовірно, що за однакової видимої концентрації цих каталізаторів ($3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) встановлюється й фактично однакова їх активна концентрація у реакційному середовищі незалежно від агрегатного стану каталізатора у ньому.

Таблиця 3

Вплив тривалості процесу на технологічні показники естерифікації

іАС : ОК– 1,3 : 1 (мол.). С(кат) – $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Каталізатор	Час, хв	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
			естеризат	загальна
ZnC ₂ O ₄	300	108	77,0	67,6
	645	57	87,8	78,3
	725	48	89,7	83,1
ZnCl ₂	305	107	74,9	64,5
	605	54	87,4	77,0
Ni(Ac) ₂ *4H ₂ O	300	117	76,4	65,5
	450	88	82,3	71,4
	600	70	85,8	74,9
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	305	180	75,8	66,7
	525	62	85,1	75,9

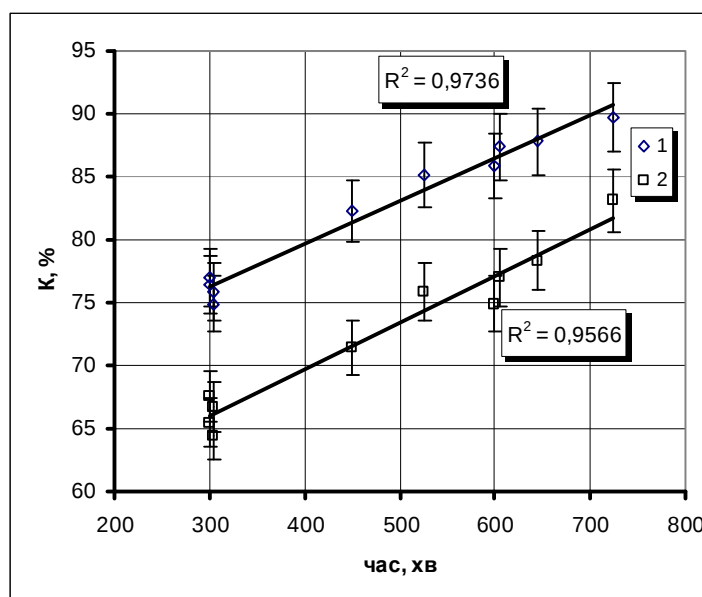
Збільшення надлишку іАС з 1,3 до 2,2 моль/моль ОК незначно покращує технологічні показники процесу (табл. 4). Менше значення КЧ естеризату зумовлене його розбавленням спиртом, а конверсія ОК у реакційному об'ємі збільшується лише на 3,5 % за вищої на 35 хв тривалості реакції. Водночас загальна конверсія ОК (відповідно і вихід естеру) збільшується на ~10 %.

Таблиця 4

**Вплив співвідношення реагентів
на технологічні показники естерифікації**

$C(\text{ZnC}_2\text{O}_4) - 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

іАС : ОК	Час, хв	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
			естеризат	загальна
1,3 : 1	305	122	72,2	58,1
2,2 : 1	340	69	75,7	68,0



*Кореляційні залежності конверсії ОК в естеризаті (1)
та загальної конверсії ОК (2) від часу реакції у присутності
каталізаторів різної природи. Відносні похибки планок – 3 %*

Наявність 2,5 мас. % води у вихідній реакційній суміші зменшує конверсію ОК в естеризаті на ~4 %, але збільшує її загальну конверсію на ~6,4 % (табл. 5).

Таблиця 5

**Вплив наявності води у вихідній реакційній суміші
на технологічні показники естерифікації
у присутності оксалату цинку**

іАС : ОК– 1,3 : 1 (мол.). $C(\text{ZnC}_2\text{O}_4) - 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Тривалість реакції – 300 хв

Вміст води, мас. %	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
		естеризат	загальна
–	122	72,2	58,1
2,5	132	68,1	64,5
90 хв без дистиляції води	117	73,3	69,4

Очевидно, надлишок спирту і води у вихідній реакційній суміші зменшує винесення оцтової кислоти у пастку Діна-Старка. Відповідно був проведений дослід, в якому протягом перших 90 хв реакції підтримували температуру 114 °С без дистиляції будь-яких речовин, а лише згодом підвищували її та розпочинали дистиляцію реакційної води у пастку. Такий прийом дав змогу збільшити загальну конверсію ОК з 58,1 до 69,4 % за однаковий час реакції за істотно менших енергетичних витрат. Реакційна суміш також мала нижче КЧ – 117 проти 122 мг КОН/г (табл. 5).

Також встановлено, що максимальна ефективність застосування оксалату цинку існує за умови його застосування як каталізатора естерифікації ОК н-аміловим спиртом (табл. 6).

Таблиця 6

Вплив природи спирту на технологічні показники естерифікації

Спирт : ОК– 1,3 : 1 (мол.)

Каталізатор	C(кат), моль/дм ³	Спирт	Час, хв	Середня т-ра реакції, °С	КЧ естеризату, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	
						естеризат	загальна
ZnC ₂ O ₄	7,2*10 ⁻⁴	АС	360	135	8,0	98,0	83,0
ZnC ₂ O ₄	3,7*10 ⁻³	iAC	305	125	122	72,2	58,1
Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,3*10 ⁻³	iAC	260	130	126	69,7	54,6
Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,5*10 ⁻³	БС	395	111	196	58,8	51,8
			725		118	75,2	68,2
Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,4*10 ⁻³	iBC	720	108	184	61,7	54,1

У присутності оксалату алюмінію порівняно з одержанням ізоамілацетату для досягнення ступеня перетворення ОК того самого порядку під час її взаємодії з ізобутиловим та н-бутиловим спиртами тривалість реакції потрібно збільшити втричі, причому н-бутанол виявляє дещо вищу активність. Отже, зі збільшенням довжини алкільного ланцюга спирту його активність у процесі естерифікації ОК збільшується за умови проведення реакції у нестационарних умовах. Водночас різна середня температура реакції, зумовлена температурами кипіння компонентів реакційної суміші, унеможлиблює стверджувати, що цей висновок однозначний для будь-яких умов реакції.

Висновки. Отже, оксалати металів, як і їх хлориди та нітрати, виявляють нижчу активність у реакції естерифікації порівняно з пТСК. Порівняння каталітичної дії солей дикарбонових кислот у процесі естерифікації показує, що наявність системи спряжених подвійних зв'язків у щавелевій кислоті підвищує активність оксалату як каталізатора порівняно з солями інших дикарбонових кислот, але внаслідок нерозчинності цієї солі у реакційному середовищі ефективність впливу аніона фактично нівелюється. Максимальна ефективність застосування оксалату цинку існує за каталізу реакції естерифікації ОК н-аміловим спиртом. Виявлено, що у дослідженому інтервалі концентрацій інтенсивність процесу незначно залежить від природи досліджених каталізаторів – солей металів. Водночас завдяки гетерогенності каталізаторів їх повторне застосування являє собою практичний інтерес.

1. Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Шараєв К.О. Естерифікація оцтової кислоти н-аміловим спиртом у присутності солей металів // "Східно-Європейський журнал передових технологій". – 2012. – №2/6 (56). – С. 37–39. 2. Пат. 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 / 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. 3. Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Старчевський В.Л. Одержання бутіл- і амілацетатів у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2011– №700 – С. 173–175. 4. Otera J. Esterification. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 303 с. 5. Бончев П.Р. Комплексообразование и каталитическая активность: Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. – М.: Мир. – 1975. – 272 с. 6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с. 7. Крешков А.П. Основы аналитической химии: учеб. для студ. хим.-техн. спец. вузов. – М.: Химия, 1971. – Т. 1. – 475 с.