

М.Б. Дзіняк, С.Р. Мельник<sup>1</sup>, В.Л. Старчевський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії,  
<sup>1</sup>кафедра технології органічних продуктів

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ПЕРФТОР(4-МЕТИЛ-3,6-ДИОКСАОКТАН) СУЛЬФОНАТНОЇ КИСЛОТИ

© Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Старчевський В.Л., 2012

Досліджено кінетичні закономірності естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> у присутності солей металів перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти. Визначено кінетичні показники реакції одержання бутил- та амілацетатів.

**Ключові слова:** естерифікація, кінетика, каталізатор, оцтова кислота, спирт, солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти.

The kinetic features of esterification process of acetic acid with butyl and amyl alcohols at the presence of salts of perfluoric(4-methyl-3,6-dioxaoktan)sulphoacid have been investigated. Kinetic indexes of esterification process of obtaining butyl- and amylacetats have been determined.

**Key words:** esterification, kinetic, catalyst, acetic acid, alcohol, salts of perfluoric(4-methyl-3,6-dioxaoktan)sulphoacid.

### Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

Естери оцтової кислоти та аліфатичних спиртів C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> мають широке застосування як розчинники, екстрагенти, ароматизатори тощо [1, 2]. Бутил- і амілацетати етерифікують у присутності каталізаторів, з яких найпоширенішими є мінеральні та органічні кислоти [3]. Промислові каталізатори естерифікації мають низку недоліків. Так, сульфатна кислота має високі окиснювальні властивості та сприяє дегідратації спиртів (насамперед при використанні ізоспиртів). Для каталізу кислотними каталізаторами обов'язковою є стадія нейтралізації каталізатора, після якої необхідно промивати естер водою. Це призводить до збільшення витрати реагентів, втрати утвореного естеру і утворення стічних вод [4].

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Сьогодні широко вивчається каталіз естерифікації металоорганічними сполуками завдяки можливості інтенсифікації хімічних перетворень, впливу на селективність утворення цільових продуктів і специфічності їх дії [5]. 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. Нашими дослідженнями було встановлено [6], що солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти є ефективними каталізаторами естерифікації оцтової кислоти спиртами C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> нормальної та ізобудови та виявляють вищу активність, ніж кислотні каталізатори (*n*-толуолсульфо- і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатна кислоти). Визначено, що за оптимальних концентрацій солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти як каталізаторів реакції естерифікації можливе їх багаторазове застосування у процесі одержання

бутил- і амілацетатів без втрати активності [7]. Визначення кінетичних закономірностей естерифікації оцтової кислоти спиртами дасть змогу використати одержані дані для оптимізації та моделювання технологічного процесу.

**Метою роботи** було встановити кінетичні закономірності реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти; визначити кінетичні та енергетичні показники реакції.

У дослідженнях використовували оцтову кислоту (ОК); спирти – бутиловий (БС), ізобутиловий (іБС), аміловий (АС) та ізоаміловий (іАС); каталізатори – солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти формули RSO<sub>3</sub>X, де R = CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>– (pfos), X – катіони Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, а також для порівняння каталітичних властивостей – *n*-толуолсульфоїкислоту (nTCK) і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатну кислоту (Hpfos).

Мольне співвідношення реагентів становило – кислота:спирт – 1:(5-5,5). Температуру змінювали в діапазоні 344–379 К.

Експерименти вели у закритій системі у скляному термостатованому реакторі, оснащеному зворотним холодильником, мішалкою з гідрозатвором і термометрами. Частота перемішування становила 500 об/хв. За початок реакції приймали момент внесення каталізатора у нагріту до температури реакції суміш оцтової кислоти та спирту. Через визначені проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для визначення кислотного числа.

За умови великого надлишку спирту реакцію естерифікації можна описати рівнянням першого порядку за кислотою, приймаючи, що порядок реакції за спиртом – нульовий. За таких умов криві витрати оцтової кислоти лінеаризуються в координатах lnC(ОК) – τ, а тангенс кута нахилу прямої відповідає ефективній константі швидкості (рис. 1).

Істинні значення констант швидкостей *k<sub>i</sub>* реакцій естерифікації розраховували діленням визначених ефективних констант швидкостей *k<sub>efi</sub>* на концентрації каталізатора та спирту. За значеннями розрахованих констант швидкостей *k<sub>i</sub>*, визначеними при різних температурах, графічним методом розраховували енергії активації *E<sub>i</sub>* та передекспоненційні множники *k<sub>0i</sub>* констант швидкостей реакцій естерифікації оцтової кислоти спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> нормальної та ізобудови (табл. 1).

Як видно з табл. 1, для систем ОК/іБС та ОК/іАС значення енергій активації дорівнюють 66,3 кДж/моль та 66,4 кДж/моль, відповідно, і є практично однаковими. Одночасно значення передекспоненти константи швидкості реакції взаємодії оцтової кислоти з ізоаміловим спиртом (*k<sub>0</sub>*=3,9\*10<sup>7</sup> (дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>\*с)) є вищим від значення передекспоненти константи швидкості реакції взаємодії оцтової кислоти з ізобутиловим спиртом (*k<sub>0</sub>*=1,1\*10<sup>7</sup> (дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>\*с)). Аналогічні результати отримано для систем ОК/БС та ОК/АС. Порівнюючи енергетичні і кінетичні показники реакції взаємодії оцтової кислоти з аміловим та ізоаміловим спиртами, видно, що для останнього характерні вищі значення енергії активації та передекспоненти константи швидкості. Отже, подовження і розгалуження вуглецевого ланцюга молекули спирту призводить до збільшення активаційних параметрів та швидкості реакції естерифікації, що дещо відрізняється від закономірностей каталізу естерифікації кислотами [4]. Також було встановлено, що природа каталізатора по-різному впливає на реакцію естерифікації, що підтверджується її різними активаційними параметрами (табл. 2).

Таблиця 1

**Активаційні параметри естерифікації ОК спиртами C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>. Каталізатор Copfos<sub>2</sub>**

ОК /спирт	Активаційні параметри	
	<i>k<sub>0</sub></i> , (дм <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *с)	<i>E</i> , кДж/моль
ОК/БС	1,6*10 <sup>5</sup>	50,4
ОК/іБС	1,1*10 <sup>7</sup>	66,3
ОК/АС	1,1*10 <sup>6</sup>	55,2
ОК/іАС	3,9*10 <sup>7</sup>	66,4

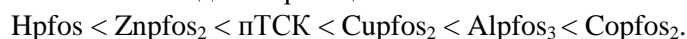
## Активацийні параметри реакції естерифікації ОК 1-бутанолом

Каталізатор	Активацийні параметри	
	$k_0, (\text{дм}^3)^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$	$E, \text{кДж/моль}$
nTCK	$3,9 \cdot 10^3$	40,4
Hpfos	$3,6 \cdot 10^1$	25,7
Znpfos <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^3$	37,6
Cupfos <sub>2</sub>	$8,6 \cdot 10^3$	42,1
Alpfos <sub>3</sub>	$3,1 \cdot 10^4$	43,1
Copfos <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^5$	50,4

Як видно з табл. 2, значення енергій активації реакції естерифікації в присутності вказаних каталізаторів змінюється в ряді:



а значення передекспонент констант швидкості реакції:



## Висновок

Визначення кінетичних показників підтвердило, що активність солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан) сульфонатної кислоти як каталізаторів естерифікації є вищою від активності кислотних каталізаторів. Одержані результати доповнюють базу кінетичних даних реакції естерифікації, дають змогу вибрати оптимальні умови та каталізатор реакції естерифікації та можуть бути використані для математичного моделювання технологічного процесу одержання бутил- та амілацетатів за участю вибраного каталізатора.

1. *Химическая энциклопедия. Т. 2 / Ред. кол.: И.Л. Кнунянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.* 2. *Химическая энциклопедия. Т. 1 / Ред. кол.: И.Л. Кнунянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.* 3. *Agreda V.H. Acetic Acid and its Derivatives (Chemical Industries). – CRC Press, 1993. – 456 p.* 4. *Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 592с.* 5. *Junzo Otera. Esterification. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. – 303 p.* 6. *Синтез амілацетату, каталізований перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан) сульфонатами металів / М. Дзіняк, С. Мельник, В. Старчевський // Тези конференції “Chemistry and chemical technology 2010”, Львів, 2010. – С.76–77.* 7. *Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Старчевський В.Л. Одержання бутил- 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.*