

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ДЗІНЯК МАР'ЯНА БОГДАНІВНА



УДК 66.095.132 : 66.097

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ АЛКІЛАЦЕТАТІВ
АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ С₄-С₅ З ВИКОРИСТАННЯМ
ЯК КАТАЛІЗАТОРІВ СОЛЕЙ СУЛЬФОКИСЛОТ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Старчевський Володимир Людвікович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри загальної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Глікін Марат Аронович,
Технологічний інститут Східноукраїнського
національного університету імені Володимира Даля,
завідувач кафедри технології органічних речовин,
палива і полімерів

кандидат технічних наук
Федорченко Софія Володимирівна,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
доцент кафедри органічної та аналітичної хімії

Захист відбудеться 26 вересня 2014 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий 22 серпня 2014 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, професор



В.Й. Скорохода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Естери оцтової кислоти та аліфатичних спиртів C_4 - C_5 широко використовують у різних галузях промисловості як розчинники, екстрагенти, ароматизатори тощо. Основним методом одержання естерів карбонових кислот є естерифікація кислоти спиртом, яку здійснюють з використанням каталізаторів – мінеральних та органічних кислот (кислот Бренстеда-Лоурі). Проте використання даних каталізаторів сприяє перебігу ряду побічних реакцій, ставить додаткові вимоги до матеріалу реакційного обладнання, погіршує якість цільових продуктів тощо. Водночас, застосування як каталізаторів естерифікації солей металів (кислот Льюїса), які характеризуються м'якістю дії порівняно з кислотними каталізаторами, при умові забезпечення високої швидкості реакції, дозволяє покращити технологічні показники процесу. Тому актуальними є дослідження, пов'язані з пошуком активних та доступних каталізаторів естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами, зокрема каталізаторів на основі солей сульфокислот, про застосування яких у процесах естерифікації є досить незначні літературні дані.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри загальної хімії та кафедри технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка". Дисертаційна робота проводилась в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: «Створення селективних каталітичних систем для процесів синтезу кисневмісних органічних сполук» (№ державної реєстрації 0109U001150) та «Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів» (№ державної реєстрації 0111U001209).

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи – створення основ технології естерів оцтової кислоти і аліфатичних спиртів C_4 - C_5 з використанням каталізаторів – солей сульфокислот різної природи.

Задачі дослідження:

- Визначити кінетичні та активаційні параметри реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4 - C_5 за умов каталізу солями сульфокислот.
- Встановити закономірності одержання бутіл- і амілацетатів у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти.
- Встановити закономірності каталітичної дії солей *n*-толуолсульфокислоти у процесах естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4 - C_5 .
- Встановити закономірності естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4 - C_5 у присутності солей органічних (карбонових) та мінеральних кислот.
- Запропонувати активні та доступні каталізатори естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4 - C_5 та встановити оптимальні технологічні параметри процесу естерифікації.

- Розробити принципову технологічну схему процесу одержання алкілацетатів з використанням запропонованих каталізаторів.

Об'єкт дослідження: естерифікація аліфатичних карбонових кислот і спиртів.

Предмет дослідження: закономірності та технологічні особливості процесу одержання алкілацетатів у присутності каталізаторів – солей сульфокислот.

Методи дослідження: хімічні – визначення кислотного числа; фізичні – визначення показника заломлення; фізико-хімічні – газорідинна хроматографія; методи математичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше за результатами кінетичних експериментів і досліджень естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4-C_5 в умовах, які моделюють промисловий процес, побудовано ряди активності каталізаторів процесу естерифікації – солей сульфокислот різної природи. Показано, що активність каталізатора естерифікації, у значній мірі, визначається природою катіону. Встановлено, що ряд солей металів (перфтороксасульфонати алюмінію, кобальту (II), купруму (II), цинку та *n*-толуолсульфонати алюмінію, кобальту (II), купруму (II)) проявляють вищу активність, ніж відповідні кислоти – перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонова кислота і *n*-толуолсульфонокислота, яка є промисловим каталізатором процесу естерифікації. Показано, що наявність перфторованих електроноакцепторних аніонів дозволяє інтенсифікувати процес естерифікації за рахунок зменшення електронної густини на катіоні каталізатора. Встановлено, що подовження вуглецевого ланцюга молекули спирту сприяє підвищенню швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4-C_5 у присутності перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату кобальту.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено нові активні каталізатори естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C_4-C_5 – солі металів *n*-толуолсульфонокислоти і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти, які дозволяють збільшити швидкість естерифікації та питому продуктивність реакційного вузла процесу. Запропоновано доступний каталізатор процесу одержання алкілацетатів – *n*-толуолсульфонат алюмінію, який за активністю переважає промисловий каталізатор – *n*-толуолсульфонокислоту та може бути регенований з реакційної суміші. Доведено можливість повторного використання запропонованого каталізатора в технологічному процесі одержання алкілацетатів (як мінімум впродовж 4-х циклів), що підтверджено актом дослідно-промислових випробувань на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ). Встановлено, що за наявності у реакційній суміші незначної кількості води (до 3–4 мас. %) суттєво скорочується тривалість процесу естерифікації оцтової кислоти, що дозволяє збільшити питому продуктивність реактора.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі джерел літератури, проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних положень та висновків роботи. Формулювання мети роботи та висновків,

аналіз результатів досліджень здійснювали спільно з науковим керівником д.т.н., професором Старчевським В.Л.; розроблення методик досліджень, аналіз результатів досліджень, формулювання висновків здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Мельником С.Р.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були представлені, обговорені та опубліковані у 6 збірниках матеріалів міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій: I міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Chemistry and chemical technology 'ССТ-2010» (Львів, 25 - 27 листопада 2010 р.), XIII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011» (Львів, 28 травня - 1 червня 2011 р.), V міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 5 - 8 вересня 2011 р.), VI науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 25 - 28 квітня 2012 р.), міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів, 6 - 8 листопада 2012 р.), VI міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 9 - 12 вересня 2013 р.).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційної роботи опубліковані в 5 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 1 стаття у виданні України, яке включено до міжнародних наукометричних баз даних, 1 патенті України на корисну модель та 6 збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шість розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (145 найменувань), 1 додатку; містить 33 рисунки і 23 таблиці. Повний обсяг дисертації – 122 сторінки; обсяг який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додаток становить 27 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача в наукові праці, опубліковані зі співавторами, зазначено наукові конференції, на яких оприлюднені результати досліджень, вказано кількість наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано публікації результатів досліджень процесів естерифікації карбонових кислот спиртами у присутності каталізаторів різної природи. Розглянуто переваги і недоліки промислових і перспективних каталізаторів процесу одержання естерів аліфатичних карбонових кислот. Обґрунтовано необхідність проведення досліджень естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами для узагальнення закономірностей естерифікації в присутності каталізаторів різної природи та вибору ефективних каталізаторів процесу, які можуть бути застосовані у промислових умовах з метою покращення технологічних показників процесу. Сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведено характеристики сировини, каталізаторів і речовин, які використовували у дослідженнях, методики експериментів, аналізів і математичної обробки результатів досліджень. Як сировину використовували оцтову кислоту (ОК) та первинні аліфатичні спирти C₄-C₅: бутан-1-ол (н-бутиловий спирт (БС)), 2-метилпропан-1-ол (ізобутиловий спирт (іБС)), пентан-1-ол (н-аміловий спирт (АС)), 3-метилбутан-1-ол (ізоаміловий спирт (іАС)), а також сивушну олію (СО) – суміш аліфатичних спиртів C₄-C₅, яка є побічним продуктом виробництва харчового етилового спирту.

Кінетичні дослідження проводили в температурному інтервалі 344–379К у закритій системі. Технологічні особливості естерифікації вивчали за умов кипіння реакційної маси та відгонки води.

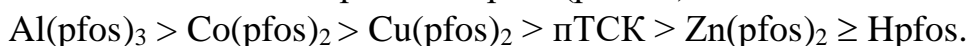
У **третьому розділі** наведено результати дослідження закономірностей естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄-C₅ у присутності каталізаторів кислот Льюїса – солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти загальної формули CF₃CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂SO₃X (Xpfos), де X – катіони берилію (Be(pfos)₂), магнію (Mg(pfos)₂), алюмінію (Al(pfos)₃), кальцію (Ca(pfos)₂), кобальту (Co(pfos)₂), нікелю (Ni(pfos)₂), купруму (Cu(pfos)₂), цинку (Zn(pfos)₂), стануму (Sn(pfos)₂), стибію (Sb(pfos)₂), барію (Ba(pfos)₂), плюмбуму (Pb(pfos)₂), а також для порівняння кислот Бренстеда-Лоурі – перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти (Hpfos) та *n*-толуолсульфо кислоти – CH₃C₆H₄O₂SOH (пТСК).

Кінетичні дослідження реакції естерифікації здійснювали у закритій системі при мольному співвідношенні реагентів [кислота] / [спирт] = 1 / (5 ÷ 6) і (5 ÷ 6) / 1. Максимальна температура реакції обмежувалася температурою кипіння азеотропної суміші [спирт + вода]. Концентрацію каталізатора вибирали такою, щоб реакція відбувалася з достатньою для аналітичного контролю швидкістю.

За результатами експериментів розраховували істинні значення констант швидкостей (*k*) реакції естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄-C₅, як відношення визначених ефективних констант швидкостей до концентрацій каталізатора та спирту (кислоти). Відносна похибка розрахунку констант швидкостей реакцій не перевищувала 5%.

За значеннями розрахованих констант швидкостей реакцій, які визначено при різних температурах, розраховували передекспоненту (*k*₀) констант швидкостей реакцій та енергію активації (*E*) реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄-C₅ (табл. 1).

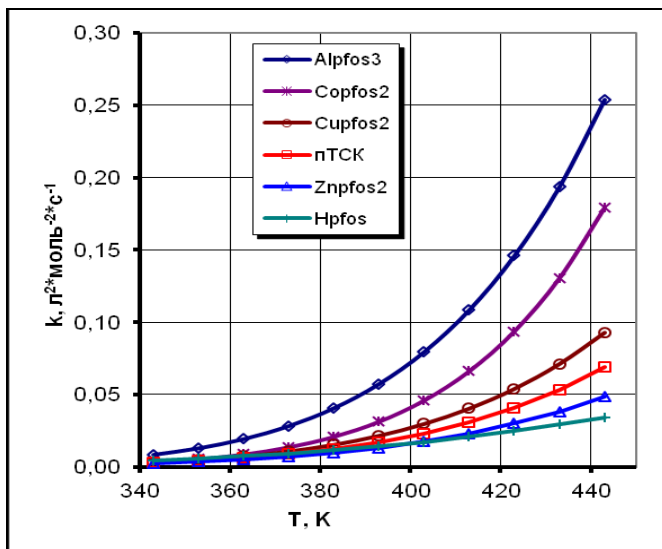
Встановлено, що константа швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти залежить від природи катіону солі перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти. Так при естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом характерним є зменшення константи швидкості реакції в ряді (рис. 1а):



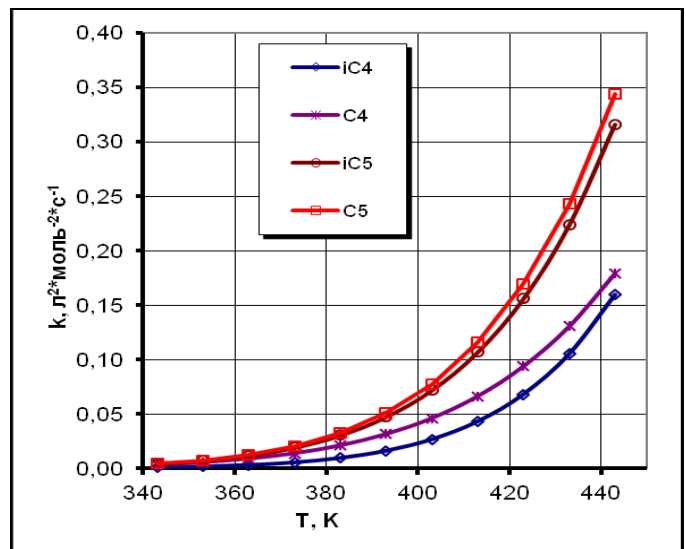
Отже, значення розрахованих на температурний інтервал перебігу процесу в промислових умовах констант швидкостей реакції за умов каталізу солями алюмінію, кобальту (II), купруму (II) є вищими за значення констант швидкостей реакцій естерифікації, які каталізуються сульфокислотами.

Кінетичні параметри естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅

Каталізатор	Передекспонента k_0 , (дм ³) ² /(моль ² *с)	Енергія активації E , кДж/моль
Бутан-1-ол		
пТСК	$3,9 \cdot 10^3$	40,4
Hpfos	$3,6 \cdot 10^1$	25,7
Zn(pfos) ₂	$1,3 \cdot 10^3$	37,6
Cu(pfos) ₂	$8,6 \cdot 10^3$	42,1
Al(pfos) ₃	$3,1 \cdot 10^4$	43,1
Co(pfos) ₂	$1,6 \cdot 10^5$	50,4
2-Метилпропан-1-ол		
Co(pfos) ₂	$1,1 \cdot 10^7$	66,3
Пентан-1-ол		
пТСК	$1,7 \cdot 10^3$	37,1
Co(pfos) ₂	$1,1 \cdot 10^6$	55,2
3-Метилбутан-1-ол		
Co(pfos) ₂	$9,4 \cdot 10^5$	54,9



а



б

Рис.1. Залежність константи швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти від температури: (а) для різних каталізаторів (пентан-1-ол); (б) для різних спиртів (Co(pfos)₂).

У присутності кислоти Льюїса (перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату кобальту) з подовженням алкільного ланцюга спирту спостерігається збільшення швидкості реакції естерифікації (рис.1б), що є нехарактерним до відомих даних про закономірності естерифікації монокарбонових кислот у присутності протонних каталізаторів.

За результатами досліджень закономірностей естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової

кислоти, які здійснювали у відкритій системі в умовах, які моделюють промисловий процес, встановлено, що основними чинниками, які впливають на перебіг естерифікації є природа і концентрація каталізатора та будова спирту.

Встановлено (табл.2), що з підвищенням концентрації каталізатора зростає швидкість реакції (r), яку розраховували за кількістю утвореного водного шару, що накопичувався в пастці Діна-Старка, та зменшується тривалість естерифікації. Конверсія оцтової кислоти, яка внаслідок виділення її частини у пастку є меншою за 100%, при цьому практично не змінюється.

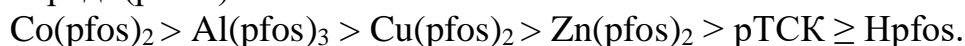
Таблиця 2

Вплив умов процесу на технологічні показники естерифікації оцтової кислоти

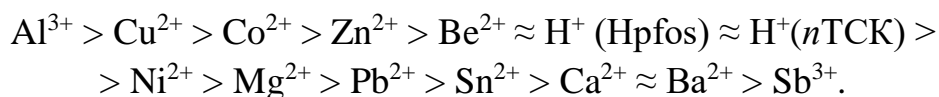
Каталізатор	C(Кат), моль/дм ³	Спирт	Спирт/кислота	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	г*10 ³ , моль/(дм ³ *с)
Al(pfos) ₃	4*10 ⁻⁴	iAC	2,2	180	0,3	90,4	0,9
Al(pfos) ₃	6*10 ⁻⁴	iAC	2,2	120	3,0	89,3	1,2
Al(pfos) ₃	6*10 ⁻⁴	iAC	1,2	180	5,7	89,1	2,0
Co(pfos) ₂	4*10 ⁻⁴	CO	1,2	265	24,0	85,9	1,0
Co(pfos) ₂	3*10 ⁻³	CO	1,2	80	3,6	90,5	5,6

Також визначено, що співвідношення реагентів [спирт]/[кислота] суттєво впливає на динаміку естерифікації оцтової кислоти (табл.2). Так у присутності Al(pfos)₃ при співвідношенні [iAC]/[OK] = 2,2/1 інтенсивність реакції є вищою, і вона завершується за 120 хв. Водночас при співвідношенні [iAC]/[OK] = 1,2/1 реакція триває впродовж 180 хв. Конверсія оцтової кислоти в обох випадках є практично однаковою і перевищує 89 %. Проте, враховуючи зменшення продуктивності реакційного вузла (g) – 210 г/(дм³*год) при [iAC]/[OK] = 1,2/1 та 195 г/(дм³*год) при [iAC]/[OK] = 2,2/1, та збільшення затрат на розділення реакційної суміші при значному надлишку спирту, процес естерифікації доцільно здійснювати за умови незначного (20 % мол.) надлишку спирту.

Для порівняння активності каталізаторів у процесі естерифікації оцтової кислоти у відкритій системі, за умов кипіння реакційної маси та відгонки води, їх концентрацію вибирали невисокою (4*10⁻⁴ моль/дм³), щоб лімітуючою стадією була хімічна реакція, а не масообмінний процес відгонки води. Встановлено, що за величиною швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти 2-метилпропан-1-олом найактивнішим каталізатором є перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат кобальту (II). Загалом, залежно від природи каталізатора швидкість естерифікації зменшується в ряді (рис.2):



За значеннями швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом катіони досліджених перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатів розміщуються в ряд (рис.3):



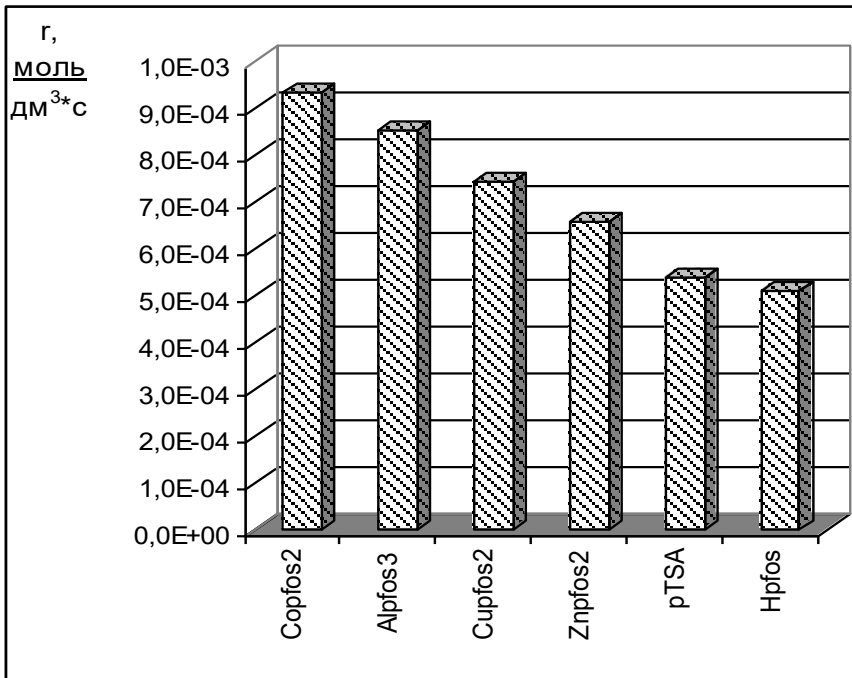


Рис.2. Залежність швидкості естерифікації оцтової кислоти 2-метилпропан-1-олом від природи каталізатора: $C(\text{кат}) = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $[\text{іБС}]/[\text{ОК}] = 1,2/1$.

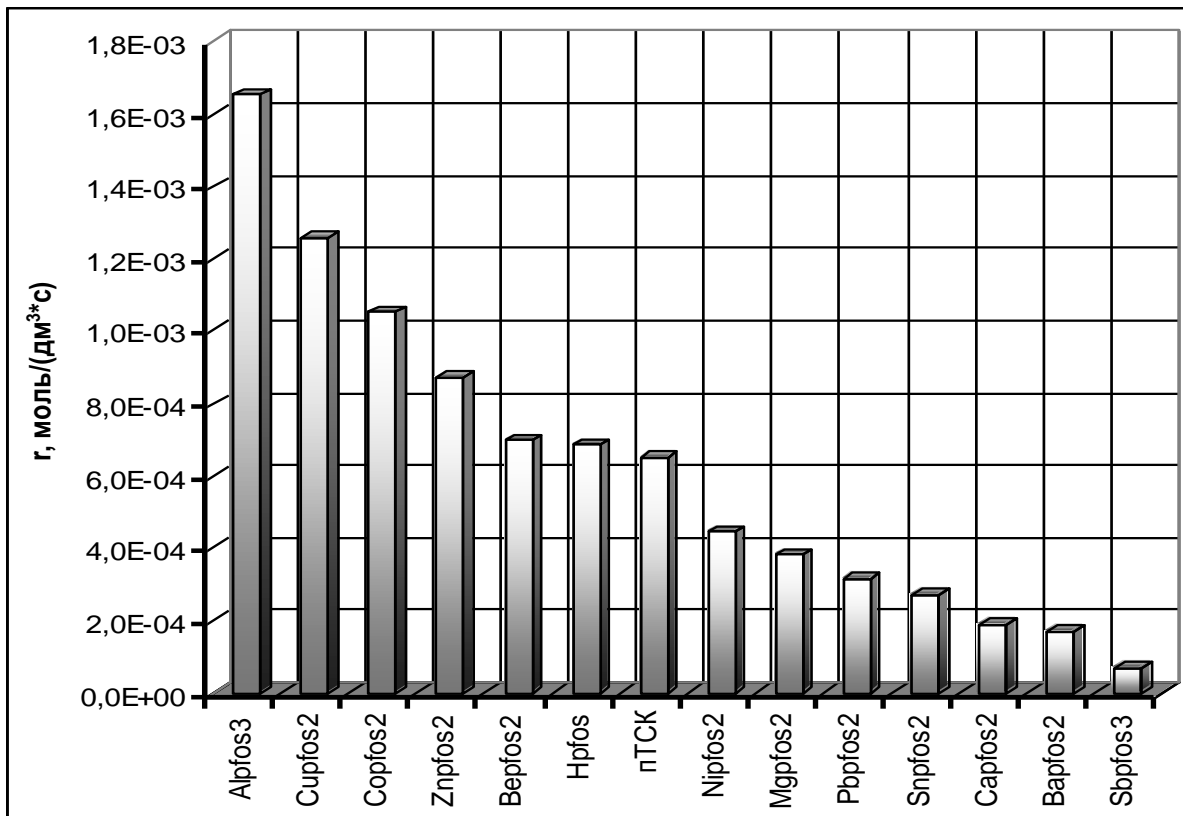


Рис.3. Залежність швидкості естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом від природи каталізатора: $C(\text{кат}) = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $[\text{АС}]/[\text{ОК}] = 2,1/1$.

Результати впливу природи каталізатора на технологічні показники процесу естерифікації оцтової кислоти 2-метилпропан-1-олом і пентан-1-олом у відкритій системі, за умов кипіння реакційної маси та відгонки води (табл.3) добре узгоджуються з результатами кінетичних досліджень реакції естерифікації оцтової кислоти.

Отже встановлено, що ряд досліджених каталізаторів за активністю і технологічними показниками процесу естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅ переважають (перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати алюмінію, кобальту (II) і купруму (II)), або не поступаються (перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати цинку і берилію) кислотам Бренстеда-Лоурі (перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонова кислота і *n*-толуолсульфо кислота).

Таблиця 3

Вплив природи каталізатора на показники естерифікації оцтової кислоти
(C(кат) = 4*10⁻³ моль/дм³)

Каталізатор	Спирт	Спирт/ кислота	Спирт/ кислота	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %
Zn(pfos) ₂	іБС	1,2	1,2	265	109,7	70,4
Co(pfos) ₂	іБС	1,2	1,2	265	42,3	85,0
Al(pfos) ₃	іБС	1,2	1,2	265	47,9	83,9
Cu(pfos) ₂	іБС	1,2	1,2	265	63,1	80,7
пТСК	іБС	1,2	1,2	265	142,2	62,3
Hpfos	іБС	1,2	1,2	265	115,4	68,9
Al(pfos) ₃	АС	2,1	2,1	180	0,7	90,5
Cu(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	3,1	89,8
Co(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	0,8	90,7
Zn(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	14,0	85,3
Be(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	10,7	86,4
Hpfos	АС	2,1	2,1	180	4,4	85,5
пТСК	АС	2,1	2,1	180	11,9	85,2
Ni(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	19,6	81,7
Mg(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	45,4	71,2
Pb(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	38,2	75,6
Sn(pfos) ₂	Ас	2,1	2,1	180	55,8	66,1
Ca(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	58,3	68,4
Ba(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	57,8	67,4
Sb(pfos) ₂	АС	2,1	2,1	180	61,3	66,3

Встановлена можливість повторного застосування солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти (впродовж 3–4 циклів) у технологічному процесі естерифікації оцтової кислоти при незначному зменшенні їх активності, на відміну від *n*-толуолсульфо кислоти, повторне застосування якої супроводжується різким падінням швидкості реакції естерифікації, значним збільшенням тривалості процесу та, відповідно, і суттєвим зменшенням питомої продуктивності реакційного вузла процесу естерифікації (табл.4).

Таблиця 4

Результати повторного застосування каталізаторів у процесі естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ ([спирт]/[кислота] = 1,2/1 (мол.); C(кат) = 5*10⁻³ моль/дм³)

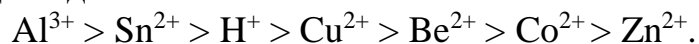
№ п/п	Каталізатор	Спирт	Кількість циклів	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	г, г/(дм ³ *год)
1	<i>n</i> -ТСК	БС	1	110	13,1	90,7	350
			2	200	14,0	90,1	185
			3	265	40,2	82,7	115
2	Cu(pfos) ₂	БС	1	115	17,7	90,0	340
			2	135	11,5	92,7	285
			3	150	7,0	93,5	230
3	Be(pfos) ₂	іБС	1	240	46,5	83,0	150
			2	240	27,5	90,8	145
			3	240	39,3	84,6	120
4	Zn(pfos) ₂	АС	1	105	18,0	80,8	340
			2	105	21,2	81,7	270
			3	110	22,4	81,2	230
			4	105	19,1	81,3	245
5	Co(pfos) ₂	іАС	1	75	9,1	87,4	640
			2	75	4,8	89,2	475
			3	75	2,7	89,2	480
6	Co(pfos) ₂	СО	1	80	3,6	90,5	495
			2	80	3,6	93,0	390
			3	80	3,7	92,1	350

Отже у результаті проведених досліджень встановлено, що перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати алюмінію, кобальту (II) і купруму (II) є активними каталізаторами естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅, які за оптимальної концентрації можуть повторно (впродовж 3–4 циклів) використовуватися у процесі одержання бутил- і амілацетатів без втрати їх активності.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження закономірностей естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ у присутності каталізаторів – солей *n*-толуолсульфо кислоти (кислот Льюїса): кобальту (II), купруму (II), берилію, стануму (II), цинку і алюмінію. Вибір солей *n*-толуолсульфо кислоти як каталізаторів естерифікації оцтової кислоти визначався їх відносно невисокою вартістю, порівняно з солями перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти, та припущенням, що органічний фрагмент аніону покращуватиме розчинність каталізатора в органічному субстраті, що дозволить збільшити його активну концентрацію в реакційному середовищі.

За результатами естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом встановлено (табл.5), що найкращі технологічні показники процесу – мінімальне кислотне число продуктів реакції, максимальна конверсія оцтової кислоти,

мінімальна тривалість реакції спостерігається під час каталізу *n*-толуолсульфонатом алюмінію. Катіони досліджених солей за каталітичною активністю утворюють ряд:



Таблиця 5

Порівняння активності солей *n*-толуолсульфо кислоти у процесі естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом

([спирт]/[кислота] = 1,6/1 (мол.); $C(\text{кат}) = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 8,9$ % мас.)

Каталізатор	Час, хв.	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	$r \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·с)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	50	14,6	86,4	6,9
$\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	25	7,3	90,5	12,1
$\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	40	11,1	87,6	8,1
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	60	23,6	82,6	6,8
$\text{Be}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	75	28,5	80,8	5,1
$\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	135	41,1	76,1	3,5
$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	115	44,2	75,5	2,6

n-Толуолсульфонат алюмінію за активністю переважає *n*-толуолсульфо кислоти як при естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом, так і бутан-1-олом (за нижчої у 3,4 рази концентрації), забезпечуючи більшу швидкість реакції, вищу конверсію оцтової кислоти та питому продуктивність реакційного вузла (табл.6).

Таблиця 6

Вплив природи каталізатора на показники процесу естерифікації оцтової кислоти

Каталізатор	$C(\text{Кат})$, моль/дм ³	Спирт/кислота	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	$r \cdot 10^3$, моль/(дм ³ ·с)	g, г/(дм ³ ·год)
бутан-1-ол*							
$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,3	180	7,7	91,9	2,8	164
$\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,3	180	6,0	92,6	3,0	167
3-метилбутан-1-ол							
$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	180	11,5	86,8	2,1	202
$\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	180	3,2	90,4	3,2	211

* $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 7,8$ % мас.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації *n*-толуолсульфонату алюмінію зростає швидкість реакції естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом, зменшується тривалість процесу та зростає питома продуктивність реакційного вузла (табл.7). Загалом зменшення концентрації каталізатора нижче $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ є недоцільним, оскільки суттєво погіршуються техніко-економічні показники процесу.

Показано, що наявність у реакційній суміші невеликої кількості води пришвидшує естерифікацію оцтової кислоти за умов каталізу солями *n*-толуолсульфо кислоти та при незначному зниженні конверсії кислоти покращує

технологічні показники процесу: збільшується швидкість реакції та зменшується тривалість процесу (табл. 8).

Таблиця 7

Вплив концентрації *n*-толуолсульфонату алюмінію на показники процесу естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом ([спирт]/[кислота] = 1,6/1 (мол.); $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 8,9$ % мас.)

C(Кат), моль/дм ³	Час, хв.	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	$r \cdot 10^3$, моль/(дм ³ *с)	g, г/(дм ³ *год)
$4 \cdot 10^{-4}$	85	27,4	81,3	12,1	400
$1 \cdot 10^{-3}$	60	17,6	84,6	6,1	590
$4 \cdot 10^{-3}$	25	7,3	90,5	4,6	1550

Таблиця 8

Показники процесу естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом за умови різного вмісту води у реакційній суміші

Каталізатор	C(Кат), моль/дм ³	Спирт/кислота	$\omega(\text{H}_2\text{O})$, мас. %	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	$r \cdot 10^3$, моль/(дм ³ *с)
Zn(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	1,3	3,2	240	18,5	84,5	1,7
Zn(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	1,6	8,8	115	44,2	75,5	2,6
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	1,2	0,3	180	3,2	90,4	3,1
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	1,4	3,8	95	6,0	88,8	6,7
Al(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	1,6	8,9	60	17,6	84,6	6,1

Загалом, незначний початковий вміст води (3–4 % мас.) у реакційній суміші є доцільним та дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу естерифікації порівняно з естерифікацією за участю безводних реагентів. Збільшення надлишку води понад оптимальний призводить до зменшення швидкості процесу.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження закономірностей естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ у присутності каталізаторів – солей органічних і неорганічних кислот та узагальнено результати досліджень впливу каталізаторів різної природи на процес одержання алкілацетатів.

Для оцінки впливу аніону каталізатора на перебіг естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом використовували солі цинку: перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат (Zn(pfos)₂), *n*-толуолсульфонат Zn(CH₃C₆H₄SO₃)₂, пентадецилсульфонат (Zn(C₁₅H₃₁SO₃)₂), сульфат (ZnSO₄) і стеарат (ZnSt₂), а також для порівняння – *n*-толуолсульфоїкислоту.

За результатами кінетичних досліджень встановлено, що природа аніону каталізатора суттєво впливає на кінетичні показники процесу естерифікації оцтової кислоти. Так передекспонента і енергія активації реакції естерифікації оцтової кислоти бутан-1-олом є значно нижчими за наявності у каталізатора електроноакцепторних сульфонат-аніонів, порівняно з стеарат-аніонами (табл.9).

Встановлено, що наявність перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат- і *n*-толуолсульфонат-аніонів і, меншою мірою, пентадецилсульфонат-аніону, які зменшують на катіоні електронну густину і, водночас, сприяють розчиненню солі в

органічному субстраті, суттєво підвищує каталітичну активність солі у реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅ та забезпечує вищу швидкість реакції естерифікації оцтової кислоти (рис.4).

Таблиця 9

Кінетичні параметри естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом у присутності каталізаторів різної природи

Каталізатор	Передекспонента k_0 , (дм ³) ² /(моль ² *с)	Енергія активації E , кДж/моль
Zn(pfos) ₂	2,0*10 ⁰	21,0
Zn(C ₁₅ H ₃₁ SO ₃) ₂	2,8*10 ¹	30,4
Zn(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₂	3,6*10 ²	36,3
пТСК	2,3*10 ³	38,6
ZnSt ₂	1,1*10 ¹³	117,4

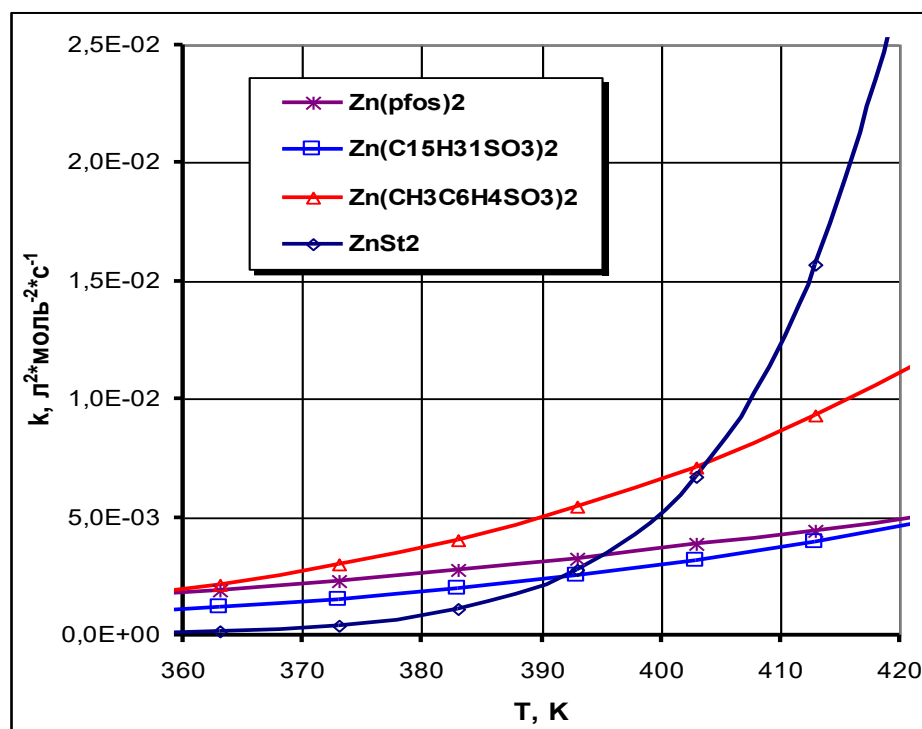
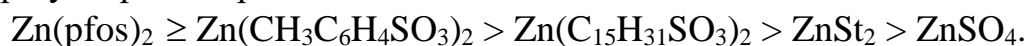


Рис.4. Залежність константи швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом від температури у присутності каталізаторів – солей цинку.

Результати кінетичних досліджень узгоджуються з результатами естерифікації оцтової кислоти у відкритій системі (табл.10). Встановлено, що *n*-толуолсульфонат і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат цинку є найактивнішими каталізаторами естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом порівняно з іншими дослідженими цинковмісними каталізаторами. При цьому, Zn(pfos)₂ забезпечує високу швидкість естерифікації і питому продуктивність реактора, а Zn(CH₃C₆H₄SO₃)₂ забезпечує високу конверсію оцтової кислоти, яка незначно поступається результатам, одержаним у присутності *n*-толуолсульфої кислоти. За активністю аніона в реакції естерифікації оцтової кислоти досліджені цинковмісні каталізатори утворюють ряд:



Таблиця 10

Вплив природи каталізатора на показники естерифікації оцтової кислоти пентан-1-олом ($[\text{спирт}]/[\text{кислота}] = 1,2/1$ (мол.); $C(\text{кат}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Каталізатор	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %	$r \cdot 10^3$, моль/(дм ³ *с)	g, г/(дм ³ *год)
Zn ₂ PfO ₄	120	35,4	82,8	3,1	290
Zn(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₂	180	18,5	84,5	3,7	230
Zn(C ₁₅ H ₃₁ SO ₃) ₂	240	80,4	70,7	1,3	120
ZnSt ₂	240	112,7	67,7	1,1	115
ZnSO ₄	240	135,4	62,5	1,0	105
пТСК	240	14,8	88,7	2,6	150

За результатами естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом встановлено (табл.11), що солі металів дикарбонових кислот, а також їх хлориди та нітрати виявляють нижчу активність порівняно з *n*-толуолсульфокислотою, перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатом і *n*-толуолсульфонатом алюмінію. Наявність системи спряжених подвійних зв'язків у щавлевій кислоті підвищує активність оксалату (Ox) як каталізатора, порівняно з солями інших дикарбонових кислот – сукцинатами (Sc) і адипінатами (Ad), але внаслідок обмеженої розчинності солі у реакційному середовищі ефективність впливу аніону практично нівелюється.

Таблиця 11

Вплив природи каталізатора на показники естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом ($[\text{спирт}]/[\text{кислота}] = 1,2 \div 1,3/1$ (мол.))

Каталізатор	C(кат), моль/дм ³	Час, хв.	КЧ, мг КОН/г	Конверсія ОК, %
Al(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	180	3,2	90,4
Al(pfos) ₃	$6 \cdot 10^{-4}$	180	5,7	89,1
пТСК	$1 \cdot 10^{-3}$	180	11,5	86,8
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	100	66,7
Ni(Ac) ₂ *4H ₂ O	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	117	65,5
ZnCl ₂ *H ₂ O	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	107	64,5
ZnOx	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	122	58,1
NiOx*2H ₂ O	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	119	58,0
ZnSc	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	106	54,8
Al ₂ (Ox) ₃	$2,5 \cdot 10^{-3}$	260	126	54,6
SnOx*H ₂ O	$3,5 \cdot 10^{-3}$	300	146	54,4
ZnAd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	300	133	53,4

Висока активність перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатів і *n*-толуолсульфонатів алюмінію, а також кобальту (II) і купруму (II) як каталізаторів естерифікації оцтової кислоти спиртами пояснюється високою електронегативністю катіону металу та зменшенням електронної густини на ньому внаслідок високої електроноакцепторності аніонів даних солей. А поєднання високих електроноакцепторних властивостей аніонів з хорошою розчинністю даних солей підвищує їх каталітичну активність. Менша активність солей, які містять

електроноакцепторні аніони Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- пояснюється їх обмеженою розчинністю в реакційному середовищі.

Вища активність кислот Льюїса порівняно з кислотами Бренстеда-Лоурі пояснюється низькою дисоціацією апротонної кислоти у практично безводному середовищі, оскільки естерифікація відбувається з відгонкою води з реакційної суміші. Тому катіони металів, на відміну від сильнодисоційованих катіонів H^+ , утримуються біля електроноакцепторного аніону, що й сприяє підвищенню їх активності. Водночас, незважаючи на високу розчинність стеарату кобальту невисокий електроноакцепторний вплив аніону спричиняє невисоку активність каталізатора.

Запропоновано доступний та ефективний каталізатор процесу одержання алкілацетатів – *n*-толуолсульфонат алюмінію, який за активністю переважає промисловий каталізатор – *n*-толуолсульфофосфору, дозволяє збільшити питому продуктивність реакційного вузла процесу естерифікації та може бути регенований з реакційної суміші.

У *шостому розділі* дисертації розглянуто технологічні аспекти одержання естерів оцтової кислоти з використанням запропонованих каталізаторів.

За визначеними константами швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти 3-метилпропан-1-олом у присутності перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату кобальту розраховано залежність конверсії оцтової кислоти $X(\text{OK})$ від тривалості реакції, адекватність якої підтверджено результатами експериментальних досліджень (рис.5), що вказує на відтворюваність кінетичних досліджень та можливість використання їх результатів при математичному моделюванні процесу естерифікації оцтової кислоти в промисловому реакторі.

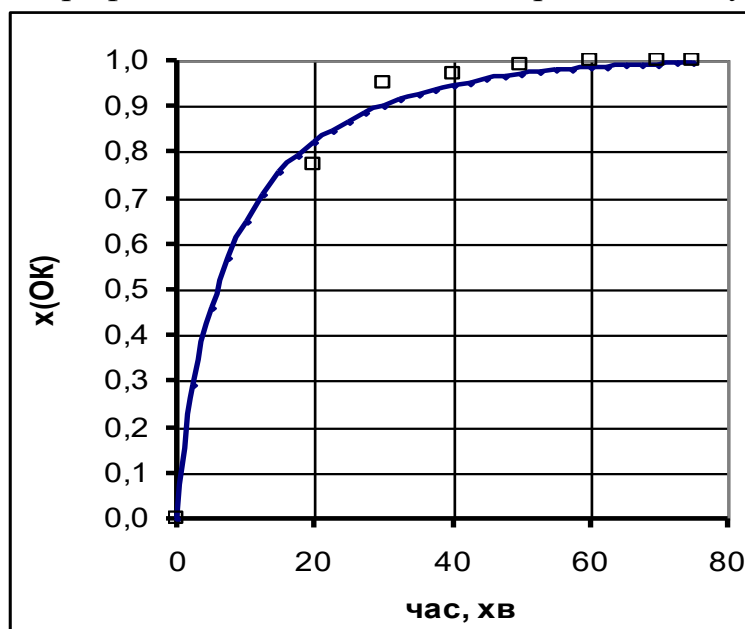


Рис.5. Експериментальні точки та розрахункова крива залежності зміни конверсії оцтової кислоти з часом за умови її естерифікації 3-метилпропан-1-олом у присутності як каталізатора перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату кобальту:
 $C(\text{кат}) = 5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³;
 $C(\text{OK})_0 = 5,44$ моль/дм³;
 $C(\text{iAC})_0 = 6,37$ моль/дм³.

За результатами досліджень запропоновано принципову технологічну схему одержання алкілацетатів на прикладі бутилацетату (рис.6). У реактор 4, оснащений кожухом і мішалкою, зі збірників 1–3 завантажують бутан-1-ол, оцтову кислоту та каталізатор (*n*-толуолсульфонат алюмінію). Реакція естерифікації відбувається при атмосферному тиску за умов кипіння реакційної суміші. Пари бутан-1-олу, оцтової

кислоти та утворених у результаті естерифікації бутилацетату і води у вигляді подвійних і потрійних азеотропних сумішей подаються у холодильник-конденсатор 5. Одержаний конденсат у сепараторі 6 розділяється на органічний шар, який повертається у реактор 4, і водно-кислотний шар (містить 5–15% оцтової кислоти і 5–10% бутан-1-олу), який подається на регенерацію реагентів (на схемі не показано).

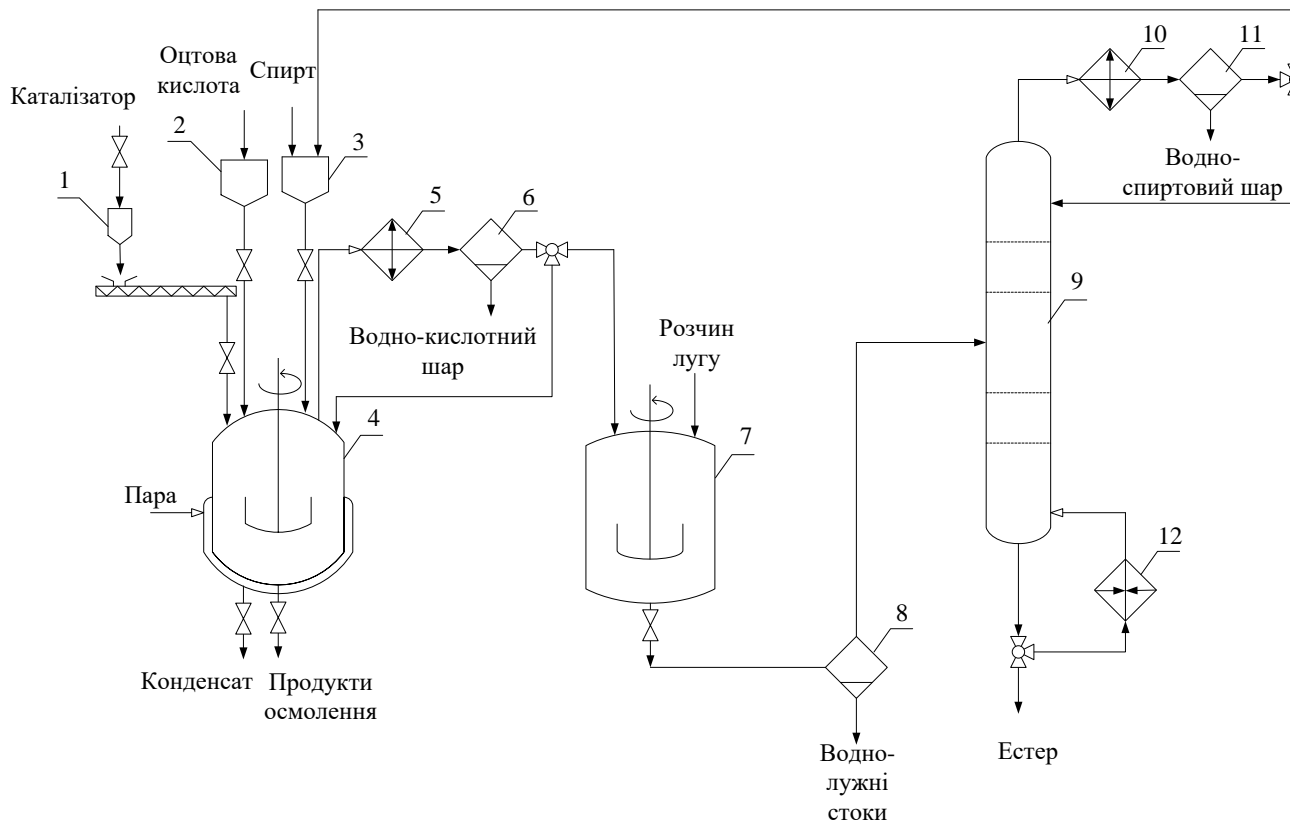


Рис.6. Принципова технологічна схема одержання бутилацетату: 1 – збірник каталізатора; 2 – збірник оцтової кислоти; 3 – збірник спирту; 4 – реактор; 5, 10 – холодильник-конденсатор; 6, 8, 11 – сепаратор; 7 – апарат для нейтралізації оцтової кислоти; 9 – ректифікаційна колона; 12 – кип'ятильник.

Після завершення реакції продукти (~90%), які відганяються та конденсуються у холодильнику-конденсаторі 5, подаються в апарат 7 для нейтралізації оцтової кислоти, яка не прореагувала, 2%-им розчином луку (15%-им розчином соди). У сепараторі 8 реакційна суміш розділяється на водний та органічний шар. Водний шар у вигляді водно-лужних стоків подають на очистку, а органічний шар надходить на ректифікацію в колону 9. З низу колони 9 відбирають бутилацетат (температура кипіння 399,5К), а з верху колони – азеотропну суміш бутилацетату, бутан-1-олу і води (температура кипіння 362,4К), яка конденсується у холодильнику-конденсаторі 10, відтак розділяється у сепараторі 11 на водний (водно-спиртовий) і органічний шар, який подають у збірник спирту на рецикл.

Процес естерифікації повторюють додаванням до кубового залишку реактора 4, що містить каталізатор, реагентів – бутан-1-олу і оцтової кислоти, без додавання каталізатора.

На дослідно-промисловій установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» проведено випробування запропонованого *n*-толуолсульфонату алюмінію

як каталізатора процесу одержання бутилацетату (табл.12). Естерифікацію здійснювали при температурі від 377 до 398 К за умови кипіння реакційної суміші. Початкове співвідношення [бутан-1-ол] / [оцтова кислота] = 1,4/1; $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 1,6 \%$ мас.; $C(\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3) = 0,46 \%$ мас. ($7,6 \cdot 10^3$ кмоль/дм³). Сумарний вихід бутилацетату (за 4 цикли) становить 94,5 %. Середня питома продуктивність процесу одержання бутилацетату ~ 260 кг/(м³*год). Виділений з дистилляту бутилацетат відповідає вимогам ГОСТ 8981-78.

Таблиця 12

Результати випробувань *n*-толуолсульфонату алюмінію як каталізатора в процесі одержання бутилацетату

№ операції	Завантажено у реактор, кг				Час реакції, год.	Кислотне число продуктів реакції, мг КОН/г	Продукти реакції			
	Оцтова кислота	Бутан-1-ол	<i>n</i> -Толуолсульфонат алюмінію	Вода			Органічний шар у водовідділювачі, кг	Водний шар у водовідділювачі, кг	Залишок у реакторі, кг	Дистиллят (бутилацетат-сирець), кг
1	24,0	40,7	0,30	1,0	2,0	3,2	5,7	6,5	-	47,9
2	23,8	41,0	-	1,0	2,1	5,0	7,6	4,2	6,4	53,5
3	25,9	41,7	-	1,0	2,1	7,2	7,1	5,0	7,2	55,7
4	26,3	41,4	-	1,0	2,2	10,4	6,9	5,1	7,4	57,6
Всього	100,0	164,8	0,30	4,1	-	-	27,3	20,8	26,4	213,7

Отже, *n*-толуолсульфонат алюмінію можна рекомендувати до використання як каталізатор промислового виробництва алкілацетатів з мінімальними витратними коефіцієнтами каталізатора, який придатний до повторного використання і регенерації та не втрачає своєї активності в технологічному процесі впродовж як мінімум 4-х циклів.

Економічний ефект від впровадження результатів досліджень досягається за рахунок: збільшення питомої продуктивності реакційного вузла, зумовленою використанням високоактивного каталізатора – *n*-толуолсульфонату алюмінію та його багаторазового використання в технологічному процесі; зменшення зношення технологічного обладнання через корозію при заміні кислот Бренстеда-Лоурі кислотами Льюїса; зниження вартості продукції за рахунок використання як сировини сивушної олії – побічного продукту спиртового виробництва.

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, які забезпечують розв'язання важливої науково-практичної задачі – створення основ технології естерів оцтової кислоти і аліфатичних спиртів C₄–C₅ з використанням каталізаторів – солей сульфокислот.
2. За результатами кінетичних експериментів і досліджень естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅ в умовах, які моделюють промисловий процес, встановлено, що солі алюмінію, кобальту (II) і купруму (II) перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти, порівняно з промисловим

- каталізатором – *n*-толуолсульфо кислотою, є активнішими каталізаторами етерифікації, які забезпечують вищу швидкість процесу, конверсію кислоти і питому продуктивність реактора та за умови оптимальної концентрації можуть повторно застосовуватися (впродовж 3–4 циклів) у технологічному процесі одержання бутил- і амілацетатів практично без втрати активності.
3. Встановлено, що у присутності *n*-толуолсульфонату алюмінію в процесі естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом досягаються вищі значення конверсії кислоти та питомої продуктивності реактора, порівняно з *n*-толуолсульфо кислотою, а при естерифікації оцтової кислоти бутан-1-олом забезпечуються однакові показники процесу при концентрації *n*-толуолсульфонату алюмінію, яка в 3,4 рази нижча за концентрацію *n*-толуолсульфо кислоти.
 4. Показано, що наявність перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат- і *n*-толуолсульфонат-аніонів і, меншою мірою, пентадецилсульфонат-аніону, які зменшують на катіоні електронну густину і, водночас, сприяють розчиненню солі в органічному субстраті, суттєво підвищує її каталітичну активність в реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅. Встановлено, що максимальною активністю володіють катіони амфотерних *s*-елементів (зокрема алюмінію та, меншою мірою, берилію), а також деяких *d*-елементів (купруму (II), кобальту (II) та, меншою мірою, цинку), перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати і *n*-толуолсульфонати яких за активністю не поступаються, а часто переважають, відповідні кислоти.
 5. Встановлено, що солі мінеральних, моно- та дикарбонових кислот є менш активними у реакції естерифікації оцтової кислоти аліфатичними спиртами C₄–C₅ порівняно з *n*-толуолсульфо кислотою, як правило, внаслідок гіршої розчинності в субстраті або за рахунок менш виражених електроноакцепторних властивостей аніону.
 6. Показано, що збільшення концентрації *n*-толуолсульфонату алюмінію на порядок (з 0,4 до 4,0 ммоль/дм³) супроводжується зростанням швидкості реакції естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом, зменшенням тривалості процесу з 85 до 25 хв. та підвищенням питомої продуктивності реакційного вузла майже у 3,9 рази.
 7. Встановлено, що за наявності у реакційній суміші незначної кількості води (до 3–4 % мас.) суттєво скорочується тривалість процесу естерифікації оцтової кислоти 3-метилбутан-1-олом у присутності *n*-толуолсульфонатів цинку і алюмінію, що сприяє збільшенню питомої продуктивності реактора. Позитивний вплив води зумовлений покращенням розчинності каталізатора (солі *n*-толуолсульфо кислоти) у реакційній суміші на початковій стадії реакції та збільшенням його активної концентрації.
 8. Запропоновано *n*-толуолсульфонат алюмінію як доступний та ефективний каталізатор процесу одержання алкілацетатів, який дозволяє збільшити питому продуктивність реакційного вузла процесу етерифікації та може бути регенований з реакційної суміші. Доведено можливість повторного використання запропонованого каталізатора в технологічному процесі одержання алкілацетатів (як мінімум впродовж 4-х циклів), що підтверджено актом

дослідно-промислових випробувань на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ). Визначено оптимальні технологічні параметри та запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання алкілацетатів у присутності *n*-толуолсульфонату алюмінію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Мельник С.Р. Застосування солей *n*-толуолсульфоїкислоти як каталізаторів естерифікації / С.Р.Мельник, М.Б.Дзіняк, В.Л.Старчевський // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2013. – №4/6 (64). – С. 3-6. (***Index Copernicus, РИНЦ***). (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
2. Дзіняк М.Б. Оксалати металів як каталізатори процесу естерифікації / М.Б.Дзіняк, С.Р.Мельник, Б.О.Дзіняк, Т.І.Семенів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №761. – С. 219-224. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
3. Дзіняк М.Б. Естерифікація оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом у присутності солей металів / М.Б.Дзіняк, С.Р.Мельник, К.О.Шараєв// Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2012. – №2/6 (56). – С.37-39. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
4. Дзіняк М.Б. Кінетичні закономірності естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти / М.Б.Дзіняк, С.Р.Мельник, В.Л.Старчевський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – №726. – С. 169-171. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
5. Дзіняк М.Б. Одержання бутил- і амілацетатів у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти / 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. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
6. Патент України на корисну модель №68283, МПК С07С 69/40, С07С 69/12, В01J 31/12. Спосіб одержання естерів оцтової кислоти / М.Б.Дзіняк, С.Р.Мельник, В.В.Реутський, В.Л.Старчевський. - № 201109093; Заявл. 20.07.2011; Опубл. 26.03.2012. Бюл. № 6. – 4 с. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
7. Мельник С.Р. Естерифікація оцтової кислоти спиртами C₄–C₅ у присутності солей металів / С.Р.Мельник, М.Б.Дзіняк, Ю.Р.Мельник, Т.І.Семенів // Матеріали VI Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». Донецьк, 9–12 вересня 2013 р. – Донецьк, 2013. – С. 46. (Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).
8. Мельник С.Р. Кінетика естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом у присутності солей цинку / С.Р.Мельник, Ю.Р.Мельник, М.Б.Дзіняк // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС). Львів, 6-8 листопада 2012 р. – Львів, 2012. – С.

38. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).*
9. Дзіняк М. Технологічні аспекти одержання алкілацетатів у присутності перфтороксасульфонатів металів / М.Дзіняк, С.Мельник, В.Старчевський // Матеріали VI науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, 25-28 квітня 2012 р. – Львів, 2012. – С. 177. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).*
10. Дзіняк М.Б. Кінетика естерифікації оцтової кислоти 1-бутанолом, каталізованої перфтороксасульфонатами металів / М.Б.Дзіняк, С.Р.Мельник, В.Л.Старчевський // Матеріали V Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». Донецьк, 5 - 8 вересня 2011 р. – Донецьк, 2011. – С.29. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).*
11. Дзіняк М. Вплив природи катіону перфтороксасульфонатної кислоти на естерифікацію оцтової кислоти / М.Дзіняк, С.Мельник, О.Мисак, У.Шрам // Матеріали тринадцятої наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011». Львів, 28 травня - 1 червня 2011 р. – Львів, 2011. – С.Т26. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).*
12. Дзіняк М. Синтез амілацетату, каталізований перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатами металів / М.Дзіняк, С.Мельник, В.Старчевський // Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології 'ССТ-2010»». Львів, 25-27 листопада 2010 р. - Львів, 2010. – С. 76-77. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи).*

АНОТАЦІЯ

Дзіняк М.Б. Основи технології алкілацетатів аліфатичних спиртів C₄-C₅ з використанням як каталізаторів солей сульфокислот. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2014.

Дисертація присвячена розробленню основ технології естерів оцтової кислоти та аліфатичних спиртів C₄-C₅ з використанням як каталізаторів солей сульфокислот. Встановлено кінетичні та технологічні закономірності естерифікації. Вивчено вплив природи катіону і аніону солі на швидкість реакції та технологічні показники процесу. Показано, що ряд солей (перфтороксасульфонати алюмінію, кобальту (II), купруму (II), цинку та *n*-толуолсульфонати алюмінію, кобальту (II), купруму (II)) проявляють вищу активність, ніж активність відповідних кислот - перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонової кислоти та *n*-толуолсульфокислоти, яка є промисловим каталізатором процесу естерифікації.

Запропоновано активний і доступний каталізатор процесу одержання алкілацетатів – *n*-толуолсульфонат алюмінію, який дозволяє збільшити питому продуктивність реакційного вузла процесу та може бути регенерований з реакційної суміші. Доведено можливість багаторазового використання запропонованого каталізатора в технологічному процесі одержання алкілацетатів та випущено дослідну партію бутилацетату, що підтверджено актом дослідно-промислових

випробувань на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (м. Івано-Франківськ). Визначено оптимальні технологічні параметри та запропоновано принципovu технологічну схему процесу одержання алкілацетатів у присутності *n*-толуолсульфонату алюмінію.

Ключові слова: естер, оцтова кислота, спирт, каталізатор, кислота Льюїса, кислота Бренстеда-Лоурі, естерифікація.

АННОТАЦІЯ

Дзиняк М.Б. Основы технологии алкилацетатов алифатических спиртов C₄-C₅ с использованием катализаторов солей сульфокислот. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет «Львівська політехніка» МОН України, Львов, 2014.

Диссертация посвящена разработке основ технологии эфиров уксусной кислоты и алифатических спиртов C₄-C₅ с использованием в качестве катализаторов солей сульфокислот. Установлено кинетические и технологические закономерности этерификации. Изучено влияние природы катиона и аниона соли на скорость реакции и технологические показатели процесса. Показано, что ряд солей (перфтороксасульфонаты алюминия, кобальта (II), меди (II), цинка и *n*-толуолсульфонаты алюминия, кобальта (II), меди (II)) проявляют большую активность, чем соответствующие кислоты (перфтор(4-метил-3,6-диоксаоктан)сульфоновая кислота и *n*-толуолсульфокислота, которая является промышленным катализатором процесса этерификации), обеспечивают высокую скорость процесса, конверсию кислоты, удельную производительность реактора и при оптимальной концентрации могут повторно применяться (в течение 3-4 циклов) в технологическом процессе получения бутил- и амилацетата.

Установлено, что соли минеральных, моно- и дикарбоновых кислот являются менее активными в реакции этерификации уксусной кислоты алифатическими спиртами C₄-C₅ по сравнению с солями *n*-толуолсульфокислоты, как правило, вследствие плохой растворимости в субстрате или за счет менее выраженных электронно-акцепторных свойств аниона.

Показано, что увеличение концентрации *n*-толуолсульфоната алюминия на порядок (с 0,4 до 4,0 ммоль/дм³) сопровождается ростом скорости реакции этерификации уксусной кислоты 3-метилбутан-1-олом, уменьшением продолжительности процесса с 85 до 25 мин. и повышением удельной производительности реакционного узла почти в 3,9 раза.

Установлено, что при наличии в реакционной смеси незначительного количества воды (до 3-4 % мас.) существенно сокращается продолжительность процесса этерификации уксусной кислоты 3-метилбутан-1-олом в присутствии *n*-толуолсульфонатов цинка и алюминия, и увеличивается удельная производительность реактора. Положительное влияние воды обусловлено улучшением растворимости катализатора (соли *n*-толуолсульфокислоты) в реакционной смеси на начальной стадии реакции и увеличением его активной концентрации.

Предложен эффективный и доступный катализатор процесса получения алкилацетатов - *n*-толуолсульфонат алюминия, который позволяет увеличить удельную производительность реакционного узла процесса и может быть регенерирован из реакционной смеси. Доказана возможность многократного использования предложенного катализатора в технологическом процессе получения алкилацетатов и наработано опытную партию бутилацетата, что подтверждено актом опытно-промышленных испытаний на ОАО «Завод тонкого органического синтеза «Барва» (г.Ивано-Франковск). Определены оптимальные технологические параметры и предложена принципиальная технологическая схема процесса получения алкилацетатов в присутствии *n*-толуолсульфоната алюминия.

Ключевые слова: эфир, уксусная кислота, спирт, катализатор, кислота Льюиса, кислота Бренстеда-Лоури, этерификация.

SUMMARY

Dzinyak M.B. Technology Foundations of Alkyl Acetates of Aliphatic Alcohols C₄-C₅ with Sulfonic Acids Salts as a Catalyst. – Manuscript.

Thesis for the degree of PhD of Technical Sciences majoring in 05.17.04 Organic Synthesis Materials Technologies. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2014.

The thesis is dedicated to the development of technology foundations of esters of acetic acid and primary aliphatic alcohols C₄-C₅ with sulfonic acids salts as a catalyst. Kinetic and technological regularities of acetic acid esterification in open and closed system have been ascertained. The effect of cation and anion of the salt on the reaction rate and technological parameters of the process has been studied. It has been shown that the number of salts (aluminium, cobalt(II), copper(II) and zinc perfluorsulfonates, as well as aluminium, cobalt(II) and copper(II) *p*-toluenesulfonates) is more active compared to the corresponding acids – perfluor(4-methyl-3,6-dioxaoctane)sulfonic acid and *p*-toluenesulfonic acid.

Aluminium *p*-toluenesulfonate has been suggested as an efficient and affordable catalyst of alkyl acetates production. The catalyst enables to increase the specific productivity of the reactor and can be recuperated from the reaction mixture. The optimum technological parameters of alkyl acetates production with aluminium *p*-toluenesulfonate have been found out and the elementary process scheme has been suggested. It has been shown that multiple use of the catalyst is possible in alkyl acetates production process. The pilot batch of butyl acetate has been produced, that is confirmed by the certificate of experimental-industrial testing at JSC Fine organic synthesis plant «Barva» (Ivano-Frankivsk).

Keywords: ester, acetic acid, alcohol, catalyst, Lewis acid, Brønsted-Lowry acid, esterification.