

УДК 541.128:547.264

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА МЕДЬ- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩЕМ
ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

С.М.Меджидова

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
Баку пр. Г.Джавида, 29, e-mail: itpcht@itphct.ab.az*

Представлены результаты исследования совместного окисления этилового и бутилового спиртов в сложные эфиры карбоновых кислот на медь- и палладийсодержащем природном клиноптилолите. В исследованных условиях основными продуктами реакции являлись этилацетат, бутилацетат, этилбутират и бутилбутират. Изучено влияние парциальных давлений реагентов (кислорода, этилового и бутилового спиртов), температуры и объемной скорости на выход и селективность этих продуктов.

Ключевые слова: бутанол, этанол, окисление, сложные эфиры.

Сложные эфиры низших карбоновых кислот находят широкое применение в быту и в качестве полупродуктов ряда органических синтезов. Производство эфиров практически полностью основано на реакции этерификации карбоновых кислот алифатическими спиртами, осуществляющей в присутствии сильных минеральных кислот и диспропорционировании альдегидов под действием алкоголята алюминия, активированного хлоридом железа или алюминия [1, 2]. Большая кислотность реакционной среды, образование побочных продуктов реакции, загрязняющих конечный продукт и аппаратуру являются недостатками этих процессов.

Получение сложных эфиров карбоновых кислот окислением алифатических спиртов на полифункциональных катализаторах, позволяющих осуществлять одновременно несколько стадий в одну, является удобным и эффективным методом синтеза этих соединений [3]

В работах [4-6] показано, что полифункциональные металлоцеолитные катализаторы, синтезированные методом ионного обмена на основе природного клиноптилолита, проявляют высокую активность в многостадийных реакциях

окислительного превращения этилового, н-пропилового и бутилового спиртов, соответственно в этилацетат, пропилпропионат и бутилбутират. Модифицированный катионами меди и палладия природный клиноптилолит, сочетающий в себе активные центры для реакций: окислительного дегидрирования спиртов в альдегиды (катионы двухвалентной меди, бренстедовский кислотный центр); окисления альдегида в карбоновую кислоту (катионы двухвалентного палладия, бренстедовский кислотный центр) и этерификации образовавшейся карбоновой кислоты непрореагировавшим спиртом (бренстедовские кислотные центры определённой силы) позволил осуществить на его поверхности многостадийную газофазную реакцию окислительного превращения этилового спирта в этилацетат в одну фазу [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования совместного окисления этилового и бутилового спиртов на природном клиноптилолите с содержанием в нём 0,1 мас.% катионов меди и 0,1 мас.% катионов палладия. Реакция проводилась при атмосферном давлении в проточной установке. реакционный узел которой непосредственно связан с системой анализа

через шестиходовой кран. Продукты реакции и исходное сырьё анализировались хроматографическим методом на колонке, заполненной сепароном GNH.

Реакция исследовалась в интервале температур 190-240°C, объёмных скоростей 700-2800 час⁻¹ и парциальных давлениях реагентов $P_{\text{этил}}=0.5\text{-}0.9 \text{ мпа}\cdot10^2$; $P_{\text{бутил}}=0.7\text{-}2.4 \text{ мпа}\cdot10^2$; $P_{\text{кисл}}=1.5\text{-}4.0 \text{ мпа}\cdot10^2$.

Основными продуктами реакции являлись сложные эфиры – этилацетат, бутилацетат, этилбутират и бутилбутират. Наряду с этими эфирами в продуктах реакции присутствовали диоксид углерода, ацетальдегид, масляный альдегид, иногда небольшие количества масляной и уксусной кислоты.

На рисунках 1-5 представлены графические зависимости выходов и селективностей этилбутиратата, бутилацетата и этилацетата, определенных по этанолу, от

основных параметров процесса – парциальных давлений реагентов, температуры и объемных скоростей. Определенный по бутанолу выход бутилбутиратата в изученном интервале температур, объемных скоростей и парциальных давлениях реагентов составлял 0-17.0 %.

Зависимости выходов и селективностей эфиров от парциальных давлений кислорода при температуре 230°C, объемной скорости 700 ч⁻¹, парциальных давлениях этанола и бутанола равных 0.9 и 1.0 мПа·10², соответственно, представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка с увеличением парциального давления кислорода в системе от 1.5 до 4.0 мПа·10² выходы и селективности этилбутиратата и этилацетата увеличиваются, а выход и селективность бутилацетата падает.

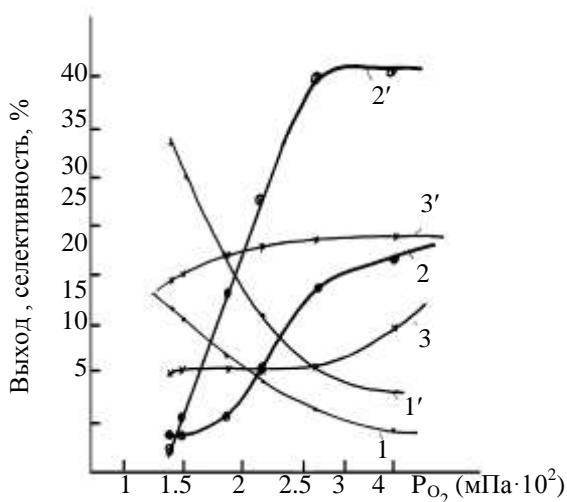


Рис.1. Зависимости выходов (A) и селективностей (S) бутилацетата, этилбутиратата и этилацетата от парциального давления кислорода при $T=230^\circ C$, $V=700 \text{ ч}^{-1}$ и парциальных давлений $P_{\text{этил}}=0.9 \text{ мПа}\cdot10^2$; $P_{\text{бутил}}=1.0 \text{ мПа}\cdot10^2$. 1(A), 1'(S)-бутилацетат; 2(A), 2'(S)-этилбутират, 3(A), 3'(S)-этилацетат.

С увеличением парциального давления этанола от 0.5 до 0.9 мПа·10² при температуре 230°C, объемной скорости 700 ч⁻¹ и парциальных давлениях бутанола и кислорода 0.8 и 3.3 мПа·10², соответственно, (рис.2) выходы и селективности этил-

бутиратата и бутилацетата незначительно возрастают (на 3%), а кривая зависимости выхода этилацетата от парциальных давлений этанола носит экстремальный характер.

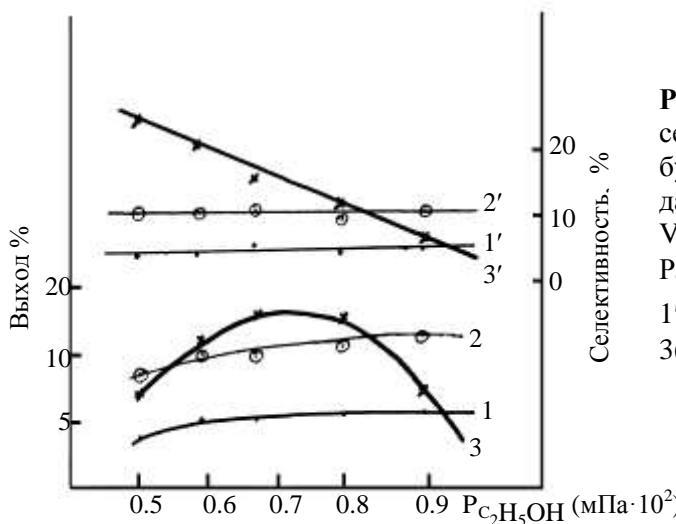


Рис.2. Зависимости выходов (A) и селективностей (S) бутилцетата, этилбутират и этилацетата от парциального давления этилового спирта при $T=230^{\circ}\text{C}$, $V=700 \text{ ч}^{-1}$ и парциальных давлений $P_{\text{O}_2}=3.3 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{бутил}}=0.8 \text{ мпа} \cdot 10^2$. 1(A), 1'(S)-бутилацетат; 2(A), 2'(S)-этилбутират, 3(A), 3'(S)-этилацетат.

С увеличением парциального давления этанола от 0.5 до 0.73 мпа $\cdot 10^2$ выход этилацетата увеличивается до максимального значения и достигает 17%. Дальнейшее повышение парциального давления этанола приводит к снижению выхода этилацетата. Падение выхода этилацетата связано с блокировкой активных кислотных центров поверхности катализатора, принимающих участие в реакции окисления, молекулами этилового спирта. Аналогичный характер

наблюдается и для кривых зависимостей выходов сложных эфиров от парциальных давлений бутанола при температуре 230°C и парциальных давлениях этанола и кислорода 0.9 и 1,5 мпа $\cdot 10^2$, соответственно (рис. 3). В интервале парциальных давлений бутанола 0.7-2.4 мпа $\cdot 10^2$ наблюдается экстремальный характер зависимостей выходов всех эфиров, наибольшие выходы которых наблюдаются при парциальном давлении бутанола 1.5 мпа $\cdot 10^2$.

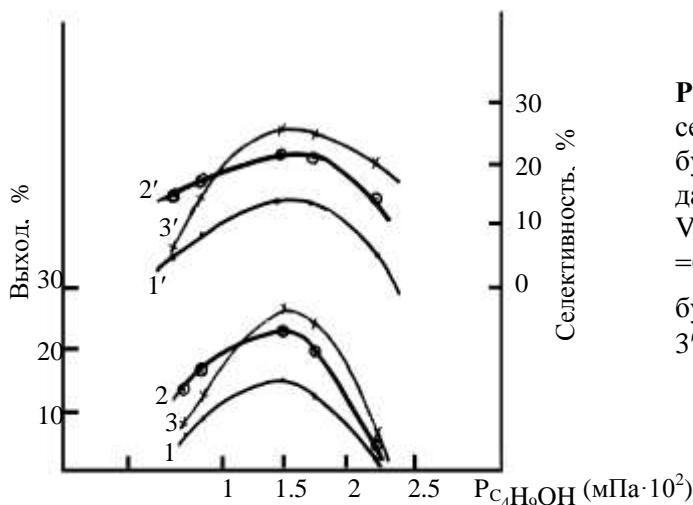


Рис.3. Зависимости выходов (A) и селективностей (S) бутилцетата, этилбутират и этилацетата от парциального давления бутанола при $T=230^{\circ}\text{C}$, $V=700 \text{ ч}^{-1}$ и парциальных давлений $P_{\text{этанол}}=0.9 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{O}_2}=1.5 \text{ мпа} \cdot 10^2$. 1(A), 1'(S)-бутилацетат; 2(A), 2'(S)-этилбутират, 3(A), 3'(S)-этилацетат.

На рисунке 4 представлены зависимости выходов и селективностей этилацетата, бутилацетата и этилбутират от температуры при объемной скорости 700 ч^{-1} и парциальных давлениях этанола, бутанола

и кислорода (0.9; 1.1; 3.3) мпа $\cdot 10^2$, соответственно (рис. 4). Из рисунка видно, что с повышением температуры от 190 до 230°C выходы и селективности этилацетата и этилбутиратра возрастают (то же наблю-

далось и для бутилбутирата) и достигают максимального значения при температуре 230°C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению их выходов. Такая же зависимость характерна и для их селективностей. В интервале температур 190–240°C выход бутилацетата непрерывно

увеличивается. Снижение выходов этилацетата, этилбутираты и бутилбутираты при температурах превышающих 230°C объясняется нестабильностью их промежуточных поверхностных комплексов при высоких температурах [7].

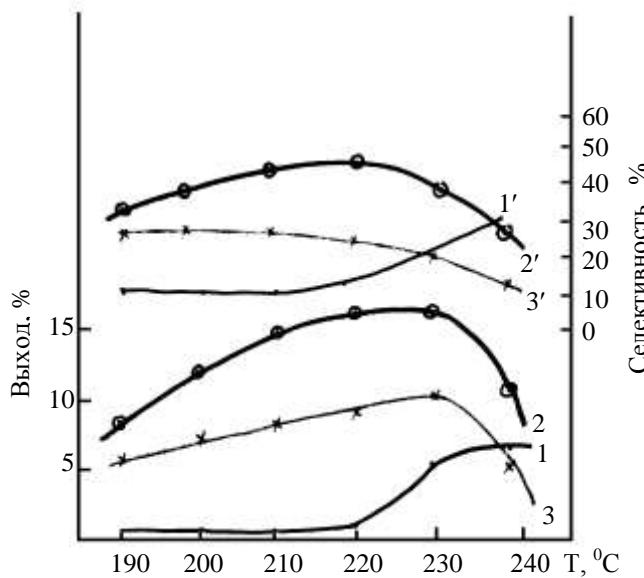


Рис.4. Зависимости выходов (A) и селективностей (S) бутилацетата, этилбутиратов и этилацетата от температуры реакции при $V=700 \text{ ч}^{-1}$ и парциальных давлений $P_{\text{этан}} = 0.9 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{бутил}} = 1.1 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{O}_2} = 3.3 \text{ мпа} \cdot 10^2$. 1(A), 1'(S)-бутилацетат; 2(A), 2'(S)-этилбутират, 3(A), 3'(S)-этилацетат.

Из представленных на рисунке 5 зависимостей выходов сложных эфиров ($T = 230^\circ\text{C}$, парциальные давления этанол:бутанол:кислород=0,5:0,5:3,5) от объемной скорости видно, что своего наибольшего

значения они достигают при объемной скорости 1400 ч^{-1} . Падение выходов сложных эфиров с увеличением объемной скорости от 1400 до 2800 ч^{-1} объясняется сокращением времени контакта.

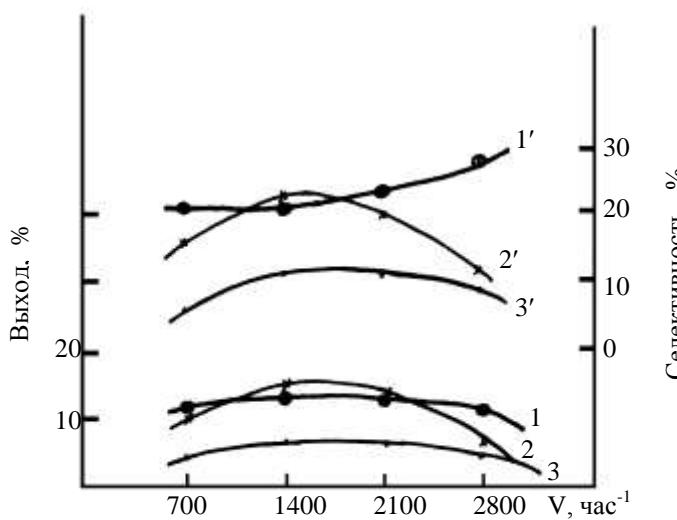


Рис.5. Зависимости выходов (A) и селективностей (S) бутилацетата, этилбутиратов и этилацетата от объемной скорости при $T=230^\circ\text{C}$ и парциальных давлений $P_{\text{этан}} = 0,5 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{бутил}} = 0,5 \text{ мпа} \cdot 10^2$; $P_{\text{O}_2} = 3,5 \text{ мпа} \cdot 10^2$. 1(A), 1'(S)-бутилацетат; 2(A), 2'(S)-этилбутират, 3(A), 3'(S)-этилацетат.

Проведённые исследования показали, что при совместном окислении этилового и бутилового спиртов в соответствующие

сложные эфиры могут быть подобраны условия, при которых в преобладающем количестве будет образовываться один из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чашин А.М., Глухарёва М.И.. Производство ацетатных растворителей в лесохимической промышленности. М.: Лесная промышленность. 1984. 240С.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М: Химия. 1981. С.210.
3. Pat.4052424. USA. 1976.
4. Шахтахтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р. и др. //Доклады АН России. 1995. т.343. №4. С.496-499.
5. Бабаев А.И., Меджиева С.М., Абдуллаев А.Р., Фатуллаева С.С. //Тезисы докладов научн. конф., посвященной 90-летнему юбилею чл.корр. З.Г. Зульфугарова. Баку-2004. С.30-33.
6. Алиев А.М., Касумзаде А.Ю. и др. //Азерб. хим.журн. 2010. №3. С.16-19.
7. Курина Л.Н., Осипова Н.А., Давыдов А.А. //Деп. ВИНИТИ 21.04.87. №5082-87. 9 с.

***MİS VƏ PALLADIUM SAXLAYAN TƏBİİ KLİNOPTİLOLİT ÜZƏRİNDƏ ALİFATİK
SPIRTLƏRİN OKSIDLƏŞMƏSİ İLƏ KARBON TURŞULARININ MÜRƏKKƏB
EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ***

S.M. Məcidova

Mis və palladium saxlayan klinoptilolit üzərində etil və butil spirtlərinin karbon turşularının mürəkkəb efirlərinə birgə oksidləşməsinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Tədqiq olunmuş şəraitlərdə oksidləşmənin əsas məhsulları etilasetat, butilasetat, etilbutirat və butilbutirat olmuşdur. Reagentlərin (oksigen, etil və butil spirtləri) parsial təzyiqinin, temperaturun və həcmi sürətin bu məhsulların çıxımına və selektivliyinə təsiri öyrənilmişdir.

***THE SYNTHESIS OF COMPLEX ESTERS OF CARBONIC ACIDS BY OXIDATION
OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON CLINOPTILOLITE, CONTAINING COPPER AND
PALLADIUM***

S.M.Mecidova

The results of combined oxidation of ethyl and butyl alcohols into esters of carbonic acids on the clinoptilolite, containing copper and palladium have been presented. The products of the reaction were ethylacetate, butylacetate, ethylbutyrate and butylbutyrate. The influence of partial pressures of reagents (oxygen, ethyl and butyl alcohol), temperature and space velocity to the yields and selectivity of these products has been established.