

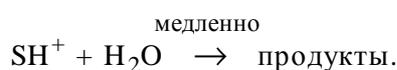
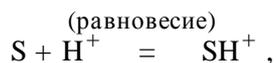
А.С.Федоришин, С.С.Ставицкая, В.Е.Гоба

**ЖИДКОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА  
НА УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ**

Впервые изучена каталитическая активность углей из кокосового ореха (карбон) и угля СКНО в зависимости от степени их окисления (количества протоногенных групп на углях). Установлено, что скорость гидролиза определяется наличием и числом кислотных групп угольных катализаторов. С ростом количества протоногенных групп каталитическая активность углей увеличивается, в некоторых случаях линейно.

**ВВЕДЕНИЕ.** Многочисленные исследования кинетики и механизма гидролиза различных сложных эфиров в кислой и щелочной средах, берущие свое начало еще от классических работ Бертелло и Пеан де Сен-Жилля (1862 г.), сыграли, как известно, и продолжают играть и в настоящее время очень важную роль в развитии целого ряда областей химической науки. Не удивительно поэтому, что результаты указанных исследований широко освещаются во всех фундаментальных руководствах и монографиях не только по химической кинетике и кислотно-основному катализу [1–3], но и по теории строения [4], теории органической химии [5, 6] и др.

Наибольшее, пожалуй, число исследований посвящено выяснению механизма кислотного (и щелочного) гидролиза сложных эфиров, причем для решения этого вопроса широко привлекались различные кинетические, изотопные, резонансные и другие методы [2, 4]. Самой распространенной была схема механизма кислотного гидролиза сложных эфиров, предложенная Ингольдом [3], согласно которой протон на первой стадии гидролиза присоединяется к карбонильному атому кислорода молекулы эфира. В согласии с опытными данными эта стадия нуклеофильной атаки молекулы воды на карбонильный атом углерода являлась наиболее медленной и, следовательно, определяющей стадией процесса. Кислотный гидролиз уксусноэтилового эфира и подобных ему соединений по Ингольду протекает по бимолекулярному механизму, который схематически может быть представлен следующими уравнениями [3]:



В ненасыщенных водных растворах, где эфир не образует отдельной фазы, а второй участник реакции —  $H_2O$  находится по отношению к нему в очень большом избытке, скорость кислотного гидролиза ( $V$ ) определяется таким выражением:  $V = K[\text{эфир}] \cdot [H^+]$ . В соответствии с этой формулой при неизменной концентрации катализатора — кислоты в растворе кинетика гидролиза эфиров хорошо описывается уравнением 1-го порядка [3].

Давно уже известно, что гидролиз сложных эфиров катализируется гомогенными кислотами, щелочами, синтетическими катионитами [2, 4], кремнеземистыми, алюмосиликатными и углеродными катализаторами [7–11].

Способность угольных катализаторов ускорять протолитические реакции впервые была установлена еще в начале 60-х годов XX столетия Д.Н.Стражеско с сотрудниками [12–14] на примерах реакций этого типа в растворах — инверсии сахарозы, этерификации, гидролиза эфиров и др.

Следует отметить, что в работах [7–10, 15] и других были систематизированы полученные результаты исследований каталитических свойств окисленных углей (ОУ) на примере довольно большого числа реакций кислотного типа, имеющих промышленно важное значение — парофазного синтеза уксуснобутилового эфира, жидкофазной этерификации различных кислот (уксусной, жирных кислот в жирах) бутиловым спиртом и глицерином, паро- и жидкофазного гидролиза уксусноэтилового эфира, углеводов (сахарозы, мальтозы) в жидкой фазе при низких температурах, парофазной дегидратации спиртов,

гидрирования растительного масла и др.

Найдено, что каталитическая активность (КА) в реакциях кислотного типа присуща только окисленным углям (ОУ), содержащим поверхностные функциональные группы (ПФГ) кислотного характера. Углеродные материалы (УМ), не имеющие этих групп, оказались практически неактивными. Было показано, что каталитическое действие ОУ намного превышает таковое для карбоксильных ионитов и соизмеримо с активностью сильноокислотных катионитов и гомогенных катализаторов типа  $\text{HCl}$ . Это связывалось [14] с более высокой протоногенностью кислотных ПФГ окисленных углей, чем, например, у ионообменных смол с карбоксильными группами [2, 4].

Подобное обобщение позволило авторам определить основные закономерности катализа протолитических реакций на угольных катализаторах, установить общие принципы регулирования их каталитической активности, целенаправленно подходить к выбору углеродных катализаторов для ускорения тех или иных процессов, а также определить основные факторы, от которых зависят каталитические свойства углей. Таковыми в первую очередь являются: наличие на поверхности активного угля различных функциональных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и др.); присутствие в углеродных материалах модифицирующих добавок (гетероатомов N, P, S, металлов и их ионов, оксидов, солей); пористая структура активных углей, их структурно-сорбционные характеристики; электрофизические свойства углеродных материалов, строение углеродной матрицы [3, 4, 10].

Именно наличие на ОУ ПФГ кислотного типа, их количество имеет важное значение для протонного катализа. При исследовании зависимости КА от числа каталитически активных центров на углях было найдено [8, 10, 15], что на исходных (водородных) формах, как правило, наблюдается закономерное увеличение КА с ростом общего количества протоногенных групп (величин общей статической обменной емкости, СОЕ). Для отдельных образцов, полученных окислением одного и того же исходного УМ, такие зависимости имеют вид прямых. На рис. 1 это продемонстрировано на примерах реакций этерификации уксусной кислоты бутанолом и гидролиза этилацетата и растительного масла на окисленных углях из фенолформальдегидной смо-

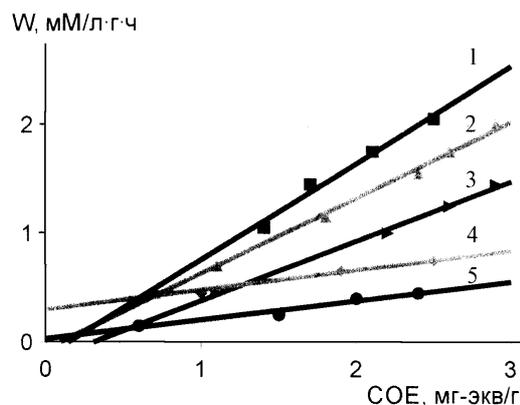


Рис. 1. Зависимость производительности катализатора ( $W$ ) от общего количества протоногенных групп (СОЕ) в реакциях этерификации уксусной кислоты бутиловым спиртом (1, 4, 5), гидролиза этилацетата (2) и растительного масла (3) на углях, окисленных воздухом: 1 — ФОУ; 2, 3 — СКНО; 4 — БАУ-О; 5 — ДОУ.

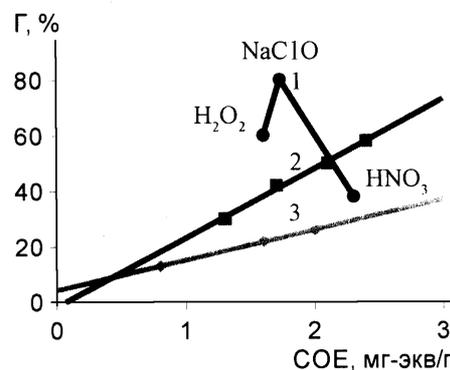


Рис. 2. Каталитическая активность в реакции синтеза уксунобутилового эфира углей СКТ (1), окисленных пероксидом водорода, гипохлоритом натрия или азотной кислотой, а также ФАУ (2). ДОУ (3), окисленных воздухом до различной емкости. ФАУ — активированный уголь из фенолформальдегидной смолы.

лы (ФОУ), березовом (БАУ-О), древесном техническом ДОУ, СКНО — окисленном угле марки СКН [7, 8, 15, 16].

Пропорциональное повышение КА с ростом количества протоногенных групп наблюдалось только для углей из одного и того же материала, окисленных одинаковым способом до различной емкости. При разной же основе или различных способах окисления сколько-нибудь отчетливой зависимости емкости от КА не наблюдалось (рис. 2) [7, 8, 15, 16].

Одним из путей направленного изменения

каталитических свойств углеродных материалов является введение в их структуру и на поверхность различных гетероатомов — O, N, S, P [7—11, 15, 16]. До недавнего времени мало исследовалось влияние фосфора на свойства УМ [11, 18, 19].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Цель настоящей работы — изучение кислотного катализа реакции гидролиза уксусноэтилового эфира в присутствии углей различной химической природы поверхности — из природного сырья (кокосового ореха марки Aquasorb 607C (Chemviron Carbon), модифицированного кислородом (окисленная форма), синтетического азотсодержащего угля из винилпиридиновой смолы марки СКН [7, 8, 15] и СКС, модифицированного фосфором по разработанной нами методике [18, 20].

Впервые были исследованы каталитические свойства исходных углей из кокосового ореха (Aquasorb 607C Chemviron Carbon) и их окисленных в различных условиях [7, 8, 15, 17] до разной степени окисления форм в жидкофазной реакции гидролиза уксусноэтилового эфира. Для сравнения выбран и уголь СКН с разным СОЕ (от 0.8 до 2.0 мг-экв/г), а также модифицированный фосфором уголь СКС [18, 20].

Исследуемые угли окисляли 25 %-й  $\text{HNO}_3$  при кипячении в течение различного времени до достижения разных величин СОЕ [7, 8, 15]. Модифицирование углей фосфорной кислотой осуществляли по методикам, описанным в работах [11, 18—20]. Уголь после обработки фосфором термообработывали 1.5 ч в аргоне при  $370^\circ\text{C}$ , охлаждали в аргоне до комнатной температуры и выгружали из электропечи.

Для исследования был выбран 0.4 М водный раствор этилацетата. Гидролиз проводили при температуре кипения раствора  $98^\circ\text{C}$ . О ходе реакции судили по количеству образовавшейся уксусной кислоты в результате гидролиза эфира, концентрацию которой определяли титрованием 0.05 М раствором  $\text{NaOH}$ , индикатор — фенолфталеин. Время контакта с катализатором составляло во всех опытах 2 ч. Уголь (1 г) помещали в круглодонный реактор, снабженный обратным холодильником, и нагревали до температуры кипения смеси на электроплитке.

Активность катализатора определяли в процентах образовавшейся уксусной кислоты либо характеризовали производительностью ( $W$ ) ка-

тализатора — количеством кислоты, образовавшейся в единицу времени на единице веса контакта. По полученным данным строили зависимость скорости гидролиза этилацетата ( $\Gamma$ , % или  $W$  катализатора, г-моль/ч·л·г<sub>к-ра</sub>) от величины СОЕ углей. Результаты исследований приведены на рис. 3 и в таблице.

На примере модельной реакции гидролиза этилацетата установлено (рис. 3), что с ростом общего количества протоногенных ПФГ КА ОУ, как правило, увеличивается, причем такие зависимости и для угля 607-С, и для СКН, отображаются прямыми линиями. Подобные закономерности были установлены в работах [15, 16, 7, 8] при использовании углей разного происхождения (рис. 1).

Из рис. 1 и 3, б также видно, что по своей каталитической активности оба типа углей, содержащих кислород (607-С) и с добавками азота (СКН), в изучаемой реакции проявляют практически одинаковую КА в исследуемом ин-

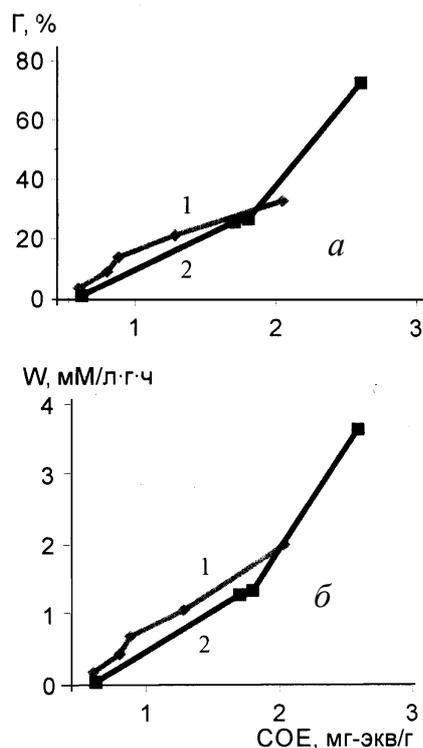


Рис. 3. Зависимость скорости гидролиза ( $\Gamma$ ) 0.4 М этилацетата в жидкой фазе (а) и производительности углеродных катализаторов ( $W$ ) (б) на углях СКН (1) и из кокосового ореха (2), окисленных азотной кислотой, от величины их статической обменной емкости (СОЕ).

## Жидкофазный гидролиз 0.4 М этилацетата на углях с разной степенью окисления СОЕ

Уголь	СОЕ, мг-экв/г	$C_p$ , мк-экв/л	Гидро- лиз, %	W, мм/л·г <sub>к-ра</sub> ·ч
Карбон 607-С, исходный	0.62	42.3	1.05	0.05
Карбон 607-С, окислен- ный HNO <sub>3</sub>	1.7	103.4	25.9	1.29
”	1.8	108.1	27.0	1.35
”	2.6	291.4	72.9	3.64
СКН, исходный	0.6		3.6	0.19
СКН, окисленный HNO <sub>3</sub>	0.8	36.3	9.1	0.45
”	0.88	56.2	14.0	0.70
”	1.28	85.7	21.4	1.07
”	2.04		33.0	2.00
СКС, обработанный фосфором	—	185.6	46.4	2.32

Примечания. Навеска катализатора – 1 г; объем раствора – 25 мл;  $T=98^\circ\text{C}$ ; время опыта – 2 ч;  $C_p$  – концентрация уксусной кислоты.

тервале изменения их СОЕ, в протолитической реакции гидролиза сложного эфира.

Интересно отметить, что модифицирование углей фосфором в несколько раз эффективнее в гидролизе этилацетата, чем введение кислородсодержащих группировок в случае окисленных образцов (таблица). Исходный образец, не содержащий этих добавок, практически неактивен в исследуемой реакции.

**ВЫВОДЫ.** Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что специфические свойства ОУ при катализе протолитических реакций определяются наличием достаточно большого количества протогенных групп, присоединенных к  $\pi$ -сопряженной конденсированной системе графитоподобных  $n$  плоскостей. Из-за делокализации  $2p$ -электронов кислорода ПФГ на  $\pi$ -конъюгированной системе и возможной передачи электронного влияния соседних электроотрицательных ПФГ [7, 8, 14, 15] эффективный отрицательный заряд кислорода ПФГ существенно уменьшается. Подобно сильнокислотным катионитам и гомогенным катализаторам это, в свою очередь, приводит к повышенной подвижности протона и обеспечивает высокую кислотность ПФГ ОУ, а значит, и возможность ускорения протолитических реакций.

Как было отмечено выше, КА ОУ при прочих равных условиях с ростом количества кислотных ПФГ увеличивается (в некоторых случаях линейно). Однако вопрос о том, сколько таких ПФГ можно считать оптимальными, специально не обсуждался и остается открытым. По-видимому, стремиться только к повышению количества кислотных ПФГ не следует, так как при высоких степенях окисления существенно уменьшается механическая прочность углей. Вероятно, обычные значения СОЕ ОУ в пределах 2–3 мг-экв/г можно считать приемлемыми для практического использования. Наличие на угольных катализаторах ПФГ разной кислотности способно в известной мере расширить диапазон реакций, где они могут быть использованы, например, в реакции синтеза биодизеля.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше вивчено каталітичну активність вугілля з кокосового горіха (карбон) і вугілля СКНО залежно від ступеня їх окиснення (кількості протоногенних груп на вугіллі). Встановлено, що швидкість гідролізу визначається наявністю і числом кислотних груп вугільних катализаторів. Із зростанням кількості протоногенних груп каталітична активність вугілля збільшується, в деяких випадках лінійно.

**SUMMARY.** First studied the catalytic activity of coconut coal (carbon) and coal SKNO depending on their degree of oxidation (protonogeny number of groups on the coals). Found that the rate of hydrolysis is determined by the presence and quantity of acid groups of carbon catalysts. With a growing number of groups protonogeny catalytic activity of coal increases, in some cases linear.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мельвин-Хьюз Е.А. Кинетика реакций в растворах. -Л.,М.: ГОНТИ, 1938.
2. Willi A.V. Saurekatalytische Reactionen der Organischen Chemie. -Braunschweig: Vieweg Verlag, 1965.
3. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
4. Hammett L.P. Physical organic chemistry. -New York; London: Mc Grow Hill Book Comp., 1940.
5. Реутов О.А. Теоретические основы органической

- химии. -М.: Изд-во Мир, 1965.
6. *Shaleger L.L., Long F.A.* Advances in physical organic chemistry. -London; New-York: Academ. press Inc., 1963. -Vol. 1. -P. 1—33.
  7. *Ставицкая С.С.* Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования. -Saarbrucken: Lambert Academю -Publ., 2012.
  8. *Ставицкая С.С.* Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008. -С. 108—128.
  9. *Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Бакалинская О.Н.* // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 4. -С. 643—648.
  10. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Рос. хим. журн. -1997. -**39**, № 6. -С. 44—51.
  11. *Пузий А.М., Ставицкая С.С., Поддубная О.И. и др.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2012. -**48**, № 4. -С. 252—256.
  12. *Скрипник З.Д., Стражеско Д.Н.* // Теория ионного обмена и хроматографии. -М.: Наука, 1968. -P. 32—36.
  13. *Стражеско Д.Н., Скрипник З.Д., Тарковская И.А.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. -Пермь, 1969. -P. 110—125.
  14. *Стражеско Д.Н.* // Адсорбция и адсорбенты. -1976. -№ 4. -P. 3—14.
  15. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
  16. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* // Теорет. и эксперимент. химия. -1997. -**33**, № 3. -P. 175—179.
  17. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В.* // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 1. -С. 16—20.
  18. *Пузий А.М.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2011. -**47**, № 5. -P. 265—278.
  19. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martnez-Alonso A. et al.* // Carbon. -2007. -**45**, № 10. -P. 1941—1950.
  20. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martnez-Alonso A. et al.* // Ibid. -2005. -**43**, № 14. -P. 2857—2868.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 08.07.2014