

А. С. Долгачев, И. С. Мартехова, Е. В. Шишкин

**ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА
В СИНТЕЗЕ БУТИЛОВОГО КСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: shishkin@vstu.ru

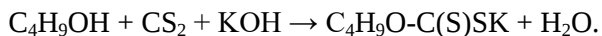
Исследовано влияние природы межфазного катализатора на синтез бутилового ксантогената калия в процессе ксантогенирования бутанола в двухфазной водно-органической среде. Установлено, что межфазный катализатор ПЭГ-200 показал наилучшие результаты по выходу целевого продукта.

Ключевые слова: ксантогенаты, бутиловый ксантогенат калия, межфазный катализ, полиэтиленгликоли

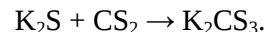
Введение

Алкилксантогенаты щелочных металлов используются в органическом синтезе [1], в процессах полимеризации [2], в качестве биологически активных веществ [3], при изготовлении тонких пленок и нанотрубок [4]. Бутиловый ксантогенат калия (БКК) является базовым флотореагентом, применяемым при флотационном обогащении руд цветных и редких металлов [5]. Вследствие постепенного обеднения ценными компонентами исходных руд, а также из-за вовлечения в переработку отходов предыдущих операций потребность в данном продукте непрерывно возрастает. Таким образом, поиск путей совершенствования синтеза БКК является актуальной задачей.

БКК получают по реакции *n*-бутанола, сероуглерода и водного раствора гидроксида калия:



Побочные реакции заключаются в образовании неорганических солей:



Процесс проводится при мольном соотношении реагентов $\text{KOH} : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} : \text{CS}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2,87 : 0,935 : 5,2$, при температуре 36–44 °С и атмосферном давлении. Полученную реакционную массу высушивают в грануляторах псевдоожиженного слоя с получением гранулированного БКК следующего состава:

– содержание основного вещества не менее 91,5 % масс.;

– содержание летучих веществ не более 1,0 % масс.

Избыток спирта регенерируют и повторно используют в процессе [6].

Так как все примеси, образующиеся в ходе реакции, в итоге остаются в товарном продукте

и ухудшают его качество, для данного процесса поддержание требуемой селективности синтеза является первостепенной задачей.

На селективность процесса положительно влияют [7]:

- снижение температуры;
- увеличение мольного избытка бутанола.

Возможности применения обоих подходов крайне ограничены. Уменьшение температуры синтеза из-за ограниченной растворимости ксантогената приводит к его кристаллизации, что затрудняет дальнейшую сушку реакционной массы. Увеличение количества используемого бутанола также негативно влияет на промышленный процесс, так как повышает энергетические затраты, уменьшает производительность оборудования.

Таким образом, требуется кардинальное изменение подхода к повышению селективности синтеза БКК.

Реакция ксантогенирования бутанола протекает в двухфазной системе жидкость–жидкость. При смешении воды, гидроксида калия и бутанола образуется двухфазная водно-органическая среда – водный слой (вода, насыщенная бутанолом) и органический слой (бутанол, насыщенный водой). Гидроксид калия распределяется между этими фазами. Сероуглерод растворяется в органическом слое, в нем же протекает реакция [7].

Классическим путем ускорения гетерогенных жидкофазных реакций является использование межфазных катализаторов, которые могут повышать скорость реакций по следующим механизмам:

- 1) «Прямой» межфазный катализ [8], [9].

Роль межфазного катализатора заключается в перемещении аниона – реагента из водной в органическую фазу. Реакция между анионом и субстратом протекает в органической фазе.

В качестве катализаторов для «прямого» межфазного катализа используются следующие классы соединений: четвертичные аммониевые соли или основания, четвертичные фосфониевые соли, краун-эфиры, криптанды, полиэтиленгликоли.

- 2) «Обратный» межфазный катализ [10], [11].

Реакция осуществляется в водной фазе по механизму «всаливания». В данной реакции в процессе добавления катализатора межфазного переноса происходит увеличение растворимости субстрата в водной фазе.

В качестве катализаторов для данного типа реакций применяют каликс[*n*]арены, циклодек-

стрины, N-оксид пиридина, хинолина, 4-аминопиридин, 4-диметиламинопиридин.

Таким образом, возможность использования межфазных катализаторов для ускорения реакции ксантогенирования бутанола и повышения ее селективности выглядит очень привлекательной.

Однако в современной научно-технической литературе обнаружено крайне незначительное количество публикаций по данной тематике:

- с использованием межфазного катализа проводят синтез изоамилового ксантогената калия или натрия [12]. Для этого синтез проводят в безводной среде, используют твердую щелочь. Температура реакции 28–40 °С, мольное соотношение реагентов $i\text{-AmOH} : \text{CS}_2 : \text{Щелочь} = 1 : 7,5 : (1-1,05)$. Количество катализатора составляет 0,1–5 % от массы исходного спирта. В качестве катализаторов используют четвертичные аммониевые или фосфониевые соли – хлорид бензилтриэтиламмония, бромид тетрабутиламмония, хлорид гексадецилтриметиламмония, бензилтрифениламмоний фосфат. Использование межфазного катализатора позволяет повысить выход на 5 %. Полученная реакционная масса высушивается под вакуумом с получением продукта, содержащего не менее 90 % масс. основного вещества;

- аналогичный перечень четвертичных аммониевых солей используется для получения изобутилового ксантогената натрия [13], [14]. Реакция ксантогенирования проводится в среде дихлорметана при температуре 20–40 °С. Мольное соотношение реагентов $i\text{-BuOH} : \text{CS}_2 : \text{NaOH} = 1 : 1 : (1,05-1,15)$, Объемное соотношение $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : i\text{-BuOH} = (3-4) : 1$, количество катализатора составляет 2–4 % от количества изобутанола. Полученная реакционная масса высушивается под вакуумом. Использование межфазного катализатора позволяет увеличить выход на 0,5–5 % в зависимости от типа четвертичной соли и режимных параметров синтеза. Тем не менее выход в реакции все равно является достаточно низким – не более 86 %. Качество сухого продукта составляет только 82,5 % масс.

Другие типы межфазных катализаторов для получения ксантогенатов не использовались.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния природы межфазного катализатора на повышение эффективности процесса ксантогенирования бутанола в двухфазной водно-органической среде.

Экспериментальная часть

Синтез бутилового ксантогената калия

В реактор с пропеллерной мешалкой, рубашкой и термостатом загружали 52,44 г раствора гидроксида калия с концентрацией 50,5 % масс., 52,49 г бутилового спирта и 59,16 г воды. Также в смесь добавляли 10,00 г 100 %-ного межфазного катализатора (за исключением холостого опыта). Реакционную смесь перемешивали при 1200 об/мин до достижения ей температуры 36 °С. После этого сероуглерод в количестве 35,94 г дозировали в течение 20–30 мин с такой скоростью, чтобы температура синтеза не превышала 36 °С. Затем реакционную массу перемешивали при 36 °С в течении одного часа и анализировали на содержание основного вещества для определения выхода ксантогената.

Анализ реакционной массы и вычисление безразмерных характеристик реакции

Определение массовой доли основного вещества выполняли на приборе «UV 5 Mettler Toledo» спектрофотометрическим методом, который основан на измерении поглощения щелочного раствора ксантогената при $\lambda = 304$ нм. Градуировка проводилась с использованием образца БКК с известной массовой долей основного вещества.

Выход в синтезах рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{\sum m \cdot w}{188,36 \cdot 0,4729}$$

где $\sum m$ – суммарная загрузка реагентов и катализатора в синтезе, г; w – массовая доля БКК в полученной реакционной массе, % масс.; 188,36 – молярная масса БКК, г/моль; 0,4729 – количество гидроксида калия/сероуглерода, загруженного в реакцию, моль.

Анализ состава органической и водной фазы

Массовую долю КОН в органической и водной фазе определяли титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина.

Массовую долю бутанола и воды в органической фазе определяли методом газо-жидкостной хроматографии в следующих условиях:

прибор: «Хромос ГХ-1000»; детектор по теплопроводности; колонка стеклянная длиной 2 м, внутренний диаметр 4 мм, заполнена сорбентом «полисорб-1», фракция 0,25–0,5 мм; газ-носитель – гелий; скорость потока: 35 см³/мин;

параметры термостата колонки: $t_{\text{нач}} = 60$ °С, $t_{\text{кон}} = 220$ °С; скорость изменения температуры термостата колонок 15 °С/мин; температура термостата испарителя 160 °С; температура термостата детектора 230 °С; объем вводимой пробы: 1 мкл.

Количественную обработку хроматограмм осуществляли методом абсолютной градуировки.

Обсуждение результатов

Критерием активности межфазного катализатора может служить максимальное увеличение выхода в реакции в одних и тех же условиях сравнения (параметры синтеза, время реакции, концентрация катализатора). При этом, так как речь идет о технологическом процессе, то в качестве концентрации катализатора необходимо использовать массовую долю, поскольку она напрямую будет влиять на производительность установки.

Вследствие этого режимные параметры синтеза были специально выбраны так, чтобы в условиях отсутствия межфазного катализатора выход ксантогената был значительно меньше традиционных условий синтеза. Все синтезы проводили при температуре 36 °С, мольном соотношении реагентов КОН : CS₂ : BuOH : H₂O = 1 : 1 : 1,5 : 10 и времени выдержки после окончания дозирования сероуглерода 1 ч. Концентрация межфазного катализатора в данных синтезах составляла 5 % масс. от количества реакционной массы.

Рассматривались не только описанные ранее межфазные катализаторы, но и другие поверхностно-активные вещества, которые могли бы оказать аналогичное влияние на синтез ксантогенатов.

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, наибольшую активность в реакции синтеза БКК показывают катализаторы, являющиеся олигомерами этиленоксида – ПЭГ-200 и 18-краун-6. С учетом того, что стоимость полиэтиленгликолей значительно ниже стоимости краун-эфиров и доступен широкий спектр полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой, для дальнейших исследований были выбраны катализаторы из группы полиэтиленгликолей.

На рис. 1 приведены результаты дополнительных исследований синтеза БКК при использовании в качестве межфазных катализа-

торов ПЭГ с разной молекулярной массой, а также их низкомолекулярных гомологов (моно-, ди- и триэтиленгликоль).

Эффективность катализа существенно повышается при незначительном увеличении мо-

лекулярной массы, а затем плавно снижается и выходит на плато. Таким образом, среди всех полиэтиленгликолей ПЭГ-200 является наиболее эффективным катализатором межфазного переноса в реакции БКК.

Влияние природы межфазного катализатора на выход БКК

Межфазный катализатор	Выход, %	Выход средний, %	Изменение выхода по сравнению с холостым опытом, %
Без катализатора (холостой опыт)	69,31	69	—
	70,43		
	67,28		
Анионные ПАВ			
Лаурилсульфат натрия	75,14	74	+ 5
	75,14		
	72,30		
Лауретсульфат натрия	67,75	67	- 2
	67,27		
	67,27		
Амфотерные ПАВ			
Кокамидопропилбетаин	67,51	65	- 4
	65,76		
	62,76		
Неионогенные ПАВ			
Полисорбат 20	72,30	68	- 1
	68,52		
	63,79		
Полисорбат 80	70,88	70	+ 1
	71,59		
	68,76		
Традиционные катализаторы прямого межфазного катализа			
Катамин АБ ((C ₆ H ₅ CH ₂)(CH ₃) ₂ RN ⁺ Cl ⁻)	72,02	71	+ 2
	69,31		
	71,28		
ПЭГ-200	85,30	85	+ 15
	83,41		
	85,77		
18-краун-6	80,81	82	+ 13
	85,06		
	80,33		
Традиционные катализаторы обратного межфазного катализа			
Бета-циклодекстрин	69,94	73	+ 4
	74,19		
	73,48		
Пиридин N-оксид	69,94	70	+ 1
	67,81		
	73,25		
4-диметиламино-пиридин	71,12	71	+ 2
	71,17		
	73,01		

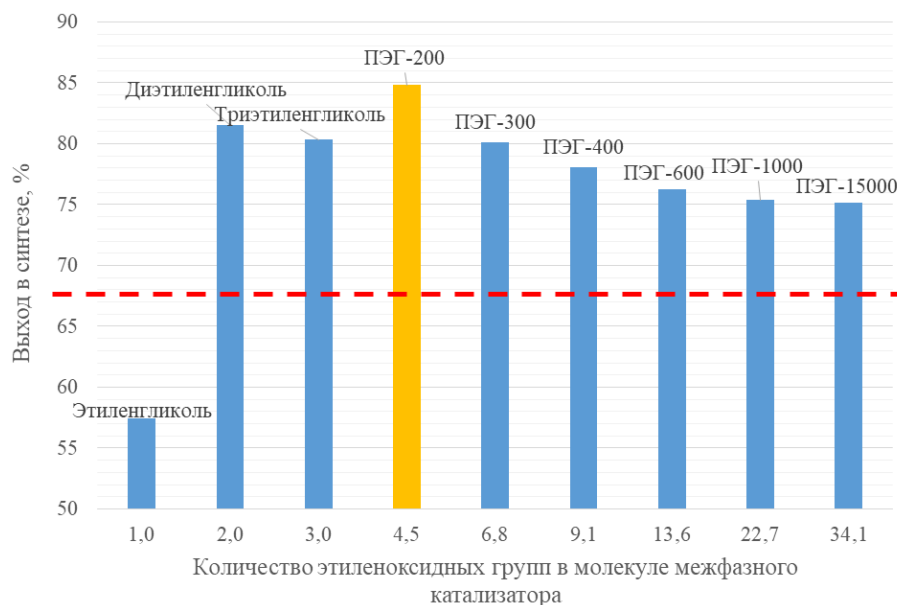


Рис. 1. Влияние строения полиэтиленгликоля на выход в синтезе БКК
(красный пунктир – выход в синтезе без использования межфазного катализатора)

Для выяснения механизма действия межфазного катализатора в реакции синтеза БКК проведено исследование фазового состояния реакционной массы при разных концентрациях ПЭГ-200. При смешении бутанола, воды, гидроксида калия и ПЭГ-200 образуется двухфазная система:

- органическая фаза представляет собой бутанол с незначительным количеством растворенных воды и КОН;
- водная фаза представляет собой водный раствор гидроксида калия с незначительным количеством растворенного бутанола.

ПЭГ-200 преимущественно находится в органической фазе. Сероуглерод полностью растворяется в органической фазе, поэтому в ней и проходит реакция ксантогенирования. Анализ состава органической и водной фазы показывает, что каталитическое действие ПЭГ-200 заключается в двух аспектах:

- повышение коэффициента распределения КОН между органической и водной фазой (рис. 2);
- повышение мольного отношения $\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$ в органической фазе (рис. 3).

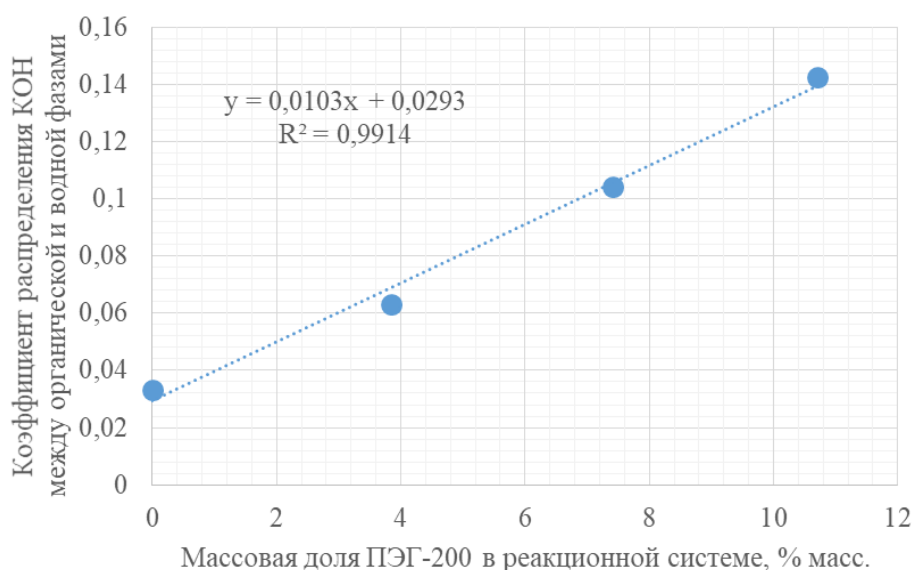


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения щелочи между органической и водной фазой при разных концентрациях ПЭГ-200

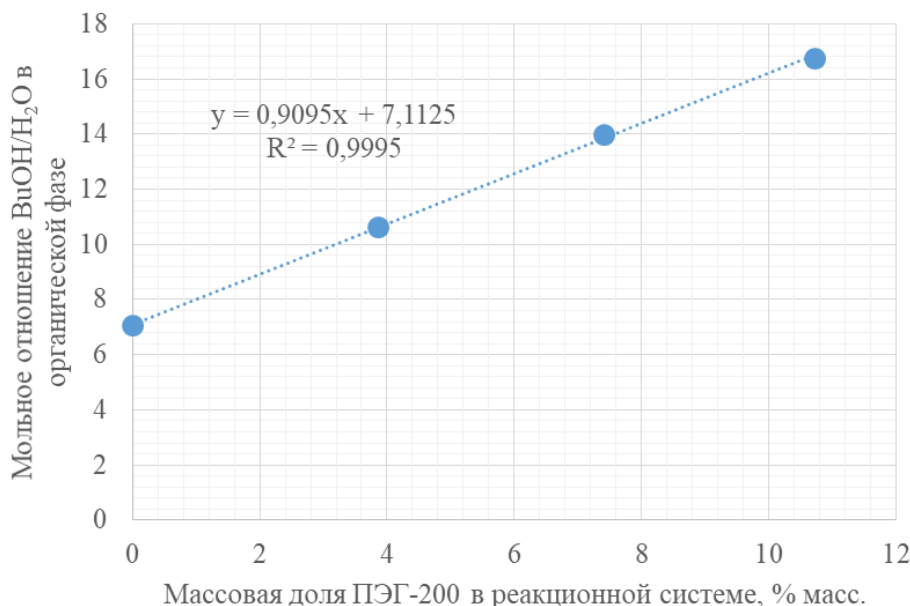
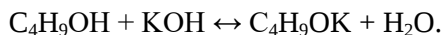


Рис. 3. Зависимость мольного отношения $\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$ в органической фазе при разных концентрациях ПЭГ-200

Увеличение концентрации одного из реагентов в реакционной фазе (в нашем случае – гидроксида калия в органической фазе) – основополагающее явление, лежащее в основе межфазного катализа [15].

Повышение мольного отношения $\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$ способствует сдвигу равновесия в одной из стадий процесса – реакции образования бутилата калия [16]:



Это также приводит к ускорению реакции.

Заключение

Таким образом, использование ПЭГ-200 открывает новые перспективы и возможности для интенсификации процесса получения бутилового ксантогената калия. Дальнейшие исследования синтеза ксантогенатов в присутствии ПЭГ-200 могут стать основой для разработки нового более высокоэффективного технологического процесса производства БКК и других ксантогенатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sangheetha, S. Copper-catalyzed domino synthesis of 2-arylthiochromanones through concomitant C–S bond formations using xanthate as sulfur source / S. Sangheetha, P. Muthupandi, G. Sekar // *Organic Letters*. – 2015. - № 17 (24). – P. 6006-6009. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02977.
2. Khan, M. Y. Dual roles of a xanthate as a radical source and chain transfer agent in the photoinitiated RAFT polymerization of vinyl acetate / M. Y. Khan, M.-S. Kho, Y.-J. Kwark // *Macromolecules*. – 2014. - № 47 (6). – P. 1929-1934. DOI: 10.1021/ma5002244.

3. What is the true structure of D609, a widely used lipid related enzyme inhibitor? / M. Kato // *Organic Letters*. – 2016. - № 18 (4). – P. 768-771. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00025.

4. Sashuk, V. Thiolate-protected nanoparticles via organic xanthates: mechanism and implications / V. Sashuk // *ACS Nano*. – 2012. - № 6 (12). – P. 10855-10861. DOI: 10.1021/nn304229r.

5. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения : учебник для вузов / А. А. Абрамов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, издательство «Горная книга», «Мир горной книги», 2008. – 710 с.

6. Постоянный технологический регламент производства ксантогенатов калия на АО «Волжский Оргсинтез» в цехе № 3. – Введен 16.12.2016. – Волжский : 2016. – 408 с.

7. Кинетика реакции ксантогенирования алифатических спиртов в водно-щелочной среде / А. И. Вальдман [и др.] // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1986. – Т. 29, вып. № 7. – С. 34–38.

8. Yadav, G. D. Intensification and selectivities in complex multiphase reactions: Insight into the selectivity of liquid-liquid phase-transfer-catalyzed O-alkylation of p-methoxyphenol with allyl bromide / G. D. Yadav, P. M. Bisht // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. - № 44 (5). – P. 1273-1283. DOI: 10.1021/ie049710r.

9. Kinetic study of the phase-transfer catalytic epoxidation of 1,4-bis-(allyloxy)butane / E. Kaczmarczyk [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. - № 36 (1). – P. 191-197. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.023.

10. Naik, S. D. Phase transfer catalysis: chemistry and engineering / S. D. Naik, L. K. Doraiswamy // *AIChE Journal*. – 1998. - № 44 (3). – P. 612-646. DOI: 10.1002/aic.690440312.

11. Wang, M.-L. Effect of the Organic Solvents on the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Reaction of Benzoyl Chloride and Acetate Ion in a Two-Phase Medium / M.-L. Wang, C.-C. Ou // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1994. - № 33 (9). – P. 2034-2039. DOI: 10.1021/ie00033a003.

12. Пат. № 112142633 Китай, МПК С 07 С 329/14, В 01 J 31/02. Method for synthesizing isoamyl xanthate by using phase transfer catalyst / У Яни, Сун Цзян, Сунь Шэнци,

У Цинвэй, Ли Хайян, Фэн Вэйго, Цзинь Чжилун, Рен Бо ; патентообладатель Shaanxi Huaguang Industry Co. LTD. – Заявл. 28.09.2020 ; опубл. 29.12.2020.

13. Пат. № 113264858 Китай, МПК С 07 С 329/14. Method for synthesizing sodium isobutyl xanthate by using phase transfer catalyst / Ма Чжицзюнь, Чэн Лян, Вэн Синьюань, Ду Тинхуэй ; патентообладатель Liaoning Technical University. – Заявл. 31.05.2021 ; опубл. 17.08.2021.

14. Study on phase transfer catalyst used in the synthesis of sodium isobutyl xanthate / Z. Ma [et al.] // Minerals. – 2021. - № 11. – P. 850-861. DOI: 10.3390/min11080850.

15. Yang, H.-M. Interfacial mechanism and kinetics of phase transfer catalysis / H.-M. Yang, H.-S. Wu // Catalysis Reviews. – 2003. - № 45 (3-4). – P. 463-540. DOI: 10.1081/CR-120025540.

16. Оптимизация процесса получения бутилксантогената калия / П. А. Гуревич [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, вып. № 4. – С. 172–174.

REFERENCES

1. Sangheetha, S. Copper-catalyzed domino synthesis of 2-arylthiochromanones through concomitant C–S bond formations using xanthate as sulfur source / S. Sangheetha, P. Muthupandi, G. Sekar // Organic Letters. – 2015. - № 17 (24). – P. 6006-6009. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02977.

2. Khan, M. Y. Dual roles of a xanthate as a radical source and chain transfer agent in the photoinitiated RAFT polymerization of vinyl acetate / M. Y. Khan, M.-S. Kho, Y.-J. Kwark // Macromolecules. – 2014. - № 47 (6). – P. 1929-1934. DOI: 10.1021/ma5002244.

3. What is the true structure of D609, a widely used lipid related enzyme inhibitor? / M. Kato // Organic Letters. – 2016. - № 18 (4). – P. 768-771. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00025.

4. Sashuk, V. Thiolate-protected nanoparticles via organic xanthates: mechanism and implications / V. Sashuk // ACS Nano. – 2012. - № 6 (12). – P. 10855-10861. DOI: 10.1021/nn304229r.

5. Abramov, A. A. Flotation methods of enrichment : textbook for universities / A. A. Abramov. – 3rd ed., revised and supplemented - M.: Publishing House of the Moscow State Mining University, publishing house "Gornaya kniga", "Mir gornoy knigy", 2008. – 710 p.

6. Permanent technological regulations for the production of potassium xanthogenates at Volzhsky Orgsintez in shop No. 3. – Introduced on 12/16/2016. – Volzhsky : 2016. – 408 p.

7. Kinetics of the reaction of xanthogenation of aliphatic alcohols in an aqueous-alkaline medium / A. I. Waldman [et al.] // Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology. – 1986. – Vol. 29, issue No. 7. – pp. 34-38.

8. Yadav, G. D. Intensification and selectivities in complex multiphase reactions: Insight into the selectivity of liquid-liquid phase-transfer-catalyzed O-alkylation of p-methoxyphenol with allyl bromide / G. D. Yadav, P. M. Bisht // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. - № 44 (5). – P. 1273-1283. DOI: 10.1021/ie049710r.

9. Kinetic study of the phase-transfer catalytic epoxidation of 1,4-bis-(allyloxy)butane / E. Kaczmarczyk [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. - № 36 (1). – P. 191-197. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.023.

10. Naik, S. D. Phase transfer catalysis: chemistry and engineering / S. D. Naik, L. K. Doraiswamy // AIChE Journal. – 1998. - № 44 (3). – P. 612-646. DOI: 10.1002/aic.690440312.

11. Wang, M.-L. Effect of the Organic Solvents on the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Reaction of Benzoyl Chloride and Acetate Ion in a Two-Phase Medium / M.-L. Wang, C.-C. Ou // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. - № 33 (9). – P. 2034-2039. DOI: 10.1021/ie00033a003.

12. The patent. No. 112142633 China, IPC From 07 to 329/14, from 01 to 31/02. Method of synthesis of isoamyl xanthogenate using a phase transition catalyst / Wu Yani, Song Jiang, Shengqi Sun, Wu Qingwei, Li Haiyang, Weigo Feng, Jin Zhilong, Ren Bo ; patent holder Shaanxi Huaguang Industry Co. LTD. – Announced 09/28/2020 ; published 12/29/2020.

13. Pat. No. 113264858 China, IPC From 07 To 329/14. Method for synthesizing sodium isobutyl xanthate by using phase transfer catalyst / Ma Zhi jun, Cheng Liang, Weng Xinyuan, Du Ting hui; patent holder of Liaoning Technical University. – Declared on 05/31/2021 ; published on 08/17/2021.

14. Study on phase transfer catalyst used in the synthesis of sodium isobutyl xanthate / Z. Ma [et al.] // Minerals. – 2021. - № 11. – P. 850-861. DOI: 10.3390/min11080850.

15. Yang, H.-M. Interfacial mechanism and kinetics of phase transfer catalysis / H.-M. Yang, H.-S. Wu // Catalysis Reviews. – 2003. - № 45 (3-4). – P. 463-540. DOI: 10.1081/CR-120025540.

16. Optimization of the process of obtaining potassium butylxanthogenate / P. A. Gurevich [et al.] // Bulletin of the Technological University. – 2015. – Vol. 18, issue No. 4. – pp. 172-174.

A. S. Dolgachev, I. S. Martekhova, E. V. Shishkin

ON THE EFFECTIVENESS OF INTERPHASE CATALYSIS IN THE SYNTHESIS OF POTASSIUM BUTYL XANTHOGENATE

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of the nature of the phase-transfer catalyst on the synthesis of potassium butyl xanthate during the xanthogenation of butanol in a two-phase aqueous-organic medium was studied. A phase-transfer catalyst was selected, with the use of which the process proceeds with a higher yield of the target product.

Keywords: xanthogenates, potassium butyl xanthogenate, interphase catalysis, polyethylene glycols