

## Показники окиснення циклогексану за різних співвідношень [НК : ЦЕЕ]

Каталізатор	K, %	S(ГПЦГ*), %	S(AK*), %	S(ДЦА*), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	S <sub>цп</sub> , %	S(ЦОЛ) S(ЦОН)
НК	4,6	5,11	15,80	22,08	36,91	17,32	73,30	2,13
[НК:ЦЕЕ]=[1:1]	5,3	6,81	18,81	7,53	41,55	25,29	76,17	1,64
[НК:ЦЕЕ]=[1:1,5]	2,8	11,19	10,60	38,16	18,72	21,33	63,96	0,88
[НК:ЦЕЕ]=[1:3]	3,6	9,42	16,62	31,42	22,30	20,23	62,43	1,10
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/2]	3,4	9,56	21,12	19,01	27,42	22,89	66,20	1,20
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/4]	3,6	7,63	11,9	45,30	18,79	16,38	57,90	1,15

**Висновки.** В результаті досліджень встановлено, що залежно від природи органічного модифікатора можна регулювати склад продуктів окиснення та співвідношення між ними, а саме: селективність за кислотами та співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Досліджено вплив зміни концентрації добавки в каталітичній системі на параметри процесу окиснення циклогексану на прикладі 2-біс-ціанетилового етеру, та встановлено оптимальні умови його використання: співвідношення [НК : ЦЕЕ] = [1 : 1] при концентрації нафтенату кобальту  $C_{нк}=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Одержані експериментальні дані дозволили зробити черговий поступ в напрямку пошуку та створення ефективної каталітичної системи, яка дозволяла б прогнозувати кількісний та якісний склад продуктів окиснення циклогексану.

1. Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С. Каталітичне окиснення циклогексану в присутності азотовмісних модифікаторів // Збірка тез доп. I Міжнар. конф. молодих вчених "Хімія та хімічні технології 2010". – Львів, 2010. – 74 с. 2. Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С. Дослідження нових органічних сокаталізаторів для процесу окиснення циклогексану // Збірка тез доп. Четвертої всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення”. Кінетика та каталіз. – Донецьк, 2010. – С. 101.

УДК 66.094.942 : 66.095.134

М.І. Солод, С.Р. Мельник

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## АЛКОГОЛІЗ ДИБУТИЛАДИПНАТУ ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ НА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Солод М.І., Мельник С.Р., 2011

Досліджені закономірності алкоголізу дибутіладипінату циклогексанолом на гетерогенних каталізаторах. Встановлено оптимальний гетерогенний каталізатор алкоголізу. Для оптимального каталізатора досліджено вплив його концентрації та зміни співвідношення реагентів на вихід асиметричного дієстеру (бутилциклогексиладипінату).

**Ключові слова:** алкоголіз дибутіладипінату, гетерогенні каталізатори.

The rules of the trans-esterification of dibutyl adipate with cyclohexanol at heterogenous catalysts have been investigated. The optimal heterogenous catalyst have been determined. The influence of optimal catalyst's concentration and thus of various molar ratios of reagents on yield of asymmetric diester (buthylcyclohexyl adipate) has been studied.

**Key words:** alkogoliz of dibutiladipinatu, heterogeneous catalysts.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Беручи до уваги світову тенденцію до зростання попиту на вироби з еластичних пластмас на 10–15 %, актуальним

питанням хімічних технологій органічних речовин є синтез сполук, що можуть бути використані як недорогі, безпечні для здоров'я людини та ефективні пластифікатори для ПВХ чи інших полімерів. Останнім часом замість шкідливого для здоров'я діоктилфталату все ширше застосовують дієстри нижчих дикарбонових кислот, зокрема адипінати. Симетричні дієстри нижчих аліфатичних спиртів мають такі недоліками, як висока леткість, а дієстри вищих спиртів мають високі температури застигання. Ці недоліки можна усунути шляхом синтезу асиметричних дієстерів адипінової кислоти або ж сумішей дієстерів з низьким вмістом симетричних дієстерів. Одним з варіантів одержання таких сполук є алкоголіз симетричного дієстеру нижчого спирту вищим спиртом. Оскільки однією з важливих вимог до пластифікаторів є їх невисока вартість, то найбільш технологічно вигідно здійснювати алкоголіз на гетерогенних катализаторах із можливістю їх повторного використання. Проблематика підбору ефективного гетерогенного катализатора для алкоголізу дибутиладипату циклогексанолом стала основою роботи.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Останнім часом сполуки таких металів, як Станум, Купрум, Цинк, Плюмбум, Кобальт, Нікель, Алюміній тощо часто застосовують як катализатори реакції алкоголізу, як у формі гомогенних металокомплексів чи солей [1, 2], так і у формі гетерогенних катализаторів [4, 5]. Більшість досліджень сфокусовані на застосуванні цих сполук, а також різних видів йонообмінних смол [3] у процесах одержання біодизелю. Комплексні металічні катализатори є дорогими та не дуже доступними. Відомості є про гетерогенні катализатори процесу одержання асиметричних дієстерів дикарбонових кислот методом алкоголізу в літературі зустрічаються дуже рідко.

**Метою** роботи було дослідження процесу алкоголізу дибутиладипінату циклогексанолом за умов гетерогенного каталізу та вибір оптимального гетерогенного катализатора для цього процесу.

**Експериментальна частина і обговорення результатів.** Реакцію алкоголізу дослідили при температурах  $(150 \pm 5)$  °C і  $(165 \pm 5)$  °C за умови однакового мольного співвідношення реагентів циклогексанол (ЦОЛ) : дибутиладипінат (дБА) – 1,5:1.

Встановлено, що при температурі  $(150 \pm 5)$  °C швидкість реакції алкоголізу і вихід бутилциклогексиладипінату (БЦГА) є дуже низькими. Тому усі наступні досліди, відображені у цій роботі, здійснювали при однаковій інтенсивності нагрівання реакційної суміші, що відповідала температурі  $(165 \pm 5)$  °C. Ця температура забезпечила значно більші виходи асиметричного дієстеру і водночас була ще достатньо низькою, щоб не допустити термічну деструкцію катіоніту-носія та посилену дегідратацію ЦОЛу. Алкоголіз дБА здійснювали протягом 300 хв у термостатованому реакторі, оснащеному мішалкою і пасткою Діна-Старка зі зворотним холодильником. Спирти та вода, присутня у реагентах, а також виділена внаслідок побічної реакції дегідратації ЦОЛу, відганялись із реакційної суміші у пастку Діна-Старка. Як катализатори у кількості 33 г/дм<sup>3</sup> реакційної суміші використали активовану сульфатною кислотою бентонітову глину, клиноптилоліт, палигорськіт, цеоліт Са-А, цеоліт Са-А із нанесеним методом іонного обміну  $\text{Co}^{2+}$ , сульфокатіоніт КУ-2-8 та  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , нанесені методом іонного обміну із насичених розчинів відповідних солей на катіоніт КУ-2-8. Для гетерогенного катализатора, що показав найбільшу активність, дослідили вплив збільшення концентрації катализатора до 66 г/дм<sup>3</sup> та збільшення мольного надлишку ЦОЛу до 2,5:1 на вихід БЦГА. За допомогою газорідинної хроматографії визначили вміст спиртів та естерів у реакційній суміші та спиртів у органічному шарі в пастці; розраховували виходи БЦГА і дициклогексиладипінату (ДЦГА) за дБА.

Катализатори алюмосилікатної природи виявились малоефективними під час алкоголізу дибутиладипінату ЦОЛом. Важливо відзначити, що присутність великої кількості кислотних активних центрів в активованій сульфатною кислотою бентонітовій глині складу  $(\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_{2 \times n}\text{H}_2\text{O})$  сприяє дегідратації ЦОЛу, внаслідок чого вихід БЦГА є дуже низьким. На палигорськіті  $(\text{Mg}_5\text{H}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{H}_2\text{O})_6 \times 2(\text{H}_2\text{O}))$ , домішки  $\text{Fe}^{n+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , клиноптилоліті  $(\text{Na,Ca,K})_{2-3}\text{A}_{13}(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \times 12\text{H}_2\text{O}$  і цеолітах  $(\text{Ca,CoAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O})$  виходи асиметричного дієстеру є дещо вищими, оскільки ці катализа-

тори містять дуже мало сильних кислотних центрів, а присутні йони металів відіграють роль кислот Льюїса, що каталізують реакцію алкоголізу (рис. 1).

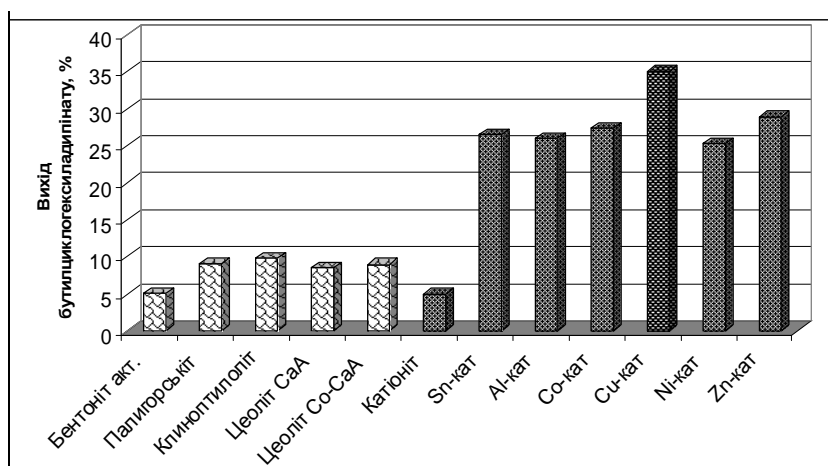


Рис. 1. Вплив природи каталізатора на вихід асиметричного дієстеру. Температура  $165^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{кат}}=33 \text{ г/дм}^3$ , мольне співвідношення ЦОЛ:ДБА = 1,5:1, час реакції 300 хв

Йони металів, нанесені на іонообмінну смолу, показали набагато вищу активність, ніж чистий сульфокатіоніт КУ-2-8 та алюмосилікатні каталізатори, внаслідок чого виходи асиметричного дієстеру є набагато вищими (рис. 1). Найкращим каталізатором алкоголізу 3-поміж метал-катіонітів виявився  $\text{Cu}^{2+}$ -катіоніт. Також важливо, що активність цього каталізатора при повторному застосуванні не зменшувалася, а вихід БЦГА за ДБА перевищував 35 %.

Збільшення концентрації  $\text{Cu}^{2+}$ -катіоніту до  $66 \text{ г/дм}^3$  при співвідношенні реагентів 1,5: 1 призводило до зменшення виходу асиметричного дієстеру до 16,7 %. Збільшення надлишку ЦОЛу до (2–2,5):1 при концентрації каталізатора  $33 \text{ г/дм}^3$  також призводило до зменшення виходу БЦГА до 29–31 %. Найімовірніше, що це пов'язано із посиленням побічної реакції дегідратації циклогексанолу. Припущення про зростаючу роль дегідратації внаслідок збільшення концентрації ЦОЛу та двофункційності мідних активних центрів підтверджується при порівнянні матеріальних балансів алкоголізу за спиртами та естерами. Помітно, що при більших надлишках спирту і вищих концентраціях каталізатора зменшується вміст ЦОЛу в органічному шарі пастки Діна-Старка та у реакційній суміші, одночасно збільшується кількість водного шару, а вміст асиметричного дієстеру та дициклогексиладипінату зменшується порівняно з балансом дослідів з меншими концентрацією та надлишком.

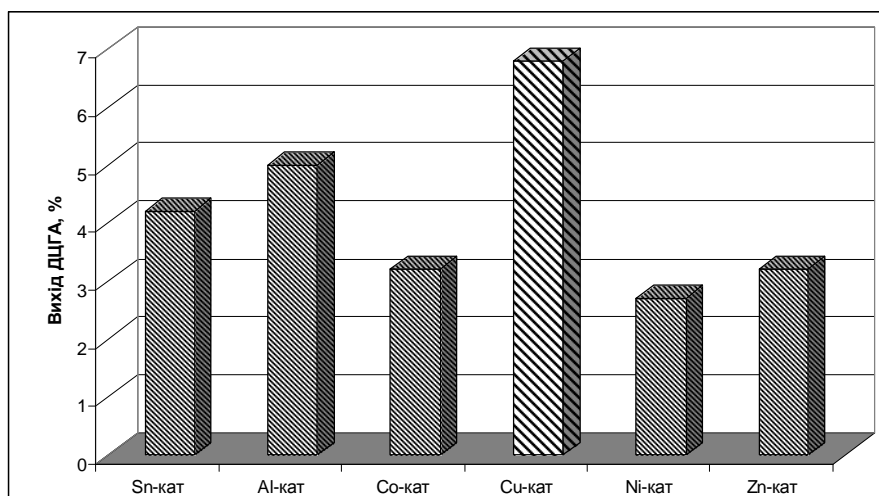


Рис. 2. Вплив природи каталізатора на вихід дициклогексиладипінату. Температура  $165^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{кат}}=33 \text{ г/дм}^3$ , мольне співвідношення ЦОЛ: ДБА = 1,5:1, час реакції 300 хв

Специфічним також був вплив каталізаторів на вихід продукту повного заміщення – дициклогексиладипінату (ДЦГА). При застосуванні алюмосилікатних каталізаторів та чистого сульфокатіоніту КУ-2-8 ДЦГА практично не утворювався, тоді як у присутності метал-катіонітів вихід повного дієстеру становив 2,7–6,8 % (рис. 2). Найбільший вихід ДЦГА спостерігався, як і у випадку БЦГА, при каталізі  $\text{Cu}^{2+}$ -катіонітом.

**Висновки.** Отже, найкращим серед синтезованих гетерогенних каталізаторів виявився  $\text{Cu}^{2+}$ , закріплений на сульфокатіоніті КУ-2-8. При концентрації 33 г/дм<sup>3</sup>, температурі 165°C, часі реакції 300 хв і за надлишку ЦОЛ: ДБА = 1,5:1 на цьому каталізаторі досягається вихід БЦГА 35,1 %. Збільшення концентрації каталізатора чи надлишку ЦОЛу є недоцільним, оскільки призводить до зменшення виходу асиметричного дієстеру. Виходи БЦГА при каталізі алкоголізу ДБА метал-катіонітами є меншими порівняно із виходами БЦГА при сумісній естерифікації, однак ці гетерогенні каталізатори можуть бути використані повторно, а технологічні стадії одержання сумішей чи асиметричних дієстерів не містять операцій нейтралізації чи промивки тощо. Алкоголізом можна одержати суміші естерів, в яких присутні ДБА та БЦГА, а вміст ДЦГА є дуже низьким. Крім того, одержані закономірності для метал-катіонітів можуть бути використані для здійснення алкоголізу інших дієстерів.

1. Гурьянова О.П. Разработка методов получения сложных эфиров диоксановых спиртов из отходов производства изопрена: Дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 2006. 2. Frederique R. Abreu, Daniella G. Lima, Elias. H. Hamú, Carlos Wolf, Paulo A.Z. Suarez. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 209 (2004) 29–33. 3. Пат. WO/2006/133437 США, МПК C11C 3/00 (2006.01), C11C 3/04 (2006.01). Systems and methods for esterification and transesterification of fats and oils/ Iyer, Satish, Ramnathan. - № PCT/US2006/022665; заявл. 09.06.2006, опубл. 14.12.2006. 4 Пат. WO/2008/013551 США, МПК C07C 2/02 (2006.01). New composite-based catalysts for biodiesel production / Lin, V. Shang-Yi; Nieweg, J.A.; Verkade, J. G.; Venkat Reddy, Chinta Reddy; Kern C. – № PCT/US2006/032482; заявл. 18.08.2006, опубл. 31.01.2008. 5. Пат. WO/2009/037226 Італія, МПК C11C 3/00 (2006.01), B01J 21/06 (2006.01), B01J 21/12 (2006.01), C10L 1/02 (2006.01). Process for the esterification and transesterification of fats / R. Psaro; M.N. Ravasio; F. Zaccheria. – № PCT/EP2008/062255; заявл. 15.09.2008, опубл. 26.03.2009.