

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ СУМІШШЮ ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ ТА 3-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛУ

© Солод М.І., Мельник С.Р., 2010

Досліджено закономірності сумісної естерифікації адипінової кислоти циклогексанолю та ізоаміловим спиртом, встановлено мольні співвідношення реагентів, за яких досягається найбільший вихід суміші естерів і максимальний вихід змішаного (асиметричного) естеру адипінової кислоти і згаданих спиртів.

The rules of the simultaneous esterification of adipic acid with cyclohexanol and isoamyl alcohol have been investigated, the molar ratios of reagents, which provide the highest yield of esters mixture and the highest yield of mixed (asymmetric) diester of adipic acid and the said alcohols have been determined.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Актуальною проблемою технології органічних речовин є одержання нетоксичних ефективних пластифікаторів та мастильних матеріалів, синтезованих з порівняно дешевих реагентів, насамперед побічних продуктів і відходів багатьох виробництв. Саме такими речовинами є діестери аліфатичних і аліциклічних спиртів і адипінової кислоти та нижчих дикарбонових кислот [1]. Однак діестери на основі індивідуальних спиртів як пластифікатори мають певні недоліки. Зокрема, значними є леткість і здатність випотівати з пластикату діестерів нижчих аліфатичних спиртів, а діестери вищих спиртів (зокрема, циклогексанолю) мають високі температури застигання, що погіршує їхні експлуатаційні властивості. Ці спільні недоліки можна усунути одержанням змішаних естерів адипінової кислоти або суміші естерів різної будови.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Синтез змішаних діестерів на основі сумішей спиртів різної будови та різних дикарбонових кислот є актуальною тематикою наукових досліджень останніх десяти років. Зокрема, пропонують способи одержання змішаних діестерів на основі фталевого ангідриду та спиртової фракції відходів переробки спиртів [1]; фталевої, тримелітової, адипінової кислот і спиртової фракції C₈–C₁₀ [3]; адипінової кислоти та багатокомпонентних сумішей циклоаліфатичних і аліфатичних спиртів C₅–C₆, отриманих за реакцією Фішера-Тропша [4]. Відомий спосіб одержання діестерів з похідних циклогексанолю і адипінової кислоти (сипалінів) [1], однак про спрямований синтез змішаного естеру адипінової кислоти з циклогексанолю та спирту іншої будови не йдеться.

Мета роботи – дослідити закономірності каталізованої п-толуолсульфоокислотою (п-ТСК) естерифікації адипінової кислоти (АК) одночасно двома спиртами: циклогексанолю (ЦОЛ) та 3-метил-1-бутанолю (і-АС), зокрема встановити вплив співвідношення реагентів на швидкість реакції, склад її продуктів та якість виділеної з реакційної маси суміші діестерів.

Експериментальна частина і обговорення результатів. Реакцію естерифікації дослідили за умови однакового завантаження АК і різного мольного співвідношення реагентів АК : і-АС : ЦОЛ – 1:1,65:1; 1:1,35:1; 1:1,3:1,2 та 1:1,4:1,4, концентрації п-ТСК – 0,012 моль/дм³ і однакової інтенсивності нагрівання реакційної суміші, що відповідала температурі теплоносія – 150±5 °С. Реакцію вели у термостатованому реакторі, оснащеному мішалкою і пасткою Діна-Старка зі зворотним холодильником. Воду відганяли з реакційної суміші як азеотроп зі спиртами. За її накопиченням у пастці Діна-Старка оцінювали швидкість перебігу реакції. Визначили функціо-

нальні (кислотне, естерне) числа та оптичну густину продуктів реакції, за якими розраховували конверсію карбоксильних груп і оцінили частку перебігу побічних реакцій відповідно. За допомогою газорідинної хроматографії визначили вміст естерів у реакційній суміші та кінцевому продукті і розраховували виходи дієстерів за АК. Кислі естери і непрореаговану АК у реакційній суміші нейтралізували розчином лугу, а непрореаговані спирти відганяли з гострою водяною парою. Оскільки придатність синтезованих індивідуальних дієстерів для пластифікації полімерів є загальновідомою [1], то додатково визначали леткість сумішей естерів за методикою [5].

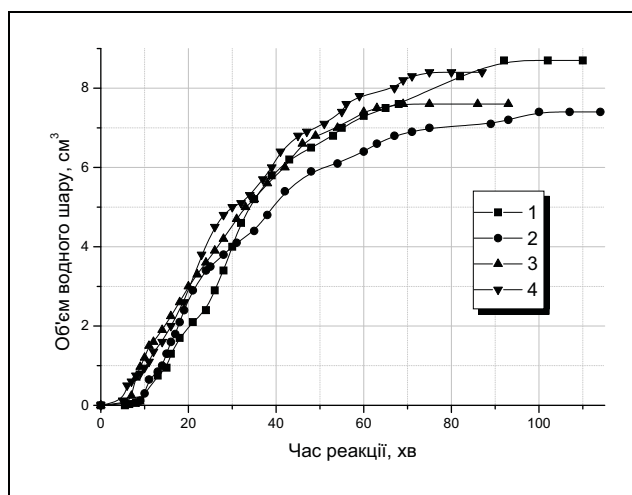


Рис. 1. Вплив мольного співвідношення АК:i-АС:ЦОЛ на динаміку накопичення води у пастці Діна-Старка: 1 – 1:1,65:1; 2 – 1:1,35:1; 3 – 1:1,3:1,2; 4 – 1:1,4:1,4. $C_{n-тск} = 0,012$ моль/дм³

Розглядаючи динаміку накопичення водного шару в пастці Діна-Старка (рис. 1), не важко помітити значне пришвидшення виділення води і відповідно швидше завершення реакції за збільшення надлишку ЦОЛу. Водночас спостерігаються зменшення кислотного числа ефіризату і кінцевої конверсії карбоксильних груп та збільшення виходу кислих естерів і кількості непрореагованої АК (таблиця). Варто також відзначити, що за 100 хв реакції кислотне число становить не більше 23,5–28,4 мг КОН/г та у подальшому не змінюється. Встановлено також, що у системах із більшим надлишком циклогексанолу (криві 3 та 4) реакція досягає рівноважного стану значно швидше, ніж за умови меншого його надлишку. Для досягнення конверсії карбоксильних груп понад 91,4 % очевидно потрібно підвищувати температуру або ж забезпечити краще відведення води з реакційної суміші.

Очевидно, що значний надлишок до АК над стехіометричним як i-АС, так і ЦОЛу, зумовлює збільшення оптичної густини продуктів реакції, що вказує на збільшення утворення побічних продуктів і можливе погіршення якості цільового продукту (таблиця).

Вплив мольного співвідношення реагентів на показники продуктів реакції

Показники	Мольне співвідношення АК: i-АС: ЦОЛ			
	1 : 1,65 : 1	1 : 1,35 : 1	1 : 1,3 : 1,2	1 : 1,4 : 1,4
Час реакції, хв	100	100	75	75
Оптична густина (кювета 10 мм, 440 нм)	0,050	0,030	0,015	0,035
КЧ, мг КОН/г	23,5	28,4	26,8	30,5
Конверсія карбоксильних груп АК, %	91,4	90,0	89,9	87,6
ЕЧ, мг КОН/г	262	290	250	216
Склад продуктів реакції, мас. %, зокрема:				
– діізоаміциклогексиладипінат (іАЦГА)	40,3	39,3	34,8	24,4

– дициклогексиладипінат (дЦГА)	11,7	16,5	15,2	20,9
– дізоаміладипінат (діАА)	19,6	14,9	17,2	16,6
– кислі естери і АК	9,3	11,3	10,6	12,1
– циклогексанол	14,4	14,1	18,2	22,1
– ізоаміловий спирт	4,7	3,9	4,0	3,9
Леткість суміші очищених дієстерів, мас. %	0,57	0,35	0,18	0,22

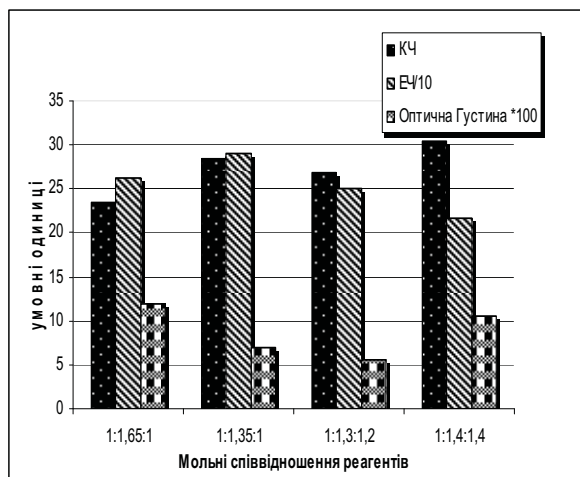


Рис. 2. Залежність якісних показників продуктів реакції від мольного співвідношення реагентів (АК:і-АС:ЦОЛ): КЧ і ЕЧ – кислотне і естерне числа, мг КОН/г

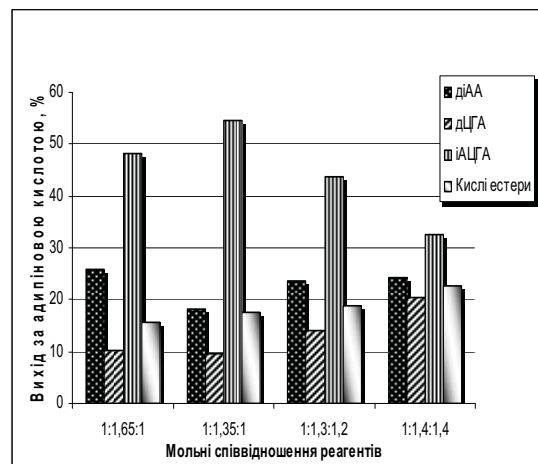


Рис. 3. Залежність виходів продуктів реакції за адипіною кислотою від мольного співвідношення реагентів (АК:і-АС:ЦОЛ)

Із таблиці і рис. 2–3 бачимо, що за переходу від надлишку ЦОЛу до надлишку і-АС у реакційній суміші збільшується вміст дізоаміладипінату і змішаного (асиметричного) дієстеру – дізоамілциклогексиладипінату. За умов однакового початкового завантаження адипінової кислоти найбільше естерне число спостерігається за співвідношення реагентів ЦОЛ:і-АС:АК – 1:1,35:1, отже, це співвідношення є оптимальним для максимального виходу суміші естерів. Виявилось також, що при ньому також досягається найбільший вихід асиметричного дієстеру.

Висновки. Результати цього дослідження можуть стати основою для направленої синтезу суміші дієстерів із специфічними властивостями. Так, введення у молекулу змішаного естеру циклоаліфатичної групи дають змогу покращити його в'язкісні характеристики, світлостійкість, сумісність із похідними целюлози та каучуком і деякі інші показники, а одержання саме суміші симетричних та асиметричних дієстерів усуне недоліки, що виявляються під час застосування індивідуальних сполук, наприклад, покращить їх розчинну здатність та морозостійкість [1, 2]. Внаслідок проведених досліджень виявлено, що за сумісної естерифікації адипінової кислоти сумішшю двох спиртів завжди отримуються суміші естерів, у яких частка асиметричного естеру становить, зазвичай, не більше 40 %. З точки зору максимального виходу суміші естерів різної будови і максимального виходу дізоамілциклогексиладипінату за адипіною кислотою оптимальним є мольне співвідношення реагентів АК: і-АС: ЦОЛ = 1:1,35:1. За визначеною леткістю сумішей естерів бачимо (таблиця), що суміші, одержані за мольних співвідношень реагентів 1:1,3:1,2 і 1:1,4:1,4, характеризуються вмістом летких компонентів аналогічним і меншим, ніж у зразках промислових пластифікаторів [5], а отже, за умови відповідності іншим вимогам до пластифікаторів ці суміші естерів можуть бути рекомендовані до застосування як пластифікатори.

1. Тинус К. Пластифікаторы / Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1964. – 916 с. 2. Шутлин Ю.Ф., Данковцев В.А., Гребенникова О.И., Шрайнер М.В. Новый сложноэфирный пластифи-

катор на основе продуктов переработки спиртов // *Каучук и резина*. – 2005. – №4. – С. 25–26. 3. Патент WO 012989-2006 США, МПК C07C31/125, C07C305/06, C07C43/11, C07C69/80, C08K5/12, C11D1/14, C11D1/72. Mixture of C₈-C₁₀ alcohols and derived plasticizers and surfactants / Caers R.F., Godwin A.D., Kelchtermans M., Muls J.-J.G. – № PCT/EP2005/007725; заявл. 14.07.2005, опубл. 09.02.2006. 4. Патент WO 005623-1994 США, МПК C07C69/80, C08K5/12. Esters / Godwin A.D. – № PCT/EP1993/0023964; Заявл. 03.09.1993, Опубл. 17.03.1994. 5. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия. – Взамен ГОСТ 8728-77; Введ. 27.10.88. – М.: Изд-во стандартов, 1990.

УДК 678.747

Р.О. Субтельний, Ю.А. Курташ, Б.О Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ N-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛЕН-N,N-ДИМЕТИЛАМІНУ

© Субтельний Р.О., Курташ Ю.А., Дзіняк Б.О., 2010

Одержано коолігомери на основі вуглеводневої дисперсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено основні закономірності процесу.

Described obtaining coolygomers by dispersion coolygomerization of unsaturated hydrocarbons of fraction C₉ of liquid products of pyrolysis. The basic laws of the process have been studied.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Під час виробництва етилену (пропілену) піролізом вуглеводневої сировини (дизельне паливо або бензин) на етиленових установках, крім цільових газоподібних продуктів (етилен, пропілен) утворюється значна кількість (25...30 %мас.) рідких побічних продуктів (РПП) – вуглеводневих фракцій C₅, C₈₋₉, C₉, кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності виробництва [1].

Одним із методів їх використання є одержання на основі вуглеводневих фракцій коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС). Відомі методи одержання таких коолігомерів іонним (каталітична коолігомеризація) та вільнорадикальним (ініційована та термічна коолігомеризація) механізмом. Одержані при цьому продукти використовуються як компоненти ґрунтувальних та лакофарбових матеріалів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На території України (ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Ів.-Франківська обл.) НПС виготовляють радикальною олігомеризацією вуглеводневих фракцій C₈₋₉ (або C₉), яка дає змогу одержувати світлу смолу без утворення відходів виробництва [1]. Важливим є вибір високоефективної ініціюючої системи та підбір оптимальних умов проведення синтезу. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси [2], термостабільні алкілперокси [1] та кремнійорганічні перокси. Досліджується також водно-дисперсійна полімеризація фракції C₉ за участю емульгаторів – поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів [3].

Мета роботи – розробити технологію виробництва коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C₅ та фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива дисперсійною (суспензійною) коолігомеризацією.