

про правильність припущень щодо ефективності застосування внутрішньокмлексних сполук у процесі рідиннофазного окиснення ЦГ.

Висновки. Отже, вплив індивідуальних сполук, що володіють властивостями внутрішніх комплексів як каталізаторів рідиннофазного окиснення циклогексану корелює з результатами досліджень складних каталітичних розчинів на основі нафтенату кобальту. Поліхелати кобальту дозволяють підвищити конверсію вихідної сировини до 5,5% із одночасним збільшенням показника селективності за цільовими продуктами до 92%; проте ці результати ще далекі від ідеальних.

Одержані експериментальні дані дали змогу зробити черговий крок у напрямку пошуку та створення ефективної каталітичної системи для прогнозування кількісного та якісного складу продуктів окиснення циклогексану. Надалі ґрунтовнішими дослідженнями однокомпонентних каталізаторів та складних каталітичних систем можна розширити існуючі уявлення про вплив будови органічних сполук на окиснення циклогексану.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Іващук О.С. Рідиннофазне окиснення циклогексану органічними добавками. Модифікація каталізаторів // "Хімічна промисловість України". – 2007. – №2. – С.11–15. 2. Ivashchuk O.S., Reutsky V.V. Research of action mechanism of catalytic solutions in the oxidization process of cyclohexane // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.2. – Number 2. – Lviv. – 2008. – P.85–90. 3. Іващук О.С., Мудрий С.О., Мельник Ю.Р., Реутський В.В. Окиснення циклогексану в присутності розчинів бінарних каталітичних систем // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2008. – №1. – С.63–66.

УДК 66.095.132

Н.Я. Качмар-Кос, Ю.Р. Мельник, С.Р. Мельник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ C₂–C₃

© Качмар-Кос Н.Я., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р., 2009

Досліджено технологічні аспекти процесу естерифікації адипінової кислоти етанолом та 1-пропанолом за умов азеотропної відгонки води, вивчено вплив співвідношення реагентів, природи спирту, природи і концентрації каталізатора та концентрації азеотропоутворювача на технологічні показники процесу. Встановлені деякі принципові відмінності між закономірностями перебігу процесу для вказаних спиртів.

The technological aspects of the esterification process of adipic acid with ethanol and 1-propanol under conditions of azeotropic water distillation have been thoroughly investigated; the influence of reagents ratio, alcohol nature, nature and concentration of catalyst and concentration of entrainer on technological parameters of process have been studied. Some principle differences between fundamental rules of process behaviour for said alcohols have been determined.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Наявність зайвих потужностей спиртових заводів і сировинної бази ставить задачу розширення сфери застосування спирту етилового ректифікованого та побічних продуктів його виробництва. Певним

вирішенням цієї проблеми є застосування етанолу як високооктанового компонента моторного пального [1]. Водночас одержанням дієстерів аліфатичних дикарбонових кислот на основі етанолу (технічний спирт, ефіро-альдегідна фракція) і 1-пропанолу (компонент сивушної олії) можна вирішити інше завдання – забезпечення промисловості ефективними і практично нетоксичними висококиплячими розчинниками лаків, клеїв, фарб та проміжними продуктами для органічного синтезу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Прикладом ефективного застосування діалкілових естерів нижчих аліфатичних спиртів є розроблені фірмою DuPont дієстери нижчих дикарбонових кислот (C_4-C_6) і метилового спирту (DBE), які як розчинники характеризуються незначною токсичністю, високою температурою спалаху, не є канцерогенними і не руйнують озоновий шар [2, 3].

Метою роботи було встановити оптимальні умови технологічного процесу естерифікації адипінової кислоти спиртами C_2-C_3 .

У дослідженнях використовували: адипінову кислоту (АК) – сорт вищий (ГОСТ 10558-80); спирт етиловий ректифікований (ЕС), осушений за допомогою $CuSO_4$ до вмісту вологи не більше за 0,5 об.%; інші реактиви – марки х.ч.: 1-пропанол (ПС), каталізатори – сульфатну і *n*-толуол-сульфо кислоту (*n*-ТСК). Оскільки етанол і 1-пропанол змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях, то для відділення реакційної води до реагентів додавали бензен, який утворює потрійну гетерогенну азеотропну суміш зі спиртом і водою.

Експерименти вели у реакційній установці, що складалася з колби, зворотного холодильника, магнітної мішалки і пастки Діна–Старка, за умов кипіння реакційної суміші та до завершення зміни об'єму водно-спиртового шару в пастці. У продуктах реакції визначали кислотне число (КЧ), за яким розраховували конверсію карбоксильних груп.

Вивчено вплив концентрації каталізатора, співвідношення реагентів, початкового вмісту азеотропоутворювача у реакційній суміші на технологічні показники процесу.

Встановлено, що із збільшенням надлишку 1-пропанолу з 2,1 до 2,9 за практично однакової тривалості процесу верхня температурна межа реакції знижується, зменшується кислотне число продуктів реакції і досягається практично повна конверсія карбоксильних груп (таблиця). Аналогічна закономірність спостерігається і для етанолу.

Показники естерифікації ДКК спиртами C_2-C_3

Спирт/ ДКК	Мольне співвідношення спирт:ДКК	Каталізатор	$C_{кат}$, моль/л	$C_{Аз}$, мас. %	Температура реакції, К	Тривалість реакції, хв	КЧ продуктів реакції, мг КОН/г	Конверсія карбоксильних груп, %
ПС/АК	2,9:1	<i>n</i> -ТСК	0,022	11,2	367–381	150	4,2	98,6
	2,8:1	<i>n</i> -ТСК	0,019	12,6	369–385	150	6,8	97,8
	2,5:1	<i>n</i> -ТСК	0,022	10,8	369–393	150	7,5	97,8
	2,5:1	<i>n</i> -ТСК	0,029	10,8	359–393	140	4,0	98,8
	2,5:1	<i>n</i> -ТСК	0,011	10,8	372–399	150	10,3	96,9
	2,1:1	<i>n</i> -ТСК	0,022	11,0	375–411	140	34	90,6
	2,5:1	H_2SO_4	0,023	10,8	368–394	140	3,2	99,1
	2,5:1	H_2SO_4	0,012	10,8	363–397	180	3,3	99,0
ЕС/АК	3,0:1	H_2SO_4	0,019	22,1	333–363	123	68	77,7
	3,0:1	H_2SO_4	0,103	26,0	342–353	100	42	85,5
	2,8:1	H_2SO_4	0,099	37,5	341–363	100	9,3	96,3
	2,5:1	H_2SO_4	0,100	37,5	342–370	100	14,8	94,4
	2,5:1	H_2SO_4	0,074	37,7	343–370	100	20	92,3
	2,3:1	H_2SO_4	0,107	39,8	341–368	100	44	83,1

Встановлено, що реакція естерифікації АК 1–пропанолом є чутливішою до зміни концентрації H_2SO_4 порівняно з *n*-ТСК (рис. 1). Зокрема, із збільшенням концентрації H_2SO_4 з 0,012 моль/л до 0,023 моль/л зменшується тривалість процесу на 40 хв, а аналогічна зміна концентрації *n*-ТСК практично не позначається на його перебігу (таблиця).

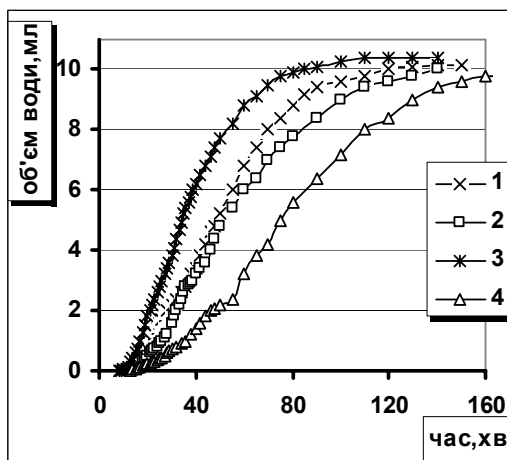


Рис. 1. Вплив концентрації каталізатора на динаміку виділення води під час естерифікації АК 1-пропанолом у присутності: 1 – 0,022 моль/л *n*-ТСК; 2 – 0,011 моль/л *n*-ТСК; 3 – 0,023 моль/л H_2SO_4 ; 4 – 0,012 моль/л H_2SO_4

Як видно з таблиці, інші технологічні умови процесу естерифікації АК етанолом та 1–пропанолом істотно відрізняються.

Насамперед слід зауважити, що для забезпечення достатньо високої швидкості реакції концентрація каталізатора (H_2SO_4) повинна бути у 4–5 разів вищою за відповідну для естерифікації АК 1–пропанолом. Низьку швидкість перебігу естерифікації АК етиловим спиртом можна пояснити, враховуючи одержані раніше кінетичні характеристики процесу [4].

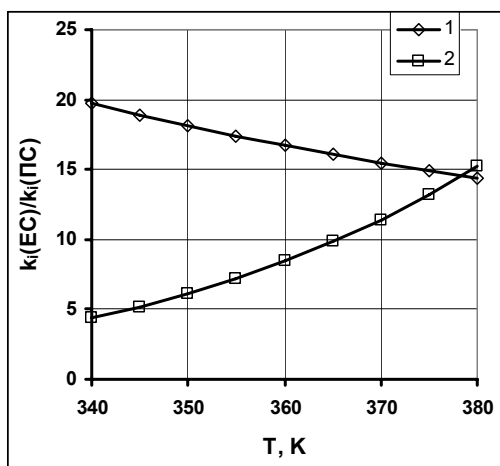


Рис. 2. Зміна співвідношення констант швидкостей стадій реакції естерифікації адипінової кислоти етанолом і 1-пропанолом з підвищенням температури:
1 – $k_1(ПС)/k_1(EC)$; 2 – $k_2(EC)/k_2(ЕС)$

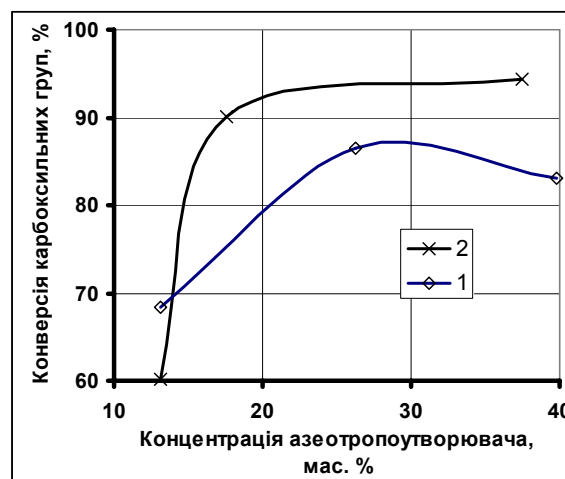


Рис. 3. Вплив концентрації азеотропоутворювача на конверсію карбоксильних груп за різних мольних співвідношень АК/етанол: 1 – 1/2,25; 2 – 1/2,5.
 $C(H_2SO_4)=0,105$ моль/л

Якщо естерифікацію розглядати як послідовну реакцію перетворення кислоти на моноестер і моноестеру на діестер, яка характеризується, відповідно, константами k_1 і k_2 , то очевидно, що швидкість витрати АК за реакцією з 1–пропанолом є у ~14–20 разів вища за швидкість її перетворення за реакцією з етанолом у всьому температурному діапазоні процесу естерифікації

(рис. 3). Незважаючи на те, що перетворення моноетиладипінату на діестер відбувається у ~4,5–15 разів швидше за витрату монопропіладипінату, реакція АК і етанолу лімітується повільною витратою дикарбонової кислоти. Очевидно, що підвищення концентрації каталізатора у ~5 разів сприятиме збільшенню швидкості естерифікації АК етиловим спиртом.

Також встановлено, що естерифікація АК етанолом відбувається ефективно лише за більшого у 3,5–3,7 раза надлишку азеотропоутворювача порівняно із взаємодією між АК і 1-пропанолом (таблиця). Конверсія карбоксильних груп реагентів водночас залежить і від мольного співвідношення реагентів. Як видно з рис. 3, ступінь перетворення моноетиладипінату і АК зростає зі збільшенням надлишку етанолу і вмісту в реакційній суміші азеотропоутворювача. Одержана закономірність пояснюється фізико-хімічними властивостями потрібної суміші етанол–бензол–вода, зокрема покращенням відділення води у пастці Діна–Старка за умови достатнього надлишку азеотропоутворювача.

Висновки. Результати дослідження дають змогу запропонувати такі оптимальні умови одержання діестерів на основі АК і етанолу: мольне співвідношення спирт:АК – 2,5:1, концентрація каталізатора – 0,01 моль/л, вміст азеотропоутворювача у реакційній суміші – не менше за 20 мас. %. Естерифікацію АК 1-пропанолом доцільно здійснювати за співвідношення спирт:АК – 2,5:1 (мол.), концентрації каталізатора *n*-ТСК чи сульфатної кислоти – 0,011 та 0,023 моль/л, відповідно. Вміст азеотропоутворювача у реакційній суміші повинен бути не меншим за 10 мас. %.

1. *Технологія спирту* / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М. Швець, П.С. Циганков, І.Д. Жолднер // Під ред. проф. В.О. Маринченка. – Вінниця: “Поділля – 2000”, 2003. – 496 с. 2. <http://www.dbe.dupont.com>. 3. G. Altnau. *Risikopotentiale von Lösemitteln systematisch bewerten.* – *Farbe&Lack.* – №9 (103). – 1997. – S. 34–37. 4. *Естерифікація адипінової кислоти спиртами C₂–C₃.* Качмар-Кос Н.Я., Мельник С.Р. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – 2007. – № 609 – С. 180–183.

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура, З.Г. Піх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЙ C₅ – C₉ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

© Кічура Д. Б., Піх З. Г., 2009

Наведено результати досліджень олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій C₅ і C₉ рідких продуктів піролізу у присутності термічно стійких ініціаторів. Встановлено залежність виходу та фізико-хімічні характеристик синтезованих олігомерів від природи та концентрації ініціатора, температури і тривалості процесу.

In this work the results of investigated oligomerization of the unsaturated hydrocarbons are contained in C₅ and C₉ fractions of liquid products of pyrolysis in the presence of the peroxides with high integral procedural decomposition temperature. The dependence of the yield, physical and chemical characteristics synthesized oligomers from nature and the quantity of initiators, the temperature and the duration of process has been investigated.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. У сучасних умовах розвитку нафтохімічної та нафтопереробної промисловостей особливої актуальності набуває проблема утилізації відходів промислових виробництв. До таких відходів належать фракції