

М.І. Солод, С.Р. Мельник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ C₁₂-C₁₄

© Солод М.І., Мельник С.Р., 2009

Досліджені закономірності естерифікації адипінової кислоти фракцією спиртів C₁₂-C₁₄, встановлені оптимальні умови процесу, за яких досягається вихід суміші діалкіладипінатів 92,2%.

The rules of the esterification of adipic acid with alcohol C₁₂-C₁₄ fraction have been investigated, optimal conditions of carrying out this process have been determined, thus providing the yield of dialkyladipates 92,2%.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Актуальною проблемою сучасної технології органічних речовин є утилізація та переробка відходів і раціональне використання побічних продуктів ряду виробництв органічного синтезу, застосування сумішей реагентів без їхнього додаткового розділення чи очищення, що дає змогу створювати маловідходні або безвідходні виробництва, зменшувати собівартість основних видів продукції, а також випускати принципово нові продукти. Зокрема, синтез естерів на основі адипінової кислоти і спиртової фракції C₁₂-C₁₄ дає змогу отримати з відносно дешевої суміші спиртів речовини, які можна застосовувати як мастила або пластифікатори.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Спирти C₁₀-C₂₀ найчастіше випускають у вигляді сумішей широкого фракційного складу з концентрацією основної спиртової фракції від 80 до 97% і застосовують у виробництвах миючих засобів, пластифікаторів, мастильних матеріалів [1, 2]. Зокрема, пластифікатори одержують на основі індивідуальних спиртів C₄-C₂₀ і фталевого ангідриду [3]. Водночас використання сумішевих реагентів значно знижує собівартість естерів. Прикладом цього є використання фракції спиртів C₁₂-C₁₄ для одержання синтанолу АЛМ-10 – поліоксетиленгліколевого етеру цих спиртів, який поширений у промисловості [4].

Метою роботи було дослідження закономірностей каталізованої сульфатною кислотою естерифікації адипінової кислоти фракцією спиртів C₁₂-C₁₄ і встановлення оптимальних умов перебігу процесу, зокрема визначення впливу співвідношення реагентів на швидкість їх перетворення і конверсію, а також на вихід та якість її продуктів.

Експериментальна частина і обговорення результатів. Дослідження здійснювали за умов кипіння реакційної суміші та відгонки води у термостатованому реакторі, оснащеному мішалкою і пасткою Діна-Старка зі зворотним холодильником.

Вплив співвідношення реагентів вивчали у двох варіантах експериментів: з бенzenом та без нього, роль якого полягала у покращенні вилучення води з реакційної системи шляхом утворення подвійної азеотропної суміші – бензен-вода і зниженні температури естерифікації. Проведено серію експериментів при однаковому завантаженні реагентів і постійних значеннях:

- ✓ концентрації каталізатора – 0,03 моль/л;
- ✓ концентрації азеотропоутворювача (бензену) – 25 мас. %;
- ✓ температури теплоносія – 120±5°C – з бенzenом, і 150±5°C – за його відсутності у

розплаві дикарбонової кислоти.

Мольне співвідношення адипінової кислоти (АК) і загальної кількості спиртів $C_{12}-C_{14}$ змінювали у межах від 1:1,90 до 1:2,24 – з використанням бензену і від 1:2,05 до 1:2,27 – за його відсутності. Газохроматографічним аналізом встановлено такий склад спиртів у фракції (мас. %): додеканол – 76,0, тридеканол – 23,1, тетрадеканол – 0,9.

Швидкість перебігу реакції естерифікації оцінювали за швидкістю накопичення водного шару в пастці Діна–Старка, який виділяється з реакційної суміші у міру утворення естерів. Оскільки досліди проводили за умов надлишку функціональних груп реагентів, які мають їх різну кількість, то для визначення та порівняння повноти перебігу процесу використали поняття “конверсія функціональних груп”: за надлишку спиртів розраховували конверсію гідроксильних груп, за надлишку кислот – конверсію карбоксильних груп. Значення конверсії функціональних груп було розраховане за кількістю реакційної води, виділеної у пастці Діна–Старка. Після завершення реакції за кислотним числом розраховували уточнене значення конверсії карбоксильних груп, яка характеризувала повноту перетворення адипінової кислоти та її моноестеру.

Як видно з рис. 1, найбільша швидкість реакції естерифікації у присутності бензену спостерігалася за співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14}$ – 1:1,90, а найменша – за співвідношення 1 : 2,24. Це можна пояснити тим, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів, а для співвідношення 1 : 1,90 він був найвищим. Водночас найвища конверсія функціональних (карбоксильних) груп спостерігається для співвідношення 1 : 2,05. Загалом значення конверсії, розраховані за кількістю утвореної води і за кислотним числом реакційної маси (таблиця) корелюють між собою.

Із збільшенням надлишку спиртів покращується якість ефіризату – зменшуються його кислотне число та інтенсивність забарвлення, збільшується конверсія карбоксильних груп. Водночас у продуктах реакції зростає залишковий вміст спиртів, насамперед додеканолу.

Після завершення естерифікації реакційну масу нейтралізували 2%-м розчином лугу, промивали водою та відганяли леткі компоненти і, по-можливості, вищі спирти обробкою гострою парою. Одержану суміш діестерів зважували і розраховували їхній вихід у перерахунку на адипінову кислоту (таблиця).

Встановлено, що за співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14}$ – 1 : 2,04 вихід суміші діестерів був найвищим і становив 92,2%. Зі збільшенням надлишку спирту вихід діестерів зменшувався. Це можна пояснити тим, що цей показник розраховували за масою суміші діестерів, яка за високого надлишку спиртів, очевидно, складалася з додециладипінату. Тому, незважаючи на найнижче кислотне число реакційної суміші та найвищу конверсію за карбоксильними групами, маса виділеної суміші діестерів та їхній вихід у цьому випадку були найнижчими.

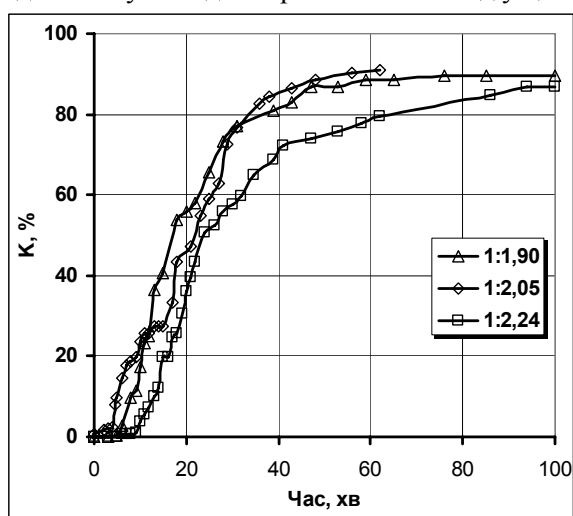


Рис. 1. Вплив мольного співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14}$ на конверсію функціональних груп реагентів. Концентрація каталізатора – 0,03 моль/л; масова частка бензену – 25 мас. %

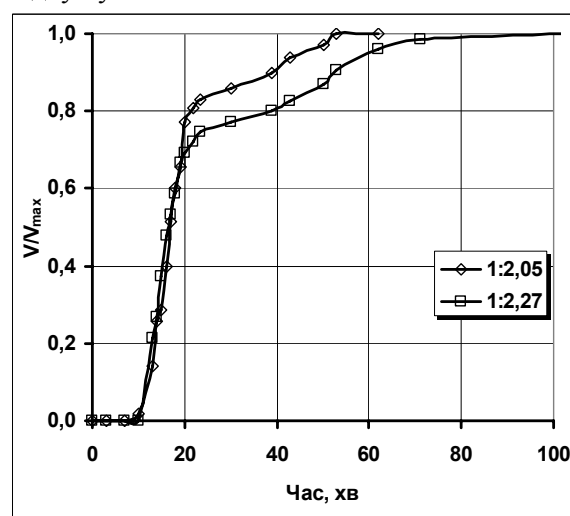


Рис. 2. Зміна відносного об'єму виділеної реакційної води з часом за різного мольного співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14}$

Газохроматографічний аналіз показав достатньо високий вміст непрореагованих вищих спиртів у ефіризаті за високого їх надлишку (таблиця). Це вказує, що значне збільшення надлишку суміші спиртів для синтезу дієстерів є недоцільним, бо надалі виникає енерговитратна технологічна проблема видалення непрореагованих спиртів з ефіризату, оскільки вони є нерозчинними у воді та висококиплячими і, відповідно, дуже погано відганяються з водяною парою. Тому оптимальним для процесу естерифікації адипінової кислоти спиртами $C_{12}-C_{14}$ у присутності азеотропоутворювача бензену є мольне співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1:2,05$.

Вплив мольного співвідношення АК: $C_{12}-C_{14}$ на показники процесу та продуктів реакції

Показник	Мольне співвідношення АК: $C_{12}-C_{14}$		
	1:1,90	1:2,05	1:2,24
Кислотне число реакційної суміші, мг КОН/г	20,3	8,1	3,6
Конверсія карбоксильних груп (за кислотним числом), %	89,4	95,5	97,9
Оптична густина реакційної суміші (440 нм, ширина кювети – 10 мм):	0,135	0,03	0,035
Залишковий вміст спирту в ефіризаті, мас. %			
C_{12}	0,05	0,50	4,95
C_{13}	сліди	сліди	0,62
C_{14}	–	–	сліди
Вихід дієстерів за адипіновою кислотою, %	69,1	92,2	78,2

Естерифікацію адипінової кислоти спиртовою фракцією $C_{12}-C_{14}$ за відсутності бензену досліджено з метою зниження вибухо- і пожежонебезпечності й шкідливості процесу та зменшення кількості технологічних операцій. Для переведення адипінової кислоти у розплав температуру теплоносія підвищено до $\sim 150^{\circ}\text{C}$.

Встановлено, що у розплаві за вищої температури та відповідно концентрації реагентів реакція триває приблизно той самий час, що й у присутності азеотропоутворювача (рис. 1, 2). Очевидно, тривалість реакції за відсутності бензену лімітується відгонкою реакційної води, а не хімічним перетворенням. Так, вже за 60 хвилин досліду конверсія карбоксильних груп становила 86% (АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1 : 2,05$) і 90% (АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1 : 2,27$). За співвідношення $1 : 2,05$ реакція відбувалася дещо швидше, однак залишкове кислотне число ефіризату було доволі високим (24,1 мг/г КОН), а конверсія адипінової кислоти, відповідно, – низькою (89,2 %). Тому кращий за технологічними показниками ефіризат одержали за співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1:2,27$: залишкове кислотне число становило 8,7 мг/г КОН, а конверсія АК – 95,9%. Оптична густина ефіризату в обох випадках не перевищувала 0,03 (440 нм, ширина кювети – 10 мм), що свідчить про дуже незначну частку побічних реакцій у цьому процесі. Водночас, газохроматографічний аналіз ефіризату показав високий залишковий вміст непрореагованих спиртів навіть за співвідношення АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1 : 2,05$.

Висновок. Отже, оптимальними умовами процесу естерифікації адипінової кислоти спиртовою фракцією $C_{12}-C_{14}$ є застосування азеотропоутворювача – бензену (25 мас. %), та мольне співвідношення реагентів АК : спирти $C_{12}-C_{14} = 1:2,05$. Одержані результати вказують на перспективність використання суміші спиртів $C_{12}-C_{14}$ для одержання дієстерів, а встановлені оптимальні умови процесу можна використати для його промислової реалізації.

1. Локтев С. М., Клименко В. М., Камзолкин В. В., Меняйло А. Т., Рудковский Д. М., Мухоменов Д. В. и др. *Высшие жирные спирты*. – М.: Химия, 1970. – 328 с. 2. Баршоев Н.С. *Производство и потребление высших жирных спиртов: Тематический обзор*. – М.: 1982. 3. <http://newchemistry.ru>. 4. Пат. 260028 Россия, МКИ С1 С09К3/18. *Композиция против запотевания и обледенения стекол* // Ибрагимов Ш.Н., Фатхутдинов Р.Х., Зарипов И.Н., Никитаев С.П. – №2004111336/04; Заявл. 13.04.2004; Опубл. 10.09.2004.