

ного олігомеру, хоча різниця між конверсією подвійних зв'язків для різних типів олігомерів є незначною. Із використаних у цьому дослідженні окиснювальних систем найвищу ефективність показав розчин надоцтової кислоти.

1. Гаутман З., Грефе Ю., Ремане Х. *Органическая химия*. – М.: Химия, 1979. – 229 с. 2. Пакен А.М. *Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: Пер. с нем.* – Л.: Госхимиздат, 1962. – 993 с. 3. Рубайло В.Л., Маслов С.А. *Жидкофазное окисление непредельных соединений*. – М.: Химия, 1989. – 224 с. 4. Чайківський Т.В. *Епоксидування ненасичених вуглеводнів фракції C₅ органічними пероксидами. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04.* – Львів, 1997. – 127 с. 5. Шеретько А.А. *Получение кислородсодержащих соединений на основе жидких олефинсодержащих фракций. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04.* – Львів, 1992. – 157 с.

УДК 547.38; 542.943.7

З.Г. Піх, О.В. Швабюк, І.Є. Никулишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОКИСНЮВАЛЬНЕ АЛКОКСИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ У ГЛІЦИДОЛІ

© Піх З.Г., Швабюк О.В., Никулишин І. Є., 2007

Вивчено закономірності реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в гліцидолі. Обчислені кінетичні параметри реакції. Встановлена залежність швидкості реакції і співвідношення продуктів від умов проведення реакції.

Conformities of reaction oxidation of unsaturated aldehydes by hydrogen peroxide in glicidol are studied. Kinetic parameters of reaction are calculated. Dependence of rapid of reaction and ratio of products from condition of reaction are established.

Постановка проблеми. Одержання естерів ненасичених кислот з альдегідів складаються з двох стадій: на першій стадії одержують ненасичену кислоту, а на другій з неї одержують естер. На обох стадіях можливі втрати, особливо під час виділення кислоти і естеру з реакційної суміші. Тому важливими є пошуки одностадійних шляхів одержання естерів ненасичених кислот з відповідних альдегідів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під час здійснення каталітичної реакції ненасичених альдегідів з пероксидом водню у середовищі спиртів одночасно утворюються ненасичена кислота і відповідний естер (відбувається одночасно окиснення і окиснювальне алкоксилювання ненасичених альдегідів). Це дуже важливо з практичного боку, оскільки ця реакція є методом сумісного одностадійного одержання ненасиченої кислоти і її естеру [1, 2].

Метою роботи було вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в середовищі гліцидолу і встановлення залежності співвідношення продуктів реакції (естер/кислота) від умов проведення реакції. Для встановлення залежності закономірностей реакції від будови альдегіду вивчалось окиснення двох ненасичених альдегідів: α -етилакролеїну (ЕА) і кротонового альдегіду (КА) в гліцидолі при різних температурах і співвідношення реагентів (альдегід/спирт).

Дослідження виконували у рідкій фазі за методикою, описаною в [3]. Як каталізатор використовували H_2SeO_3 .

На рис. 1 показано кінетичні криві витрати пероксиду водню та нагромадження ненасиченої кислоти і її естеру при окисненні α -етилакролеїну в гліцидолі. Такі самі криві одержано для α -

етилакролеїну та кротонового альдегіду при різних температурах, концентраціях каталізатора та різному співвідношенні спирт:альдегід.

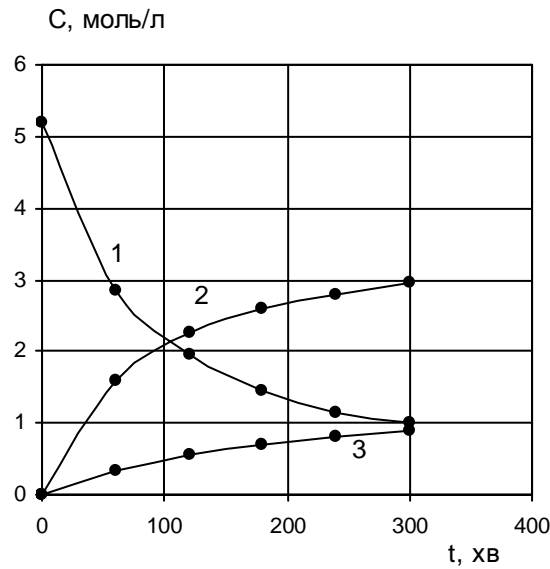
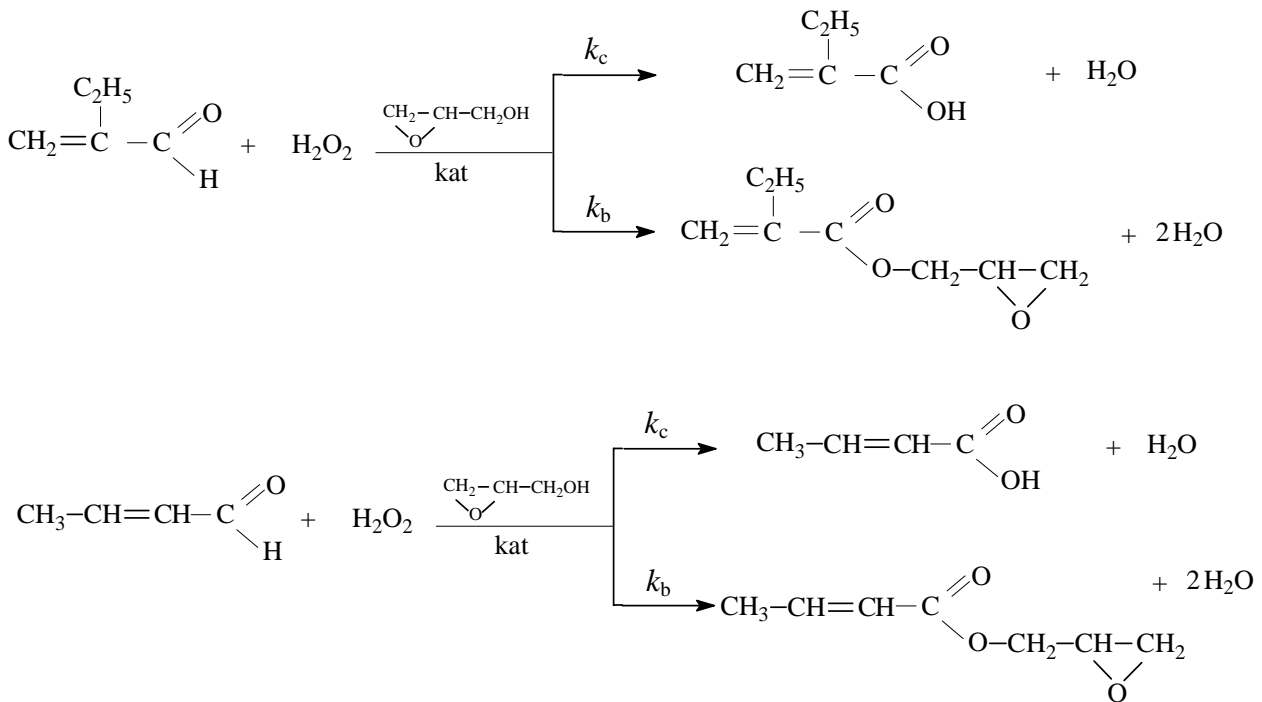


Рис. 1. Кінетичні криві витрати пероксиду водню (1), нагромадження α -етилакрилової кислоти (2) та гліцидилетакрилату (3) при взаємодії α -етилакролеїну з пероксидом водню у присутності H_2SeO_3 у середовищі гліцидолу. $T=313K$. $C_{кат} = 0.1$ моль/л. Мольне співвідношення спирт:альдегід 1:1

З рис. 1 видно, що у разі взаємодії альдегіду з пероксидом водню в гліцидолі спостерігається паралельне утворення ненасиченої кислоти і її естеру і перебіг реакції для етил акролеїну і кротонового альдегіду можна зобразити схемою:



Встановлено, що криві витрати пероксиду водню і нагромадження продуктів описуються кінетичним рівнянням для реакції другого порядку і, використавши інтегральний метод, одержано рівняння, які описують витрату пероксиду водню:

$$\left(\frac{1}{[P]}\right) - \left(\frac{1}{[P_0]}\right) = k_p * t \quad \text{або} \quad \frac{1}{[P]} = \frac{1}{[P_0]} + k_p * t \quad (1)$$

нагромадження естеру:

$$\frac{[P_0] * k_b}{[B] * k_p} = 1 + \frac{1}{k_p * t * [P_0]} \quad \text{або} \quad \frac{1}{[B]} = \frac{k_p}{k_b * [P_0]} + \frac{1}{k_b * [P_0]^2} * \frac{1}{t} \quad (2)$$

та нагромадження ненасиченої кислоти:

$$\frac{[P_0] * k_c}{[C] * k_p} = 1 + \frac{1}{k_p * t * [P_0]} \quad \text{або} \quad \frac{1}{[C]} = \frac{k_p}{k_c * [P_0]} + \frac{1}{k_c * [P_0]^2} * \frac{1}{t} \quad (3)$$

де $[P_0]$, $[P]$ – початкова і біжуча концентрація пероксиду водню відповідно, моль/л;
 $[B]$ – концентрація естеру, моль/л;
 $[C]$ – концентрація кислоти, моль/л;
 k_p – константа швидкості витрати пероксиду водню, л/(моль·с);
 k_b – константа швидкості нагромадження естеру, л/(моль·с);
 k_c – константа швидкості нагромадження кислоти, л/(моль·с);
 t – час.

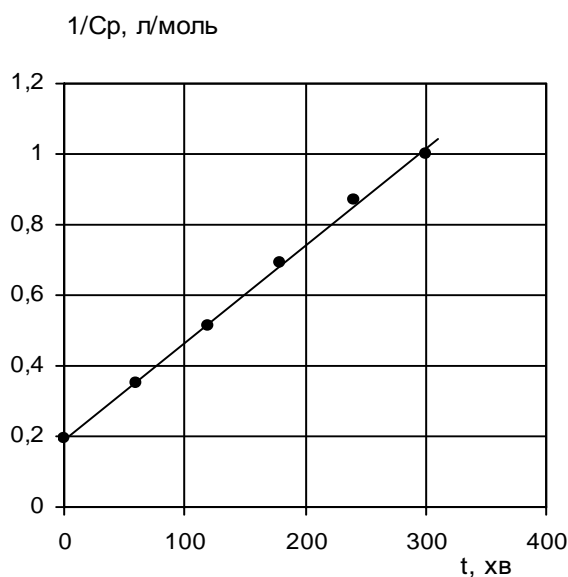


Рис. 2. Спрямлення кінетичної кривої витрати пероксиду водню (крива 1 рис. 1)

З рівнянь (1)–(3) видно, що кінетична крива витрати пероксиду водню повинна мати вигляд прямої у координатах $1/[P]$ від t , крива нагромадження естеру повинна мати вигляд прямої у координатах $1/[B]$ від $1/t$, а крива нагромадження кислоти повинна мати вигляд прямої у координатах $1/[C]$ від $1/t$. Відповідні графіки зображено на рис. 2, 3.

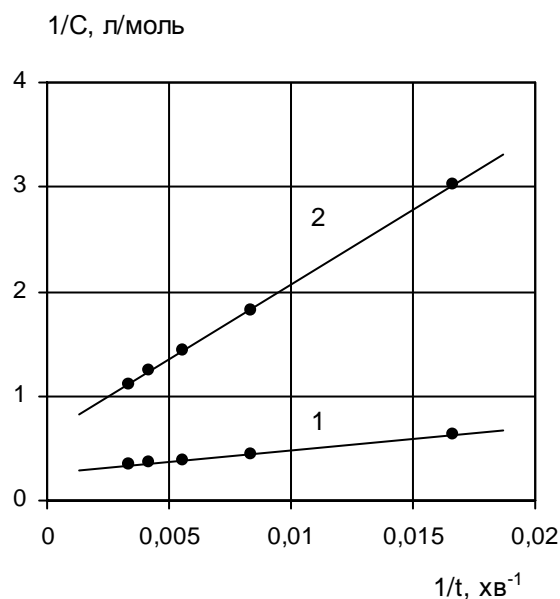


Рис. 3. Спряження кінетичних кривих нагромадження продуктів, зображених на рис. 1. 1 – для α -етилакрилової кислоти; 2 – для гліцидилетакрилату

Спряження кінетичних кривих для пероксиду водню, естеру і кислоти у вказаних координатах підтверджує перебіг досліджуваної реакції за законами паралельної реакції другого порядку, тому для обчислення констант швидкості витрати пероксиду водню (k_p), нагромадження естеру (k_b) і ненасиченої кислоти (k_c) використали вирази

$$k_p = \frac{\left(\frac{1}{[P]} - \frac{1}{[P_0]} \right)}{t}, \quad (4)$$

$$k_b = \frac{[B] * (k_p [P_0] * t + 1)}{[P_0]^2 * t}, \quad (5)$$

$$k_c = \frac{[C] * (k_p [P_0] * t + 1)}{[P_0]^2 * t}, \quad (6)$$

які одержані відповідно з рівнянь (1)–(3).

Константи швидкості витрати пероксиду водню, нагромадження естеру і ненасиченої кислоти, обчислені за рівняннями (4)–(6) для окиснення α -етилакролеїну і кротонового альдегіду в гліцидолі наведені у табл. 1.

З таблиці видно, що швидкість витрати пероксиду водню та нагромадження естеру та ненасиченої кислоти залежать від температури і пропорційні до концентрації каталізатора.

Важливою характеристикою для паралельних реакцій є відношення констант k_b / k_c , які наведені в табл. 1. Це відношення числово відповідає відношенню швидкостей паралельних реакцій нагромадження продуктів і у зв'язку з тим, що паралельні реакції однакового порядку, вказує на відношення мольних кількостей продуктів. При виборі оптимальних умов реакції важливо проаналізувати залежність відношення кількостей продуктів (естер:ненасичена кислота) від умов проведення реакції (температури, концентрації каталізатора, співвідношення реагентів, конверсії реагентів), адже ціннішим продуктом цієї реакції є естер.

**Параметри моделі реакції окиснення α -етилакролеїну
та кротонового альдегіду в гліцидолі**

T, K	Спирт/ альдегід	$C_{кат}$ моль/л	$k_p \cdot 10^5$ л/(моль·с)	$k_c \cdot 10^5$ л/(моль·с)	$k_b \cdot 10^5$ л/(моль·с)	k_b / k_c
α-Етилакролеїн						
293	1/1	0.1	1.10	0.78	0.21	0.269
303	1/1	0.1	2.74	2.07	0.39	0.188
313	1/1	0.1	4.75	3.64	0.63	0.173
323	1/1	0.1	21.91	17.10	2.57	0.150
313	1/1	0.05	0.92	0.67	0.16	0.239
313	1/1	0.1	2.74	2.07	0.39	0.188
313	1/1	0.15	3.63	2.73	0.51	0.186
313	0.35/1	0.1	1.44	0.97	0.32	0.330
313	1/1	0.1	2.74	2.07	0.39	0.188
313	1.25/1	0.1	2.61	2.02	0.33	0.163
313	1.5/1	0.1	3.52	2.76	0.41	0.145
313	2/1	0.1	4.81	3.81	0.51	0.134
Кротоновий альдегід						
293	1/1	0.1	1.33	0.87	0.33	0.379
303	1/1	0.1	3.11	2.17	0.62	0.286
313	1/1	0.1	4.48	3.19	0.84	0.263
323	1/1	0.1	7.50	5.38	1.37	0.255
313	1/1	0.05	1.09	0.72	0.26	0.361
313	1/1	0.1	3.11	2.17	0.62	0.286
313	1/1	0.15	4.99	3.54	0.95	0.268
313	0.35/1	0.1	2.19	1.38	0.58	0.420
313	1/1	0.1	3.11	2.17	0.62	0.286
313	1.25/1	0.1	3.62	2.58	0.67	0.260
313	1.5/1	0.1	5.10	3.68	0.91	0.247
313	2/1	0.1	7.98	5.85	1.33	0.227

Таблиця 2

**Активаци́йні параметри реакції окиснення етилакролеїну (ЕА)
та кротонового альдегіду (КА) в гліцидолі**

Альдегід	E_A^P кДж/моль	E_A^C кДж/моль	E_A^B кДж/моль	k_o^P л/(моль·с)	k_o^C л/(моль·с)	k_o^B л/(моль·с)
ЕА	78.6	81.0	66.1	$1.10 \cdot 10^9$	$2.1 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^6$
КА	45.4	47.9	37.3	$1.6 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$

На рис. 4 зображено залежність співвідношення естер: кислота від концентрації каталізатора. З рисунка видно, що зі збільшенням концентрації каталізатора співвідношення естер: кислота зменшується.

На рис. 5 показано залежність співвідношення естер: кислота від температури. З цих даних видно, що для обох альдегідів спостерігається зменшення співвідношення естер: кислота. Отже, для одержання максимальних кількостей естеру сприятливі низькі температури.

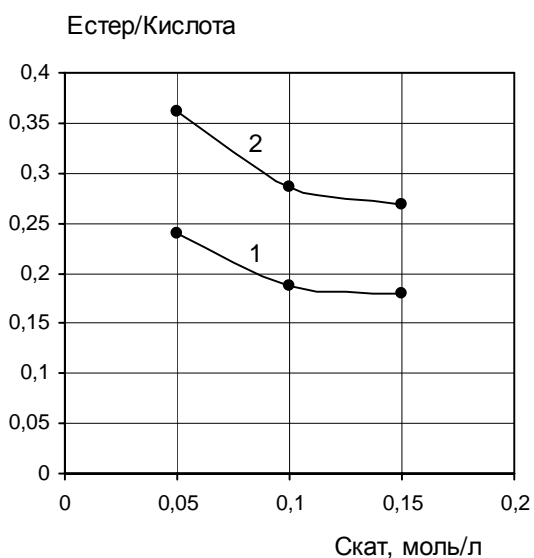


Рис.4. Залежність відношення естер/кислота від концентрації каталізатора при проведенні реакції в гліцидолі: 1 – КА ; 2 – ЕА. $T=313K$

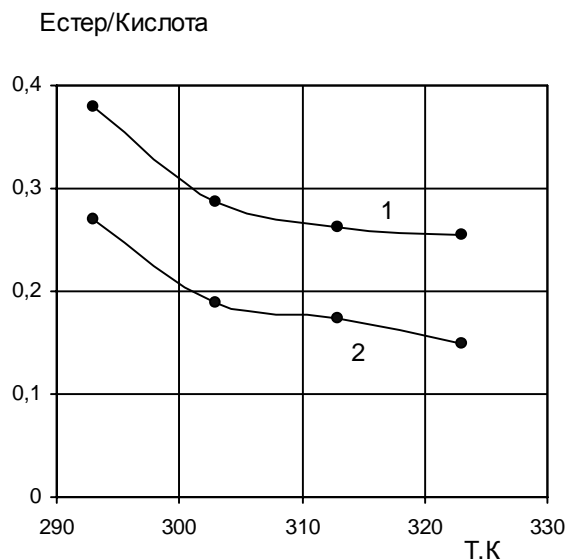


Рис. 5. Залежність співвідношення продуктів від температури у разі проведення реакції в гліцидолі: 1 – КА; 2 – ЕА. Скат = 0.1 моль/л

Дані про залежність відношення естер: кислота від температури узгоджуються з значеннями енергій активації паралельних реакцій утворення ненасиченої кислоти і її естеру (табл. 2). З даних табл. 2 видно, що числові значення енергії активації утворення кислоти для обох альдегідів більші від значень енергій активації утворення естеру. Тобто підвищення температури більшою мірою прискорює реакцію утворення ненасиченої кислоти, ніж реакцію утворення естеру.

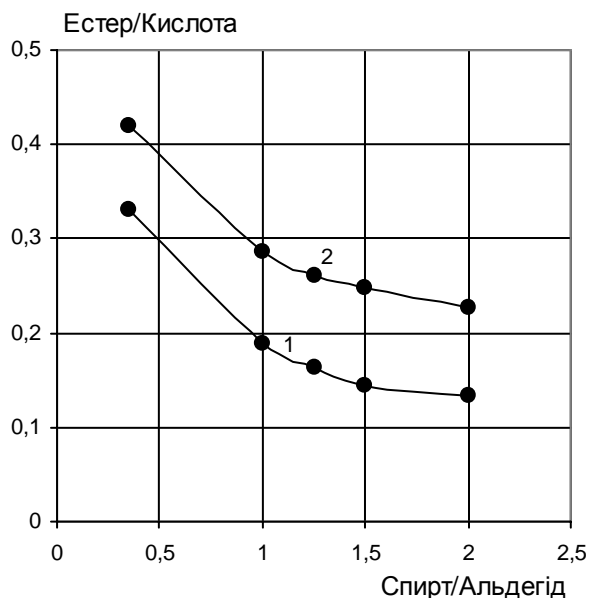


Рис. 6. Залежність співвідношення продуктів реакції від відношення спирт/альдегід в гліцидолі (1 – ЕА; 2 – КА). $T = 313K$. Скат = 0.1 моль/л

На рис. 6 показані результати з вивчення залежності відношення естер: кислота від співвідношення спирт: альдегід під час окиснення α -етилакролеїну в аліловому спирті. З цих даних бачимо, що збільшення надлишку спирту сприяє збільшенню відношення естер: кислота. Тобто при надлишку спирту реакція утворення естеру превалує над реакцією утворення кислоти.

Висновки. Вивчено кінетичні закономірності реакції окиснення α -етилакролеїну та кротонового альдегіду в гліцидолі. Показано, що ця реакція описується кінетичними законами для паралельних реакцій другого порядку. Обчислені константи швидкостей витрати пероксиду водню і нагромадження ненасиченої кислоти і її естеру при різних концентраціях каталізатора і температурах та обчислені активаційні параметри реакції. Встановлено залежності відношення естер: кислота від температури, концентрації каталізатора і співвідношення спирт : альдегід. Показано, що дані про залежність складу продуктів реакції від умов її проведення узгоджуються з кінетичними параметрами реакції.

1. Піх З.Г., Ємець Г.П., Бойко В.Б., Жизневський В.М. Окиснення ненасичених альдегідів різними окисдантами // *Пр. Наук. тов. ім. Шевченка.* – 2003. – Т. 10. Хімія і біохімія. – С. 90–102.
2. Піх З.Г., Купцевич О.Я., Ємець Г.П. // *Кінетика реакції окислювального алкоксилування ненасичених альдегідів* // *Доп. НАН України.* – 2000. – № 2. С. 143–148.
3. Піх З.Г., Долошицька Г.П., Нікітішин Є.Ю. Окислення α -етилакролеїну пероксидом водню в середовищі алілового спирту. // 2002. – №6. – С. 40–44.

УДК 678.747

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

ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ АМІНОПЕРОКСИДІВ

© Субтельний Р.О., Курташ Ю.А., Дзіняк М.Б., Дзіняк Б.О., 2007

Описано одержання нафтополімерних смол олігомеризацію фракції C₉ з використанням амінопероксидних ініціаторів. Побудовано математичну модель одержання коолігомерів. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.

The synthesis of aromatic petroleum resins by fraction C₉ oligomerization in the presence of aminoperoxide initiators. A mathematical model of process of obtaining cooligomers has been built. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Як побічні продукти на етиленових виробництвах одержується значна кількість рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних тощо. До складу РПП входить фракція C₉ (423–473 К), яка містить значну кількість (до 60 % мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, і використовується, переважно, для одержання коолігомерів, відомих під назвою “нафтополімерні смоли” (НПС) [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На території України НПС одержують ініційованою коолігомеризацією вуглеводневих фракцій C₈-C₉ (або C₉), у присутності ініціаторів [1]. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси [1], термостабільні алкілперокси [2] та кремнійорганічні перокси [1, 3]. До недоліків, відомих у таких процесах ініціаторів, потрібно зарахувати необхідність застосування високих температур процесу.

Одним з напрямків вдосконалення існуючих технологічних процесів виробництва НПС є пошук ефективних ініціюючих та каталітичних систем. Тому дослідження, пов'язані з розробленням нових амінопероксидних ініціаторів та їх використання для коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів рідких продуктів піролізу (РПП), що дозволило б інтенсифікувати процес та одержати продукти з покращеними експлуатаційними характеристиками є актуальними у теперішній час.