

титана в процессах катализации и этерификации // *Chin. J. Appl Chem.* – 2003. – 20, №4. – С. 403–405. 3. Пат. 6916950 США, МПК<sup>7</sup> С 07 С 67/36. Process for preparing carboxylic esters / Gubisch Dietmar, Ernst Uwe, Buesehken Wilfzie; Oxeno Olefinchemie GmbH (Німеччина).– № 10043545 Заявл. 05.09.2001; Опубл. 12.07.2005; НПК 560/204. 4. Guo Xi-kun, Sun Chong-yong, Lin-Qi-chun. Fenzi suiho. Исследование каталитического действия твердой суперкислоты SO<sub>4</sub>2–/TiO<sub>2</sub> в этерификации лимонной кислоты с н-бутанолом // *J. Mol. Catal. (China)*. – 2002. – 16, № 1. – С. 65–68. 5. Пат. 6303738 США, МПК<sup>7</sup> С 08 С 64/00. Esterification process / Pufzing Donald Edward, Fortmann Kathy Lynn; E. I. Du Pont de Nemours and Co. – №09/633039; Заявл. 04.08.2000; Опубл.16.10.2001; НПК 528/271. 6. Zhang H., Zhuang M., Li H. Жаньянь хуасюэ сюэбаол. Каталитичний характер H-ZSM-5 в реакції естерифікації. Вплив ступеня катіонного обміну, умов проведення процесу і структури реагентів // *J. Fuel Chem. and Technol.* – 1989. – 17, №1. – С. 62–68. РЖХим. – 1989. – 13Б4398.

УДК 678.744

Є.Ю. Нікітішин, Т.В. Чайківський, З.Г. Піх  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ЕПОКСИДУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

© Нікітішин Є.Ю., Чайківський Т.В., Піх З.Г., 2007

**Проаналізовано існуючі методи окиснення ненасичених сполук, вказано переваги та недоліки щодо їх застосування. Запропоновано спосіб окиснення ненасичених сполук – продуктів олігомеризації фракцій C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> відходів етиленових виробництв. Показано можливість їх епоксидування надкислотами.**

**The analysis of the existing methods of oxidizing the unsaturated compounds is carried out, advantages and deficiencies are shown in their application. The method of oxidizing the unsaturated compounds – the products of the oligomerization of the fractions C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> of the withdrawals of ethylene productions is proposed. It is shown the possibility of their epoxidation by the peracids.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Серед багатьох продуктів технології основного органічного синтезу значне місце займає виробництво нафтополімерних смол, які широко застосовуються у промисловості. Серед них значне місце займають смоли з вмістом епоксидних груп зі значно ширшим діапазоном застосування порівняно із нафтополімерними смолами. Тому пошук нових шляхів одержання епоксидних сполук є все ще актуальним.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Епоксидним полімерам присвячено низку монографій та робіт. Основними методами отримання епоксидних олігомерів є метод поліконденсації сполук, що містить рухомий атом водню з епіхлоргідрином (ЕХГ), метод ініційованої полімеризації мономерів із застосуванням епоксидних ініціаторів та епоксидування сполук, що містять подвійні зв'язки, гідропероксидами, пероксидом водню та надкислотами [1, 2, 3]. Метод одержання епоксидних полімерів поліконденсацією набув найбільшого практичного застосування і на його основі отримують епоксидні смоли, що знаходять застосування практично у всіх галузях промисловості. Загалом отримання таких продуктів ґрунтується на взаємодії речовин, що містять рухомий атом водню з епіхлоргідрином (ЕХГ). Як сполуки, що мають рухомий атом водню, в основному використовують двохатомні феноли, двохатомні спирти (гліколи), діаміни, двохосновні кислоти тощо. Проте принципово нового у цьому методі за останні роки не досягнуто – основні напрямки досліджень відбуваються в галузі пошуку та розробки технологій, які б дали змогу покращити такі характеристики виробів на їх основі, як негорючість, міцність, адгезійні властивості

тощо. Метод одержання епоксидних полімерів методом ініційованої полімеризації вимагає як вихідну сировину використовувати ненасичені сполуки і дає змогу отримувати епоксидні сполуки із наперед прогнозованою структурою, проте недоліком цього методу є необхідність застосування епоксидних ініціаторів, вартість яких може бути досить значною. Крім того, у отриманому епоксидному полімері епоксидні групи розташовані на кінцях макромолекули, що може бути як перевагою, так і недоліком таких епоксидів. Також шляхом епоксидування ненасичених сполук одержуються їх відповідні епоксидні похідні. Епоксидують переважно індивідуальні ненасичені сполуки, відомі також роботи з окиснення олефінів, що входять до складу фракцій C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> відходів етиленових виробництв [4, 5]. Проте систематичних досліджень епоксидування ненасичених олігомерів, отриманих на основі фракцій C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, не було проведено, тому питання можливості отримання епоксидних похідних таких ненасичених сполук все ще залишається нез'ясованим.

**Мета роботи.** Метою роботи було встановити можливість отримання епоксидних олігомерів методом епоксидування ненасичених олігомерів, отриманих на основі фракцій C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> відходів етиленових виробництв. Для цього вирішено здійснити окиснення ненасичених олігомерів, отриманих різними методами олігомеризації, надоцтовою кислотою, яка широко застосовується як окисник у процесах епоксидування ненасичених сполук [1]. Крім того, надоцтову кислоту можна використовувати у вигляді індивідуального реагенту, а також можна одержати в реакційному середовищі „in situ” за реакцією пероксиду водню із оцтовим ангідридом або оцтовою кислотою. Також однією з основних умов для одержання високоякісних епоксидних олігомерів є використання під час епоксидування вихідних ненасичених олігомерів із низькою колірністю та високим вмістом ненасичених зв'язків. Олігомери із високим бромним числом, низьким показником кольору та із широким діапазоном молекулярних мас можна отримувати на основі фракцій C<sub>5</sub> та C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизпалива при каталітичній чи ініційованій полімеризації. Для досліджень було синтезовано зразки ненасичених олігомерів, отриманих методами ініційованої та каталітичної олігомеризації. Також, для перевірки відтворюваності результатів експериментів на олігомерах, отриманих у промисловості, було вибрано зразок ненасиченого олігомеру, одержаного ініційованою олігомеризацією на ЗАТ „Карпатнафтохім” (м. Калуш, Івано-Франківської обл.). Фізико-хімічні характеристики вибраних ненасичених олігомерів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

#### Показники якості ненасичених олігомерів

№ з/п	Фізико-хімічні показники ненасичених олігомерів	Вид смоли		
		К	I	I*
1	Зовнішній вигляд	Матові коричневі або темно-жовті кристали без мех. домішок		
2	Молекулярна маса	1210	900	520
3	Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г олігомеру	40	49,5	50
4	Колірність, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> , не більше	30	30	40

**Примітка:** К – олігомер, отриманий каталітичною олігомеризацією; I – олігомер, отриманий ініційованою олігомеризацією (лабораторний); I\* – олігомер, отриманий ініційованою олігомеризацією (промисловий)

Для перевірки можливості епоксидування ненасичених олігомерів індивідуальною надоцтовою кислотою, та надкислотою, отриманою „in situ”, здійснювали окиснення наважки ненасиченого олігомеру в 25%-му толуольному розчині кількістю надоцтової кислоти, яку брали із 10%-им надлишком для компенсування неселективного її розкладу. Епоксидування ненасиченого олігомеру здійснювали при температурі 313К впродовж 4 год із використанням інтенсивного перемішування сумішами оцтова кислота: пероксид водню, оцтовий ангідрид : пероксид водню та 20%-им розчином надоцтової кислоти. Після проведення окиснення водяно-органічний шар розділявся, та із органічного шару виділявся окиснений ненасичений олігомер, який за відомою методикою аналізувався

на епоксидне число, якого вдалося досягти практично ( $ECh$ ). Математично розраховувалось епоксидне число, вираховане із припущення, що всі ненасичені зв'язки вступили в реакцію епоксидування ( $ECh$ ). За співвідношенням між цими величинами визначалась конверсія подвійних зв'язків. Результати отриманих аналізів та обрахунків для відповідних окисників наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Значення епоксидного числа, колірності продуктів та конверсії подвійних зв'язків епоксидування олігомерів різними окиснювальними системами ( $T = 313K, \tau = 240$  хв.)**

№ з/п	Вид смоли	ЕЧт гЕГ/100 г олігомеру	ЕЧп гЕГ/100 г олігомеру	колірність мгI <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> олігомеру	X, %
Оцтова кислота + пероксид водню					
1	К	10,0	8,3	15	83,0
2	І	12,5	10,8	2-5	86,4
3	І*	12,5	10,4	2-5	83,2
Оцтовий ангідрид + пероксид водню					
1	К	10	8,8	10	88,0
2	І	12,5	11,6	2-5	92,8
3	І*	12,5	11,8	2-5	94,4
Надоцтова кислота					
1	К	10	8,9	10	88,9
2	І	12,5	11,4	2-5	93,5
3	І*	12,5	11,5	2-5	94,7

Як видно із наведених табличних даних, ненасичені зв'язки у структурі олігомерів ефективно окиснюються надоцтовою кислотою, причому конверсія подвійних зв'язків за 4 год сягає більше 80%. Причому у разі застосування чистої надоцтової кислоти значення конверсії подвійних зв'язків є найвищими. Це можна пояснити тим, що надоцтова кислота у разі застосування двох попередніх окисників утворюється „*in situ*”, і ця реакція, ймовірно, є швидкістю визначальною. Хоча, зважаючи на різницю між значеннями конверсії подвійних зв'язків відповідних зразків олігомерів, цей вплив є маловагомим. Із таблиці також видно, що конверсія подвійних зв'язків у олігомерах, отриманих ініційованою олігомеризацією, є вищою, ніж у разі каталітичного олігомеру. Це можна пояснити тим, що залишки каталізатора, які залишаються при відмивці отриманого олігомеру, призводять до зростання швидкості неселективного розкладу надкислоти, а це приводить до зниження ступеня окиснення подвійних зв'язків. Крім того, структура ненасиченого олігомеру, отриманого каталітичною олігомеризацією, може мати менше доступних для окиснення подвійних зв'язків. Із наведених табличних даних зміни колірності олігомерів у процесі епоксидування видно, що колірність каталітичного олігомеру змінюється не так сильно, як для випадку ініційованих олігомерів, з чого також можна зробити висновок, що ті ж залишки каталізатора негативно впливають і на колірність отриманих епоксидних олігомерів. Тоді як для зразків, отриманих ініційованою олігомеризацією, зміна колірності є досить істотною, що є позитивним товарним показником якості епоксидів. Крім того, різниці між кінцевою колірністю ініційованих олігомерів, отриманих у лабораторних та промислових умовах, практично немає, з чого можна зробити висновок, що застосування різних ініціаторів мало впливає або взагалі не впливає на колірність отриманих епоксидованих олігомерів.

**Висновки.** Як видно із проведених досліджень, для отримання епоксидних сполук можна застосовувати не лише індивідуальні олефіни, олефіни, що входять до складу фракцій C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> відходів етиленових виробництв, але й із ненасичених олігомерів, отриманих на їх основі. На кінцеве епоксидне число та колірність отриманого продукту впливає метод одержання ненасиче-

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 C<sub>5</sub> органічними пероксидами. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04.* – Львів, 1997. – 127 с. 5. Шердько 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:  $\alpha$ -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  $\alpha$ -етилакролеїну в гліцидолі. Такі самі криві одержано для  $\alpha$ -