

УДК 66.095.13 : 661.731.8

С.Р. Мельник, Т.Б. Картуш, М.Б. Демида, В.В. Реутський
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ ЗІ СПИРТОВОЇ ФРАКЦІЇ ВІДХОДІВ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Мельник С.Р., Картуш Т.Б., Демида М.Б., Реутський В.В., 2001

Досліджено закономірності етерифікації спиртової фракції відходів окислення циклогексану оцтовою кислотою. Вивчено вплив умов проведення процесу на конверсію оцтової кислоти та нагромадження продуктів реакції.

The etherification legalities of alcoholic fraction of cyclohexane oxidation wastes by acetic acid have been investigated. The influence of conditions of the process on the conversion of acetic acid and on the formation of reaction products has been studied.

Спиртова фракція відходів окислення циклогексану містить значну кількість спиртів (зокрема, до 60–70 % н-амілового) і становить інтерес як сировина для одержання складних ефірів або розчинників на їх основі.

Досліджено вплив температури, співвідношення спиртова фракція/оцтова кислота (СФ/ОК), концентрації каталізатора (концентрованої H_2SO_4) та осушення СФ сульфатом натрію на конверсію ОК і склад продуктів реакції. Воду, що міститься в СФ у кількості 5–10 мас. % і негативно впливає на перебіг процесу етерифікації, вилучали дистиляцією. Вміст води в розігнаній СФ не перевищував 2,5 мас. % Кубовий залишок, який після перегонки становив до 5 об. %, та водний шар, вміст якого в досліджених зразках фракції коливався в межах 5,0–5,5 об. % від завантаження, відкидали.

Складні ефіри синтезували в установці, оснащений пасткою Діна-Старка. Реакцію вели до закінчення зміни об'єму водно-спиртового шару в пастці. За масою продуктів реакції – етерифікованої СФ – етерифікату, та речовин, що зібралися в пастці – водного та органічного шару дистиляту, розраховували матеріальний баланс процесу. У вищевказаних продуктах визначали кислотне та ефірне число і розраховували вміст ефірів в перерахунку на амілацетат (ААц), а вміст кислот – на ОК. Також встановлювали колірність етерифікату за йодним числом. Результати досліджень наведено в табл. 1, 2.

Встановлено, що з підвищенням температури реакції зі 100 до 120 °С незначно збільшуються конверсія ОК та ефірне число етерифікату та зменшується його кислотне число (табл. 1). Спостерігається також значне підвищення колірності продуктів реакції (з 0,25 до 70 мг $I_2/100$ мл), що свідчить про збільшення частки побічних реакцій. З підвищенням температури тривалість етерифікації скорочується з 50 до 40 хв.

Для повнішого вилучення води розігнану СФ осушували протягом 1 доби прокаленим сульфатом натрію (15–20 % від маси СФ). Вміст води в розігнаній та осушеній сульфатом натрію СФ не перевищував 1,5 мас. %.

З табл. 2 видно, що тривалість досягнення рівноваги процесу етерифікації неосушеної фракції більша вдвічі, порівняно з тривалістю етерифікації осушеної СФ. Така її обробка на ефірне число етерифікату практично не впливає, але дозволяє досягнути конверсії кислоти 83,2 % за менший час реакції, а також значно зменшити колірність етерифікату. Триваліше

осушення сульфатом натрію розігнаної СФ призводить до зниження конверсії оцтової кислоти. Тому для проведення подальших дослідів використовували розігнану СФ, осушену протягом 1 доби.

Таблиця 1

Вплив температури та співвідношення реагентів на етерифікацію

Показник	Вплив температури (неосушена сульфатом натрію СФ)			Вплив співвідношення СФ/ОК (осушена сульфатом натрію СФ)			
	100	110	120	0,054	0,050	0,047	0,041
Концентрація каталізатора, моль/л	0,047			0,054	0,050	0,047	0,041
Співвідношення СФ/ОК (мас.)	2,0/1			4,0/1	2,7/1	2,0/1	1,4/1
Температура, °С	100	110	120	110			
ЕЧ етерифікату (мг КОН/г)	217	227	226	143	185	216	210
КЧ етерифікату (мг КОН/г)	58	55	49	13,7	7,9	48	120
Вміст ефірів (на ААц, мас. %):							
у т.ч. етерифікат	50	53	53	33	43	50	49
органічний шар дистилляту	11,4	0,6	12,3	0,8	0,8	2,9	0,5
Вміст кислот (на ОК, мас. %):							
у т.ч. етерифікат	6,2	5,9	5,3	1,5	0,9	5,2	12,9
органічний шар дистилляту	1,7	2,0	1,6	0,2	6,0	2,0	6,2
водний шар дистилляту	0,8	1,0	2,6	0	2,5	4,5	9,5
Конверсія ОК, %	80,6	81,6	83,1	92,5	94,3	83,2	66,0
Колірність етерифікату, мг J ₂ /100 мл	<0,25	30	70	50	50	0,5	15
Тривалість реакції, хв	50	45	40	30	30	20	25

Таблиця 2

Вплив концентрації каталізатора та осушення СФ сульфатом натрію на етерифікації: T = 110 °С. Співвідношення – СФ/ОК 2/1 (мас.)

Показник	Вплив концентрації каталізатора (осушена сульфатом натрію СФ)				Неосушена СФ
	0,005	0,012	0,023	0,047	
Концентрація каталізатора, моль/л	0,005	0,012	0,023	0,047	0,047
ЕЧ етерифікату (мг КОН/г)	238	244	217	216	227
КЧ етерифікату (мг КОН/г)	57	49	42	48	55
Вміст ефірів (на ААц, мас. %):					
у т.ч. етерифікат	55	57	50	50	53
органічний шар дистилляту	8,8	3,5	1,4	2,9	0,6
Вміст кислот (на ОК, мас. %):					
у т.ч. етерифікат	6,1	5,3	4,5	5,2	5,9
органічний шар дистилляту	1,0	1,0	2,8	2,0	2,0
водний шар дистилляту	5,0	5,6	7,0	4,5	1,4
Конверсія ОК, %	81,2	83,2	84,7	83,2	81,5
Колірність етерифікату, мг J ₂ /100 мл	<0,25	<0,25	<0,25	0,5	30
Тривалість реакції, хв	80	30	30	20	40

Вплив співвідношення СФ/ОК досліджено в межах від 4,0/1 до 1,4/1 мас. При розрахунку співвідношення враховувався лише вміст реакційної колби; вміст СФ у пастці не враховували. Встановлено, що збільшення частки спиртів у реакційній суміші дає змогу підвищити ступінь перетворення оцтової кислоти до 92,5–94,3%. Одночасно значно зменшується залишковий вміст кислот в етерифікаті та його кислотне число. Колірність етерифікату та тривалість досягнення рівноваги, навпаки, збільшуються.

Вміст ефірів в етерифікаті при збільшенні співвідношення СФ/ОК зменшується за рахунок розведення продуктів реакції надлишком спирту. Очевидно, що чотириразовий надлишок фракції над ОК є завеликим, оскільки, незважаючи на високий ступінь перетворення кислоти (92,5 %), конверсія спиртів є порівняно низькою, що збільшуватиме витрати на стадії розділення та очищення продуктів реакції. Оптимальним слід вважати співвідношення СФ/ОК в межах 2,7/1–2,0/1. При вищому його значенні досягається високий ступінь перетворення кислоти (0,943) при вмісті ефірів в етерифікаті 43,0 % (на ААц), а при меншому значенні СФ/ОК концентрація ефірів збільшується до 50,3 % при зменшенні конверсії кислоти до 83,2 %.

Зменшення концентрації каталізатора з 0,047 до 0,005 моль/л на показники процесу етерифікації впливає незначно, хоча вміст ефірів в етерифікаті та його ефірне число дещо збільшуються. Істотний вплив зниження концентрації каталізатора має лише на тривалість етерифікації. Зокрема, при кількості сірчаної кислоти 0,005 моль/л швидкість реакції значно знижується і тривалість досягнення рівноваги збільшується майже в 2,7 рази. Таким чином, для даних умов проведення етерифікації СФ оцтовою кислотою оптимальною слід вважати концентрацію сірчаної кислоти – 0,012 моль/л. Вища витрата її недоцільна, оскільки спостерігається перевитрата каталізатора, а при нижчій витраті кислоти різко збільшується тривалість процесу (табл. 2).

Таким чином, оптимальні умови етерифікації СФ оцтовою кислотою такі: температура – 110 °С; співвідношення СФ/ОК у реакторі – 2,7/1–2,0/1 мас.; концентрація каталізатора (H₂SO₄) – 0,012 моль/л. При дотриманні цих умов вміст ефірів в продуктах реакції становитиме 52–57 мас. % (на ААц), а залишковий вміст кислот – до 5 % (на ОК).

Продукти етерифікації можна використовувати в двох напрямках:

- як сировину для одержання амілацетату шляхом їх ректифікації з поверненням непрореагованих спиртів на повторну етерифікацію;
- як розчинник, до складу якого входять не менше ніж 55–60 % амілацетату, 30–35 % амілового спирту, невеликі кількості циклогексанону і циклогексанолу.

Згідно з вищевказаним, окремо для СФ і розчинника на основі амілацетату розраховано параметри розчинності* та порівняно розчинність полімерів у цих сумішах. Встановлено, що найбільше знижується параметр взаємодії третього типу – за рахунок водневих зв'язків, що свідчить про зменшення полярності розчинника, порівняно зі спиртовою фракцією. Очевидно, що в результаті етерифікації спиртової фракції можна одержати якісно новий розчинник, який матиме відмінні властивості, порівняно зі СФ, що підтверджується виконаними розрахунками.

* Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. – Л., 1986. – 208 с.