УДК 66.095.13

М.Б. Демида, С.Р. Мельник, В.В. Реутський
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ЕСТЕРІВ НИЖЧИХ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

© Демида М.Б., Мельник С.Р., Реутський В.В., 2002

Досліджено закономірності етерифікації нижчих дикарбонових кислот (відходів виробництва адипінової кислоти) спиртами сивушної олії. Встановлено оптимальні умови процесу і запропоновано шляхи застосування одержаних естерів.

The etherification legalities of the lowest dicarboxylic acids (waste products of adipic acid) by alcohols of fusel oil are investigated. The optimum conditions of the process have been established and methods of the using esters have been proposed.

У попередніх дослідженнях нами встановлено, що нижчі дикарбонові кислоти (НДК) можна використовувати для синтезу естерів нормальної будови, які мають широкий спектр застосування. Зокрема, їх можна застосовувати як висококиплячі розчинники та як низькотоксичні, нелеткі та морозостійкі пластифікатори [1, 2].

НДК є відходами виробництва адипінової кислоти і забруднені іонами міді та ванадію. Наявність іонів металів обмежує сферу їх застосування. Нами встановлено принципову можливість паралельно з одержанням естерів на основі НДК і спиртів сивушної олії здійснювати очищення дикарбонових кислот від небажаних домішок, які переходять у водний шар при етерифікації, а за необхідності – регенерувати вищевказані дефіцитні метали.

У роботі встановлюються оптимальні умови етерифікації НДК спиртами сивушної олії (СО). Як каталізатор реакції використовували сірчану кислоту марки х.ч.

Експерименти вели в установці, яка складалася з термостійкої круглодонної колби, холодильника і термометра. За перебігом етерифікації спостерігали відбором проб через певні проміжки часу і визначенням кислотного та ефірного числа продуктів реакції.

Спираючись на попередні досліди, було зроблено висновок, що наявні в НДК іони ванадію та міді дезактивують каталізатор етерифікації – сірчану кислоту і впливають на рівноважну конверсію кислот. Отже, для успішного здійснення етерифікації НДК кількість каталізатора необхідно збільшити настільки, щоб після його взаємодії з солями міді та ванадію залишалася достатня кількість сірчаної кислоти для стимулювання реакції етерифікації.

Цей висновок підтверджено одержаними експериментальними результатами, які показали, що з підвищенням концентрації сірчаної кислоти скорочується тривалість досягнення рівноваги і зростає конверсія НДК та індивідуальних спиртів (табл. 1). Зі збільшенням співвідношення НДК/СО витрату каталізатора також необхідно збільшувати.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 1

Вплив концентрації каталізатора і співвідношення НДК/СО на конверсію вихідних реагентів

Концентрація каталізатора, моль/л	Співвідношення НДК/СО	Конверсія НДК, %	Конверсія і-го спирту відносно його початкової кількості, %			
			іАС	іБС	ПС	ЕС
0,06	1/2	58,4	28,9	37,5	52,5	40,3
0,09	1/2	65,3	33,6	41,3	65,4	45,3
0,14	1/2	71,6	41,7	52,4	64,4	43,2
0,12	1/1,5	61,1	55,1	61,6	74,8	48,5
0,21	1/1,5	64,6	62,4	79,4	66,0	44,6
0,25	1/1,5	67,7	64,8	71,1	68,0	69,9

Таблиця 2

Вплив тривалості реакції на перебіг етерифікації СО. Співвідношення СО/НДК – 2/1 (мас.). Температура – 93°С.

Конц. кат-ра моль/л	Конверсія НДК, %	Продукти		Тривалість, хв		Конверсія і-го спирту відносно його початкової кількості, %			
		КЧ, мг/г	ЕЧ, мг/г	досягнення рівноваги	реакції	іАС	ІБС	ПС	ЕС
0,12	65,1	73	244	60	240	79,1	9,9	2,0	8,0
0,14	71,6	76	233	40	40	41,7	52,4	64,4	43,2

Використання більшої кількості каталізатора суттєво покращує синтез естерів; зокрема, скорочується тривалість досягнення рівноваги, а збільшення конверсії реагентів сприяє їх повнішому використанню. Не менш важливим є те, що порівняно незначне збільшення кількості каталізатора не має суттєвого негативного впливу на колірність продукту, яка відіграє велике значення під час виробництва пластифікаторів.

Також виявлено істотну відмінність між вмістом спиртів у продуктах реакції при різній тривалості етерифікації. Зокрема, при збільшенні тривалості проведення реакції спостерігається значне підвищення конверсії ізоамілового спирту і зниження конверсії інших спиртів (табл. 2). Цей факт пояснюється тим, що після досягнення рівноваги етерифікації відбуваються процеси алкоголізу естерів (етилові, пропілові та ізобутилові естери взаємодіють з непрореагованим ізоаміловим спиртом, перетворюючись в ізоамілові).

Очевидно, що зміна вмісту спиртів у реакційному середовищі корелює зі зміною складу інших кінцевих продуктів реакції: збільшується частка ізоамілових ефірів дикарбонових кислот, і зменшується вміст інших ефірів.

Водночас із збільшенням тривалості реакції спостерігалися незначні зміни у значеннях конверсії НДК, кислотного і ефірного числа продуктів реакції, які викликані в основному деякою відмінністю між концентраціями каталізатора (табл. 2). Ця ж відмінність, очевидно, зумовлювала також дещо більшу тривалість досягнення рівноваги при концентрації каталізатора 0,12 моль/л.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 3

Вплив різних умов на показники процесу етерифікації

№	СО/ НДК	Концентрація каталізатора	Етерифікат		Конверсія НДК, %	Тривалість реакції, хв	Колірність, мг J_2/100 мл
			КЧ, мг/г	ЕЧ, мг/г			
1	1/2	0,06	113	198	58,4	150	130
2	1/2	0,09	91	205	65,3	60	130
3	1/2	0,14	76	233	71,6	40	130
4	1/2	0,12	73	244	65,1	240	130
5	1/1,5	0,12	131	259	61,1	150	130
6	1/1,5	0,21	130	269	64,6	90	145
7	1/1,5	0,25	114	249	67,7	60	145
8	1/1	0,31	161	292	61,1	45	220

Отже, склад продуктів етерифікації НДК спиртами СО можна регулювати тривалістю проведення реакції.

Для встановлення оптимальних умов вибрано такі критерії оптимальності:

- максимальна конверсія дикарбонових кислот як дорожчої сировини;
- мінімальне залишкове кислотне число продуктів етерифікації;
- максимальне ефірне число продуктів реакції;
- мінімальна витрата каталізатора етерифікації – сірчаної кислоти – для досягнення високої рівноважної конверсії НДК;
- мінімальне значення колірності етерифікату, що значно спрощує подальше виділення естерів у чистому вигляді;
- мінімальна тривалість досягнення рівноваги.

Згідно з табл. 3, з врахуванням вищевказаних критеріїв, оптимальними умовами проведення етерифікації нижчих дикарбонових кислот спиртами сивушної олії слід вважати умови дослідів № 3 і № 4, які практично відрізняються лише тривалістю проведення реакції, що дає можливість регулювати склад кінцевих продуктів етерифікації.

Оскільки колірність всіх одержаних етерифікатів вища, ніж 100 мг J_2/100 мл, то їх безпосереднє використання, як проміжних продуктів у синтезі алкідних смол недоцільне. Сфера застосування продуктів етерифікації таким чином обмежується їх використанням як розчинників, пластифікаторів після попередньої дистиляції та очищення естерів.

1. Тиниус К, Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – 916с. 2. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200с.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua