

технологии – 2002. – № 3. – С. 87 – 91. 3. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 278 с. 2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В. А. – М.: Химия, 1985. – 224 с. 4. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 5. Практикум по химии и физике полимеров / Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф. / Под ред. Куренкова В.Ф. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

УДК 66.095.132 : 66.097

С.Р. Мельник, Ю.Р. Мельник, Н.Я. Качмар-Кос, В.В. Реутський, З.Г. Піх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ПЕРФТОРОВАНИХ ОКСАСУЛЬФОКИСЛОТ

© Мельник С.Р., Мельник Ю.Р., Качмар-Кос Н.Я., Реутський В.В., Піх З.Г., 2007

Вивчено вплив природи і концентрації солей перфторованих оксасульфокислот на процес естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот C₄–C₆ ізоаміловим спиртом у присутності катіоніту КУ–2–8. Встановлено, що застосування добавок сприяє збільшенню інтенсивності перетворення реагентів.

Influence of nature and concentration of salts of perfluoric sulphoacids on the process of esterification of aliphatic dicarboxylic acids C₄–C₆ by isoamyl alcohol in the presence КУ–2–8 cationic exchanger catalyst has been studied. It is set, that the use of additions corresponds to increase of the reagents transformation rate.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Підвищення активності гетерогенних каталізаторів естерифікації є актуальною науково-практичною проблемою. Для її вирішення досліджено вплив солей перфторованих оксасульфокислот на закономірності одержання діізоамілових естерів нижчих дикарбонових кислот (C₄–C₆) і адипінової кислоти у присутності катіоніту КУ–2–8.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як гомогенні каталізатори реакції естерифікації карбонових кислот спиртами застосовують мінеральні та органічні кислоти, як гетерогенні – катіоніти, цеоліти, амфотерні речовини, зокрема гідроксид алюмінію, сполуки титану, цирконію, а також тверді суперкислоти [1–6]. Перевагою використання гомогенних каталізаторів є висока швидкість процесу, а недоліком – можливість утворення побічних продуктів – етерів, ненасичених вуглеводнів. Застосування гетерогенних каталізаторів дозволяє зменшити частку побічних перетворень сировини, спростити процес на стадії виділення естерів, однак істотно знижує швидкість естерифікації [1]. Недоліками цих каталізаторів є необхідність застосування великого надлишку спирту порівняно з каталізаторами кислотного типу і проведення реакції при підвищеній температурі (180–200°C замість 130–140°C). Це збільшує енергетичні витрати і зменшує продуктивність стадії естерифікації [1].

Метою роботи було визначити вплив природи і концентрації солей перфторованих оксасульфокислот на процес естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот C₄–C₆ ізоаміловим спиртом у присутності катіоніту КУ–2–8.

Об'єктами досліджень були ізоаміловий спирт, адипінова кислота, нижчі дикарбонові кислоти (НДК) марки А, катіоніт марки КУ–2–8 і солі перфторованих оксасульфокислот:

- оксан – CF₃CF₂OCF₂SO₃K;
- хромоксан (ХО) – CF₃CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂SO₃K;
- амонійоксан (АО) – CF₃CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂SO₃NH₄.

Значення ПСОС катіоніту КУ–2–8 становило 2,70±0,09 ммоль Н⁺/г; його використовували для розрахунку витрати катіоніту і умовної концентрації (у моль/л) іонів гідрогену каталізатора в одиниці об'єму рідких компонентів реакційної суміші.

Дослідження здійснювали в термостійкій круглodonній колбі при температурі 80°C і постійному перемішуванні реакційної маси. Через певні проміжки часу відбирали пробу з реактора і визначали кислотне число реакційної маси. Для одержання коректних результатів за умови використання різної кількості катіоніту розраховували відносне кислотне число реакційної суміші.

Встановлено, що добавки всіх досліджених солей перфторованих оксасульфокислот мають значний вплив на перебіг процесу естерифікації дикарбонових кислот у присутності катіоніту КУ-2-8 (рис. 1-3).

Зокрема, у присутності оксану спостерігається значне прискорення процесу естерифікації НДК, а приблизно така сама динаміка зменшення кислотного числа за відсутності добавки існує лише під час каталізу реакції катіонітом КУ-2-8 у кількості в 3,6 раза більшій, ніж його вміст у бінарній каталітичній системі (рис. 1).

Встановлено, що наявність води, доданої у концентрації 0,075 моль/л у початковий момент реакції, також підвищує каталітичну активність катіоніту, очевидно за рахунок збільшення його ступеня дисоціації (рис. 1) і, відповідно, підвищення вмісту в реакційному середовищі іонів H^+ . Водночас, вже після досягнення конверсії кислих реагентів понад 50% відбувається гальмування процесу естерифікації, очевидно за рахунок надлишкової кількості води в реакційній системі та її впливу на рівновагу реакції (рис. 1). У присутності оксану вплив води нівелюється, що можна пояснити ефектом поверхнево-активних властивостей перфторованої сполуки.

Можна зробити також припущення про можливість утворення у реакційній системі перфторованої оксасульфокислоти за рахунок обміну іонів калію оксану на протон катіоніту. Однак, очевидно, це не є єдиною причиною підвищення швидкості перетворення реагентів у присутності добавки.

Це підтверджують результати, отримані під час дослідження впливу природи перфторсполук на перебіг естерифікації (рис. 2). Встановлено, що АО є активнішою добавкою до каталізатора, ніж ХО, який має таку саму довжину перфторованого ланцюга. Тому однозначно стверджувати, що прискорення реакції естерифікації відбувається лише за рахунок іонного обміну між катіонітом і перфторсполукою не можна.

Вплив концентрації каталітичних добавок (зокрема ХО) на швидкість естерифікації адипінової кислоти *i*-аміловим спиртом у присутності катіоніту КУ-2-8 відображено на рис. 3.

Підвищення концентрації перфторсполуки сприяє збільшенню швидкості перетворення реагентів, що виявляється у стрімкішому зниженні кислотного числа реакційної суміші (рис. 3). Концентрація добавки при цьому є на порядок меншою, ніж концентрація іонів гідрогену, що містяться на поверхні катіоніту, яка у перерахунку становить 0,42 моль/л. При концентрації ХО 0,022-0,041 моль/л у реакційній суміші на 210 хв реакції встановлюється рівновага.

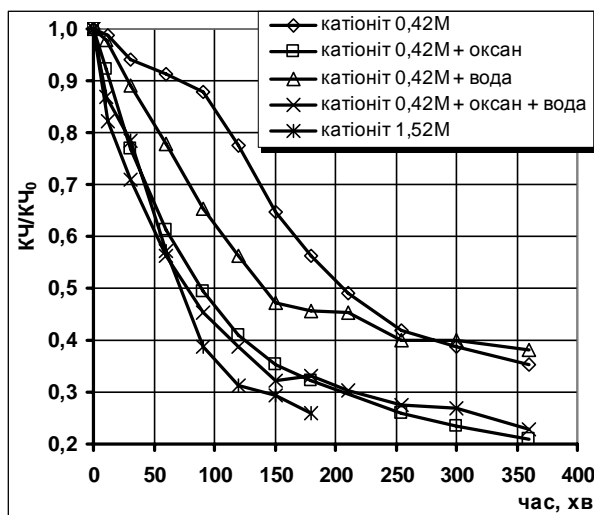


Рис. 1. Зміна кислотного числа реакційної суміші під час естерифікації у присутності катіоніту КУ-2-8. Температура реакції – 80°C.

Мольне співвідношення *i*-амілол/НДК=4/1.

$C(\text{оксану}) = 0,009 \text{ моль/л}$, $C(\text{води}) = 0,075 \text{ моль/л}$

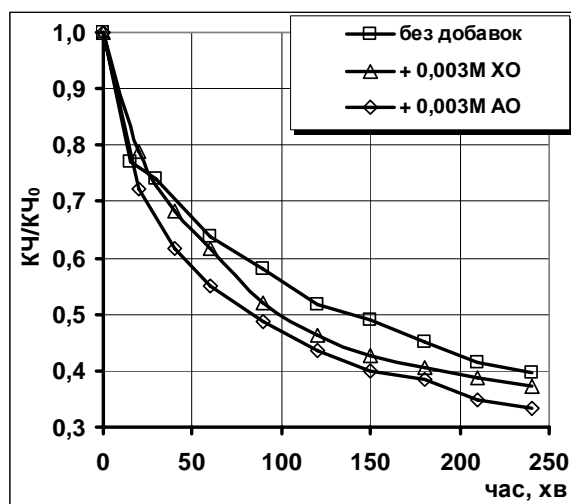


Рис. 2. Зміна кислотного числа реакційної суміші під час естерифікації у присутності катіоніту КУ-2-8 та добавок СПФСК. Температура реакції – 80°С. Мольне співвідношення і-амілол/адипінова кислота = 4/1

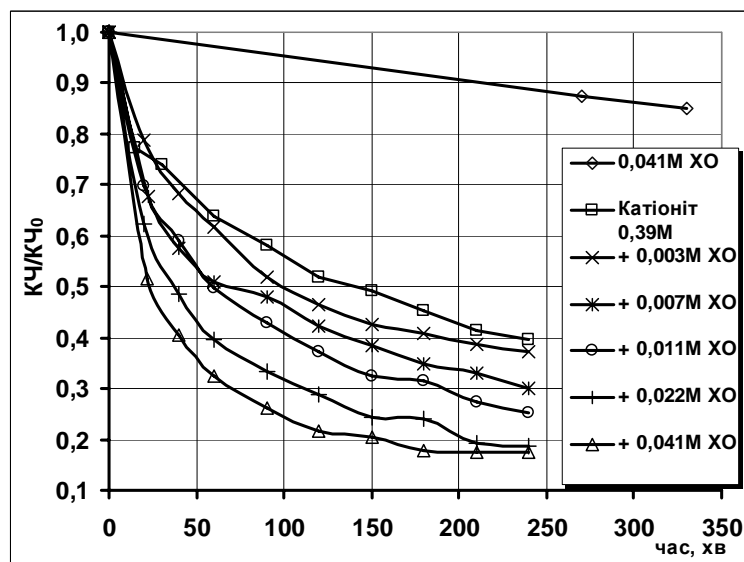


Рис. 3. Вплив концентрації добавок хромоксану на кислотне число реакційної суміші під час естерифікації у присутності катіоніту КУ-2-8. Температура – 80°С. Мольне співвідношення і-амілол/адипінова кислота – 4/1

Проведення реакції за максимальної концентрації ХО 0,041 моль/л, яка використовувалася в дослідженнях, але за відсутності катіоніту показало низьку активність перфторсполуки як каталізатора естерифікації (рис. 3).

Висновки. Встановлено, що добавки солей перфторованих оксасульфокислот прискорюють естерифікацію дикарбонових кислот у присутності катіоніту КУ-2-8, а підвищення концентрації хромоксану сприяє збільшенню інтенсивності перетворення реагентів.

Виявлено низьку активність перфторсполуки як каталізатора естерифікації та встановлено, що наявність води у концентрації 0,075 моль/л у початковий момент реакції також підвищує каталітичну активність катіоніту.

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с. 2. Liao De-Zhong, Yingyong huaxue. Каталитическая активность сульфата

титана в процессах катализации и этерификации // *Chin. J. Appl. Chem.* – 2003. – 20, №4. – С. 403–405. 3. Пат. 6916950 США, МПК⁷ 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. Fenzі сuіhuo. Исследование каталитического действия твердой суперкислоты SO₄2–/TiO₂ в этерификации лимонной кислоты с н-бутанолом // *J. Mol. Catal. (China)*. – 2002. – 16, № 1. – С. 65–68. 5. Пат. 6303738 США, МПК⁷ 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 C₅-C₉ 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 C₅-C₉ 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