

Химико-хроматографическое определение состава смеси карбоновых кислот, их ангидридов и галогенангидридов // Журн. анал. хим. – 1991. – Т. 46, вып. 4. – С. 804–807. 6. Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ // Журн. анал. химии – 1993. – Т. 48, вып. 2. – С. 353–357. 7. Иванова Н.Т., Франгулян Л.А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. – М.: Химия, 1979. – С. 243. 8. Саприкин Л.В., Кирьянова Г.С., Темердашев З.А. Газохроматографическое определение уксусной кислоты, уксусного ангидрида, пиридина и диметилформамида в технологическом растворе процесса получения полиимидных пленок // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, вып. 4. – С. 801–803.

УДК 66.095.13

С.Р. Мельник, Ю.Р. Мельник, О.С. Иващук,
М.Л. Миговський, В.В. Реутський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ ЕСТЕРІВ З ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ВИРОБНИЦТВА АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ

© Мельник С.Р., Мельник Ю.Р., Иващук О.С., Миговський М.Л., Реутський В.В., 2004

Досліджено закономірності процесу естерифікації нижчих дикарбонових кислот (побічних продуктів виробництва адипінової кислоти) спиртовою фракцією відходів окиснення циклогексану. Встановлено оптимальні умови процесу і запропоновано шляхи застосування одержаних естерів.

The etherification legalities of the lowest dicarboxylic acids (byproducts of adipic acid) by alcoholic fraction of cyclohexane oxidation wastes are investigated. The optimum conditions of the process have been established and methods of the using esters have been proposed.

Постановка проблеми. Спиртова фракція відходів окиснення циклогексану – це багатоконпонентна суміш спиртів, кетонів, вуглеводнів, води, основним компонентом якої є н-аміловий спирт (60–70 мас. %). Перспективний метод її утилізації – естерифікація з нижчими дикарбоновими кислотами (НДК) – побічними продуктами виробництва адипінової кислоти. Одержані естери насичених дикарбонових кислот можуть використовуватися як пластифікатори, висококиплячі розчинники тощо. Особливе місце естери займають серед пластифікаторів, вони відзначаються тривалістю дії, порівняно низькою токсичністю, незначною леткістю та морозостійкістю, що має велике значення при термопластичній переробці й експлуатації пластифікованих полімерних виробів [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Спиртова фракція відходів окиснення циклогексану та НДК на сьогодні мають досить обмежене використання: перша – найчастіше використовується як додаток до пального, а дикарбонові кислоти – для вилучення накипу з поверхонь теплообмінних апаратів [3, 4]. Очевидно, що одержання на їх основі естерів дикарбонових кислот дасть змогу забезпечити промисловість цінними кисневмісними речовинами та розширити асортимент пластифікаторів.

Метою роботи було дослідити можливість утилізації спиртової фракції відходів окиснення циклогексану одержанням на її основі естерів дикарбонових аліфатичних кислот. Перевагою такого процесу є використання як сировини відходів і побічних продуктів виробництва адипінової кислоти з одночасною їх утилізацією при незначних матеріальних витратах інших речовин.

У дослідженнях використовували: спиртову фракцію відходів окиснення циклогексану (ТУ У 18.401–97), очищені нижчі дикарбонові кислоти НДК (марки А), каталізатор – концентровану сульфатну кислоту (марки х.ч.). Перед дослідженнями спиртову фракцію піддавали дистиляції з метою максимального концентрування н-амілового спирту. На естерифікацію взято фракцію складу (мас. %): н-пропанол – 0,2; н-бутанол – 1,2; н-пентанол (АС) – 75,8; циклогексанол – 0,5; циклогексанон – 11,2; неідентифіковані компоненти – 11,2 (в т.ч. сума спиртів – 77,7). Естерифікацію вели в установці, оснащеній пасткою Діна–Старка, за умов кипіння реакційної суміші. Продукти реакції аналізували хімічними методами та хроматографічно.

Досліджено вплив концентрації каталізатора і співвідношення реагентів та вибрано оптимальні умови проведення процесу синтезу естерів (рис. 1).

Оскільки спиртова фракція, крім н-амілового спирту містить ряд реакційно-активних сполук, зокрема – альдегідів і кетонів, а зі збільшенням ступеня перетворення реагентів і зменшенням концентрації спиртів і швидкості виділення води, відповідно, значно підвищується температура реакції, а отже, збільшується ймовірність перебігу ряду побічних реакцій. Тому для зниження температури естерифікації в реакційну систему додавали як азеотропоутворювач бензол. Температура реакції становила $\sim 105 \pm 10$ °С, тривалість процесу визначалася завершенням нагромадження в пастці Діна–Старка водного шару.

Встановлено, що при підвищенні концентрації каталізатора з 0,01 до 0,04 моль/л тривалість досягнення рівноваги зменшується з 110 до 35 хв (табл. 1). Оскільки зі збільшенням концентрації каталізатора конверсія НДК зростає з ~ 81 до ~ 100 %, а рівноважна кількість виділеної води залишається практично однаковою, то можна зробити припущення, що при значній тривалості реакції і досить високій концентрації н-амілового спирту відбуваються побічні реакції, що супроводжуються додатковим утворенням води, зокрема – внаслідок утворення етерів та дегідратація спиртів. При підвищенні концентрації каталізатора від 0,01 до 0,02 моль/л спостерігається різке зменшення кислотного числа продуктів реакції з ~ 33 до ~ 13 мг КОН/г, надалі кислотне число змінюється повільніше і при концентрації 0,04 моль/л становить ~ 5 мг КОН/г. Максимальне естерне число продуктів реакції – естеру-сирцю, спостерігається при концентрації каталізатора 0,04 моль/л і становить ~ 163 мг КОН/г (табл. 1).

Таблиця 1

**Вплив концентрації каталізатора на естерифікацію.
Температура реакції – 105 °С; співвідношення АС/НДК – 3,5/1 (мол.)**

Конц. кат-ра, моль/л	Естер-сирець		Конверсія НДК, %	Тривалість, хв		Колірність, мг J ₂ /100 мл
	КЧ, мг/г	ЕЧ, мг/г		реакції	досягнення рівноваги	
0,01	33	136	80,7	120	110	100
0,02	13	155	93,4	75	60	260
0,04	5	163	100,0	57	35	400

Для характеристики побічних реакцій процесу естерифікації визначали інтенсивність забарвлення продуктів реакції, яку оцінювали за йодною шкалою. Встановлено, що при збільшенні концентрації каталізатора колірність продуктів реакції зростає, а це може суттєво вплинути на виділення та якість цільового продукту. Максимальне збільшення колірності естеру-сирцю спостерігається при підвищенні концентрації каталізатора з 0,01 до 0,02 моль/л (табл. 1).

З рис. 2 видно, що мольне співвідношення в межах від 2,2 до 5,2 моль н-амілового спирту на моль НДК суттєво впливає на швидкість виділення води під час естерифікації та на її рівноважну кількість. Зокрема, при збільшенні співвідношення АС/НДК рівноважна кількість виділеної води зростає, що можна пояснити перебігом побічних реакцій. Збільшення співвідношення, як видно з рис. 2, практично не має впливу на тривалість досягнення рівноваги. Очевидно, що при мінімальному надлишку АС (10 % спиртових груп на одну кислотну групу НДК) спостерігається

порівняно низька конверсія дикарбонових кислот та, відповідно, високе залишкове кислотне число (табл. 2). Зі збільшенням розбавлення реакційної маси спиртовою фракцією естерне число продуктів реакції закономірно постійно знижується.

Таблиця 2

Вплив співвідношення АС/НДК каталізатора на естерифікацію.
Температура реакції – 105 °С; концентрація каталізатора 0,02 моль/л

АС/НДК, мол.	Естер-сирець		Конверсія НДК, %	Тривалість, хв		Колірність, мг J ₂ /100 мл
	КЧ, мг/г	ЕЧ, мг/г		реакції	досягнення рівноваги	
2,2	36	175	83,8	85	75	280
3,5	13	155	93,4	80	75	260
4,3	4	140	99,1	90	80	290
5,1	5	122	98,4	90	80	300

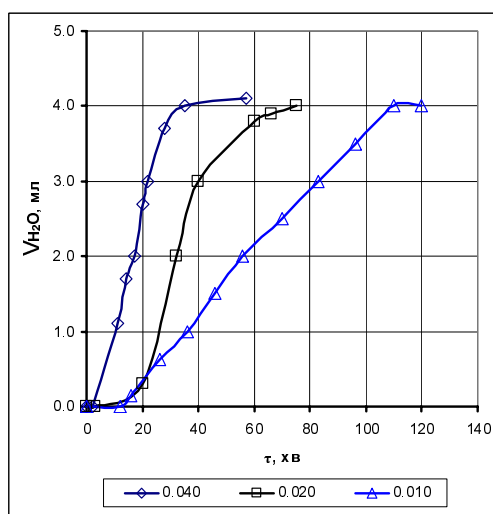


Рис. 1. Вплив концентрації каталізатора (моль/л) на швидкість виділення води в процесі естерифікації. Співвідношення АС/НДК=3,5 (мол.)

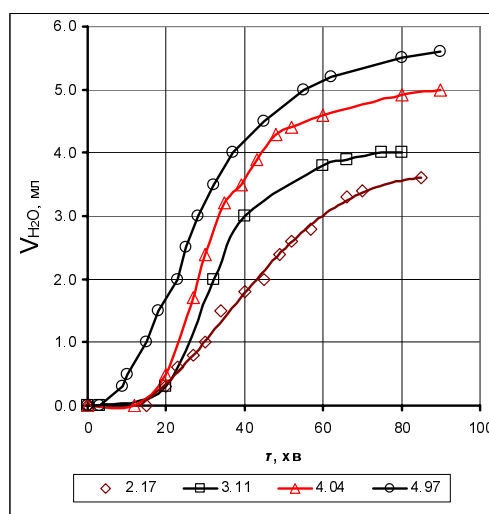


Рис. 2. Вплив мольного співвідношення АС/НДК на швидкість виділення води під час естерифікації. Концентрація каталізатора 0,02 моль/л

Встановлено, що при збільшенні надлишку спирту колірність продуктів реакції змінюється незначно і знаходиться в межах від 260 до 300 мг J₂/100 г. Мінімальна колірність – 260 мг J₂/100 г естеру-сирцю спостерігається при мольному співвідношенні АС/НДК – 3,5. Збільшення колірності продуктів реакції при його вищих значеннях можна пояснити збільшенням кількості побічних продуктів реакції.

Висновки. Одержані результати вказують на те, що збільшення концентрації каталізатора процесу естерифікації спиртової фракції НДК приводить до підвищення виходу як цільових, так і побічних продуктів реакції. Задовільні показники процесу можна одержати при концентрації сульфатної кислоти 0,02 моль/л. Вибір оптимального співвідношення реагентів під час естерифікації визначається не лише досягненням максимальної конверсії дорожчого з них (НДК), але й подальшими витратами на відділення надлишку непрореагованого спирту. Слід зважати також на те, що при досить високому надлишку спирту також має місце його витрата на утворення побічних продуктів реакції. Оптимальне співвідношення АС/НДК можна вибрати з інтервалу від 3,5 до 4,3, залежно від подальших умов розділення реакційної суміші.

1. Тиниус К. Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – 916 с. 2. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с. 3. Заявка

РФ №99104324/04, МПК⁷ C10L1/18. Топливная композиция для карбюраторных двигателей / С.П. Шулик, Н.О. Кудрявцева, В.С. Писарева. – Заявлено 03.03.99; Опубл. 20.01.01. 4. Колесникова Т.Б., Дышловой В.И., Каут В.М. и др. Отходы производства адипиновой кислоты как реагент для удаления накипелотложений // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 5. – С. 67–69.

УДК 661.7:547.2/4

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, О.С. Іващук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ КРАУН-ЕФІРІВ НА ЕЛЕМЕНТАРНІ СТАДІЇ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Іващук О.С., 2004

На основі експериментальних даних розраховано ефективні константи витрати циклогексану і нагромадження гідропероксиду циклогексилу, циклогексанолу і циклогексанону. Висловлено припущення про можливий вплив добавок до каталізатора на елементарні стадії рідкофазового процесу окиснення циклогексану.

On the basis of experimental data the effective constants of an expenditure cyclohexane and accumulation hydroperoxide cyclohexil, cyclohexanol and cyclohexanone are designed. The assumptions of possible influence of the additives to the catalyst on elementary stages of liquid phase process of oxidation cyclohexane are stated.

Постановка проблеми. З погляду можливості прогнозування впливу добавок різної природи на рідкофазове гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану, важливим є не лише вивчення їх дії на технологічні показники процесу окиснення циклогексану, але й дослідження впливу цих сполук на окремі елементарні стадії процесу окиснення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для встановлення закономірностей впливу електронодонорних добавок на окремі стадії окиснення проведено лінеаризацію кривих витрати циклогексану і накопичення цільових продуктів у координатах відомих з літературних джерел [1]. У результаті обробки кінетичних кривих витрати субстрату та нагромадження продуктів окиснення циклогексану розраховано ефективні константи швидкостей витрати вуглеводню і нагромадження гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ), циклогексанолу (ЦОЛ) і циклогексанону (ЦОН).

Мета роботи. Для оцінки впливу присутності краун-ефірів (КЕ) у складі каталітичної системи було вивчено їх вплив на ефективні константи витрати циклогексану і нагромадження продуктів реакції (ГПЦГ, ЦОЛ і ЦОН).

Для лінеаризації кривих витрати циклогексану використовували рівняння [1]:

$$\ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - [RH]/[RH]_0}}{1 - \sqrt{1 - [RH]/[RH]_0}} \right) = k_{ЦГ} \cdot t, \quad (1)$$

де $[RH]_0 = 9,256$ моль/л – початкова концентрація циклогексану; $[RH]$ – миттєва концентрація циклогексану, моль/л; $k_{ЦГ} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{k_3[RH]_0}$ – ефективна константа витрати циклогексану, с^{-1} ; k_2 , k_3 ,

k_6 – константи елементарних стадій продовження, виродженого розгалуження і обриву ланцюга.

Встановлено, що при використанні краун-ефірів (КЕ) ефективна константа витрати циклогексану $k_{ЦГ}$ зростає в 1,1–1,2 раза, порівняно із застосуванням індивідуального нафтенату кобальту (НК). Для КЕ характерне незначне збільшення константи швидкості витрати циклогексану із зменшенням розміру циклу (табл. 1).

У присутності каталітичної системи, що містить діазо-18краун-6 (ДАКР) зростання константи витрати циклогексану є мінімальним. Така особливість впливу ДАКР на рідкофазове каталітичне