

набагато вища і за 10 діб досягає 0,50–0,55 у.о., в той час як значення 0,30 досягається вже за 4 доби. При цьому кількість гель-фракції досягає значення близько 95 мас. %.

Деякі фізико-механічні і хімічні характеристики захисних покриттів на основі НПСЕ і епоксидної смоли ЕД-20 подані в табл. 4.

Таблиця 4

**Характеристика захисних покриттів на основі композицій НПСЕ-I
і епоксидної смоли ЕД-20**

Вміст НПСЕ у композиціях	Твердість по М-3, у.о.	Міцність		Хімічна стійкість, доби			
		при згині по ШГ, мм	при ударі У-1А, Н·м	H ₂ O	3 % р-н CH ₃ COOH	10 % р-н H ₂ SO ₄	10 % р-н NaOH
10	0,50	20	50	>50	30	50	>50
25	0,47	20	50	>50	15	50	>50
50	0,32	15	50	>50	5	50	>50

Примітка. Товщина плівок у всіх композиціях становила 150–200 мкн. Фізико-механічні і хімічні характеристики покриттів визначалися за 10 діб структурування композицій при кімнатній температурі.

Вивчені композиції можуть бути рекомендовані як захисні покриття по металу.

УДК 66.095.13

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

ОДЕРЖАННЯ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

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

Досліджено закономірності етерифікації сивушною олією відходів виробництва адипінової кислоти – нижчих дикарбонових кислот. Вивчено вплив чистоти кислот, концентрації каталізатора і співвідношення реагентів на склад продуктів реакції і показники процесу.

The etherification legalities of waste products of adipic acid (the lowest dicarboxylic acids) by fusel oil are investigated. The influence of cleanliness of acids, concentration of the catalyst and ratio of reagents on composition of reactions resultants and indexes of process has been studied.

Естери насичених дикарбонових кислот (ДКК) нормальної будови можуть використовуватися в найрізноманітніших галузях як розчинники і проміжні продукти для синтезу полімерів, алкідних і поліамідних смол та ін. Особливе місце ці естери займають серед пластифікаторів, оскільки більшість з них відзначається тривалістю дії, порівняно низькою токсичністю, незначною леткістю і морозостійкістю, що має велике значення при термопластичній переробці та експлуатації пластифікованих полімерних виробів. Зростання виробництва полімерів ставить вимоги до збільшення як кількості, так і асортименту пластифікувальних матеріалів. Залежно від сировинних ресурсів та їх виду, ціна на

пластифікатори коливається в межах від 400 доларів США за тонну дибутилфталату, до 2000 – для диоктиладипінату, і 4000–5000 доларів – для диоктилсебацінату.

Враховуючи вищевказане, а також досвід роботи ряду закордонних фірм (BASF, DuPont Nylon), метою роботи було дослідження можливості синтезу естерів з відходів виробництв етилового харчового спирту і адипінової кислоти.

Як реагенти використовували фракцію сивушної олії (СО), виділену при температурі кипіння 85...125 °С*, і ДКК різного ступеня чистоти – неочищені нижчі дикарбонові кислоти **НДК_н** (ТУ 113-03-20-70-82), очищені **НДК_о** і засіб для зняття накипу “Адипінка” **АК** (ОСТ 6-15-640-87). Хімічний склад і характеристики реагентів – **НДК_о** і фракції СО наведено у табл. 1 і 3. Вміст міді та ванадію в **НДК_о** був практично на порядок нижчий, ніж у неочищених **НДК_н** (~4 і ~2 мас. %, відповідно). Як каталізатор етерифікації використовували сірчану кислоту марки х.ч. (ГОСТ 4204-77).

Таблиця 1

Склад і фізико-хімічні характеристики **НДК_о**

<i>Речовина</i>	<i>Концентрація, мас. %</i>	
Адипінова кислота	43,7	
Глутарова кислота	35,7	
Янтарна кислота	19,4	
Вода	0,09	
Мідь	0,23	
Ванадій	0,19	
Азотна кислота	0,01	
<i>Показник</i>	<i>Значення</i>	
рН водного розчину	6,0	
Кислотне число, мг КОН/г, в т.ч.	експериментальне	813
	теоретичне (розраховане за вмістом ЯК, ГК, АК)	822

Складні ефіри синтезували в установці, яка складалася з термостійкої круглодонної колби, зворотного холодильника, пастки Діна-Старка і термометра. Перед проведенням синтезу пастку Діна-Старка заповнювали СО. Реакцію етерифікації вели за умов кипіння реакційного середовища. Тривалість реакції становила 180 хв.

Реагенти і продукти аналізували хімічними і фізико-хімічними методами. Зокрема, в продуктах реакції титриметрично визначали кислотне та ефірне числа, а вміст води і спиртів у сивушній олії та продуктах реакції встановлювали хроматографічним аналізом за умов: сталава колонка завдовжки 2 м і діаметром 3 мм, заповнена нерухомою фазою Полісорб-1; температура: випарника і детектора з теплопровідності – 170 °С, колонок – 150 °С; сила струму на детекторі – 190 мА; газ-носії – гелій; об'єм аналізованої проби – 2 мкл.

Досліджено вплив ступеня чистоти ДКК, концентрації каталізатора і масового співвідношення СО/АК на перебіг етерифікації. За результатами аналізів визначено вміст спиртів і води у реакційній суміші до і після етерифікації, розраховано конверсію реагентів, а також встановлено колірність продуктів реакції.

* Об'єм цієї фракції становив ~70 % від загальної кількості СО, взятої на дистиляцію.

Встановлено, що чистота ДКК має значний вплив на перебіг етерифікації (табл. 2). Зі збільшенням ступеня забруднення кислот іонами міді та ванадію, які є каталізаторами окислення циклогексанолу при одержанні адипінової кислоти і залишаються в НДК_н після її виділення, спостерігається значне збільшення інтенсивності забарвлення продуктів реакції та різке зниження конверсії реагентів.

Таблиця 2

**Вплив чистоти НДК і концентрації каталізатора (H₂SO₄) на етерифікацію.
Температура – 93 °С; співвідношення – СО/НДК 2/1 (мас.)**

Показник	Тип ДКК			
	АК	НДК _о	НДК _н	НДК _н
Концентрація H ₂ SO ₄ , моль/л	0,02	0,02	0,02	0,23
Ефірне число (мг КОН/г):	183	164	54	275
Кислотне число (мг КОН/г):				
у т.ч. органічний шар	90	138	214	73
водний шар	42	80	відсутній	171
Конверсія ДКК (%)	73,9	52,3	18,0	65,8
Колірність, мг J ₂ /100 мл	5	30	90	140

Збільшення концентрації каталізатора етерифікації дає змогу усунути негативний вплив цих іонів і досягнути значно вищого ступеня перетворення НДК_н (табл. 2).

Також виявлено, що при досить високій конверсії реагентів відбувається розшарування реакційної суміші на водний та органічний шари. Їх хімічний аналіз показав, що у водному шарі містяться кислоти, а естери знаходяться в органічному шарі. Водний шар продуктів етерифікації НДК_н забарвлений у брудно-зелений колір, що можна пояснити переходом у нього іонів міді та ванадію. Це вказує на принципову можливість паралельно з одержанням естерів здійснювати їх очищення від небажаних домішок, а при необхідності – регенерувати вищевказані дефіцитні метали.

Одержані результати також дозволяють зробити попередній висновок, що високий вміст води як у вихідній фракції СО, так і в продуктах реакції, в тому числі наявність водного шару в реакційній масі, не має суттєвого негативного впливу на рівновагу і перебіг етерифікації ДКК (табл. 2 і 3).

Таблиця 3

Склад СО до реакції та вміст спиртів у реакційній суміші. СО/ДКК – 2/1 (мас.)

Показник/речовина	Вміст у фракції СО, мас. %	Вміст в органічному шарі продуктів реакції, мас. %				Вміст у пастці Діна – Старка, мас. %			
		АК	НДК _о	НДК _н	НДК _н	АК	НДК _о	НДК _н	НДК _н
Конц. кат-ра, моль/л		0,02	0,02	0,02	0,23	0,02	0,02	0,02	0,23
Ізоаміловий спирт	19,8	14,7	9,6	14,8	9,1	11,3	10,4	9,7	7,8
Ізобутиловий спирт	23,1	11,8	10,9	14,4	9,9	20,4	17,7	19,0	18,8
Пропіловий спирт	9,2	3,1	3,5	5,1	3,7	9,0	8,3	8,9	9,7
Етиловий спирт	17,3	4,0	6,1	9,1	5,9	20,7	27,2	30,0	31,2
Вода	30,6	20,6	16,4	23,1	8,1	40,6	36,1	32,4	32,5

Також встановлено, що при зменшенні масового співвідношення СО/АК з 10/1 до 2/1 конверсія АК знижувалася з 95,0 до 73,9 %, відповідно, а ефірне число зростало закономірно зі збільшенням частки АК у реакційній суміші. Оскільки при збільшенні частки АК у реакційній суміші кислотне число продуктів реакції збільшувалося, а ступінь перетворення ДКК знижувався, то перебіг етерифікації при значенні співвідношення СО/АК нижчому, ніж 2/1 (мас.), не досліджували (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив співвідношення СО/АК на показники процесу етерифікації

Співвідношення СО/АК (мас.)	Конц. кат-ра, моль/л	Продукти реакції		Конверсія АК, %
		КЧ, мг/г	ЕЧ, мг/г	
10/1	0,030	4,9	79	95,0
5/1	0,028	27	112	83,9
2/1	0,023	90	183	73,9

Загалом аналіз одержаних результатів дозволяє запропонувати використання неочищених НДК_n як сировини для одержання естерів на основі сивушною олії при умові встановлення оптимальної концентрації каталізатора реакції.

УДК 547.655.6

Л.Р. Журахівська, Е.І. Абдеррахім, Н.Г. Марінцова,

І.І. Губицька, Р.Я. Мусянович, В.П. Новіков

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

НОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ ПОХІДНІ ХІНОНІВ

© Журахівська Л.Р., Абдеррахім Е.І., Марінцова Н.Г., Губицька І.І.,

Мусянович Р.Я., Новіков В.П., 2002

Розроблена схема одержання нових гетероциклічних хіноїдних систем, які є перспективними для біологічних досліджень. При ацилюванні хлорамінокислотних похідних хінонів, залежно від умов реакцій та співвідношення реагентів, були отримані, відповідно, ацетаміди чи лактони.

The method of new heterocyclic systems of quinone has been elaborated. These systems are prospective as for biological investigations. Relatively on the condition of reaction and ratios of reagents, acetamides or lactones were obtained by acetylation of chloreaminoacid derivatives of quinones

З метою синтезу нових гетероциклічних хіноїдних систем нами була розроблена схема їх одержання з 2-(3-карбоксіпропламіно)-3-хлор-1,4-хінонів (1,2), синтезованих раніше [1].