

УДК 66.095.132

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.114324

*Досліджено естерифікацію нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом, каталізовану *n*-толуенсульфоною кислотою. Визначено вплив бензену, каталізатора, активованого вугілля на тривалість реакції, конверсію карбоксильних груп реагентів та інтенсивність забарвлення реакційної суміші. Встановлено оптимальні умови процесу одержання суміші дієстерів бурштинової, глутарової, адипінової кислот і визначено склад та фізичні властивості цієї суміші*

*Ключові слова: естерифікація, нижчі дикарбонові кислоти, 2-етилгексан-1-ол, *n*-толуенсульфонова кислота, дієстери*

*Исследована эстерификация низших дикарбоновых кислот 2-этилгексан-1-олом, катализируемая *n*-толуолсульфоновой кислотой. Определено влияние бензола, катализатора, активированного угля на продолжительность реакции, конверсию карбоксильных групп реагентов и интенсивность окраски реакционной смеси. Установлены оптимальные условия процесса получения смеси диэфиров янтарной, глутаровой, адипиновой кислот и определены состав и физические свойства этой смеси*

*Ключевые слова: эстерификация, низшие дикарбоновые кислоты, 2-этилгексан-1-ол, *n*-толуолсульфоновая кислота, диэфиры*

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ СУМІШІ НИЖЧИХ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ 2-ЕТИЛГЕКСАН- 1-ОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ *n*-ТОЛУЕНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ

**С. Р. Мельник**

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua

**Ю. Р. Мельник**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

**І. Є. Никулишин**

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: nk\_iren@ukr.net

**Л. І. Шевчук**

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: shev.lili2206@gmail.com

\*Кафедра технології органічних продуктів  
Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Продукти естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот застосовують як висококиплячі розчинники, мастила, пластифікатори полімерних матеріалів тощо. Постійне розширення асортименту дієстерів синтезом нових індивідуальних сполук чи одержанням сумішей дієстерів потребує встановлення оптимальних умов для кожного конкретного процесу. Зокрема, перспективною сировиною для одержання дієстерних пластифікаторів є побічні продукти виробництва адипінової кислоти – так звані нижчі дикарбонові кислоти (НДК). Це суміш бурштинової, глутарової і адипінової кислот, яку після очищення від каталізатора окислення циклогексанолу можна піддати естерифікації з одержанням відповідних продуктів реакції. Встановлення умов, які забезпечують максимальний вихід дієстерів НДК і 2-етилгексан-1-олу, та визначення властивостей одержаних речовин дозволить вирішити проблему одержання і подальшого застосування ще одного цінного хімічного продукту.

Відповідно, актуальним є визначення впливу на реакцію естерифікації різних чинників, які визначають максимальну конверсію дикарбонових кислот,

як дорожчого реагента. Важливе значення має також вибір каталізатора, який повинен бути як доступним, так і високоактивним. Виділення продуктів реакції і визначення їх фізико-хімічних властивостей є цінним з точки зору практичного використання одержаних дієстерів.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На сьогодні продукується цілий спектр естерів метанолу та суміші бурштинової, глутарової і адипінової кислот – побічного продукту виробництва адипінової кислоти.

Відомо про промислове виробництво цілого спектру естерів метанолу та суміші бурштинової, глутарової і адипінової кислот, яка є побічним продуктом одержання адипінової кислоти [1]. Ці продукти характеризуються відносно високими температурою кипіння і спалаху, розчинною здатністю, стійкістю та низькими в'язкістю і токсичністю.

Тому ці естери застосовують як:

- розчинники;
- пластифікатори;

– сировину для одержання довголанцюгових водорозчинних поліамідів, які утворюють з епіхлоргідринном водостійкі смоли для просочування паперу;

- речовини для змивання фарби;
- проміжні ланки полімерів тощо [1].

Відомо про використання відходів хімічного виробництва для одержання дієстерних пластифікаторів. Зокрема, як сировину використовують водно-кислий і лужний стоки, що утворюються на стадії окиснення циклогексану. Надалі з реакційної суміші виділяють пластифікатори, а також легку естерну фракцію і розчини солей [2].

Відходи виробництва бутілових спиртів (естерний дистилат і кубові залишки ректифікації спиртів) і харчового етилового спирту (сивушна олія, естеро-альдегідна фракція) також є перспективною сировиною для синтезу дієстерів [3, 4].

Одним із промислових пластифікаторів, які застосовують для пластифікації ПВХ, полівінілацеталей, естерів целюлози, полістирену, акрилових та інших синтетичних смол, є діоктиладіпінат (ДОО). Це високоефективний дієстерний пластифікатор, який надає композиціям морозо-, зносо- і світлостійкість, забезпечує низьку в'язкість і високу в'язкісну стабільність пластизолів [5].

Порівняно з естерами фталевої та фосфатної кислот, дієстери адипінової, глутарової та бурштинової кислот біологічно легко розкладаються, не виявляють канцерогенних властивостей, є менш токсичними і не руйнують озоновий шар [6].

Використання побічних продуктів і відходів ряду виробництв як сировини для одержання дієстерів дозволить не лише забезпечити ринок новими хімічними товарами. Нижча вартість карбонових кислот чи спиртів, які містяться у побічних продуктах чи відходах, також дозволить знизити собівартість дієстерів.

Водночас, дані про одержання дієстерів суміші НДК і 2-етилгексан-1-олу, яка за своїми властивостями корелює з ДОО, у літературних джерелах не виявлені.

Одним із найважливіших чинників, який визначає умови проведення і забезпечує високу інтенсивність процесу одержання дієстерів дикарбонових кислот і спиртів, є каталізатор реакції естерифікації [7].

*n*-Толуенсульфонова кислота (*n*ТСК) може бути використана у вигляді нерозчинного каталізатора для перетворень різних органічних функціональних груп. Зокрема, *n*ТСК застосовують для перетворення кетоксимів у відповідні аміди, синтезі β-індолікетонів, індоло[3,2-α]карбазолів, α-тозилування кетонів тощо [8].

Цей каталізатор також знайшов широке застосування у процесах естерифікації.

Зокрема, *n*ТСК ефективно каталізує естерифікацію вторинних спиртів і різних кислот з утворенням стійких естерів за відсутності розчинника у присутності утвореної реакційної води [9].

При застосуванні *n*ТСК як каталізатора естерифікації фталевого ангідриду вихід дибутилфталату перевищує 96 % при мольному співвідношенні фталевий ангідрид:бутан-1-ол – 1:2.2. Для досягнення цього виходу кількість каталізатора повинна становити 0.3 мол. % порівняно з кількістю фталевого ангідриду, час реакції – 3 год, а температура – 418–423 К [10].

У присутності каталітичної кількості 0.5 мол. % *n*ТСК як ароматичні, так і аліфатичні спирти ефективно реагують з карбоновими кислотами з помірними і

високими виходами естерів (від 55 до 92 %). Максимальний вихід естерів спостерігається для спиртів, що містять електронодонорні групи [12].

Високий вихід метилкофеїнату (84.0 %) у реакції естерифікації кофеїнової кислоти метанолом, каталізованої *n*ТСК, досягається за мольного співвідношення метанол:кислота – 20:1, температури реакції 338 К, відношення маси каталізатора до субстрату 8 % та часу реакції 4 год [12].

Естерифікацією адипінової кислоти аліфатичним спиртом C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> і циклогексанолом у присутності *n*ТСК одержують суміш дієстерів з максимальним виходом ізобутил- і бутилциклогексиладипінату – 50.6 і 47.6 % та ізоаміл- і амілциклогексиладипінат – 51.7 і 59.8 %, відповідно. Каталізатор забезпечує конверсію дикарбонової кислоти понад 96.8 % [13].

Поєднання каталізу *n*ТСК реакції естерифікації ненасиченої жирної кислоти C<sub>9</sub>–C<sub>18</sub> етанолом і дії ультразвуку протягом 20 хв при температурі 298 К дозволяє забезпечити залежно від будови кислоти вихід естерів 73–98 % [14].

Для *n*ТСК відсутні недоліки, характерні для традиційних каталізаторів естерифікації – мінеральних кислот. Зокрема, у присутності *n*ТСК не відбуваються дегідратація спиртів до олефінів і осмолення органічних сполук. Проте, *n*ТСК часто містить значну кількість домішок, які забруднюють продукти естерифікації, тому її використання доцільно поєднувати з активованим вугіллям [15].

Зокрема, у роботі [16] показано, що застосування активованого вугілля марки ОУ-А дозволяє зменшити колірність продуктів реакції естерифікації НДК сумішню ізоспиртів C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> сивушною олією за умови каталізу *n*ТСК з 5.9 до 1.1 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup> реакційної суміші.

Отже, сучасні тенденції промислової органічної хімії спрямовані на розширення сировинних ресурсів. Це дозволить збільшити асортимент та знизити собівартість хімічної продукції, зокрема дієстерів дикарбонових кислот. Застосування такого активного каталізатора, як *n*ТСК, також повинно забезпечити ефективність процесу естерифікації.

Тому, встановлення закономірностей реакції естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у присутності *n*ТСК і визначення оптимальних умов процесу має як теоретичний, так і практичний інтерес.

### 3. Ціль та задачі досліджень

Метою досліджень було встановити закономірності естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у присутності *n*ТСК як каталізатора за різних умов процесу та виділити і визначити властивості одержаної суміші дієстерів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі задачі:

- визначити вплив бензену, виду і концентрації каталізатора, виду і кількості активованого вугілля на тривалість реакції, конверсію (К) карбоксильних груп (КГ) реагентів та інтенсивність забарвлення реакційної суміші;
- встановити оптимальні умови процесу одержання суміші дієстерів бурштинової, глутарової і адипінової кислот і 2-етилгексан-1-олу;
- визначити склад виділеної суміші дієстерів та її фізичні властивості.

#### 4. Матеріали і методи дослідження естерифікації нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом

##### 4.1. Матеріали і обладнання, що використовували в експерименті

Як реагенти у реакції естерифікації використовували:

- суміш НДК – побічних продуктів виробництва адипінової кислоти, очищені, марки А, ТУ У 24.1-05607824-045:2007 наступного складу (мас. %): бурштинова – 29,2, глутарова – 37,8, адипінова – 33,0. Середня молярна маса цієї суміші становила 132,5 г/моль;
- 2-етилгексан-1-ол (ЕГ) – вищий сорт, ГОСТ 26624-85.

Для покращення вилучення води, що утворюється під час реакції естерифікації, до реагентів додавали бензен марки х.ч., ГОСТ 5955-75.

Як каталізатори застосовували кислоти:

- *n*-толуенсульфонову (*n*ТСК) – моногідрат, марки ч., ТУ 6-09-3668-77;
- сульфатну – концентрована, марки х.ч., ГОСТ 4204-77.

Для освітлення продуктів реакції використовували активоване вугілля марок БАУ-А (ГОСТ 6217-74), 208СР і DCL 220 (Chemviron Carbon, Бельгія) [17].

Для аналізу продуктів реакції використовували газорідний хроматограф Цвет-100 (СРСР), електрофотокolorиметр КФК-2 (СРСР), віскозиметр ВПЖ-2 (Російська Федерація), ареометр АН (Україна).

##### 4.2. Методика експерименту і аналізу реакційної суміші та суміші дієстерів

Реакцію естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом вели у нестационарних умовах відгонки води, яка утворюється під час реакції. Вода відганялася у вигляді азеотропу або з ЕГ, або з бензеном. Реагенти і каталізатор завантажували у круглодонну колбу, під'єднували до неї пастку Діна-Старка, зворотний холодильник, термометр і ставили на нагріту до температури 433 К баню із силіконовою олією. Початок реакції відзначали після досягнення температури 373 К. Процес відбувався при інтенсивному перемішуванні суміші як магнітною мішалкою, так і за рахунок кипіння. Реакцію вели до повного припинення накопичення водного шару в пастці Діна-Старка. В ході реакції відбирали проби реакційної суміші для визначення кислотного числа.

Після завершення реакції продукти з дослідів, де було досягнуто конверсії КГ понад 99 %, нейтралізували 2 %-м розчином соди, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН, та відганяли з них бензен і непрореагований ЕГ з водяною парою. Органічний шар та одержану суміш дієстерів відділяли від водного шару декантуванням у ділительній лійці, відповідно.

Кислотне число (КЧ) реакційної суміші та суміші виділених з неї дієстерів визначали згідно методики [18]. Відносна похибка аналізу не перевищувала  $\pm 2,5$  %.

За початковий КЧ реакційної суміші та КЧ продуктів реакції розраховували конверсію карбоксильних груп суміші НДК.

Інтенсивність забарвлення реакційної суміші та виділених дієстерів визначали фотокolorиметром КФК-2 у кюветі шириною 20 мм при довжині хвилі

світла 440 нм. Колірність розчину виражали за йодною шкалою у мг  $I_2/100$  см<sup>3</sup> речовини.

Склад суміші дієстерів визначали газорідним хроматографом "Цвет-100" з детектором по теплопровідності. Довжина колонки становила 1 м, діаметр – 3 мм, нерухома фаза – 5 % Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Витрата газу-носія гелію становила – 3 дм<sup>3</sup>/год, об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Сила струму на детекторі – 120 мА, температура випарника становила – 523 К, детектора – 503 К, колонки – 453 К.

В'язкість виділеної з продуктів реакції суміші дієстерів НДК і 2-етилгексан-1-олу визначали віскозиметром ВПЖ-2 за часом витікання через капіляр (точність  $\pm 2,0$  %), відносну густину – ареометром АН (точність  $\pm 0,0005$ ). Усі вимірювання виконували за умови 10–15 хвилинного термостатування суміші дієстерів.

#### 5. Результати дослідження естерифікації нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом

Досліджено вплив бензену, виду і концентрації каталізатора, співвідношення реагентів, виду і кількості активованого вугілля на тривалість реакції, конверсію карбоксильних груп реагентів, колірність реакційної суміші.

Відомо, що аліфатичні спирти здатні утворювати з водою гетерогенні азеотропні суміші, температура кипіння яких є нижчою за температуру кипіння спирту і води. Зокрема, для 2-етилгексан-1-олу вона становить 372,25 К, а вміст води в суміші – 80 мас. % [19]. Відповідно, у процесі естерифікації вода вилучається з реакційної суміші та відшаровується від спирту в пастці Діна-Старка. Проведення процесу естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у присутності *n*ТСК показало, що за мольного співвідношення ЕГ:НДК – 2,65:1 і концентрації *n*ТСК –  $1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> конверсія КГ понад 98 % досягається за 60 хв реакції (рис. 1, крива 1).

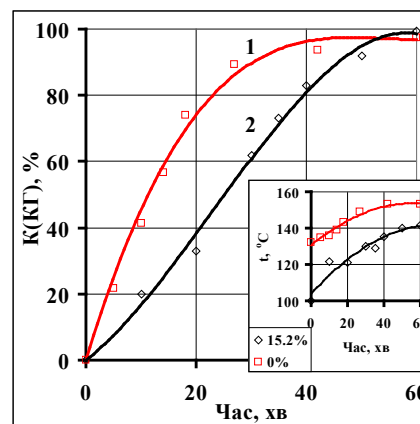


Рис. 1. Залежність конверсії карбоксильних груп НДК від часу в процесі естерифікації 2-етилгексан-1-олом: 1 – у присутності 15,2 мас. % бензену; 2 – за його відсутності. Співвідношення ЕГ:НДК – 2,65:1 (мол.),  $C(n\text{ТСК}) = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>

При додаванні до реакційної суміші 15,2 мас. % бензену, здатного утворювати з водою аналогічну азеотропну суміш, реакція естерифікації на початковій

стадії відбувається повільніше внаслідок нижчої на 20–30 К температури (рис. 1). Проте, очевидно, що вилучення води з реакційної суміші і зміщення рівноваги в бік утворення дієстерів у присутності бензену відбувається ефективніше. За той самий час (60 хв) конверсія КГ досягає практично 100 % (рис. 1, крива 2).

Порівняння ефективності каталізу естерифікації суміші нижчих дикарбонових кислот *n*ТСК і сульфатною кислотою вказує на те, що у присутності мінеральної кислоти реакція відбувається з меншою швидкістю. Навіть при вдвічі вищій концентрації сульфатної кислоти необхідний час для досягнення конверсії КГ понад 99 % становить 180 хв, що втричі більше, ніж за умови каталізу реакції *n*ТСК (рис. 2).

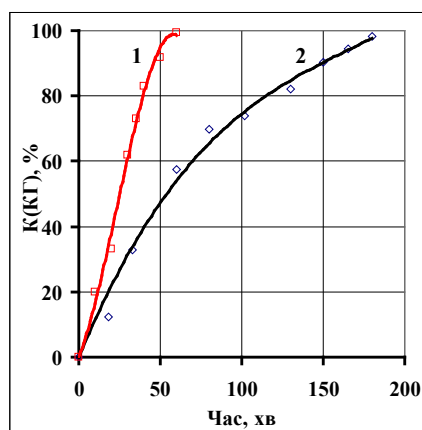


Рис. 2. Залежність конверсії карбоксильних груп НДК від часу в процесі естерифікації 2-етилгексан-1-олом у присутності: 1 –  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> *n*ТСК; 2 –  $2.6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Співвідношення ЕГ:НДК – 2.65:1 (мол.).  $\omega$ (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – 15.2 мас. %

Встановлено, що збільшення концентрації *n*ТСК з  $7.2 \cdot 10^{-3}$  до  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> має суттєвий вплив на зміну конверсії КГ на початковій стадії реакції, але при вищих значеннях ступеня перетворення НДК цей вплив зменшується (рис. 3). Зокрема, на 180 хв реакції різниця між значеннями К(КГ) становить лише ~3 %.

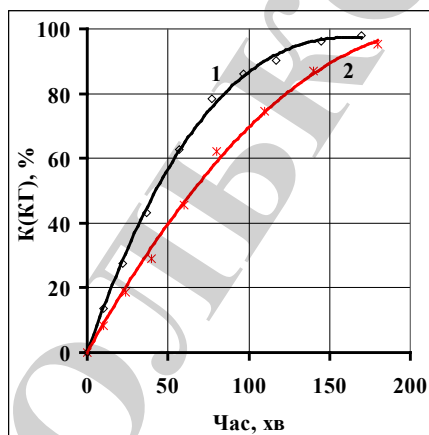


Рис. 3. Залежність конверсії карбоксильних груп НДК від часу в процесі естерифікації 2-етилгексан-1-олом від концентрації *n*ТСК: 1 –  $7.2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; 2 –  $1.3 \cdot 10^{-3}$ . Співвідношення ЕГ : НДК – 2.65:1 (мол.).  $\omega$ (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – 15.2 мас. %

Використання різних марок активованого вугілля у процесі естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у присутності *n*ТСК також впливає на зміну конверсії КГ з часом (рис. 4).

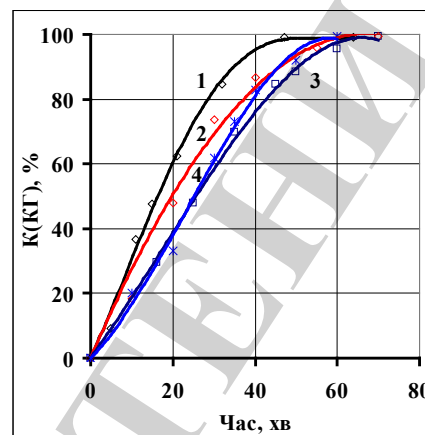


Рис. 4. Залежність конверсії карбоксильних груп НДК від часу в процесі естерифікації 2-етилгексан-1-олом у присутності активованого вугілля: 1 – 208СР; 2 – DCL 200; 3 – БАУ-А; 4 – без вугілля.  $\omega$ (C<sub>акт</sub>) – 0.3 мас. %. Співвідношення ЕГ:НДК – 2.65:1 (мол.).  $\omega$ (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – 15.2 мас. %

Активоване вугілля 208СР і DCL 200 є дрібнодисперсним і характеризується питомою площею поверхні 1150–1250 м<sup>2</sup>/г [20]. Вугілля БАУ-А має розміри частинок 1–3,6 мм і питому площу поверхні (700–800 м<sup>2</sup>/г) [21]. Можна зробити припущення, що дрібніші розміри частинок і більша питома поверхня вугілля 208СР і DCL 200 сприяють інтенсивнішому кипінню і відведенню води з реакційної маси. Внаслідок цього спостерігається вища інтенсивність реакції естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у присутності вугілля 208СР і DCL 200, конверсія КГ за перші 10 хв реакції досягає 30–35 % (рис. 4). За відсутності активованого вугілля та у присутності 0.3 мас. % БАУ-А за 10 хв реакції конверсія КГ становить лише 10 %.

Збільшення вмісту активованого вугілля DCL 200 у реакційній суміші з 0.3 до 0.6 мас. %, навпаки, сприяє різкому зменшенню інтенсивності процесу (рис. 5). Тривалість естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом збільшується відповідно у 3 рази. Такий ефект можна пояснити тим, що значення рН вугілля DCL 200 становить 6–9. Лужні компоненти активованого вугілля очевидно нейтралізують частину каталізатора, що зменшує його активну концентрацію і гальмує реакцію.

З реакційної суміші продуктів естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом згідно описаної у розділі 4.2 методики виділено суміш дієстерів. Визначений хроматографічно склад показав такий вміст індивідуальних речовин (у мас. %): ді-2-етилгексилсукцинат – 31.3, ді-2-етилгексилглутарат – 37.8, ді-2-етилгексиллапінат – 30.9. КЧ суміші становило 0.1 мг КОН/г.

Визначено, що густина суміші дієстерів НДК змінюється від 928 кг/м<sup>3</sup> (при 292.7 К) до 876 кг/м<sup>3</sup> (при 372 К). Цю зміну описує лінійне рівняння з коефіцієнтом кореляції  $r^2=0,999$ :

$$\rho = 1122.1 - 0.6671T, \text{ кг/м}^3,$$

де  $T$  – температура суміші дієстерів, К.

Кінематична в'язкість суміші дієстерів НДК змінюється з підвищенням температури нелінійно від 13.8 мм<sup>2</sup>/с (292.7 К) до 2.8 мм<sup>2</sup>/с (372 К). Методом найменших квадратів виведено рівняння, яке описує цю зміну ( $r^2=0.999$ ):

$$\nu = 15.222 - 1.4081T + 0.0612T^2 - 0.001T^3, \text{ мм}^2/\text{с},$$

де  $T$  – температура суміші дієстерів, К.

Ці рівняння можуть бути використані при практичному використанні суміші дієстерів.

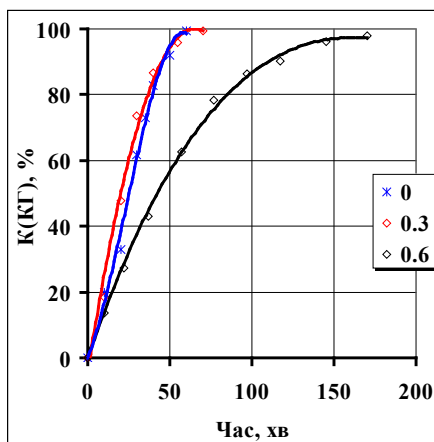


Рис. 5. Залежність конверсії карбоксильних груп НДК від часу в процесі естерифікації 2-етилгексан-1-олом від масового вмісту активованого вугілля DCL 200 у реакційній суміші. Співвідношення ЕГ:НДК – 2.65:1 (мол.).  $C(n\text{TCK}) = 1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.  $\omega(C_6H_6) = 15.2$  мас. %

На рис. 6 відображено зміну кінематичної в'язкості суміші дієстерів НДК і 2-етилгексан-1-олу з підвищенням температури. Для порівняння визначено цю фізичну характеристику для дибутиладипінату і дибутилфталату як пластифікаторів, які виявляють схожі властивості.

Очевидно, що за абсолютним значенням і зміною в'язкості з підвищенням температури суміш дієстерів

НДК і 2-етилгексан-1-олу є значно ближчою до дибутилфталату, ніж до дибутиладипінату.

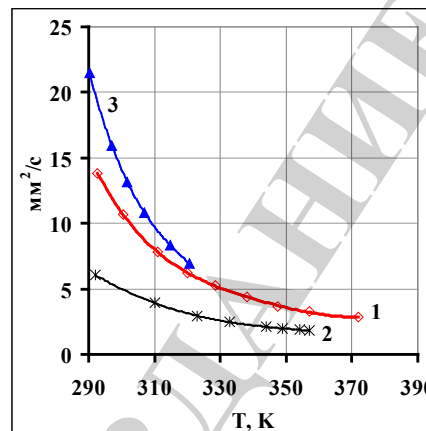


Рис. 6. Залежність кінематичної в'язкості від температури для: 1 – суміші дієстерів НДК і 2-етилгексан-1-олу; 2 – дибутиладипінату; 3 – дибутилфталату

Загалом фізичні показники суміші дієстерів НДК і 2-етилгексан-1-олу корелюють з показниками діоктиладипінату. Зокрема, його густина становить 0.923–0.930 г/см<sup>3</sup>, КЧ – від 0.04 до 0.1 мг КОН/г і кінематична в'язкість – 13–17 мм<sup>2</sup>/с [5].

## 6. Обговорення результатів дослідження естерифікації 2-етилгексан-1-олом

Технологічні показники процесу естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом за різних умов наведено у табл. 1. Як критерії оптимальності вибрано мінімальні значення часу реакції, інтенсивності забарвлення продуктів реакції, КЧ реакційної суміші та, відповідно, максимальне значення конверсії карбоксильних груп НДК.

Необхідно відзначити, що застосування бензену, як компонента реакційної суміші, який покращує відділення води, дозволяє збільшити конверсію КГ з 95,8 до 99,5 % (табл. 1). Середня і максимальна температура реакції у присутності бензену також є меншими. За рахунок цього можна зменшити енергетичні витрати на процес естерифікації.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом. ЕГ:НДК – 2.61:1 мол.

Кат-ор	$C(\text{кат}) \cdot 10^2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\omega(C_6H_6)$ , мас. %	$C_{\text{акт}}$	$\omega(C_{\text{акт}})$ , мас. %	Час, хв	КЧ, мг КОН / г	$K_{\text{КГ}}$ %	мг I <sub>2</sub> / 100 см <sup>3</sup>
nTCK	1.4	0.0	–	0.0	60	9.7	95.8	3.4
nTCK	1.3	15.2	–	0.0	60	1.1	99.5	3.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6	15.4	–	0.0	180	3.2	98.4	4.7
nTCK	0.7	15.1	DCL 200	0.6	180	9.1	95.3	0.7
nTCK	1.3	15.4	DCL 200	0.6	170	3.9	98.0	1.1
nTCK	1.3	15.6	DCL 200	0.3	70	1.1	99.4	1.1
nTCK	1.3	15.2	БАУ	0.3	70	1.3	99.4	1.3
nTCK	1.3	15.2	208CP	0.3	65	1.5	99.2	1.1

Сульфатна кислота є менш активним каталізатором процесу естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом, оскільки конверсія КГ 89.4 % досягається у присутності  $H_2SO_4$  лише за 180 хв реакції, тоді як у присутності *n*ТСК її значення становить 99.5 % за 60 хв реакції. Необхідною є й більша концентрація мінеральної кислоти для досягнення вказаних значень конверсії КГ.

Застосування як каталізатора *n*ТСК забезпечує значення конверсії КГ понад 98 % за умови концентрації каталізатора  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Зниження вмісту каталізатора у реакційній суміші збільшує тривалість реакції наполовину та забезпечує конверсію КГ лише 95.3 %, а кислотне число реакційної суміші становить 9.1 мг КОН/г, що суттєво збільшує втрати НДК, які у таких системах знаходяться як у вигляді незначної кількості непрореагованих кислот, так і, переважно, моноестерів [23].

Високе значення інтенсивності забарвлення реакційної суміші (3.0–4.7 мг  $I_2$  на 100 см<sup>3</sup>) свідчить про можливі перебіг побічних реакцій та забруднення продуктів реакції домішками, що містяться у каталізаторах. Застосування активованого вугілля різних марок дозволяє нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом зменшити колір продуктів реакції за умови збереження значення конверсії КГ 98.0–99.4 %. Водночас, застосування кількості активованого вугілля DCL 200 понад оптимальну (0.3 мас. %) гальмує реакцію і вимагає більшого часу реакції для досягнення високої конверсії КГ.

Результати виконаного дослідження корелюють з відомими закономірностями процесів естерифікації дикарбонових кислот аліфатичними спиртами. Водночас вони доповнюють і розширюють базу експериментальних даних технології діестерних пластифікаторів в перспективі використання нових сировинних ресурсів і умов проведення конкретного технологічного процесу. Досягнута за умови каталізу *n*-толуенсульфоновою кислотою практично повна конверсія карбоксильних груп реагентів 99.4–99.5 % за 60–70 хв реакції забезпечить високу питому продуктивність за діестерами навіть за умови проведення процесу естерифікації в періодичних умовах. Використання бензену як компонента реакційної суміші має переваги як у забезпеченні практично повного перетворення НДК, так і зниження витрати теплоти на відгонку утвореної в процесі естерифікації води.

Практичне значення також мають результати дослідження процесу естерифікації з використанням активованого вугілля. Такий прийом дозволяє покращити якість суміші діестерів як готової продукції, адже зниження колірності дозволяє застосовувати продукти естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у виробництві безколірних полімерних виробів. На

жалю, досягнути практично повного знебарвлення продуктів естерифікації НДК 2-етилгексан-1-олом у ході дослідження не вдалося.

Це ставить у подальшому завдання вдосконалення процесу в цьому аспекті. Практичне вирішення проблеми одержання суміші діестерів з мінімальною колірністю полягає у пошуку сортів активованого вугілля з кращими адсорбційними властивостями і дослідженні інших каталізаторів процесу, які сприяють мінімальному перебігу побічних реакцій в процесі естерифікації. Загалом, вказані діестери можуть конкурувати з промисловими пластифікаторами діоктиладипінатом та дибутилфталатом.

## 7. Висновки

1. Визначено вплив бензену, виду і концентрації каталізатора, виду і кількості активованого вугілля на технологічні показники процесу естерифікації нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом. Показано, що *n*-толуенсульфонова кислота є активнішим каталізатором реакції естерифікації, порівняно з сульфатною кислотою. Встановлено, що наявність бензену у реакційній суміші забезпечує вищу конверсію дикарбонових кислот і м'якші умови процесу, а додавання до реагентів активованого вугілля у кількості 0.3 мас. % знижує інтенсивність забарвлення реакційної суміші майже у 3 рази.

2. Встановлено, що оптимальними умовами процесу естерифікації нижчих дикарбонових кислот 2-етилгексан-1-олом є концентрація каталізатора *n*-толуенсульфонової кислоти –  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, мольне співвідношення НДК:ЕГ – 2.65:1 та вміст бензену у реакційній суміші ~15 мас. % і активованого вугілля 0.3 мас. %. За цих умов досягається практично кількісний вихід (понад 99.5 %) суміші діестерів бурштинової, глутарової і адипінової кислот і 2-етилгексан-1-олу.

3. Визначено склад і фізичні показники виділеної з продуктів реакції суміші діестерів бурштинової, глутарової і адипінової кислот і 2-етилгексан-1-олу. Встановлено, що суміші діестерів становить 0.923–0.930 г/см<sup>3</sup>, кислотне число – від 0.04 до 0.1 мг КОН/г, а кінематична в'язкість – 13–17 мм<sup>2</sup>/с.

## Подяка

Автори статті щиро вдячні за співпрацю магістру кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» Роману Лісному, який брав участь у виконанні частини експериментальних досліджень.

## Література

1. FlexiSolv® solvent solutions – The Balanced Alternative [Electronic resource]. – Available at: <http://flexisolv.com/en/index.html>
2. Леванова, С. В. Синтез сложных эфиров из жидких отходов производства капролактама [Текст] / С. В. Леванова, В. И. Герасименко, И. Л. Герасименко и др. // Российский Химический Журнал. – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 37–42.
3. Нафикова, Р. Ф. Получение фталатного пластификатора с использованием кубовых остатков бутиловых спиртов [Текст] / Р. Ф. Нафикова, Ж. Ф. Рахматуллина, А. А. Рахимкулова и др. // Башк. хим. журнал. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 60–62.
4. Енютина, М. В. Некоторые аспекты реакции этерификации спиртовых отходов пищевых и нефтехимических производств [Текст] / М. В. Енютина, Ю. М. Петьхин // Материалы 41 отчетной научной конференции за 2002 год. – Воронеж: Изд-во ВГТА, 2003. – С. 207–208.

5. ДОО – диоктиладипинат [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rpch.ru/katalog/plastifikatory/doa-dioktiladipinat/>
6. Altnau, G. G. Alternative Lösemittel: Mehr Mut zum Wechseln [Text] / G. G. Altnau // *Git Sicherheit+Management*. – 2000. – Issue 2. – P. 178–179.
7. Otera, J. Esterification: Methods, Reactions, and Applications [Text] / J. Otera, J. Nishikido. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Second, Completely Revised, and Enlarged Edition, 2010. – 374 p. doi: 10.1002/9783527627622
8. Baghernejad, B. Application of p-toluenesulfonic Acid (PTSA) in Organic Synthesis [Text] / B. Baghernejad // *Current Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 15, Issue 17. – P. 3091–3097. doi: 10.2174/138527211798357074
9. Sakakura, A. Open-air and solvent-free ester condensation catalyzed by sulfonic acids [Text] / A. Sakakura, Y. Koshikari, K. Ishihara // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49, Issue 34. – P. 5017–5020. doi: 10.1016/j.tetlet.2008.06.058
10. Kriska, C. E. The efficacy of some catalysts used in synthesis of phthalates [Text] / C. E. Kriska, D. Modra // *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry*. – 2012. – Vol. 21, Issue 2. – P. 47–56.
11. Ren, Y. M. A Simple Procedure for the Esterification and Transesterification Using p-Toluene Sulfonic Acid as Catalyst [Text] / Y. M. Ren, Z. C. Wu, R. C. Yang, T. X. Tao, J. J. Shao, Y. G. Gao et. al. // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 781-784. – P. 259–262. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.259
12. Wang, J. A study of esterification of caffeic acid with methanol using p-toluenesulfonic acid as a catalyst [Text] / J. Wang, S. Gu, N. Pang, F. Wang, F. Wu // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2013. – Vol. 78, Issue 7. – P. 1023–1034. doi: 10.2298/jsc120802101w
13. Мельник, С. Р. Одержання сумішей алкілциклогексиладипінатів спиртів C4–C5 [Текст] / С. Р. Мельник, І. Е. Никулишин, М. І. Солад // *Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. Володимира Даля*. – 2015. – № 7 (224). – С. 19–24.
14. Pacheco, B. S. Eco-friendly synthesis of esters under ultrasound with p-toluenesulfonic acid as catalyst [Text] / B. S. Pacheco, C. F. P. Nunes, C. T. Rockembach, P. Bertelli, M. F. Mesko, M. Roesch-Ely et. al. // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2014. – Vol. 7, Issue 3. – P. 265–270. doi: 10.1080/17518253.2014.941950
15. Барштейн, Р. С. Пластификаторы для полимеров [Текст] / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
16. Мельник, С. Р. Синтез дієстерів на основі спиртів C4–C5 [Текст] / С. Р. Мельник, Ю. Р. Мельник, Н. Я. Качмар, В. В. Реутський // *Вісник Національного університету „Львівська політехніка”*. – 2005. – № 529. – С. 128–130.
17. Экофильтр-Сорбосгруп. Активированный уголь Chemviron Carbon [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://activcarbon.com.ua/category/21.html>
18. Methodology for Lipids. Estimation of free fatty acids [Electronic resource]. – Available at: [http://www.biocyclopedia.com/index/plant\\_protocols/lipids/Estimation\\_of\\_free\\_fatty\\_acids.php](http://www.biocyclopedia.com/index/plant_protocols/lipids/Estimation_of_free_fatty_acids.php)
19. Technical Data Sheet Eastman™ 2-Ethylhexanol [Electronic resource]. – Available at: [http://ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatasheet\\_PC.aspx?product=71000124](http://ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatasheet_PC.aspx?product=71000124)
20. Экофильтр-Сорбосгруп. Активированный уголь 208CP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://activcarbon.com.ua/product/32.html>
21. SORBIS GROUP. Сорбенты только высшего качества. Уголь активированный (БАУ-А) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sorbis-group.com/products/ugol-aktivirovan/ugol-aktivirovan-bau-a.php>
22. Melnyk, S. Selectivity of Formation and Yield of Dicarboxylic Acid Mono- and Diesters under Stationary Conditions [Text] / S. Melnyk, B. Dzinyak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. – Vol. 9, Issue 3. – P. 325–332. doi: 10.23939/chcht09.03.325