**Качмар-Кос Наталія Ярославівна. Основи технології одержання діестерів на основі спиртів С2-С5 : Дис... канд. наук: 05.17.04 – 2009**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Качмар-Кос Н.Я. Основи технології одержання діестерів на основі спиртів С2**–**С5. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04. – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2009.  Дисертація присвячена розробці основ технології одержання діестерів аліфатичних дикарбонових кислот на основі спиртів С2–С5. Вивчено кінетичні закономірності естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот спиртами С2–С5, на основі визначених кінетичних і активаційних параметрів здійснено математичне моделювання технологічного процесу у напівперіодичному реакторі, що дозволяє визначити концентрації реагентів і продуктів у будь-який момент часу реакції, прогнозувати тривалість реакції та встановити взаємозв’язок між ступенем перетворення дикарбонових кислот і часом реакції. Встановлено вплив природи кислотних каталізаторів на стадії реакції естерифікації дикарбонових кислот. Запропоновано нові каталітичні системи, які дозволяють інтенсифікувати процес естерифікації дикарбонових кислот спиртами С2–С5 у присутності катіонообмінної смоли КУ–2–8. Встановлені оптимальні технологічні параметри процесу естерифікації ДКК індивідуальними спиртами та їх сумішами. Запропоновано принципові технологічні схеми одержання діестерів з використанням кислотних каталізаторів та каталітичних систем на основі КУ–2–8 і добавок солей перфторованих оксасульфокислот. За результатами термогравіметричного аналізу визначено термічну стійкість діестерів та пластикатів на їх основі, що дозволяє рекомендувати діестери для пластифікації ПВХ. | |
| |  | | --- | | 1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, які дозволили розв’язати конкретну прикладну задачу – розробити основи технології одержання діестерів аліфатичних дикарбонових кислот та спиртів С2–С5. 2. Визначено кінетичні та активаційні параметри реакції естерифікації адипінової та бурштинової кислот спиртами С2–С5. Побудовано математичну модель напівперіодичного реактора, яка адекватно описує процес і може бути використана для проектування промислового реактора. 3. Вперше вивчено вплив природи каталізаторів (сульфатної, хлоридної, *п*-толуолсульфокислоти та катіонообмінної смоли КУ–2–8) на стадії реакції естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот спиртами С2–С5, зокрема на закономірності утворення їхніх моно- та діестерів. Встановлено, що за однакової конверсії дикарбонової кислоти при каталізі сульфатною кислотою у закритій системі досягається на 20-40% вища селективність утворення діестеру порівняно з *п*-толуолсульфокислотою. 4. Встановлено, що оптимальна концентрація каталізатора при естерифікації дикарбонових кислот індивідуальними спиртами С2–С5 та їх сумішами в умовах технологічного процесу значною мірою залежить від природи спирту; мольне співвідношення індивідуальних реагентів спирт : ДКК повинно становити не менше 2,5:1, а сумішей – 2,6-2,7:1 залежно від складу спиртів. 5. Встановлено вплив природи і концентрації введеної до катіонообмінної смоли КУ–2–8 добавки солі перфторованої оксасульфокислоти на процес естерифікації та визначено активаційні параметри стадій реакцій. Показано, що введення в систему перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату натрію від 0,0026 до 0,0186 моль/л при естерифікації адипінової кислоти 1-бутанолом дозволяє збільшити селективність утворення діестеру на 1,0–38,2% абс. за умов естерифікації у закритій системі, та майже втричі скоротити тривалість процесу за умов азеотропної відгонки реакційної води. 6. Запропоновано нові каталітичні системи процесу естерифікації дикарбонових кислот спиртами С2–С5 на основі катіонообмінної смоли КУ–2–8 та добавок солей перфторованих оксасульфокислот – перфтор(2-монооксабутан)сульфонату калію, перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату калію, амонію і натрію. Показано, що введення в систему добавки перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонату натрію при естерифікації сумішевих реагентів у кількості 0,005 моль/л дозволяє підвищити питому продуктивність за діестерами на 211,1 кг/(м3\*год) порівняно з каталізом лише КУ–2–8. 7. Запропоновано принципові технологічні схеми процесу одержання діестерів аліфатичних дикарбонових кислот естерифікацією спиртами С2–С5 з використанням кислотних каталізаторів та каталітичних систем на основі катіонообмінної смоли КУ–2–8 і солей перфторованих оксасульфокислот та розраховано витратні коефіцієнти реагентів за діестером. Показано, що витрата каталізатора *п*-толуолсульфокислоти за рівної витрати спирту та кислоти є в 1,5-3 рази вищою від витрати сульфатної кислоти. 8. Згідно даних термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів встановлено високу термічну стійкість пластикату на основі полівінілхлориду та суміші діестерів 1-бутанолу та нижчих дикарбонових кислот, що дозволяє рекомендувати використання сумішевого діестеру для пластифікації полівінілхлориду. | |