

На правах рукописи

ГУРЬЯНОВА ОКСАНА ПАВЛОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
ДИОКСАНОВЫХ СПИРТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ИЗОПРЕНА**

02.00.13 - Нефтехимия



АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА - 2006

Работа выполнена на кафедре "Технология органического и нефтехимического синтеза" Самарского государственного технического университета.

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
С.В. Леванова

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
С.С. Злотский

кандидат химических наук
Ю.Н. Орлов

Ведущая организация: ОАО «ВНИИОС НК», г. Новокуйбышевск

Защита состоится «31» октября 2006г. в 15.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 в Самарском государственном техническом университете по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

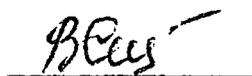
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета.

Отзывы, заверенные гербовой печатью, направлять по адресу:
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. СамГТУ, ученому секретарю диссертационного совета.

Тел./факс (846) 333 52 55
e-mail: kinterm@samgtu.ru

Автореферат разослан « 26 » сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



В.С. Саркисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

При производстве изопрена диоксановым методом в виде побочных продуктов образуются диоксановые спирты в количестве 100-110 кг на 1 т изопрена.

На сегодняшний день производство изопрена в России составляет 0,6 млн. т/год. Из них около 50% получают диоксановым методом.

Большие объемы образующихся диоксановых спиртов заставляют искать новые пути их квалифицированного использования. В последние годы заметно возрос интерес к 1,3-диоксанам. Значительные сырьевые ресурсы и простота перехода к широкому спектру органических соединений самых различных классов обуславливает неослабевающий интерес исследователей к химии и технологии циклических ацеталей.

Перспективным представляется получение сложных эфиров диоксановых спиртов и дикарбоновых кислот как пластификаторов для поливинилхлоридных (ПВХ) композиций. Для российского рынка характерен дефицит отечественных диэфирных пластификаторов, покрытие которого сдерживается в основном из-за отсутствия промышленного производства дикарбоновых кислот и алифатических спиртов, являющихся сырьем.

В связи с выше изложенным работа, посвященная разработке метода синтеза сложных эфиров позволит частично решить проблему острого дефицита отечественных пластификаторов.

Цель работы и основные задачи исследования

Цель работы – исследование способов переработки фракции диоксановых спиртов, направленное на получение пластификатора для поливинилхлоридных композиций.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать эффективный метод синтеза эфиров диоксановых спиртов;
- исследовать кинетику реакции переэтерификации алкиладипатов диоксановыми спиртами, определить оптимальные условия процесса;
- изучить физико-химические и пластифицирующие свойства эфиров диоксановых спиртов;
- разработать методы количественного определения сложных эфиров диоксановых спиртов.

Научная новизна работы

Впервые изучен процесс получения сложных эфиров диоксановых спиртов с использованием реакции переэтерификации диалкиловых эфиров адипиновой кислоты смесью диоксановых спиртов.

Определены некоторые кинетические характеристики процесса: порядки реакции по реагентам, наблюдаемая энергия активации; установлены оптимальные параметры проведения процесса переэтерификации.

Проведена идентификация изомеров диоксановых спиртов и их сложных эфиров.

Разработана методика количественного хроматографического анализа сложных эфиров диоксановых спиртов, определены калибровочные коэффициенты.

Изучены физико-химические и пластифицирующие свойства эфиров диоксановых спиртов.

Практическая значимость работы

Предложено новое решение проблемы переработки отхода производства изопрена с целью получения пластификатора, защищенное патентом РФ.

Наработаны лабораторные партии пластификатора на основе эфиров диоксановых спиртов. Проведены испытания полученного пластификатора.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» в г. Нижний Новгород в 2004 г., на IX и X Международных конференциях «Окружающая среда для нас и будущих поколений» в г. Самара в 2004-2005 гг, на II-й Всероссийской выставке-ярмарке научно-исследовательских работ и инновационной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых высших учебных заведений Российской Федерации «Иннов-2005» в г. Новочеркасск в 2005 г.

Публикации по теме. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 5 тезисов докладов, получен патент.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и включает 26 таблиц и 35 рисунков. Список цитированной литературы содержит 107 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Характеристика исходных веществ

Фракция диоксановых спиртов (ДОС) – это бесцветная прозрачная жидкость, $t_{\text{кип}} = 225-250^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 1,058 \text{ г/см}^3$. Ее выделяли из промышленной фракции диоксановых спиртов (побочный продукт синтеза диметилдиоксана). Содержание спиртов в подготовленной фракции составило 62,6-64% мас.; остальное – побочные продукты реакции конденсации формальдегида и изобутилена.

По литературным данным смесь диоксановых спиртов представлена тремя изомерами с общей формулой $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ и молярной массой 146 г/моль; им соответствуют следующие структуры:

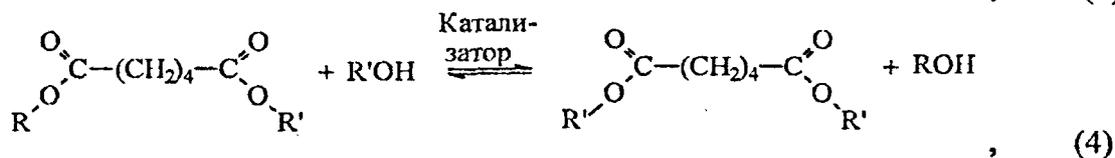
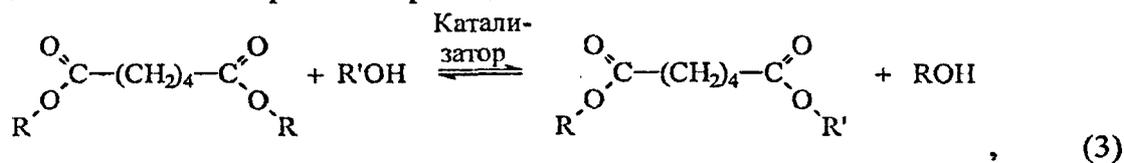
Синтез дибутил- и дипентиладипатов проводили в мольном трехкратном избытке спиртов в присутствии серной кислоты в количестве 0,04 моль/л при температуре кипения реакционной массы до полного выделения воды.

Диметиладипат получали экстрактивной этерификацией с использованием четыреххлористого углерода, катализатором служила серная кислота в количестве 0,5 моль/л. Мольное соотношение адипиновая кислота:метанол составляло 1:6. Смесь кипятили с обратным холодильником без доступа влаги воздуха.

После охлаждения органический слой промывали водой, 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия, отгоняли следы воды, избыточный спирт, четыреххлористый углерод (при синтезе диметиладипата) и перегонкой выделяли диалкиладипаты.

Чистоту эфиров определяли хроматографически, она составляла 99,2-99,8%.

На второй стадии проводили переэтерификацию диалкиладипатов диоксановыми спиртами по реакциям 3 и 4.



где R -C₄H₉ (-CH₃, -C₅H₁₁)

R' -C₇H₁₃O₂ (остаток соответствующего диоксанового спирта).

Для синтеза был использован катализатор – стеарат цинка. Данный катализатор дешев, доступен в промышленных масштабах. Применение стеарата цинка позволяет упростить процесс получения сложных эфиров, исключив стадию удаления катализатора из реакционной массы. Незначительное содержание стеарата цинка в пластификаторе допустимо, так как он является одновременно водоотталкивающей и смазывающей добавкой. Концентрация катализатора составляла 0,5-1,5% масс.

Реакцию проводили в термостатированном реакторе, оснащенный насадкой для подвода инертного газа (азота). Азот использовали для отвода образующегося в реакции спирта, предотвращая таким образом обратную реакцию и установление равновесия в системе.

Расход азота определяли по реометру с раствором хлорида кальция и поддерживали его в пределах от 6,7·10⁻⁶ до 10,5·10⁻⁶ м³/с.

В экспериментах применяли модифицированную нами ловушку Дина-Старка (рис. 1), что позволяло определять температуру уходящих паров.

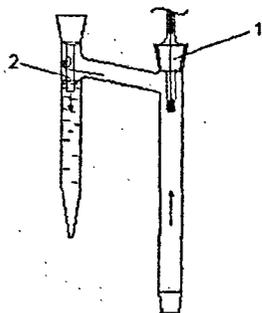


Рис. 1. Ловушка Дина-Старка, модифицированная

1-дополнительный шлиф;
2-впаивная трубка с отверстием.

диоксановых спиртов с чистотой 85-90% составлял 90-96% от теоретического.

2.3. Методы анализа

Для идентификации и количественного определения диоксановых спиртов и полученных продуктов использовали стандартные и инструментальные методы анализа: определение физико-химических характеристик, методы ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Химические методы

Содержание спиртов во фракции диоксановых спиртов определяли по стандартной методике ацилированием уксусным ангидридом с последующим титриметрическим определением выделившейся уксусной кислоты раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

ИК-спектры сняты на ИК-спектрофотометре «Shimadzu FTIR-8400S» на стеклах КВг в интервале $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan Trace DSQ химической ионизацией изобутаном при энергии ионизирующих электронов 130 эВ. Условия анализа приведены в табл. 1.

Была получена информация о молярных массах соединений, присутствующих в исходной фракции диоксановых спиртов и в смеси эфиров диоксановых спиртов, которую в дальнейшем использовали для идентификации изучаемых структур.

ГЖХ анализ исходных веществ и продуктов реакций проводили на хроматографе «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа приведены в табл. 2.

Регулируя расход инертного газа, температуру паров, поступающих в ловушку, поддерживали в диапазоне 68-71, 117-120, 140-142°C (при выделении метанола, бутанола и пентанола соответственно).

После охлаждения из реакционной массы отгоняли легкие компоненты фракции диоксановых спиртов и не вступившие в реакцию диоксановые спирты. Оставшийся в колбе целевой продукт – прозрачная масса светло-желтого цвета, представляет собой смесь сложных эфиров адипиновой кислоты и диоксановых спиртов. Выход эфиров

Таблица 1

Условия хромато-масс-спектрометрического анализа диоксановых спиртов и их сложных эфиров

Параметр анализа	Диоксановые спирты	Сложные эфиры диоксановых спиртов
Колонка:		
фаза	ZB 5MS	RTX 5MS
длина, м	30	15
внутренний диаметр, мм	0,32	0,25
толщина фазы, мкм	1	0,25
Температура инжектора, °С	250	250
Температура трансферлайна, °С	280	300
Режим термостатирования колонки, °С	T _{нач} =80 10 °С/мин T _{кон} =330	T _{нач} =60 15 °С/мин T _{кон} =320
Газ-носитель	гелий	гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	1,3	1,3

Таблица 2

Условия ГЖХ анализа диоксановых спиртов и их сложных эфиров

Параметр анализа	Диоксановые спирты	Сложные эфиры диоксановых спиртов
Колонка:		
фаза	OV-101	OV-101
длина, м	100	50
внутренний диаметр, мм	0,2	0,25
Температура испарителя, °С	350	370
Температура детектора, °С	300	300
Режим термостатирования колонки, °С	T _{нач} =190 5 °С/мин T _{кон} =210	T _{нач} =200 5 °С/мин T _{кон} =290
Газ-носитель	гелий	гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	2	2

Количественное определение дибутиладипата и эфиров диоксановых спиртов проводили методом внутреннего стандарта с использованием в качестве стандарта дипентиладипата.

Для определения калибровочных коэффициентов диалкиладипатов относительно стандарта использовали модельные смеси чистых веществ.

Калибровочный коэффициент для монозамещенных эфиров диоксановых спиртов относительно дипентиладипата определяли на основе хроматографического анализа реакционной смеси, содержащей в качестве продуктов только монозамещенные эфиры. Концентрацию монозамещенных эфиров рассчитывали по убыли концентрации дибутиладипата.

Калибровочный коэффициент для дизамещенных эфиров диоксановых спиртов относительно стандарта определяли на основе хроматографического анализа реакционной смеси, содержащей в качестве продуктов как моно-, так и дизамещенные эфиры. Концентрацию дизамещенных эфиров рассчитывали как разность концентраций общего количества вступившего в реакцию дибутиладипата и дибутиладипата, пошедшего на образование монозамещенных эфиров.

3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование количественного и качественного состава фракции диоксановых спиртов

Как показано выше, фракция диоксановых спиртов, выкипающая в интервале 225-250°C, содержит три изомерных спирта с молярной массой 146 г/моль.

На рис. 2 представлена хроматограмма, полученная на приборе Finnigan Trace DSQ. Методом ГХ-МС химической ионизацией изобутаном были определены m/z основных компонентов.

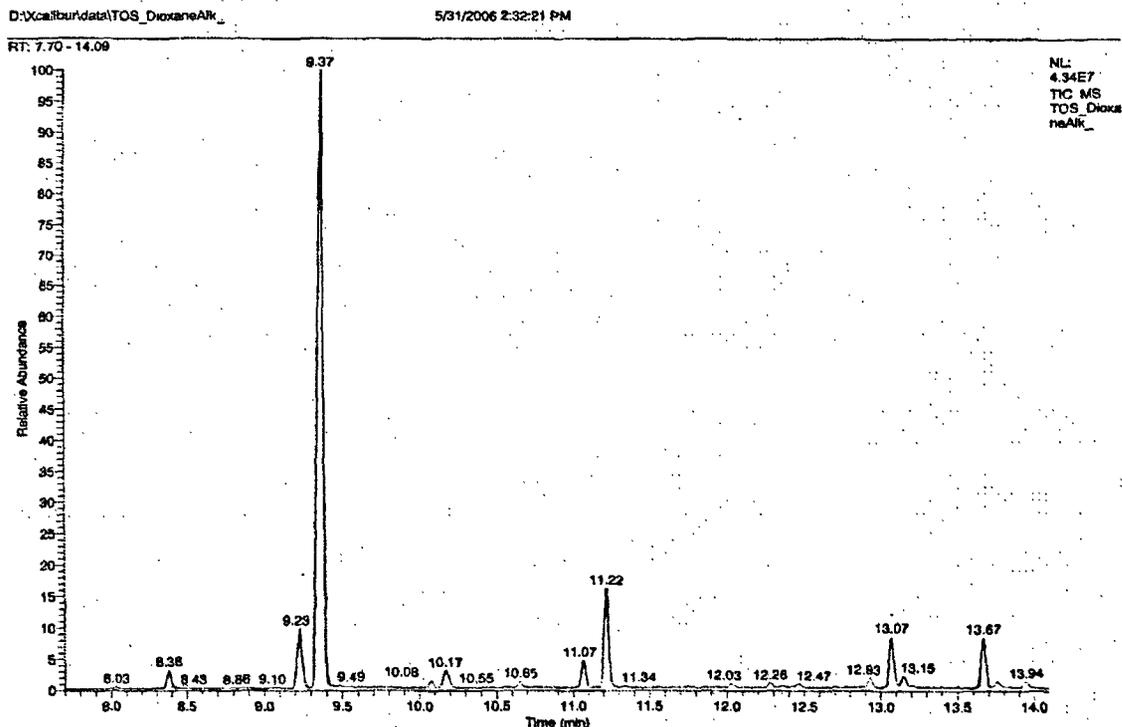


Рис. 2. Хроматограмма фракции диоксановых спиртов

По литературным данным известно, что основным компонентом фракции диоксановых спиртов является 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан. Пик с временем удерживания 9.37 мин и m/z 147 может соответствовать данному соединению.

Соединения, соответствующие пикам хроматограммы фракции диоксановых спиртов

Время выхода пика, мин	m/z [M _r +H] ⁺	M _r , г/моль	Структурная формула	Название
Диоксановые спирты				
8.38	147	146		5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан
9.23	147	146		4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан
9.37	147	146		4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан
Побочные продукты, содержащиеся во фракции диоксановых спиртов				
10.17	175	174		4,4'-би(1,3-диоксан)
11.07	203	202		Эфир третбутанола и 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана
11.22	191	190		Формали метанола и диоксановых спиртов: 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана, 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана
13.07	189	188		4-метил-4,4'-би(1,3-диоксан)
13.67	203	202		Эфир третбутанола и 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана

Экспериментом было показано, что компонент с временем удерживания 8.38 мин и m/z 147 не расходуется во время реакции перэтерификации. Поэтому мы предположили, что этот пик соответствует третичному диоксановому спирту (5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксану).

Таким образом, оставшийся пик с временем удерживания 9.23 мин и m/z 147 соответствует 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксану.

Экспериментально установлено, что соединения, соответствующие пикам с временами удерживания 10.17 мин, 11.07 мин, 11.22 мин, 13.07 мин, 13.67 мин, не расходуются при реакции переэтерификации. На основании литературной информации о продуктах, образующихся при производстве изопрена, и их молярных массах мы предположили, что данные пики соответствуют производным 1,3-диоксанов, структуры которых приведены в табл. 3.

В структурах этих соединений не содержится гидроксильных групп, они не могут быть конкурентами в реакции переэтерификации и выполняют роль инертного растворителя.

3.2. Этерификация карбоновых кислот диоксановыми спиртами

Известно, что реакции этерификации моно- и дикарбоновых кислот спиртами катализируется кислотами. В то же время диоксановые спирты обладают химическими свойствами как алифатических спиртов, так и циклических ацеталей: они устойчивы в щелочных средах и гидролизуются в кислых.

Нами были исследованы различные режимы реакции этерификации органических кислот диоксановыми спиртами с целью получения максимального выхода эфиров диоксановых спиртов (табл. 4).

Мы использовали моно- и дикарбоновые кислоты C_2 - C_6 , варьировали температуру, время проведения реакции и катализаторы.

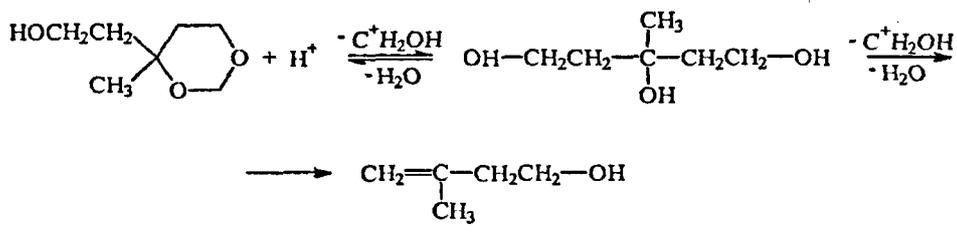
Таблица 4

Этерификация фракции диоксановых спиртов органическими кислотами

№	Кислота	Мольное соотношение диоксановый спирт : кислота	Температура, °С	Время, час	Катализатор*	Конверсия кислоты за 1 час, %
1	Масляная	2:1	165	4,5	H_3PO_4	11,6
2	Щавелевая	4:1	165	1,0	H_3PO_4	24,3
3	Щавелевая	4:1	165	2,0	H_3PO_4	30,8
4	Щавелевая	4:1	110	2,5	KY-23	27,4
5	Адипиновая	4:1	102	2,0	H_3PO_4	0,7
6	Адипиновая	4:1	120	4,0	KY-23	6,9

*Концентрация применяемой ортофосфорной кислоты – 74%

Во всех случаях было отмечено, что наряду с целевой реакцией этерификации протекают побочные – разложение диоксанового кольца с выделением формальдегида и воды (5), образование смолистых продуктов вследствие конденсации непредельных соединений.



Использование таких катализаторов как ортофосфорная кислота и катионит КУ-23 привело к значительному разложению диоксановых спиртов и образованию смолистых продуктов. Конверсия дикарбоновых кислот за 1 час не превышала 30%.; особенно низкие значения получены для адипиновой кислоты.

Таким образом, получить сложные эфиры диоксановых спиртов с высокой конверсией и селективностью методом этерификации невозможно. При получении сложных эфиров диоксановых спиртов по реакции переэтерификации (алкоголиза) исключается использование кислоты в качестве исходного компонента, что позволяет надеяться на позитивные результаты.

3.3. Получение сложных эфиров диоксановых спиртов методом переэтерификации

Выбор реагентов для получения промежуточного эфира

В качестве реагента для синтеза эфиров диоксановых спиртов была выбрана адипиновая кислота, так как она доступна в промышленных масштабах, ее эфиры не токсичны, имеют высокую температуру кипения, малолетучи.

Исследования проводили с использованием спиртов: метилового, бутилового, амилового.

При этерификации алифатическими спиртами $C_1 - C_3$ для достижения высоких степеней конверсии необходимо использовать азеотропную или экстрактивную этерификацию, добавляя в реакционную смесь растворитель, что ведет к дополнительным затратам и усложнению процесса. Применение спиртов C_4 и выше позволяет использовать сам спирт в качестве азеотропообразующего компонента. Поэтому в качестве реагента для получения промежуточного эфира для наработки смеси эфиров диоксановых спиртов был выбран бутиловый спирт как наиболее технологичный.

Реакции переэтерификации полученных диалкиладипатов диоксановыми спиртами проводили по описанным выше методикам. Выходы сложных эфиров во всех случаях примерно одинаковы и составляют 90 – 96%.

На рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры исходного продукта и полученной смеси сложных эфиров диоксановых спиртов.

На ИК-спектре эфиров диоксановых спиртов (рис. 4) полоса поглощения 1731 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$. Наличие группы из четырех полос (1161 см^{-1} ; 1087 см^{-1} ; 1026 см^{-1} ; 995 см^{-1}) в спектрах диоксановых спиртов и сложных эфиров свидетельствует о присутствии ацетальных фрагментов.

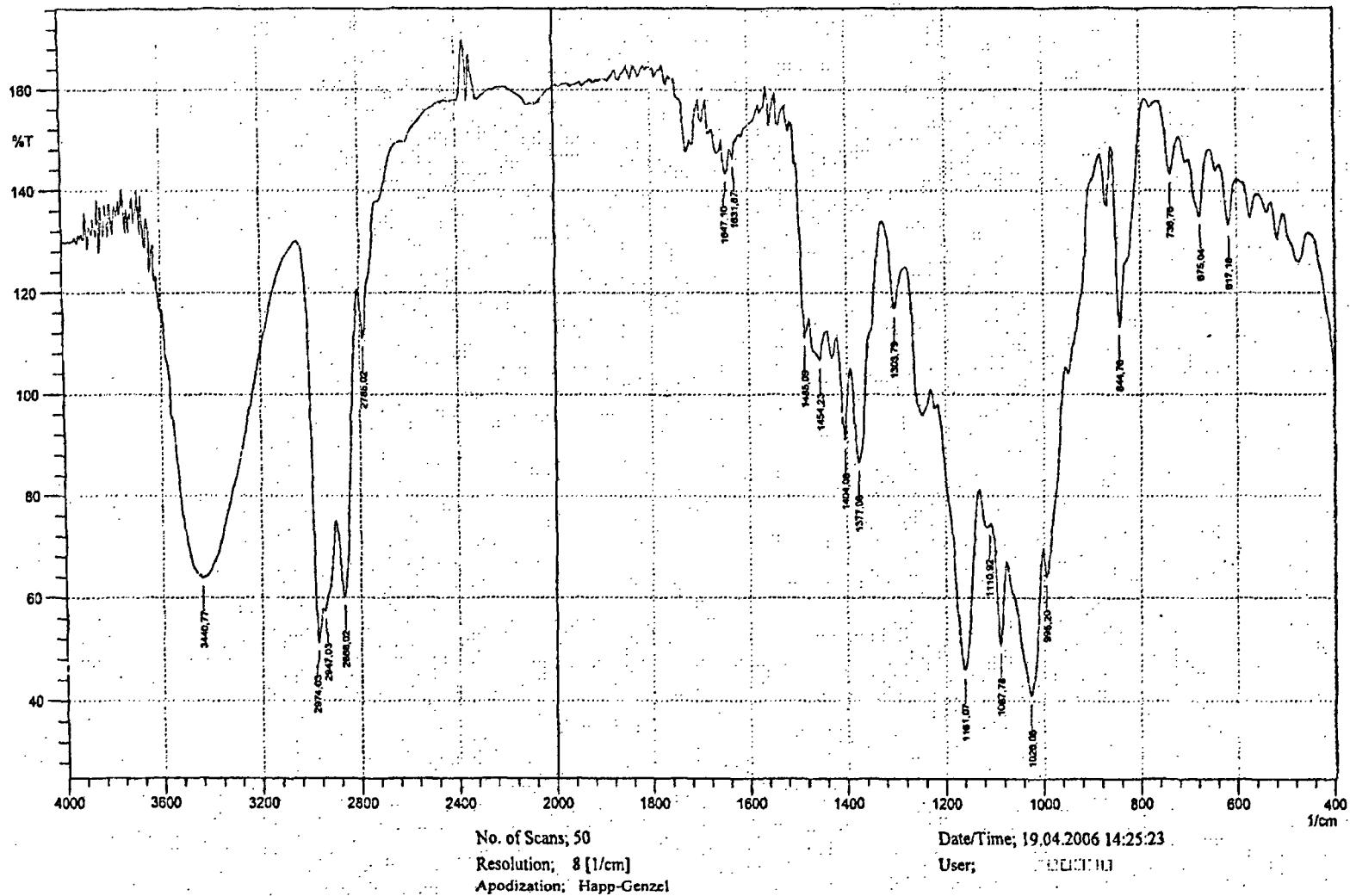


Рис. 3. ИК-спектр фракции диоксановых спиртов

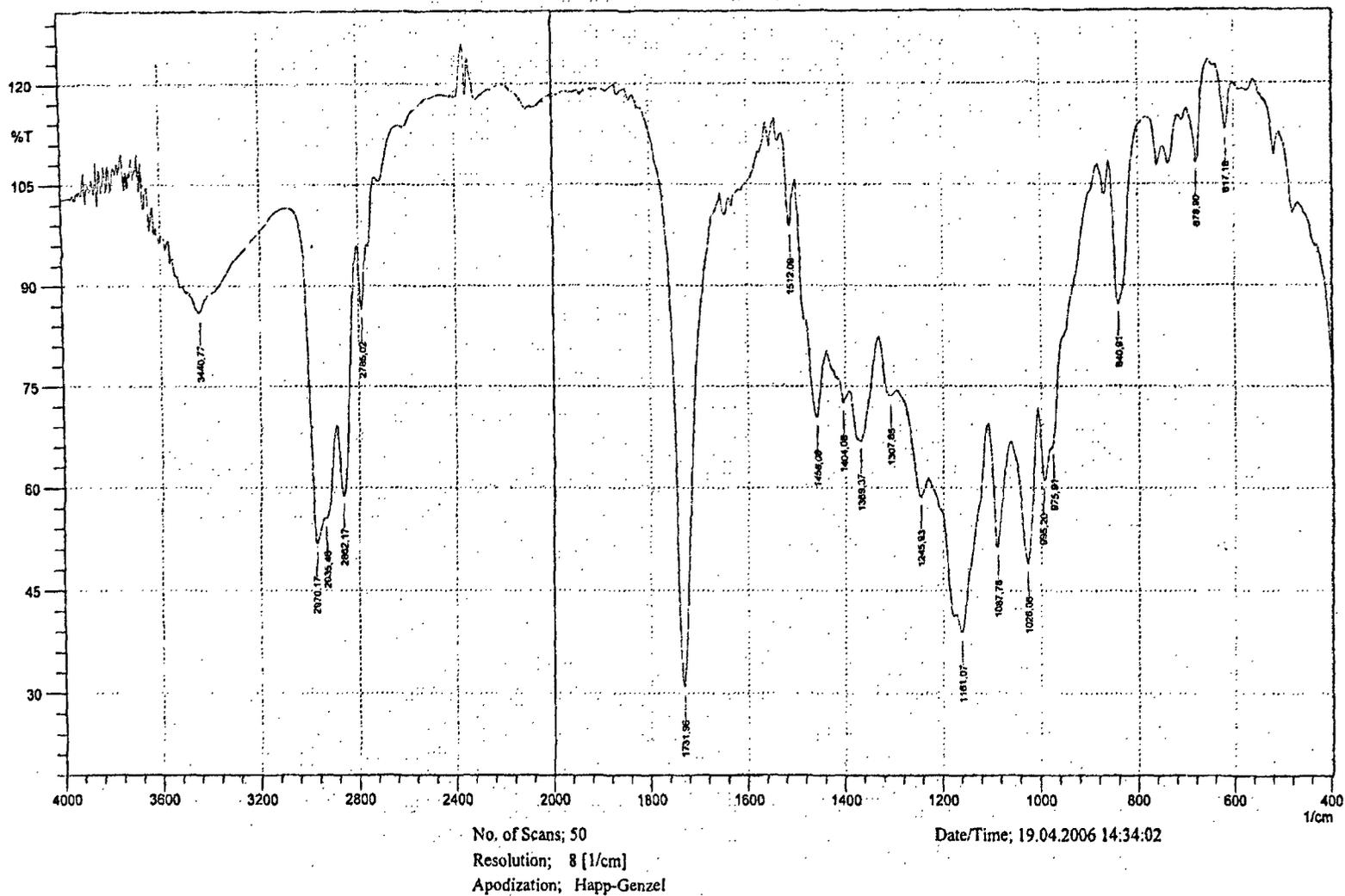


Рис. 4. ИК-спектр смеси сложных эфиров диоксановых спиртов

На рис. 5 приведена хроматограмма смеси эфиров диоксановых спиртов. Как показано выше, 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан, являясь третичным спиртом, не вступает в реакцию переэтерификации и не образует эфиров. Методом ГХ-МС определены значения молярных масс основных соединений, присутствующих на хроматограмме.

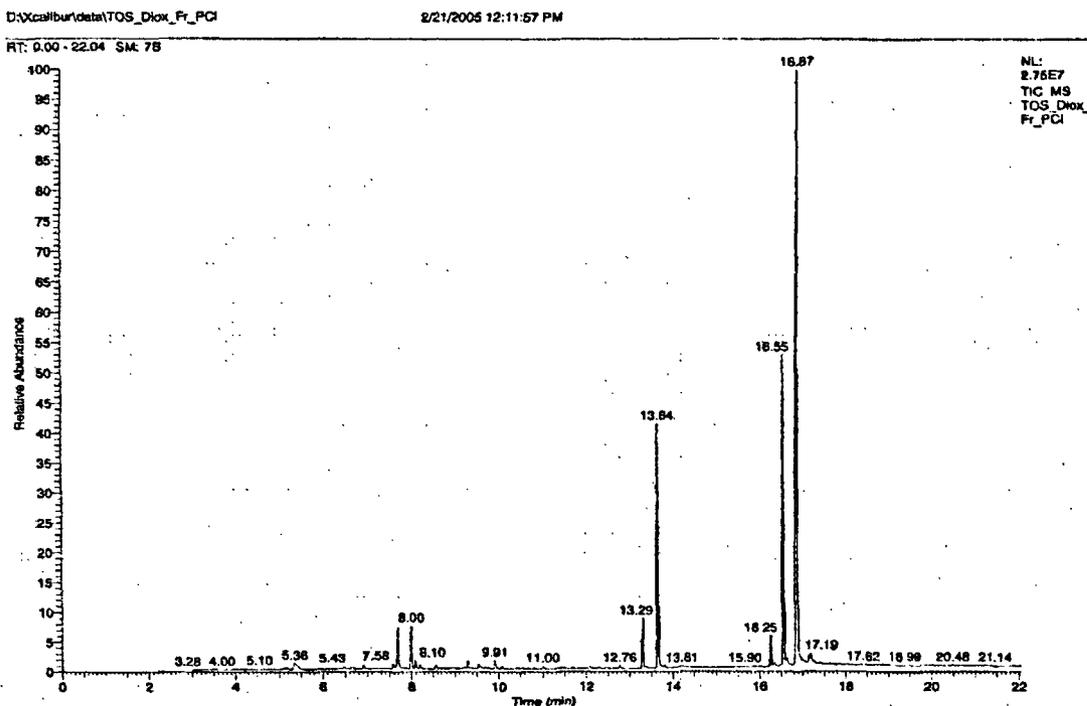
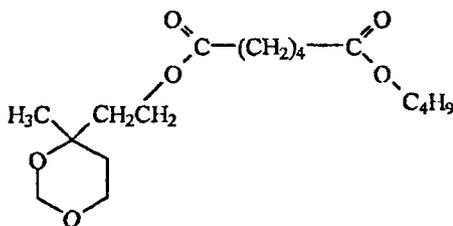
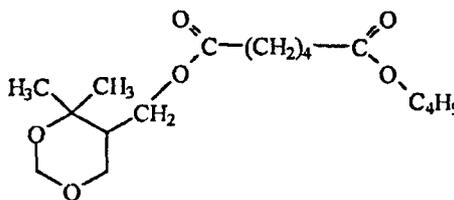


Рис. 5. Хроматограмма смеси сложных эфиров диоксановых спиртов

Для пиков с временами выходов 13.29 мин и 13.64 мин значение m/z ($[M+H]^+$) равно 331, что соответствует молярным массам изомеров монозамещенных дибутиладипатов ($M_r = 330$ г/моль):

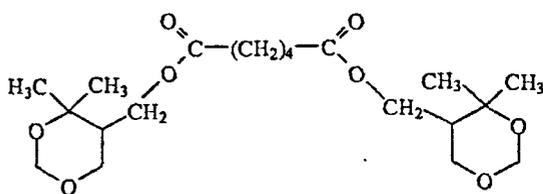


1) бутил-2-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)этиладипат

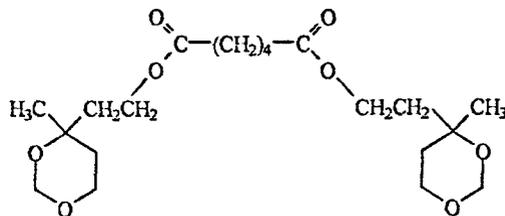


2) бутил (4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил)метиладипат

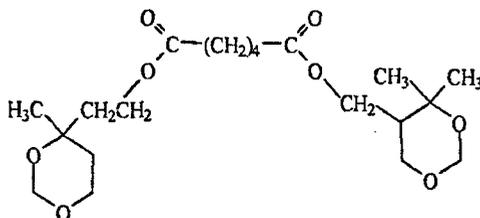
Для пиков с временами выходов 16.25 мин, 16.55 мин и 16.87 мин значение m/z ($[M+H]^+$) равно 403, что соответствует молярным массам изомеров дизамещенных дибутиладипатов ($M_r = 402$ г/моль):



3) бис ((4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил) метил) адипат



4) бис (2-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил) этил) адипат



5) (4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил) метил-2-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил) этиладипат

Выход моно- и дизамещенных эфиров и скорость реакции зависят от условий проведения процесса: избытка диоксановых спиртов, температуры процесса и количества катализатора (рис. 6-8).

На основании проведенных исследований определили оптимальные условия селективного синтеза моно- и дизамещенных эфиров (табл. 5). Для получения дизамещенных эфиров необходимо использовать избыток диоксановых спиртов и высокую температуру процесса, для получения монозамещенных эфиров - соотношение реагентов 1:1 и сравнительно низкую температуру.

Таблица 5

Условия проведения процесса переэтерификации для селективного получения моно- и дизамещенных эфиров

Условия проведения процесса	Для получения монозамещенных эфиров	Для получения дизамещенных эфиров
Мольное соотношение дибутиладипат : диоксановые спирты	1 : 1	1 : 2,5
Температура, °С	117-119	205-250
Количество катализатора (стеарата цинка), % от массы реакционной смеси	1,5	0,5
Время процесса, ч	4	0,5
Конверсия дибутиладипата, %	8-9	96-98

3.4. Исследование кинетики реакции переэтерификации

Для моделирования процесса переэтерификации в промышленных условиях необходимо было оценить некоторые кинетические характеристики: порядки по реагентам, наблюдаемые константы скорости и энергии активации.

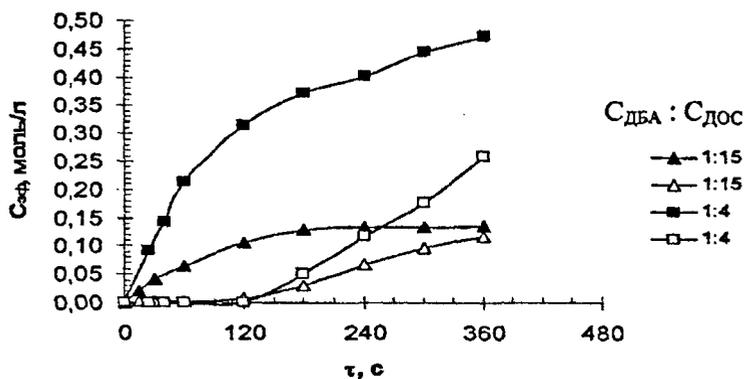


Рис. 6. Изменение суммарной концентрации моно- и диэфиров в зависимости от мольного соотношения дибутиладипат:диоксановые спирты, концентрация катализатора $C_{кат} = 0,05$ моль/л, $t = 200^\circ\text{C}$

■
▲
 } монозамещенные эфиры

□
△
 } дизамещенные эфиры

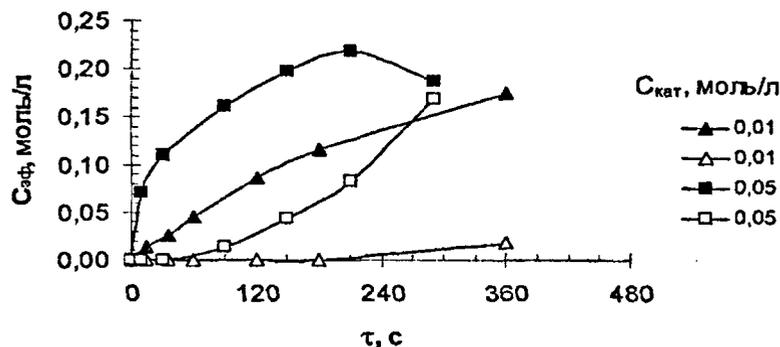


Рис. 7. Изменение суммарной концентрации моно- и диэфиров в зависимости от концентрации катализатора, $C_{ДБА}:C_{Дос} = 1:10$, $t = 200^\circ\text{C}$

■
▲
 } монозамещенные эфиры

□
△
 } дизамещенные эфиры

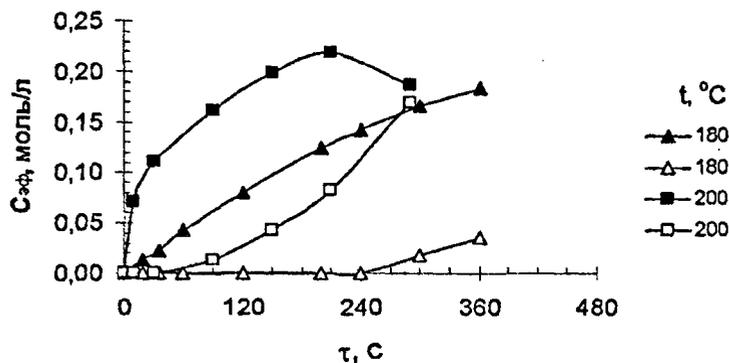


Рис. 8. Изменение суммарной концентрации моно- и диэфиров в зависимости от температуры, $C_{ДБА}:C_{Дос} = 1:10$, $C_{кат} = 0,05$ моль/л

■
▲
 } монозамещенные эфиры

□
△
 } дизамещенные эфиры

Для определения кинетической области были проведены эксперименты с различным расходом азота. Из рис. 9 видно, что при скорости подачи газа $\geq 6,7 \cdot 10^{-6}$ м³/с начальная скорость реакции не меняется. Поэтому все последующие эксперименты проводили при постоянной подаче газа $8 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

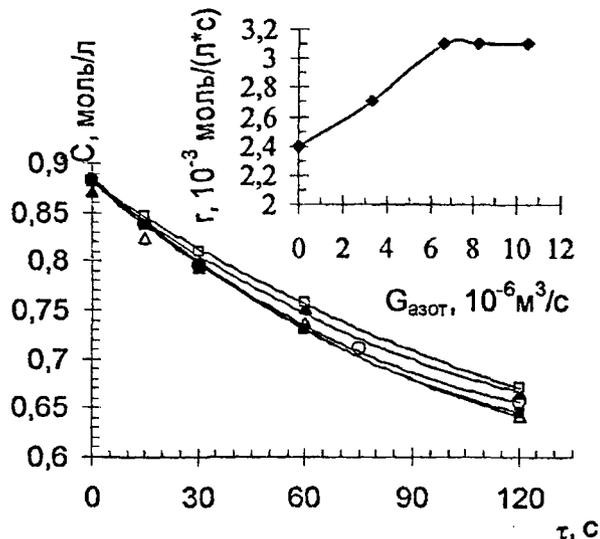


Рис. 9. Зависимость скорости реакции от расхода инертного газа
 $t = 200^\circ\text{C}$, $C_{\text{ДБА}} = 0,88$ моль/л, $C_{\text{ДОС}} = 3,50$ моль/л, расход инерта, 10^{-6} м³/с:

- | | |
|----------|---------|
| □ - 10,5 | ■ - 3,3 |
| ▲ - 8,2 | △ - 0 |
| ○ - 6,7 | |

Для определения порядков реакции по дибутиладипату и катализатору концентрации реагентов изменяли в следующих пределах: по дибутиладипату от 0,29 до 0,88 моль/л; по катализатору от 0,01 до 0,05 моль/л. Диоксанный спирт был взят в 4÷15-кратном избытке, что позволяло принять порядок реакции по спирту равным нулю. Исследования проводили при 200°C .

Наблюдаемая энергия активации оценена в интервале температур от 170 до 200°C . Мольное соотношение дибутиладипат : диоксанный спирт = 1:10, концентрация катализатора $C_{\text{кат}} = 0,05$ моль/л. Скорость реакции определяли по изменению концентрации дибутиладипата во времени.

Как видно из рис. 10–11 порядки реакции по дибутиладипату и катализатору близки к единице.

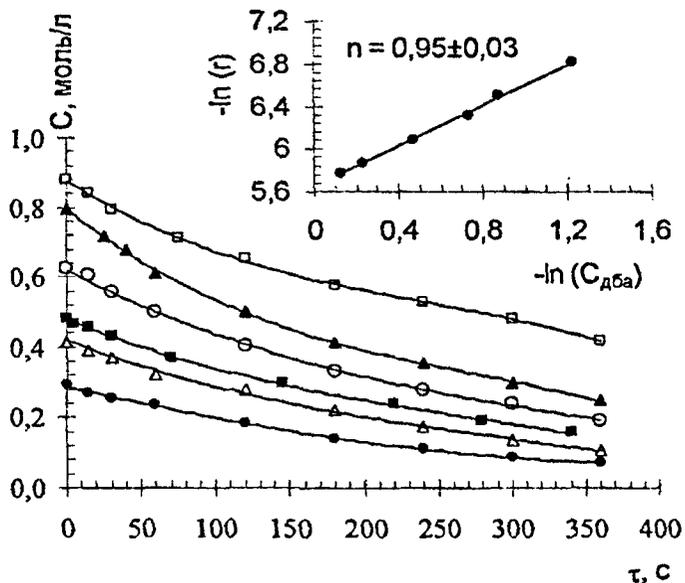


Рис. 10. Зависимость скорости реакции от концентрации дибутиладипата
 $t = 200^\circ\text{C}$, $C_{\text{кат}} = 0,05$ моль/л, начальная концентрация дибутиладипата, моль/л:

- | | |
|----------|----------|
| □ - 0,88 | ■ - 0,48 |
| ▲ - 0,79 | △ - 0,42 |
| ○ - 0,62 | ● - 0,29 |

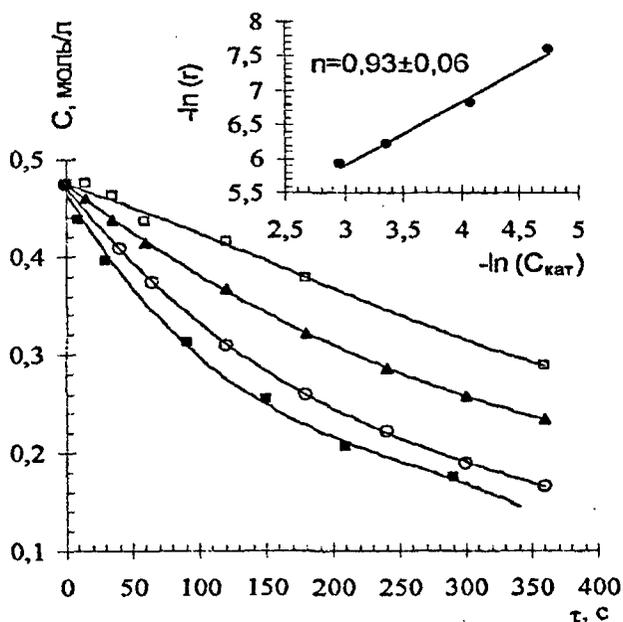


Рис. 11. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора
 $t = 200^\circ\text{C}$, $C_{\text{дба}} = 0,42$ моль/л, начальная концентрация катализатора, моль/л:

- | | |
|----------|----------|
| □ - 0,01 | ○ - 0,04 |
| ▲ - 0,02 | ■ - 0,05 |

В табл. 6 приведены значения констант скоростей, полученных при 200°C для двух серий экспериментов.

Таблица 6

Значения наблюдаемых констант скоростей реакции при разных концентрациях дибутиладипата и катализатора, $t = 200^\circ\text{C}$

№	$C_{\text{дБА}}$ моль/л	$C_{\text{дос}}$ моль/л	$C_{\text{кат}}$ моль/л	τ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	k л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Изменение концентрации дибутиладипата					
1	0,29	4,45	0,05	0,0011	0,071
2	0,42	4,19	0,05	0,0015	0,069
3	0,48	4,07	0,05	0,0018	0,072
4	0,62	3,88	0,05	0,0023	0,072
5	0,79	3,71	0,05	0,0028	0,069
6	0,88	3,50	0,05	0,0031	0,069
					0,070±0,001
Изменение концентрации катализатора					
1	0,42	4,19	0,05	0,0015	0,069
2	0,42	4,24	0,04	0,0011	0,073
3	0,42	4,30	0,02	0,0005	0,069
4	0,42	4,30	0,01	0,0003	0,076
					0,072±0,03

Средняя наблюдаемая константа скорости реакции перэтерификации при температуре 200°C:

$$k = 0,071 \pm 0,002 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Оценена наблюдаемая энергия активации реакции перэтерификации в изученном температурном интервале, равная 149±7 кДж/моль (рис. 12).

Комплекс проведенных исследований позволил рекомендовать следующие условия для наработки образцов эфиров диоксановых спиртов:

- начальная концентрация дибутиладипата 1,4 моль/л;
- начальная концентрация диоксановых спиртов 3,5 моль/л;
- концентрация катализатора 0,01-0,03 моль/л;
- температура процесса 210-230°C.

Время реакции при данных условиях для достижения конверсии дибутиладипата 96-98% составляет 6 мин при температуре процесса 230°C, 25 мин при 210°C.

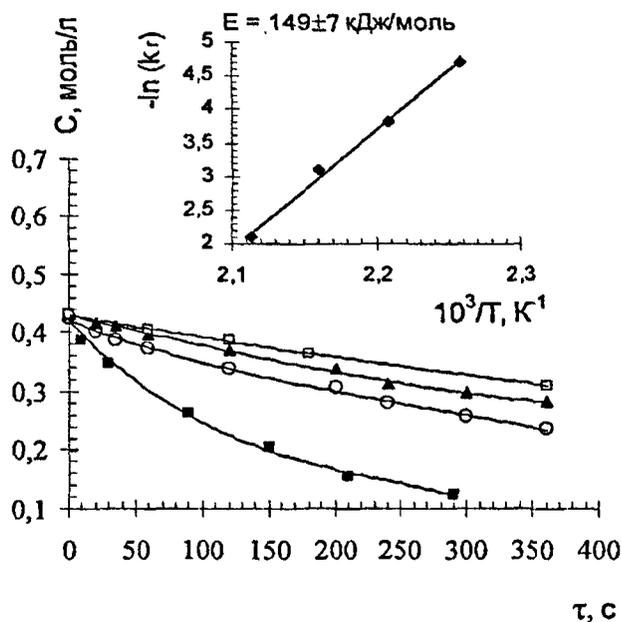


Рис. 12. Зависимость скорости реакции от температуры

$C_{\text{ДБА}} = 0,42$ моль/л, $C_{\text{ДОС}} = 4,19$ моль/л, $C_{\text{КАТ}} = 0,05$ моль/л, температура, °С:

□ - 170 ○ - 190
 ▲ - 180 ■ - 200

3.5. Определение физико-химических свойств сложных эфиров диоксановых спиртов

Для полученных лабораторных образцов по стандартным методикам определены основные физико-химические показатели, приведенные в табл. 7.

Из таблицы видно, что по физико-химическим свойствам полученный продукт близок к пластификаторам, используемым в промышленности, таким как: диоктиладипинат (ДОА), диоктилфталат (ДОФ) и ЭДОС (смесь формалей и эфиров диоксановых спиртов).

Были проведены испытания полученного продукта на предприятиях ОАО «Полимерстройматериалы» г. Отградный и ЗАО «Каустик» г. Стерлитамак в образцах линолеумов, бензостойкого и кабельного пластиков. Результаты сравнивались с образцами, изготовленными на основе ДОФ и ЭДОС.

Результаты испытаний показали, что изделия, в рецептурах которых использовали полученный пластификатор, обладают хорошими эксплуатационными свойствами: высокой прочностью, эластичностью, бензостойкостью, повышением прочности связи между слоями линолеума.

Сравнение физико-химических и санитарных свойств смеси сложных эфиров диоксановых спиртов со свойствами пластификаторов, используемых в промышленности

Наименование показателя	ДОА ГОСТ 8728-77	ДОФ ГОСТ 8728-77	ЭДОС первый сорт ТУ2493- 13004749	Смесь сложных эфиров диоксановых спиртов, полученная в работе
1. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	190	205	150	219
2. Массовая доля летучих веществ, % масс.	0,07	0,1	0,25	0,1
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,01	0,05	0,1	0,05-0,3
4. Плотность при 20°С, г/см ³	0,92	0,98	1,08	1,10
5. Число омыления, мг КОН/г	298-307	284-290	-	350-364
6. Класс опасности	4	2	3	4

Выводы

1. Изучены процессы синтеза сложных эфиров диоксановых спиртов. Установлено, что с выходом 96-98% от теории эфиры диоксановых спиртов и адипиновой кислоты получаются при переэтерификации диалкиладипатов 2-2,5-мольным избытком диоксановых спиртов в интервале температур 210-230°С в присутствии стеарата цинка. На этой основе с использованием отходов производства изопрена – фракции диоксановых спиртов предложен новый способ получения пластификатора для ПВХ-композиций.
2. Установлено, что при синтезе образуются изомеры монозамещенных и дизамещенных эфиров как продуктов взаимодействия первичных диоксановых спиртов и дибутиладипата. Впервые исследованы структуры моно- и дизамещенных эфиров диоксановых спиртов и условия их селективного образования.
3. Изучены кинетические характеристики переэтерификации дибутиладипата диоксановыми спиртами. Установлено, что реакция имеет общий порядок, близкий к 2. Оценено значение наблюдаемой энергии активации ($E = 149 \pm 7$ кДж/моль).
4. Впервые разработаны хроматографические методики количественного определения эфиров диоксановых спиртов в органических смесях.
5. Определены физико-химические и пластифицирующие свойства эфиров диоксановых спиртов. Показано, что смесь эфиров диоксановых спиртов обладает комплексом свойств, позволяющим использовать их в качестве пластификатора ПВХ-композиций. Представительные образцы пластификатора прошли положительные испытания.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Соколов А.Б. Получение пластификатора из отходов производства синтетического каучука. // Тезисы докладов III Всесоюзной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». Нижний Новгород. 2004г. С. 330.
2. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Иванов И.В., Овсянников М.В., Федотов Ю.И., Старшинов Б.Н., Барышников М.Б. Применение диоксановых спиртов в качестве сырья для производства пластификаторов и смол. // Экология и промышленность России. 2004. № 6. С. 28-30.
3. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Носикова Е.А. Получение полиэфирных смол и пластификаторов на основе отходов производства синтетического каучука. // Труды IX Международной конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара, 2004. С. 45-47.
4. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В. Получение пластификатора из отходов производства синтетического каучука. // IV Международный Менделеевский конкурс научных исследований молодых ученых по химии и химической технологии. «Успехи в химии и химической технологии»: Сборник научных трудов. Том XVIII. № 5 (45). Москва. 2004. С. 53-55.
5. Патент РФ. №2260606 Пластификатор. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Соколов А.Б., Красных Е.Л., Иванов И.В., Кузнецов А.Г., Овсянников М.В., Федотов Ю.И., Барышников М.Б., Старшинов Б.Н., 20.09.2005.
6. Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Козлова С.А., Нейман Н.С. Получение сложных эфиров на основе диоксановых спиртов – пластификаторов для поливинилхлоридных композиций. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 6. С. 972 – 976.
7. Соколов А.Б., Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В. Применение пластификатора из отходов производства синтетического каучука для производства кабельных пластикатов. // Труды X Всероссийской конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара. 2005. С. 86 – 90.
8. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Отработка методики анализа продуктов и сточных вод разрабатываемого производства получения пластификатора. // Труды X Всероссийской конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара. 2005. С. 93 – 96.
9. Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. Синтез и анализ сложных эфиров диоксановых спиртов. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 26 – 29.

Подписано в печать 12.09.2006г.
Заказ № 1438. Объем 1 п. л. Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60x84/16. Отпечатано на ризографе.
Отдел типографии и оперативной полиграфии.
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корп. № 8.

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета Д 212.217.05.
№10 от 12.09.2006 г. в количестве 100 экз.

