

У закритій системі досліджено кінетичні закономірності естерифікації адипінової та бурштинової кислот аліфатичними спиртами C_2-C_5 . Визначено вплив природи дикарбонової кислоти, спирту і каталізатора (кислоти Бренстеда) на передекспоненту, енергію, ентропію та ентальпію активації реакції. Виявлено компенсаційний ефект для реакцій одержання моно- та діестерів і визначені ізокінетичні температури

Ключові слова: естерифікація, константа швидкості, енергія активації, адипінова, бурштинова, кислота, спирти C_2-C_5

В закрытой системе исследованы кинетические закономерности эстерификации адипиновой и янтарной кислот алифатическими спиртами C_2-C_5 . Определено влияние природы дикарбоновой кислоты, спирта и катализатора (кислоты Бренстеда) на предэкспоненту, энергию, энтропию и энтальпию активации реакции. Установлен компенсационный эффект для реакций получения моно- и диэфиров и определены изокINETические температуры

Ключевые слова: эстерификация, константа скорости, энергия активации, адипиновая, янтарная, кислота, спирты C_2-C_5

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ АДІПІНОВОЇ ТА БУРШТИНОВОЇ КИСЛОТ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ C_2-C_5

С. Р. Мельник

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет
“Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013
E-mail: st_melnyk@yahoo.com

1. Вступ

Кінетичні дослідження хімічної реакції необхідні для розроблення нових технологічних процесів, оптимізації діючих виробництв, проектування і вибору реакційного устаткування. Визначені кінетичні характеристики дозволяють здійснити математичний опис процесу в хімічному реакторі, визначити його оптимальні умови і склад продуктів реакції [1].

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

На сьогодні база кінетичних даних охоплює реакції різних типів [2 – 4]. Значна кількість досліджень присвячена визначенню кінетичних характеристик процесу одержання естерів зі спиртів і кислот як за відсутності, так і в присутності гомогенних і гетерогенних каталізаторів [5 – 12]. Водночас, дуже часто кінетичні закономірності естерифікації вивчають у різних розчинниках, що відрізняє умови реакції від умов промислового процесу [13, 14]. Також чимало відомих хімічних перетворень у кінетичному аспекті залишаються практично недослідженими. Зокрема, до таких реакцій належить взаємодія нижчих дикарбонових кислот з аліфатичними спиртами, яка відбувається в нестационарних умовах з відведенням з реакційного об'єму води переважно у вигляді азеотропної суміші зі спиртом-реагентом в діапазоні температури від закипання реакційної суміші до температури, дещо вищої за температуру кипіння спирту-реагенту. Відповідно, проведення кінетичних досліджень за цих умов є досить складним.

3. Мета і завдання досліджень

Метою досліджень було визначити кінетичні параметри реакції естерифікації адипінової (АК) і бурштинової (БК) кислот аліфатичними спиртами C_2-C_5 у закритій системі та встановити вплив природи спирту, дикарбонової кислоти (ДКК) і кислотного каталізатора на інтенсивність перебігу реакції. Визначення кінетичних характеристик процесу естерифікації адипінової та бурштинової кислот спиртами C_2-C_5 у стаціонарних умовах в інтервалі температури 333–363 К з подальшою апроксимацією одержаних результатів на робочий інтервал температури є доцільним, оскільки енергія активації у вузькому діапазоні температури змінюється незначно.

4. Експериментальні дані та їх обробка

Досліди вели у скляному термостатованому реакторі, оснащеному зворотним холодильником, мішалкою (частота перемішування – 500 об/хв) з гідрозатвором і термометрами для контролю температури теплоносія та реакційного середовища. За початок реакції приймали момент внесення каталізатора сульфатної та п-толуолсульфокислоти (пТСК) у нагріту до температури реакції суміш, завантажену в мольному співвідношенні спирт: ДКК – (16–20):1. Концентрацію каталізатора підбирали індивідуально для конкретної системи реагентів. Дослідження вели при температурі 333–363 К, нижчій за температуру кипіння азеотропної суміші води і спирту. Через визначені проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для визначення кислотного числа титруванням і хроматографічно-

го аналізу утвореного дієстеру (ДЕ) на газо-рідинному хроматографі з детектором по теплопровідності. Для розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 1 м, діаметром 3 мм, заповнену нерухомою фазою 5 % Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Досліджувані проби при потребі розчиняли у 2-пропанолі за масою.

За результатами аналізів розраховували концентрацію (у моль/дм³) дієстеру С_{ДЕ} методом газорідинної хроматографії і кислотне число реакційної суміші С_{КЧ} з врахуванням складу (в мас. %) і густини її компонентів.

Поточні концентрації (у моль/дм³) дикарбонової кислоти і моноестеру (МЕ) визначали з системи рівнянь

$$\begin{cases} C_{ДКК,0} = C_{ДКК} + C_{МЕ} + C_{ДЕ}, \\ C_{КЧ} = 2C_{ДКК} + C_{МЕ}. \end{cases}$$

де С_{ДКК,0} і С_{ДКК} – початкова і поточна концентрація ДКК у реакційній суміші, відповідно, моль/дм³; С_{МЕ} – поточна концентрація МЕ, моль/дм³; С_{ДЕ} – поточна концентрація ДЕ, моль/дм³; С_{КЧ} – кислотне число у перерахунку на моль/дм³.

Звідси

$$C_{МЕ} = 2(C_{ДКК,0} - C_{ДЕ}) - C_{КЧ},$$

$$C_{ДКК} = C_{КЧ} - C_{ДКК,0} + C_{ДЕ}.$$

При великому надлишку спирту послідовна реакція естерифікації відбувається за схемою



де k_{1,ef} – константа швидкості перетворення ДКК на МЕ, с⁻¹; k_{2,ef} – константа швидкості перетворення МЕ на ДЕ, с⁻¹.

За цих умов реакція має псевдоперший порядок за ДКК, криві витрати кислоти лінеаризуються в координатах ln(C_{ДКК,0}/C_{ДКК}) – τ, а тангенс кута нахилу прямої в координатах лінеаризації відповідає ефективній константі швидкості k_{1,ef}.

Значення k_{2,ef} визначали з умови, що у точці максимального нагромадження проміжного продукту – МЕ – швидкість реакції рівна нулю:

$$\frac{dC_{МЕ}}{dt} = k_{1,ef}C_{ДКК} - k_{2,ef}C_{МЕ} = 0.$$

Значення істинної константи k_i визначають з рівняння

$$k_i = \frac{k_{i,ef}}{C_{C,0} C_{кат}},$$

де k_i – істинна константа швидкості реакції, (дм³)²*моль⁻²*с⁻¹; C_{C,0} – початкова концентрація спирту, моль/дм³; C_{кат} – концентрація каталізатора, моль/дм³.

Похибка розрахунку констант швидкостей реакції не перевищувала: для k₁ – 5 %, для k₂ – 7 %. За залежності констант від температури розраховані активаційні параметри для вищевказаної схеми перетворень (1), які наведені у табл. 1 і 2.

Очевидно, що друга стадія реакції – перетворення МЕ на ДЕ – за винятком естерифікації ДКК етанолом характеризується меншими значеннями енергії активації та, водночас, і нижчими значеннями передекспоненти, ніж перша стадія. Така відмінність є характернішою для естерифікації АК і БК у присутності сульфатної кислоти. Зокрема максимальне значення E₂ становить 29,2 кДж/моль при одержанні діізоамілсукцинату і 36,7 кДж/моль під час естерифікації АК 2-метил-1-пропанолом. Водночас, у присутності пТСК значення енергій активації другої стадії естерифікації ДКК є вищими, ніж при каталізі сульфатною кислотою. Для обох каталізаторів властиво, що естерифікація АК і БК етанолом характеризується високими значеннями енергій активації як для стадії утворення МЕ, так і для стадії утворення ДЕ (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Кінетичні параметри естерифікації ДКК у присутності сульфатної кислоти

Реагенти	Передекспонента, л ² *моль ⁻² *с ⁻¹		Енергія активації, кДж/моль		Ентропія активації, кДж/(моль*К)		Ентальпія активації, кДж/моль	
	k _{0,1}	k _{0,2}	E ₁	E ₂	ΔS ₁ [#]	ΔS ₂ [#]	ΔH ₁ [#]	ΔH ₂ [#]
БК/етанол	1,3*10 ⁸	4,0*10 ⁶	71,9	59,3	-99	-128	69,0	56,4
БК/пропан-1-ол	1,8*10 ⁴	1,3*10 ⁰	45,1	13,6	-173	-253	42,2	10,7
БК/2-метилпропан-1-ол	2,5*10 ⁶	7,1*10 ⁰	60,3	21,6	-132	-238	57,4	18,7
БК/бутан-1-ол	3,4*10 ⁵	8,1*10 ⁰	54,1	21,0	-149	-237	51,2	18,0
БК/3-метилбутан-1-ол	1,8*10 ⁶	2,6*10 ²	59,7	29,2	-135	-208	56,8	26,2
БК/пентан-1-ол	2,7*10 ⁶	1,1*10 ¹	61,7	22,0	-131	-234	58,8	19,1
АК/етанол	6,1*10 ⁵	1,2*10 ⁷	55,1	62,9	-144	-119	52,2	60,0
АК/пропан-1-ол	3,1*10 ⁴	3,0*10 ¹	46,9	21,6	-170	-230	43,8	18,7
АК/2-метилпропан-1-ол	5,0*10 ³	1,1*10 ³	42,6	36,7	-184	-196	39,6	33,8
АК/бутан-1-ол	4,5*10 ⁵	3,7*10 ²	54,2	33,7	-146	-201	51,3	30,8
АК/3-метилбутан-1-ол	3,6*10 ⁶	3,5*10 ²	62,6	31,0	-129	-206	59,7	28,1
АК/пентан-1-ол	1,3*10 ⁶	5,2*10 ¹	60,0	26,3	-137	-222	57,0	19,1

Слід зазначити, що визначені кінетичні характеристики відповідають схемі перетворень (1), яка реально включає стадії утворення активних комплексів за участю каталізатора та інтермедіатів. Саме цим можна пояснити те, що у багатьох випадках енергія активації має значення, які відповідають дифузійній області перебігу реакції. Відповідно, визначені значення енергії активації є алгебраїчною сумою енергій активації елементарних стадій естерифікації ДКК відповідними спиртами.

Друга стадія реакції також характеризується вищим значенням ентропії активації (за винятком естерифікації БК і АК етанолом у присутності сульфатної та пТСК, відповідно), що свідчить про складніший характер проміжних комплексів.

Лінійна залежність між ентальпією та ентропією активації свідчить про компенсаційний ефект, що

Таблиця 3

Ізокінетичні температури стадій реакції естерифікації АК і БК спиртами C₂–C₅

ДКК	Каталізатор	Утворення МЕ		Утворення ДЕ	
		β, К	вірогідність апроксимації, R ²	β, К	вірогідність апроксимації, R ²
БК	H ₂ SO ₄	367	0,99	355	0,99
	пТСК	343	0,85	386	0,98
АК	H ₂ SO ₄	365	0,98	381	0,99
	пТСК	360	0,97	428	0,98

Таблиця 2

Кінетичні параметри естерифікації ДКК у присутності п-толуолсульфокислоти

	Передекспонента, л ² *моль ⁻² *с ⁻¹		Енергія активації, кДж/моль		Ентропія активації, кДж/(моль*К)		Ентальпія активації, кДж/моль	
	k _{0,1}	k _{0,2}	E ₁	E ₂	ΔS ₁ [#]	ΔS ₂ [#]	ΔH ₁ [#]	ΔH ₂ [#]
БК/етанол	2,4*10 ⁵	2,0*10 ⁶	53,9	59,5	-152	-134	50,9	56,5
БК/пропан-1-ол	3,3*10 ⁵	2,7*10 ¹	53,8	22,9	-149	-227	50,9	19,9
БК/2-метилпропан-1-ол	1,3*10 ⁶	4,0*10 ³	60,8	44,4	-137	-186	57,8	41,5
БК/бутан-1-ол	6,0*10 ⁴	5,8*10 ³	49,1	43,2	-163	-183	46,5	40,2
БК/3-метилбутан-1-ол	5,2*10 ⁴	1,4*10 ⁴	51,1	45,1	-164	-175	48,2	42,2
БК/пентан-1-ол	4,8*10 ⁵	3,5*10 ¹	53,9	26,2	-146	-225	50,9	23,3
АК/етанол	2,0*10 ⁴	1,3*10 ⁴	45,8	44,4	-172	-176	42,9	41,5
АК/пропан-1-ол	2,5*10 ⁶	8,0*10 ⁰	59,5	19,3	-132	-237	56,6	16,3
АК/2-метилпропан-1-ол	2,6*10 ⁵	9,6*10 ²	55,4	39,0	-151	-198	52,5	36,1
АК/бутан-1-ол	1,9*10 ⁶	1,0*10 ⁴	61,0	46,4	-134	-178	58,1	43,4
АК/3-метилбутан-1-ол	1,1*10 ⁴	1,3*10 ³	45,2	37,7	-177	-195	42,3	34,7
АК/пентан-1-ол	9,9*10 ⁴	8,5*10 ¹	49,5	28,4	-159	-218	46,5	25,5

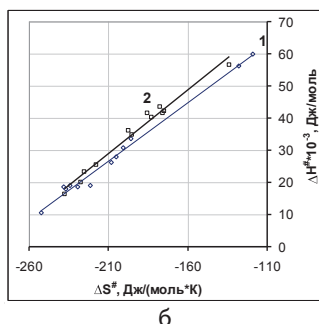
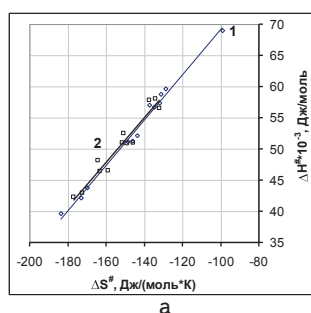


Рис. 1. Залежність ентальпії активації від ентропії активації перетворення: а – ДКК на МЕ; б – МЕ на ДЕ у присутності сульфатної (1) та п-толуолсульфокислоти (2)

Апроксимація значень констант k₁ і k₂ на температурний інтервал, для якого розраховані значення констант 343–423К, властивий для естерифікації у нестационарних умовах, дозволила оцінити і порівняти реакційну здатність спиртів при взаємодії з відповідною ДКК і моноестером.

З рис. 2, 3 очевидно, що зміна значень констант k₁ і k₂ з ростом температури характеризується однакою закономірністю для АК і БК у присутності одного й того самого кислотного каталізатора, але різними – для даної ДКК при каталізі естерифікації сульфатною та п-толуолсульфокислотою.

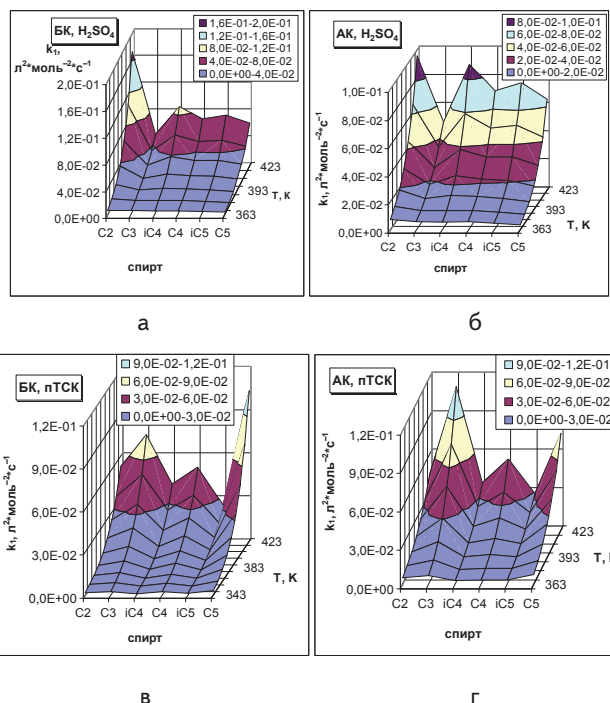


Рис. 2. Апроксимація значення k₁ у межах 343–423К для естерифікації БК і АК спиртами у присутності H₂SO₄ і пТСК: а – БК, H₂SO₄, б – АК, H₂SO₄, в – БК, пТСК, г – АК, пТСК

Загалом, можна зробити висновки, що на значення констант швидкості естерифікації більшою мірою впливають природа каталізатора і спирту, а меншою – природа ДКК.

Зокрема, у присутності сульфатної кислоти з видовженням ланцюга спирту зменшується його реакційна здатність як у реакції утворення моноестерів ДКК (рис. 2 а, б), так і при взаємодії відповідного

спирту і моноестеру з утворенням діестру (рис. 3, а, б) Для каталізу естерифікації пТСК також встановлені схожі закономірності, які, однак, виражені менш чітко (рис. 2, в, г, рис 3, в, г)

Природа ДКК хіба що незначно впливає на кількісні значення деяких констант швидкості. Наприклад, k_1 взаємодії етанолу з БК є майже вдвічі більшою за відповідну константу реакції етилового спирту з АК (рис. 2 а, б) у присутності сульфатної кислоти та, аналогічно, k_2 взаємодії етанолу з моноетисукцинатом теж удвічі перевищує константу реакції етилового спирту з моноетиадипінатом у присутності пТСК (рис. 3, в, г).

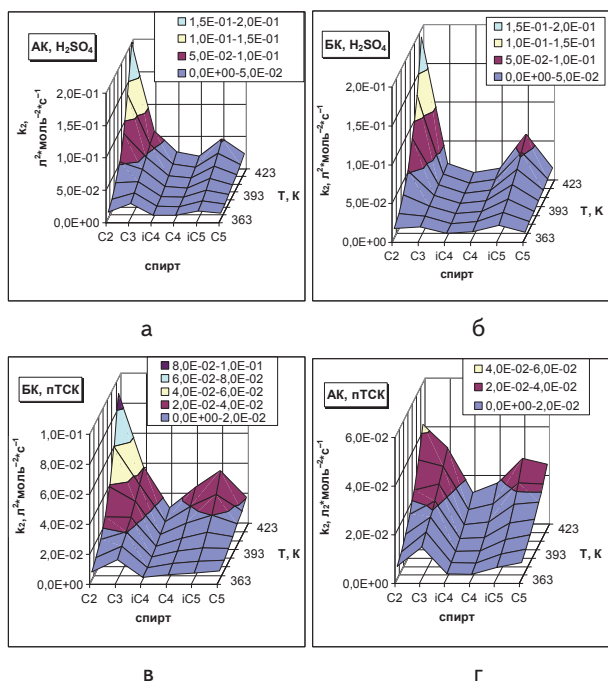


Рис. 3. Апроксимація значення k_2 у межах 343–413К для естерифікації моноестерів БК і АК спиртами у присутності H_2SO_4 і пТСК: а – БК, H_2SO_4 , б – АК, H_2SO_4 , в – БК, пТСК, г – АК, пТСК

Природа каталізатора має вплив на якісні так і на кількісні співвідношення між константами швидкості

естерифікації ДКК. Зокрема, якісний вплив виявляється у вищих значеннях k_1 естерифікації спиртів C_2 , C_4 та C_5 порівняно з константами швидкості реакції спиртів C_3 , C_4 та C_5 з БК і АК у присутності сульфатної кислоти (рис. 2, а, б) та оберненому співвідношенню констант k_1 для каталізу пТСК (рис. 2 в, г). На значення k_2 природа каталізатора має тільки кількісний вплив.

5. Висновки

Проведені дослідження естерифікації адипінової та бурштинової кислот аліфатичними спиртами C_2 – C_5 у присутності каталізаторів сульфатної та п-толуолсульфокислоти дозволяють зробити висновок, що кінетичні закономірності реакції насамперед залежать від природи спирту і каталізатора. Вплив природи спирту є характерним для реакцій естерифікації – з ростом довжини ланцюга константи швидкості естерифікації переважно зменшуються. Встановлений компенсаційний ефект вказує на однаковий механізм перетворень інтермедіатів незалежно від природи каталізатора – кислоти Бренстеда. Зміна значень констант утворення моно- та діестеру з ростом температури характеризується однаковими закономірностями для обох дикарбонових кислот у присутності одного й того самого кислотного каталізатора, але різними – для даної кислоти при каталізі естерифікації сульфатною та п-толуолсульфокислотою. Тому природа каталізатора (мінеральної чи органічної сульфокислоти) має різний вплив на окремі стадії естерифікації дикарбонових кислот, що визначає різну динаміку накопичення моно- та діестеру в реакційній суміші. Вищі значення ентропії активації утворення діестерів з моноестерів спиртів C_3 – C_5 вказують на складніший характер проміжних комплексів, які формуються на цій стадії перетворень.

Одержані результати можна використати для математичного моделювання процесу естерифікації у промисловому реакторі та для пояснення закономірностей перебігу процесу естерифікації дикарбонових кислот сумішами спиртів при побічних продуктів ряду виробництв.

Література

1. Жоров, Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций: Справочник [Текст] / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
2. Мищенко, К. П. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
3. NIST Chemical Kinetics Database [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>.
4. Кондратьев, В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник [Текст] / В. Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1970. – 352 с.
5. Адамов, А. А. Исследование кинетики реакций образования моноэфиров адипиновой кислоты [Текст] / А. А. Адамов, Г. Н. Фрейдлин, С. С. Глузман, и др. // Химическая промышленность. – 1975. – №7. – С. 491-494.
6. Aafaqi, R. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts [Text] / R. Aafaqi, A. R. Mohamed, S. Bhatia // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. –79 (10). – P. 1127-1134.
7. Zuoxiang, Z. Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts [Text] / Z. Zuoxiang, Li Cui, Weilan Xue, Jing Chen, Yu Che [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.intechopen.com/books/chemical-kinetics/recent-developments-on-the-mechanism-and-kinetics-of-esterification-reaction-promoted-by-various-cat>.

8. Sanz, M. T. Autocatalyzed and ion-exchange-resin-catalyzed esterification kinetics of lactic acid with methanol [Text] / M. T. Sanz, R. Murga, S. Beltrán et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2002. – 41 (3). – P. 512-517.
9. Mirosław, G. Synteza estrow kwasu krotonowego i alkoholi n-oktylowego oraz izooktylowego w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora – kinetyka reakcji [Text] / G. Mirosław, M. Kulawska, J. Skrzypek, K. Krupa // Inz. Chem. i process. – 2002. – 23 (3). – P. 291-299.
10. Zhang, Yang Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins [Text] / Yang Zhang, Li Ma, Jichu Yang // React. and Funct. Polym. – 2004. – 61(1). – P. 101-114.
11. Cardoso, A. L. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation [Text] / L. A. Cardoso, C. G. N. Soraia, M. J. da Silva // Energies. – 2008 (1). – P. 79-92.
12. Yongjie, Wang Kinetics of acetic acid esterification with 2-ethoxyethanol over an Al-pillared clay catalyst [Text] / Wang Yongjie, Li Wenzhao // React. Kinet. and Catal. Lett. – 2004. – 83 (1). – P. 195-203.
13. Petro, M. Kinetics of esterification of 1-pentanol by isobutyric acid and benzyl alcohol by acetic acid [Text] / M. Petro, D. Mravec, J. Pavsky // Chem. Zvesti. – 1983 – 37(4). – P. 461-466.
14. Воронина, С. Г. Кинетика и механизм реакций образования и окислительной деструкции сложных эфиров в процессах жидкофазного окисления [Текст] : дис.... доктора хим. наук: 02.00.04 / В. С. Геннадьевна. – Уфа, 2010. – 318 с.

УКД 66.081.6

ДИФФУЗИЯ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

Досліджені кінетичні процеси розчинення полярних і неполярних молекул в неполярних полімерних мембранах на основі синтетичного каучуку. Показані механізми дифузії при різних ступенях набухання полімеру. Встановлена залежність між механізмами дифузії, ступенем розчинності і набухання полімеру з структурною формою і фізико-хімічними властивостями молекул розчинників

Ключові слова: Фікова дифузія, набухання, розчинність, полярні і неполярні розчинники, полімерна мембрана

Исследованы кинетические процессы растворения полярных и неполярных молекул в неполярных полимерных мембранах на основе синтетического каучука. Показаны механизмы диффузии при разных степенях набухания полимера. Установлена взаимосвязь между механизмами диффузии, степенью растворения и набухания полимера со структурной формой и физико-химическими свойствами молекул растворителей

Ключевые слова: Фиковская диффузия, набухание, растворение, полярные и неполярные растворители, полимерная мембрана

И. А. Буртная

Кандидат технических наук*

E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Кандидат физико-математических наук

Директор ДП «Грузино-украинский дом»

пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

E-mail: geometec@gmail.com

Л. И. Ружинская

Кандидат технических наук*

E-mail: ruzhli@ukr.net

М. М. Мурашко*

E-mail: x.mifon.x@gmail.com

*Кафедра биотехники и инженерии

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Существует множество примеров, подтверждающих важность определения механизмов миграции небольших молекул в теле мембраны. Одним из них является технология разделения и/или сепарация органических жидкостей. Для эффективного применения полимерных мембран очень важно знать физические процессы, протекающие во время проникновения молекул жидкости в мембрану. Их можно разделить на два основных процесса: термодинамические и кинети-

ческие [1, 2]. Оптимальный выбор основных термодинамических параметров позволяет подобрать для разделения органических смесей нужный полимерный материал и определить технологические параметры процесса. Феноменологический расчет кинетических параметров во многом упрощает не только выбор материала и типа мембран, но и предвидит кинетические эффекты, связанные с избирательной сорбцией и таким образом, дает возможность управлять ими [2, 3].

Таким образом, исследования кинетических процессов, протекающих во время растворения полиме-