

УДК 66.095.132

ОДЕРЖАННЯ СУМІШЕЙ АЛКІЛЦИКЛОГЕКСИЛАДИПНАТІВ СПИРТІВ C₄–C₅

Мельник С.Р., Никулишин І.Є., Солод М.І.

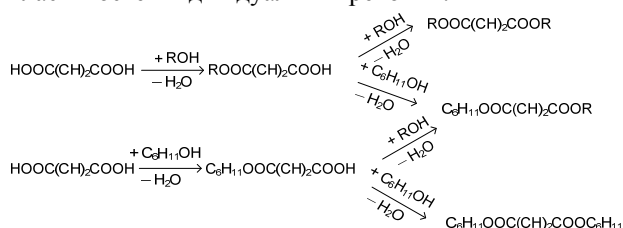
THE OBTAINING OF ALKYL CYCLOHEXYLADIPATES WITH THE C₄–C₅ ALCOHOLS

Melnyk S.R., Nykulyshyn I.Ye., Solod M.I.

Досліджено закономірності естерифікації адипінової кислоти циклогексаною і аліфатичними спиртами C₄–C₅. Визначено оптимальні умови одержання сумішей діестерів адипінової кислоти з максимальним вмістом алкілциклогексиладіпінату. Встановлено вплив на процес естерифікації виду і концентрації каталізатора, будови аліфатичного спирту C₄–C₅, співвідношення реагентів тощо. Показано, що максимальні виходи ізобутил- і бутилциклогексиладіпінатів становлять ~48–51%, а ізоаміл- і амільциклогексиладіпінатів – 52–60%, відповідно.

Ключові слова: естерифікація, адипінова кислота, циклогексанол, спирти C₄–C₅, діестери, каталізатор.

1. Вступ. Дослідження естерифікації дикарбонової кислоти (ДКК) двома різними спиртами важливе для вирішення проблеми утилізації відходів та раціонального використання побічних продуктів ряду хімічних і біохімічних виробництв – сумішей спиртів, і одержання висококиплячих розчинників, мастильних матеріалів, пластифікаторів. Зокрема, у виробництві адипінової кислоти (АК) і капролактаму утворюється побічний продукт – спиртова фракція, яка містить ~75% пентан-1-олу (АС) і деяку кількість циклогексанолу (ЦОЛ). Використання її та надлишкового ЦОЛу, який утворюється у виробництві капролактаму, дозволить одержати суміш, до складу якої входять змішані (асиметричні) діестери, з властивостями, відмінними від властивостей індивідуальних речовин:



Аналогічну суміш діестерів можна одержати за існуючими технологічними схемами і сировиною – промисловими сумішами інших спиртів без їх

розділення, зокрема із сивушною олією виробництва харчового етанолу, яка містить 20–25% 2-метилпропан-1-олу (іБС) і 70–75% 3-метилбутан-1-олу (іАС) [1].

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Відомо, що суміші з високим вмістом асиметричних діестерів ДКК мають кращі технічні характеристики і експлуатаційні властивості [2]. Вони частково позбавлені недоліків індивідуальних симетричних діестерів, зокрема, високої леткості діестерів нижчих спиртів і низької температури застигання діестерів вищих спиртів. Суміш асиметричних діестерів аліфатичних ДКК і одноатомних спиртів C₆–C₁₀ нормальної та ізобудови порівняно з діоктилсебацінатом і діоктиладіпінатом має аналогічні низькі температури застигання (мінімум –70°C), але кращі в'язкісно-температурні характеристики, асиметричні естери АК і оксипропілованих спиртів C₈–C₁₀ є високоякісними синтетичними мастильними матеріалами з високою в'язкістю, низькими індексами в'язкості та низькою температурою застигання [3–5]. Водночас, дані про закономірності естерифікації ДКК сумішшю спиртів розрізнені та несистематизовані, а склад продуктів реакції залежить від впливу багатьох чинників.

Відповідно, метою досліджень було визначення оптимальних умов одержання сумішей діестерів АК з максимальним вмістом алкілциклогексиладіпінату і встановлення впливу на процес естерифікації виду і концентрації каталізатора, будови аліфатичного спирту C₄–C₅, співвідношення реагентів тощо.

3. Матеріали і результати дослідження. Як критерії оптимальності процесу вибрано максимальні виходи асиметричних діестерів за умови високих значень конверсії карбоксильних груп (КГ) реагентів (АК та її моноестерів).

Встановлено, що вид каталізатора і збільшення його концентрації по-різному впливають на вихід продуктів реакції. Зокрема, зміна концентрації H₂SO₄ в інтервалі (1,0–5,0)·10⁻² моль/дм³ забезпечує практично постійні виходи діізобутиладипінату (ДіБА), дициклогексиладіпінату (ДЦГА), ізобутил-

циклогексиладипінату (іБЦГА) та моноестерів (МЕ), які в середньому становлять 22, 24, 45 і 9%, відповідно (максимальне відхилення – $\pm 2\%$). Отже, збільшення концентрації каталізатора не дозволяє зменшити вихід моноестеру за умов реакції. Аналогічні закономірності спостерігаються при естерифікації АК бутан-1-олом і ЦОЛом. Проте, зважаючи, що константи швидкості взаємодії АК з відповідними спиртами C_4 з утворенням моноестерів є різними [6], кількісний склад продуктів естерифікації є дещо відмінним. Так у присутності H_2SO_4 ($(1,0-3,1) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) виходи бутиладипінату (ДБА), ДЦГА, бутилциклогексиладипінату (БЦГА) і МЕ у середньому становлять 17, 36, 45 і 1%, відповідно (максимальне відхилення – $\pm 2\%$). Збільшення ж концентрації n ТСК з $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ на вихід продуктів естерифікації практично не впливає, а у межах концентрації n ТСК від $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ спостерігається збільшення виходу ДБА з 36,4 до 41,6% і зменшення виходу БЦГА з 47,6 до 44,7%. Збільшення концентрації хлоридної кислоти з $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ веде до зростання на $\sim 7\%$ виходу ДЦГА (з 30,4 до 37,0%), насамперед за рахунок зменшення виходу МЕ (з 8,2 до 3,2%).

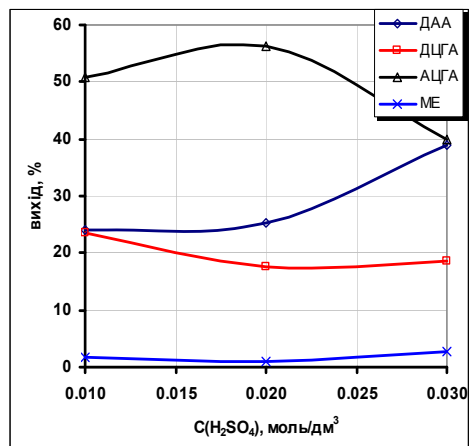
З підвищенням концентрації H_3PO_4 з $3,0 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ у реакції естерифікації АК бутан-1-олом і ЦОЛом вихід МЕ зменшується з 23,5% лише до 10,8%, за рахунок збільшення виходу ДЦГА (з 33,1 до 43,2%) та БЦГА (з 29,7 до 33,1%). Вихід ДБА залишається незмінним – $\sim 13,4\%$. Співвідношення АК : спирт C_4 : ЦОЛ у усіх дослідках становило 1 : 1,2 : 2,1 (мол.).

Збільшення концентрації H_2SO_4 в інтервалі $(1,0-3,1) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ при естерифікації АК ЦОЛом і 3-метилбутан-1-олом зумовлює збільшення на $\sim 3\%$ виходів дізоаміладипінату (ДіАА) – з 35,1 до 38,4%, та ізоамілциклогексиладипінату (іАЦГА) – з 32,7 до 35,4%, за рахунок зменшення виходу моноестерів з 7,7 до 1,6%. Співвідношення АК : іАС : ЦОЛ становило 1 : 1,5 : 1,9 (мол.).

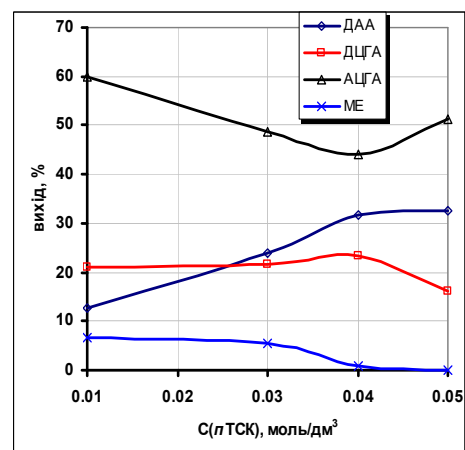
Водночас, показники естерифікації АК пентан-1-олом і ЦОЛом, навпаки, дуже залежать від концентрації каталізатора як H_2SO_4 , так і n ТСК. За однакового співвідношення ЦОЛу і АС максимум виходу (50–60%) асиметричного діестеру припадає на концентрацію обох каталізаторів $(1,0-2,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (рис. 1, а і б). Подальше її збільшення веде до зростання на 17–20% виходу діаміладипінату (ДАА) і зменшення на 5% виходу ДЦГА і до мінімального значення – виходу МЕ (при концентрації n ТСК вищій за $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (рис. 1, б).

З врахуванням нижчої реакційної здатності ЦОЛу як вторинного спирту [7] здійснено ступеневу подачу реагентів на реакцію: спочатку для досягнення максимальної концентрації моноциклогексиладипінату вели реакцію між АК і циклогексанолом, яку контролювали за кількістю виділеної води до орієнтовної конверсії АК $\sim 50\%$, а відтак додавали пентан-1-ол і завершували реакцію.

Як видно з рис. 2, ступеневе дозування реагентів на реакцію естерифікації змінює кількісні значення виходів симетричних діестерів: вихід ДАА збільшується, а вихід ДЦГА істотно зменшується (на $\sim 10\%$).



а



б

Рис. 1. Залежність виходу продуктів естерифікації адипінової кислоти пентан-1-олом і циклогексанолом від концентрації каталізатора.
АК : АС : ЦОЛ – 1 : 1,6 : 1,6 (мол.)

Максимальний вихід амільциклогексиладипінату АЦГА (54,1%) досягається при концентрації n ТСК $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Отже, збільшення концентрації каталізатора естерифікації АК спиртом C_4-C_5 і ЦОЛом понад оптимальну дозволяє, насамперед, зменшити частку непрореагованих моноестерів, проте, внаслідок більшої реакційної здатності аліфатичного спирту, переважно сприяє підвищенню виходу діестеру аліфатичного спирту і зменшенню виходів алкілциклогексиладипінатів і ДЦГА. Порівняльна характеристика впливу виду каталізатора на реакцію наведена у табл. 1. Очевидно, що при естерифікації АК бутан-1-олом і ЦОЛом при близьких значеннях конверсії КГ реагентів найвищий вихід БЦГА (47,6%) досягається в присутності H_2SO_4 , а найвищий вихід ДЦГА – у присутності n ТСК (43,0%). У реакції між АК, 2-метилпропан-1-олом і

ЦОЛом вищий вихід досягається для каталізу *n*ТСК (50,4%), порівняно з використанням H_2SO_4 (44,9%) (табл. 1).

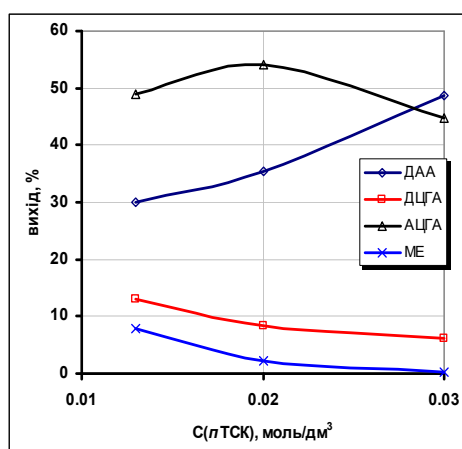


Рис. 2. Залежність виходу продуктів естерифікації адипінової кислоти пентан-1-олом і циклогексанолом від концентрації каталізатора за умови ступеневого додавання реагентів.

АК : АС : ЦОЛ – 1 : 1,2 : 1,8 (мол.)

Таблиця 1

Вплив каталізатора на показники процесу естерифікації адипінової кислоти аліфатичним спиртом (РОН) і циклогексанолом. АК : РОН : ЦОЛ – 1 : 1,2 : 2,1 (мол.)

Каталізатор	С(кат)·10 ² моль/дм ³	Спирт	К(КГ), %	Вихід, %			
				ДБА	ДЦГА	АЦГА	МЕ
H_2SO_4	3,0–3,6	БС	99,9	18,0	34,2	47,6	0,2
<i>n</i> ТСК			99,7	14,4	43,0	42,1	0,5
НСІ			97,7	18,2	33,5	43,3	5,0
H_3PO_4			88,5	13,7	33,1	29,7	23,5
H_2SO_4	2,0	іБС	95,6	21,2	25,1	44,9	8,8
<i>n</i> ТСК			97,5	19,9	24,6	50,4	5,1

Наведені вище результати досліджень одержані при значному надлишку ЦОЛу, як менш реакційноздатного вторинного спирту. Водночас, зміна мольного співвідношення реагентів також має суттєвий вплив на виходи продуктів (табл. 2).

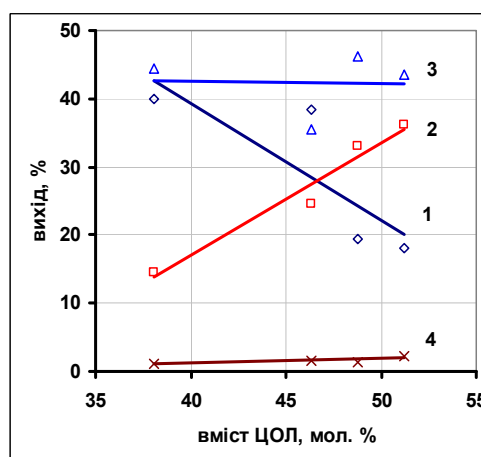
Таблиця 2

Вплив співвідношення реагентів на показники процесу естерифікації АК пентан-1-олом і ЦОЛом. С(кат) – (1–1,3)·10⁻² моль/дм³

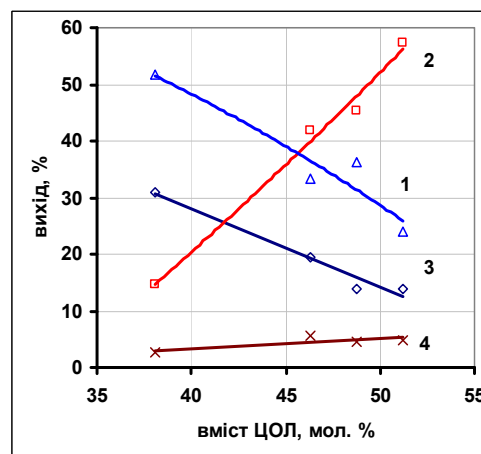
Каталізатор	АК : АС : ЦОЛ (мол.)	К(КГ), %	Вихід, %			
			ДАА	ДЦГА	АЦГА	МЕ
H_2SO_4	1 : 1,6 : 1,6	99,1	24,0	23,5	50,8	1,8
	1 : 1,5 : 1,9	99,5	19,3	22,3	57,3	1,1
	1 : 1,3 : 2,1	99,2	16,9	30,1	51,4	1,7
	1 : 1,2 : 2,1	99,5	13,8	27,7	57,6	1,0
	1 : 1,0 : 2,3	98,9	11,1	40,5	46,2	2,1
<i>n</i> ТСК	1 : 1,5 : 1,9	97,4	19,4	26,9	48,3	5,4
	1 : 1,3 : 2,1	98,5	16,3	32,2	48,3	3,2
	1 : 1,2 : 2,1	98,2	11,8	37,5	47,1	3,6
	1 : 1,0 : 2,3	97,9	10,2	43,1	42,5	4,1

У присутності як H_2SO_4 , так і *n*ТСК вихід асиметричного дієстеру АК зі зміною співвідношення між аліфатичним спиртом і ЦОЛом змінюється меншою мірою ($\pm 5-7$ абс. %), порівняно зі антибатною зміною виходів симетричних дієстерів ($\pm 20-30$ абс. %). Загалом, збільшення надлишку будь-якого з аліфатичних спиртів-реагентів підвищує вихід відповідного симетричного дієстеру.

Слід відзначити лише «аномальну» на перший погляд зміну виходу іАЦГА у присутності *n*ТСК (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Залежність виходу продуктів естерифікації адипінової кислоти 3-метилбутан-1-олом і циклогексанолу від мольного вмісту ЦОЛу в суміші реагентів у присутності H_2SO_4 (а) і *n*ТСК (б): 1 – MiAA; 2 – ДЦГА; 3 – iАЦГА; 4 – МЕ. С(кат) – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Зокрема, збільшення вмісту ЦОЛу з 38,1 до 51,2 мол. % у суміші реагентів практично не впливає на вихід іАЦГА у присутності H_2SO_4 (рис. 3, а), і зумовлює зменшення виходу асиметричного дієстеру майже вдвічі у присутності *n*ТСК (рис. 3, б). Вихід ДЦГА у присутності обох каталізаторів збільшується пропорційно до мольного вмісту ЦОЛу в реагентах. На відміну від каталізу H_2SO_4

естерифікації АК 3-метилбутан-1-олом і ЦОЛом (рис. 3, а), де вихід іАЦГА коливається в межах $42 \pm 5\%$ зі збільшенням мольного вмісту ЦОЛу в суміші реагентів, у присутності *n*ТСК цей вихід зменшується від 51,7 до 23,9% (рис. 3, б).

Таке зменшення можна пояснити тим, що іАС з-поміж первинних спиртів C_4 – C_5 нормальної та ізобудови характеризується найнижчим значенням константи швидкості реакції з АК у присутності *n*ТСК [6]. Тому збільшення надлишку ЦОЛу сприятиме утворенню насамперед більшої кількості ДЦГА, а не іАЦГА. Зниження середньої температури реакції при використанні вуглеводневого азеотропоутворювача (бензену) вирівнює швидкості реакції естерифікації за участю спиртів C_4 – C_5 нормальної та ізобудови. У цьому випадку він утворює зі спиртами і водою азеотропні суміші [8], температура кипіння яких визначає температуру реакції між спиртами і ДКК та моноестерами. Загалом при застосуванні бензену спостерігаються близькі значення виходу продуктів естерифікації АК ЦОЛом окремо для бутилових і амілових спиртів (табл. 3). Максимальний вихід іБЦГА і БЦГА становить зокрема 38,0 і 37,3%, а іАЦГА і АЦГА – 51,8 і 20,9%, відповідно.

Таблиця 3

Вплив будови спирту на показники процесу естерифікації у присутності бензену.
 $\omega(C_6H_6) - 10$ мас. %. АК : РОН : ЦОЛ – 1 : 1,4 : 1,8
 (мол.). $C(H_2SO_4) - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Спирт, РОН	К(КГ), %	Вміст, %			
		ДРА	ДЦГА	РЦГА	МЕ
іБС	99,5	34,1	26,9	38,0	1,0
БС	99,6	39,8	22,0	37,3	0,8
іАС	100	35,7	18,3	51,8	0,0
АС	100	32,6	22,1	50,9	0,1

Встановлено, що додавання 10 мас. % бензену до реагентів у процесі естерифікації АК 3-метилбутан-1-олом і ЦОЛом дозволяє збільшити на 1,4% конверсію реагентів і на 6,0% вихід іАЦГА. Проте, при використанні бензену суттєво (на 12,4%) знижується вихід ДЦГА і, відповідно, збільшується вихід ДіАА внаслідок зменшення зі зниженням температури реакційної здатності ЦОЛу. Встановлено, що застосування бензену забезпечує показники процесу естерифікації, близькі до показників за його відсутності, але за умови втричі більшої концентрації каталізатора (табл. 4).

Застосування бензену для покращення відведення води з реакційної суміші дозволяє збільшити конверсію КГ реагентів також під час естерифікації АК пентан-1-олом і ЦОЛом (табл. 5). Водночас, у присутності *n*ТСК за цих умов досягається на 5–6% нижчий вихід ДЦГА і на 10–15% вищий вихід ДАА, порівняно з показниками за відсутності бензену. Менша різниця між показниками процесу естерифікації в присутності

ароматичного вуглеводню і за його відсутності виявлена за умови каталізу реакції H_2SO_4 .

Таблиця 4

Показники процесу естерифікації адипінової кислоти 3-метилбутан-1-олом і циклогексанолом.
 АК : іАС : ЦОЛ – 1 : 1,6 : 1,6 (мол.)

$C(H_2SO_4) \cdot 10^2$, моль/дм ³	C_6H_6 , мас. %	К(КГ), %	Вихід, %			
			ДіАА	ДЦГА	іАЦГА	МЕ
1,0	10	99,1	36,9	12,8	48,6	1,7
1,0	0	97,7	27,6	25,2	42,6	4,6
3,0	0	99,4	39,9	14,5	44,4	1,2

Таблиця 5

Вплив бензену на показники процесу естерифікації адипінової кислоти пентан-1-олом і циклогексанолом

Каталізатор	АК : АС : ЦОЛ (мол.)	$\omega(C_6H_6)$, мас. %	К(КГ), %	Вміст, %			
				ДАА	ДЦГА	АЦГА	МЕ
<i>n</i> ТСК	1 : 1,6 :	0	93,6	13,0	14,7	59,5	12,9
	1,6	10	99,5	28,9	15,3	54,8	1,1
H_2SO_4	1 : 1,5 :	0	96,9	19,0	19,7	55,1	6,2
	1,9	10	99,0	24,9	20,0	53,2	1,9

За результатами досліджень встановлені оптимальні умови одержання сумішей діестерів АК, аліфатичного спирту і ЦОЛу для досягнення максимального виходу алкілциклогексиладипінату (табл. 6).

Таблиця 6

Оптимальні умови естерифікації адипінової кислоти аліфатичним спиртом і циклогексанолом

Спирт (РОН)	Каталізатор	$C(кат.) \cdot 10^2$, моль/дм ³	АК : РОН : ЦОЛ (мол.)	К(КГ), %	Вихід, %			
					ДРА	ДЦГА	РЦГА	МЕ
іБС	H_2SO_4	1,0	1 : 1,5 : 1,9	99,3	27,5	20,1	51,0	1,4
	<i>n</i> ТСК	1,1	1 : 1,3 : 2,1	99,5	21,3	27,1	50,6	0,9
БС	H_2SO_4	2,1	1 : 1,2 : 2,1	99,5	16,0	35,5	47,6	0,9
	<i>n</i> ТСК	1,2	1 : 1,2 : 2,1	99,2	14,3	36,4	47,6	1,7
іАС	<i>n</i> ТСК	3,0	1 : 1,6 : 1,6	98,6	30,9	14,6	51,7	2,6
АС	H_2SO_4	1,0	1 : 1,5 : 1,9	99,5	19,3	22,3	57,3	1,1
	<i>n</i> ТСК	1,0	1 : 1,6 : 1,6	96,8	12,6	21,0	59,8	6,6

4. Експериментальна частина У дослідах використовували реагенти: АК (вищий сорт), циклогексанол (х.ч.), бутан-1-ол (х.ч.), 2-метилпропан-1-ол (ч.д.а.), пентанол (х.ч.), 3-метилпропан-1-ол (х.ч.); Як каталізатори естерифікації застосовували сульфатну, хлоридну, фосфатну і *p*-толуолсульфокислоту (*p*ТСК).

Дослідження вели у реакційній установці, що складалася з термостійкої круглодонної колби, зворотного холодильника, механічної мішалки з

гідрозатвором, пастки Діна-Старка. Реакцію вели у нестаціонарному режимі за умови кипіння реакційної суміші та відгонки утвореної води у вигляді азеотропу зі спиртами і/ або бенzenом.

Продукти естерифікації – діалкіладипінат, алкілциклогексиладипінат і дициклогексиладипінат (ДЦГА) аналізували хроматографічно, а вміст у реакційній суміші моноестерів і АК – титруванням розчином луку [9]. Вміст моноестерів розраховували за кислотним числом і виражали у перерахунку на суміш моноалкіладипінату та моноциклогексиладипінату – 1 : 1 (мол.).

5. Висновки. Отже, естерифікацією АК аліфатичним спиртом C_4-C_5 і ЦОЛом одержується суміш діестерів з максимальним виходом алкілциклогексиладипінату ~48–51% іБЦГА і БЦГА та 52–60% іАЦГА і АЦГА, відповідно; збільшення вмісту одного із спиртів-реагентів понад оптимальне підвищує вихід відповідного симетричного діестеру, а на вихід асиметричного діестеру впливає незначно, за винятком виходу іАЦГА за умови каталізу реакції n ТСК; збільшення вмісту ЦОЛу в суміші реагентів зумовлює зменшення виходу іАЦГА за умови каталізу n ТСК; зміна концентрації катализатора в межах $(1-5) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ більшою мірою впливає на вихід ізоаміл- і амилциклогексиладипінатів; оптимальні умови естерифікації АК аліфатичним спиртом і ЦОЛом залежать від цільового складу суміші діестерів, який визначається сферою її застосування; при додаванні бензену до реакційної суміші досягаються нижчі виходи алкілциклогексиладипінатів, а також суттєво збільшується вихід діестеру аліфатичного спирту; ступенева подача аліфатичного спирту на реакцію ЦОЛу з АК незначно зменшує вихід асиметричних діестерів та суттєво збільшує вихід діалкіладипінату за рахунок зменшення виходу ДЦГА.

Література

1. Технологія спирту / В. О. Маринченко, В. А. Домарецький, П. Л. Шиян та ін.; під ред. проф. В. О. Маринченка // Вінниця: "Поділля – 2000", 2003. – 496 с.
2. Фрейдлин, Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты / Г. Н. Фрейдлин – М.: Химия, 1978. – 264 с.
3. Mansoori, Yagoub. Synthetic diester base oils from wastes of electrochemical production of sebacic acid / Yagoub Mansoori // J. Industrial Lubrication and Tribology, vol. 60. – 2008. – №6. – р. 276-280.
4. Алиева, Ф. Х. Сложные эфиры вицинальных дикарбоновых кислот как основа для создания синтетических масел / Ф. Х. Алиева, М. А. Мамедьяров // Химия и технология топлив и масел.— 1994. – №4. – с. 26-28.
5. Sadykhov, K. I. Mixed esters of oxypropylated alcohols and adipic acid as lube oil base stocks / K. I. Sadykhov, M. M. Seidov, B. M. Aminova // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – №10. – С. 26–27.
6. Мельник, С.Р. Кінетичні закономірності естерифікації адипінової та бурштинової кислот аліфатичними спиртами C_2-C_5 / С.Р. Мельник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №1/6 (67). – С. 13–17.
7. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов / Н. Н. Лебедев – М.: Химия, 1988. – 592 с.
8. Огородников, С. К. Азеотропные смеси. Справочник. Под ред. проф. В. Б. Когана. / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган / Л.: Химия, 1971. – 848 с.
9. Одабашьян, Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учеб. пособие для вузов / Г. В. Одабашьян, В. Ф. Швец – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1992. – 240 с.

References

1. Tekhnologiya spirtu / V. O. Marynchenko, V. A. Domaretsky, P. L. Shyyan ta in.; pid red. prof. V. O. Marynchenka // Vinnytsya: "Podillya – 2000", 2003. – 496 s.
2. Frejdlyn, H. N. Alyfatycheskiye dykarboonye kysloty / H. N. Frejdlyn – M.: Khymija, 1978. – 264 s.
3. Mansoori, Yagoub. Synthetic diester base oils from wastes of electrochemical production of sebacic acid / Yagoub Mansoori // J. Industrial Lubrication and Tribology, vol. 60. – 2008. – №6. – P. 276-280.
4. Aliyeva, F. Kh. Slozhnyye efiry vitsinalnykh dikarbonovykh kislot kak osnova dlya sozdaniya sinteticheskikh masel / F. Kh. Aliyeva, M. A. Mamediarov // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel.—1994. – №4. – S. 26-28.
5. Sadykhov, K. I. Mixed esters of oxypropylated alcohols and adipic acid as lube oil base stocks / K. I. Sadykhov, M. M. Seidov, B. M. Aminova // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel. – 1992. – №10. – S. 26–27.
6. Melnyk, S.R. Kinetychni zakonimirosti esteryfikaciji adypinovoji ta burshynovoji kyslot alifatychnymy spyrtyamy C_2-C_5 / S.R. Melnyk // Vostochno-Evropskyj zhurnal peredovykh tekhnoloyj. – 2014. – #1/6 (67). – S. 13–17.
7. Lebedev, N. N. Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: Uchebnik dlya vuzov / N. N. Lebedev – M.: Khimiya, 1988. – 592 s.
8. Ogorodnikov, S. K. Azeotropnyie smesi. Spravochnik. Pod red. prof. V. B. Kogana. / S. K. Ogorodnikov, T. M. Lesteva, V. B. Kogan / L.: Khimiya, 1971. – 848 s.
9. Odabashyan, G. V. Laboratornyi praktikum po khimii i tehnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. Ucheb. posobie dlya vuzov / G. V. Odabashyan, V. F. Shvets – 2-e izd. pererab. i dop. – M.: Khimiya, 1992. – 240 s.

Мельник С. Р., Ныкульшин И.Е., Солод Н.И. Получение алкилциклогексиладипинатов спиртов C_4-C_5 .

Исследованы закономерности этерификации адипиновой кислоты циклогексанолом и алифатическими спиртами C_4-C_5 . Определены оптимальные условия получения смесей дизэфиров адипиновой кислоты с максимальным содержанием алкилциклогексиладипината. Установлено влияние на процесс этерификации вида и концентрации катализатора, строения алифатического спирта C_4-C_5 , соотношения реагентов. Показано, что максимальные выходы изобутил- и бутилциклогексиладипинатов составляют ~ 48-51%, а изоамил- и амилциклогексиладипинатов - 52-60%, соответственно.

Ключевые слова: етерифікація, адипинова кислота, циклогексанол, спирты C_4 - C_5 , диэфіры, катализатор.

Melnyk S. R., Nykulyshyn I.Ye., Solod M.I. The obtaining of alkylcyclohexyladipates of the C_4 - C_5 alcohols.

The regularities of esterification of adipic acid with cyclohexanol and aliphatic C_4 - C_5 alcohol were investigated. The optimal conditions for obtaining mixtures of the diesters of adipic acid with a maximum content of alkylcyclohexyladipate were determined. The influence of catalyst type and concentration, the structure of the aliphatic C_4 - C_5 alcohol and the ratio of reagents on the esterification process was ascertained. It was shown that maximum yields of isobutyl- and butylcyclohexyladipates are about 48 to 51% and isoamyl- and amylcyclohexyladipates 52 to 60%, respectively.

Key words: esterification, adipic acid, cyclohexanol, C_4 - C_5 alcohols, diesters, catalyst.

Мельник Степан Романович – д.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). st_melnyk@yahoo.com

Никוליшин Ірена Євгенівна – д.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів). nk_iren@ukr.net

Солод Николай Иванович – к.т.н., старший викладач кафедри харчових технологій та ресторанної справи Львівського інституту економіки і туризму) м. Львів). hfuchila@gmail.com

Рецензент: проф. Глікін М.А.

Стаття подана 21.11.2015