

досліджуваних є реакція ТАГ + МЕА. Величини ентальпій вказують на те, що для здійснення всіх цих реакцій необхідна додаткова енергія. Такий характер змін термодинамічних параметрів дозволяє віднести досліджувані реакції до бімолекулярних реакцій заміщення S_N2 [7]. На основі отриманих результатів створена система диференціальних рівнянь, які описують швидкості утворення чи зникнення компонентів реакційних мас:

$$\frac{dC_{ТАГ}}{d\tau} = -K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (5)$$

$$\frac{dC_{ДАГ}}{d\tau} = -K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (6)$$

$$\frac{dC_{МАГ}}{d\tau} = -K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A \quad (7)$$

$$\frac{dC_{АА}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (8)$$

$$\frac{dC_{ГЛ}}{d\tau} = K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (9)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A - K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A - K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (10)$$

де K₁, K₂, K₃ – константи швидкості відповідних реакцій; C_A, C_{ТАГ}, C_{ДАГ}, C_{МАГ} – концентрації моноетаноламіну, ТАГ, ДАГ і МАГ відповідно.

В результаті виконаних досліджень встановлено, що амідування соєвої олії моноетаноламіном можна описати трьома реакціями. Також визначені константи швидкості реакції на кожній стадії в інтервалі температур 373 – 423 К. Створено систему диференціальних рівнянь, яка встановлює взаємозв'язок між швидкостями зникнення реагентів чи утворення продуктів реакції з їх константами швидкостей та концентраціями.

Список літератури: 1. Ковалёв В. М. Перспектива организации производства ПАВ в Украине / Ковалёв В. М., Юрченко И. А., Горин Ю. В. // Хімічна промисловість України. — 2000. — № 4. — С. 10. 2. Мельник А.П. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів. / Мельник А.П., Матвєєва Т.В // Вестник НТУ „ХПИ”. — 2002. — № 2, Ч.1. — С. 89-93. 3. AOCS Official Method Cd 11–57: alpha-Monoglycerides. 4. Олія соєва. Технічні умови. ДСТУ 4534:2006. [Чинний від 2007-04-01]. — К. : Держспоживстандарт України 2007. — 19 с. — (Національний стандарт України). —5. Мельник А.П. Одержання моно – діацилгліцеринів і моноетаноламідів амідуванням соєвої олії. / Мельник А.П., Марценюк Т.І., Малік С.Г.// Вестник НТУ „ХПИ”. — 2010. — № 44 – С. 92-96. 6. Мельник А.П. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини: навч. посібник / Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О. – Харьков: Курсор, 2004. – 277 с.7. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Мир, 1977. – 658 с.

Поступила в редколлегию 27.04.2011

УДК 66.095.253

С.А.ПАНЕНКО, асп., НТУ «ХПИ»

А.Г.БЕЛОБРОВ, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

И.В.ЛЫСОВА, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ

МОНОАЛКИЛНАФТАЛИНОВ

У статті розглянуті джерела сировини для отримання алкілпохідних нафталіну. Надано методіку отримання ізопропілнафталіну, що може бути легко здійснена, а також проаналізовано каталізатори, що використовуються при алкілюванні спиртами. Наведено виходи α - та β -алкілнафталінів, отримані за наведеною методикою.

В статье рассмотрены источники сырья для получения алкилпроизводных нафталина. Предоставлена методика получения изопропилнафталина, которая может быть легко осуществлена, а также проанализированы катализаторы, используемые при алкилировании спиртами. Приведены выходы α - и β -алкилнафталинов, полученные по приведенной методике.

In the article the raw material sources to produce alkylated derivatives of naphthalene have been reviewed. The technique for production of isopropyl naphthalene has been represented, that could be easily carried out, and the catalysts have been analyzed to be used in alkylation by the alcohols as well. The yields of α - and β -alkylnaphthalenes obtained according given method have been reported.

В последнее время большое внимание уделяется алкилароматическим углеводородам – как основам синтетических масел и других нефтепродуктов [1]. Алкилнафталины приобретают все большее значение для промышленности органического синтеза. На их основе можно синтезировать ряд ценных продуктов, как например, винил- и изопропенилнафталины, нафтолы и другие [2].

Основным источником сырья для производства алкилнафталинов является нафталин [1]. Нафталин – один из крупнотоннажных коксохимических продуктов – широко применяется в производстве фталевого ангидрида, антрахинона, в синтезе лекарственных препаратов, в производстве красителей, а также при получении агрохимических препаратов [3]. В последнее время внимание исследователей стали привлекать различные продукты нефтепереработки, содержащие нафталин и его метилзамещённые производные [4]. Наибольший интерес в этом плане представляет легкий каталитический газойль (легкое рецикловое масло с установок каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов), продукты с установок риформинга керосина, а также смолы, образующиеся при пиролизе в производстве этилена. Рецикловое масло каталитического крекинга обычно содержит от 20 до 45% (мас.) нафталина и его производных, в состав которых наряду с моно- и диметилнафталинами входят три- и тетраметилнафталины и изопропилнафталины в количестве от 10 до 20% [5].

Немецкой фирмой DECHEMA разработан процесс выделения нафталина чистотой >99% из технической смеси с применением метода многостадийной (4-7 ступеней) противоточной кристаллизации [6]. Другие пути глубокой очистки нафталина заключаются в применении методов экстракционной ректификации и каталитической гидроочистки [3]. Получаемый таким образом нафталин удовлетворяет требованиям для производства 2,6-диметилнафталина, 2-изопропил и 2,6-диизопропилнафталина. При этом 2-изопропилнафталин представляет интерес в качестве сырья для безотходной технологии получения 2-нафтола, а 2,6-диизопропилнафталин – для получения термостойких жидкокристаллических полиэфиров [5, 7-10].

Синтез алкилнафталинов может быть осуществлён двумя принципиально различными путями: 1) введением алкильной группы в молекулу нафталина и его производных и 2) превращением алкилпроизводных бензола в производные нафталина с образованием второго ароматического цикла.

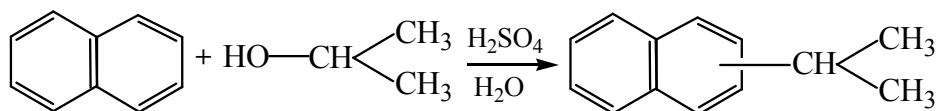
Интерес представляет получение алкилнафталинов введением алкильной группы в молекулу нафталина доступными алкилирующими агентами, одними из которых являются спирты. Алкилнафталины легко синтезируются конденсацией нафталина с соответствующими спиртами в присутствии хлоридов металлов, фтористого водорода, серной кислоты, алюмосиликатов и других катализаторов. Установлено, что с участием фтористого бора алифатические спирты образуют β -замещённые нафталина [11]. При проведении реакции алкилирования спиртами или олефинами с фтористым бором или фтористым водородом как катализатором не образуется окрашенных и смолистых побочных продуктов, которые часто получают при применении хлористого алюминия.

Алкилирование первичными спиртами в присутствии хлористого алюминия обычно протекает без перегруппировки, но при применении в качестве катализатора серной кислоты или фтористого бора перегруппировка имеет место [12].

Известен способ получения большого ряда алкилнафталинов путём взаимодействия нафталина с избытком комплекса BF_3 со спиртами при температуре $165\text{-}170^\circ\text{C}$ в течение 6-8 часов. И.А. Ромаданом приведено алкилирование нафталина изопропиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами. Получены моно- и диалкилнафталины с выходами 90-98% в пересчете на исходный нафталин. BF_3 вызывает изомеризацию вторичных радикалов в третичные. При реакции с изоспиртами промежуточными алкилирующими агентами, по-видимому, являются олефины, образующиеся благодаря более легкому отщеплению воды от спиртов изо-строения по сравнению с нормальными спиртами. Продолжительность реакции с изоспиртами 2,5-3 часа. При алкилировании изопропиловым спиртом получены 1,4-диизопропилнафталин и почти в равных количествах 1- и 2-моноизопропилнафталины [13].

Реакция алкилирования нафталина спиртами может быть осуществлена также в присутствии серной кислоты концентрацией 70-80%. В этом случае серную кислоту нагревают до $70\text{-}80^\circ\text{C}$ и при перемешивании, медленно, в течение 3-5 часов, приливают смесь нафталина и спирта [14].

Изопропилнафталин может быть получен путём взаимодействия изопропилового спирта, нафталина, взятого в 2-5-ти кратном избытке и эквимолярном количестве серной кислоты при 20°C в течении 16 часов и непрерывном перемешивании реакционной массы. Выход продукта по этому способу составляет 20%.



Недостатком этого способа является низкий выход конечного продукта за счет недостаточных водоотнимающих свойств серной кислоты при температуре

реакции, которую нельзя повысить из-за возможности побочного процесса – сульфирования нафталина [15].

С нашей точки зрения, целесообразным является получение моноизопропилнафталинов путём взаимодействия изопропилового спирта, нафталина и водоотнимающего средства – полифосфорной кислоты.

Экспериментальная часть:

Синтез α - и β -алкилнафталинов [16].

В трёхгорлую колбу ёмкостью 1 л, снабжённую механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 230 г (140 мл) 85%-ной ортофосфорной кислоты и при перемешивании и охлаждении, присыпали небольшими порциями 170 г P_2O_5 . Реакционную массу охлаждали до температуры 50-60⁰С и добавляли 128 г (1 моль) нафталина и 180 г (188 мл, 3 моля) изопропилового спирта (спирт приливали в два приёма, что связано со снижением активности катализатора в результате выделяющейся при реакции воды [17]).

При энергичном перемешивании до образования мелкой эмульсии реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане 7 часов. По окончании реакции массу охладили до комнатной температуры и с помощью делительной воронки отделили нижний слой, содержащий полифосфорную кислоту, а оставшийся органический продукт промыли водой и посушили над безводным хлористым кальцием в течении 24 часов, после чего отфильтровали на воронке Бюхнера. Выход составил 168 г (98,82%). Полученное вещество представляет собой прозрачную жидкость со слабым желто-коричневым цветом. Контроль за полнотой протекания реакции осуществляли по количеству не прореагировавшего нафталина (7,56 г или 4,5%), который собрали в первой фракции при вакуумной перегонке. После вакуумной перегонки технического продукта получили светло-желтые жидкости, практически без запаха, представляющие собой α -изопропилнафталин (118 г или 70,2 %) и β -изопропилнафталин (31,42 г или 18,7%) Оставшиеся 12,1% в виде кубовых остатков состоят из диизопропилнафталина. Определили температуры кипения веществ: α -изопропилнафталин – 262⁰С и β -изопропилнафталин – 267⁰С. По справочным данным: α -изопропилнафталин – $t_{кип}=263-264^0C/769$ мм рт. ст, 132⁰С /12 мм рт. ст. [18], β -изопропилнафталин – $t_{кип}=268,2^0 C$ [19].

В результате выполненных исследований проанализированы данные по получению алкилпроизводных нафталина при алкилировании спиртами. Очевидным является использование изопропилового спирта в качестве алкилирующего агента и полифосфорной кислоты в качестве водоотнимающего средства для получения изопропилнафталинов. Преимуществами алкилирования по данной методике являются: относительно невысокая температура и продолжительность реакции, возможность использования полифосфорной кислоты в последующих синтезах, а также получение диизопропилнафталинов в небольшом количестве. Полученные α - и β -изопропилнафталины планируется использовать для получения гидропероксидов этих соединений.

Список литературы: 1. Белов П. С. Применение и получение алкилнафталинов.– М., ЦНИИТЭнефтехим, 1984.– 49 с. 2. Каракулува Г.И., Бондаренко А.В., Фарберов М.И., Смирнов

З.В. Получение β -алкилнафталинов. Нефтехимия, 1965, т. V, №6, с. 856-862. 3. Зарецкий М.И. Очистка коксохимического нафталина. Кокс и химия, 2002, №6, с. 19-23. 4. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. –М.:Госхимиздат, 1963, 603 с. 5. Озеренко А.А. Использование нафталина и его метилзамещённых производных для получения полиэфиров. Кокс и химия, 2007, №3, с. 24-36. 6. Collin. G. Prospects for Coal Science in the 21st century / Proc. 10th Intern. Conf. on Coal Science / Ed. B.Q. Li, Z. Y. Liu. – Taiyan (P. R. China): Shanxi Sci. And Technol. Press, 1999, v.II, p. 941-944. 7. Пат №4962260 USA [C07C5/27B2F](#); [C07C5/27B2J](#). [Preparation of a dimethylnaphthalene](#) / D. Sikkenga, I. Zaenger, G. Williams; заявитель и патентообладатель Amoco Corporation, Chicago.– заявл. 27.02.1989; опубл. 09.10.1990. 8. Пат. №5670704 USA [C07C6/12D](#). [Selective production of 2,6-dimethylnaphthalene](#) / Gary P. Hagen, Deborah T. Hung; заявитель и патентообладатель Amoco Corporation, Chicago.– заявл. 26.06.1990; опубл. 23.09.1997. 9. Пат №6072098 USA [C07C15/24](#); [C07C5/27B2F](#); [C07C51/265](#); [C07C7/00C](#); [C07C7/14](#). [Process for producing highly pure 2,6-dimethylnaphthalene](#) / M. Takagawa, R. Shigematsu; заявитель и патентообладатель Mitsubishi Gas Chemical Company.– заявл. 15.03.1996; опубл. 06.06.2000. 10. Фарберов М. И. Пространственные факторы при получении изопропилнафталина и его окислении. Доклады Акадмии наук СССР. –Москва: Изд-во “Наука”, 1968, т. 179, №6, с. 1359-1361. 11. Мамедалиев Ю.Г. Алкилнафталины. Успехи химии, 1954, т. 23, вып. 7, с.876-900. 12. Адамс Р., Бахман В., Джонсон Дж., Снайдер Г., Физер Л. Органические реакции. Сборник 3 / Перевод с англ. под ред. К.А. Кочешкова. –М.: 1951, 471 с. 13. Ромадан И.А. Алкилирование нафталина изоспиртами в присутствии BF_3 . ЖОХ, 1957, т.27, №7, с.1939-1941. 14. Храмкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Изд. 4-е, испр. –Л.: «Химия», 1977, 320 с. 15. *Badr M. Z.* Alkylation of the Aromatic Nucleus. Naphthalene. Journal of the Chemical Society, 1965, p. 4101-4107. 16. Пат. №93050474 Украина, МКИ [C07C15/24](#), [C07C37/00](#). Способ получения изопропилнафталина / Шершуков В. М., Уланенко К. Б.; заявитель и патентообладатель НТК “Институт монокристаллов”.–от 27.01.1993. 17. Гурвич Я.А., Кумок С.Т. Химия и технология промежуточных продуктов, органических красителей и химикатов для полимерных материалов. Учебное пособие для проф.-тех. учеб. заведений.–М.:«Высш. школа», 1974, 327 с. 18.. Словарь органических соединений. В трех томах. Том 2 / ред. англ. изд. И. Хейльброн и Г.М. Бэнбери. –М: Изд-во иностр. лит-ры, 1949, с. 458. 19. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том 1. Органические вещества / Под ред. проф. Н.В. Лазарева и докт. мед. наук Э.Н. Левиной – Л., “Химия”, 1976, с. 132.

Поступила в редколлегию 27.04.2011

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, д-р. техн. наук, ., проф., НТУ “ХП”

В.Ю. ПАПЧЕНКО, мнс., НТУ “ХП”

ОТРИМАННЯ ПІНОМІЮЧОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Створено піноміючу композицію на основі продуктів реакції амідуювання соняшникової олії діетаноламіном. Визначено в'язкість отриманих композицій. Встановлено можливість використання отриманих продуктів, як згущувачів у складі піноміючої композиції.

Разработана пеномоющая композиция на основе продуктов реакции амидирования подсолнечного масла диэтанолмином. Определена вязкость полученных композиций. Установлена возможность использования полученных продуктов, как загустителей в составе пеномоющей композиции.

The development of foam-washing formulation based on the reaction products of sunflower oil amidation with diethanolamine has been carried out. The viscosity of formulating compositions