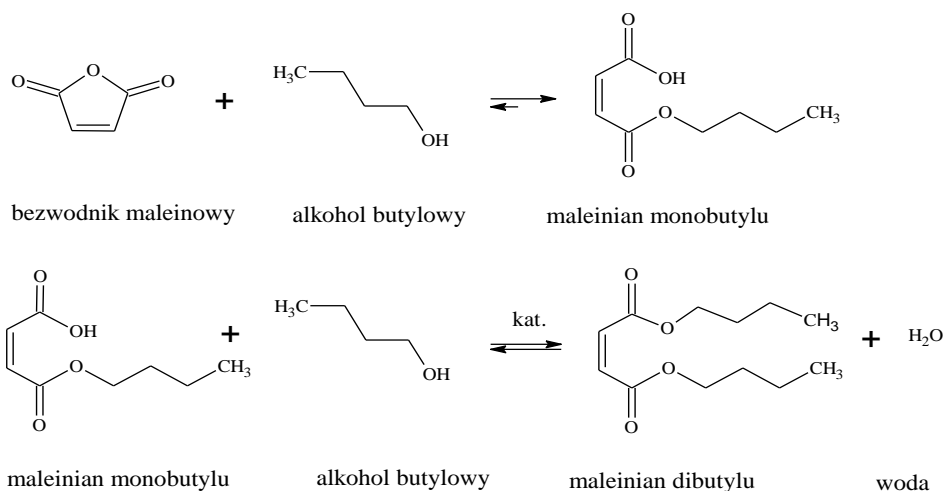


BADANIA KINETYCZNE I MODELOWANIE PROCESU ESTRYFIKACJI BEZWODNIKA MALEINOWEGO BUTANOLAMI

Maleinian dibutyłu znajduje szerokie zastosowanie, zwłaszcza jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Może też być wykorzystywany do produkcji powłok ochronnych, detergentów, rozpuszczalników, leków czy 1,4-butanodiolu – istotnego półproduktu w przemyśle polimerowym.

Reakcja estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholem butylowym zachodzi w dwóch etapach:



W pierwszym, szybkim i praktycznie nieodwracalnym, etapie tworzy się maleinian monobutyłu, natomiast w drugim powstaje maleinian dibutyłu. Jest to etap powolny i odwracalny, dlatego też wymaga stosowania katalizatora. Z przeglądu literaturowego (Rozdział 3) wynika, że synteza maleinianu dibutyłu jest dobrze opanowana technicznie (pkt. 3.4), natomiast słabo poznana jest kinetyka tej reakcji. Spośród dostępnej literatury opisującej kinetykę syntezy maleinianów (pkt. 3.3) tylko jedna publikacja, z 1977 roku, dotyczy kinetyki reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego *n*-butanolem, prowadzonej bez usuwania wody ze środowiska reakcji.

Ze względu na różnorodne i szerokie zastosowanie maleinianu dibutyłu, a tak skąpe informacje dotyczące kinetyki reakcji syntezy maleinianu dibutyłu, przeprowadzono własne badania kinetyczne, w bardzo szerokim zakresie, z użyciem trzech izomerów alkoholu butylowego (*n*-, *i*- oraz *sec*-butanolu) w warunkach niekatalitycznych oraz w obecności siedmiu katalizatorów kwasowych. Spośród nich, dwa – Nafion SAC-13 i Dowex 50WX8 – były katalizatorami heterogenicznymi, które można łatwo wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej i powtórnie użyć w procesie. Charakterystykę reagentów i katalizatorów zamieszczono w pkt. 3.1

Eksperymenty kinetyczne prowadzono w zakresie zmian temperatury 383-433 K i początkowego stosunku molowego alkoholu do bezwodnika 2,2:1-5,0:1; z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji, co pozwoliło wyeliminować reakcję hydrolizy maleinianu dibutyli i przybliżyć warunki badań do warunków przemysłowych otrzymywania estru. Ze względu na szybki przebieg pierwszego etapu reakcji przedmiotem badań kinetycznych była, w istocie, powolna reakcja estryfikacji maleinianu monobutyli butanolem. Sposób prowadzenia badań opisano w części doświadczalnej (Rozdział 4).

Zbadano zależność szybkości reakcji od temperatury, stężenia reagentów, rodzaju katalizatora i rodzaju izomeru butanolu. Wykresy stopnia konwersji monoestru w funkcji czasu reakcji, dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów, zamieszczono w Załączniku. Opracowanie wyników doświadczalnych zamieszczono w Rozdziale 5.

Stwierdzono, że pierwszorzędowe alkohole butylowe, *n*-butanol oraz *i*-butanol wykazywały dużo wyższą aktywność w reakcji niż alkohol drugorzędowy, *sec*-butanol (Rys. 106-113). Aktywność katalizatorów była następująca: kwas wolframofosforowy, kwas siarkowy, kwas metanosulfonowy > Dowex 50WX8, Nafion SAC-13 >> tytanian tetrabutyli, cyrkonian tetrabutyli (Rys. 103-105). Wyznaczone wartości szybkości reakcji zamieszczono w Tab. 10.

W przebadanym zakresie zmian parametrów szybkość reakcji, r_A , opisano wzorem:

$$r_A = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (15)$$

gdzie: k - stała szybkości reakcji, A - maleinian monobutyli, B - butanol, α , β - cząstkowe rzędy reakcji.

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury spełniała prawo Arrheniusa. Wyznaczone wartości wykładników potęgowych, współczynnika przedwykładniczego i energii aktywacji zamieszczono w Tab. 11. Wpływ stężenia reagentów i temperatury na szybkość reakcji zależał od rodzaju izomeru alkoholu butylowego, a w reakcjach z pierwszorzędowymi butanolami również od rodzaju katalizatora.

Uzyskane wyniki badań kinetycznych syntezy maleinianu dibutyli wykorzystano do modelowania i optymalizacji reaktora chemicznego (Rozdział 6). Zaproponowano kolumnę estryfikacyjną. Przy założonej zdolności produkcyjnej 10000 t·rok⁻¹ proces należy prowadzić w kolumnie zawierającej od 3 do maksymalnie 9 półek. Bardzo wysokie przereagowanie monoestru 0,995 można osiągnąć w ciągu niespełna 5 godzin w 6-półkowej kolumnie o objętości 7 m³ w procesie z pierwszorzędowymi butanolami w obecności homogenicznych kwasów protonowych (kwasu siarkowego, kwasu metanosulfonowego lub kwasu wolframofosforowego) w temperaturze 403 K. Dla procesu niekatalitycznego i reakcji prowadzonych wobec katalizatorów organometalicznych oraz z *sec*-butanolem należy poszukać innych rozwiązań technologicznych, gdyż wyznaczone dla nich objętości kolumny i czasy przebywania są nierealnie duże.