

INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK  
W GLIWICACH

---

INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ  
„BLACHOWNIA”  
W KĘDZIERZYNIE-KOŹLU

mgr inż. Maria Organek

**BADANIA KINETYCZNE I MODELOWANIE PROCESU  
ESTRYFIKACJI BEZWODNIKA MALEINOWEGO BUTANOLAMI**

Praca doktorska - Autoreferat

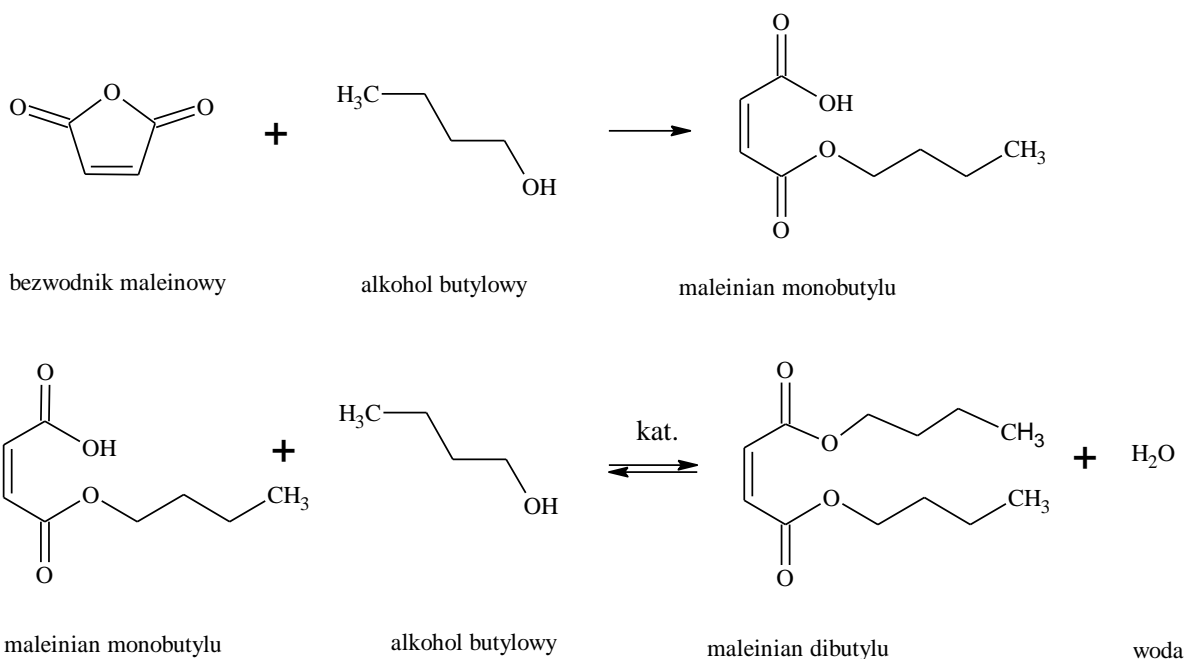
Promotor: Dr hab. inż. Maria Kulawska

Gliwice 2018

## 1. WPROWADZENIE

Reakcje estryfikacji kwasów karboksylowych lub ich bezwodników alkoholami są szeroko wykorzystywane w praktyce przemysłowej. W zależności od użytego surowca prowadzą one do otrzymywania rozmaitych estrów organicznych, które stosowane są w produkcji rozpuszczalników, plastyfikatorów, żywic, tworzyw sztucznych, powłok, smarów, perfum, środków zapachowych, kosmetyków, mydeł, środków powierzchniowo czynnych, leków, środków biobójczych i w wielu innych dziedzinach [1].

Reakcja estryfikacji bezwodnika maleinowego alkoholem butylowym przebiega w 2 etapach:



W pierwszym szybkim i zachodzącym praktycznie do końca etapie powstaje monoester, maleinian monobutyłu, który następnie reaguje z cząsteczką alkoholu butylowego, co prowadzi do otrzymania diestru – maleinianu dibutyłu. Reakcja ta jest odwracalna i powolna, dlatego też proces otrzymywania maleinianu dibutyłu prowadzi się w obecności katalizatora kwasowego oraz z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji

Maleinian dibutyłu znajduje zastosowanie przede wszystkim jako plastyfikator tworzyw winylowych i styrenowych. Estry maleinowe wykorzystywane są również do wytwarzania utwardzaczy powłok polimocznikowych oraz środków powierzchniowo czynnych, takich jak alkilosulfobursztyniany. Mogą być one także produktem przejściowym do wytwarzania 1,4-butanodiolu, istotnego półproduktu w przemyśle tworzyw sztucznych, z którego otrzymywane są poliestry, poliwęglany oraz poliuretany i rozpuszczalniki takie, jak tetrahydrofuran czy  $\gamma$ -butyrolakton. W preparatyce organicznej wykorzystywane są jako

dienofile w reakcjach addycji oraz cykloaddycji. Jako dienofile mogą być składnikami leków stosowanych w leczeniu jaskry.

Jak widać, maleinian dibutyłu może znajdować wiele różnych zastosowań i proces jego syntezy jest dobrze opanowany technicznie, natomiast słabo poznana jest kinetyka otrzymywania tego związku. W latach 1999 - 2005 ukazało się szereg prac dotyczących kinetyki reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego z użyciem wyżej cząsteczkowych alkoholi alifatycznych - od C6 do C12. Badania te prowadzono z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji. W literaturze dostępnych jest zaledwie kilka prac opisujących badania kinetyczne reakcji estryfikacji bezwodnika niskocząsteczkowymi alkoholami C1-C4. Eksperymenty te prowadzono bez wyprowadzania wody ze środowiska reakcji. Spośród tych prac tylko jedna, pochodząca z 1977 roku, opisuje kinetykę syntezy maleinianu dibutyłu prowadzonej w obecności kwasu *p*-toluenosulfonowego. Zgodnie z tym opisem reakcja zachodziła według kinetyki reakcji drugorzędowej wobec monoestru, a badania kinetyczne były zakłócone reakcją odwrotną – hydrolizą estru.

## 2. CEL PRACY

Z uwagi na szerokie zastosowanie maleinianu dibutyłu, a na tak skąpe informacje dotyczące kinetyki reakcji jego otrzymywania celem pracy było:

1) Przeprowadzenie badań kinetycznych procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego trzema izomerami alkoholu butylowego:

- *n*-butanolem,
- *i*-butanolem
- *sec*-butanolem

w obecności siedmiu różnych katalizatorów kwasowych:

- kwasu siarkowego
- kwasu metanosulfonowego
- kwasu fosforowolframowego
- Nafionu SAC-13
- żywicy jonowymiennej Dowex 50WX8
- tytanianu tetrabutylu
- cyrkonianu tetrabutylu

oraz w warunkach niekatalitycznych

Nafion SAC-13 i Dowex 50WX8 to katalizatory heterogeniczne, które można łatwo usunąć ze środowiska reakcji i ponownie zastosować w reakcji.

W celu wyeliminowania reakcji hydrolizy maleinianu dibutyli oraz przybliżenia warunków badań do warunków przemysłowych eksperymenty prowadzono z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji.

2) Wykorzystanie wyników badań kinetycznych syntezy maleinianu dibutyli do modelowania i optymalizacji reaktora chemicznego.

### **3. ZAKRES BADAŃ**

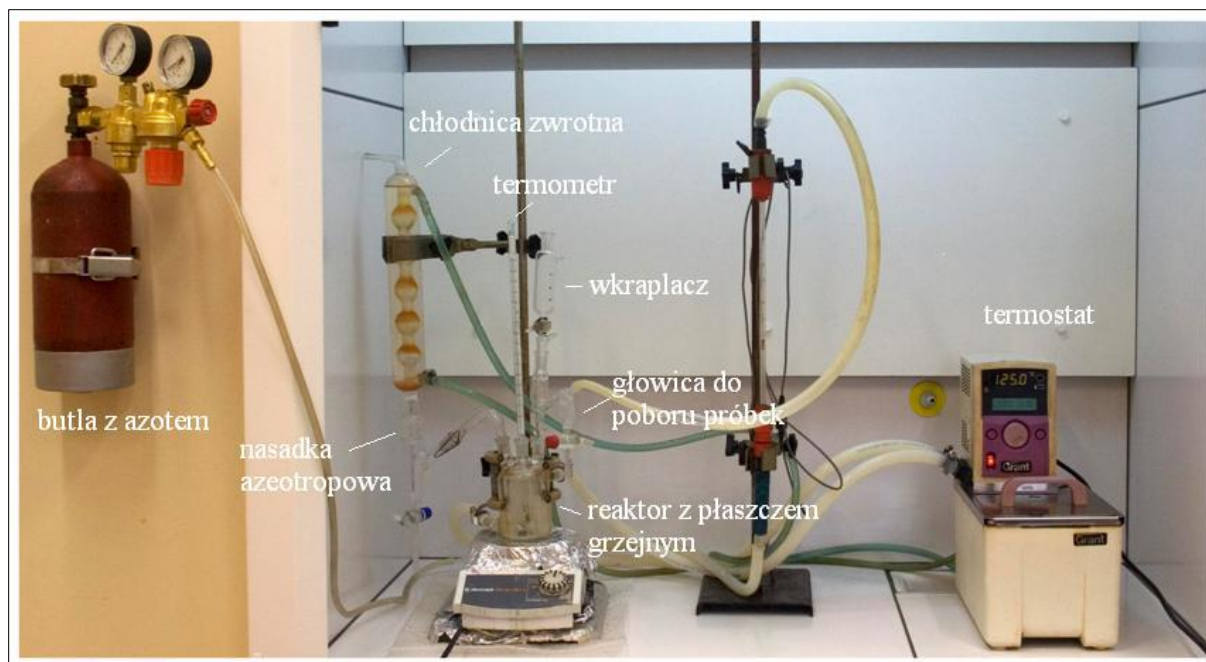
Zbadano wpływ na szybkość reakcji:

- 1) stężenia reagentów
- 2) temperatury reakcji
- 3) izomeru alkoholu butylowego
- 4) rodzaju katalizatora oraz wybranych właściwości katalizatorów takich jak:
  - wpływ suszenia przed reakcją kwasu fosforowolframowego, który w postaci handlowej zawiera 10 % mas. wody higroskopijnej.
  - możliwość wielokrotnego zastosowania w reakcji heterogenicznego katalizatora Nafionu SAC-13.
  - przeprowadzono reakcję butanoli z kwasem siarkowym celem określenia czy w warunkach reakcji estryfikacji prowadzonych wobec tego katalizatora tworzy się monobutylowa pochodna kwasu siarkowego i czy należy go uznać za katalizator mono czy dwuprotonowy.

Przeprowadzono również, dla porównania, reakcje estryfikacji bez usuwania wody ze środowiska reakcji. Podjęto przy tym próbę wyznaczenia stałej równowagi chemicznej w oparciu o eksperymentalnie wyznaczony równowagowy skład mieszaniny reakcyjnej.

### **4. METODYKA BADAŃ**

Badania kinetyczne prowadzono w warunkach izotermicznych z użyciem termostowanego, szklanego reaktora doświadczalnego z płaszczem grzejnym wyposażonego w wysokoobrotowe mieszadło magnetyczne, termometr, głowicę do poboru próbek oraz nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną (Rys. 1). Wodę usuwano w formie azeotropu z alkoholem butylowym oraz w wyniku przedmuchiwania układu gazowym azotem.



Rys. 1 Aparatura badawcza

Ze względu na szybki przebieg pierwszego etapu reakcji przedmiotem badań kinetycznych była, w istocie, powolna reakcja estryfikacji maleinianu monobutylu butanolem. Monoester był jedynym w układzie reagentem o charakterze kwasowym. W związku z czym, zmianę jego stężenia w czasie mierzono szybką i dokładną metodą miareczkową, wykonując oznaczenie tzw. liczby kwasowej w próbce mieszaniny reakcyjnej, uwzględniając przy tym kwasowość katalizatora. Chromatografię gazową wykorzystano do sprawdzenia składu losowo wybranych mieszanin reakcyjnych pod kątem występowania produktów ubocznych, a metodę Karla Fischera do określenia zawartości wody w mieszaninach reakcyjnych.

Reakcje prowadzono w zakresie początkowych stosunków molowych butanolu do bezwodnika maleinowego od 2,2:1 do 5:1 w temperaturze od 383 do 433 K. Zakres temperatur reakcji zależał od rodzaju stosowanego alkoholu butylowego. Reakcje z najwyższym wrzącym izomerem alkoholu butylowego, *n*-butanolem, prowadzono w zakresie od 383 do 433 K, natomiast z niższym wrzącym *i*-butanolem do maksymalnie 423 K, a z najbardziej lotnym izomerem - *sec*-butanolem do 403 K. Eksperymenty prowadzono przy jednym poziomie stężenia katalizatora wynoszącym od 0,1 do 2,6 % mas. (pkt 6, Tab.1). Stężenie katalizatora dobierano eksperymentalnie i zależało ono od rodzaju stosowanego katalizatora oraz izomeru alkoholu butylowego. Dla najmniej aktywnego izomeru, *sec*-butanolu, przeprowadzono reakcje tylko z najbardziej aktywnymi katalizatorami, tj. kwasem siarkowym, kwasem metanosulfonowym, kwasem fosforowolframowym i częściowo

z Nafionem SAC-13. Reakcje z pozostałymi katalizatorami biegły zbyt wolno. Stężenie katalizatorów w reakcjach z *sec*-butanolem było wyższe, niż w przypadku procesów z bardziej aktywnym *n*- oraz *i*-butanolem.

Doświadczenia bez usuwania wody ze środowiska reakcji prowadzono w układzie zamkniętym, w tej samej aparaturze badawczej pokazanej na Rys. 1. Stosowano wtedy chłodnicę bez nasadki azeotropowej, a układu nie przedmuchiwano gazowym azotem. Zakres przebadanych temperatur wynosił od 368 do 388 K, a początkowy stosunek molowy substratów 2,5:1. Skład równowagowy określano na podstawie pomiaru liczby kwasowej oraz metodą chromatografii gazowej, a zawartość wody badano metodą Karla Fischera.

## 5. INTERPRETACJA DANYCH DOŚWIADCZALNYCH

Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji estryfikacji badano metodą całkową podstawiając uzyskane dane eksperymentalne do założonej, całkowej postaci równania kinetycznego. Postać równania kinetycznego określano w wyniku przekształcenia i scałkowania równania projektowego reaktora okresowego pomijając niewielkie zmiany objętości mieszaniny reakcyjnej wskutek usuwania wody. Rozważano 7 różnych rzędów reakcji. Założoną postać równania kinetycznego sprawdzano metodą graficzną wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów.

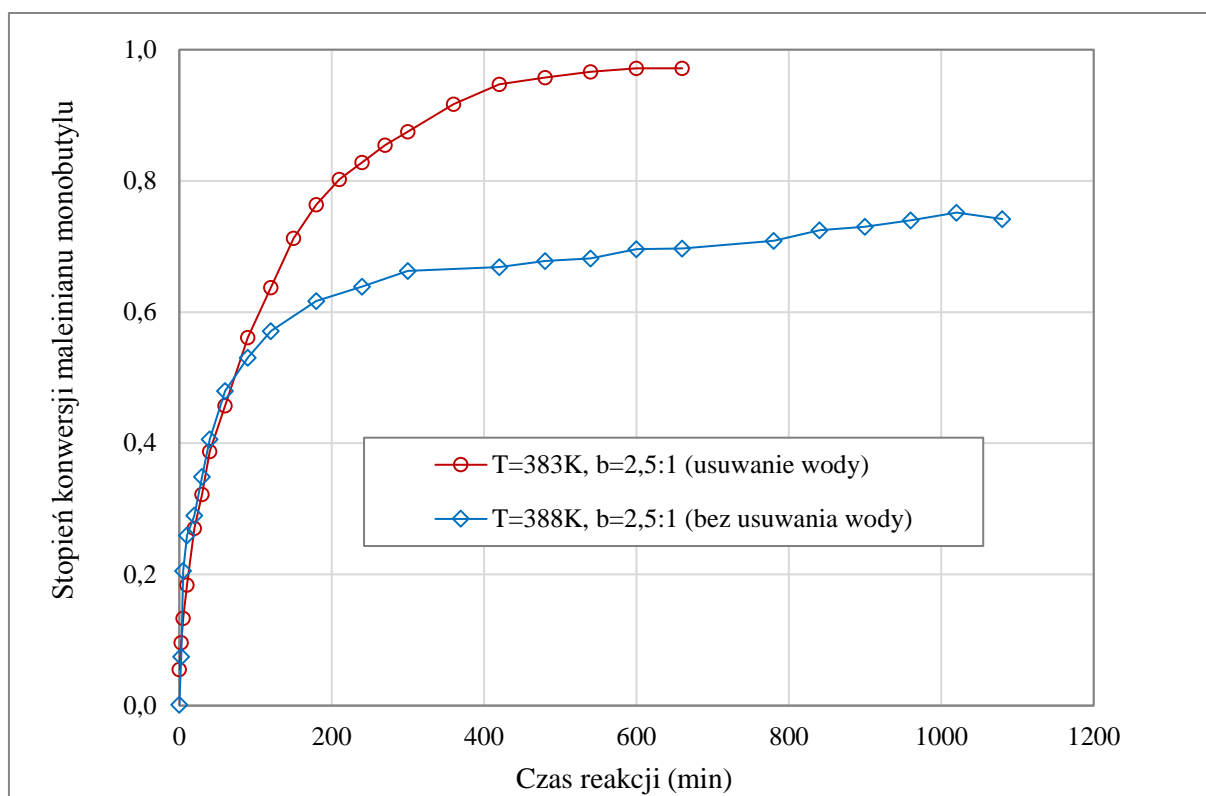
Wpływ temperatury na szybkość reakcji badano korzystając z równania Arrheniusa, na podstawie którego wyznaczano wartość energii aktywacji  $E_a$ , oraz współczynnika przedwykładniczego  $k_0$ :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

gdzie:  $k$ - stała szybkości reakcji,  $R$ - stała gazowa ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$ - temperatura reakcji (K).

## 6. WYNIKI BADAŃ

- 1) Na podstawie porównania wyników eksperymentów prowadzonych z usuwaniem i bez usuwania wody ze środowiska reakcji stwierdzono, że w wyniku usuwania wody z układu:
  - równowaga reakcji, tak znacząco przesuwana jest w stronę tworzenia produktów, że proces można uznać za zachodzący praktycznie do końca.
  - eliminowana jest, zakłócająca badania kinetyczne, reakcja hydrolizy maleinianu dibutyłu
  - w dużo krótszym czasie reakcji można osiągnąć dużo wyższe stopnie konwersji maleinianu monobutyłu (Rys.2).



Rys.2 Wpływ usuwania wody na stopień konwersji w reakcji z I-rzędowymi butanolami wobec 0,5 % mas. kwasu fosforowolframowego.

Eksperymenty bez usuwania wody z układu prowadzono wobec różnych katalizatorów i warunkach niekatalitycznych, lecz przy zachowaniu jednakowych parametrów reakcji. Końcowe składy mieszanin reakcyjnych oraz wyznaczone na ich podstawie wartości stałej równowagi chemicznej były różne, co świadczy o tym, że pomimo długiego czasu reakcji (od 11 do 30 h) nie został osiągnięty stan końcowej równowagi chemicznej.

- 2) W zbliżonych warunkach reakcji alkohole butylowe pierwszorzędowe (*n*-butanol oraz *i*-butanol) wykazywały zbliżoną aktywność i były dużo bardziej aktywne niż izomer drugorzędowy, *sec*-butanol. Taki wynik jest zgodny z ogólnie przyjętym szeregiem reaktywności alkoholi w reakcji estryfikacji:



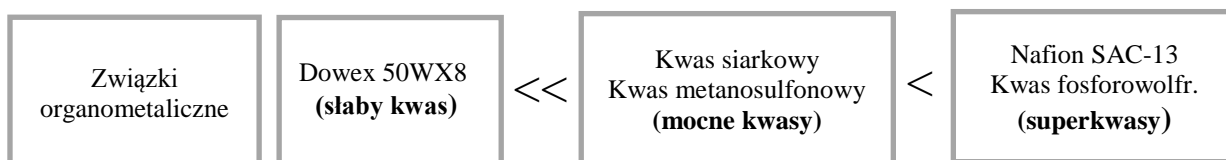
Im większa zawada przestrzenna w pobliżu centrum reakcyjnego, tym wolniejszy przebieg reakcji estryfikacji.

3) Aktywność katalizatorów w badanych reakcjach estryfikacji była następująca:



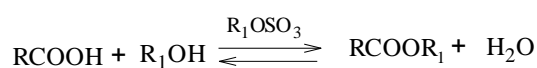
4) Katalizatory porównano również pod kątem produktywności estru, czyli ilości utworzonego w reakcji maleinianu dibutyłu przypadającą na 1 mmol centrów aktywnych katalizatora, tj. jonów wodoru lub atomów metalu.

Produkcyjność estru zwiększała się wraz z mocą centrów kwasowych katalizatora:



5) Badania wpływu wybranych właściwości katalizatorów na szybkość reakcji wykazały, że:

- woda higroskopijna zawarta w handlowym kwasie fosforowolframowym nie wpływa na szybkość reakcji i katalizator ten można stosować bez suszenia. Jej usuwanie pozwala jednak określić dokładne stężenie katalizatorabrane do reakcji.
- heterogeniczny katalizator Nafion SAC-13 można stosować w reakcji przynajmniej trzykrotnie, bez utraty aktywności, po prostym oczyszczeniu.
- w reakcjach estryfikacji wobec kwasu siarkowego dochodzi do wytworzenia monobutylowej pochodnej kwasu siarkowego, która jest monoprotowym katalizatorem reakcji:





## WYNIKI BADAŃ KINETYCZNYCH

Na podstawie opracowania wyników badań eksperymentalnych (Tab.1) stwierdzono, że na szybkość większości reakcji wpływało zarówno stężenie monoestru, jak i alkoholu. Mniej czułe na zmianę stężenia alkoholu były reakcje estryfikacji prowadzone z aktywnymi pierwszorzędowymi butanolami wobec silnie kwasowych katalizatorów. W większym stopniu stężenie alkoholu wpływało na szybkość reakcji, w których stosowano mniej aktywne katalizatory, takie jak Dowex 50WX8 czy tytanian tetrabutylu, lub mniej aktywny izomer alkoholu butylowego – *sec*-butanol. Szybkość najwolniej przebiegających reakcji estryfikacji z *n*- oraz *i*-butanolem w warunkach niekatalitycznych i wobec cyrkonianu tetrabutylu, zależała jedynie od stężenia monoestru. Reakcje te były najbardziej wrażliwe na zmianę stężenia monoestru. Wynikało to z „podwójnej” roli monoestru, który był substratem reakcji oraz, jako słaby kwas organiczny, pełnił rolę katalizatora procesu.

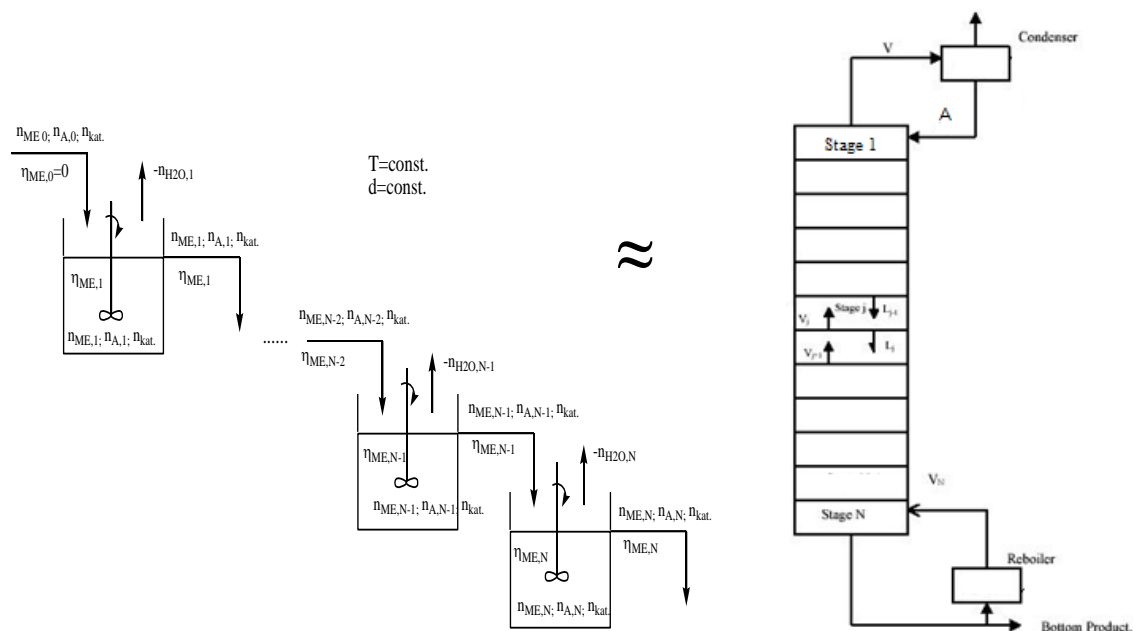
W najmniejszym stopniu temperatura wpływała na szybkość reakcji prowadzonych z pierwszorzędowymi butanolami w obecności kwasu siarkowego, kwasu metanosulfonowego, cyrkonianu tetrabutylu i na proces niekatalityczny. Niska wartość energii aktywacji dla reakcji biegnących wobec cyrkonianu tetrabutylu i w warunkach niekatalitycznych wynikała z tego, że reakcje te biegły tak wolno, że wzrost temperatury reakcji nie powodował ich znaczącego przyspieszenia. Wrażliwe na zmianę temperatury były wszystkie reakcje z *sec*-butanolem oraz z pierwszorzędowymi alkoholami butylowymi wobec kwasu fosforowolframowego, Nafionu SAC-13, żywicy Dowex 50WX8 i tytanianu tetrabutylu.

Tab.1 Wyniki badań kinetycznych

| Katalizator<br>(% mas.)           | Alkohol             | Przyjęty model<br>równania kinet. |         | Zakres temp.<br>reakcji<br>(K) | Współczynnik<br>przedwykładniczy<br>( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}(\alpha+\beta-1) \cdot \text{min}^{-1}$ ) | Energia<br>aktywacji<br>( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------|--------------------------------|---|---|
|                                   |                     | $\alpha$                          | $\beta$ |                                |   |   |
| Kwas siarkowy<br>0,1 %            | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-413                        | $3,59 \cdot 10^6$   | 63,2  |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-413                        | $4,17 \cdot 10^7$   | 72,3  |
| Kwas<br>metanosulfonowy<br>0,25 % | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-423                        | $5,12 \cdot 10^7$   | 72,3  |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-423                        | $5,16 \cdot 10^4$   | 48,9  |
| Kwas<br>fosforowolfr.<br>0,5 %    | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 383-413                        | $8,76 \cdot 10^{14}$  | 126,7   |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 383-413                        | $1,95 \cdot 10^{15}$  | 129,7   |
| Nafion SAC-13<br>2 %              | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-413                        | $5,72 \cdot 10^{12}$  | 116,0   |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 0,5     | 393-413                        | $1,85 \cdot 10^{10}$  | 96,9  |
| Dowex 50WX8<br>2 %                | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 1       | 383-413                        | $4,72 \cdot 10^{15}$  | 140,3   |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 1       | 383-413                        | $4,17 \cdot 10^{15}$  | 139,2   |
| Tytanian<br>tetrabutylu<br>1,5 %  | <i>n</i> -butanol   | 1                                 | 1       | 393-413                        | $3,05 \cdot 10^{14}$  | 136,0   |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1                                 | 1       | 393-413                        | $1,11 \cdot 10^{13}$  | 125,0   |
| Kwas siarkowy<br>0,25 %           | <i>sec</i> -butanol | 1                                 | 1       | 383-403                        | $3,17 \cdot 10^{14}$  | 128,7   |
| Kwas<br>metanosulfonowy<br>0,5%   |                     | 1                                 | 1       | 383-403                        | $1,20 \cdot 10^{10}$  | 95,7  |
| Kwas<br>fosforowolfr.<br>0,75 %   |                     | 1                                 | 1       | 383-403                        | $2,33 \cdot 10^{13}$  | 121,8   |
| Nafion SAC-13<br>3,0 %            |                     | 1                                 | 1       | 393, 403                       |   |   |
| Cyrkonian<br>tetrabutylu<br>2,6%  | <i>n</i> -butanol   | 1,5                               | 0       | 393-413                        | $1,48 \cdot 10^8$   | 85,2  |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 1,5                               | 0       | 393-413                        | $3,73 \cdot 10^6$   | 73,1  |
| Reakcja<br>niekatalit.            | <i>n</i> -butanol   | 2                                 | 0       | 393-433                        | $4,46 \cdot 10^5$   | 67,0  |
|                                   | <i>i</i> -butanol   | 2                                 | 0       | 393-413                        | $8,56 \cdot 10^6$   | 77,1  |

## 7. MODELOWANIE I OPTYMALIZACJA REAKTORA DLA REAKCJI ESTRYFIKACJI BEZWODNIKA MALEINOWEGO BUTANOLAMI

Uzyskane wyniki badań kinetycznych wykorzystano do modelowania kaskady reaktorów zbiornikowych przepływowych w formie kolumny estryfikacyjnej:



Rys. 3 Schemat idealny kaskady reaktorów zbiornikowych oraz kolumny estryfikacyjnej z określoną ilością półek

Przy założonej zdolności produkcyjnej kolumny, końcowym stopniu przemiany monoestru dla określonej liczby półek w kolumnie ( $N = 1 - 10; 15$  i  $20$ ), obliczano objętość kolumny oraz całkowity czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w kolumnie korzystając z podanych niżej wzorów. Objętość półki wyznaczano za pomocą algorytmu wyprowadzonego na podstawie bilansu masowego reaktora zbiornikowego przepływowego.

Objętość półki  $N$ :

$$V_N = \frac{(\eta_{A,N} - \eta_{A,N-1}) \cdot \dot{n}_{A,0} \cdot (M_A + b_A \cdot M_B + c_{p,kat} \cdot (M_A + b_A \cdot M_B) - \eta_{A,N} \cdot M_W)^{\alpha+\beta}}{k \cdot d^{\alpha+\beta} \cdot (1 - \eta_{A,N})^\alpha \cdot (b - \eta_{A,N})^\beta} \quad (\text{m}^3)$$

gdzie:  $\eta$  - stopień konwersji,  $\dot{n}$  - molowe natężenie przepływu ( $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $c_p$  - stężenie procentowe (% mas.),  $M$  - masa molowa ( $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ ),  $k$  - stała szybkości reakcji,  $d$  - średnia gęstość mieszaniny reakcyjnej ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$  - cząstkowe rzędy reakcji,  $b_A$  - stosunek molowy alkoholu butylowego do maleinianu monobutyli. Indeksy:  $A$  - maleinian monobutyli,  $B$  - alkohol butylowy,  $W$  - woda,  $kat.$  - katalizator,  $N$  - liczba półek w kolumnie,  $0$  - warunki początkowe.

Zastępczy czas przebywania na półce  $N$ :

$$\tau_N = \frac{V_N}{F_N} \quad (h)$$

gdzie:  $V_N$  – objętość półki  $N$  ( $m^3$ ),  $F_N$  - objętościowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej ( $m^3 \cdot h^{-1}$ ).

Objętość kolumny estryfikacyjnej oraz całkowity czas przebywania otrzymywano sumując objętości oraz czasy przebywania wyznaczone dla wszystkich półek w kolumnie. Założono, że objętość wszystkich półek oraz czas przebywania na każdej półce są takie same.

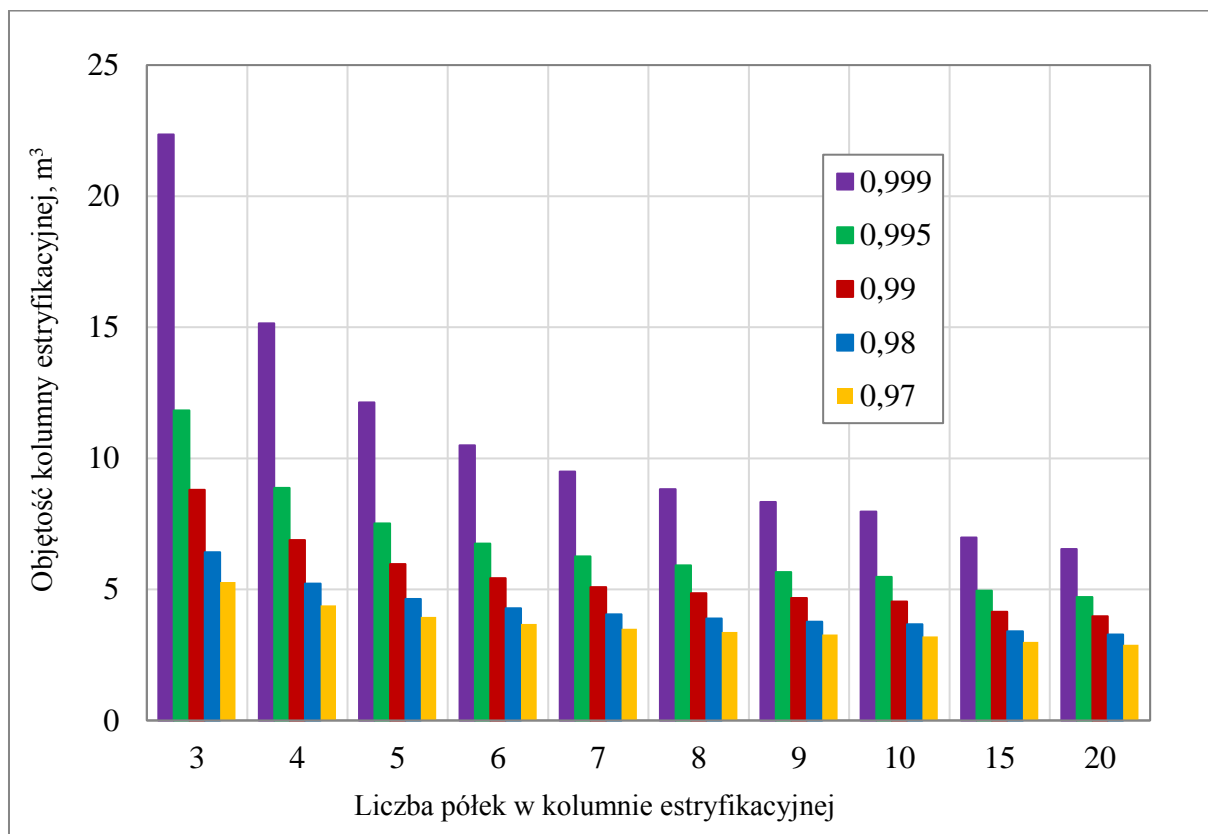
Określono wpływ różnych parametrów na objętość kolumny oraz zastępczy czas przebywania, takich jak: rodzaj katalizatora, izomer alkoholu butylowego, wartość końcowego stopnia konwersji monoestru, wartość zdolności produkcyjnej kolumny oraz temperatura reakcji (Tab.2).

Tab. 2 Założenia do modelowania kolumny estryfikacyjnej dla procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami,  $b=2,5:1$ .

| Katalizator             | Alkohol   | $T$ (K) | $\eta_{A,N}$                         | $Lp$ ( $t \cdot rok^{-1}$ )           |
|-------------------------|---|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Kwas siarkowy           | <i>n</i> -butanol   | 403     | 0,99                                 | 10000                                 |
| Kwas metanosulfonowy    |   |         |                                      |                                       |
| Kwas fosforowolframowy  |   |         |                                      |                                       |
| Nafion SAC-13           |   |         |                                      |                                       |
| Dowex 50WX8             |   |         |                                      |                                       |
| Tytanian tetrabutylu    |   |         |                                      |                                       |
| Cyrkonian tetrabutylu   |   |         |                                      |                                       |
| Reakcja niekatalityczna |   |         |                                      |                                       |
| Kwas metanosulfonowy    | <i>n</i> -butanol,<br><i>i</i> -butanol,<br><i>sec</i> -butanol | 403     | 0,99                                 | 10000                                 |
| Kwas fosforowolframowy  |   |         | 0,99                                 |                                       |
| Nafion SAC-13           |   |         | 0,97                                 |                                       |
| Kwas metanosulfonowy    | <i>n</i> -butanol   | 403     | 0,97; 0,98;<br>0,99;<br>0,995; 0,999 | 10000                                 |
| Kwas fosforowolframowy  | <i>n</i> -butanol   | 403     |                                      |                                       |
| Nafion SAC-13           | <i>n</i> -butanol   | 413     |                                      |                                       |
| Kwas metanosulfonowy    | <i>n</i> -butanol   | 403     | 0,99                                 | 5000; 7500;<br>10000; 15000;<br>20000 |
| Kwas fosforowolframowy  | <i>n</i> -butanol   | 403     |                                      |                                       |
| Nafion SAC-13           | <i>n</i> -butanol   | 413     |                                      |                                       |
| Kwas metanosulfonowy    | <i>n</i> -butanol   | 393-423 | 0,99                                 | 10000                                 |
| Kwas fosforowolframowy  | <i>n</i> -butanol   | 383-413 |                                      |                                       |
| Nafion SAC-13           | <i>n</i> -butanol   | 393-413 |                                      |                                       |

## WYNIKI MODELOWANIA

Stwierdzono, że proces estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami korzystnie jest prowadzić w kolumnie estryfikacyjnej zawierającej od 3 do 9 półek. Dla kolumny zawierającej 1 lub 2 półki wymiary aparatury oraz czas przebywania są nierealnie duże. Natomiast, przy liczbie półek powyżej 9 nie uzyskuje się już istotnego zmniejszenia objętości kolumny oraz czasu przebywania (Rys.4).



Rys.4 Wpływ liczby półek na objętość kolumny dla zadanego stopnia konwersji w reakcji z *n*-butanolem wobec kwasu metanosulfonowego,  $Lp=10000 \text{ t}\cdot\text{rok}^{-1}$ ,  $T=403 \text{ K}$  i  $b=2,5:1$ .

Przy założonej zdolności produkcyjnej  $10000 \text{ t}\cdot\text{rok}^{-1}$  w 6-półkowej kolumnie o objętości  $7 \text{ m}^3$  w ciągu niespełna 5 h można osiągnąć bardzo wysoki stopień konwersji 0,995 prowadząc proces z pierwszorzędowymi butanolami wobec homogenicznych kwasów protonowych (kwasu fosforowolframowego, kwasu siarkowego, kwasu metanosulfonowego). Stosowanie heterogenicznego katalizatora wiąże się z osiągnięciem niższego przereagowania monoestru równego 0,97 i wymaga prowadzenia procesu w wyższej temperaturze 413 K. Natomiast dla procesu niekatalitycznego i reakcji wobec katalizatorów organometalicznych oraz z *sec*-butanolem należy poszukać innych rozwiązań technologicznych, gdyż wyznaczone dla nich objętości kolumny i czasy przebywania były przeważnie nierealnie duże (Tab.3).

Tab.3 Podsumowanie wyników modelowania kolumny estryfikacyjnej dla procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego butanolami,  $L_p = 10000 \text{ t} \cdot \text{rok}^{-1}$ ,  $b=2,5:1$ .

| Alkohol                                | Katalizator   | $T \text{ (K)}$ | $\eta_{A,N}$ | $N$ | $V_{kol} \text{ (m}^3\text{)}$ | $\tau_{kol} \text{ (h)}$ |
|--|---|-----------------|--------------|-----|--------------------------------|--------------------------|
| <i>n</i> -butanol<br><i>i</i> -butanol | Kwas fosforowolfr.<br>Kwas metanosulf.<br>Kwas siarkowy                 | 403             | 0,995        | 6   | 7                              | 3 - 4,5                  |
| <i>n</i> -butanol<br><i>i</i> -butanol | Nafion SAC-13<br>Dowex 50WX8  | 413             | 0,97         | 6   | 7                              | 4,2                      |
| <i>n</i> -butanol<br><i>i</i> -butanol | Tytanian tetrabutylu<br>Cyrkonian tetrabutylu<br>Proces niekatalityczny | 403             | 0,99         | 6   | 120 -1500                      | 75 -950                  |
| <i>sec</i> -butanol                    | Kwas fosforowolfr.<br>Kwas metanosulf.                                  | 403             | 0,99         | 6   | ~20                            | >10                      |
|  | Nafion SAC-13   | 403             | 0,97         | 6   | 110                            | 68                       |

## 8. OMÓWIENIE OGÓLNE I WNIOSKI

Przeprowadzono badania kinetyczne procesu syntezy maleinianu dibutylu w warunkach zbliżonych do przemysłowych, czyli z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji. Maleinian dibutylu znajduje szerokie zastosowanie, głównie jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Wykonano około stu pięćdziesięciu reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego trzema izomerami alkoholu butylowego wobec siedmiu katalizatorów kwasowych i w warunkach niekatalitycznych. Eksperymenty prowadzono w zakresie zmian temperatury od 383 do 433 K i początkowego stosunku molowego alkoholu do bezwodnika od 2,2:1 do 5:1.

Wykazano, że w wyniku wyprowadzania wody z układu, równowaga reakcji tak znacząco przesuwana jest w stronę tworzenia produktów, że reakcję można uznać za przebiegającą praktycznie do końca. Stwierdzono, że wpływ stężenia reagentów i temperatury na szybkość reakcji zależał od rodzaju izomeru alkoholu butylowego, a w reakcjach z pierwszorzędowymi butanolami również od rodzaju katalizatora. Zależność szybkości reakcji,  $r_A$ , od stężenia reagentów opisano wzorem:

$$r_A = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

gdzie:  $k$  - stała szybkości reakcji,  $A$  - maleinian monobutylu,  $B$  - butanol,  $\alpha$  i  $\beta$  - cząstkowe rzędy reakcji.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji był zgodny z równaniem Arrheniusa. Wyznaczone wartości energii aktywacji wynosiły od 49 do 140 kJ·mol<sup>-1</sup>, mieściły się zatem w zakresie wartości otrzymywanych dla większości reakcji.

Najszybciej biegly syntezę maleinianu dibutyli z użyciem pierwszorzędowych butanoli wobec homogenicznych kwasów protonowych tj. kwasu siarkowego, kwasu metanosulfonowego i kwasu fosforowolframowego, przy wartości początkowego stosunku molowego alkoholu do bezwodnika wynoszącym 2,5:1, w zakresie temperatur 393 – 413 K.

Kwas fosforowolframowy w badanych reakcjach estryfikacji wykazywał wyższą aktywność niż kwas siarkowy i metanosulfonowy. Ponadto jest on mniej toksyczny od tych katalizatorów, a rafinacja produktu w procesach z jego udziałem jest mniej uciążliwa (wymaga on mniejszej ilości zasady do neutralizacji, unika się też zanieczyszczenia produktu związkami siarki).

Użycie heterogenicznego katalizatora Nafionu SAC-13 wiąże się z dłuższym czasem reakcji, prowadzonej w wyższej temperaturze, przynajmniej 413 K. Katalizator ten można łatwo wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej i wielokrotnie zastosować w reakcji, bez utraty aktywności, po prostym oczyszczeniu.

Otrzymane wyniki badań kinetycznych wykorzystano do modelowania i optymalizacji reaktora chemicznego. Wybrano kolumnę estryfikacyjną w aparaturowej formie kolumny estryfikacyjnej. Przy założonej zdolności produkcyjnej 10000 t·rok<sup>-1</sup> proces korzystnie jest prowadzić w kolumnie zawierającej od 3 do 9 półek. W procesie z pierwszorzędowymi butanolami w obecności homogenicznych kwasów protonowych (kwasu siarkowego, kwasu metanosulfonowego oraz kwasu fosforowolframowego) można osiągnąć bardzo wysokie przereagowanie monoestru wynoszące 0,995 w ciągu niespełna 5 godzin w 6-półkowej kolumnie o objętości 7 m<sup>3</sup> w temperaturze 403 K. W procesie z heterogenicznym katalizatorem, w podobnym czasie i w aparaturze o tych samych wymiarach, osiąga się niższe przereagowanie równe 0,97 w temperaturze reakcji co najmniej 413 K.

## 9. WYKAZ OZNACZEŃ

|              |   |
|--------------|---|
| $b_A$        | - początkowy stosunek molowy alkoholu butylowego do maleinianu monobutyłu                 |
| $c_{p,kat}$  | - stężenie procentowe katalizatora (% mas.)   |
| $d$          | - średnia gęstość mieszaniny reakcyjnej ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )                 |
| $E_a$        | - energia aktywacji ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                                    |
| $F_N$        | - objęściowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej ( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) |
| $k_o$        | - współczynnik przedwykładniczy   |
| $k$          | - stała szybkości reakcji   |
| $L_p$        | - zdolność produkcyjna ( $\text{t}\cdot\text{rok}^{-1}$ )                                 |
| $M_i$        | - masa molowa składnika ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )                                |
| $\dot{n}_i$  | - molowe natężenie przepływu składnika ( $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ )                |
| $N$          | - liczba półek w kolumnie estryfikacyjnej   |
| $R$          | - stała gazowa ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )                       |
| $T$          | - temperatura reakcji (K)   |
| $V_N$        | - objętość $N$ -tej półki w kolumnie estryfikacyjnej ( $\text{m}^3$ )                     |
| $V_{kol}$    | - objętość kolumny estryfikacyjnej ( $\text{m}^3$ )                                       |
| $\eta_{A,N}$ | - końcowy stopień konwersji monoestru   |
| $\alpha$     | - rząd reakcji określony względem monoestru, maleinianu monobutyłu                        |
| $\beta$      | - rząd reakcji określony względem alkoholu  |
| $\tau$       | - czas reakcji (min)  |
| $\tau_N$     | - zastępczy czas przebywania na półce $N$ (h)   |
| $\tau_{kol}$ | - całkowity czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w kolumnie estryfikacyjnej (h)         |