

ДИМЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ НДК ЯК СКЛАДОВА КОМПОЗИЦІЙ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТЬ НАФТОГАЗОВОГО ОБЛАДНАННЯ

М.С.Полутренко

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42353,

e-mail: no@nuing.edu.ua

Проведено дослідження по вивченню основних закономірностей синтезу естерів дикарбонових кислот $C_4 - C_6$ на основі НДК (низкомолекулярних дикарбонових кислот) метанолом концентрацією 80-100% в присутстві гомогенних і гетерогенних каталізаторів. Вибрані оптимальні умови синтезу, проведена ідентифікація продуктів реакції. Установлено, що склад естерів НДК практично не залежить від природи каталізатора і концентрації метанолу. Визначено фізико-хімічні властивості синтезованих диметилієвих естерів дикарбонових кислот $C_4 - C_6$. Отримані лабораторні зразки диметилієвих естерів А і Б, які будуть використані для досліджень як розчинників для лакокрасочних матеріалів, пластифікаторів полімерних матеріалів, а також як складових частин антикорозійних композицій нафтогазового обладнання.

Естери дикарбонових кислот $ROOC-(CH_2)_n-COOR$ ($R: -CH_3, -C_4H_9, -C_5H_{11}$) (де $n = 2-4$) широко використовуються як пластифікатори та співпластифікатори полімерних матеріалів [1]. Це, в свою чергу, відкриває можливість введення естерів дикарбонових кислот в композиції антикорозійних покриттів нафтогазопроводів, нафтового обладнання з метою надання захисним покриттям підвищених пластифікуючих властивостей.

Фірмою Chemoxu International розроблено розчинники з високою температурою спалаху на базі суміші диметилієвих естерів янтарної, глутарової та адипінової кислот, які є менш токсичними порівняно з хлорвмісними. Розчинники, одержані на базі суміші дикарбонових кислот C_4-C_6 , можуть знайти застосування у приготуванні ґрунтовок для оброблення металевих поверхонь наземних чи підземних нафтогазопроводів перед нанесенням на них захисних антикорозійних покриттів.

В зв'язку з тим, що ринок України недостатньо забезпечений розчинниками, особливо малотоксичними, а також те, що збільшення об'ємів виробництва пластифікаторів на базі дієфірів дикарбонових кислот обмежує висока вартість останніх, доцільним було б одержання таких на базі НДК (низкомолекулярних дикарбонових кислот C_4-C_6), які є відходом виробництва адипінової кислоти.

Дана робота присвячена вивченню основних закономірностей естерифікації НДК метанолом концентрацією 80-100%, виділення дієфірів з реакційної суміші та ідентифікації продуктів синтезу.

Study and research of the main regularity in the synthesis of esters in dicarboxylic acids C_4-C_6 bases on low-molecular dicarboxylic acids with the help of methanol 80%-100% concentration in the presence of homogenic and heterogenic catalysts have been done.

The optimum conditions for synthesis have been chosen and the product of synthesis have been identified. It was determined that the composition of esters in low-molecular dicarboxylic acids practically doesn't depend upon the nature of catalyst and methanol concentration.

Physico-chemical properties of the synthesized dimethyl esters in dicarboxylic acids C_4-C_6 have been determined. The obtained laboratory dimetheronol samples A and B are being tested as solvents for colour varnishes, the production as coplastificators polymer materials and as a composition component of anti-corrosive covering of the equipment for oil and gas fields too.

Експеримент і обговорення

Синтез естерів дикарбонових кислот C_4-C_6 естерифікацією НДК метанолом проведено за методикою, описаною в роботі [2]. Оскільки склад НДК різних партій відрізнявся, то перед кожною серією синтезів визначали вміст дикарбонових кислот в НДК.

Відомо, що швидкість естерифікації суттєво залежить від таких чинників як температура, природа каталізатора, мольне співвідношення реагентів.

В даній роботі було використано широко відомий гомогенний каталізатор естерифікації – сульфатна кислота (густина $1,84 \text{ г/см}^3$) та гетерогенний – катіоніт КУ-23. Серією попередніх експериментів було встановлено, що при зміні концентрації каталізатора в межах 3,5-9,1% мас. від загальної маси вихідних субстратів, найбільша швидкість естерифікації спостерігалася за концентрації сульфатної кислоти 4,1-4,4% мас. У зв'язку з цим, основний масив експериментальних даних одержано за концентрації $H_2SO_4 - 4,3\%$ мас. Час синтезу складав 5 годин.

Оскільки основними компонентами НДК є бурштинова, глутарова та адипінова кислоти, то у випадку естерифікації НДК метанолом ймовірно було очікувати утворення суміші естерів відповідних кислот: диметилсукцинат, диметилглутарат та диметиладипінат.

Для ідентифікації продуктів естерифікації НДК метанолом було проведено попередні синтези з напрацювання диметилієвого естеру бурштинової кислоти (диметилсукцинату) та диметилієвого естеру адипінової кислоти (диметиладипінату). Наприклад, естерифікацію ади-

Таблиця 1 – Матеріальний баланс синтезу диметилкових естерів дикарбонових кислот C₄–C₆

А) стадія синтезу

| Взято | мл | г | моль | Одержано | мл |
|--------------------|-----|-------|-------|----------------|-----|
| НДК | – | 100 | 0,716 | Органічний шар | 130 |
| CH ₃ OH | 140 | 110,9 | 3,465 | Реакційна вода | 20 |
| Сульфатна кислота | 10 | 18,4 | 0,188 | | |
| Всього | 150 | 229,3 | 4,369 | | 150 |

Б) стадія екстракції

| Взято | мл | Одержано | мл |
|--|-----|--------------------------|-----|
| Органічний шар | 130 | Органічний шар* | 105 |
| Дистильована вода | 100 | Промивні води, рН = 0 | 125 |
| Всього: | 230 | | 230 |
| Органічний шар* | 105 | Органічний шар** | 90 |
| 10 %-й Na ₂ CO ₃ | 60 | Содовий розчин, рН = 8-9 | 75 |
| Всього: | 165 | | 165 |
| Органічний шар** | 90 | Сирець суміші естерів | 80 |
| Дистильована вода | 45 | Промивні води, рН = 7 | 55 |
| Всього: | 135 | | 135 |

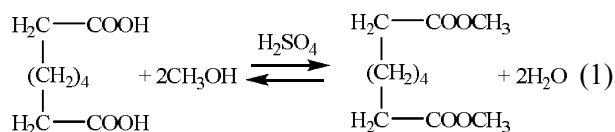
Органічний шар* - органічний шар після відмивання водою.

Органічний шар ** - органічний шар після промивання 10 %-й Na₂CO₃

В) стадія вакуумної розгонки

| Взято | мл | Одержано | мл | |
|-------------------------------|----|---|------------------------------|------------|
| Сирець суміші естерів, рН = 7 | 80 | I фракція 60-14 °C/120-38 мм.рт.ст. | Водний шар Органічний шар | 9,0 1,5 |
| | | II фракція 112-135 °C/45-34 мм.рт.ст. | | 6,0 |
| | | III фракція 123-136 °C/45-20 мм.рт.ст. | | 45,0 |
| | | Кубовий залишок | | 18,0 |
| Всього: | 80 | | | 79,5 |

пінової кислоти (АДПК) метанолом, яка описується рівнянням (1)



проводили за температури масляної бані 125 – 140°C і мольного співвідношення реагентів АДПК:CH₃OH:H₂SO₄ = 1:3,2 – 3,4:0,22 – 0,24 моль/моль. Початок кипіння метанолу за t = 65,0°C приймали за початок синтезу. Надлишок метанолу відганявся з реакційної суміші за t = 64,5–67°C. У відгоні концентрація метанолу перебувала в межах 78,1–82,3% мас.

Після відбору стехіометричної кількості води за рівнянням (1) синтез припиняли. Для виділення диметиладипінату з реакційної суміші використовували метод екстракції, описаний в роботі [2]. В результаті фракційної вакуумної розгонки диметиладипінату-сирцю було одержано диметиладипінат чистотою 99,9% з температурою кипіння 98–102°C/3 мм. рт. ст.,

який використовували для ідентифікації продуктів естерифікації НДК. Аналогічним чином було одержано зразок диметилсукцинату чистотою 99,8%, який використовували під час газохроматографічного аналізу суміші естерів для ідентифікації продуктів синтезу.

Основний масив експериментальних даних було одержано в результаті естерифікації НДК складу (% мас.): бурштинова кислота – 25,20; глутарова кислота – 41,22; адипінова кислота – 28,58; домішки –5 метанолом (100 %) в присутності H₂SO₄ (d=1,84). Матеріальний баланс типового синтезу суміші диметилкових естерів дикарбонових кислот C₄–C₆ (димефіронолу) наведено в табл. 1.

З метою використання зворотного метанолу (відігнутого надлишку в процесі синтезу) було проведено естерифікацію НДК з участю зворотного метанолу, в якому концентрація спирту складала близько 80 %. Було встановлено, що склад естерів дикарбонових кислот практично не залежить від концентрації метанолу в межах 100–80%, що дає змогу викорис-

Таблиця 2 – Залежність складу естерів дикарбонових кислот C₄–C₆ від природи каталізатора і концентрації метанолу

| Концентрація метанолу, % мас. | Мольне співвідношення НДК: CH ₃ OH моль/моль | Каталізатор | Склад продуктів синтезу % мас. (за даними ГРХ*) | | | |
|-------------------------------|---|--------------------------------|---|------------------|------------------|------------------|
| | | | вода | диметил-сукцинат | диметил-глутарат | диметил-адипінат |
| 100 | 2,51 | H ₂ SO ₄ | 0,1 | 24,15 | 52,40 | 23,35 |
| 100 | 2,47 | H ₂ SO ₄ | – | 12,28 | 44,54 | 43,18 |
| 100 | 2,52 | H ₂ SO ₄ | 0,28 | 19,10 | 35,47 | 45,15 |
| 78 | 2,60 | H ₂ SO ₄ | 0,28 | 16,92 | 41,62 | 41,18 |
| 100 | 2,54 | K4–23 | – | 11,76 | 41,66 | 46,56 |

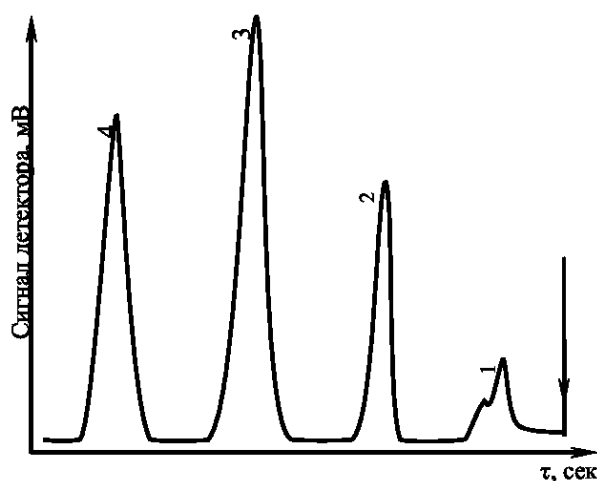
ГРХ* – газохроматографічний аналіз.

Таблиця 3 – Фізико-хімічні властивості синтезованих естерів дикарбонових кислот

| Колір, зовнішній вигляд | Густина, кг/м ³ | Температура спалаху, °C | Температурні межі перегонки, °C / мм.рт.ст. | Масова доля, % | | | |
|--|----------------------------|-------------------------|---|----------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | вода | диметил-сукцинат | диметил-глутарат | диметил-адипінат |
| Безбарвна прозора рідина без видимих зважених частинок | 1088 | 108 | 123–136 / 45–20 | 0,28 | 19,10 | 35,47 | 45,15 |

товувати зворотній метанол (табл. 2). Природа каталізатора також несуттєво впливає на розподіл продуктів синтезу, однак у випадку використання гетерогенного каталізатора додається ще одна стадія відділення його від реакційної суміші, що ускладнює технологічний процес. В таблиці 2 наведено залежність складу естерів дикарбонових кислот C₄–C₆ від природи каталізатора і концентрації метанолу.

Типова хроматограма суміші диметиліових естерів дикарбонових кислот C₄–C₆ зображена на рис. 1.



1 – вода (масштаб 1:1); 2 – диметилсукцинат;
3 – диметилглутарат;
4 – диметиладипінат (масштаб 1:10)

Рисунок 1 – Типова хроматограма суміші диметиліових естерів НДК Сорбент - 5% ПЕГА/поліхромі

Вихід естерів на завантажені НДК коливається в межах 47–52 %.

Було визначено основні фізико-хімічні властивості синтезованих естерів дикарбонових кислот (табл. 3).

Масову частку кислот (в перерахунку на бурштинову кислоту) в суміші диметиліових естерів НДК після ректифікації визначали згідно ГОСТу 146187–78, яка складала 0,48–0,72 %.

Для технологічного оформлення процесу нами було визначено на основі експериментальних даних розхідні коефіцієнти на 1 т естерів за вихідною сировиною: НДК – 2,0; метанолу – 0,968; H₂SO₄ – 0,294; Na₂CO₃ – 0,094.

Після кожного типового синтезу диметиліових естерів дикарбонових кислот C₄–C₆ на дні колби залишався осад в кількості 6–7% мас. від завантажених НДК, який після зливання реакційної суміші не використовувався. Тому цікаво було переконатися, чи осад є непрореагованими НДК і чи можна їх повторно використовувати для етерифікації? Тому одержаний осад з колби перенесли на воронку Бюхнера, відфільтрували, осад на фільтрі промивали двічі дистильованою водою і залишали на ніч під тягою для сушіння. З сухим залишком масою 64 г провели естерифікацію метанолом в присутності сульфатної кислоти протягом 5 годин. Після екстракції контактного розчину дистильованою водою, 10 % розчином Na₂CO₃ і сушінням над прожареними молекулярними ситами NaX (24 год.) сирець-естерів піддали вакуумній розгонці. За даними ГРХ аналізу одержано такі показники (% мас): H₂O – 22,27; диметилсукцинат – 7,55; диметилглутарат – 3,05; диметиладипінат – 67,10. Таким чином, на

основі одержаних даних можна ствердно сказати, що осад на дні реактора після 5 годинної естерифікації є непрореаговані НДК і з метою збільшення виходу естерів на завантажені НДК, необхідно продовжити час синтезу.

Одержаний димефіронол марки А (густина $d_{14}=1,091$ г/см³) був збагачений диметиладипінатом, вміст якого складав 84,2 % мас., решта припадало на частку диметилсукцинату – 0,4 % мас.; диметилглутарату – 15,4 % мас.

В димефіронолі марки "Б" (густина $d_{14} = 1,084$ г/см³) вміст (% мас.) диметилсукцинату складав 4,61, диметилглутарату – 45,93, диметиладипінату – 49,46.

Зразки димефіронолу марок А і Б проходять випробовування як розчинники для лакофарбових матеріалів, співпластифікатори полімерних матеріалів, а також як складові композицій антикорозійних покриттів нафтогазового обладнання.

Висновки

1 Вивчено основні закономірності синтезу естерів на основі адипінової кислоти та суміші низькомолекулярних дикарбонових кислот (НДК) метанолом та підібрано оптимальні умови синтезу.

2 Встановлено, що склад утворених естерів НДК практично не залежить від природи каталізатора і концентрації метанолу в межах 80-100% мас.

3 Зразки димефіронолу марок А і Б проходять випробовування як розчинники для лакофарбових матеріалів, співпластифікатори полімерних матеріалів, а також як складові композицій антикорозійних покриттів нафтогазового обладнання.

Література

1 Фрейлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. – М.: Химия, 1978. – 238 с.

2 Полутренко М.С., Романко Г.А. Синтез естерів дикарбонових кислот та деякі напрямки їх використання // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2003. – № 1(5). – С. 110–114.