

На правах рукописи

Жукова Ирина Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕТЕНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ
АЦЕТИЛИРОВАНИЯ АМИНО- И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2004

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель:

- доктор химических наук, профессор Гаврилов Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор Гуревич Петр Аронович

- кандидат химических наук, ст. науч. сотр Латыпова Махинур Махмутовна

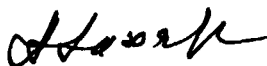
Ведущая организация: Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН.

Защита состоится «29» декабря 2004г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета К 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420029 г.Казань, ул. Сибирский тракт 12, Д-414.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 26 11 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



В.М.Захаров

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время на рынке синтетических моющих средств (СМС) отчетливо проявляется тенденция к переходу на их низкотемпературные формы. Это обусловлено, прежде всего, соображениями экономии энергии, толчком к чему послужил энергетический кризис 70-х годов, а кроме того, все расширяющимся использованием изделий из синтетических тканей, для которых требуется щадящий режим стирки, не выше 50-60⁰С. В Европе практически все стиральные порошки базируются на системе перборат натрия / тетраацетилэтилендиамин (ТАЭД). Стиральный порошок, содержащий только перборат натрия начинает проявлять свои отбеливающие свойства при температуре выше 80⁰С, в то время как система перборат натрия / ТАЭД демонстрирует отбеливающий эффект уже при температуре 35⁰С.

На отечественных предприятиях, занимающихся выпуском СМС велика потребность в ТАЭДе, но производство его в России отсутствует, в связи с чем он закупается зарубежом.

Цель работы. Целью данного исследования является разработка технологичного способа получения тетраацетилэтилендиамина на основе кетена, поиск новых эффективных активаторов отбеливания для СМС, а также разработка лабораторной установки получения кетена. Исследование взаимодействия кетена с многоатомными спиртами, используемыми в промышленности как реагенты-деэмульгаторы, и оценка деэмульгирующей способности полученных продуктов.

Положения, выносимые на защиту.

- Лабораторная установка получения кетена;
- Синтез тетраацетилэтилендиамина;
- Получение активаторов отбеливания на основе моноэтаноламина и карбамида;
- Получение эффективных реагентов-деэмульгаторов.

Научная новизна работы. Установлена возможность получения кетена пиролизом ацетона на поверхности нагретой вольфрамовой спирали, погруженной непосредственно в жидкую фазу кипящего ацетона. Разработан одностадийный способ получения тетраацетилэтилендиамина взаимодействием этилендиамина с кетеном в среде кипящей уксусной кислоты с подбором оптимальной температуры, мольного соотношения и времени реакции. Установлено, что при действии избытка кетена на моноэтаноламин при комнатной температуре образуется смесь N-моно- и N,N-диацетил-β-ацетоксиэтиламина

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., доценту Гариевой Ф.Р. за участие в руководстве диссертационной работы.

в приблизительно равном соотношении. Найдено, что взаимодействие карбамида с кетеном в кипящей уксусной кислоте приводит к получению смеси диацетил- и тетраацетилкарбамида, а также диацетамида. Показано, что при непосредственном действии кетена на деэмульгаторы реапон-4В, дипроксамин-157 и олеокс-7 происходит ацетилирование гидроксильных групп этих реагентов.

Данные, полученные в результате исследований, подтверждены методами: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения электронного удара и химической ионизации, хромато-масс-спектрологии

Практическая ценность работы. Разработана лабораторная установка получения кетена. Открывается возможность синтеза тетраацетилэтилендиамина на основе кетена в одну стадию, без использования катализаторов, давления и высокой температуры. Полученные продукты на основе карбамида и мопозтаноламина могут быть использованы как компоненты синтетических моющих средств. Установлено, что тетраацетил(дипроксамин-157) является эффективным реагентом-деэмульгатором, например, для нефти Нурлатского месторождения

Набор аналитических данных, полученных в результате исследований (масс- и хромато-масс-спектрометрические характеристики), так же может быть использован для синтеза новых аналогичных соединений.

Апробация. Результаты работы докладывались и обсуждались на I форуме молодых ученых и специалистов РТ (Казань, 2001), VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 2002"(Нижнекамск, 2002), Юбилейной научно-практической конференции ОАО «Казаньоргсинтез» (Казань, 2002), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Научных сессиях Казанского государственного технологического университета (Казань, 2001-2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе тезисы 4-х докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 134 страницах, включает 20 рисунков, 19 таблиц и 137 литературных ссылки. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

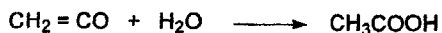
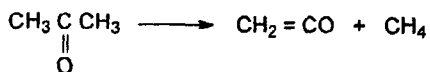
Кетены – одни из самых реакционноспособных соединений, известных до последнего времени. Учитывая практическую ценность соединений, полученных на основе кетена, в настоящей работе изучены пути синтеза кетена на лабораторной установке и исследована его реакционная способность в реакциях с некоторыми полифункциональными аминами и спиртами. На основе кетена может быть получен тетраацетилэтилендиамин – эффективный активатор отбеливания, позволяющий снизить температуру стирки с 80⁰ до 30-40⁰С.

2.1. Разработка лабораторной установки получения кетена.

Анализ имеющейся литературы по лабораторным методам получения кетена показал, что известна лабораторная установка для получения кетена путем пиролиза паров ацетона над нагретой до 700-750⁰С проволокой из хромеля в пиролизной камере, что делает эту установку чрезвычайно взрывоопасной, поэтому необходима постоянная продувка системы инертным газом. Наряду с этим имеется лишь одно упоминание о возможности получения кетена погружением спирали в ацетон.

В настоящей работе впервые разработана установка для получения кетена с помощью вольфрамовой или нихромовой спирали, погруженной в ацетон. Установка состоит из реактора – трехгорловой колбы емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником и спиралью, погруженной в ацетон. Колба заполняется на 2/3 объема (600 мл). Отвод кетена осуществляется через верх обратного холодильника. На спираль подается напряжение, достаточное для равномерного интенсивного кипения ацетона в реакторе (мощность порядка 200 Вт). Для изготовления была использована проволока из нихрома (диаметр 0,35 мм) или вольфрама (диаметр 0,15 мм). В условиях фиксированной мощности (200 Вт), постоянства материала (нихром или вольфрам) и диаметра использованной проволоки, температура спирали определяется ее длиной: уменьшение приводит к росту температуры, увеличение – к снижению.

Производительность установки по кетену определялась барботажем отходящего газового потока в бн. водный раствор едкого натра. Образовавшаяся уксусная кислота, получаемая при взаимодействии кетена с водой, нейтрализуется щелочью. Избыток щелочи определяется титрованием соляной кислотой:



В ходе работы проведена серия опытов с нихромовой и вольфрамовой спиралями. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость производительности установки по кетену от длины электрической спирали

№ п.п.	Длина спирали, см	Напряжение, В	Производительность, г/ч
Нихромовая спираль (d=0,35 мм)			
1	28	8	4,4
2	38	11	7,8
3	39	11	9,0
4	44	12	6,0
5	55	15	2,5
Вольфрамовая спираль (d=0,15 мм)			
6	20	10	3,4
7	25	12	6,3
8	30	14	10,9

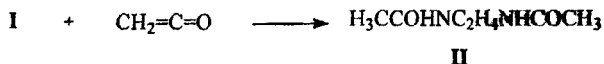
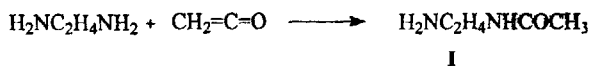
- Производительность по кетену.

Значение приведенной в таблице производительности представляет собой среднеарифметическое значение результатов параллельных опытов, проведенных при одинаковых условиях. Как видно из таблицы 1 при использовании нихромовой спирали наиболее оптимальной является длина 39 см, при которой производительность по кетену 9 г/ч. Анализ физических свойств нихрома и вольфрама свидетельствует, что вольфрам является самым тугоплавким металлом из всех элементов, обладает удельным сопротивлением в 20 раз меньшим, чем нихром. Как свидетельствуют данные таблицы, в предлагаемой установке получения кетена наиболее целесообразно использовать вольфрамовую спираль длиной 30 см – производительность по кетену 10,9 г/ч. При увеличении длины спирали до 35 см происходит выброс ацетона из реактора.

2.2. Синтез тетраацетилэтилендиамина.

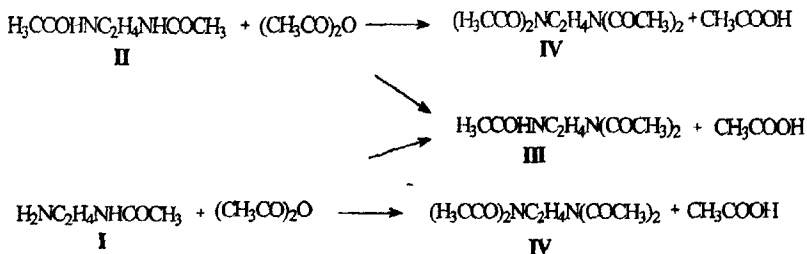
Анализ литературных данных свидетельствует, что тетраацетилэтилендиамин используется как активатор отбеливания для синтетических моющих средств (СМС). Общим недостатком известных способов получения тетраацетилэтилендиамина является их многостадийность. На первой стадии осуществляется взаимодействие этилендиамина с уксусной кислотой и уксусным ангидридом. На второй стадии обрабатывают полученный диацетилэтилендиамин уксусным ангидридом. К недостаткам известных способов следует отнести и использование дефицитного уксусного ангидрида, катализаторов и давления. Сведения о взаимодействии этилендиамина с кетеном в присутствии катализаторов в хлороформе ограничиваются лишь одним сообщением. Однако этот метод кажется наиболее перспективным для синтеза тетраацетилэтилендиамина, т.к. процесс может быть осуществлен в одну стадию, исключая стадию выделения диацетилэтилендиамина и без использования дефицитного уксусного ангидрида.

На начальном этапе работы мы попытались воспроизвести способ получения тетраацетилэтилендиамина взаимодействием кетена с этилендиамином в хлороформе в присутствии катализаторов. В патенте указывается, что в качестве катализатора могут быть использованы фосфорная кислота и соединения серы, но какова концентрация фосфорной кислоты и какие соединения серы используются не описано. В своей работе нами использовалась безводная фосфорная кислота, фосфорная кислота с концентрацией 45,5%, варьировалось молярное соотношение фосфорная кислота:этилендиамин. Кроме того, использовались в качестве катализатора уксусная кислота и *p*-толуолсульфокислота. Но вопреки ожидаемому ТАЭДу (температура плавления 152⁰С) во всех опытах была получена смесь моноацетилэтилендиамина (I) и диацетилэтилендиамина (II) с температурой плавления в интервале от 172 до 177⁰С. Масс-спектрометрический метод химической ионизации (ХИ) свидетельствует о получении смеси I и II

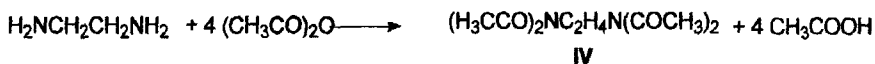


С целью получения тетраацетилэтилендиамин (IV) нами проведена реакция смеси полученных I и II с кипящим уксусным ангидридом. Состав полученного продукта определялся с использованием масс-спектрометрии химической ионизации (ХИ). Анализ этих данных свидетельствует, что нами получена смесь 93% IV и 7% III (см. табл. 4, способ А).

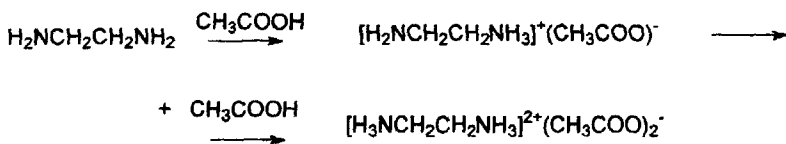
Таким образом, использование этого метода приводит также к многостадийному способу получения тетраацетилэтилендиамин (IV).



Т к. мы поставили задачу разработать одностадийный способ, то в дальнейшем мы отказались от хлороформа как растворителя и от использования катализаторов. Синтез тетраацетилэтилендиамин осуществляли взаимодействием этилендиамин с кетеном в среде уксусной кислоты.



Учитывая тот факт, что помимо ацетилирования этилендиамин может идти образование солей уксусной кислоты с этилендиамином, которые могли выпадать в виде твердых осадков и тем самым выводить этилендиамин из зоны реакции. В связи с этим первоначально исследовалось взаимодействие этилендиамин с уксусной кислотой при различных мольных соотношениях реагентов.



Было установлено, что при мольных соотношениях этилендиамин:уксусная кислота равных 1:1, 1:2, 1:3 при комнатной температуре в течение 1-3 часов наблюдается выделение бесцветных осадков солей. При соотношении 1:4 и более выделение осадков не наблюдается как при комнатной температуре, так и при нагревании смеси до кипения. Таким образом, для получения тетраацетилэтилендиамина необходим избыток уксусной кислоты, чтобы обеспечить гомогенность среды. Поэтому синтезы в дальнейшем проводили при мольном соотношении этилендиамин:уксусная кислота равном или выше, чем 1:4. Время реакции определялось производительностью установки получения кетена с учетом двукратного его избытка.

С целью получения тетраацетилэтилендиамина (IV) было изучено взаимодействие кетена с этилендиамином в среде кипящей уксусной кислоты. Мольное соотношение этилендиамин:уксусная кислота 1:10. Температура процесса 118-139⁰С. В результате был выделен тетраацетилэтилендиамин с температурой плавления 152⁰С (по литературным данным 152⁰С), выход составил 70%. Масс-спектрометрический метод ХИ свидетельствует о получении практически 100%-ного тетраацетилэтилендиамина (см. табл. 4, способ Б).

На последующем этапе работы было исследовано влияние температуры процесса и мольных соотношений исходных реагентов на выход тетраацетилэтилендиамина

Для определения оптимальной температуры был поставлен ряд опытов при 20, 60, 80 и 100⁰С. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Данные по взаимодействию кетена с этилендиамином при различных температурах процесса.

Опыт	Температура процесса, ⁰ С	Мольное соотношение ЭДА:УК	Продукт реакции	Выход, %	T _{пл.} , ⁰ С
1	20	1:10	II*	72	172
2	60	1:10	II	76	172
3	80	1:10	II	78	172
4	100	1:10	II	79	172

* Литературные данные: T_{пл} диацетилэтилендиамина - 172⁰С.

Как свидетельствуют данные, представленные в таблице 2, при температурах менее 118⁰С продуктом взаимодействия является только диацетилэтилендиамин (II).

В дальнейшем синтез тетраацетилэтилендиамина осуществляли при температуре 118-139⁰С, но при различных мольных соотношениях реагентов. В таблице 3 приведены

данные по определению оптимального мольного соотношения этилендиамин:уксусная кислота на выход тетраацетилэтилендиамина.

Таблица 3

Данные по взаимодействию кетена с этилендиамином при различных мольных соотношениях этилендиамин:уксусная кислота.

Опыт	Мольное соотношение ЭДА:УК	Температура процесса, °С	Продукт реакции	Выход, %	T _{пл} , °С
1	1:4	118-139	IV	48	152
2	1:6	118-139	IV	53	152
3	1:8	118-139	IV	53	152
4	1:10	118-139	IV	70	152
5	1:12	118-139	IV	70	152

Литературные данные: T_{пл} тетраацетилэтилендиамина - 152°С

При уменьшении мольного соотношения этилендиамин:уксусная кислота (таблица 3) продуктом взаимодействия является тетраацетилэтилендиамин, но снижается его выход. Увеличение мольного соотношения этилендиамин:уксусная кислота до 1:12 не приводит к увеличению выхода целевого продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены следующие оптимальные условия для проведения синтеза ТАЭД: барботаж двукратного избытка кетена, температура процесса 118-139°С (кипение реакционной массы), мольное соотношение этилендиамин:уксусная кислота 1:10 (табл. 4, способ Б).

Казалось интересным сравнить качество полученных образцов ТАЭД по способам А и Б с образцом, предоставленным ОАО «Нэфис - косметикс», закупаемому в фирме BASF. Было проведено масс-спектрометрическое исследование этих образцов. Данные приведены в таблице 4.

Товарный образец представляет собой смесь I (9,0%), II (4,1%), III (5,9%) и IV (81%), образец ТАЭДа, полученного по способу А состоит из двух компонентов IV (93%) и III (7%), а образец, полученный по способу Б представляет собой практически 100% тетраацетилэтилендиамина.

Таблица 4

Сравнение товарного образца ТАЭД фирмы BASF и полученных образцов ТАЭД по способам А и Б

Компонент		Образец, %масс.		
№	Формула	Способ А	Способ Б	BASF
I	$H_2NC_2H_4NH(COCH_3)$	-	-	9
II	$(H_3CCO)HNC_2H_4NH(COCH_3)$	-	-	5,9
III	$(H_3CCO)_2NC_2H_4NH(COCH_3)$	7	-	4,1
IV	$(H_3CCO)_2NC_2H_4N(COCH_3)_2$	93	100	81

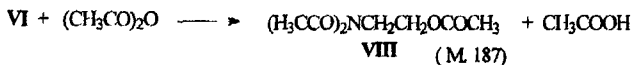
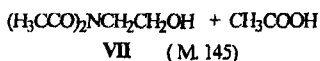
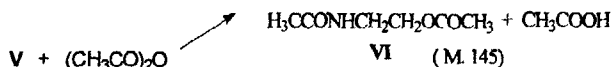
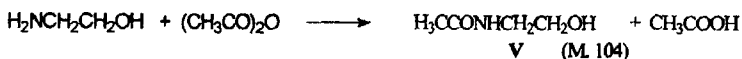
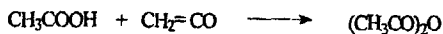
2.3. Получение активатора отбеливания на основе моноэтаноламина.

Следующим этапом работы было получение потенциального активатора отбеливания на основе моноэтаноламина и кетена.

Применение активаторов порошкообразной формы вызывает проблемы в некоторых областях использования: в механизированных прачечных, при отбеливании текстильных изделий в текстильном производстве и в бумажной промышленности благодаря удобству в использовании предпочитают жидкие формы. Они не пылят и их легко дозировать с помощью насосов.

В литературе описано ацетилирование кетеном водного раствора моноэтаноламина. От продуктов реакции при атмосферном давлении отгонялся растворитель, а остаток подвергался вакуум-разгонке ($166-167^{\circ}C - 8$ мм рт.ст.). Основная фракция представляла собой моноацетил моноэтаноламина (V) с выходом 81,4%. Описано и непосредственное ацетилирование моноэтаноламина кетеном в присутствии ацетата натрия или бисульфата калия. Полученная реакционная масса в этом случае также была подвергнута вакуум-разгонке. Основная фракция перешла при $154-174^{\circ}C$ (24 мм рт ст) и представляла собой продукт двойного ацетилирования моноэтаноламина (VI) с выходом порядка 80%.

Нами была изучена реакция моноэтаноламина с кетеном в среде уксусной кислоты при комнатной температуре. Мольное соотношение моноэтаноламин:уксусная кислота:кетен 1:4:9. Время реакции определялось производительностью установки получения кетена с учетом трехкратного его избытка.



В результате после отгонки растворителя (40 мм рт. ст.) из реакционной массы получена темная жидкость. С целью выяснения состава полученного продукта остаток подвергли вакуумной перегонке.

Таблица 5

Действие кетена на моноэтаноламин в уксусной кислоте.

Фракция	Ткип, °С (P, мм рт.ст.)	n _D ²⁰	Состав, % масс.	
			VI	VIII
А	85-95 (0,2)	1,4620	52	48
Б	96-105 (0,2)	1,4585	30	70
С	100-106 (0,3)	1,4592	59	41
Д	107-115 (0,3)	1,4590	38	62
К	116-119 (0,3)	1,4582	33	67

Было выделено 2 фракции (табл 5, фракции А и Б) и сняты масс-спектры химической ионизации (ХИ) и электронного удара (ЭУ) этих фракций. В масс-спектре ЭУ фракции А наблюдаются пики ионов с массой 145 и 187, в масс-спектре ХИ 146 и 188. Соотношение интенсивностей пиков примерно одинаково, что свидетельствует о приблизительно равной концентрации продуктов VI или VII и VIII. В масс-спектре ЭУ и ХИ фракции Б также наблюдаются пики ионов, характеризующие содержание в ней VI или VII и VIII. Попытка повторной перегонки фракции А также не позволила получить чистые индивидуальные вещества. Было отобрано 3 фракции (С, Д, К). Результаты исследований приведены в таблице 5, фракции С, Д и К.

Данные масс-спектрометрии ЭУ и ХИ образцов всех полученных фракций свидетельствуют о получении смеси продуктов VI или VII и VIII. Необходимо отметить, что структуры VI и VII имеют одинаковую молекулярную массу и к сожалению данные масс-спектрометрического исследования не позволяют однозначно остановиться на одной из этих структур. В связи с этим были сняты ИК-спектры фракций С, Д и К. На спектрограммах есть ярко выраженные признаки диамидных фрагментов $-C(O)-N-C(O)-$, но нет явных признаков спиртовых гидроксиллов. Таким образом, структура VII в продукте не присутствует и следовательно из двух структур VII и VIII, где имеются диамидные группы $-C(O)-N-C(O)-$ в продукте присутствует лишь структура VIII. Кроме того, на спектрограммах есть четко выраженные признаки вторичной амидной группировки $HN-C(O)$, то есть структуры VI. Следовательно исследуемые образцы представляют собой смесь продуктов N-ацетил-β-ацетоксиэтиламина (VI) и N,N-диацетил β-ацетоксиэтиламина (VIII)

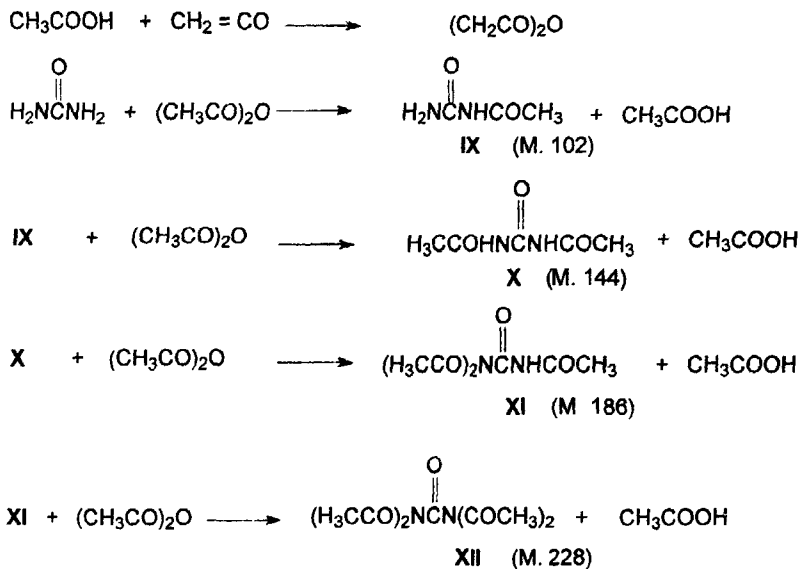
На основании вышеизложенного предлагается способ получения активатора отбеливания для жидких синтетических моющих средств на основе моноэтаноламина взаимодействием его с кетеном в среде уксусной кислоты при комнатной температуре и мольном соотношении моноэтаноламин:уксусная кислота 1:4. Данный активатор состоит из 55% N-ацетил-β-ацетоксиэтиламина (VI) и 45% N,N-диацетил β-ацетоксиэтиламина (VIII). Смесь передана на испытание для производства жидких СМС в ОАО «Нэфис-косметикс».

2.4. Получение активатора отбеливания на основе карбамида.

Моющие составы должны содержать отбеливающие компоненты [137], которые наряду с повышенной эффективностью по сравнению с существующими отбеливателями должны быть экологически безопасными и сравнительно недорогими. Учитывая тот факт, что конечным продуктом разложения тетраацетилэтилендиамин в моющем растворе является этилендиамин, который является токсичным с точки зрения экологии, мы перешли к поиску экологически безопасного активатора отбеливания на основе карбамида, т.к. мочевины не обладает выраженными токсическими свойствами

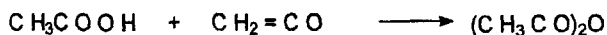
В литературе известно получение моноацетилмочевины взаимодействием мочевины с уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте с выходом 75%, либо взаимодействием мочевины с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты в толуоле (выход порядка 70%).

Для получения активатора отбеливания на основе карбамида в настоящей работе была использована методика, аналогичная получению тетраацетилэтилендиамина: воздействие кетена на карбамид в среде уксусной кислоты при мольном соотношении карбамид-уксусная кислота 1:10 и при 118-139^oC (кипение реакционной массы). Протекание реакции возможно по схеме:



В результате после отгонки растворителя (вакуум 30 мм рт. ст.) до половины первоначального объема из реакционной массы выкристаллизовалось бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 84-85^oC. Для выяснения его состава было проведено масс-спектрометрическое исследование в условиях химической ионизации. Данные приведены в таблице 6.

Как свидетельствуют данные таблицы 6, получена смесь из диацетилкарбамида (X), тетраацетилкарбамида (XII) и диацетамида (XIII). Наличие в реакционной массе значительных количеств диацетамида, по-видимому, связано с известным из литературы процессом распада мочевины при нагревании в уксусном ангидриде до моно- и диацетамида. Схему образования диацетамида в нашем случае можно представить следующим образом:



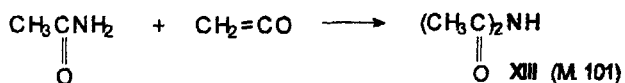
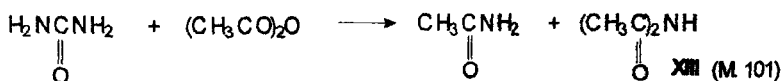


Таблица 6

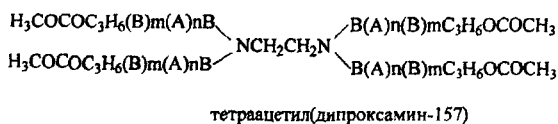
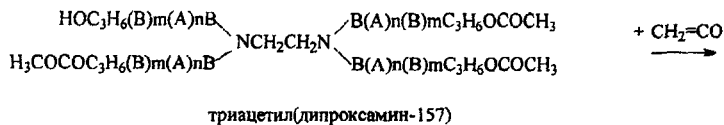
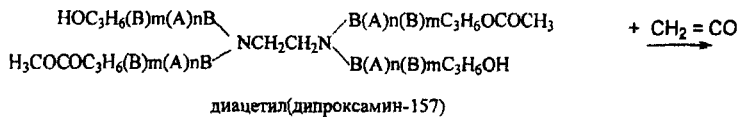
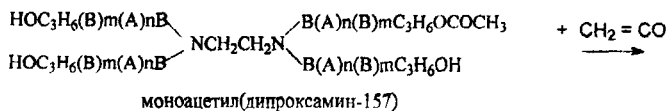
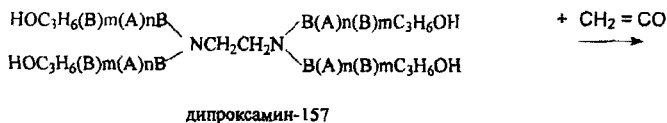
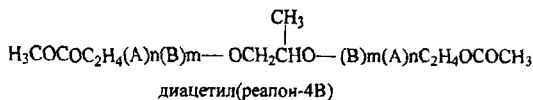
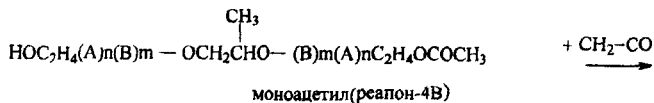
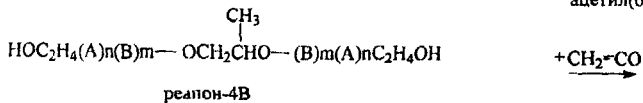
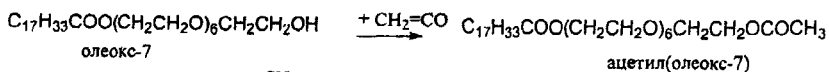
Данные масс-спектрометрии XII продукта ацелирования карбамида.

m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ ионов	Состав $[\text{M}+\text{H}]^+$ ионов	Относительное содержание, %	Состав соединения
102	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}]^+$	41,8	$\text{NH}(\text{COCH}_3)_2$
145	$[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}]^+$	56,0	$\text{H}_3\text{CCOHNCONHCOCH}_3$
229	$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}]^+$	2,2	$(\text{H}_3\text{CCO})_2\text{NCON}(\text{COCH}_3)_2$

Продукт ацелирования карбамида кетеном, представляющий собой смесь диацетилкарбамида, диацетамида и небольшого количества тетраацетилкарбамида, предлагается в качестве потенциального активатора отбеливания в составе порошковых синтетических моющих средств.

2.5. Получение эффективных реагентов-деэмульгаторов на основе многоатомных спиртов.

Имея лабораторную установку получения кетена и с целью поиска эффективных реагентов-деэмульгаторов в дальнейшем было исследовано взаимодействие кетена с многоатомными спиртами, в качестве которых были выбраны поверхностно-активные вещества, используемые в настоящее время как реагенты-деэмульгаторы для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий. Объектами исследований были выбраны репон-4В, дипроксамин-157 и олеокс-7. Ацелирование осуществлялось по схемам:



A [-CH₂-CH₂-O-]

B [-CH(CH₃)CH₂-O-]

В колбу загружался деэмульгатор и в течение нескольких часов пропускался кетен. Процесс проводился без нагревания, при постоянном перемешивании. В ходе ацетилирования наблюдалось увеличение температуры реакционной массы. Максимальная температура ацетилирования 27 – 30⁰С. Окончание реакции определялось по снижению температуры процесса. Полученные продукты подвергались исследованию. Определялись содержание гидроксильных групп и гидроксильные числа как в исходных, так и в ацетилированных продуктах. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Данные по определению содержания гидроксильного числа (мг КОН/г) и гидроксильных групп (%) в исходных деэмульгаторах и продуктах их ацетилирования

Продукт	Содержание гидроксильных групп, (%)	Гидроксильное число, (мг КОН/г)
Олеокс-7	2,8	90
Ацетил(олеокс-7)	0	0
Реапон-4В	0,7	24
Моноацетил(реапон-4В)	0,3	12
Диацетил(реапон-4В)	0	0
Дипроксамин-157	1,4	45
Ацетилированный дипроксамин-157	0,4	12
Тетраацетил(дипроксамин-157)	0	0

Исходя из анализа гидроксильных чисел исходных реагентов и ацетилированных продуктов (см. табл.7) можно предположить, что в ходе реакции были выделены ацетил(олеокс-7), моноацетил(реапон-4В), диацетил(реапон-4В), ацетилированный дипроксамин-157 и тетраацетил(дипроксамин-157). Для доказательства структуры соединений были сняты ИК-спектры дипроксамина-157 и продуктов его ацетилирования.

В соответствии со структурой молекул дипроксамина-157 на его спектрограмме можно выделить характеристические признаки ν ОН пик 3482 см^{-1} , ν СН₂- 2870-2971 см^{-1} , 1456 см^{-1} , ω , τ СН₂ – 1253 – 1374 см^{-1} , очень сильный пик $\nu_{\text{ас}}$ С-О-С – 1110 на фоне более слабых ν С-ОН/ ν_2 С-О-С, $\nu_{\text{ас}}$ и ν_2 С-С-С. На ИК-спектре ацетилированного дипроксамина-157 в области хорошо известного гидроксильного поглощения 3300 см^{-1} регистрируются лишь слабые размытые полосы с максимумом 3452 и 3200 см^{-1} . Первый из этих максимумов является обертоном карбонильного поглощения ν СО 1737 см^{-1} , а второй

также лежит в области проявления обертонов, что указывает на некоторую долю сохранившихся ОН-групп. Спектрограмма тетраацетил(дипроксамин-157) резко отличается исчезновением пиков ν ОН и появлением интенсивных максимумов поглощения при 1737, 1245 см^{-1} . Это соответствует ожидаемому ходу реакции по гидроксильной группе и появлению в структуре молекул конечного продукта сложнэфирной группировки, имеющей ν C=O 1737 и $\nu_{\text{ас}}$ C-O-C – 1245 см^{-1} .

Исходные реагенты широко используются в качестве деэмульгаторов в нефтяной промышленности. В полученных нами продуктах была несколько усилена гидрофобная часть молекулы, мы получили реагенты преимущественно растворимые в нефтяной фазе. Казалось интересным исследовать деэмульгирующую способность полученных ацетилированных продуктов. Исследования проводили деэмульсацией нефтяных эмульсий. Для деэмульсации использовалась искусственно-приготовленная нефтяная эмульсия (20% обводненность нефти Нурлатского месторождения) при расходе реагента 50, 75 и 100 г/т.

Как показали исследования, для нефти данного месторождения неэффективными деэмульгаторами являются как исходные олеокс-7 и репон-4В, а так и их ацетилированные формы. В то же время в качестве эффективного деэмульгатора хорошо работает дипроксамин-157, деэмульгирующая способность которого после ацетилирования значительно возрастает. Данные приведены в таблице 8.

Таблица 8

Деэмульгирующая способность тетраацетилдипроксамин-157.

Реагент	Расход, г/т	Количество выделившейся воды (мл), в течение времени отстоя (мин)						Остаточное содержание воды, %масс.
		10	20	30	60	90	120	
		Дипроксамин-157	100	8,2	8,5	8,8	9,2	
Тетраацетил(дипроксамин-157)	100	8,3	8,6	8,9	9,1	9,4	9,8	0,15

Подводя итог результатам проведенных испытаний деэмульгирующей способности, можно констатировать, что тетраацетил(дипроксамин-157) при расходе реагента 100г/т обладает высокой деэмульгирующей способностью для нефти Нурлатского месторождения.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность получения кетена пиролизом ацетона на поверхности нагретой вольфрамовой спирали, погруженной непосредственно в жидкую фазу кипящего ацетона. Разработана лабораторная установка получения кетена.
2. Установлено, что взаимодействие этилендиамина с кетеном в среде хлороформа в присутствии катализаторов приводит к образованию смеси моно- и диацетилэтилендиаминов.
3. Разработан способ получения тетраацетилэтилендиамина взаимодействием этилендиамина с кетеном в среде кипящей уксусной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения процесса.
4. Установлено, что реакция моноэтанолamina с кетеном в среде уксусной кислоты приводит к образованию смеси ди- и триацетильных производных, которая может быть рекомендована в качестве активатора отбеливания для жидких синтетических моющих средств.
5. Найдено, что взаимодействие карбамида с кетеном в среде уксусной кислоты приводит к получению смеси диацетилкарбамида, тетраацетилкарбамида и диацетамида, которая может быть использована при разработке экологически безопасных активаторов отбеливания в составе синтетических моющих средств.
6. При действии кетена на ряд реагентов-деэмульгаторов получены их ацетилированные формы. Исследована деэмульгирующая способность как исходных, так и полученных соединений. Показано, что полученный тетраацетилдипроксамин обладает хорошей деэмульгирующей способностью для нефти Нурлатского месторождения

Публикации по теме диссертации:

1. Гариева Ф.Р, Жукова И.В., Мусин Р.З., Кудряшов В.Н., Гаврилов В.И. Ацелирование этилендиаминa кетеном // Вестник Казанского технолог ун-та. – 2001. - №1. -С97-98.
- 2 Жукова И.В., Гаврилов В.И., Гариева Ф.Р. Поиски путей синтеза тетраацелиэтилендиаминa // Научн. сесс. КГТУ. – Аннот. сообщ – Казань – 2001 -С 39
3. Жукова И.В, Гариева Ф.Р. Лабораторная установка получения кетена // В матер. I Форума молодых ученых и специалистов РТ. – Казань. – 2001. -С.44.
4. Жукова И.В, Гаврилов В.И., Муртазина А.М. Поиск оптимальных путей синтеза тетраацелиэтилендиаминa // Научн. сесс. КГТУ. – Аннот. сообщ. - Казань. – 2002. -С.41.
5. Жукова И.В., Гаврилов В.И., Гариева Ф.Р., Кудряшов В.Н. Исследование взаимодействия кетена с уксусной кислотой // Матер. VI Международ. конф. по интенсификации нефтехим проц «Нефтехимия - 2002».–Нижнекамск.–2002.–С.287-288.
6. Жукова И.В, Гариева Ф.Р, Гаврилов В.И. Взаимодействие аминов с кетеном // Научн. сесс. КГТУ. – Аннотат. сообщ – Казань. – 2003. -С 41.
7. Жукова И.В., Гаврилов В.И., Гариева Ф.Р., Кудряшов В.Н., Медведева Ч.Б. Взаимодействие кетена с аминами // Матер XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань. – 2003. – Т.1. -С.317
8. Жукова И.В., Гариева Ф.Р., Гаврилов В.И, Мусин Р.З., Шагидуллин Р.Р. Ацелирование моноэтаноламинa и карбамида кетеном // Труды Юбил. научн -практич. конф., посвященной 40-летию ОАО «Казаньоргсинтез» – Казань. – 2003. –С.386-387
9. Жукова И.В., Гариева Ф.Р., Гаврилов В.И. Лабораторная установка получения кетена // Химия и компьют. моделирование. Бутлеровские сообщ. – 2004. – т.5. - №2. -С.62.
10. Жукова И.В., Гариева Ф.Р., Гаврилов В.И. Потенциальный активатор отбеливания для жидких синтетических моющих средств // Химия и компьют. моделирование. Бутлеровские сообщ. – 2004. – т.5. - №3.-С.45-46.
11. Жукова И.В., Гариева Ф.Р., Гаврилов В.И. Экологически безопасный потенциальный активатор отбеливания для порошковых синтетических моющих средств // Химия и компьют. моделирование. Бутлеровские сообщ.–2004.–т.5.-№3 -С.47-48.

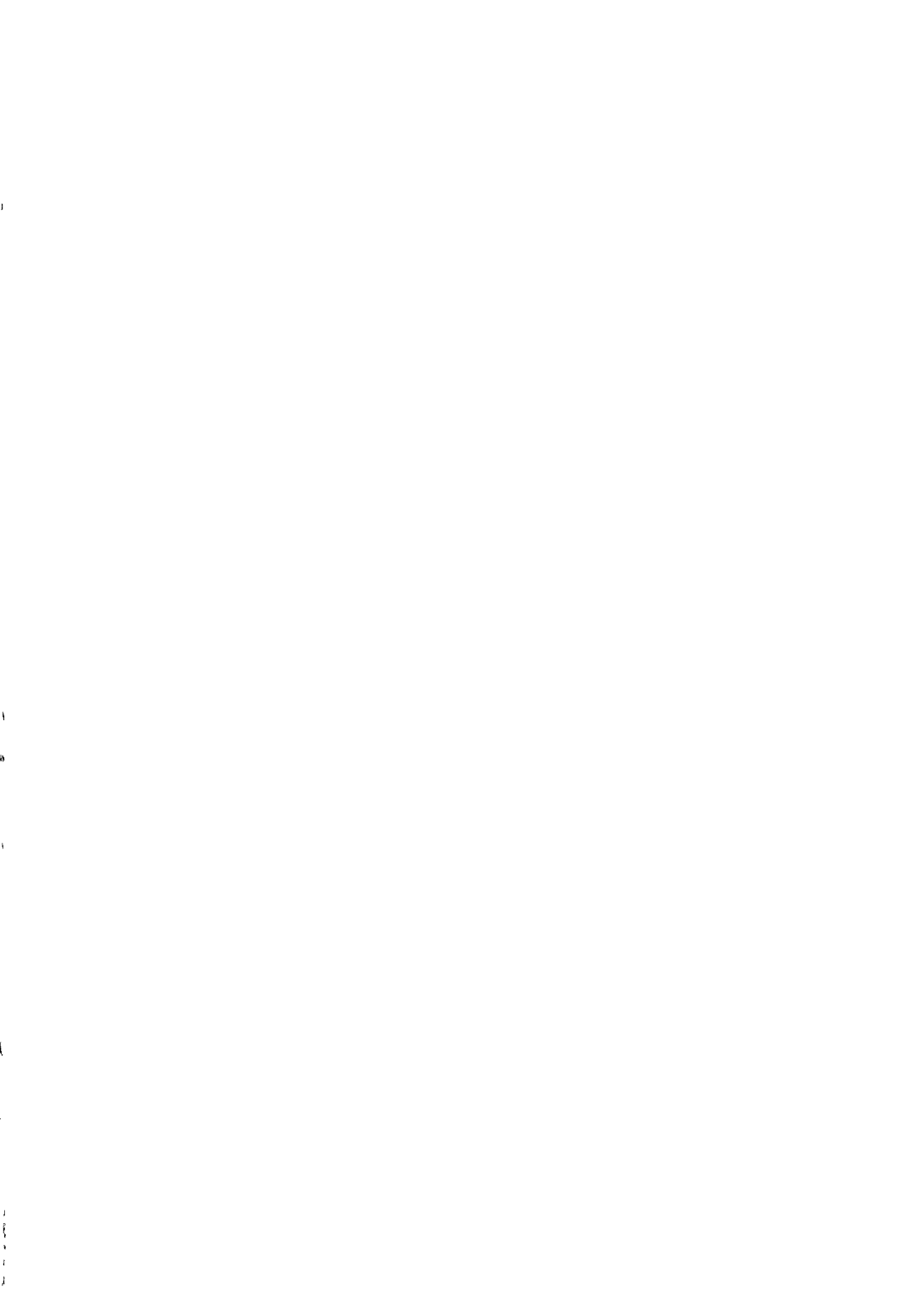
Соискатель



И.В.Жукова

Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Центр оперативной печати»
420107 г.Казань, Ул. Х. Такташ, 105



РНБ Русский фонд

2006-4

2269

19 НОЯ 2004