Синтез поверхностно-активных веществ на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты

Архиреева Ольга Вячеславовна
инженер-технолог ПАО ААК «Прогресс», магистрант СПбГУПТД
г. Арсеньев, Россия
Научный руководитель: Бердиев Олег Шамильевич – советник управляющего директора ПАО ААК «ПРОГРЕСС»,
г. Арсеньев, Россия

Работа посвящена синтезу поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (далее - ЭДТУК), и исследованию механизма её воздействия на дизельное и остаточное топливо, как диспергирующего ПАВ.

Введение

Производные ЭДТУК могут выступать в качестве диспергаторов парафинов нефтяных топлив [4,5]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о возможных путях синтеза диспергаторов такой природы.

Цель и решаемые задачи

Целью работы является разработка и исследование методики синтеза тетрамида ЭДТУК, на основе которой создается композиция депрессорно-диспергирующей присадки для дизельного и остаточного топлива.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучение механизма действия диспергирующих присадок;
2. Разработка методики синтеза тетрамида ЭДТУК;
3. Сформулировать рекомендации для применения полученного вещества в качестве диспергирующей добавки к дизельным и остаточным нефтяным топливам.

Получение сложного эфира этилендиаминтетрауксусной кислоты

Проведение данного синтеза является проверкой ЭДТУК на способность полного замещения четырех карбоксильных групп. Этот синтез позволит понять, способна ли кислота при взаимодействии с первичными аминами полностью перейти в тетрамид.

Для смещения равновесия в сторону образования сложных эфиров обычно применяют избыток одного из компонентов или выводят из зоны реакции один из продуктов (как правило, воду) в виде азеотропа с

ароматическим углеводородом (бензолом, толуолом, ксилолом), добавляемым к исходной реакционной смеси.

Затем рассчитывают количество воды, которое должно выделиться при полном завершении реакции. С помощью этого определяется полнота замещения гидроксильных групп в молекуле ЭДТУК на сложноэфирные. В качестве катализатора применяют п-толуолсульфокислоту (ПТСК).

Сложный эфир ЭДТУК образуется в результате реакции этилендиаминтетрауксусной кислоты со спиртом [1].

Эксперимент по синтезированию можно провести в трехгорлой колбе (ёмкостью 250 мл), снабженной мешалкой, ловушкой Дина-Старка, холодильником и помещенную в колбонагреватель.

По методу, описанному выше был получен сложный эфир ЭДТУК с выходом 72%. Количество выделенной воды совпадает с расчетными данными, следовательно, реакция прошла полностью (все карбоксильные группы были замещены).

Синтез производных амидов взаимодействием этилендиаминтетрауксусной кислоты с первичными алифатическими аминами

Реакционную смесь нагревают со скоростью 10°С в минуту до 185-195°С и выдерживают в течение 7 ч при этой температуре.

Вода, образовавшаяся в ходе реакции, удаляется путем создания вакуума при помощи водоструйного насоса (2 часа, 120°С).

Полученный продукт разбавляют ароматическим растворителем (сольвент-нафта) так, чтобы содержание твердого продукта составляло 50% по массе и далее пропускают через фильтр, чтобы извлечь все непрореагировавшие примеси, нерастворимые в сольвенте.

Синтез был проведен с двумя растворителями:

1)В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид.

Выход продукта по массе (от теоретического) составил 52%. Синтез продолжался 5 часов. Реакционную массу нагревали до 150 ^{0}С, так как при этой температуре диметилсульфоксид начинает разлагаться.

Не прогрев до нужной температуры реакционную массу (185 – 195^{0}С), можно сделать вывод, что синтез прошел не полностью.

Значительно невысокие выходы продукта обуславливается недостаточной (низкой) температурой проведения реакции.

Полученный в ходе синтеза смеси производных тетрамида ЭДТУК оказался нерастворим в дизельном топливе[2,3].

Подтверждение структуры полученного соединения проводили с помощью ПМР-спектроскопии.

2)В качестве растворителя использовали формамид.

Выход продукта по массе (от теоретического) составил 63%. Синтез продолжался 7 часов. Синтезированная смесь производных алифатических амидов ЭДТУК представляет собой коричневое воскообразное вещество. Полученный в ходе синтеза тетрамид ЭДТУК оказался растворим в дизельном топливе.

Синтезированный тетрамид ЭДТУК был исследован с помощью ПМР-спектроскопии.

При повышении температуры реакционной смеси до 200^0С и более, наблюдается образование побочных продуктов: моно- и диангидрида ЭДТУК, а также продуктов уплотнения неустановленного характера.

Если проводить реакцию при температуре больше 200^0С образуются кольца, они могу иметь разную форму. Гипотетически можно предположить какую структуру будут иметь соединения ЭДТУК:

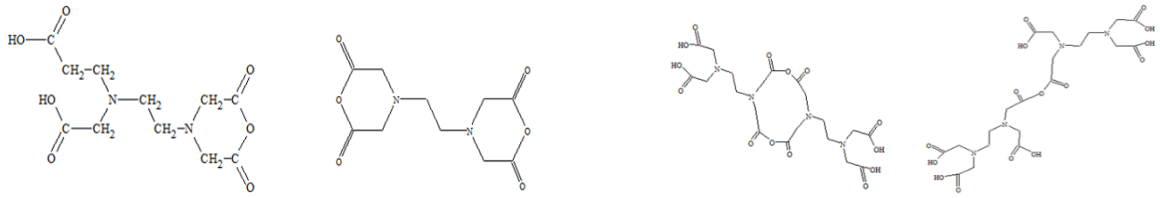
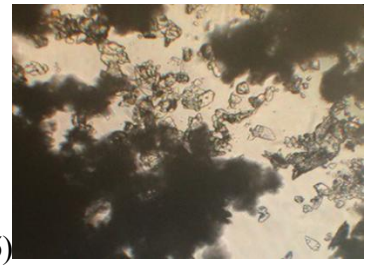
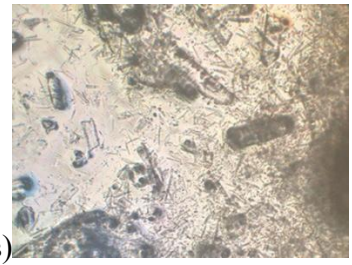


Рис.1 – моно и диангидрид ЭДТУК, а также продукты уплотнения неустановленного характера

Подтверждение структур полученных соединений проводили с помощью ПМР-спектроскопии.

Исходную кислоту, сложный эфир и синтезированный, соответствующий ей, амид подвергли увеличению с помощью электронного микроскопа. На рис. 2 показаны фотографии этилендиаминтетрауксусной кислоты, сложного эфира ЭДТА и триамида этилендиаминтетрауксусной кислоты.

а) б)  в) 

а) этилендиаминтетрауксусной кислоты; б) сложный эфир этилендиамин-тетрауксусной кислоты; в) триамид этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Рис. 2 – Электронные фотографии при 100 кратном увеличении

На электронных снимках видно, как различаются по структуре эти соединения, кристаллы кислоты – игольчатая форма, кристаллы эфира имеют квадратную форму, триамид имеет прямоугольную форму.

Выводы

Установлено, что выход триамида ЭДТУК и его производных составил 63%. Смесь производных алифатических амидов ЭДТУК полностью растворилась в ароматическом сольвенте и практически полностью в дизельном топливе. Синтезированный продукт ЭДТУК можно использовать в качестве диспергатора парафинов углеводородных систем, например дизельных и остаточных топлив, масел в транспортной службе предприятия.