

Сибилле МУЭЛЛЕР, А. МЯННИК, А. ФОМИНА

К ВОПРОСУ О ГИДРОЛИЗЕ ФРАКЦИИ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЯНТАРНОЙ И ПРОБКОВОЙ КИСЛОТ

Алифатические дикарбоновые кислоты (ДКК) являются исходными веществами для синтеза ряда ценных химических продуктов. В промышленности широко применяют адипиновую, азелаиновую и себациновую кислоты. Производство же других членов гомологического ряда ДКК в СССР пока ограничивается реактивными количествами [1].

Метод прямой химической переработки керогена кукерсита, разработанный в Институте химии АН ЭССР, позволяет получить фракции диметилowych эфиров (ДМЭ) ДКК C_4 — C_{10} , содержащие 90—95% основного компонента нормального строения. Примесями в технических фракциях ДМЭ ДКК являются α -метилпроизводные ДКК [2] и близкокипящие ДМЭ гомологического ряда. Выделение основного компонента из таких смесей требует применения весьма эффективной ректификационной аппаратуры или химических методов разделения соединений нормального и изостроения [3], которые экономически не оправданы.

Целью настоящего исследования было разработать метод получения чистых янтарной и пробковой кислот из фракций ДМЭ ДКК путем их гидролиза и кристаллизации выделенных ДКК.

Гидролиз сложных эфиров жирных кислот хорошо изучен. Кинетика и механизм реакций в кислой и щелочной средах подробно исследованы на примерах гидролиза сложных эфиров монокарбоновых кислот [4]. Гидролиз эфиров алифатических ДКК исследован в значительно меньшей степени. Равновесие и кинетика гидролиза ДМЭ ДКК C_4 — C_6 и C_{10} водой под давлением в температурном интервале 160—260°С определены при избытке воды для химически чистых диэфиров [5]. Этот способ как частный случай кислотного гидролиза имеет ряд преимуществ — отпадает надобность в добавлении катализатора или других реагентов и возможен непрерывный технологический процесс.

Задачей настоящего исследования было определение оптимальных условий гидролиза фракций ДМЭ ДКК и кристаллизации ДКК.

Экспериментальная часть

1. Гидролиз фракции ДМЭ ДКК при атмосферном давлении. Для определения принципиальной возможности получения чистых ДКК C_4 и C_8 из фракций ДМЭ ДКК их гидролиз был проведен при атмосферном давлении в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной обратным холодильником, термометром и механической мешалкой. Колбу нагревали на воздушной бане. К фракциям ДМЭ ДКК добавляли 100-кратный избыток воды (в молярном соотношении) и каталитическое количество концентрированной соляной кислоты. Время гидролиза (при

Таблица 1

Кристаллизация продуктов гидролиза фракций индивидуальных ДМЭ ДКК С₄ и С₈

№ опыта	Фракция ДМЭ ДКК	Отогнано воды, %	Температура плавления, °С		Кислотное число мг КОН/г		Выход основного компонента, вес. %
			найдено	по данным литературы	найдено	теоретическое	
1а	С ₄	30	185,8	182—185	940	946	78,6
1б	С ₄	70	185,2	182—185	928,5	945	54,6
2а	С ₈ (I)	34,1	138,4	140	632	641	80,5
2б	С ₈ (I)	—	138,2	140	640	642,5	87,2
3а	С ₈ (II)	31,3	126—129	140	637	642	85
3б	С ₈ (II)	—	136—137	140	642	645	75,1

Таблица 2

Компонентный состав исходных ДМЭ ДКК и кристаллических продуктов гидролиза

Фракция ДМЭ ДКК	Исходные фракции		Кристаллизаты		I	II
	Кислота	Содержание ДМЭ, вес. %	№ опыта	Кислота	Содержание кислоты, вес. %	Содержание кислоты, вес. %
С ₄	Янтарная	95,0	1а	Янтарная	99,65	—
	α-Метилянтарная	5,0	1б	α-Метилянтарная	0,35	—
С ₈ I	Пробковая	88,8	2а	Пробковая	98,0	97,9
			α-Метилпробковая	2,0	2,1	
	Другие ДКК	6,3	2б	Пробковая	98,2	98,4
			α-Метилпробковая	1,8	1,6	
С ₈ II	Пробковая	54,2	3а	Пробковая	95,7	99,2
			α-Метилпробковая	1,8	0,8	
	Пимелиновая	34,7	3б	Пимелиновая	2,5	—
			Другие ДКК	8,7	3б	Пробковая
			α-Метилпробковая	1,3	1,5	
				Пимелиновая	3,0	—

кипении раствора) 10 ч. Гидролизат разделяли по весу на две части и кислоты выкристаллизовывали без отгонки воды (пробковая кислота) или после отгонки 30—70% воды. Кристаллы отделяли на нутч-филт্রে, промывали ледяной водой и сушили при 70° (остаточное давление 30 мм рт. ст.). В кристаллах определяли кислотное число, температуру плавления и после метилирования диазометаном компонентный состав. Последний определяли при помощи хроматографа «Хром-2» по ранее описанной методике [6] на колонке длиной 2 м и диаметром 6 мм, где твердым носителем служил хромсорб W (40—60 меш), а жидкой фазой — 5% апиэона L+2% полиэтиленгликольдистеарата. Скорость газа-носителя (аргон) 50 мл/мин, температура колонки 130°.

Характеристика продуктов кристаллизации и перекристаллизации дана в табл. 1 и 2. Температуры плавления и кислотные числа были близкими к расчетным, что говорит о низком содержании негидролизированных эфиров. Содержание основного компонента нормального строения в кристаллизатах повысилось до 99,5 (янтарная кислота) и 98—98,5% (пробковая кислота). Единственной примесью в обоих случаях было

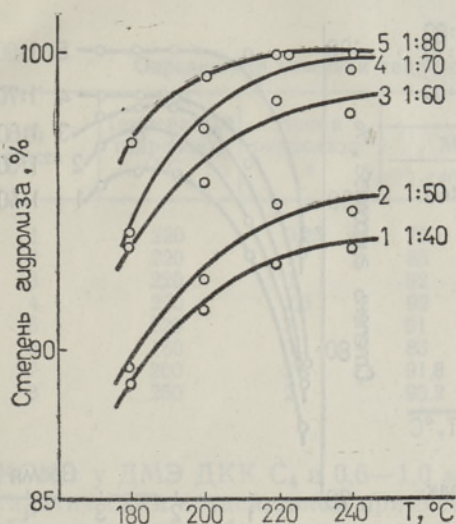


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза фракций ДМЭ ДКК C_4 от температуры.

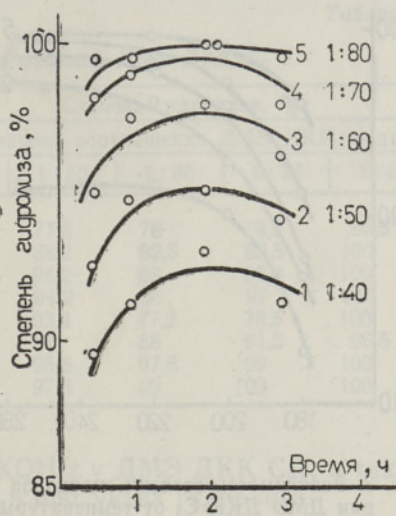


Рис. 2. Зависимость степени гидролиза фракций ДМЭ ДКК C_4 от времени реакции.

α -метилпроизводное соответствующей кислоты. По содержанию основного вещества полученные янтарная и пробковая кислоты соответствуют реактивам марки «ч». Следует отметить хороший выход кристаллических продуктов. Из результатов опыта 3 видно, что в исходной фракции диметилового эфира не требуется высокое содержание пробковой кислоты. Продукты перекристаллизации фракций C_8 I и C_8 II имели температуру плавления $139-140^\circ$ и кислотное число, равное теоретическому. Выход продуктов перекристаллизации составил $85-89\%$.

2. Гидролиз фракций диметилвых эфиров янтарной и пробковой кислот под давлением. Для наиболее быстрого достижения равновесия системы сложный эфир—вода—метилловый спирт гидролиз необходимо провести при повышенных температурах, под давлением. Для определения оптимальных условий проведения гидролиза следует выяснить одновременное влияние температуры, времени реакции и количества воды на глубину реакции.

Определение кинетики гидролиза фракций ДМЭ ДКК C_4 и C_8 проводилось по следующей методике: навески фракции ДМЭ ДКК и воды взвешивались в стеклянных ампулах (из стекла «пайрекс»). Длина ампулы $100-130$ мм, диаметр 15 мм. Запаянные ампулы быстро нагревали до заданной температуры во вращающемся автоклаве. Для создания противодавления в автоклаве применяли водный раствор метанола. После нагрева ампул при заданных температурах и времени автоклав быстро охлаждали водой. Содержимое вскрытых ампул смывали водой в мерные колбы и доводили объем раствора до 1 л. Из колб отбирали пробы по 50 мл и определяли содержание кислоты титрованием $0,02$ н. раствором едкого кали. Предварительный опыт гидролиза чистых диметилвых эфиров ДКК C_4 и C_8 при 220° (3 ч, молярное соотношение ДМЭ ДКК : вода $1:80$) показал, что примененные условия обеспечивают 100% -ный гидролиз ДМЭ ДКК. Расчетный расход раствора едкого кали сравнивали с теоретическим, рассчитанным по компонентному составу. Компонентный состав фракции ДМЭ ДКК C_4 был аналогичен приведенному в табл. 2. Фракция ДМЭ ДКК C_8 содержала: ДМЭ пробковой кислоты $91,2$, ДМЭ

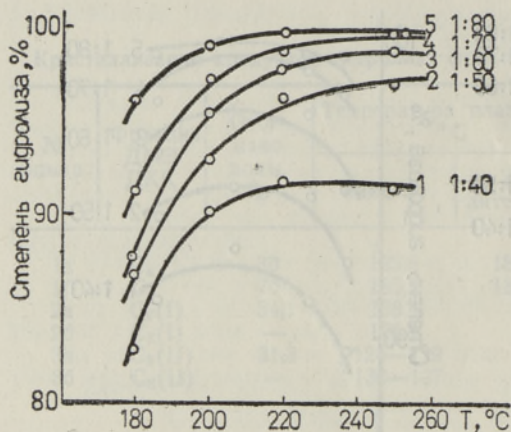


Рис. 3. Зависимость степени гидролиза фракции ДМЭ ДКК C_8 от температуры.

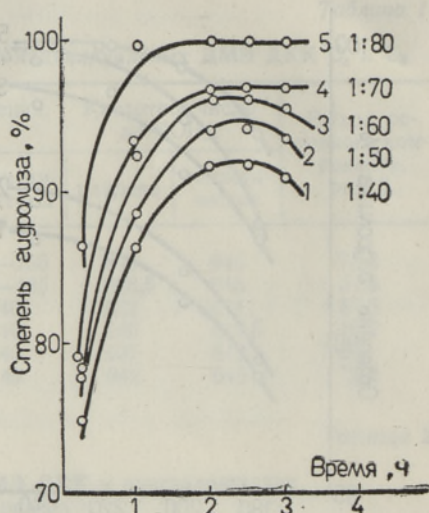


Рис. 4. Зависимость степени гидролиза фракции ДМЭ ДКК C_8 от времени реакции.

α -метилпробковой кислоты 3,8, ДМЭ других ДКК 5,0%. Результаты опытов приведены в табл. 3 и 4 и на рис. 1—4.

При заданном времени реакции (2 ч), отвечающем реально приемлемому для практического осуществления гидролиза, определяли зависимость степени гидролиза от температуры и молярного соотношения ДМЭ ДКК : вода (рис. 1 и 3). В этих условиях полный гидролиз фракций был достигнут при следующих параметрах:

ДМЭ ДКК C_4 — молярное соотношение ДМЭ ДКК : вода 1 : 70, 1 : 80, температура реакции 220°;

ДМЭ ДКК C_8 — молярное соотношение ДМЭ ДКК : вода 1 : 80, температура реакции 220°.

Таблица 3

Определение кинетики гидролиза фракции ДМЭ ДКК C_4

№ опыта	Температура гидролиза, °C	Время гидролиза, ч	Степень гидролиза, %				
			Молярное соотношение ДМЭ ДКК : вода				
			1 : 40	1 : 50	1 : 60	1 : 70	1 : 80
1	220	0,25	89,5	93	95	98,3	99,5
2	220	1	91,5	94,7	97,6	99	99,5
3	220	2	93	95	98,6	100	100
4	220	3	91,2	94	96,4	98	99
5	180	2	89	89,5	93,5	94	97
6	200	2	91,4	92,3	95,8	97,6	99,2
7	240	2	93,4	95,8	98	99,5	100

Время, необходимое для гидролиза фракций ДМЭ ДКК C_4 при 220° (рис. 2 и 3), составляет 0,5—1 ч, а для фракции ДМЭ ДКК C_8 — 1—1,5 ч. В обоих случаях требуется 80-кратный молярный избыток воды.

В найденных оптимальных условиях был проведен гидролиз чистых диметилловых эфиров янтарной и пробковой кислот. Оказалось, что гидролиз технических фракций протекает в 1,5 раза быстрее. Это может быть вызвано более высоким кислотным числом исходных фракций (0,1—0,2

Таблица 4

Определение кинетики гидролиза фракции ДМЭ ДКК С₃

№ опыта	Температура гидролиза, °С	Время гидролиза, ч	Степень гидролиза, %				
			Молярное соотношение ДМЭ ДКК : вода				
			1 : 40	1 : 50	1 : 60	1 : 70	1 : 80
1	220	0,25	75	77,5	78	78,5	86,5
2	220	1	86	88,2	92,5	93,5	100
3	220	2	92	94,2	96	96,8	100
4	220	2,5	92	94,2	96	97	100
5	220	3	91	93,4	77,2	78,5	100
6	180	2	83	87	88	91,5	96,5
7	200	2	91,8	95,6	97,6	99	100
8	250	2	93,2	97,6	99	100	100

мгКОН/г у ДМЭ ДКК С₄ и 0,6—1,0 мгКОН/г у ДМЭ ДКК С₃), а также каталитическим воздействием примесей в продуктах гидролиза.

По результатам балансовых опытов гидролиза составлена технологическая схема производства янтарной и пробковой кислот. Предварительные расчеты показывают высокую экономическую эффективность получения этих кислот гидролизом диметилвых эфиров сланцевых ДКК.

Выводы

1. Проведен гидролиз фракций диметилвых эфиров янтарной и пробковой кислот. Кристаллизацией продуктов гидролиза получены кислоты, соответствующие по содержанию основного компонента реактивам марки «ч».

2. Определены оптимальные условия проведения гидролиза фракций ДМЭ сланцевых ДКК С₄ и С₃ под давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдлин Г. Н., Коханова О. Т., Методы синтеза алифатических дикарбоновых кислот, М., 1971.
2. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О., Химия твердого топлива, № 3 (1971).
3. Мянник Э. И., Фомина А. С., Пехк Т. И., Мянник А. О., Химия твердого топлива, № 3, (1972).
4. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, М., 1959.
5. Лубяницкий И. Я., Кильчинская С. М., Химия и технология продуктов органического синтеза, М., 1967.
6. Мянник Э. И., Фомина А. С., Канн Ю. М., Иконописцева О. А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 2 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/VII 1973

Sibylle MUELLER, A. MÄNNIK, A. FOMINA

MERIVAİK- JA KORKHAPPE DIMETÜÜLESTRITE
FRAKTSIOONIDE HÜDROLÜÜSIST

Uuriti kukersitise kerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete dimetüülestrite fraktsioonide hüdrolüüsi ja hapete kristallimist. Esitatakse puhta merivaik- ja korkhappe tootmise meetod.

Sibylle MUELLER, A. MANNIK, A. FOMINA

ABOUT THE HYDROLYSIS OF THE FRACTIONS OF DIMETHYL ESTERS OF SUCCINIC AND SUBERIC ACIDS

The hydrolysis of the fractions of dimethyl esters of the dicarboxylic acids from oil shale and the crystallization of the acids have been studied. The method of preparation of the clean succinic and suberic acids has been found.

№ фракции	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %
1	220	78	77.8	78	220	78	77.8
2	220	98	98.2	98	220	98	98.2
3	220	98	98.2	98	220	98	98.2
4	220	98	98.2	98	220	98	98.2
5	220	98	98.2	98	220	98	98.2
6	220	98	98.2	98	220	98	98.2
7	220	98	98.2	98	220	98	98.2
8	220	98	98.2	98	220	98	98.2

В результате гидролиза фракций диметилэстера дикарбоновых кислот из битуминозных сланцев получены субериновая и сукциновая кислоты. Методом очистки получены чистые субериновая и сукциновая кислоты. Исследован процесс кристаллизации кислот. Впервые описан метод приготовления чистых субериновой и сукциновой кислот.

Исследования гидролиза фракций диметилэстера дикарбоновых кислот из битуминозных сланцев проводились в лаборатории органической химии Ленинградского государственного университета им. К. Маркса. Авторы выражают благодарность доктору хим. наук А. А. Мясникову за ценные указания и помощь в проведении работы.

1. Сибилле Муэллер, А. Мянник, А. Фомина. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

2. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

3. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

4. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

5. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

6. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

7. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

8. Мянник А. М., Фомина А. А., Сибилле Муэллер С. Б. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.

5097-5098. МАННИК, А. М., МУЭЛЛЕР, СИБИЛЛЕ, ФОМИНА, А. А. Доклады Академии наук СССР, 1959, № 12, с. 220.