

А.П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., зав. відділу, УкрНДІГаз, Харків;

В.Ю. ПАПЧЕНКО, канд. техн. наук, заст. дир. з наук. роботи, УкрНДІОЖ НААН, Харків;

Т.В. МАТВЄЄВА, канд. техн. наук, доц., с. н. с., УкрНДІОЖ НААН, Харків;

С.О. КРАМАРЕВ, канд. техн. наук, асист., НТУ «ХПІ»;

С.Г. МАЛІК, канд. техн. наук, с. н. с., УкрНДІГаз, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ЦИКЛІЧНИХ АЗОТОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

У роботі проведено дослідження реакції взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії з β -гідроксіетилетилендіаміном. Досліджено одержання алкілімідазолінів за реакцією амідування. Знайдено умови реакції, а саме мольне відношення вихідних реагентів, температура і тривалість реакції, при яких досягнуто утворення максимальної концентрації алкілімідазолінів.

Ключові слова: триацилгліцерини, соняшникова олія, β -гідроксіетилетилендіамін, реакція, мольне відношення, алкілімідазолін, амідування.

1. Вступ.

На сьогоднішній день сучасні виробництва органічних речовин, у тому числі поверхнево-активних речовин, ґрунтуються, в основному, на наукових основах переробки нафти та природного газу. За результатами міжнародного енергетичного агентства впродовж 2000–2020 рр. світовий попит на первинні енергоносії збільшиться в цілому на 50 % при середньорічному темпі росту 2,5 %. Нафта залишиться головним видом палива в загальному енерговикористанні до 2020 р. при середньорічному темпі росту 1,9 % і практично збереже свою частку на теперішньому рівні (40 %). Світовий попит на нафту до 2020 р. збільшиться приблизно до 18,3 млн.м³ на добу. Попит на природний газ буде збільшуватися кожний рік на 2,7 % і до 2020 р. частка цього енергоносія у світовому енерговикористанні підвищиться до 26 %.

Таким чином ціни та попит як на нафту, так і на природний газ постійно змінюються і з часом підвищуватимуться на фоні зменшення природних ресурсів цих вуглеводнів, що створює актуальну фундаментальну проблему заміни цієї сировинної бази на іншу. Зокрема найбільш перспективною є відновлювальна олійно-жирова база.

В зв'язку з викладеним, конкретна фундаментальна задача в рамках цієї проблеми, вирішення якої передбачається в роботі, стосується розробки науково-практичних основ одержання поверхнево-активних циклічних азотовмісних органічних речовин. До того ж проблема використання відновлювальних джерел сировини у теперішній час має не тільки техніко-економічне (за рахунок енергозбереження, імпортозаміщення і можливості експорту), але й соціальне значення.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми.

Алкілімідазоліни жирних кислот знаходять застосування у різних галузях промисловості, оскільки, вони можуть адсорбуватися на межі розподілу фаз метал-розчин або розчин-повітря [1]. Алкілімідазоліни жирних кислот одержують взаємодією карбонових кислот, метилових естерів жирних кислот, а також триацилгліцеринів [2, 3] з поліамінами з наступною циклізацією [4 – 7] або шляхом проведення реакцій в розчинниках (хлорбензолі чи толуолі) [1]. На рис. 1. представлено схему реакцій жирних кислот з аміноетилетаноламіном згідно [8].

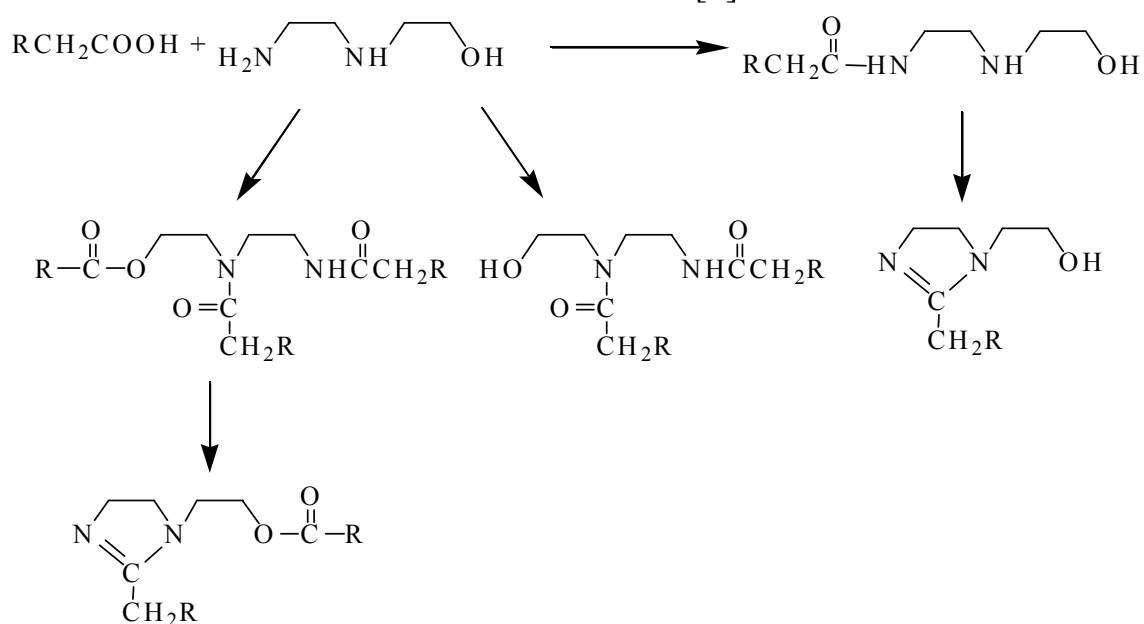


Рис. 1. Схема реакцій жирних кислот з аміноетилетаноламіном

Реакція між жирними кислотами та аміноетилетаноламіном проходить у дві стадії [8] аналогічно реакціям жирних кислот з діетилентриаміном [9]. Перша стадія – отримання амідів, а друга – їх наступна циклізація в алкілімідазоліни. Перша стадія зазвичай проводиться при температурах від 393 К до 423 К, а друга – при 473 К і вище та при зниженому тиску. Показано, що при температурах 413 К–433 К здебільшого утворюються моно- та діаміни, в той час як при температурі 473 К та зниженому тиску основними продуктами реакції є алкілімідазоліни.

Алкілімідазоліни жирних кислот знаходять своє застосування у виробництві миючих засобів, продуктів побутової хімії, піноутворювачів в кислих середовищах, інгібіторів корозії металів для різноманітних середовищ, як адсорбційно-активні речовини, диспергатори та емульгатори. Але найчастіше алкілімідазоліни жирних кислот використовують в нафтогазовій промисловості як інгібітори корозії [9 – 11].

Огляд технологій одержання алкілімідазолінів жирних кислот спонукає пошуки менш складних в апаратному оформленні, енергоємних та спрощених технологій.

3. Мета дослідження.

Оскільки в Україні не має вуглеводнів нафти – сировини для виробництва алкілімідазолінів, але Україна займає одну з лідируючих позицій у світі за виробництвом рослинних олій, тому як поновлюване сировинне джерело для одержання алкілімідазолінів жирних кислот обрано триацилгліцерини соняшникової олії, зокрема соняшникову олію рафіновану відповідно до ДСТУ 4492:2006. Як другий компонент використано β -гідроксіетилетилендіамін виробництва Merck (Німеччина) з масовою часткою основної речовини 99,0 %, вологи 0,5 %.

Мета даної роботи полягає у дослідженні кінетики утворення алкілімідазолінів (АІ) за реакцією амідуювання триацилгліцеринів соняшникової олії (ТАГ СО) β -гідроксіетилетилендіаміном (АЕЕА).

4. Експериментальні дані та їх обробка.

Дослідження одержання алкілімідазолінів виконано на промисловому зразку соняшникової олії, жирнокислотний склад якої представлено у табл. 1.

Таблиця 1. Жирнокислотний склад соняшникової олії

Жирна кислота	16:0	18:0	18:1	18:2
Вміст, %	6,7	4,1	21,8	67,4

Пряме амідкування триацилгліцеринів соняшникової олії β – гідроксіетилетилендіаміном проведено при мольному відношенні (МВ) реагентів 1:1 ÷ 1:3 та в інтервалі температур 413 – 453 К впродовж заданого часу згідно [2].

Авторами у роботах [3, 12, 13] встановлено, що реакцію взаємодії ТАГ СО з АЕЕА можна записати у вигляді десяти хімічних рівнянь [14], де як продукти реакції є моноацилгліцерини, діацилгліцерини, аміноаміди, гліцерин, діаміни і алкілімідазоліни.

Впродовж перебігу реакції визначено концентрації компонентів реакційних мас згідно [2]. Встановлено, що витрати АЕЕА спричиняють утворення азотовмісних сполук – аміноамідів (АА) [14], а збільшення температури реакції зумовлює пришвидшення реакції утворення алкілімідазолінів, яке відповідно зумовлює витрати АА, тобто при більших температурах значна кількість АА перетворюються на АІ, зміни концентрацій яких в залежності від тривалості і температури реакції приведено на рис. 2, 3.

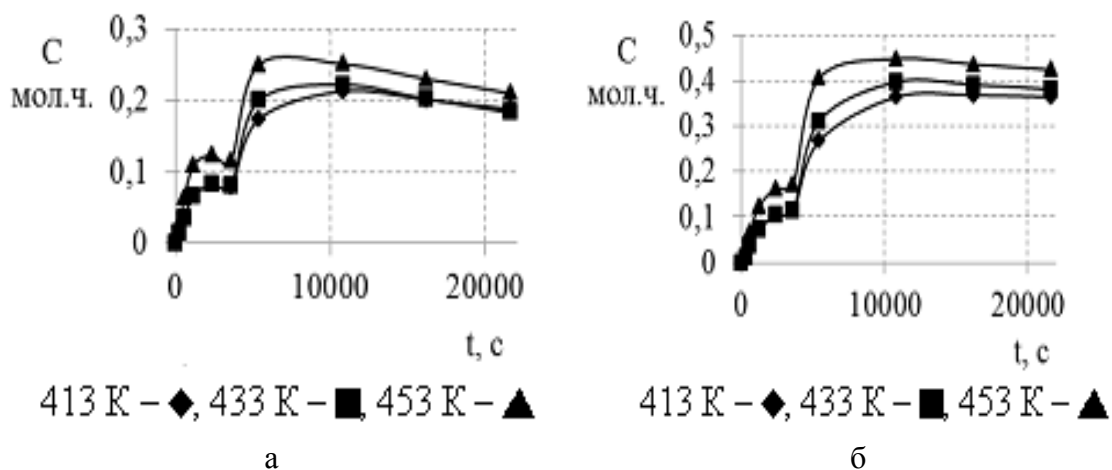


Рис. 2. Залежності зміни концентрації АІ (С) з часом (t) при взаємодії ТАГ СО з АЕЕА при МВ реагентів 1:1 (а), 1:2 (б) і різних температурах

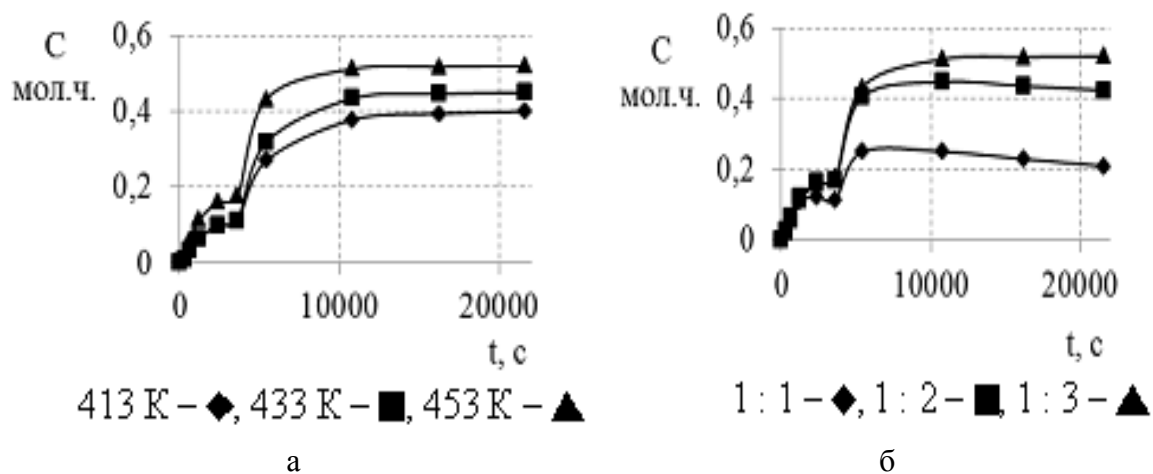


Рис. 3. Залежності зміни концентрації АІ (С) з часом (t) при взаємодії ТАГ СО з АЕЕА при МВ реагентів 1:3 і різних температурах (а) та температурі 453 К і різних МВ реагентів (б)

Залежності концентрації АІ на рис. 1, 2 подібні залежностям змін концентрації АІ при взаємодії ТАГ ріпакової олії з АЕЕА [15] і характеризуються чотирма ділянками, що відрізняються різними швидкостями накопичення АІ.

На початку реакції (до 2400 с) відбувається різке накопичення алкілімідазолінів в реакційних масах, при чому збільшення температури зумовлює більш швидке накопичення АІ, так при температурі 453 К концентрації АІ складає $\sim 0,124$ мол.ч. при МВ 1:1, $\sim 0,164$ мол.ч. при МВ 1:2 і $\sim 0,161$ мол.ч. при МВ 1:3.

Впродовж 2400 с – 3600 с спостерігається зменшення концентрації АІ. Після 3600 с реакції концентрація АІ знов збільшується. Це пов'язано з тим, що з цього моменту реакція протікає під вакуумом.

Наприкінці реакції, після 21600 с, концентрація АІ при МВ 1:1 становить $\sim 0,188$ мол.ч. при температурі 413 К і $\sim 0,21$ мол.ч. при температурі 453 К; при МВ 1:2 становить $\sim 0,364$ мол.ч. при температурі 413 К і $\sim 0,424$ мол.ч. при температурі 453 К.

При МВ реагентів 1:3 і при температурі 453 К концентрація АІ в реакційній масі досягає $\sim 0,52$ мол.ч.

5. Висновки.

Встановлено, що алкілімідазоліни жирних кислот можна одержувати за реакцією прямого амідування триацилгліцеринів соняшникової олії β – гідроксіетилетилендіаміном. Крім того, знайдені умови реакції, при яких утворюються алкілімідазоліни з максимальною концентрацією в реакційній масі.

Список літератури: 1. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений / *Иванский В.И.* – М. : Высшая школа, 1978. – 560 с. 2. *Вишневський Р.М.* Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів / *Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С. Федорів.* – Т. 10: Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – № 2. – С. 332 – 346. 3. Пат. 6338819 USA, МПК⁷ В1. Combination of imadazolines and wetting agents as environmentally acceptable corrosion inhibitors / *Braga T.G., Martin R.L. et al.*; Baker Hughes Incorporated, Houston USA. – № 09/250,595; заявл. 16.02.99; опубл. 15.01.2002. – 7 с. 4. Пат. 5393464 USA, МПК⁷ В1. Biodegradable corrosion inhibitors of low toxicity / *Martin R.L., Jo Ann McMahon, Bernardus A.*; Oude Alink. – № 146900; заявл. 2.10.93; опубл. 28.02.1995. 5. Пат. 5322640 USA, МПК⁷ Н 04. Water soluble corrosion inhibitors / *Burne N.E., Johnson J.D.*; Nalco Chemical Company. – № 706598; заявл. 1.06.93; опубл. 21.06.1994. 6. *Діхтенко К.М.* Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.06 / *Діхтенко Костянтин Миколайович.* – Х., 2008. – 184 с. 7. *Мельник А.П.* Получение моно-, диацилглицеринов амидированием подсолнечного масла аминоэтилэтаноламином / *А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев С.Г. Малік* // Масложировая индустрия – 2011 : XII Междунар. конф., 26–27 окт. 2011 г. : тезисы докл. – Санкт-Пет., 2011. – С 166. 8. *Файнгольд С.И.* Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ / *Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э.* – Таллин: Валгус, 1984. – 290 с. 9. *Wu Y.* Thermal Reactions of fatty acids with diethylenetriamine / *Y. Wu, P.R. Herrington* // JAOCs. – 1997. – Vol. 74, No. 1. – С. 61 – 64. 10. *Tyagi R.* Imidazoline and its derivatives: an overview / *R. Tyagi, V.K. Tyagi, S.K. Pandey* // Journal of oleo science. – 2007. – No 56. – С. 211 – 222. 11. *Vajpai D.* Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application / *D. Vajpai, V.K. Tyagi* // Journal of oleo science. – 2006. – No 55. – С. 319 – 329. 12. *Мельник А.П.* До питання одержання моно-, діацилгліцеринів амідуванням соняшникової олії аміноетилетаноламіном / *А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев, А.С. Кириченко* // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта здоров'я: XIX міжнар. наук.-практ. конф., 01–03 червня 2011 р. : матеріали конф. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – Ч. 2. – С. 295. 13. *Мельник А.П.* Одержання моноацилгліцеринів амідуванням соняшникової олії аміноетилетаноламіном / *А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, С.О. Крамарев, С.Г. Малік, В.О. Бахмач* // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 77-я наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів. – К.: НУХТ, 2011.– Ч. 1. – С. 191. 14. *Папченко В.Ю.* Дослідження одержання азотоподібних жирних кислот з відновлювальної сировини / *В.Ю. Папченко* // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Х., 2013. – № 2/6 (62) – С. 33 – 35. 15. *Крамарев С.О.* Технологія одержання поверхнево-активних діацилгліцеринів та алкілімідазолінів амідуванням ріпакової олії: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.06 / *Крамарев Сергій Олегович.* – Х., 2013. – 187 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Ivanskij V.I.* Himiya geterociklicheskih soedinenij / *Ivanskij V.I.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 560 p. 2. *Vishnevs'kij R.M.* Ciklichni ta aciklichni amini, yak potencijni ingibitori korozii metaliv / *R.M. Vishnevs'kij, B.L. Litvin, A.S. Fedoriv.* – T. 10: Fizika i himiya tverdogo tila. – 2009. – No. 2. – P. 332 – 346. 3. Pat. 6338819 USA, MPK⁷ B1. Combination of imadazolines and wetting agents as environmentally acceptable corrosion inhibitors / *Braga T.G., Martin R.L., et al.*; Baker Hughes Incorporated, Houston USA. – No. 09/250,595; stat. 16.02.99; publish. 15.01.2002. – 7 p. 4. Pat. 5393464 USA, MPK⁷ B1. Biodegradable corrosion inhibitors of low toxicity / *Martin R.L., Jo Ann McMahon, Bernardus A.*; Oude Alink. – No. 146,900; stat. 2.10.93; publish. 28.02.1995. 5. Pat. 5322640 USA, MPK⁷ H 04. Water soluble corrosion inhibitors / *Byrne N.E., Johnson J.D.*; Nalco Chemical Company. – No. 706598; stat. 1.06.93; publish. 21.06.1994. 6. *Dihtenko K.M.* Tekhnologiya otrimannya monoacilgliceriniv amiduvannyam ripakovoï oliï: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.18.06 / *Dihtenko Kostyantyn Mikolajovich.* – Kharkiv, 2008. – 184 p. 7. *Mel'nik A.P.* Poluchenie mono-, diacilglicerinov amidirovaniem podsolnechnogo masla aminoetilehtanolaminom / *A.P. Mel'nik, T.V. Matveeva, S.O. Kramarev, S.G. Malik* // Maslozhirivaya industriya – 2011: XII Mezhdunar. konf., 26–27 okt. 2011 g. : tezis dokl. – Sankt-Peterburg, 2011. – P. 166. 8. *Fajngol'd S.I.* Himiya anionnyh i amfolitnih azotsoderzhashchih poverhnostno-aktivnyh veshchestv / *Fajngol'd S.I., Kuusk A.EH., Kijk H.EH.* – Tallin: Valgus, 1984. – 290 p. 9. Wu Y. Thermal Reactions of fatty acids with diethylenetriamine / *Y. Wu, P.R. Herrington* // JAOCs. – 1997. – Vol. 74, No. 1. – P. 61 – 64. 10. *Tyagi R.* Imidazoline and its derivatives: an overview / *R. Tyagi, V.K. Tyagi, S.K. Pandey* // Journal of oleo science. – 2007. – No. 56. – P. 211 – 222. 11. *Bajpai D.* Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application / *D. Bajpai, V.K. Tyagi* // Journal of oleo science. – 2006. – No. 55. – P. 319 – 329. 12. *Mel'nik A.P.* Do pitannya oderzhannya mono-, diacilgliceriniv amiduvannyam sonyashnikovoi oliï aminoetilehtanolaminom / *A.P. Mel'nik, T.V. Matveeva, S.O. Kramarev, A.S. Kirichenko* // Informacijni tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, osvita zdorov'ya: XII mizhnar. nauk.-prakt. konf., 01–03 chervnya 2011 r. : materiali konf. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2011. – CH. 2. – P. 295. 13. *Mel'nik A.P.* Oderzhannya monoacilgliceriniv amiduvannyam sonyashnikovoi oliï aminoetilehtanolaminom / *A.P. Mel'nik, T.V. Matveeva, S.O. Kramarev, S.G. Malik, V.O. Bahmach* // “Naukovi zdobutki molodi – virishennyu problem harchuvannya lyudstva u HKHI stolitti”: 77-ya naukova konferenciya molodih vchenih, aspirantiv i studentiv. – Kyev: NUHT, 2011.– CH. 1. – P. 191. 14. *Papchenko V.YU.* Doslidzhennya oderzhannya azotopohidnih zhirnih kislot z vidnovlyuval'noi sirovini / *V.YU. Papchenko* // Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tekhnologij. – Khar'kov, 2013. – № 2/6 (62) – P. 33 – 35. 15. *Kramarev S.O.* Tekhnologiya oderzhannya poverhnevo-aktivnyh diacilgliceriniv ta alkilimidazoliniv amiduvannyam ripakovoï oliï: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.18.06 / *Kramarev Sergij Olegovich.* – Kharkiv, 2013. – 187 p.

Поступила (received) 27.01.15