

Синтезирование нефтесобирающего аминоэфира из триглицеридов соевого масла и метилдиэтаноламина

З.Г. Асадов, д.х.н., **Н.В. Саламова**, д.ф.х.н.,
Т.А. Поладова, д.ф.х.н.,
С.Ф. Ахмедбекова, д.ф.х.н.
Институт нефтехимических процессов

e-mail: e_nargiz@mail.ru

Ключевые слова: триглицериды соевого масла, метилдиэтаноламин, аминоэфир, поверхностная активность, нефтесобирание.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-3-39-43

Soya yağı triqliseridləri və metildietanolamin əsasında neft-yığıcı aminoefirin sintezi

Z.H. Əsədov, k.e.d., N.V. Salamova, k.ü.f.d., T.Ə. Poladova, k.ü.f.d.,
S.F. Əhmədbəyova, k.ü.f.d.
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: soya yağı triqliseridləri, metildietanolamin, aminoefir, səthi aktivlik, neft-yığıma.

Soya yağı triqliseridlərinin metildietanolamin ilə qarşılıqlı təsirindən soya yağı turşuları qarışığının aminoefiri alınmışdır. Alınan aminoefirin quruluş və tərkibi İQ-spektroskopiya metodu vasitəsilə identifikasiya edilmişdir. Tenzometrik ölçmələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş məhsul su-hava sərhədində yüksək səthi aktivliyə malikdir. Onun kolloid-kimyəvi parametrləri hesablanmışdır. Konduktometrik üsulla aminoefirin müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyi müəyyən edilmişdir. Laboratoriya sınaqları göstərir ki, reagent və onun 5 %-li sulu məhlulu müxtəlif minerallaşma dərəcəli sularda yüksək neft-yığıma qabiliyyətinə malikdir.

Synthesis of olephilic aminoester from the triglyceride of soybean oil and methyldeethanolamine

Z.G. Asadov, Dr. in Ch. Sc., N.V. Salamova, Ph. Dr. in Ch. Sc.,
T.A. Poladova, Ph. Dr. in Ch. Sc., S.F. Ahmedbekova, Ph. Dr. in Ch. Sc.,
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: soybean oil triglycerides, methyldeethanolamine, aminoester, surface activity, oil-collecting.

The aminoester of the mixture of soybean oil's fatty acids has been obtained through the interaction of methyldeethanolamine with triglycerides. The composition and structure of obtained aminoester have been identified via the IR-spectroscopy. High surface activity of aminoester on the water-air boundary has been revealed with the strain measuring and its colloid-chemical parameters calculated as well. The electrical conductivity of aminoester in various concentrations of agent's water solutions has been studied via conductometric method. The laboratory researches justified that the aminoester and its 5 % water solutions have high oil-collecting property in the waters of different mineralization degree.

Для ликвидации нефтяных разливов на море применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), а именно, реагенты, собирающие или диспергирующие нефтяную пленку на поверхности воды [1, 2]. Нефтесобирающие и нефтесодиспергирующие реагенты, используемые для удаления тонких нефтяных пленок с водной поверхности, наряду с эффективностью, должны быть экологически безвредными. Сырьем для получения ПАВ являются растительные масла [3–7]. Подходящим сырьем для их получения можно считать и триглицериды соевого масла.

Аминоэфиры, ранее полученные на основе триглицеридов растительных масел и триэтаноламина, обычно проявляют диспергирующие свойства [8]. Аминоэфиры, синтезируемые с использованием метилдиэтаноламина (МДЭА) являются нефтесобирателями, что дает возможность утилизировать собранную нефть.

Статья посвящена синтезу аминоэфира жирных кислот соевого масла (АЖКСМ), определению коллоидно-химических параметров синтезированного реагента, а также изучению его нефтесобирающей способности.

Экспериментальная часть

МДЭА использован в виде реактивного продукта марки "ч" Олайнского завода химреактивов (Латвия). Соевое масло было использовано в виде товарного продукта, соответствующего ГОСТ Р 53510–2009 (производитель филиал "Лабинский МЭЗ" ООО "МЭЗ Юг Руси").

Спектры ИК снимались на спектрометре

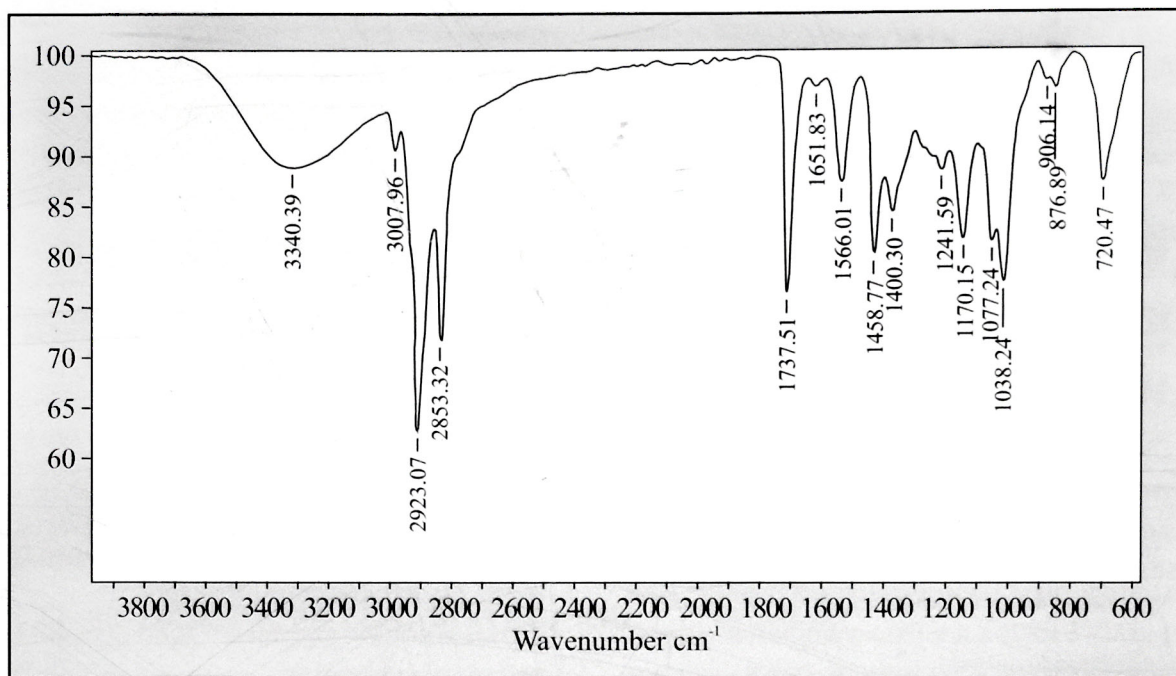


Рис. 1. ИК-спектр АЖКСМ

BIO-RAD FTS 3000 MX (Германия) в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} .

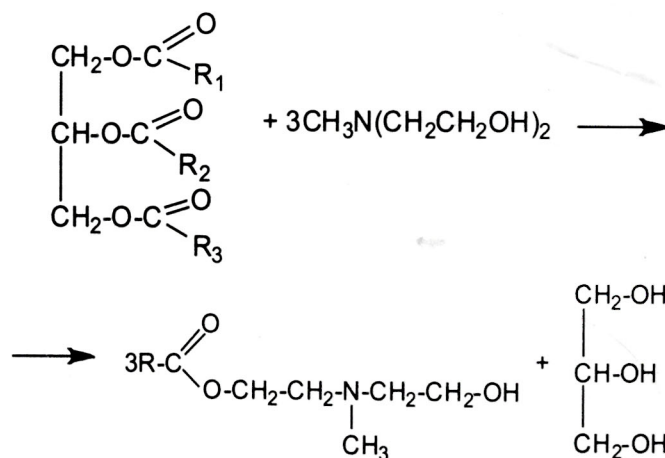
Удельная электропроводность χ водных растворов аминоэфира измерялась электрокондуктометром "Анион-402" (Россия).

Поверхностное натяжение определялось на границе воздух–вода с помощью тензометра "KSV Sigma 702" (Финляндия) с применением кольца Дью Нуи [9].

Исследование нефтесобирающей способности синтезированного аминоэфира проводилось в лабораторных условиях. Нефть (месторождение Рамана) в виде тонкой пленки (толщина 0.17 мм) разливается на поверхности трех типов вод – дистиллированной, пресной и морской. Об эффективности аминоэфира судили по изменению размеров нефтяного пятна на поверхности воды под действием указанного вещества, которое использовали в неразбавленном состоянии и в виде 5 %-ного водного раствора. Нефтесобирающую активность оценивали кратностью собирания (K – отношение исходной площади поверхности нефтяной пленки к площади поверхности нефтяного пятна, образовавшегося под действием аминоэфира) и временем удерживания собранной нефти τ .

Результаты и их обсуждение

Образование ПАВ аминоэфира происходит в результате взаимодействия МДЭА с триглицеридами соевого масла. Реакция проводилась при мольном соотношении реагентов 1:3 и температуре 130 °С в течение 20 ч. Схема реакции описывается следующим образом:



где R_1, R_2, R_3 – углеводородные группы.

Синтезированный аминоэфир АЖКСМ является вязким веществом темно-коричневого цвета

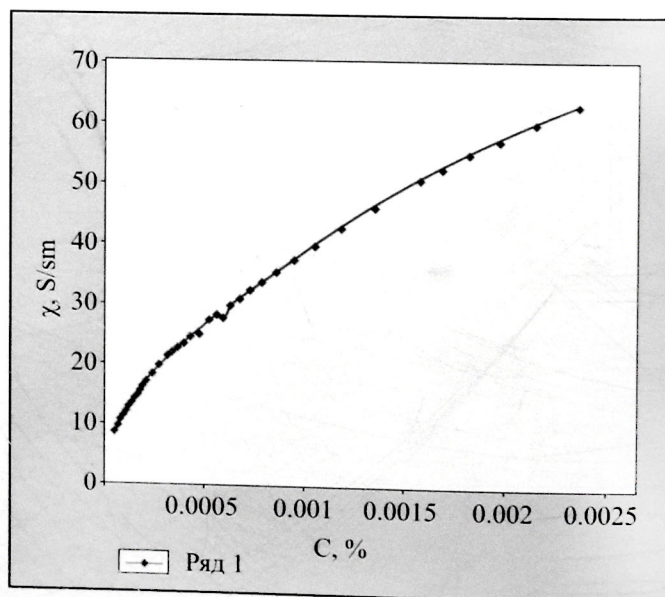
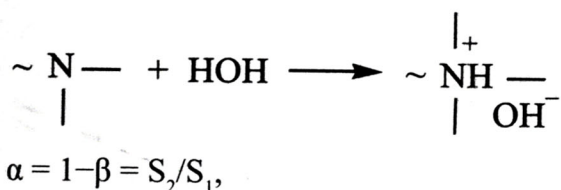


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности водного раствора АЖКСМ от концентрации раствора

та, хорошо растворяющимся в этиловом спирте, этилацетате и ацетоне, частично – в воде.

На рис. 1 приведен ИК-спектр АЖКСМ. В спектре видны полоса валентных колебаний О-Н групп при 3340.39 см⁻¹, полоса валентных колебаний СН=СН при 3007.96 см⁻¹, полосы валентных колебаний С-Н связи в группах СН₃, СН₂ и СН при 2923.07–2853.32 см⁻¹, полоса валентных колебаний сложноэфирной группы О-С=О при 1737.51 см⁻¹, полоса валентных колебаний двойной связи при 1651.83 см⁻¹, полосы деформационных колебаний С-Н в группах СН₃, СН₂ и СН в области 1458.77 и 1400.30 см⁻¹, полоса валентных колебаний С-Н при 1241.59 см⁻¹ и 1170.15 см⁻¹, полосы валентных колебаний С-О в группе С-ОН при 1077.24 и 1038.24 см⁻¹, полосы деформационных колебаний С=С в области 906.14 и 876.89 см⁻¹, полоса маятниковых колебаний (-СН₂-)_x цепи в области 720.47 см⁻¹. Вышеперечисленное доказывает образование аминоэфира.

Кондуктометрическим методом исследована удельная электропроводность аминоэфира при различных концентрациях водных растворов реагента при температуре 25 °С (рис.2). Как видно, с ростом концентрации аминоэфира значение χ увеличивается. Этот факт можно объяснить тем, что АЖКСМ имеет в своем составе фрагмент третичного амина, который в водной среде гидратируется, образуя аммониевый катион и гидроксид-анион:



где α – степень диссоциации ПАВ-аминоэфира; β – степень связывания противоиона.

Тензометрическим методом исследованы поверхностно-активные свойства аминоэфира при температуре 25 °С. Значения межфазного натяжения γ , измеренные на границе воздух-вода в присутствии различных количеств аминоэфира свидетельствуют о его высокой поверхностной активности. Межфазное натяжение на границе воздух-вода в отсутствие ПАВ равно 72.0 мН·м⁻¹. Была построена изотерма поверхностного натяжения АЖКСМ (рис.3).

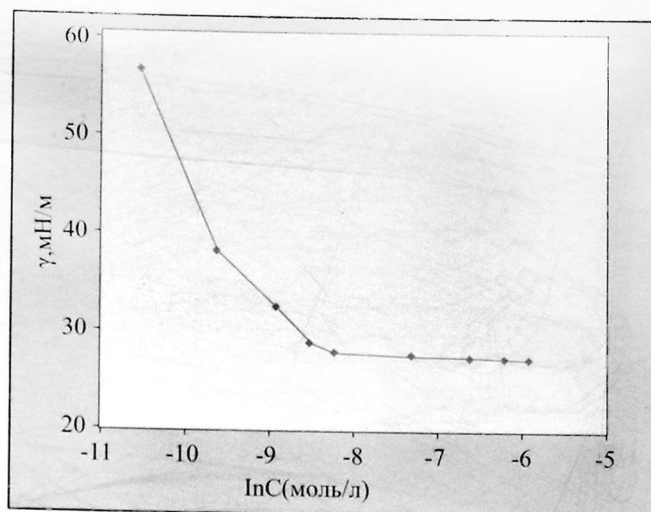


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения АЖКСМ (25 °С)

Резкое снижение поверхностного натяжения с изменением концентрации от 0.001 до 0.01 % и в определенный момент его стабилизация связаны с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Стабилизация значения поверхностного натяжения для аминоэфира происходит при значении 28.1 мН·м⁻¹. Значение ККМ (2.62 × 10⁻⁴ моль·дм⁻³) определяли по изменению наклона на графике γ -lnC. Коллоидно-химические показатели поверхностной активности аминоэфира представлены в табл.1.

Адсорбцию Γ , рассчитывали по уравнению [10]:

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) T,$$

где $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) T$ – участок наклона зависимости

γ от ln C при постоянной абсолютной температуре T; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); n – число ионов, образующихся при диссоциации ПАВ-аминоэфира. В данном случае n=2, что следует из структуры аммониевой соли, образующейся после гидратации аминного фрагмента.

Зная максимальную адсорбцию $\Gamma_{\text{макс}}$, можно рассчитать минимальную площадь, приходящуюся на молекулу ПАВ, по формуле [10]:

$$A_{\text{мин}} = 10^{16} / N_A \Gamma_{\text{макс}}$$

где N_A – число Авогадро (6.023 · 10²³).

Таблица 1

β	ККМ × 10 ⁻⁴ , моль·дм ⁻³	$\Gamma_{\text{макс}}$ × 10 ⁻¹⁰ , моль·см ⁻²	$A_{\text{мин}}$ × 10 ⁻² , нм ²	$\gamma_{\text{ККМ}}$, мН·м ⁻¹	$\pi_{\text{ККМ}}$, мН·м ⁻¹	pC_{20}	$\Delta G_{\text{мин}}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{\text{эл}}$, кДж·моль ⁻¹
0.42	2.62	1.72	96.8	28.1	43.9	4.45	-40.22	-57.27

Состояние применяемого реагента	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
	τ, ч.	К	τ, ч.	К	τ, ч.	К
Неразбавленный продукт	0	20.3	0	20.3	0	20.3
	0.25	30.4	0.25	24.3	0.25–191.0	24.3
	0.83–5.0	40.5	0.83–5.0	30.4	-	-
	23.0–191.0	30.4	23.0–30.0	24.3	-	-
	-	-	47.0–191.0	17.4	-	-
5%-ный водный раствор	0	24.3	0–0.25	30.4	0–191.0	30.4
	0.25	30.4	0.83–191.0	40.5	-	-
	0.83–23.0	40.5	-	-	-	-
	47.0–191.0	10.1	-	-	-	-

Эффективность снижения поверхностного натяжения π определяется по формуле [10]

$$\pi_{\text{ККМ}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{ККМ}}$$

где γ_0 – поверхностное натяжение на границе воздух–вода без ПАВ; $\gamma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение на границе водный раствор ПАВ воздух при ККМ (определяется при температуре 298 К). В табл. 1 приведены рассчитанные значения $\Gamma_{\text{макс}}$, $A_{\text{мин}}$ и $\gamma_{\text{ККМ}}$.

Показатель экономичности $pC_{20} = -\log_{10} C_{(-\Delta\gamma=20)}$ [10] позволяет оценить эффективность адсорбции ПАВ на границе воздух–вода (C_{20} – концентрация, обеспечивающая снижение γ на 20 мН/м). Чем больше значение pC_{20} , тем эффективнее адсорбируется вещество на поверхности и снижается поверхностное натяжение.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения свободной энергии мицеллообразования $\Delta G_{\text{миц}}$ и адсорбции $\Delta G_{\text{ад}}$ для исследуемого ПАВ. Значение $\Delta G_{\text{миц}}$ рассчитывают по уравнению [10]

$$\Delta G_{\text{миц}} = (2-\alpha)RT \ln \text{ККМ}.$$

Значение $\Delta G_{\text{ад}}$ было рассчитано с использованием уравнения [10]

$$\Delta G_{\text{ад}} = (2-\alpha)RT \ln \text{ККМ} - \pi_{\text{ККМ}} A_{\text{ККМ}}$$

Нефтесобирающая и диспергирующая способность аминоэфира, а также его 5 %-ного водного раствора изучена на примере тонкой пленки раманинской нефти на поверхности дистиллированной, пресной и морской вод (табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что аминоэфир как в неразбавленном виде, так и в виде 5 %-ного водного раствора оказывает нефтесобирающее действие в водной среде. Максимальное значение коэффициента собирания $K = 40.5$ в пресной воде в случае 5 %-ного водного раствора, а также в дистиллированной воде. При использовании АЖКСМ в пресной воде и его 5 %-ного водного раствора в морской воде выявляется значение $K_{\text{макс}} = 30.4$. Таким образом, указанный аминоэфир в водной среде имеет высокую эффективность в качестве нефтесобирающего вещества.

Список литературы

1. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Рахимов Р.А., Асадова А.З., Амирова И.В. Новые нефтесобирающие и диспергирующие реагенты для очистки водной поверхности от тонких нефтяных пленок на основе этаноламинов, ортофосфорной кислоты и касторового масла // Известия Национальной академии наук Грузии, сер. химическая, Тбилиси, 2013, №1–2, с. 29–39.
2. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. Synthesis of animal fats ethylolamides, ethylolamide phosphates and their petroleum-collecting and dispersing properties // Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89, pp. 505–511.
3. Асадов З.Г., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А., Зарбалиева И.А. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства оксипропиловых эфиров фракции кислот рыбьего жира и их фосфатов // Естественные и технические науки, 2009, № 3 (41), с. 64–68.
4. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Саламова Н.В., Эюбова С.К., Ахмедова Г.А., Мамедова Х.А. Исследование влияния толщины нефтяной пленки и ударной дозы оксипропилата кислотной фракции говяжьего жира на его нефтесобирающие и диспергирующие свойства // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2011, № 3, с. 61–63.

5. *Asadov Z.G.* Новые нефтесобирающие и нефтедиспергирующие поверхностно-активные вещества на основе экологически чистых и возобновляемых видов сырья // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 2011, № 3, с. 61-63.
6. *Asadov Z.G., Salamova N.V., Ragimov R.A., Akhmedbekova S.F.* Получение и свойства aminoамидов на основе триглицеридов говяжьего жира и их фосфатных модификатов // *Вестник Воронежского государственного университета, сер. Химия. Биология. Фармация*, 2014, № 4, с. 12-17.
7. *Ragimov R.A.* Аммониевые соли кислотной фракции рапсового масла // *Химия растительного сырья*, 2015, № 2, с. 97-105.
8. *Asadov Z.G., Ragimov R.A., Salamova N.V., Akhmedova G.A., Zarbaliyeva I.A.* Новые нефтесобирающие и диспергирующие реагенты на основе этаноламинов, ортофосфорной кислоты, кукурузного и оливкового масел // *Нефтепереработка, нефтехимия, катализ* (Сб. тр. ИНХП НАНА). – Баку: Элм, 2010, с. 107-120.
9. *Baranov V.V., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M., Lavrov I.S., Malov V.A.* Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1983, 216 с.
10. *Rozen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena, 3rd edn, New York: John Wiley and Sons Inc., 2004, 444 p.

References

1. *Asadov Z.G., Salmanova N.V., Ragimov R.A., Asadova A.Z., Amirova I.V.* Novye neftesobirayushchie i dispergiruyushchie reagenty dlya ochistki vodnoi poverkhnosti ot tonkikh nefpanykh plynok na osnove etanolaminov ortofosfornoj kisloty i kastorovogo masla // *Izvestia natsionalnoi akademii nauk Gruzii, seria khimicheskaya*, Tbilisi 2013, No 1-2, s. 29-39.
2. *Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V.* Synthesis of animal fats ethylolamides, ethylolamide phosphates and their petroleum-collecting and dispersing properties // *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2012, 89; pp. 505-511.
3. *Asadov Z.G., Salmanova N.V., Akhmedova G.A., Zarbaliyeva I.A.* Poluchenie, fiziko-khimicheskie kharakteristiki, neftesobirayushhie i dispergiruyushchie svoystva oksipropilovykh efirov fraktsii kislot ryb'yego zhira i ikh fosfatov // *Yestestvennye i tekhnicheskie nauki*. 2009, No 3 (41), s. 64-68.
4. *Asadov Z.G., Aga-zade A.D., Salamova N.V., Eyubova S.K., Akhmedova G.A., Mamedova Kh.A.* Issledovanie vliyania tolshiny neftanoy plynki i udarnoi dozy oksipopilata kislotnoi fraktsii govyazh'yego zhira na yego neftesobirayushchie i dispergiruyushchie svoystva // *Azerbaidzhanskoe neftanoe khozaistvo* 2011, No 3, s. 61-63.
5. *Asadov Z.G.* Novye neftesobirayushchie i neftedispergiruyushchie poverkhnostno-aktivnye veshchestva na osnove ekologicheski chistykh i vozobnovlyаемых видов sir'ya // *Azerbaidzhanskoe neftanoe khozaistvo* 2011, No 3, s. 61-63.
6. *Asadov Z.G., Salmanova N.V., Ragimov R.A., Akhmedbekova S.F.* Poluchenie i svoystva aminoamidov na osnove triglitsеридов govyazh'yego zhira i ikh fosfatnykh modifikatov // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, seria: Khimia, Biologia, Farmatsia*, 2014, No 4, s. 12-17.
7. *Ragimov R.A.* Ammonievye soli kislotnoi fraktsii rapsovogo masla // *Khimia rastitel'nogo sir'ya*. 2015, No 2, s. 97-105.
8. *Asadov Z.G., Ragimov R.A., Salamova N.V., Akhmedova G.A., Zarbaliyeva I.A.* Novye neftesobirayushchie i dispergiruyushchie reagenty na osnove etanolaminov, ortofosfornoj kisloty, kukuruznogo i olivkovogo масел // *Neftepererabotka, neftekhimia, kataliz* (Sb. tr. INKHP NANA). – Баку: Элм, 2010, с. 107-120.
9. *Baranov V.V., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M., Lavrov I.S., Malov V.A.* Praktikum po kolloidnoi khimii. – М.: Vysshaya shkola, 1983, 216 s.
10. *Rozen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena, 3rd edn, New York: John Wiley and Sons Inc., 2004, 444 p.