

А. В. Виноградов (асп., дир.)^{1,2}, С. В. Молодкин (асп., зам.дир.)^{1,2},
И. М. Борисов (д.х.н., проф.)¹, А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: foh@rusoil.net

² Акционерное общество Научно-производственное объединение «Технолог»
453110, г. Стерлитамак, ул. Техническая, 32; e-mail: tehnolog-nauka@mail.ru

A. V. Vinogradov^{1,2}, S. V. Molodkin^{1,2}, I. M. Borisov¹, A. D. Badikova¹

STUDY OF THE REACTION OF ESTERIFICATION OF OLEIC ACID WITH TRIETHANOLAMINE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: foh@rusoil.net

² Joint-Stock Company Scientific and Production Association «Technolog»

32, Tekhnicheskaya Str., 453110, Sterlitamak, Russia; e-mail: teknol@mail.ru

Проведено моделирование в лабораторных условиях технологических особенностей синтеза эфиров триэтанолamina и олеиновой кислоты. Изучены кинетические закономерности получения целевого продукта в виде сложного эфира при варьировании способов отгонки реакционной воды и применения гетерогенного катализатора КУ-2-8. Обнаружено значительное преимущество синтеза эфиров с азеотропной осушкой реакционной массы и использованием гетерогенного кислотного катализатора. Отмечается экологическая безопасность синтезируемых продуктов и доступность исходного сырья.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии; катионные ПАВ; катализатор; кинетические закономерности; моно-, ди-, триэфиры; синтез; технология производства; экологическая безопасность.

Эфиры триэтанолamina и их производные – четвертичные аммонийные соли, относятся к катионным поверхностно-активным веществам и находят широкое применение как эмульгаторы, гидрофобизаторы, антистатики.

В целях защиты окружающей среды и здоровья человека актуальна проблема замены высокотоксичных и экологически опасных реагентов на менее опасные, часто называемые «зелеными»¹. В ряде работ предлагаются экологически безопасные ингибиторы коррозии на основе жирных кислот растительных масел и этанолaminов, а также на основе экстрактов различных растений^{2,3}.

Modeling of technological features of synthesis of triethanolamine and oleic acid esters was performed in laboratory conditions. Kinetic regularities of obtaining the target product in the form of an ester were studied with varying methods of distillation of reaction water and application of heterogeneous catalyst KU-2-8. Significant advantage of synthesis of esters with azeotropic drying of the reaction mass and application of heterogeneous acid catalyst was found. Environmental safety of synthesized products and availability of feedstock are noted.

Key words: catalyst; cationic surfactants; corrosion inhibitors; environmental safety; kinetic regularities; mono-, di-, triesters; production technology; synthesis

В данном сообщении более подробно исследованы методы синтеза и кинетика взаимодействия триэтанолamina (ТЭА) с олеиновой кислотой (ОК).

Наличие трех реакционно-способных гидроксильных групп в молекуле ТЭА позволяет использовать его для получения моно-, ди- и триэфиров. Кроме того, использование различных, в том числе дикарбоновых и поликарбоновых, кислот значительно расширяет синтетические возможности. По третичному атому азота возможны реакции алкилирования (кватернизации) галоген-алкилами или диметилсульфатом с образованием четвертичных аммонийных солей, обладаю-

Дата поступления 13.01.25

щих ценными свойствами бактерицидов, гидрофобизаторов поверхностей, антистатиков. Четвертичные аммонийные соли триэтаноламина испытаны в качестве бактерицида для подавления жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий в нефтепромысловых средах ⁴.

Реакция этерификации может быть проведена при непосредственном взаимодействии свободной карбоновой кислоты и ТЭА без катализатора или в условиях кислотного катализа, при температуре 155–165 °С, с отгонкой реакционной воды в токе азота или под вакуумом. Имеются сообщения о проведении процесса без отгонки воды – простым нагревом смеси жирных кислот с ТЭА. В этом случае реакция проходит до равновесного состояния, готовый продукт представляет собой смесь эфира с аммонийной солью карбоновых кислот ⁵. При взаимодействии моно- и диэтаноламина с жирными кислотами таллового масла были синтезированы соответствующие амиды, а этерификацией триэтаноламина эфиры жирных кислот. Выход целевых продуктов составил 86, 79 и 90% соответственно. Причем амиды синтезировали без растворителя с введением щелочного катализатора, а эфиры с азеотропной отгонкой воды – с кислотным катализатором. Полученные продукты обладают свойствами ингибиторов углекислотной коррозии ⁶. Взаимодействием рыжикового масла и метиловых эфиров жирных кислот рыжикового масла с моно-, ди- и триэтаноламином получены соответствующие амиды и эфиры. Синтезы проводили в диапазоне температур 120–130 °С при взаимодействии с моно- и диэтаноламином, и при 160–180 °С для триэтаноламина, с введением основного катализатора (едкого натра). Продукты испытаны в качестве смазывающих и депрессорных добавок в дизельное топливо. Лучшие результаты получены от эфиров триэтаноламина ⁷. Необходимо отметить, что прямое взаимодействие растительного масла с триэтаноламином предполагает реакцию переэтерификации, а не амидирования как с моно- и диэтаноламином. При эквивалентной загрузке в этом случае сложно ожидать высокого выхода из-за установления химического равновесия между эфирами глицерина и триэтаноламина. Амидирование растительных масел моно- и диэтаноламином протекает легче, чем взаимодействие свободных жирных кислот, однако необходимость вовлечения в промышленные синтезы доступного таллового масла требует изучения этой реакции. Была исследована кинетика взаимодействия стеариновой кислоты с моноэтаноламином в замкнутой системе, без удаления реакционной воды и без использования катализаторов. Равновесие в этом случае смещено в сторону образования амида, хотя возможно также образо-

вание амидоэфира. Равновесие достигается за 120–150 мин при 200 °С и за 400–480 мин при 170 °С ⁸. Для снижения сырьевой себестоимости предлагается синтез эфиров триэтаноламина с использованием отхода производства олеиновой кислоты – флотогудрона. Синтез проводили прямым взаимодействием с отгонкой воды в течение 5–6 ч при температуре 160–170 °С. Контроль окончания синтеза проводился по кислотному числу смеси. Полученный продукт применим в операциях очистки меха (отмоки) и обладает бактерицидным действием ⁹.

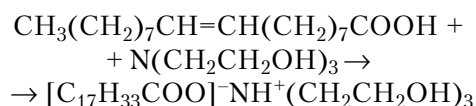
Метод азеотропной отгонки реакционной воды очень удобен и эффективен в лабораторных условиях. Он позволяет наблюдать за кинетикой процесса по скорости выделения реакционной воды. В промышленных условиях недостатком этого метода представляется необходимость работы с легковоспламеняющейся жидкостью (ЛВЖ) – азеотропообразователем при повышенной температуре, в то время как другие компоненты реакционной массы не относятся к ЛВЖ и обладают меньшей токсичностью, т. е. опасность производственной установки в целом повышается при использовании азеотропной осушки. Целью настоящей работы ставилось сравнение нескольких вариантов синтеза эфиров триэтаноламина и выбор оптимальной технологии производства.

Экспериментальная часть

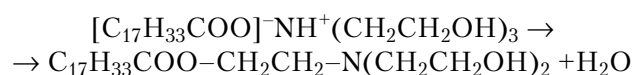
В экспериментах использовали олеиновую кислоту марки Б 115 ТУ 9145-172-4731297-94, содержащую жирные кислоты 97.4% мас., иодное число 115, кислотное число 185–200 мг КОН/г, температура застывания 8–15 °С.

Технический триэтаноламин марки А по ТУ 2423-168-00203335-2007 содержит ТЭА не менее 90% мас., диэтаноламин не более 9% мас., моноэтаноламин не более 1% мас.

Синтез целевого продукта включает следующие стадии. При смешении ТЭА с ОК образуется аминное мыло, реакция проходит при температуре 20–100 °С:



При нагреве полученной реакционной массы выше 100 °С происходит отщепление 1 моля воды и образование сложноэфирной связи:



Эксперименты проводили в круглодонной колбе на 500 мл, снабженной механической мешалкой, термометром, насадкой Дина-Старка. Загружали 282.5 г (1 моль) олеиновой кислоты и 149.2 г (1 моль) триэтанолamina для получения моноэфира. После смешения реакционную массу нагревали до температуры 147–150 °С, при этом начинается выделение реакционной воды. Для предупреждения окисления и повышения скорости отгонки воды в низ колбы через барботер подавали небольшой ток азота. Синтез проводили до прекращения выделения воды, после чего проводили анализ на кислотное число. Кислотное число в различных опытах снижается до 5–10 мг КОН/г. Синтез останавливали после стабилизации кислотного числа. Аналогично проводится синтез диэфира и триэфира при загрузке 74.6 г ТЭА или 49.7 г ТЭА соответственно.

Синтезы с азеотропной отгонкой воды проводили в реакторе без мешалки с насадкой Дина-Старка с добавлением толуола в количестве 15% от реакционной массы. При таком количестве толуола реакционная масса закипает при температуре 140 °С, далее сливом небольшого количества толуола из насадки можно легко регулировать

температуру кипения смеси на уровне 147–150 °С. Верхний предел температуры мы принимаем из условия последующего внедрения технологии на собственном предприятии, где нагрев производится насыщенным водяным паром через рубашку обогрева, рассчитанную на давление не более 0.6 МПа.

В двух опытах (№4, 5) дополнительно исследовали влияние гетерогенного катализатора – катионообменной смолы КУ-2-8 на ход процесса.

Результаты и их обсуждение

Как известно, в подобных реакциях даже при эквимольной загрузке реагентов для получения моноэфира, всегда будет образовываться некоторое количество диэфира и триэфира. Однако все эфиры можно принять в качестве целевого вещества как потенциальных ингибиторов коррозии и селективность реакции условно считать равной 100%.

Кинетика накопления воды в проведенных опытах (табл. 1) указывает на снижение скорости процесса с течением времени. Аналогично по ходу реакции снижается степень изменения выхода конечного продукта.

Таблица 1

Зависимость выхода эфиров ТЭА от времени синтеза

№ опыта	Условия опыта	Время реакции, ч	Выход эфиров ТЭА, %
Синтез с отгонкой реакционной воды в токе азота при 150 °С			
1	Синтез моноэфира ТЭА		
	Загрузка:	5	70
	ОК – 1 моль	10	85
2	Синтез диэфира ТЭА	15	92
	Загрузка:	5	53
	ОК – 1 моль	10	77
	ТЭА – 0.5 моль	15	81
		20	85
Синтезы с азеотропной отгонкой реакционной воды с толуолом при 150 °С			
3	Загрузка на синтез моноэфира ТЭА:		
	ОК – 0.5 моль	1	44
	ТЭА – 0.5 моль	2	85
4	Толуол 15% от реакционной массы	3	100
	Загрузка на синтез моноэфира с катализатором:		
	ОК – 1 моль	0.5	33
5	ТЭА – 1 моль	1	85
	Толуол 15% от реакционной массы	2	100
	Катализатор КУ-2-8 – 10%		
6	Загрузка на синтез диэфира с катализатором:		
	ОК – 1 моль	1	56
	ТЭА – 0.5 моль	2	67
	Толуол 15% от реакционной массы	3	86
	Катализатор КУ-2-8 – 10%	4	97
7	Загрузка на синтез триэфира ТЭА:	5	100
		1	72
		2	81
		3	89
		4	94
		5	96
		6	97
	Толуол – 15% от реакционной массы	10	100

Как видно из результатов экспериментов, при использовании азеотропной осушки скорость процесса при синтезе моноэфира увеличивается в 5 раз. Весь процесс может быть проведен за 3 ч с количественным выходом. Аналогичный синтез моноэфира ТЭА с применением 10% катализатора КУ-2-8 в кислотной форме походит за два часа с выходом 100%, причем синтез идет далее с выделением дополнительного количества реакционной воды. Всего выделяется 24 г воды т.е. 1.33 моля. Этот эффект ранее был описан для синтеза амида диэтаноламина¹⁰. Дополнительное количество реакционной воды может быть следствием дегидратации свободных гидроксильных групп триэтаноламина с образованием морфолинового гетероцикла. Причем в синтезах без катализатора №1 и 3 этот эффект был мало заметен – наблюдалось полное прекращение выделения реакционной воды без избытка против расчетного.

Синтез диэфира в токе азота при температуре 150 °С затруднен, выход падает несмотря на увеличение времени реакции до 20 ч (опыт №2),

поэтому триэфир этим методом не синтезировали, а перешли к более интересным опытам с азеотропной осушкой реакционной массы. Количественный выход диэфира получен за 5 ч синтеза на катализаторе КУ-2-8, а триэфир без катализатора – за 10 ч.

Как видно из табл. 1, скорость процесса при смещении равновесия химической реакции в сторону образования целевого продукта значительно увеличивается за счет эффективного отвода выделяющейся реакционной воды при азеотропной осушке реакционной массы.

Таким образом, синтез с азеотропной осушкой имеет безусловное преимущество в сравнении с обычным по скорости проведения процесса, но для промышленных условий потребует использования ЛВЖ на установке. Показана возможность синтеза при температуре не более 150 °С всех трех эфиров ТЭА с хорошим выходом с достаточной скоростью, использование катализатора КУ-2-8 позволяет дополнительно ускорить процесс в три раза.

Литература

1. Усманова Л.Р., Кузьмичева Е.О., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Разработка экологически безопасного комплексного реагента на основе природного сырья с целью интенсификации процессов нефтедобычи // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №10. – С.42-45.
2. Хамиева Г.Г., Абдуллаева М.Б., Исмаилов И.Т. и др. Ингибирование коррозии стали в слабокислой сероводородной среде анионными ПАВ, синтезированными на основе растительных масел // Баш. хим. ж. – 2024. – Т.31, №1. – С.26-30.
3. Князева Л.Г., Курьято Н.А., Дорохов А.В., Брыксина В.А. Экологически безопасные продукты для защиты от коррозии // Наука в центральной России. – 2023. – №3(63). – С.131-142.
4. Левашова В.И., Никонорова Н.И. Синтез и исследование свойств четвертичных аммонийных солей на основе этаноламинов и эпихлоргидрина // Башк. хим. ж. – 2008. – Т.15, №3. – С.26-28.
5. Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. – М.: Недра, 1983. – 167 с.
6. Баянов Р.Р., Муфтеева Н.Т., Фахреева А.В., Сергеева Н.А., Рагулин В.В., Телин А.Г., Докичев В.А. Синтез ингибиторов углекислотной коррозии на основе амидов и эфиров жирных кислот таллового масла // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №4. – С.34-39.
7. Романцова С.В., Алибаев Б.Т., Корнев А.Ю., Бусин И.В. Исследование смазывающих и низкотемпературных свойств дизельных топлив с добавлением ПАВ на основе триацилглицеринов рыжикового масла // Наука в центральной России. – 2017. – №2(26). – С.61-69.
8. Яновский В.А., Андропов М.О., Романенко С.В., Фахрисламова Р.С., Чуркин Р.А., Минаев К.М. Кинетика прямого амидирования стеариновой кислоты моноэтаноламином: экспериментальные исследова-

References

1. Usmanova L.R., Kuz'micheva E.O., Prochukhan K.Yu., Prochukhan Yu.A. *Razrabotka ekologicheski bezopasnogo kompleksnogo reagenta na osnove prirodnogo syr'ya s tsel'yu intensivatsii protsessov nefte dobychi* [Development of an environmentally friendly complex reagent based on natural raw materials for the purpose of intensifying oil production processes]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in the oil and gas complex], 2014, no.10, pp.42-45.
2. Khamieva G.G., Abdullaeva M.B., Ismailov I.T. et al. *Ingibirovanie korrozii stali v slabokisloy serovodorodnoy srede anionnymi PAV, sintezirovannymi na osnove rastitel'nykh masel* [Inhibition of steel corrosion in a weakly acidic hydrogen sulfide environment by anionic surfactants synthesized on the basis of vegetable oils]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2024, vol.31, no.1, pp.26-30.
3. Knyazeva L.G., Kur'yato N.A., Dorokhov A.V., Bryksina V.A. *Ekologicheski bezopasnye produkty dlya zashchity ot korrozii* [Environmentally friendly products for corrosion protection]. *Nauka v tsentral'noy Rossii* [Science in Central Russia], 2023, no.3(63), pp.131-142.
4. Levashova V.I., Nikonorova N.I. *Sintez i issledovanie svoystv chetvertichnykh ammoniynykh soley na osnove etanolaminov i epikhlorgidrina* [Synthesis and study of the properties of quaternary ammonium salts based on ethanolamines and epichlorohydrin]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.3, pp.26-28.
5. Tokunov V.I., Kheyfets I.B. *Gidrofobno-emul'sionnye burovye rastvory* [Hydrophobic emulsion drilling fluids.] Moscow, Nedra Publ., 1983, 167 p.
6. Bayanov R.R., Muftteeva N.T., Fakhreeva A.V., Sergeeva N.A., Ragulin V.V., Telin A.G., Dokichev

- дования // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25, №9. – С.18-23.
9. Лутфуллина Г.Г., Хайдарова Л.М., Острвская А.В., Лутфуллин Р.И., Ившин Я.В. О влиянии синтезированного аминоксодержащего ПАВ на процесс отмоки мехового сырья // Вестник казанского технологического университета. – 2009. – №4. – С.210-214.
 10. Яновский В.А., Чуркин Р.А., Андропов М.О., Косова Н.И. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – №370. – С.194-199.
 7. Romantsova S.V., Alibaev B.T., Kornev A.Yu., Busin I.V. *Issledovanie smazyvayushchikh i nizkotemperaturnykh svoystv dizel'nykh topliv s dobavleniem PAV na osnove triatsilglitserinov ryzhikovogo masla* [Study of the lubricating and low-temperature properties of diesel fuels with the addition of surfactants based on triacylglycerols of camelina oil]. *Nauka v tsentral'noy Rossii* [Science in Central Russia], 2017, no.2(26), pp.61-69.
 8. Yanovskiy V.A., Andropov M.O., Romanenko S.V., Fakhriislamova R.S., Churkin R.A., Minaev K.M. *Kinetika pryamogo amidirovaniya stearinoy kisloty monoetanolinom: eksperimental'nye issledovaniya* [Kinetics of direct amidation of stearic acid with monoethanolamine: experimental studies]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2022, vol.25, no.9, pp.18-23.
 9. Lutfullina G.G., Khaydarova L.M., Ostrvskaya A.V., Lutfullin R.I., Ivshin Ya.V. *O vliyaniy sintetirovannogo aminosoderzhashchego PAV na protsess otmoki mekhovogo syr'ya* [The influence of a synthesized amine-containing surfactant on the soaking process of fur raw materials]. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2009, no.4, pp.210-214.
 10. Yanovskiy V.A., Churkin R.A., Andropov M.O., Kosova N.I. *Sintez i issledovanie svoystv emul'gatorov obratnykh emul'siy na osnove proizvodnykh kislot distillyata tallovogo masla i etanolaminov* [Synthesis and study of properties of reverse emulsion emulsifiers based on derivatives of tall oil distillate acids and ethanolamines]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Tomsk State University], 2013, no.370, pp.194-199.