

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202092201 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.10.26

(51) Int. Cl. *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.07.17

(54) МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОЛИМЕТИЛАМИНОВОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) а 2018 00412
(32) 2018.06.12
(33) RO
(86) PCT/RO2018/000014
(87) WO 2019/240605 2019.12.19

(71)(72) Заявитель и изобретатель:
СТАТНЫЙ ИГОРЬ (RO)
(74) Представитель:
Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.
(RU)

(57) Данное изобретение относится к подготовке и разработке способа получения полиметиламинового поверхностно-активного вещества. Способ состоит в получении из смеси метанола и этаноламина, в молярном соотношении в пределах от 1.0-0.6 до 3.0-0.4 при температуре 45-50°C, неопасного вещества, не обладающего токсическим воздействием на здоровье человека и одновременно с этим прошедшего высококачественную очистку, имеющего устойчивость к высоким и сверхнизким температурам и обладающего свойствами поверхностно-активного вещества (ПАВ). При использовании в качестве присадки к топливу вещество уменьшает вредные выбросы выхлопных газов в атмосферу, повышает октановое число в бензине, предотвращает образование кристаллов льда в дизельном топливе.

A1

202092201

202092201

A1

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОЛИМЕТИЛАМИНОВОЕ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО
И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к экологически биоразлагаемому продукту и способу получения данного полиметиламинового поверхностно-активного вещества. Оно может быть использовано в химической промышленности в качестве поверхностно-активного вещества для производства химических детергентов (для поддержания в чистоте поверхностей из стекла и автомобильных зеркал, пластмасс, кожи и текстильных изделий), поверхностно-активных веществ, смачивающих веществ, эмульгаторов, пенообразующих веществ, диспергирующих агентов в составе технических жидкостей специального назначения и вспомогательных средств для обработки автомобилей (корпусов, двигателей, колес и колпаков колес), а также для изготовления красок и лаков или присадок к топливам, используемых в автомобильной промышленности. Анализ литературных источников показывает, что в качестве стабилизаторов бензин-спиртовых смесей предлагается использовать: алифатические спирты C_3 – C_{12} нормального и разветвленного строения, алкилацетаты, простые эфиры и соединения и их металлоорганические производные, кетоны, амины, аминокислотные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также гликоли и их эфиры, альдегиды, кетали, ацетали, алкилкарбонаты, карбоновые кислоты и смеси указанных соединений. Добавление перечисленных соединений препятствует расслоению спиртосодержащего бензина в интервале температур от -40 до $+40$ °C, увеличивает антидетонационные свойства (октановое число), а также снижает уровень вредных компонентов в выхлопных газах, осаждения смол в системе питания двигателей, продлевает срок службы катализаторов очистки выхлопных газов.

Известно, что улучшение экологических показателей в значительной степени связано с переходом к использованию топлив с улучшенными экологическими свойствами, в частности, спиртосодержащих топлив. Положительные свойства спиртосодержащих топлив очевидны при использовании в чистом виде. Благодаря высокой степени сжатия и процессу расслоения заряда при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС) достигается высокий КПД работы двигателя и низкое содержание CO_2 в вырабатываемых газах. Однако для этого должен быть разработан новый двигатель, работающий исключительно на основе спирта. Если в бензин

добавляется более 10 % спирта, недостатки ДВС становятся незначительными. Известно, что если в топливной смеси содержание спиртов, имеющих молекулы малого размера (метанол и этанол), составляет менее 10 %, необходимость в модернизации двигателей отпадает, и в то же время отсутствуют какие-либо затруднения при эксплуатации автомобилей. В связи с этим в последнее время максимальное внимание уделяется разработке присадок на основе таких спиртов. Тем не менее, опыт использования в бензине спиртов, имеющих молекулы малого размера, выделил ряд проблем. Среди них следующие: фазовая нестабильность бензиново-спиртовых топлив (известно, что спирты C_1-C_3 смешивают с водой в соответствующих пропорциях, и наличие воды в спиртосодержащем бензине является причиной разделения фаз), коррозионная активность в отношении металлических материалов двигателя и т. п.

Таким образом, введение метанола или этанола в бензин в соответствии со стандартом EN 228-2000 требует обязательного включения в его состав стабилизирующих присадок, позволяющих гомогенизировать бензиново-водно-спиртовую систему, и антикоррозионных присадок. Патент UA 73613 U обнаруживает формулу полиметилата этаноламина

$\{[NRR_1-(CH_2-CH_2-OH_2)_k]^+(CH_3O)_k^-\}_n$, где $R=R_1=H$, $k=1$ или $R=H$, $R_1=CH_2-CH_2-OH_2$, $k=2$ или $R=R_1=CH_2-CH_2-OH_2$, $k=3$ $n=200-2000$, в виде водных растворов, пригодных в качестве неионогенных детергентов (диспергирующая добавка ПМЭ).

Недостатком поясненного ранее способа является то, что метанол представляет собой токсичный растворитель, устойчивый в продукте, оказывающий токсическое воздействие на организм человека и представляющий серьезную опасность для здоровья. Метанол является высокотоксичным веществом 3-й категории токсичности, категория 3 H301- токсично при проглатывании, категория 3 H311 токсично при попадании на кожу, Высокая токсичность категория 3 H331 токсично при вдыхании.

Помимо этого, способ включает применение в качестве катализаторов химических веществ, таких как: этоксилированный нонилфенол – химическое название и торговое название НЕОНОЛ, а также первичный синтетический оксиэтилированный спирт под торговым названием СИНТАНОЛ, являющихся ПАВ межотраслевого применения в Европе.

Из заявки на патент EP0592947 известен детергент, содержащий в качестве поверхностно-активного вещества моно-, ди- или триэтиламин, а также этоксилированное неионное поверхностно-активное вещество. В соответствии с настоящим изобретением продукт содержит анионные поверхностно-активные вещества (сульфаты). Они оказывают воздействие на дыхательные пути, поскольку во время производственного процесса в окружающую среду выбрасываются токсины, такие как бензол, являющийся одним из канцерогенных веществ, а также веществ, представляющих опасность для репродуктивной системы.

Фосфаты – предназначены для повышения эффективности детергентов за счет уменьшения жесткости воды и борьбы с грязью на белье во время стирки. Их отрицательной стороной является то, что они попадают в водную среду и стимулируют рост водорослей, приводящий к снижению содержания кислорода в воде, что делает невозможной жизнь водной фауны.

Фенолы – чрезвычайно опасные вещества для людей, имеющих аллергию, могут привести к смерти. Они легко усваиваются организмом, негативно воздействуя на центральную нервную систему, сердце, кровеносные сосуды, печень и почки.

Оптические отбеливатели – данные вещества создают иллюзию белого, на самом деле повышая блеск одежды путем преобразования лучей УФ (ультрафиолетового) спектра в видимый свет (не влияя каким-либо образом на степень чистоты белья). У людей вызывают раздражение кожи при длительном воздействии солнечных лучей. Исследования показывают, что они очень токсичны для рыб и приводят к бактериальным мутациям.

Искусственные ароматизаторы – нефтехимического происхождения, не поддаются биологическому разложению. Исследования показали негативное воздействие на рыб и млекопитающих. Часто вызывают аллергию, раздражение кожи и органов зрения.

Техническая проблема поиска решения настоящего изобретения заключается в разработке способа получения полиметиламинового поверхностно-активного вещества для производства без метанолового продукта, обладающего, как следствие, низкой

летучестью, не наносящего вред окружающей среде и здоровью человека, – характеристиками, позволяющими широко применять их в так называемой «зеленой химии». Основными условиями «зеленой химии» являются:

- создание большинства исходных материалов в процессе синтеза;
- минимальное использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и т. д.);
- использование возобновляемых сырьевых материалов;
- применение способов, использующих менее токсичные вещества;
- исключение вспомогательных стадий (защита функциональных групп, введение заменителей и т. д.);
- применение каталитических систем;
- методы аналитического контроля в режиме реального времени с целью предотвращения образования вредных веществ;
- сведение к минимуму энергопотребления;
- правильный подбор состояния агрегации вещества с целью предотвращения утечки, взрывов, пожара;
- эффективное восстановление после использования, пурификация за счет предотвращения выбросов и предотвращения образования побочных продуктов.

Данная многофункциональная присадка с содержанием полиметиламина (РМТА) обладает свойствами поверхностно-активного вещества, благодаря которым уменьшается поверхностное натяжение жидкостей, что способствует дисперсии других веществ, которые обычно не растворяются в жидкости и не образуют устойчивую пену.

Она обладает свойствами анионного поверхностно-активного вещества, способствующими поддержанию гомогенности бензиново-водно-спиртовой системы. Помимо увеличения детонационной стойкости автомобильного бензина и фазовой стабильности бензиново-спиртовых топлив, продукт обладает свойствами антикоррозионных присадок.

Способ в соответствии с настоящим изобретением имеет преимущество в том, что метанол полностью расходуется и не присутствует в полученном продукте. В результате активный полиметиламиновый агент, полученный этим способом,

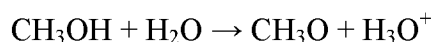
представляет собой нетоксичный продукт, лишенный токсического воздействия на организм человека. Кроме того, в качестве поверхностно-активного вещества она не образует кристаллы льда и не замерзает при очень низких температурах; она является одним из поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые сочетают устойчивость к тепловому воздействию со свойствами высокой поверхностной активности; в качестве присадки к топливу уменьшает вредный выхлоп (токсичные выбросы) выхлопных газов в атмосферу. Помимо этого, в качестве присадки к бензину она повышает его октановое число, а в качестве присадки к дизельному топливу предотвращает образование частиц льда, а также является антикоррозионным продуктом.

Предлагаемое решение состоит в способе получения полиметиламинового поверхностно-активного вещества, где на первой стадии происходит реакция метанола и моноэтаноламина при молярном соотношении в диапазоне от 1.0 : 0.6 до 3.0 : 0.4, при температуре 45 – 50 °С, при перемешивании в течение 2,5 ч, при pH 11.

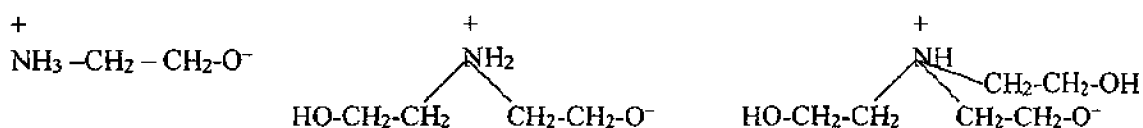
Физико-химические показатели

Наименование показателя	Стандарт
Внешний (визуальный) вид	Бледно-желтая бесцветная жидкость, однородная, прозрачная
Водородный индекс, pH	10.5 – 11.0
Плотность, г/см ³	0,96

В водных растворах метанол в качестве слабой кислоты диссоциирует с образованием метилат-иона протона водорода в соответствии со следующей схемой:



А этаноламины в водных растворах представлены следующими полярными частицами:

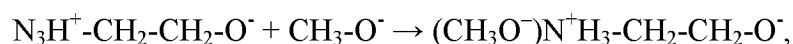


Моноэтаноламин

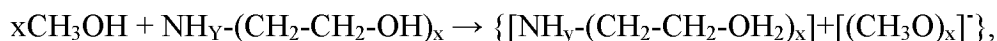
Диэтаноламин

Триэтаноламин

В результате взаимодействия нуклеофильная атака на протонированный атом азота этаноламина происходит в соответствии со следующей схемой, например, моноэтаноламин:



после чего наступает вторая стадия, при которой в течение 1,5 ч происходит реакция продукта, полученного на первой стадии, при непрерывном перемешивании при температуре 55 – 60 °С и pH-11. К отрицательному концу образовавшейся частицы прилипают водные диполи, образуя стабильную гидратную оболочку. Этоксифилованный нонилфенол (пр. Rokanol) со степенью этоксифилования 30 – в качестве неионогенного ПАВ. В этих условиях реакция связана с образованием (за счет межмолекулярных связей на стадии ограничения процесса прилипания) ассоциата со следующей структурой:



где:

$$x = 1 \dots 3,$$

$$y = 0 \dots 2,$$

$$x + y = 3.$$

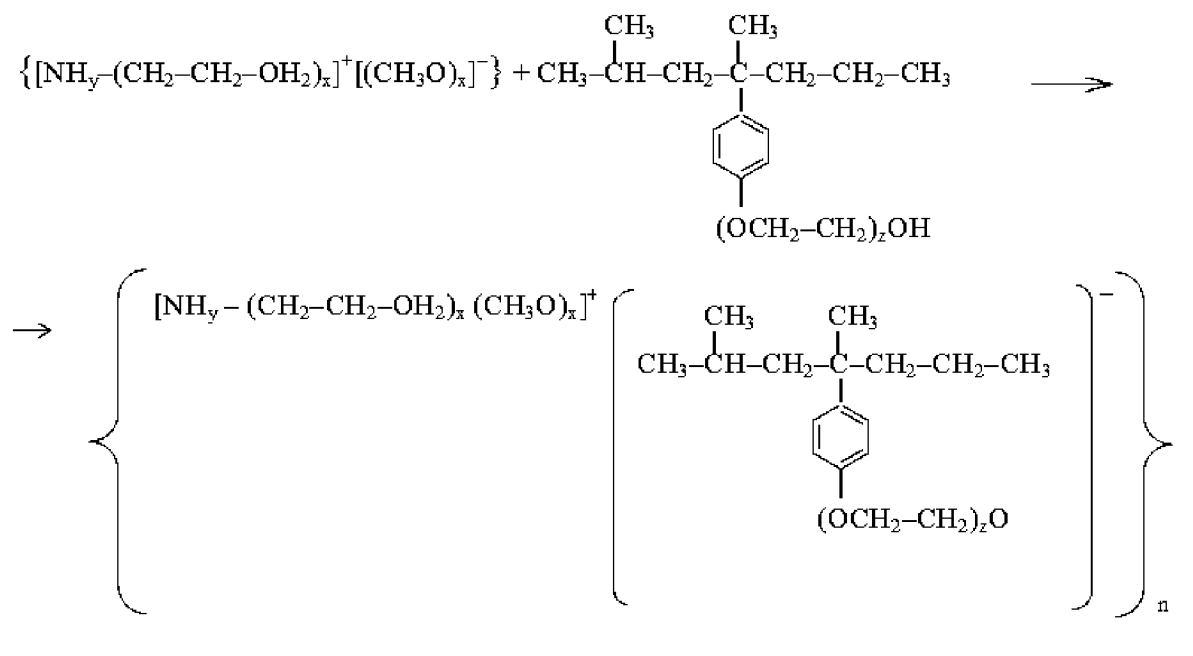
В зависимости от созданных условий могут быть достигнуты оба механизма реакции, и стадия ограничения включает нуклеофильную атаку спирта или воды на атом углерода группы NCO с перемещением атома водорода в активированный азот или кислородный комплекс.

Процесс получения метилата состоит из двух этапов:

1) - взаимодействие метанола с этаноламином в молярном соотношении 1.0 : 0.6;

2) - конденсация с использованием этоксифилованные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилен (пр. Rokanol), как герметик, с ролью

инкапсулирующего вещества. В этих условиях развитие реакции связано с формированием (за счет межмолекулярных границ на стадии продукта) прилипания продукта к ассоциату, имеющему следующую структуру:



где:

$$x = 1 \dots 3,$$

$$y = 0 \dots 2,$$

$$x + y = 3,$$

$$z = 6 \dots 9.$$

Теперь будет описан пример осуществления настоящего изобретения. На фиг. 1 представлена схема системы, соответствующая процессу получения полиметиламинового поверхностно-активного вещества. Установка состоит из реактора 1, при необходимости оснащенного смесителем для смешивания исходных материалов, в котором выполняются обе стадии процесса, устройства (2) для получения готового продукта, мерного сосуда (3) для метанола, мерного сосуда (4) для этаноламина, резервуара (5) для хранения метанола, резервуара (6) для хранения этаноламина и резервуара (7) для хранения продукта.

Стадия I. Получение метилата этаноламина

В смеситель из нержавеющей стали 1 (схема), емкостью 10 м³, оснащен рамный смеситель, внешним нагревателем / охлаждающей рубашкой, через приемное отверстие добавляется 5500 кг (5,0 м³) технического метилового спирта. Смеситель запускается, когда количество спирта достигает 1000 кг (1,0 м³), через приемное отверстие 4 добавляют 3500 кг моноэтаноламина. Одновременно с этим происходит самонагрев реакционной массы, и температура реакционной массы в реакторе поддерживается на уровне 45 – 50 °С путем откачки воды в наружную охлаждающую рубашку. Поддержание температуры до 50 °С объясняется тем, что метанол и этаноламин являются неустойчивыми органическими соединениями, при высоких температурах они могут расщепляться с выделением токсичных соединений. После перемешивания и поддержания этого состояния в течение 2,5 часов образуется метилат этаноламина, который широко используется в качестве катализатора для производства биодизельного топлива из растительных и животных масел, для повторной этерификации жиров и масел в косметической промышленности и т. д. В этом же устройстве осуществляется реакция герметизации реакционной массы.

Стадия II. Герметизация раствора метилат этаноламина и производство полиметиламина (РМТА)

В смеситель из нержавеющей стали 1 (схема), емкостью 10 м³, оснащен рамный смеситель, внешним нагревателем / охлаждающей рубашкой, через приемное отверстие добавляется 14 кг герметика этоксилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена (пр. Rokanol). Запускается смеситель. За счет откачки горячей воды в наружную охлаждающую рубашку устройства поддерживается температура 55 – 60 °С. После нахождения в таких условиях в течение 1,5 ч полученный продукт анализируется и самотеком поступает в приемник 6 устройства, а затем в резервуар 7 для хранения.

Способ в соответствии с настоящим изобретением не имеет токсичных или опасных отходов, а также отсутствуют выбросы в атмосферу, тем самым обеспечивается защита окружающей среды, как показано в Таблице I, в которой приведены значения, полученные при анализе сточных вод. В SR EN 903/2003 описан спектрометрический способ определения содержания анионогенного поверхностно-

активного вещества путем измерения массовой доли поверхностно-активного вещества, активного по отношению к метиленовому синему, в сточной воде в диапазоне от 0,1 до 5,0 мг/л. Спектрометрический способ может быть использован для воды с содержанием поверхностно-активных агентов более 5,0 мг/л путем надлежащего разбавления проб сточных вод.

Принцип способа: образование окрашенных солей в щелочной среде между метиленовым синим и анионными поверхностно-активными агентами. Экстракция этих солей в хлороформ и кислотная обработка раствора хлороформа. Удаление мешающих веществ путем экстракции комплексного соединения анионогенного поверхностно-активного вещества – метиленового синего из щелочного раствора и перемешивание экстракта с кислым раствором метиленового синего. Отделение органической фазы и спектрометрическое измерение оптической плотности с использованием длины волны максимального поглощения (650 нм). Все результаты представлены в таблице ниже:

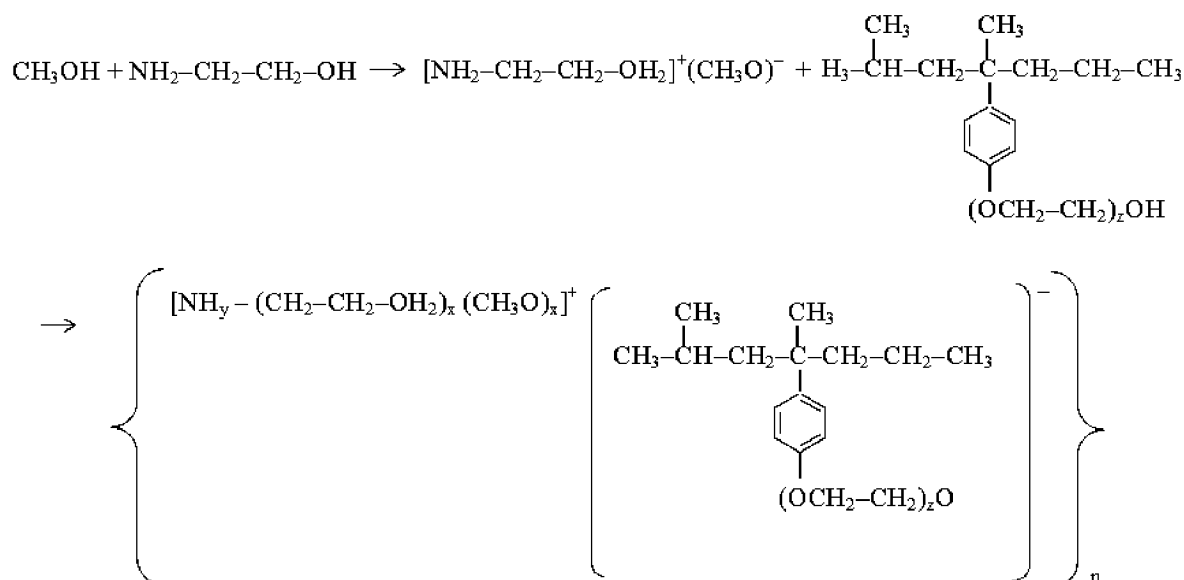
Название сточных вод и присутствующих в ней вредных веществ, устройство, нагревательная печь	Где протекают	Количество	Периодичность	Характеристика сточных вод			Примечание
		м ³ в год	м ³ за 24 часа		Состав сточных вод	Допустимое количество вредных веществ	
					Название показателя, единица измерения	Показание показателя	
Механические потери Устройство 1	На воспламенение	58	0,5	Один раз в течение 24 ч	Массовая доля, % метиловый этаноламин	00,0	
Механические потери розлив в упаковку	На воспламенение	20	0,4	один раз в течение 24 ч	Массовая доля, % Диспергатор ПМЭ	00,0	

Таблица 1. Данные, полученные в результате анализа сточных вод

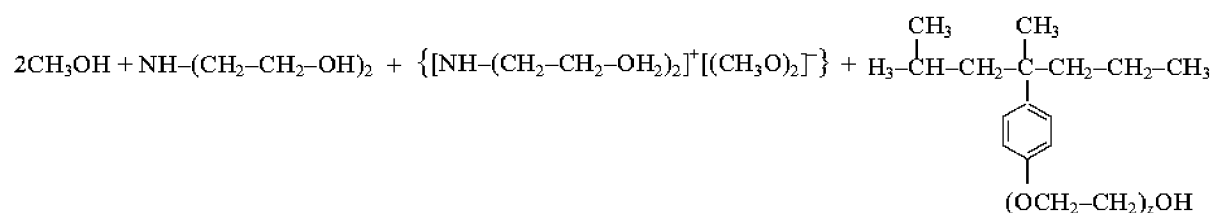
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

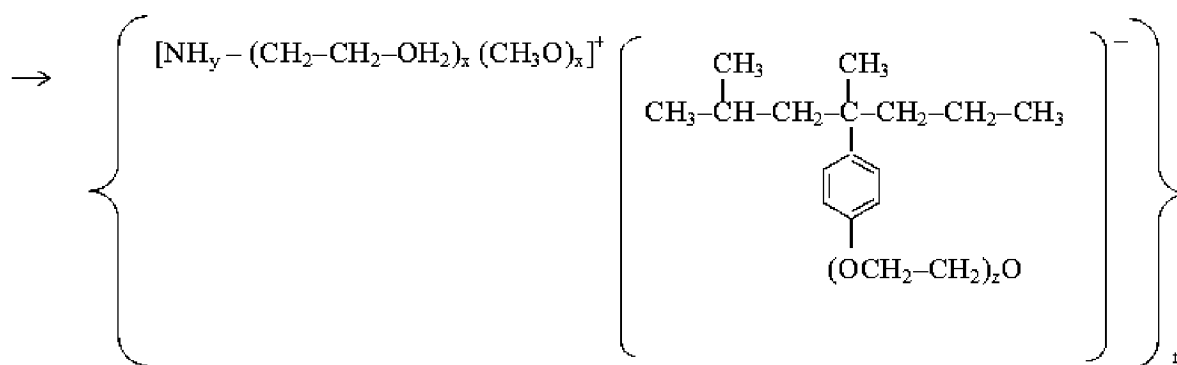
1. Многофункциональное экологичное полиметиламиновое поверхностно-активное вещество, имеющее свойства поверхностной активности (ПАВ), отличающееся тем, что:

а) взаимодействие метанола с моноэтаноламином в молярном соотношении 1,0 : 0,6 продуцирует метилат моноэтаноламина как промежуточный продукт, последующая конденсация с применением этоксилированного нонилфенола (пр. Rokanol) в качестве герметика и неионогенного поверхностно-активного вещества образует поверхностно-активный полиметиламиновый агент.

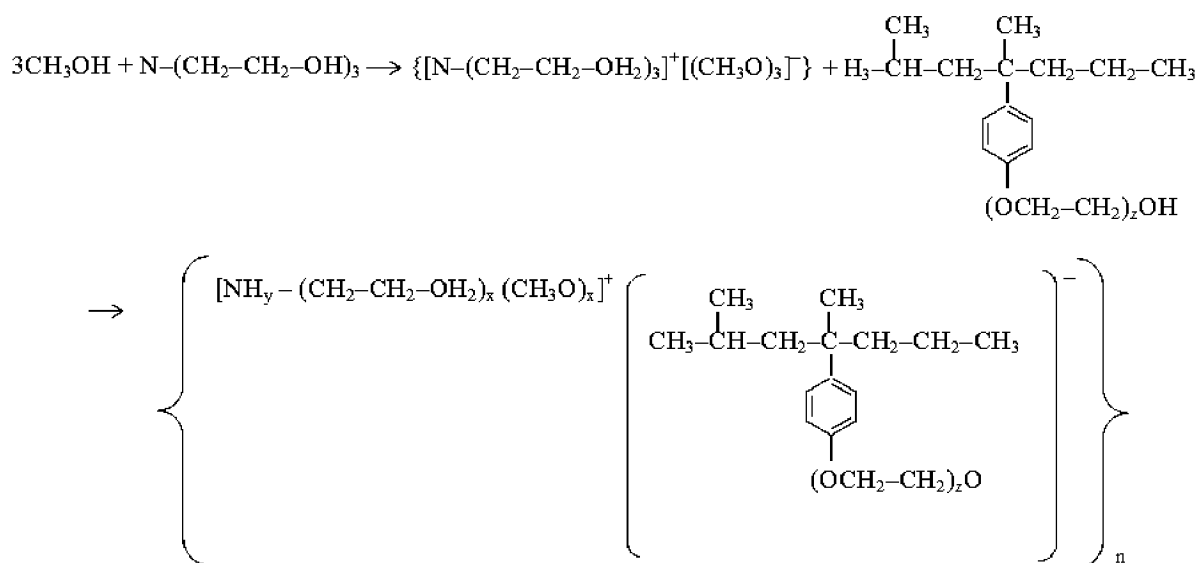


б) При взаимодействии метанола с диэтаноламином в молярном соотношении 2,0 : 0,5 образуется метилат диэтаноламина как промежуточный продукт, при последующей конденсации с применением этоксилированного нонилфенола (пр. Rokanol) в качестве герметика и неионогенного поверхностно-активного вещества образуется полиметиламиновое поверхностно-активное вещество;





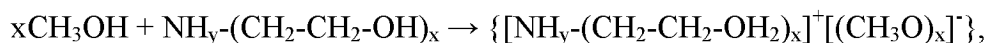
с) При взаимодействии метанола с триэтаноламином в молярном соотношении 3,0 : 0,4, образуется метилат триэтаноламина как промежуточный продукт, при последующей конденсации с применением этоксилированного нонилфенола (пр. Rokanol) в качестве герметика и неионогенного поверхностно-активного вещества образуется полиметиламиновое поверхностно-активное вещество



2. Полиметиламиновое поверхностно-активное вещество, используемое в качестве присадки к топливу, отличается снижением уровней выбросов выхлопных газов в атмосферу, повышением октанового числа в бензине, предотвращением образования кристаллов льда в дизельном топливе и имеет антикоррозионные свойства.

3. Способ получения полиметиламинового поверхностно-активного агента (поверхностно-активного вещества), отличающийся тем, что на первой стадии

происходит реакция метанола и этаноламина при молярном соотношении в диапазоне от 1,0 : 0,6 до 3,0 : 0,4, при температуре от 45 – 50 °С до 55 – 60 °С при перемешивании в течение 2,5 часов:



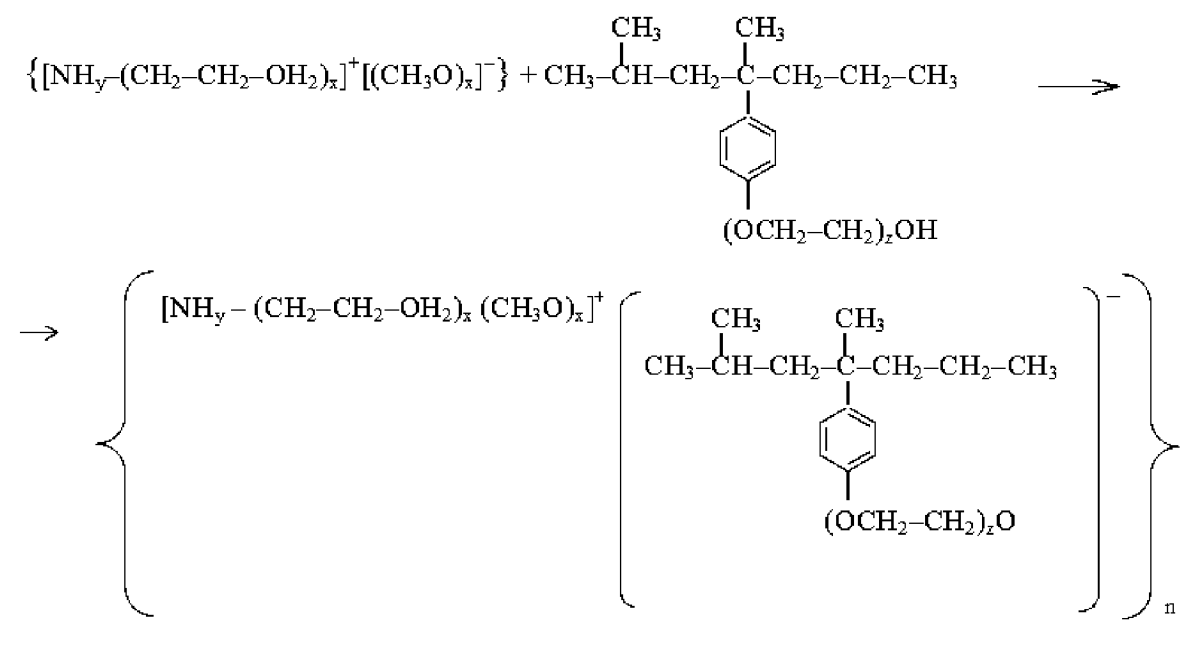
где

$x = 1 \dots 3,$

$y = 0 \dots 2,$

$$x + y = 3,$$

после чего наступает вторая стадия, при которой в течение 1,5 ч происходит реакция между продуктом, полученным на первой стадии, и этоксилированным нонилфенолом, имеющим степень этоксилирования 30, при температуре 55 – 60 °С:



где:

$$x = 1 \dots 3,$$

$y = 0 \dots 2,$

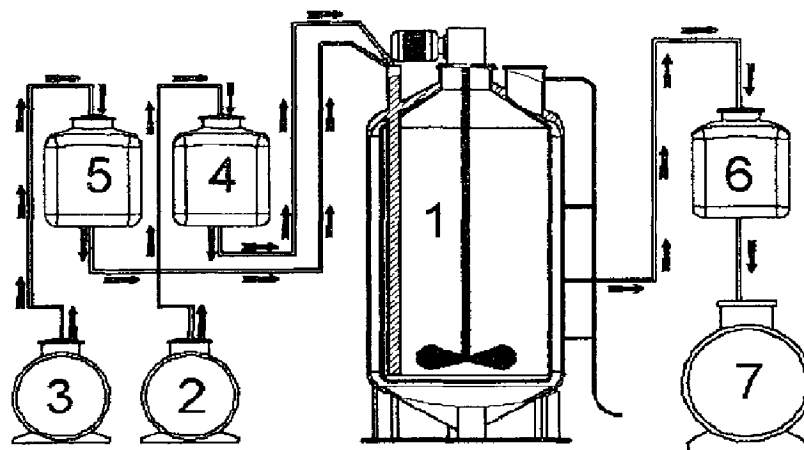
$$x + y = 3,$$

$$z = 6 \dots 9.$$

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что оптимальная температура составляет от $45 - 50^{\circ}\text{C}$ до $55 - 60^{\circ}\text{C}$.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что молярное отношение метанол: этаноламин составляет от $1,0 : 0,6$ до $3,0 : 0,4$.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОЛИМЕТИЛАМИНОВОЕ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО
И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ



Фиг. 1. Технологическая схема производства полиметиламинового
поверхностно-активного вещества