

Таблиця 4. Матеріальний баланс

Найменування компонента	М.м.	Конц., %	Маса компонентів, кг	
			техн.	100%
Загружено:				
1. Адипинова к-та: • адипинова к-та • примеси	146	99,6 0,4	43,97	43,8
2. Диетиленглицоль • ДЭГ • примеси	106	99,5 0,5	53,26	53
3. Фталевий ангидрид • фталевий ангидрид • примеси	148	99,9 0,1	103,7	103,6
4. Бутандиол	90	99,0 1,0	27,27	27
5. Триметилпропан	118			29,5
Итого				256.9
Получено:				
1. Полиэфир				234,67
2. Вода				22,23
Итого				256.90

Зная кількість загрузених і обрзованихся компонентів, якісні характеристики загрузених речовин і вимоги до готовому полієфіру, не представляє труднощі складання матеріального балансу процесу отримання полієфірів.

Для визначення расходних норм сировини необхідно до расходних норм матеріального балансу додати втрати, які приймаються виходячи з умов транспортування сировини, його зберігання, властивостей сировини, норм природної втрати і інших факторів.

Список літератури: 1. Галстян Г.А. Технологічні розрахунки в виробництві полімерних матеріалів / Г.А. Галстян. — Луганськ ВУГУ 1997.: 165с. 2. Шур А.М. Високомолекулярні сполучення / А.М. Шур. — М.: Висша школа, 1981.: — 658 с. 3. Ульрих Пот. Полієфіри і алкідні смоли/ Ульрих Пот. — М.: Пейнт-Медіа, 2009.: 232 с.

Поступила в редакцію 05.12.2011

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП», Харків

С.О. КРАМАРЕВ, асп., НТУ «ХП», Харків

ВПЛИВ КАТАЛІЗАТОРА НА РЕАКЦІЮ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛІМІДАЗОЛІНІВ З РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Проведено дослідження по визначенню впливу каталізатору на реакцію амідування ріпакової олії 2-гідроксіетилетилендіаміном. Встановлено, що додавання кислотного каталізатору до реакційних мас зумовлює збільшення концентрації алкільмідазолінів. Показано, що найбільш

ефективною концентрацією каталізатору є 5 %. Запропоновано механізм реакції отримання алкілімідазолінів.

Проведені дослідження по визначенню впливу каталізатора на реакцію амідування рапсового масла 2-гідроксиетилетилендіаміном. Установлено, що при додаванні кислотного каталізатора до реакційної маси призводить до збільшення концентрації алкілімідазолинів. Показано, що найбільш ефективною концентрацією каталізатора є 5 %. Предложено механізм реакції отримання алкілімідазолинів.

A study to determine the influence of catalyst on the reaction of amidation of rapeseed oil by 2 hydroxyethylethylenediamine. Found that adding acidic catalyst to reaction mass causes an increase in concentration of alkylimidazolines. Shown that the most effective catalyst concentration is 5%. The mechanism of imidazoline obtaining reaction has been proposed.

За реакцією амідування рослинних олій та жирів отримують різноманітні продукти, які використовуються в багатьох галузях народного господарства. Зокрема за реакціями рослинних олій чи жирів з різними амінами можна отримувати такі продукти як моно- та діетаноламід, аміноамід та діамід жирних кислот, алкілімідазоліни, моно- та діацилгліцерини тощо. [1, 2, 3]. Серед цих сполук широкорозповсюджені алкілімідазоліни. [4]

Алкілімідазоліни застосовують як інгібітори корозії, зокрема в нафтогазовій промисловості, в будівництві, в текстильній промисловості, в виробництві товарів побутової хімії, шампунях та інших галузях, де вони використовуються як поверхнево активні речовини. [4]

На сьогоднішній день алкілімідазоліни отримують з жирних кислот та поліамінів при температурах 180-260 °С, понижених тисках та тривалості реакції 12-24 год. [4]. Відомі дослідження [5], які направлені на спрощення технології отримання алкілімідазолінів за рахунок використання каталізаторів, які зменшують температуру та тривалість реакції, зокрема $AlCl_3$, PCl_3 , P_2O_5 , HCl , лужноземельні метали, тетраалкіламонійборгідриди [5]. Але всі ці каталізатори недостатньо зменшують температуру реакції, а тривалість реакції перевищує 6 годин. Крім того всі вони є шкідливими речовинами, які негативно впливають як на здоров'я людини, так і на навколишнє середовище, що зумовлює ускладнення технологічного процесу. Тому дослідження спрямовані на спрощення технології одержання алкілімідазолінів є актуальними.

Відомо [4] використання кислотних каталізаторів в реакції отримання алкілімідазолінів з жирних кислот. Вплив таких каталізаторів на перебіг реакції амідування олій чи жирів невідомо. Тому мета цього дослідження полягає у вивченні впливу кислотних каталізаторів на утворення алкілімідазолінів з ріпакової олії.

Виходячи з мети роботи, задачі дослідження полягають у визначенні впливу каталізатору на реакцію утворення азотовмісних сполук і оптимальної його концентрації для одержання алкілімідазолінів;

При проведенні досліджень використано наступні реагенти та матеріали: ріпакова олії згідно ГОСТ 8988 (середня молекулярна маса олії 894,15 г/моль, кислотне число – 1,5 мг КОН/г, вміст вологи – 0,05 %), 2-гідроксиетилетилендіамін

(виробництво AkzoNobel, Швеція, масова доля основної речовини – 99,5 %, вологи – 0,2 %, вміст вільного етилендіаміну – max 100 ppm.)

При взаємодії 2-гідроксіетилендіаміну з триацилгліцеридами ріпакової олії, як і з іншими оліями [3] при температурах до 150-160 °С утворюються моно- та діацилгліцерини та азотовмісні сполуки, зокрема аміноаміди та діаміджирних кислот.

Дослідженнями встановлено, що у присутності каталізатору КАН (каталізатор амідування) відбувається збільшення концентрації як моно амідів так і алкілімідазолінів.

Закономірності змін концентрації аміноамідів з часом при температурі 433 К свідчать про те, що в інтервалі концентрації каталізатора

0 % – 20 % мас. спостерігаються залежності з максимумом утворення аміноамідів (рис.1). Максимум їх утворення досягається менше ніж за 2000 с. після чого аміноаміди поступово зникають зі значно меншою швидкістю. Необхідно відмітити і те, що максимум утворення аміноамідів зростає з ростом концентрації каталізатора до 5 % мас. після чого їх концентрація зменшується (рис. 1).

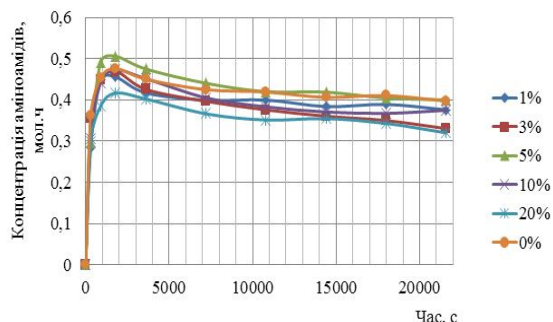
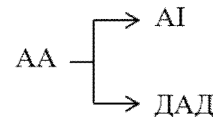


Рис. 1. Залежність концентрації аміноамідів в реакційних масах від часу реакції та кількості каталізатору

Такі закономірності можна пояснити тим, що аміноаміди (AA) є проміжними продуктами, які впродовж реакції можуть перетворюватись або в діаміди (ДАД), або в алкілімідазоліни (АІ) згідно схеми .



Для підтвердження цього припущення ефективним є метод попереднього аналізу експериментальних кривих [6]. Так при паралельному утворенні речовин відношення $C_{AI}/C_{ДАД}$ має бути позитивною величиною яка відрізняється від нуля та безкінечності, при послідовному ж утворенні – відношення C_{AI}/C_{AA} екстрапольоване до нульового значення має дорівнювати нулю. Для визначення цих співвідношень визначені поточні концентрації діамідів та алкілімідазолінів приведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Поточні концентрації діамідів та алкілімідазолінів.

Час реакції, с	Концентрація, мол.ч.		
	Діаміди	Алкілімідазоліни	Аміноаміди
0	0	0	0
300	0,010865	0,099208	0,304757
900	0,062676	0,110097	0,442458
1800	0,135433	0,115724	0,472368
3600	0,19794	0,132884	0,451693
7200	0,245818	0,146183	0,404982
10800	0,267581	0,177229	0,383291
14400	0,276565	0,199547	0,370811
18000	0,280144	0,212237	0,367278
21600	0,274651	0,230479	0,374979

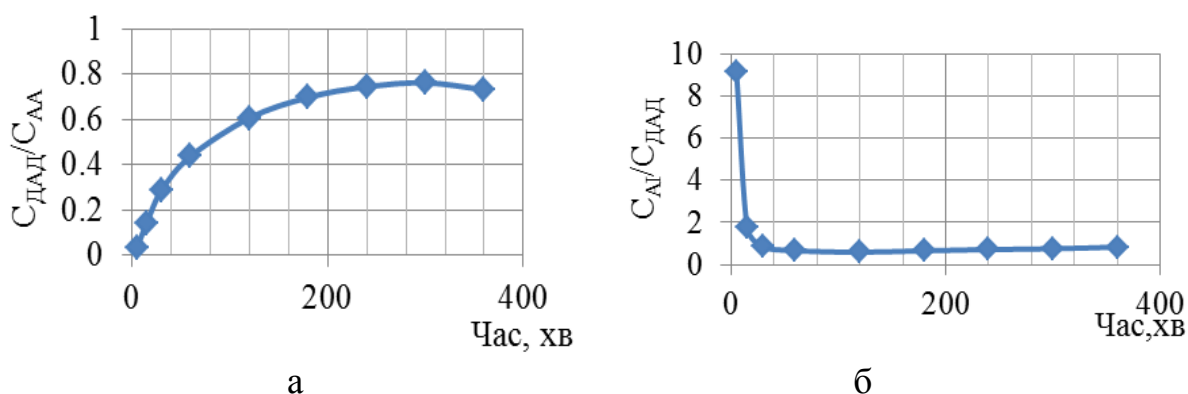


Рис. 2 Відношення $C_{\text{ДАД}}/C_{\text{АА}}$ (а) та $C_{\text{АІ}}/C_{\text{ДАД}}$ (б)

На основі поточних концентрацій ДАД і АІ знайдено залежності (рис. 2) з яких видно, що відношення $C_{\text{ДАД}}/C_{\text{АА}}$ при екстраполяції до нульової точки дорівнює нулю, що свідчить про послідовність утворення діамідів з аміноамідів. В той же час відношення $C_{\text{АІ}}/C_{\text{ДАД}}$ є числом відмінним від нуля, що свідчить про те, що діаміди та алкілімідазоліни утворюються паралельно. Виходячи з такої схеми перетворень, залежності, які описують концентрації аміноамідів повинні характеризуватися максимумом, що і підтверджується експериментальними дослідженнями.

З одержаних залежностей (рис.1) також витікає, що максимальна концентрація аміноамідів утворюється при концентрації каталізатору 5 % мас., а найменша – 20 % мас. Якщо допустити, що алкілімідазоліни утворюються, головним чином, саме з аміноамідів, то при збільшенні концентрації аміноамідів в реакційних масах повинні зростати концентрації алкілімідазолінів. А отже концентрація каталізатору 5 % мас. є оптимальною для подальшого отримання алкілімідазолінів.

Закономірності впливу каталізатору на концентрацію алкілімідазолінів в реакційних масах (рис. 3) підтверджують таке припущення. З одержаних залежностей видно (рис. 3) що концентрація алкілімідазолінів зростає як із збільшенням часу реакції, так і із збільшенням концентрації каталізатору. При чому вже при концентрації каталізатору 1 % мас. різниця в концентрації алкілімідазоліну у присутності і у відсутності каталізатору складає $\sim 0,1$ мол.ч. впродовж ≈ 18000 с. Після чого концентрація алкілімідазоліну починає зменшуватись. Подібна тенденція спостерігається і у присутності 3 % мас. каталізатору при дещо меншій різниці концентрацій алкілімідазоліну. У присутності 5 % мас., 10 % мас., 20 % мас. каталізатору спостерігається систематичне зростання концентрації алкілімідазолінів. При цьому найменший вплив каталізатору спостерігається при його 20 % концентрації. В усіх випадках при тривалості реакції до 18000 с. найбільші концентрації алкілімідазолінів утворюються у присутності 1 % мас. каталізатору. При тривалості реакції більше 18000 с. ефективність каталізатора в 5 % мас. концентрації стає вищою (табл. 2)

Таблиця 2 Ефективність каталізатору (ЕК) залежно від часу реакції і його концентрації при одержанні алкілімідазолінів.

Час реакції, с	Ефективність каталізатору в концентрації, % мас.				
	1%	3%	5%	10%	20%
0	-	-	-	-	-
300	2,81	2,61	3,12	2,19	1,23
900	2,79	2,31	2,56	2,07	1,18
1800	2,71	2,34	2,57	2,01	1,11
3600	2,67	2,25	2,32	1,94	1,19
7200	2,04	1,81	1,85	1,57	1,17
10800	1,88	1,72	1,78	1,54	1,39
14400	1,84	1,70	1,77	1,64	1,48
18000	1,74	1,56	1,72	1,60	1,45
21600	1,64	1,47	1,82	1,70	1,56

Примітка. Ефективність каталізатору оцінено відношенням концентрації алкілімідазоліну у його присутності (C_{IAK}) до концентрації алкілімідазоліну у відсутності каталізатору (C_{IK0})

Зменшення ефективності каталізатора при збільшенні його концентрації можливо зумовлено утворенням солі алкілімідазоліну з кислотним центром, що блокує виділення H^+ , якщо припустити, що перебіг реакції циклізації відбувається за наступним механізмом:

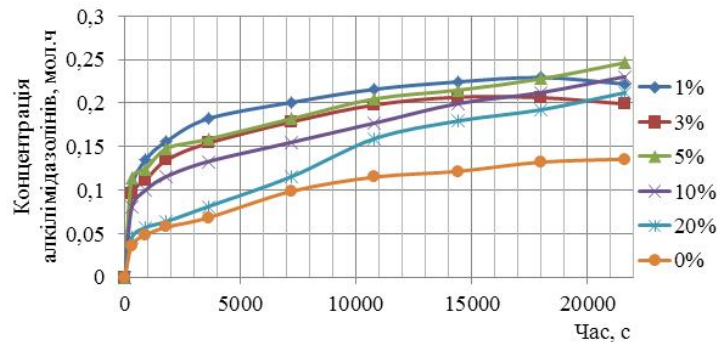
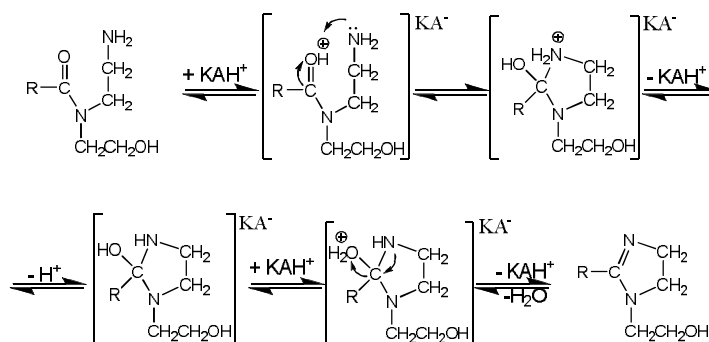


Рис. 3. Залежність концентрації алкілімідазолінів в реакційних масах в залежності від часу та концентрації каталізатору



Це підтверджується тим, що при збільшенні концентрації каталізатору змінюється співвідношення між основними та кислотними групами в реакційній системі.

Така роль кислотного каталізатора при отриманні алкілімідазолінів також підтверджується тим, що як відомо [6], аміни реагують зі сполуками, які мають в своєму складі карбонільні групи $>C=O$, але при цьому зазначається [6], що з такими сполуками реагують тільки такі сильні нуклеофіли як NH_2OH чи NH_3 . Реакції ж з більш слабкими нуклеофілами потребують присутності кислоти для активації карбонільної групи [6].

Необхідно підкреслити те, що при надлишку протонуються не тільки атоми кисню карбонільної групи, а й амінна група, яка перетворюється групу **NH₃**. Така група не проявляє нуклеофільних властивостей, а також не вступає в реакцію з карбонільними сполуками. Це узгоджується з експериментальними результатами, згідно яких збільшення концентрації каталізатору спочатку спричиняє збільшення концентрації алкілімідазолінів, а після перевищення визначеного співвідношення реагентів зумовлює зменшення їх кількості.

Висновки:

1) Встановлено, що при амідуюванні ріпакової олії 2-гідроксіетилендіаміном утворюються аміноаміди, концентрація яких у присутності кислотного каталізатора спочатку зростає, а після досягнення певної межі зменшується;

2) Доведено, що при взаємодії 2-гідроксіетилендіаміна з ріпаковою олією спочатку утворюються аміноаміди, а потім діаміди жирних кислот;

3) Показано, що діаміди і алкілімідазоліни утворюються паралельно за різними реакціями;

4) Встановлено, що при циклізації аміноамідів в алкілімідазоліни існує оптимальна концентрація каталізатора, яка визначається співвідношенням між аміном та каталізатором.

5) Запропоновано механізм утворення алкілімідазолінів з аміноамідів жирних кислот.

Список літератури: 1. Папченко В.Ю. Дослідження одержання азото-, кисеньвмісних похідних жирних кислот амідуюванням соняшникової олії діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 4 – С. 3–6. 2. Діхтенко К. М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 "Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів" / К. М. Діхтенко. – Харків, 2008. – 21 с. 3. Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 "Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів" / Т.В. Матвєєва – Харків, 2005. 21 с. 4. Bajpai D. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application / D. Bajpai, V. K. Tyagi // Journal of oleo science / – 2006. – №55. – р. 319-329 5. Файнгольд С. И. Химия анионных и амфолитных поверхностно-активных веществ / Файнгольд С. И., Кууск А. Э. и Кийк Х. Э. – Таллин: Валгус, 1984. – 290 с. 6. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1971. – С. 196 – 197.

Поступила в редколлегию 06.12.2011

УДК 664.3 : 547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків

Т.В. МАТВЄЄВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків

Г.В. ГРИГОРОВА, маг., Харків

ЩОДО АМІДУВАННЯ КУКУРУДЗЯНОЇ ОЛІЇ

Досліджено реакцію амідуювання кукурудзяної олії діетаноламіном при температурах 433 – 473 К і мольних відношеннях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Методом тонкошарової хроматографії