

Досліджено пряме амідкування низькоякісної ріпакової олії аміноетилетаноламіном. Встановлено, що зниження тиску в системі впливає на перетворення вільних жирних кислот і ацилгліцеринів. Розраховані кінетичні параметри взаємодії компонентів ріпакової олії з аміном і встановлено, що константи швидкості взаємодії низькоякісної ріпакової олії з аміном на $\approx 15\%$ менше цих показників для рафінованої ріпакової олії. Зниження тиску сприяє прискоренню отримання алкілімідазолінов

Ключові слова: амідкування, низькоякісна ріпакова олія, алкілімідазоліни, поверхнево-активні речовини, константи швидкості

Исследовано прямое амидирование низкокачественного рапсового масла аминоэтилэтанолламинном. Установлено, что снижение давления в системе оказывает влияние на превращение свободных жирных кислот и ацилглицеринов. Рассчитаны кинетические параметры взаимодействия компонентов рапсового масла с амином и установлено, что константы скорости взаимодействия низкокачественного рапсового масла с амином на $\approx 15\%$ меньше этих показателей для рафинированного рапсового масла. Снижение давления способствует ускорению получения алкилимидазолинов

Ключевые слова: амидирование, низкокачественные масла, алкилимидазолины, поверхностно-активные вещества, константа скорости

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМА НА КИНЕТИКУ АМИДИРОВАНИЯ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО РАПСОВОГО МАСЛА АМИНОЭТИЛ-ЭТАНОЛАМИНОМ

С. О. Крамарев

Кандидат технических наук

ООО «Химрайс»

ул. Архитекторов, 32, г. Харьков, Украина, 61174

E-mail: kramarevsergey@yahoo.com

А. Е. Хусанов

Кандидат технических наук,

заведующий научной лаборатории

Лаборатория «Водных проблем»

Южно-Казахстанский государственный

университет им. Ауэзова

пр. Тауке хана, 5, г. Шымкент, Казахстан, 160012

E-mail: husanov@inbox.ru

1. Введение

Одним из распространенных вариантов переработки жирных кислот и растительных масел является получение на их основе различных видов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Одними из наиболее используемых поверхностно-активных азотсодержащих производных жирных кислот являются алкилимидазолины (АИ). Они относятся к гетероциклическим соединениям, в которых пятичленное кольцо содержит два атома азота. При взаимодействии с кислотами или при кватернизации АИ превращаются в соли или в четвертичные аммониевые соединения, которые относятся к катионоактивным ПАВ ассиметричной структуры [2].

АИ используют как ингибиторы коррозии, диспергаторы, обезвоживатели и эмульгаторы в нефтегазовой, металлообрабатывающей, текстильной промышленности, для лучшей адгезии при строительстве дорог, в шампунях, гелях для душа, а также бытовых чистящих средствах.

Кинетические исследования процесса амидирования рафинированных растительных масел могут являться основой для разработки технологии получения алкилимидазолинов [3, 4]. Вместе с тем остаются не-

изученными кинетические закономерности амидирования низкокачественных масел, в которых с амином параллельно могут взаимодействовать как ацилглицерины масла, так и свободные жирные кислоты, которые могут оказывать значительное влияние на процессы, протекающие при амидировании. Исходя из сложившейся тенденции полной переработки растительного сырья, исследования, направленные на изучение полной переработки низкокачественных отходов в поверхностно-активные вещества, являются актуальными.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Получение алкилимидазолинов на основе растительных масел или жирных кислот проходит в две стадии: на первой образуются амиды жирных кислот, а на второй происходит процесс их циклизации с образованием собственно алкилимидазолинов. Вместе с тем, механизм и реакции, протекающие на первой стадии амидирования, различны для свободных жирных кислот и для их эфиров.

Так, при амидировании свободных жирных кислот на первых стадиях образуются мыла жирных кислот и

аминов, которые со временем превращаются в амиды жирных кислот. В результате этой реакции образуется вода, которая может препятствовать дальнейшим реакциям получения алкилимидазолинов. Получение амидов жирных кислот обычно протекает при температурах выше 120 °С.

В процессе амидирования ацилглицеринов растительных масел [5] образование амидов жирных кислот происходит без выделения воды и в более мягких условиях, чем образование соответствующих амидов из свободных жирных кислот.

На сам процесс амидирования влияет много факторов. Из основных можно выделить температуру, присутствие растворителя, наличие катализатора и давление в системе. Наиболее распространенным способом получения алкилимидазолинов является амидирование жирных кислот или чистых растительных масел при температурах 170–240 °С без растворителя и с использованием вакуума [6]. Амиды жирных кислот получают в схожих условиях, но без применения вакуума [7]. Вместе с тем, в [8] показано, что вторичные амиды жирных кислот можно получить даже при температуре 50–60 °С. Но для этого используют большой избыток амина, мольное отношение трипальмитин:амин 1:10. В таком случае амин выступает и как растворитель для жировой фазы, и, возможно, как основной катализатор. Избыток амина не дает реакционной массе застыть, и тем самым реакция идет на протяжении 12 часов в гомогенной среде.

В [9] описано влияние растворителя на процесс амидирования жирных кислот. Реакцию проводили при температуре 145 °С в среде ксилола. После 1 часа взаимодействия для получения алкилимидазолинов приступали к отгонке растворителя, которая длилась 4 часа. Также проводили реакцию без растворителя и для протекания циклизации применяли вакуум. При амидировании жирных кислот в среде растворителя выход алкилимидазолинов был на 20 % ниже, чем при проведении процесса без растворителя и с пониженным давлением.

Имидазолины промышленного назначения в основном получают термическими методами с использованием катализаторов или без них [2, 10, 11]. Основным применением алкилимидазолинов жирных кислот является их использование как основы ингибиторов коррозии для нефте-газодобывающей промышленности. Существует множество исследований, направленных на получение высокоэффективных ингибиторов коррозии на основе алкилимидазолинов [11–13]. К тому же, такое применение алкилимидазолинов не требует их высокой чистоты. Основным требованием к таким продуктам является их высокая эффективность в предотвращении коррозионного разрушения. Исходя из этого, алкилимидазолины для технического применения можно получать и из смесей жиросодержащих продуктов.

Известно получение АИ из смесей различных масел [5], и в таком случае технология их получения мало отличается от технологий получения из индивидуальных растительных масел. Также известны способы получения алкилимидазолинов из жиросодержащих отходов [14]. Для получения имидазолинов из таких отходов жиры сначала экстрагируют и получают из них метиловые или этиловые эфиры, которые впоследствии перерабатывают по известным технологиям.

Несмотря на то, что используемое сырье является низкокачественным и дешевым, получение самих алкилимидазолинов происходит из однородных по химической структуре соединений, хотя и со значительным содержанием примесей.

Переработка же жиров с большим содержанием жирных кислот требует несколько иных подходов. В [15–18] описаны способы переработки низкокачественных масел и отработанных пищевых масел с большим содержанием жирных кислот (до 20 % мас. и выше). Отмечается, что их превращение протекает в несколько стадий, на одной из которых реагируют преимущественно триацилглицерины, а на другой – свободные жирные кислоты. Для достижения высоких степеней превращения исходного сырья на стадиях используются соответствующие условия и катализаторы, а продолжительность стадий иногда может отличаться в разы [19].

Исходя из этого процесс получения АИ, особенно при использовании жирных кислот, целесообразно проводить в две стадии. Это во многом объясняется тем, что проведение реакции под вакуумом с начала взаимодействия может привести к удалению непрореагировавшего амина вместе с реакционной водой и, как следствие, его потере.

Вместе с тем, кинетика процесса амидирования низкокачественного масла, где в реакцию с амином параллельно могут вступать ацилглицерины и жирные кислоты, потребует дополнительного изучения для поиска рациональных условий амидирования. К тому же, неизвестно воздействие вакуума на кинетику амидирования и образования АИ при совместном взаимодействии ацилглицеринов и жирных кислот с амином.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является изучение закономерностей процесса амидирования низкокачественного рапсового масла аминоэтилэтаноламином и образования алкилимидазолинов жирных кислот при атмосферном давлении и под вакуумом.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

- определить влияние снижения давления на протекание реакций ацилглицеринов и свободных жирных кислот рапсового масла с аминоэтилэтаноламином;
- оценить изменение концентрации алкилимидазолинов после снижения давления в процессе амидирования;
- рассчитать константы скорости взаимодействия ацилглицеринов и свободных жирных кислот рапсового масла с аминоэтилэтаноламином.

4. Материалы и методы исследования процесса амидирования низкокачественного рапсового масла

Исследовано амидирование низкокачественного рапсового масла, полученного в результате переработки низкокачественных семян и длительного его хранения с доступом кислорода.

Полученное масло характеризуется следующими показателями: КЧ – 19,9 мг КОН/г; пероксидное чис-

ло – 12 ммоль O_2 /кг, число омыления – 181,2 мг КОН/г, йодное число 102 мг J_2 /г. Количество неомыляемых веществ – 3,23 % масс., влага и летучие компоненты – 0,36 % масс., содержание фосфолипидов – 2,2 % масс.

Жирнокислотный состав низкокачественного рапсового масла представлен следующими жирными кислотами: пальмитиновая кислота – 15,2 %; стеариновая кислота – 5,0 %; олеиновая кислота – 62,4 %; линолевая кислота – 7,9 %; линоленовая кислота – 5,4 %; арахидовая кислота – 3,7 %; гадолеиновая кислота – 0,5 %.

Аминоэтилэтаноламин (АЭЭА), использованный в исследовании, был производства компании Merck (Германия) с содержанием основного вещества 99 %.

Исследования проведены в реакторе типа реактора идеального смешения, который был снабжен устройством для обогрева и перемешивания, а также отводом паров и образующейся воды. Вакуум в системе создавался с помощью вакуум-насоса.

Исследование получения алкилимидазолинов на основе низкокачественного рапсового масла проведено следующим образом. В трёхгорлую колбу помещалось 50 грамм (0,054 моль) низкокачественного рапсового масла и при постоянном перемешивании температура поднималась до заданного значения. После этого в колбу добавлялось 16,8 грамм (0,162 моль) предварительно подогретого аминоэтилэтаноламина. Время добавления аминоэтилэтаноламина считалось временем начала реакции. Реакция проводилась в две стадии. На первой стадии в реакторе поддерживалось атмосферное давление и сконденсировавшиеся пары возвращались в зону реакции. После полутора часов синтеза давление в системе снижалось с помощью вакуум насоса до 40–60 мм ртутного столба и реакция продолжалась еще 1,5 часа. Температура реакции оставалась постоянной на протяжении реакции и составляла 160 °С. На протяжении времени взаимодействия из реакционной массы отбирались пробы для определения степени превращения реагентов и образования целевых компонентов.

5. Результаты исследований влияния вакуума на кинетику амидирования низкокачественного рапсового масла

5.1. Влияние вакуума на расходование ацилглицеринов

В процессе амидирования низкокачественного рапсового масла в реакцию с аминоэтилэтаноламином вступают ацилглицерины и свободные жирные кислоты. Основным компонентом масла являются ацилглицерины, которые представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина, поэтому в первую очередь исследовано влияние вакуума на их реакционную способность. На рис. 1 представлено изменение концентрации эфирных групп ацилглицеринов в процессе амидирования низкокачественного рапсового масла при температуре 160 °С. В процессе амидирования после 90 минут реакции в системе снижалось давление до величины 40–60 мм рт. ст.

При взаимодействии ацилглицеринов рапсового масла с АЭЭА снижение концентрации эфирных групп идет стремительно первые 900 с реакции (рис. 1), что свидетельствует об интенсивности процесса амидиро-

вания и образования амидов жирных кислот в начальные моменты времени. Так, за первые 900 с в продукты реакции превращаются 80,4 % эфиров.

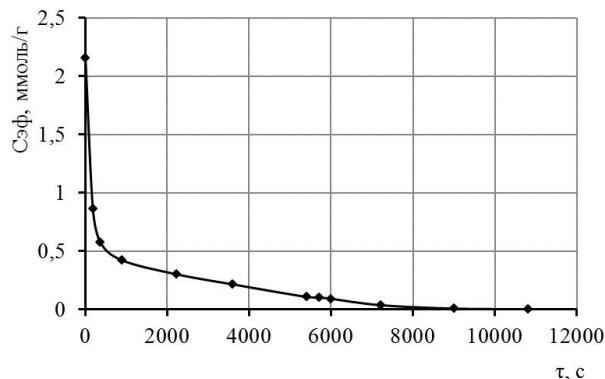


Рис. 1. Зависимость концентрации эфирных групп ацилглицеринов рапсового масла (Сэф) от времени реакции (τ), где после 1,5 часов реакции к смеси подведен вакуум

На этапе образования аминок амидов и диамидов жирных кислот подвод вакуума к системе приведет к отгонке и потере части амина, поэтому в исследовании давление снижали через 5400 с взаимодействия. Видно (рис. 1), что при подводе вакуума к системе тенденция убывания концентрации эфирных групп не изменяется – постепенное незначительное падение продолжается до окончания процесса. Степень превращения эфирных групп после первой стадии взаимодействия составляет 94,5 %. На второй стадии взаимодействия степень превращения увеличивается на 5,3 % и в конце реакции составляет 99,8 %. В связи с этим можно сделать вывод, что на взаимодействие ацилглицеринов рапсового масла с АЭЭА с образованием амидов снижение давления в системе не оказывает существенного влияния. Исходя из этого, его применение для получения амидов жирных кислот из триацилглицеринов растительных масел является нецелесообразным.

Оценка кинетических закономерностей протекания реакций ацилглицеринов с аминоэтилэтаноламином проведена исходя из того, что реакция взаимодействия эфиров жирных кислот и глицерина с аминами подчиняется закономерностям второго порядка [20–22]. Для оценки эффективных констант скорости реакции взаимодействия ацилглицеринов рапсового масла с аминоэтилэтаноламином построены зависимости в координатах $1/C=f(\tau)$, которые являются координатами второго порядка. Зависимости в таких координатах принимают прямолинейную форму с тангенсом угла наклона, численно равным эффективной константе скорости. Полученные зависимости представлены на рис. 2.

На полученных зависимостях концентрации эфирных групп от времени в координатах второго порядка (рис. 2) можно выделить два прямолинейных участка, которые во времени совпадают с периодами реакции под атмосферным давлением и под вакуумом. Видно, что на втором этапе реакции зависимости имеет больший угол наклона, что свидетельствует об увеличении константы скорости взаимодействия эфирных групп. Так, после обработки результатов согласно [23], эффективная константа скорости расходования эфирных групп при атмосферном давлении составля-

ет – $0,5445 \text{ г·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$, в то время как при сниженном давлении константа скорости увеличивается в три раза и составляет – $1,6725 \text{ г·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$. Увеличение эффективных констант скорости после снижения давления в системе может быть связано с удалением из зоны реакции части глицерина, который является конечным продуктом превращения триацилглицеринов в реакциях амидирования. Его удаление смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов и тем самым увеличивает скорость расходования эфирных групп. Вместе с тем, стоит еще раз отметить, что применение вакуума на начальных стадиях амидирования нецелесообразно, так как оно может привести к удалению из реакционной массы непрореагировавшего амина и, как следствие, снижению выходов продуктов реакции.

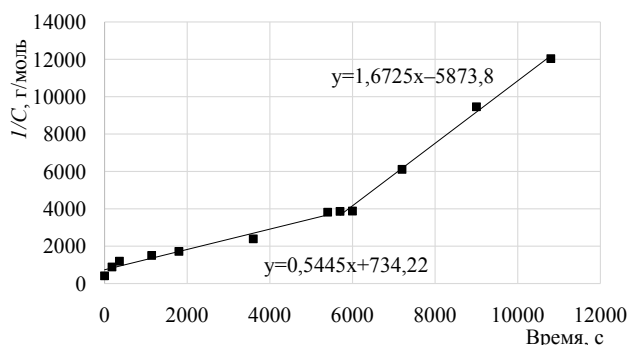


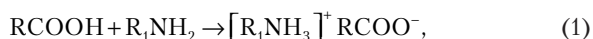
Рис. 2. Зависимость концентрации эфирных групп от времени реакции в координатах $1/C=f(\tau)$, где после 5400 с к смеси подведен вакуум

Следует отметить, что оцененная константа скорости амидирования низкокачественного масла несколько ниже константы скорости для рафинированного рапсового масла при той же температуре, которая составляет $\approx 0,651 \text{ г·моль}^{-1}·\text{с}^{-1}$ [24]. Такие различия, возможно, обусловлены присутствием в низкокачественных маслах значительного количества разнообразных примесей, которые и оказывают негативное влияние на скорость протекания реакции.

Выраженное в процентах уменьшение константы скорости реакции составляет $\approx 15\%$, что свидетельствует о неэффективности использования полностью аналогичных условий, применяемых при амидировании рафинированных масел, в процессе амидирования низкокачественных масел.

5. 2. Влияние вакуума на расходование жирных кислот

При амидировании низкокачественного рапсового масла в реакцию с амином параллельно с ацилглицеринами вступают жирные кислоты. В то же время, реакционная способность жирных кислот в реакциях с амином ниже, чем ацилглицеринов [25]. Также, при взаимодействии амина со свободными жирными кислотами (1) и последующем образовании амидов (2) выделяется реакционная вода, выведение которой из зоны реакции может способствовать ускорению процесса амидирования жирных кислот.



Удаление реакционной воды можно осуществлять как раз за счет снижения давления в системе, тем самым смещая равновесие в сторону образования продуктов реакции. Для изучения влияния вакуума на реакционную способность свободных жирных кислот, содержащихся в низкокачественном рапсовом масле, определены изменения их концентрации в реакционных массах в процессе амидирования (рис. 3).

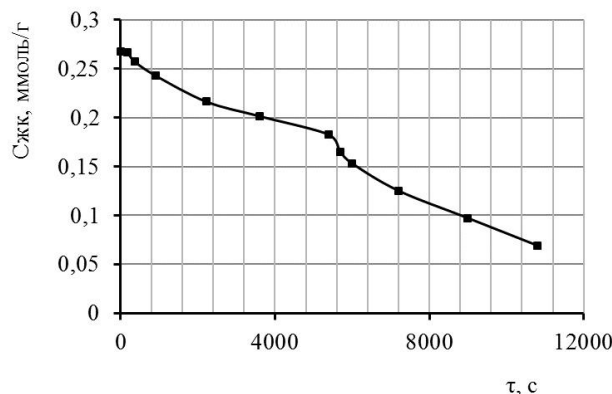


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных жирных кислот (Сжк) реакционной массы от времени реакции (τ), где после 5400 с к смеси подведен вакуум

Из полученных зависимостей изменения концентрации жирных кислот от времени (рис. 3) видно, что после снижения давления скорость расходования жирных кислот увеличивается. Так, за первые 5400 с без вакуума в реакцию с АЭДА вступило 31,7 % жирных кислот, а за следующие 5400 с с вакуумом – 62,2 %. Конечная степень превращения жирных кислот после двух стадий реакции составляет 74,15 %.

Для оценки влияния вакуума на ускорение превращения жирных кислот оценены эффективные константы скорости реакции их расходования без вакуума и с учетом влияния вакуума (рис. 4).

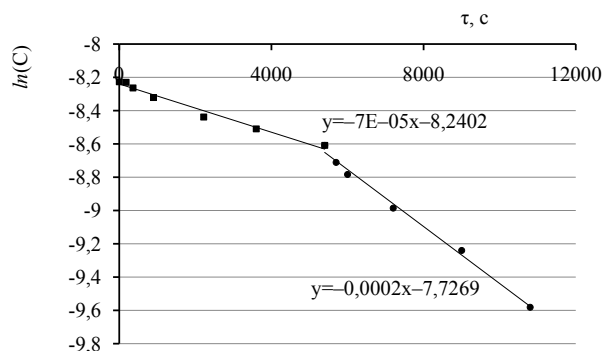


Рис. 4. Зависимость концентрации свободных жирных кислот от времени τ в логарифмических координатах ($\ln(C)=f(\tau)$), где 0–5400 с – реакция под атмосферным давлением, 5400–10800 с – реакция под вакуумом

Поскольку реакция расходования жирных кислот подчиняется зависимостям для реакций первого порядка [20], то логарифм концентрации жирных кислот линейно зависит от времени и константа скорости определяется по уравнению (3) [26]:

$$k = -\text{tg}\alpha, \quad (3)$$

где α – угол наклона прямой к оси времени в координатах первого порядка.

Зависимости экспериментально определенных концентраций жирных кислот (рис. 2) от времени реакции в координатах первого порядка представляют собой две прямые (рис. 3). Прямолинейная зависимость (0–5400 с.) характерна для первой стадии реакции, которая протекает при атмосферном давлении. Вторая прямолинейная зависимость (5400–10800 с.) характеризует протекание процесса амидирования при сниженном давлении. После обработки экспериментальных результатов в соответствии с [23], получены следующие значения констант скорости расходования жирных кислот: без вакуума – $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, с вакуумом – $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Разница в значениях констант скорости свидетельствует, что скорость расходования жирных кислот при снижении давления возрастает, что можно объяснить ускорением отвода реакционной воды из зоны реакции и смещением равновесия в реакции (2) в сторону образования амидов жирных кислот.

5.3. Влияние вакуума на образование алкилимидазолинов

Превращение АЭЭА в реакциях с ацилглицеринами и жирными кислотами протекает в две стадии. На первой стадии образуются аминокамиды, а на второй – происходит циклизация аминокамидов с образованием гидроксипроизводных алкилимидазолинов и выделением воды.

Известно, что алкилимидазолины жирных кислот довольно легко гидролизуются по $\text{C}=\text{N}$ связи в присутствии воды или обводненных спиртов [27]. Исследователи [28] установили, что даже при хранении в закрытой таре через 18 месяцев содержание третичного амина уменьшается на 5–8 % масс. Добавка воды в количестве 2 % масс. к продукту реакции, в котором содержится 38 % масс. АИ, обуславливает снижение их содержания до 6 % масс. через 72 часа.

Поэтому для протекания реакции циклизации и обеспечения хорошего выхода алкилимидазолинов необходимо постоянное удаление реакционной воды. Для этого целесообразно проводить процесс под вакуумом.

В данной работе для изучения образования алкилимидазолинов из низкокачественного масла и оценки влияния вакуума на процесс циклизации определено изменение концентрации третичных аминных групп [29], которые присутствуют в имидазолиновом кольце, в зависимости от времени реакции (рис. 5).

Образование незначительного количества АИ на начальной стадии реакции происходит и без применения вакуума. Так, концентрация третичных аминных групп (рис. 5) за первые 900 с достигает 0,065 ммоль/г и в дальнейшем их накопление практически прекращается. За последующие 4500 с увеличение концентрации наблюдается только на 0,006 ммоль/г и составляет 0,071 ммоль/г. Это может свидетельствовать об установлении равновесия реакции образования и гидролиза АИ. Последующее снижение давления заметно сдвига-

ет равновесие в сторону образования АИ, и их концентрация в реакционной массе начинает стремительно увеличиваться, достигая значения 0,264 ммоль/г на 10800 с реакции. Следовательно, на процесс циклизации и образования алкилимидазолинов снижение давления оказывает значительное влияние.

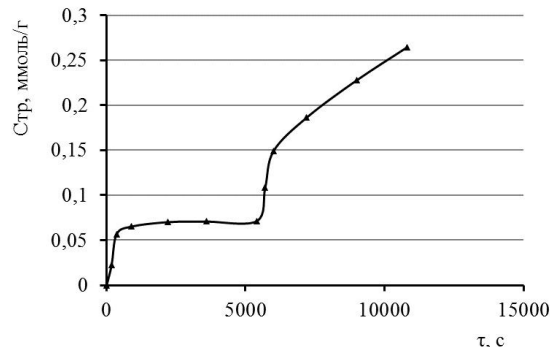


Рис. 5. Зависимость концентрации третичных аминных групп (Стр) от времени (τ)

Поскольку алкилимидазолины являются конечным продуктом последовательного превращения аминоксилот, оценить кинетические закономерности их образования можно только после дополнительных исследований концентраций аминоксидов – промежуточных продуктов реакции и диамидов – конечного продукта реакции, который может образовываться параллельно с алкилимидазолинами из аминоксидов.

Для подтверждения накопления АИ в реакционной массе при включении вакуума проведено исследование полученных ИК-спектров реакционной массы (рис. 6).

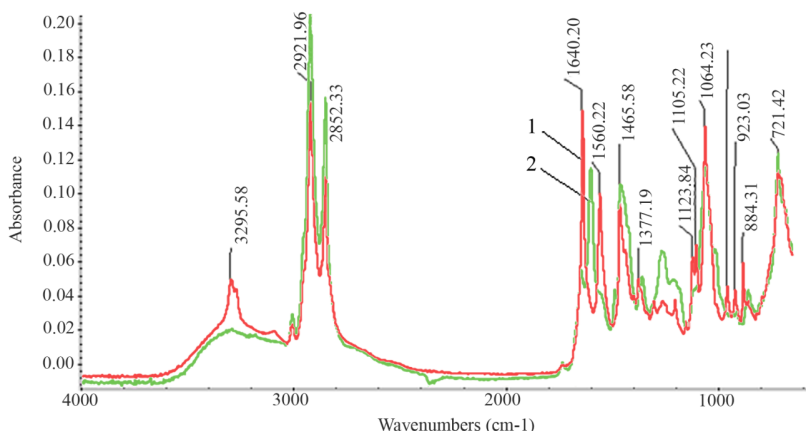


Рис. 6. ИК-спектры реакционных масс, полученных при амидировании низкокачественного рапсового масла АЭЭА, где: 1 – без применения вакуума, 2 – с использованием вакуума 40–60 мм рт. ст.

Полоса поглощения (рис. 6) при 3295 см^{-1} отвечает валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ групп присутствующих в ацилглицеринах и амине. Данная полоса перекрывается с полосой поглощения $\text{N}-\text{H}$ связей первичных и вторичных аминных групп, содержащихся в азотопроизводных жирных кислот и свободном амине. Значительная ширина данной полосы свидетельствует о присутствии водородных связей. Высокие узкие полосы при 2922 см^{-1} та 2852 см^{-1} отвечают колебаниям связей в фрагментах CH_2 – и CH_3 соответственно. Отсутствие полосы

при 1730 см^{-1} , которая принадлежит валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в эфирах, подтверждает результаты определения высокой (99,8 %) степени превращения ацилглицеринов. Наличие первичных и вторичных амидных групп подтверждается присутствием в спектрах характерных пиков при 1640 см^{-1} и 1560 см^{-1} , соответственно. Полоса при 1602 см^{-1} характерна колебаниям $\text{C}=\text{N}$ связи имидазолинового кольца [30, 31].

При этом, на спектре реакционной массы (1), полученной без применения вакуума, явно выражены пики амидных групп (1640 см^{-1} и 1560 см^{-1}) и отсутствует пик $\text{C}=\text{N}$ связи имидазолинового кольца (1602 см^{-1}). На ИК-спектре реакционной массы, полученной с применением вакуума (2), амидные пики становятся намного менее выраженными и появляется явно выраженный пик при 1602 см^{-1} , что доказывает образование АИ при амидировании низкокачественного рапсового масла с применением вакуума. Также видны различия в пиках при 3295 см^{-1} , характеризующих колебания $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ связей. Меньшую высоту пика в реакционных массах, полученных при пониженном давлении, можно объяснить тем, что, во-первых, начинает отгоняться накопившаяся реакционная вода, а во-вторых, при образовании в процессе циклизации АИ в первичных и вторичных аминных группах происходит разрыв связи $\text{N}-\text{H}$. Значительная ширина этой полосы объясняется присутствием водородных связей.

6. Выводы

1. Установлено, что снижение давления в системе оказывает различное влияние на превращения ком-

понентов низкокачественного рапсового масла. Так, установлено, что на первой стадии реакции превращается 94,5 % исходных эфиров и 31,6 % исходных жирных кислот. На второй стадии реакции с применением вакуума дополнительно реагирует 5,3 % исходных эфиров и 42,55 % исходных жирных кислот, что свидетельствует о большем влиянии вакуума на реакции с участием жирных кислот, чем на реакции с эфирами.

2. С использованием ИК-спектроскопии подтверждено накопление алкилимидазолинов и амидов жирных кислот в реакционной массе. Доказано, что алкилимидазолины жирных кислот образуются в незначительном количестве при проведении реакции под атмосферным давлением. За первые 900 с реакции их концентрация выходит практически на постоянный уровень и в дальнейшем не меняется. Снижение давления приводит к резкому возрастанию концентрации алкилимидазолинов и их последующему накоплению в реакционной массе.

3. Рассчитаны эффективные константы скоростей амидирования ацилглицеринов и свободных жирных кислот. Установлено, что снижение давления влияет на скорость превращения ацилглицеринов и увеличивает эффективные скорости их расходования в $\approx 3,1$ раза. Также снижение давления приводит к увеличению скорости амидирования и жирных кислот, и увеличению эффективных констант скоростей их расходования в $\approx 2,85$ раза. Установлено, что эффективная константа скорости амидирования низкокачественного рапсового масла на ≈ 15 % меньше константы скорости амидирования рафинированного рапсового масла.

Литература

1. Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications [Text] / V. B. Fainerman, D. Mobius, R. Miller (Eds.). – Elsevier, 2001. – 661 p.
2. Tyagi, R. Imidazoline and its derivatives: an overview [Text] / R. Tyagi, V. Tyagi, S. Pandey // Journal of oleo science. – 2007. – Vol. 56, Issue 5. – P. 211–222. doi: 10.5650/jos.56.211
3. Крамарев, С. О. Исследование получения азотопроизводных жирных кислот [Текст] / С. О. Крамарев, А. П. Мельник, Т. В. Матвеева, С. Г. Малік, В. Ю. Папченко // Современный научный вестник. – 2013. – № 31 (170). – С. 79–83.
4. Малік, С. Г. Дослідження одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії [Текст] / С. Г. Малік, А. П. Мельник // Сборник научных трудов «Вестник НТУ «ХПИ»: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2013. – № 38. – С. 157–160.
5. Patent 0315142 USA. Process to obtain imidazoline mixtures from vegetable oils [Text] / Gomez L. M., De La Escalera L. M., Gutierrez J. A. et al. – declared: 01.07.2014; published: 05.11.2015.
6. Bajpai, D. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications [Text] / D. Bajpai, V. K. Tyagi // Journal of oleo science. – 2006. – Vol. 55, Issue 7. – P. 319–329. doi: 10.5650/jos.55.319
7. McKenna, A. L. Fatty amides, synthesis, properties, reactions and applications [Text] / A. L. McKenna. – Memphis, Tenn.: Witco Chemical Corporation, 1982. – 225 p.
8. Bilyk, A. A novel technique for the preparation of secondary fatty amides [Text] / A. Bilyk, R. G. Bistline, G. J. Piazza, S. H. Fearheller, M. J. Haas // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1992. – Vol. 69, Issue 5. – P. 488–491. doi: 10.1007/bf02540956
9. Wu, Y. Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine [Text] / Y. Wu, P. R. Herrington // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1997. – Vol. 74, Issue 1. – P. 61–64. doi: 10.1007/s11746-997-0120-2
10. Bajpai, D. Microwave synthesis of cationic fatty imidazolines and their characterization [Text] / D. Bajpai, V. K. Tyagi // Journal of surfactants and detergents. – 2008. – Vol. 11, Issue 1. – P. 79–87. doi: 10.1007/s11743-007-1057-z
11. Yoo, S.-H. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil [Text] / S.-H. Yoo, Y.-W. Kim, K. Chung, S.-Y. Baik, J.-S. Kim // Corrosion science. – 2012. – Vol. 59. – P. 42–54. doi: 10.1016/j.corsci.2012.02.011
12. Liu, H. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil [Text] / H. Liu, J. Hu, X. Zhou, D. Liu, B. Xu, Y. Zhou // Journal of surfactants and detergents. – 2015. – Vol. 18. – P. 1025–1031. doi: 10.1007/s11743-015-1725-3

13. Finsgar, M. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review [Text] / M. Finsgar, J. Jackson // Corrosion science. – 2014. – Vol. 86. – P. 17–41. doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.044
14. Patent 0225351 USA. Process to obtain mixtures of imidazolines and corrosion inhibitors from coffee waste [Text] / Contreras J. I. R., Negrete P. S. D., Gutierrez A. et al. – declared: 20.03.2014; published: 13.08.2015.
15. Frohlich, A. The Conversion of Low Grade Tallow into Biodiesel-Grade Methyl Ester [Text] / A. Frohlich, B. Rice, G. Vicente // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2010. – Vol. 87, Issue 7. – P. 825–833. doi: 10.1007/s11746-010-1561-6
16. Jamal, Y. Determination of methanolysis rate constants for low and high fatty acid oils using heterogeneous surface reaction kinetic models [Text] / Y. Jamal, A. Rabie, B. O. Boulanger // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2015. – Vol. 114, Issue 1. – P. 63–74. doi: 10.1007/s11144-014-0780-5
17. Rattanaphra, D. Simultaneous Conversion of Triglyceride/Free Fatty Acid Mixtures into Biodiesel Using Sulfated Zirconia [Text] / D. Rattanaphra, A. Harvey, P. Srinophakun // Topics in Catalysis. – 2010. – Vol. 53, Issue 11-12. – P. 773–782. doi: 10.1007/s11244-010-9463-2
18. Hayyana, A. Treatment of industrial low-grade palm oil via esterification reaction using sonoreactor [Text] / A. Hayyana, M.-A. Hashima, E. S. Mohamed, K. Mirghani, M. Hayyan, I. M. AlNashef // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20, Issue 4. – P. 2066–2070. doi: 10.1016/j.jiec.2013.09.033
19. Шавкат, С. М. Использование жирных кислот соапстока для получения бутиловых эфиров жирных кислот [Текст] / И. Н. Демидов, С. М. Шавкат, К. В. Гранкина // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2013. – № 4. – С. 130–134.
20. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии [Текст] / П. Сайкс. – М.: Химия, 1971. – 448 с.
21. Мельник, А. П. Получение моно-, диацилглицеринов и этаноламидов жирных кислот амидированием подсолнечного масла [Текст] / А. П. Мельник, Т. В. Матвеева, В. Ю. Папченко. – Lambert academic publishing, 2013. – 264 с.
22. Малік, С. Г. Кінетика амідуювання соєвої олії моноетаноламіном [Текст] / А. П. Мельник, Т. І. Марценюк, С. Г. Малік // Сборник научных трудов «Вестник НТУ «ХПИ»: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2011. – № 24. – С. 16–19.
23. Кнорре, Д. Г. Физическая химия [Текст] / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М.: Высш. шк., 1990. – 416 с.
24. Kramarev, S. Kinetic Regularities of Canola Oil Amidation by Aminoethylethanolamine [Text] / S. Kramarev, S. Malik // Studies in Chemical Process Technology (SCPT). – 2014. – Vol. 2. – P. 17–20.
25. Khusanov, A. Perspectives of low-grade vegetable oils utilization in surfactants production [Text] / A. Khusanov, B. Kaldybayeva, S. Kramarev, A. Melnik, A. Abilmagzhanov // Industrial technology and engineering. – 2015. – Vol. 2, Issue 15. – P. 35–41
26. Шмид, Р. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций [Текст] / Р. Шмид, В. Н. Сапунов; пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
27. Lisitskii, V. V. Hydrolysis of 2-Substituted and 1,2-Disubstituted Imidazolines [Text] / V. V. Lisitskii, Z. A. Akhmetchenko, I. E. Alekhina, Yu. I. Murinov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol. 80, Issue 5. – P. 761–766. doi: 10.1134/s107042720705014x
28. Bistline, R. G. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives [Text] / R. G. Bistline, J. W. Hampson, W. M. Linfield // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1983. – Vol. 60, Issue 4. – P. 823–828. doi: 10.1007/bf02787436
29. ASTM Standard D 2074–92 (Reapproved 1998) [Text]. – Standard test method for total, primary secondary and tertiary amine values of fatty amines by alternative indicator method.
30. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений [Текст]: справ. материалы / Б. Н. Тарасевич. – М., 2012. – 54 с.
31. Kushwaha, N. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity [Text] / N. Kushwaha, R. K. Saini, S. K. S. Kushwaha // International Journal of Chem Tech Research CODEN (USA). – 2011. – Vol. 3, Issue 1. – P. 203–209.