

**О.А. ЖУГАН**, УкрНДІгаз, **О.І. ЛЬЇНСЬКА**,  
**А.П. МЕЛЬНИК**, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

## **КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ З ОДНОЧАСНИМ ГЛІЦЕРОЛІЗОМ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

Знайдені константи швидкості реакції взаємодії TAG, DAG, MAG, моноамідів (AMAD), EDA, при різних температурах молярних відношеннях з додаванням гліцерину. З'ясовано, що реакція амідування TAG є лімітуючою реакцією з якнайменшою швидкістю реакції. В ряду TAG – DAG – MAG константа швидкості амідування зростає на порядок, а у ряді EDA – AMAD – падає. Запропоновані рівняння, які адекватно описують кінетику процесу. На основі кінетичної моделі з'ясовано, що TAG в більшості своїй йде на гліцероліз, а DAG на амідування.

Constants of speed of reaction of interaction TAG. DAG, MAG, monoamine (AMAD), EDA are found, at different temperatures, mol relations with addition of glycerin. It is found out, that reaction of amidation TAG is limiting reaction with the least speed of reaction. In number TAG – DAG – MAG the constant of speed of amidation grows by the order, and in number EDA – AMAD – falls. Are offered the equation which adequately describe process. On the basis of kinetic model it is found out, that TAG goes on glycerolises, and DAG on amidation.

В даний час в Україні відсутнє виробництво як моноацилгліцеринів так і азотовмісних похідних олій.

Моноацилгліцерини жирних кислот соняшnikової олії використовуються в олійно-жировій, парфюмерно-косметичній, фармацевтичній як емульгатори зворотних жирових емульсій (маргарини, пасти, креми, майонез та ін.), піногасники в бродильних виробництвах, пластифікатори та регулятори в'язкості у харчових виробництвах (хлібопекарному, кисломолочному та у виробництві морозива), медичних препаратах і т.п.

Азотовмісні поверхнево-активні речовини використовують як емульгатори, піногасники, бактерициди інгібітори корозії в нафтогазовій та інших галузях. Відомо сумісне одержання моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів та азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшnikової олії моноетаноламіном і ріпакової олії етилендіаміном. Проте за цими технологіями амідування вихід моноацилгліцеринів та діацилгліцеринів не високий. Тому спрощення технології підвищення виходу моноацилгліцеринів та діацилгліцеринів при амідуванні олійно-жирової сировини є актуальною задачею.

## Кінетична модель та статистична обробка результатів

Для дослідження кінетики реакції амідуювання соняшникової олії в присутності гліцерину досліджено зміну складу реакційних мас процесу амідуювання при  $MV = 1 : 0,5$ . Високий ступень апроксимації (середнє значення 0,98) свідчить про те, що рівняння другого порядку адекватно відтворює експериментальні дані.

При амідуюванні соняшникової олії в присутності гліцерину 20 мас. % при  $433 \rightarrow 423 \rightarrow 413$  К, константа швидкості (К) реагування ТАГ має три ділянки (рисунок) :

1 – частина ЕДА  $K = 2 \rightarrow 1,8 \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-5}$  (1/(мольні долі·с),

2 – частина АМАД  $K = 4 \rightarrow 4 \rightarrow 3,9 \cdot 10^{-6}$  (1/(мольні долі·с),

3 – частина ЕДА  $K = 7 \rightarrow 7,1 \rightarrow 7,2 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с).

Тобто, як амідуювання так і гліцероліз активно відбувається в першій частині синтезу і при зниженні температури падає за який відповідає ЕДА. В третій частині синтезу реагування ТАГ сильно сповільнюється з підвищенням температури і за цю зону відповідають етилендіаміди (ДАД).

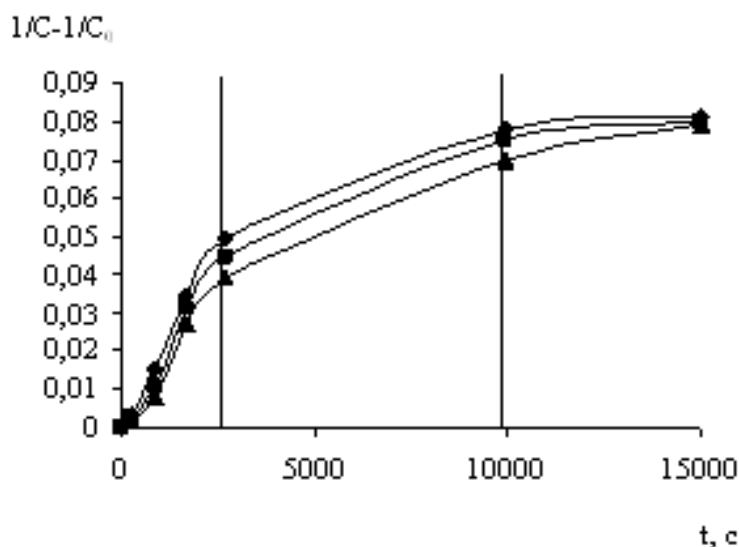


Рисунок – Залежність  $1/C - 1/C_0$  від часу реакції ТАГ з ЕДА (1 : 0,5) з мас. 20 % гліцерину.

▲ – 413 К, ■ – 423 К, ◆ – 433 К

Для подальшого дослідження реакції амідуювання з гліцерином та створення кінетичної моделі досліджена наступна серія реакцій соняшникової олії з етилендіаміном при температурах 333 – 353 К, з гліцерином 0 – 30 мас. % та з продуктом гліцеролізу.

За змінами поточних концентрацій розраховано термодинамічні параметри на основі констант швидкості (таблиця).

Таблиця

Кінетичні і термодинамічні параметри реакції

T, K	K, (1/(мольні олі·с))	E <sub>a</sub> , кДж/моль	ΔH <sup>#</sup> , кДж/моль	ΔS <sup>#</sup> , кДж/моль
1) ТАГ + ЕДА = ДАГ + АМАД				
333	1,55E-07	40,3	37,5	-0,275
343	2,37E-07			
353	3,61E-07			
2) ДАГ + ЕДА = МАГ + АМАД				
333	5,25E-06	12,4	9,19	-0,329
343	5,96E-06			
353	6,69E-06			
3) МАГ + ЕДА = Гл + АМАД				
333	8,42E-05	3,43	6,78	-0,33
343	8,73E-05			
353	9,05E-05			
4) ТАГ + АМАД = ДАГ + ДАД				
333	1,02E-07	25,19	22,34	-0,322
343	1,33E-07			
353	1,49E-07			
5) ДАГ + АМАД = МАГ + ДАД				
333	3,2E-06	16,62	13,77	-0,318
343	4,21E-06			
353	4,83E-06			
6) МАГ + АМАД = Гл + ДАД				
333	6,33E-05	15,08	12,23	-0,299
343	7,42E-05			
353	8,73E-05			
7) ТАГ + Гл = ДАГ + МАГ				
333	5,1E-06	11,8	8,9	-0,321
343	6,3E-06			
353	6,5E-06			
8) ДАГ + Гл = 2*МАГ				
333	4,2E-07	46,2	39,5	-0,265
343	4,8E-07			
353	5,4E-07			

Константи швидкості амідуювання в ряду ТАГ → ДАГ → МАГ збільшуються і наприклад при 353 К складають  $5,1 \cdot 10^{-7} \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-5} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4}$  (1/(мольні долі·с) відповідно (дані на основі амідуювання продукту гліцеролізу). Але якщо проводити амідуювання чистих триацилгліцеринів то константа швидкості становить  $4,8 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с) [1].

Також встановлено, що додавання гліцерину до реакції амідуювання не тільки підвищує швидкість амідуювання, але також спричиняє гліцероліз. Гліцероліз при 433 К впродовж 9900 с майже не відбувається і вміст ТАГ знаходиться на рівні 98,2 мас. %, а β-МАГ на рівні 0,5 мас. %, що свідчить про відсутність гліцеролізу, наприклад при амідуюванні ТАГ при 353 К виділяється гліцерин з константою швидкості  $2,1 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с). А при додаванні 20 мас. % гліцерину, він не тільки перестає видалятися, а навпаки залучався в реакцію з константою швидкості  $1,1 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с).

Наприклад при 353 К константа швидкості утворення етилендіамідів в реакції амідуювання соняшникової олії ЕДА з додаванням гліцерину 20 мас. % складає  $8,7 \cdot 10^{-5}$  (1/(мольні долі·с)), а триацилгліцерини без додаванням гліцерину утворюють етилендіаміди при амідуюванні з константою швидкості при 353 К на рівні  $1,5 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с).

Встановлено, що при амідуюванні соняшникової олії етилендіаміном при 353 К в присутності гліцерину, триацилгліцерини реагують з гліцеином з константою швидкості  $6,5 \cdot 10^{-6}$  (1/(мольні долі·с), а з аміном з константою швидкості  $5,1 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с), а діацилгліцерини навпаки реагують з гліцеином з константою швидкості  $5,4 \cdot 10^{-7}$  (1/(мольні долі·с), а з аміном з константою швидкості  $1,2 \cdot 10^{-6}$  (1/(мольні долі·с). Тому можна казати про те, що триацилгліцерини за таких умов реакції йдуть переважно на гліцероліз, діацилгліцерини на амідуювання. Таким чином змінюючи співвідношення реагентів може керувати вмістами цільових продуктів в реакційних масах.

**Висновки.** Запропоновано хімізм реакції амідуювання триацилгліцеринів соняшникової олії етилендіаміном в присутності гліцерину.

**Список літератури:** 1. Жуган О.А. Кінетична модель процесу отримання поліфункціонального реагенту для бурових розчинів / О.А. Жуган // Науковий вісник Національного Технічного Університету Нафти і Газу. – 2005. – № 3(12). – С. 94 – 96.

*Надійшла до редколегії 10.04.09*