

А.П. МЕЛЬНИК, д-р. техн. наук, проф., НТУ «ХП»

Т.І. МАРЦЕНЮК, інженер-хімік, ТОВ «НДЦ водопостачання та якості води»

С.Г. МАЛІК, інж., НТУ «ХП»

КІНЕТИКА АМІДУВАННЯ СОЄВОЇ ОЛІЇ МОНОЕТАНОЛАМІНОМ

Досліджено кінетику амідування соєвої олії моноетаноламіном при температурах 373К – 423К. Показано, що при цьому протікають три різні реакції: з утворенням ацилгліцеринів і моноетаноламідів жирних кислот. Знайдено константи швидкості, визначено термодинамічні параметри реакції.

Исследована кинетика амидирования соевого масла моноэтаноломином при температурах 373К – 423К. Показано, что при этом протекают три разные реакции: с образованием ацилглицеринов и моноэтаноламидов жирных кислот. Найдены константы скорости, определены термодинамические параметры реакции.

The kinetics of amidation of soybean oil with monoethanolamine at temperatures 373K - 423K have been investigated. Shown, that in this proceeding three different reactions: the formation acylglycerols and fatty acid monoethanolamides. Found rate constants, determined thermodynamic parameters of the reaction.

До розвинутих і працюючих галузей промисловості нашої країни відносяться харчова, переробна та інші. На підприємствах з виробництва харчових продуктів, побутової хімії велика частина сировини є імпортованою. Зокрема, виробництво моно- і діацилгліцеринів жирних кислот, які найбільше використовують у харчових продуктах в нашій країні як емульгатори, відсутнє. Вихідною сировиною для виробництва за окремими і складними технологіями як моно- діацилгліцеринів, так моно- діетаноламідів жирних кислот є олії і жири рослинного та тваринного походження, що виробляються у великих обсягах в Україні [1]. Раніше [2] запропоновано новий напрямок одержання цих ПАР з використанням реакції амідування, який реалізовано на прикладі амідування соняшникової олії моноетаноламіном. На основі кінетичних досліджень [2] одночасного отримання моноацилгліцеринів і моноетаноламідів жирних кислот з соняшникової олії запропонована технологія їх одержання. Кінетика амідування інших олій, наприклад соєвої з одночасним одержанням таких класів продуктів не відома. Тому мета дослідження полягає у вивченні особливостей кінетики амідування моноетаноламіном соєвої олії.

Кінетичні дослідження взаємодії соєвої олії (СО) з моноетаноламіном було проведено в реакторі ідеального змішування як в [2] при мольному відношенні СО:МЕА 1:1, в діапазоні температур 373 - 423К через кожні 10 ° впродовж 4 годин. В процесі синтезу з реакційних мас через визначені проміжки часу відбирались зразки, в яких визначались концентрації вільного аміну, моноацилгліцеринів та гліцерину згідно [3]. Концентрації амідів визначено як у [2]. Концентрацію ТАГ і ДАГ у реакційних масах розраховано за системою рівнянь матеріального балансу компонентів реакційних мас і ацилів. Як сировину

використано соєву олію згідно ДСТУ 4534:2006 [4]; Моноетаноламін (МЕА) фірми Akzo Mobil використано з наступними характеристиками: масова частка основної речовини 99,8 % та масова частка води 0,1%.

Виходячи з компонентного складу реакційних мас, який встановлено з використанням хроматографії в тонкому шарі, взаємодію триацилгліцеринів ТАГ соєвої олії з моноетаноламіном МЕА можна представити наступними хімічними реакціями:



де ДАГ, МАГ, АА – діацилгліцерини, моноацилгліцерини, моноетаноламід жирих кислот; Гл – гліцерин.

За експериментальними величинами поточних концентрацій компонентів реакційних мас від часу побудовані кінетичні залежності рис.1 – 3.

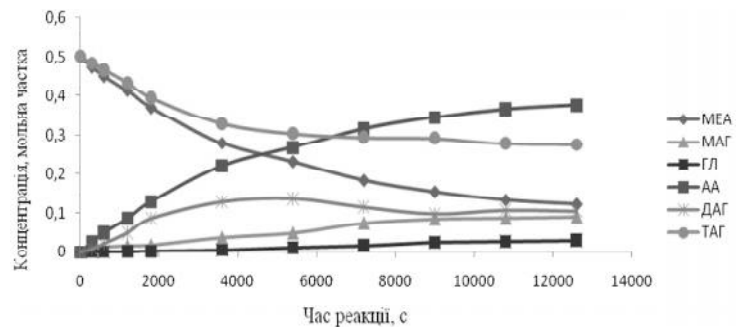


Рис.1 Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії і МЕА 1:1 та температурі 373 К

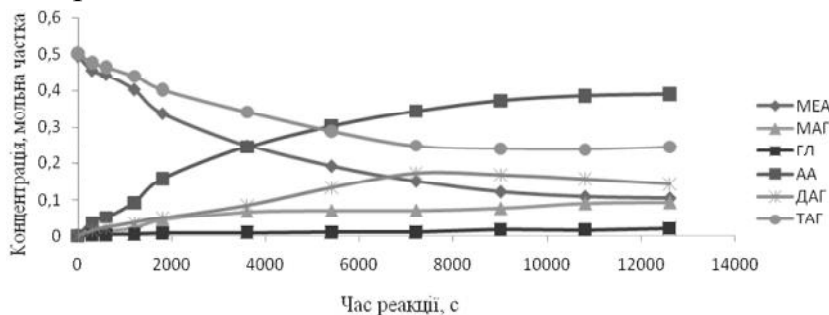


Рис. 2 Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії і МЕА 1:1 та температурі 383 К

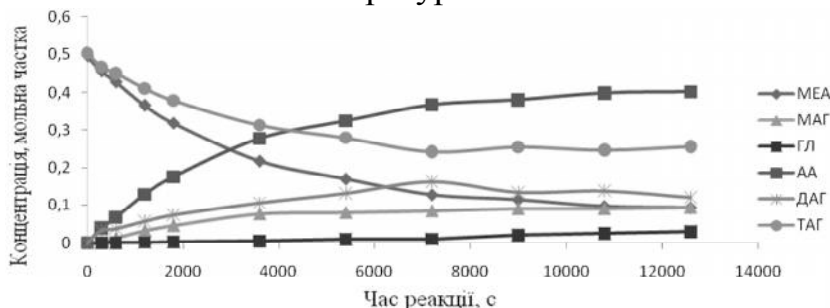


Рис. 3 Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії і МЕА 1:1 та температурі 393 К

Раніше [5] встановлено, що реакції амідування соєвої олії є реакціями другого порядку. Використовуючи кінетичні рівняння другого порядку, визначено згідно [6] константи швидкостей реакцій (1 – 3.) при різних температурах (таблиця1).

Таблиця 1. Константи швидкостей реакції взаємодії ТАГ соєвої олії з моноетаноламіном при різних температурах.

Температура К	Константа швидкості $\cdot 10^4$, 1/(мол.ч.с.)								
	K_1	K_{1i+10}/K_1	K_2	K_1/K_2	K_{2i+10}/K_2	K_3	K_1/K_3	K_2/K_3	K_{3i+10}/K_3
373	1,81	–	0,38	4,76	–	0,02	9,05	19,0	–
383	3,20	1,77	0,56	5,71	1,47	0,03	10,67	18,7	1,5
393	4,11	1,28	1,00	4,11	1,78	0,04	10,27	25,0	1,3
403	5,12	1,24	1,46	3,51	1,46	0,08	64,0	18,2	2,0
413	7,18	1,40	1,78	4,03	1,22	0,10	71,8	17,8	1,25
423	10,4	1,45	2,23	4,66	1,25	0,11	94,5	20,3	1,1

Одержані результати таблиці 1. свідчать про те, що константи швидкості всіх трьох реакцій з підвищенням температури збільшуються. Реакція ТАГ з МЕА характеризується найбільшimi константами швидкостей. При збільшені температури на кожні 10 К константи швидкостей перетворення ТАГ збільшуються в середньому, в 1,428 разів, перетворення ДАГ в МАГ – в 1,436 разів і МАГ в гліцерин та АА – в 1,23 рази. Швидкість ТАГ в середньому у 4,46 рази більша швидкості амідування ДАГ. В свою чергу амідування ДАГ у 6,41 раз швидше порівняно з амідуванням МАГ.

Порівняння констант швидкостей реакції взаємодії МЕА з ТАГ, ДАГ та МАГ (таблиця 1) вказує на те, що при переході від першої реакції до третьої реакції швидкість взаємодії МЕА з ацилгліцеринами систематично знижується. При цьому швидкість реакції МЕА з ТАГ в середньому в 4,76 разів більша порівняно з реакцією МЕА з ДАГ і в середньому у ~ 43 рази порівняно з реакцією МАГ з МЕА. В той же час реакція взаємодії ДАГ з МЕА в 6,41 рази швидше порівняно з реакцією МАГ з МЕА. Енергія активації зростає (табл. 2) при переході від взаємодії ТАГ з МЕА до МАГ з МЕА. Це говорить про те, що реакція амідування ТАГ МЕА більш ймовірна, ніж амідування ДАГ чи МАГ. Порівнюючи енергію активації трьох стадій, з'ясовано, що перехідний стан при амідуванні МАГ потребує більше енергії чим при амідуванні ТАГ чи МАГ. швидкість реакції більше змінюється з температурою на III стадії, тому що енергія активації цієї стадії більша, ніж I або II стадій.

Таблиця 2. Термодинамічні параметри реакції взаємодії ТАГ соєвої олії з МЕА

Реакція	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль	ΔG , кДж/моль
ТАГ+МЕА	42,72	39,48	-219,92	125,17
ДАГ+МЕА	47,82	44,58	-219,43	130,08
МАГ+МЕА	48,25	45,01	-243,10	139,74

Негативні значення ентропій реакцій свідчать про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з початковим станом. При цьому впорядкованість зростає при переході реакції ТАГ + МЕА до реакції МАГ + МЕА, що можливо обумовлено утворенням гідроксильних груп МАГ. Зміни вільних енергій також підтверджують те, що найбільш термодинамічно вигідною реакцією серед

досліджуваних є реакція ТАГ + МЕА. Величини ентальпій вказують на те, що для здійснення всіх цих реакцій необхідна додаткова енергія. Такий характер змін термодинамічних параметрів дозволяє віднести досліджувані реакції до бімолекулярних реакцій заміщення S_N2 [7]. На основі отриманих результатів створена система диференціальних рівнянь, які описують швидкості утворення чи зникнення компонентів реакційних мас:

$$\frac{dC_{ТАГ}}{d\tau} = -K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (5)$$

$$\frac{dC_{ДАГ}}{d\tau} = -K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (6)$$

$$\frac{dC_{МАГ}}{d\tau} = -K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A \quad (7)$$

$$\frac{dC_{АА}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A + K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (8)$$

$$\frac{dC_{ГЛ}}{d\tau} = K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (9)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -K_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A - K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A - K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (10)$$

де K₁, K₂, K₃ – константи швидкості відповідних реакцій; C_A, C_{ТАГ}, C_{ДАГ}, C_{МАГ} – концентрації моноетаноламіну, ТАГ, ДАГ і МАГ відповідно.

В результаті виконаних досліджень встановлено, що амідування соєвої олії моноетаноламіном можна описати трьома реакціями. Також визначені константи швидкості реакції на кожній стадії в інтервалі температур 373 – 423 К. Створено систему диференціальних рівнянь, яка встановлює взаємозв'язок між швидкостями зникнення реагентів чи утворення продуктів реакції з їх константами швидкостей та концентраціями.

Список літератури: 1. Ковалёв В. М. Перспектива организации производства ПАВ в Украине / Ковалёв В. М., Юрченко И. А., Горин Ю. В. // Хімічна промисловість України. — 2000. — № 4. — С. 10. 2. Мельник А.П. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів. / Мельник А.П., Матвєєва Т.В // Вестник НТУ „ХПИ”. — 2002. — № 2, Ч.1. — С. 89-93. 3. AOCS Official Method Cd 11–57: alpha-Monoglycerides. 4. Олія соєва. Технічні умови. ДСТУ 4534:2006. [Чинний від 2007-04-01]. — К. : Держспоживстандарт України 2007. — 19 с. — (Національний стандарт України). —5. Мельник А.П. Одержання моно – діацилгліцеринів і моноетаноламідів амідуванням соєвої олії. / Мельник А.П., Марценюк Т.І., Малік С.Г.// Вестник НТУ „ХПИ”. — 2010. — № 44 – С. 92-96. 6. Мельник А.П. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини: навч. посібник / Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О. — Харьков: Курсор, 2004. — 277 с. 7. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977. — 658 с.

Поступила в редколлегию 27.04.2011

УДК 66.095.253

С.А.ПАНЕНКО, асп., НТУ «ХПИ»

А.Г.БЕЛОБРОВ, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

И.В.ЛЫСОВА, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ