УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук; ***Т.В. МАТВЄЄВА***, канд. техн. наук;
В.Ю. ПАПЧЕНКО, інж., НТУ „ХПІ”

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ З ЕТАНОЛАМІНАМИ

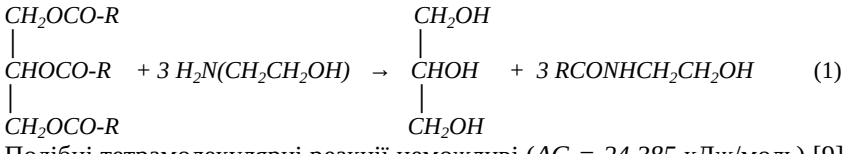
Розраховано термодинамічні параметри реакцій амідування ацилгліцеринів соняшникової олії моноетаноламіном і діетаноламіном за різними методами. За знайденими величинами вільних енергій, ентальпій, ентропій встановлено, що реакція амідування триацилгліцеринів протікає в три стадії.

It was calculated thermodynamic parameters of the reaction of amidation of acylglycerines of sunflower oil with monoethanolamine and dyethanolamine by different methods. On the basis of meanings of free energies, enthalpy, entropy it was established that reaction of amidation of triacylglycerines has tree stoges.

У виробництві харчових, медичних, косметичних та інших продуктах для утворення і стабілізації водно-жирової емульсії; кристалізації жиру; агломерації / об’єднання жирової краплі; піногасіння; аерації; спінювання; контролю в’язкості; зв’язування крохмалю; взаємодії протеїнів використовують поверхнево-активні речовини, зокрема дистильовані моноацилгліцерини рослинних олій або гідрованих жирів. Дистильовані моноацилгліцерини у промисловості отримують за двома технологіями: етерифікацією жирних кислот гліцерином або гліцеролізом олій чи жирів з наступною молекулярною дистиляцією. У попередніх роботах проведені кінетичні дослідження [1, 2, 3, 4] і запропоновано технологію отримання моноацилгліцеринів (МАГ) амідуванням триацилгліцеринів (ТАГ) соняшникової олії моноетаноламіном (МЕА) [5]. Однак для розробки наукових основ технологічного процесу потрібно знання не тільки кінетичних але й термодінамічних параметрів відповідних реакцій. Тому проведення оцінки термодінамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з моноетаноламіном є актуальним питанням.

Метою даною роботи є проведення розрахунку вільної енергії (ΔG) реакції амідування ТАГ моноетаноламіном і діетаноламіном (ДЕА) за адитивно-груповим методом [6] на основі значень вільних енергій атомів, молекул [7] і енергій зв’язків [6] таких сполук, як ТАГ, діацилгліцеринів (ДАГ), МАГ, МЕА, гліцерину.

В попередній роботі [8] встановлено, що утворення естерів гліцерину – ацилгліцеринів протікає за складною схемою, ніж це витікає з сумарного рівняння:



(1)

Подібні тетрамолекулярні реакції неможливі (ΔG_p = 24,385 кДж/моль) [9]

і три стадії, згідно яких спочатку утворюються діацилгліцерини, потім МАГ і на прикінці процесу амідування ТАГ соняшникової олії – гліцерин. Паралельно з ацилгліцерином на кожній стадії утворюються етаноламіди жирних кислот.

За формулами, які приведені у роботі [6], розраховано вільні енергії реакцій взаємодії ацилгліцеринів (з R = $C_{17}H_{35}$) з етаноламінами. Результати розрахунків наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Вільна енергія реакцій взаємодії ацилгліцеринів (з R = $C_{17}H_{35}$) з етаноламінами

Етаноламін	Вільна енергія реакції, кДж/моль		
	ТАГ	ДАГ	МАГ
HO-CH_2-CH_2-NH_2	8,095	8,095	8,095
(HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH	8,105	8,105	8,101

Із результатів табл. 1 можна зробити висновки про те, що вільна енергія реакцій взаємодії ацилгліцеринів (ТАГ, ДАГ, МАГ) з МЕА і ДЕА залишається постійною величиною, а значить і їх кінетичні параметри можна очікувати однаковими.

Для перевірки такого висновку вільні енергії розраховано за наступною формулою [9]:

$$\Delta G_p = \Delta H - T\Delta S \qquad (2)$$

де ΔG_p - вільна енергія реакціїї, кДж/моль;
ΔH - ентальпія реакції, кДж/моль;
T - температура реакції, К;
ΔS - ентропія реакції, кДж/(моль·К).

Ентальпія молекули складається з ентальпій атомів і зв’язків між атомами у цій молекулі. Ентропію молекули також можна представити як адитивну величину атомів та зв’язків між атомами у цій молекулі, як в [6].

Результати розрахунків ентальпії і ентропії вхідних речовин і продуктів реакції наведено у табл. 2. За отриманими результатами розраховано вільні енергії стадії I, II, III при взаємодії з етаноламінами та надано в табл. 3.

За результатами цих розрахунків вільна енергія стадій I, II, III також одинакова. Тому за таким хімізмом можна очікувати того, що кінетичні зако-

номірності перетворень ТАГ в ДАГ, ДАГ в МАГ, МАГ в гліцерин з паралельним утворенням етаноламідів в кожній з них не повинні відрізнятись.

Разом з тим відомо, що у гліцерині атоми водню утворюють водневі зв'язки з атомами кисню, чим обумовлена його висока в'язкість [9]. Водневі зв'язки також утворюються у ДАГ і МАГ, що підтверджується зміною агрегатного стану з рідини до твердих продуктів при переході від ТАГ до ДАГ і МАГ за рахунок збільшення температури топлення. Утворення водневого зв'язку в ДАГ і МАГ може впливати на зміни вільної енергії в реакціях амідування.

Таблиця 2

Ентальпія та ентропія вхідних речовин та продуктів реакції у реакціях взаємодії ацилгліцеринів (з R = $C_{17}H_{35}$) з етаноламінами

Етаноламін	Ентальпія вхідних речовин, ΔНвх, кДж/моль	Ентальпія продуктів реакції, ΔНпр, кДж/моль	Ентропія вхідних речовин, ΔSвх, кДж/моль·К	Ентропія продуктів реакції, ΔSпр, кДж/моль·К
Стадія I				
HO-CH_2-CH_2-NH_2	-1491,473	-1508,919	3,181	3,181
(HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH	-1604,578	-1619,925	3,3286	3,6597
Стадія II				
HO-CH_2-CH_2-NH_2	-1205,53	-1222,948	2,379	2,379
(HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH	-1318,635	-1333,954	2,5266	2,8577
Стадія III				
HO-CH_2-CH_2-NH_2	-919,559	-936,913	1,577	1,577
(HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH	-1032,664	-1047,919	1,7246	2,0557

Таблиця 3

Вільна енергія реакції взаємодії ацилгліцеринів (з R = $C_{17}H_{35}$) з етаноламінами

Температура реакції, К	Вільна енергія реакції, кДж/моль		
	Стадія I	Стадія II	Стадія III
Реакція з HO-CH_2-CH_2-NH_2			
393	-17,446	-17,418	-17,354
403	-17,446	-17,418	-17,354
413	-17,446	-17,418	-17,354
423	-17,446	-17,418	-17,354
Реакція з (HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH			
393	-145,4696	-145,4416	-145,378
403	-148,7806	-148,7526	-148,689
413	-152,0916	-152,0636	-151,999
423	-155,4026	-155,3746	-155,311

Для з'ясування цього оцінено (табл. 4) ΔG_p (за [6]) реакцій амідування при постадійному їх протіканні з урахуванням взаємодії атому водню з атомом кисню.

З табл. 4 видно, що за проведеними розрахунками для реакцій амідування з врахуванням водневого зв'язку вільні енергії амідування різні при переході від стадії I до стадії III. Величини змін вільних енергій (табл. 4) свідчать про те, що серед розглянутих реакцій найбільш енергетично вигідною є реак-

дещо більших затрат енергії, а перетворення МАГ в АА і гліцерин є найбільш енергетично затрудненою реакцією.

Таблиця 4

Зміна вільних енергій реакцій амідування ацилгліцеринів етаноламінами

Етаноламін	Вільна енергія реакції, кДж/моль		
	Стадія I	Стадія II	Стадія III
HO-CH_2-CH_2-NH_2	-473,499	-21,83	-0,888
(HO-CH_2-CH_2)$_2$-NH	-473,489	-21,82	-0,878

Даний механізм підтверджено дослідженнями кінетики амідування [1, 2, 3, 4].

Висновки: На основі термодинамічного аналізу змін вільних енергій встановлено, що при відсутності водневих зв'язків, ТАГ повинні перетворюватись в ДАГ і МАГ з паралельним утворенням АА без зміни величини вільної енергії. Врахування таких взаємодій вказує на трьохстадійне протікання реакції амідування ТАГ → ДАГ → МАГ з різними змінами вільних енергій на кожній стадії. Причому перша стадія (взаємодія ТАГ з МЕА) повинна протікати легше, ніж II (ДАГ з МЕА) або III (МАГ з МЕА).

Список літератури: **1**. *Мельник А.П, Молоканова Т.В.* Исследование кинетики образования производных алкилкарбонамидов. Информационные технологии: Наука, техника, образование, здоровье, технология. 1998. С. 343 - 345**. 2.** *Мельник А.П., Матвєєва Т.В.* Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вестник ХГПУ. 1999. Вып.33. С. 46 - 48. **3** *Мельник А.П., Матвєєва Т.В.* До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // То же. 1999. Вып.90. С. 66 - 68**. 4.** *Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Діхтенко К. М.* Дослідження кінетики утворення моно-, діацилгліцеринів і алкілкарбонамідів // Вестник НТУ „ХПІ". 2004. Вып.13. С. 119-122. **5.** *Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Папченко В.Ю.* Отримання моно-, діацилгліцеридів з триацилгліцеридів соняшникової олії // Вестник НТУ „ХПІ". 2004. Вып.41. С. 56-59. **6**. *Кулле П.А., Мельник А.П., Панаев Ю.Д.* Свободная энергия как аддитивная величина свободных энергий атомов и связей. / Сб. Математическое моделирование в науке и технике. – Л.: ЛТИ, 1974, В. 2, Ч. 2. – С.35 – 58. **7**. *Карапетянц М.Х., Карапетянц М.П.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. - М.: Химия, 1968. – 472 с. **8**. *Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Папченко В.Ю.* Про отримання моно-, діацилгліцеринів за реакцією амідування триетаноїлгліцерину. Вестник НТУ „ХПІ". 2005. Вып.52. С. 185 – 189. **9**. *Лебедев Н.Н., Монаков М.Н., Швец В Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза // Под. ред. Н. Н. Лебедева. 2-е изд. перераб. – М.:Химия, 1984. – 376 с.