

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, **В.Ю. ПАПЧЕНКО**,
О.М. ГЕТМАНЦЕВ, аспірант, НТУ “ХПІ”

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ СОНЯШНИКОВОГО ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТУ

Досліджено склад соняшникового фосфатидного концентрату. Розглянута реакція взаємодії діетаноламіну з соняшниковим фосфатидним концентратом при мольному відношенні 1 : 3 в інтервалі температур 353 – 423 К протягом трьох годин. Визначено порядок реакції та основні термодинамічні параметри. Досліджено адсорбційну здатність отриманих продуктів реакції.

Composition of sunflower phosphate concentrate was investigated. Reaction of interaction of sunflower phosphate concentrate with diethanolamine with molar ratio 1:3 under temperature range 353 – 423 K during three hours was examined. Order of reaction and basic thermodynamic parameters were determined. Adsorptive ability of obtained products of reaction was investigated.

Похідні алкілкарбонамідів давно відомі як компоненти емульгуючих, піноутворюючих, солюбілізуючих, миючих і косметично-гігієнічних препаратів, інгібіторів корозії. Раніше вивчено отримання алкілкарбонамідів реакцією взаємодії етаноламінів з триацилгліцеридами олій і жирів [1, 2, 3, 4]. Разом з тим, до цього часу відсутні дослідження кінетики і хімізму цієї реакції при використанні, як реагенту ацилгліцеринів фосфатидного концентрату.

Тому мета цієї роботи полягає у вивченні кінетики реакції взаємодії діетаноламіну (ДЕА) з соняшниковим фосфатидним концентратом (ФК).

В дослідженні використано фосфатидний концентрат з наступними характеристиками: вміст сирих фосфатидів 50 %, вологи 3 %. Кислотне число олії 6 мг КОН/г. Попередньо була проведена оцінка компонентного складу фосфатидного концентрату хроматографією на тонкому шарі. Хроматографія проведена на силікагелевих пластинах Silufol. Як носій використано суміш розчинників – хлороформ : метанол : вода (65 : 25 : 4) [5]. З отриманих продуктів синтезу приготовлено 1 % мас. розчин у хлороформі. Розподіл суміші обумовлено відмінністю сорбуємості компонентів. Встановлено коефіцієнти сорбуємості (R_f) фосфоліпідів: N-метилфосфатидилетаноламін – 0,82; фосфатидилетаноламін – 0,62; N,N-діметилфосфатидилетаноламін – 0,51; фосфатидилгліцерин – 0,47; лецитин – 0,33; фосфатидилсерин – 0,13; ацилгліцерини – 0,94. Знайдені величини R_f співпадають з даними інших досліджень [5].

Реакцію досліджено в реакторі ідеального змішування, який обладнано обігрівальним елементом, автоматичним підтриманням температури $\pm 0,2$ °С методом відбирання зразків реакційних мас через заданий проміжок часу. Визначено поточні концентрації вихідного аміну титруванням кислотою зразків реакційних мас. Поточні концентрації аміну перераховано у ступінь його перетворення в амід. Кінетичні залежності ступеня перетворення ДЕА в амід при мольному відношенні реагентів 1 : 3 в інтервалі температур 353 – 423 К приведено на рис. 1.

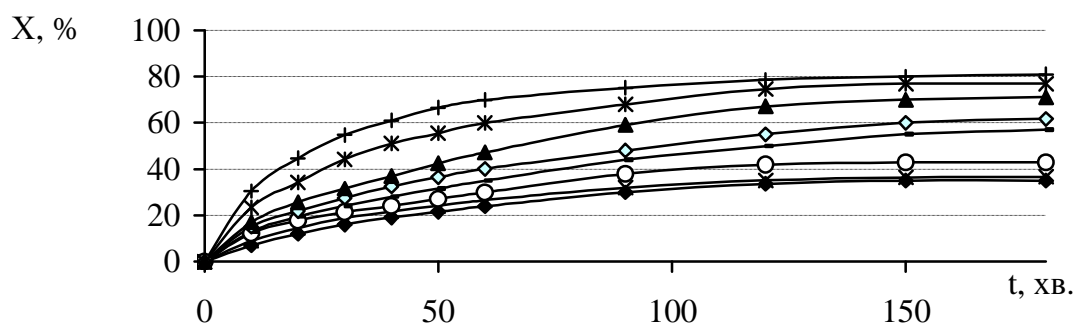


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення X амінного азоту в амідний при взаємодії ДЕА з соняшниковим ФК при МВ=1:3 від температури: \blacklozenge 353 К, \times 363 К, \circ 373 К, \leftarrow 383 К, \diamond 393 К, \blacktriangle 403 К, \ast 413 К, + 423 К

Одержані результати свідчать про те, що зі збільшенням температури та часу ступінь перетворення зростає. При цьому, якщо максимальний 30 % – 40 % ступінь перетворення при температурах 353 – 373 К досягається через ≈ 120 хв., то ≈ 80 % ступінь перетворення досягається через 150 хв. Необхідно відмітити те, що швидкість реакції в перші 20 – 50 хв. більша, ніж в наступний проміжок часу. Також необхідно підкреслити і те, що швидкості реакції при температурах 353 К і 363 К майже не відрізняються.

Обробкою кінетичних результатів згідно [6] визначено, що кінетичні криві лінеаризуються в координатах реакцій другого порядку з коефіцієнтами апроксимації (R^2) $> 0,98$, як це видно на рис. 2.

Так, як залежності (рис. 2) характерні для реакцій другого порядку, то для подальших розрахунків можна прийняти, що досліджувана реакція є реакцією другого порядку. Нахил прямих до осі t відображає константи швидкості реакції. Константи швидкості, що знайдено згідно [6] наведені у табл. 1.

Як витікає з одержаних результатів константи швидкості реакції взаємодії ДЕА і ФК з підвищенням температури зростають. Ступінь перетворення досягає максимальних значень 81 % за три години при температурі 423 К.

Подальше збільшення тривалості синтезу не приводить до зміни ступеня перетворення.

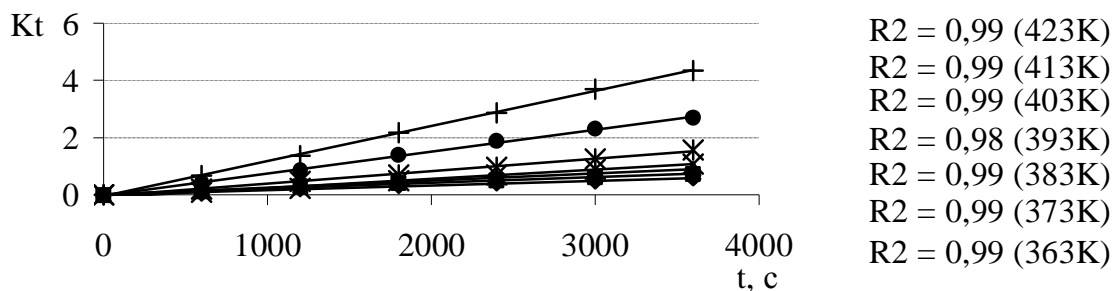


Рис. 2. Залежність в координатах Kt від t для реакції ДЕА з ФК при МВ=1:3, де

◆ 363К ■ 373К ▲ 383К × 393К Ж 403К ● 413К + 423К

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції амідування ФК ДЕА

Температура, К	363	383	403	413	423
Константа швидкості реакції $K \cdot 10^{-4}$, л·(моль·с) ⁻¹	2	3	4	8	12

Енергію активації ($E_a = 37,95$ кДж/моль) знайдено за залежністю $\ln K = f(1/T)$ (рис. 3), нахил якої до осі $1/T$ дає величину E_a/R .

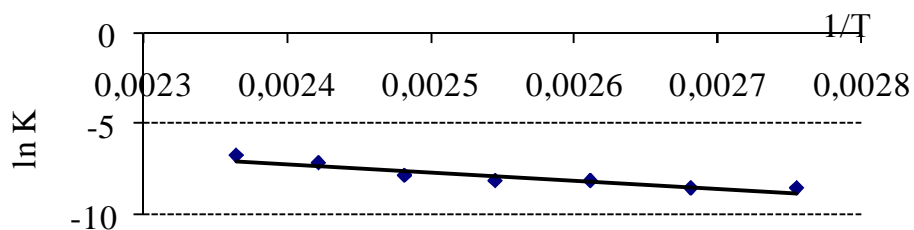


Рис. 3. Залежність $\ln K$ від $1/T$

За енергією активації із використанням відомих формул [6] знайдено ентальпію активації $\Delta H = 34,68$ кДж/моль і ентропію активації $\Delta S = -232,011$ Дж/моль·К.

На основі проведених кінетичних і термодинамічних розрахунків отримано кінетичну модель реакції, за якою можна оцінювати поточні концентрації аміну в реакційних масах: $N_{DEAi} = 1/(44,79 \cdot e^{-37950/RT} \cdot t + 1/N_{DEA0})$.

Досліджено адсорбуючу здатність, як інгібуючу здатність, для продуктів синтезу на основі ДЕА і соняшникового ФК. Зміни захисного ефекту Z, швидкості корозії V, глибинного показника V_r в середовищі NACE (5 % NaCl + 250 мг/л CH_3COOH) приведено у табл. 2.

Таблиця 2

Зміна швидкості корозії і захисного ефекту в залежності від температури на основі продуктів взаємодії ДЕА з соняшниковим ФК

Температура синтезу, К	Глибинний показник, V_r , мм/рік	Швидкість корозії, V_k , г/м ² ·рік	Захисний ефект, %
353	2,543	2,828	27
363	0,870	0,970	70
373	0,450	0,498	84
393	0,172	0,191	92
403	0,140	0,165	94
413	0,095	0,106	96
423	0,067	0,075	98

Як видно з табл. 2 збільшення температури зумовлює збільшення захисного ефекту, тобто збільшується кількість реакційних продуктів, які адсорбуються на металевій поверхні і зумовлюють високий захисний ефект.

Швидкість корозії (табл. 2) зменшується до 0,075 г/м²·рік при використанні продукту з 98 % захисним ефектом, який змінюється симбатно з змінами ступеня перетворення. Це дозволяє отримати продукти з заданими адсорбційними властивостями.

Висновки: Вивчено кінетику взаємодії діетаноламіну з соняшниковим фосфатидним концентратом в інтервалі температур 363 – 423 К. Визначено такі термодинамічні параметри реакції, як енергія, ентальпія і ентропія активації. Отримано кінетичну модель реакції. Оцінено адсорбуючу здатність одержаних продуктів.

Список літератури: 1. Мельник А.П., Молоканова Т.В., Слесар П.Ф., Шашиора Л.Д. Исследование кинетики образования производных алкилкарбонамидов // Вестник ХГПУ. 1998. Вып. 6, Ч. 3. – С. 343 – 345. 2. Мельник А.П., Матвеева Т.В. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 33. – С. 46 – 48. 3. Мельник А.П., Матвеева Т.В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 90. – С. 66 – 68. 4. Мельник А.П., Папченко В.Ю., Матвеева Т.В., Діхтенко К.М., Жуган О.А. Дослідження реакції утворення алкілкарбон-N-(дігідроксіетил)амідів // Вісник НТУ “ХПІ”. 2003. Вип. 11, Т.2. – С. 64 – 69. 5. Кейтс М. Техника липидологии. – М.: Мир, 1975. – 305 с. 6. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Навч. посіб. – Львів: НУ “Львівська політехніка”, 2002. – С. 214 – 234.

Поступила до редколегії 27.03.08