УДК 661.719.2:665.12:621.892

© 2017

Амидирование триацилглицеринов подсолнечного масла

Л.Н. Шкарапута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-66-47

Показана возможность количественного описания (с погрешностью менее 10 %) закономерностей расходования исходных веществ и получения алкилоламидов подсолнечного масла при условии равенства всех кинетических констант k_i константе скорости реакции триацилглицеринов с моноэтаноламином k_1 . Для случая каталитического амидирования выявлена зависимость энергии активации от концентрации катализатора, предложены соотношения для расчета процесса и показано, что различие расчетных и экспериментальных значений выхода алкилоламидов не превышает 3–4 %.

Общеизвестна актуальность вытеснения нефтепродуктов за счет вовлечения в производство поверхностно-активных веществ (ПАВ), получаемых на базе возобновляемого сырья. Существует огромное количество работ, посвященных получению ПАВ с использованием растительных масел. Большинство публикаций связано с собственно синтезом, поиском путей получения, вовлечением новых источников сырья [1]. И это целиком оправдано, ведь главная цель синтетика - получение нового вещества, иногда даже "любой ценой". К сожалению, явно недостаточное внимание уделяется разработке рациональных, экономически оправданных путей массового производства синтезированных веществ. Это приводит к тому, что в ряде случаев в промышленности тиражируют прописи лабораторных синтезов. Как правило, такой перенос оборачивается серьезными издержками. Только с помощью создания и исследования математических моделей, достоверно описывающих закономерности химического превращения, можно выявить пути рационального массового производства новых материалов, решить вопросы масштабирования, выбора аппаратурного оборудования и оптимизации.

Представим взаимодействие триацилглицеринов (ТАГ) подсолнечного масла с моноэтаноламином (МЭА) последовательностью реакций (1):

Обозначим концентрацию ТАГ символом y(1), МЭА – y(2), диацилглицерина – y(3), моноацилглицерина – y(4), алкилоламида – y(5), глицерина – y(6).

Стехиометрическая матрица [2] системы реакций (1)

y(1)	y(2)	y(3)	y(5)	y(4)	y(6)
-1	-1	+1	+1	0	0]
0	-1	-1	+1	+1	0
0	-1	0	+1	-1	+1

свидетельствует, что для описания процесса достаточно идентификации лишь трех ингредиентов (например, y(1), y(2), y(3) – $\Delta_{123} = [-1 - 1 + 1; 0 - 1 - 1; 0 - 1 0] = 1 \neq 0;$ y(1), y(2), y(4) – $\Delta_{124} = [-1 - 1 0; 0 - 1 + 1; 0 - 1 - 1] = -2 \neq 0;$ y(1), y(2), y(6) – $\Delta_{126} = = [-1 - 1 0; 0 - 1 0; 0 - 1 + 1] = +1 \neq 0$). Однако это требует построения соответствующих инвариантов системы реакций (1). Представляется более рациональным рассматривать избыточную систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dy(1)}{d\tau} = -k_1 y(1)y(2)$$

$$\frac{dy(2)}{d\tau} = -k_1 y(1)y(2) - k_2 y(3)y(2) - k_3 y(4)y(2)$$

$$\frac{dy(3)}{d\tau} = k_1 y(1)y(2) - k_2 y(3)y(2) \qquad (2)$$

$$\frac{dy(4)}{d\tau} = k_2 y(3)y(2) - k_3 y(4)y(2)$$

$$\frac{dy(5)}{d\tau} = k_1 y(1)y(2) + k_2 y(3)y(2) + k_3 y(4)y(2)$$

$$\frac{dy(6)}{d\tau} = k_3 y(4)y(2)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$ y(1) = y(1)₀, y(2) = = y(2)₀, y(3) = y(4) = y(5) = y (6) = 0.

Общеизвестно, что константы скорости реакций системы (1) разнятся между собой. В работе [3] показано, что в зависимости от длины радикала константы находятся в соотношении 1:0,7:0,5 (подсолнечное масло) и 1:0,9:0,3 (триэтаноилглицерин). Различие достоверное. Однако представляется актуальной оцен-



Рис. 1. Изменение концентрации моноэтаноламинома при T=353K (mm=100.22%20.07.17;80C mMEA=22.39 mNaOH=0.0 M=mm+mMEA+mNaOH MEA0=100*mMEA/M NaOH0= mNaOH/M t=[0 10 25 40 60 90] V=[13.6 17.1 16.6 14.6 14.2] n=[0.479 0.644 0.66 0.608 0.646] g=0.006101*V P=100*g/n MEA=[MEA0 P] C=10*MEA./61.01 d=m NaOH/M v=250*n.*d%NaOH dV=100*v./V t1=[10 25 40 60 90] plot(t,C,'*') grid on axis([0 60 2.3 3]) xlabel('t,min') ylabel('[MEA],mol/kg'))

ка погрешностей в определении концентраций ингредиентов при переходе от хорошо известной модели [3] к соотношениям, предполагающим равенство кинетических констант системы реакций (1), $k_1 = k_2 = k_3 = k$. В случае разумно-пренебрежимых отличий откроется возможность отказаться от трудоемких экспериментов по определению k_2 и k_3 , свести анализ системы реакций (1) к экспериментальному определению k и последующему численному моделированию.

Из системы уравнений (2) следует, что в начальный момент времени

$$k = -\frac{1}{y(1)_0 y(2)_0} \frac{d(y_2)}{d\tau} \bigg|_0$$
(3)

На рис. 1 приведена кривая изменения концентрации МЭА при $y(1)_0 = 0,981$, $y(2)_0 = 3$ моль/кг и температуре 353 К (* – эксперимент). Найдено, что при 353 К начальная скорость расходования МЭА составляет $d(y_2)/d\tau = 0,015$ моль/(кг·мин), а при 403 К – $d(y_2)/d\tau =$ = 0,0454 моль/(кг·мин). Соответственно кинетические константы составили: k(353) = 0,0051 кг/(моль·мин) и k(403) = 0,0154 кг/(моль·мин).

Использовав соотношение Аррениуса $k = k_0 \times \exp(-E/RT)$ и решив систему уравнений

 $\ln 0,0051 = \ln k_0 - E/(8,3143.353)$

 $\ln 0,0454 = \ln k_0 - E/(8,3143 \cdot 403)$, получим,

что $k_0 = 17,29$ кг/(моль мин); Е = 23865 Дж/моль;

 $k = 17,29 \exp(-23865/\text{RT}) \text{ кг/(моль·мин)}.$ (4)

Решение системы уравнений (2) при T = 353K, $y(1)_0 = 0.981$ моль/кг, $y(2)_0 = 3$ моль/кг и $y(3)_0 = y(4)_0 = y(5)_0 = 0.981$



Рис. 2. Распределение концентраций ингредиентов в ходе амидирования ($---k_1 = k_2 = k_3 = k$; $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,7 : 0,5$)

= y(6)₀ = 0 с использованием (в терминах MATLAB) M-файла: function dy=mono65(x,y); dy=zeros(6,1); dy(1) = -51e - 4.*y(1).*y(2); dy(2) = -51e - 4.*y(1).*y(2) - 51e4.*y(3).*y(2)-51e-4.*y(4).*y(2); dy(3)=+51e-4.*y(1).*y(2) -51e-4.* y(3).*y(2); dy(4)=+51e-4.*y(3).*y(2)-51e-4.*y(4).*y(2); dy(5) = +51e-4.*y(1).*y(2)+51e-4.*y(3).*y(2)+51e-4.*y(4).*y(2); dy(6)=+51e-4.*y(4).*y(2); и решателя: [x,y]=ode45(@mono65,[0 30],[0.981 3 0 0 0 0]); plot(x,y) grid on xlabel ('Time, h') xlabel ('C, mol/kg) показало близость расчетных значений концентрации МЭА и экспериментально найденных при малых т (рис. 2). Там же (штриховые линии) представлено решение системы уравнений (2) при соблюдении пропорций, выявленных в работе [3], $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,7$: 0,5, иначе вычисления велись при $k_1 = 0,0051; k_2 =$ $= 0,00375; k_3 = 0,00255$ кг/(моль-мин). Из рис. 2 следует, что имеют место существенные различия в зависимостях концентраций промежуточных веществ, полученных при учете и игнорировании различий в значениях констант. В то же время обе модели дают близкие значения концентрации целевого продукта и исходных веществ. В ходе превращения более 90 % исходного ТАГ погрешность не превышает 10 % (рис. 3). Приняв во внимание подвижность состава подсолнечного масла, погрешности при идентификации ингредиентов, проведении экспериментов представляется оправданным использование посылки о равенстве констант скорости системы реакций (1) при оценке выхода целевого продукта в ходе амидирования ТАГ подсолнечного масла.

В качестве источника триацилглицеринов использовали масло подсолнечное, рафинированное дезодорированное марки П по ДСТУ 4492-2005. Массовая доля основного вещества в МЭА составляла 99,8 %. Титрование МЭА проводили 0,1Н HCl в присутствии



Рис. 3. Зависимость относительной разности концентраций целевого продукта при учете и игнорировании равенства кинетических констант от степени превращения исходного триацилглицерина (X=[0.1985 0.3477 0.5509 0.677 0.76 0.85 0.9 0.93] Del=[2.75 4.88 7.64 9.03 9.31 9.51 8.88 8.16] plot(X,Del,'*') grid on xlabel('X') ylabel('Dely(5),%'))

бромфенолового синего. С учетом угроз искажения результатов титрования МЭА за счет взаимодействия титранта с едким натром были взяты концентрации NaOH, составляющие 1–2 % начальной концентрации МЭА, т.е. даже нейтрализация HCl всей введенной целочи практически не могла сказаться на точности титрования.

Приведенные на рис. 2 зависимости свидетельствуют, что достижение экономически оправданных превращений требует значительных затрат времени. Это хорошо согласуется с известной практикой применения катализаторов при получении алкилоламидов. В их числе и едкий натр. Очевидно, что в этом случае образуется алкоголят аминоспирта.

$$NaOH + NH_2CH_2CH_2OH \leftrightarrows NH_2CH_2CH_2ONa + H_2O \quad (5)$$

Алкоголят атакует связь О-СО*R* триацилглицерина, что ведет к образованию алканоламида *R*-CONHCH₂CH₂OH и соответствующего диацилглицерина. В дальнейшем происходит атака катализатора на очередной фрагмент диацилглицерина с получением соответствующего моноглицерина. С целью выявления влияния катализатора на процесс амидирования экспериментально были найдены константы скорости при различных температурах и исходных массах NaOH.

Исходные данные и промежуточные результаты сведены в табл. 1.

Оценка влияния реакции (5) на ход амидирования триацилглицеринов подсолнечного масла может быть получена из сравнительного анализа взаимодействия этанола с едким натром [4]. В работе [5] приводится тепловой эффект реакции этанолиза $\Delta h_p = -5.7$ кДж/моль,



Рис. 4. Зависимость константы равновесия реакции этанолиза от температуры

(T=[298:10:433] a=5.7*1000/8.3143*(1./T-1/298)

K=0.68*exp(a) plot(T,K,'*-') grid on xlabel('T,K') ylabel('K'))

а в статьях [6, 7] показано, что при 25 °C константа равновесия составляет K = 0,68.

Использовав уравнение Вант-Гоффа [8]

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$
$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} \ln K = \frac{|\Delta h|}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}$$

получили

$$K(T_2) = K(298) \exp\left[\frac{5, 7 \cdot 10^3}{8,3143} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right].$$
 (6)

На рис. 4 приведена зависимость константы равновесия К от температуры. Например, при температуре Т = 393К константа равновесия K = 0,38.

Это дало возможность оценить концентрацию этилата. Исходя из очевидного равенства $K = [C_2H_5ONa]^* \times [H_2O]^*/[NaOH]^*[C_2H_5OH]^*$ и данных табл. 1 ([NaOH]_0= 0,041 моль/кг, $[C_2H_5OH]_0 = [M\Im A]_0 = 3$ моль/кг), получили

$$0,38 = \frac{X^2}{(0,041 - X)(3 - X)},$$
(7)

где $X = [C_2H_5ONa]^* = [H_2O]^* = [NaOH]_0 - [NaOH]^* = [C_2H_5OH]_0 - [C_2H_5OH]^*$, звездочкой (*) обозначены равновесные концентрации ингредиентов.

Из приведенного на рис. 5 решения уравнения (7) следует, что при K = 0,38 и $[NaOH]_0 = 0041$ моль/кг концентрация X = $[C_2H_5ONa]^* = 0,0396$ моль/л, т. е. более 96 % едкого натра пребывает в форме этилата. При $[NaOH]_0 = 0,06$ моль/кг, X = 0,058 моль/кг – более 95 %.

Macca	Температу-	Начальная	Начальная	Начальная	Скорость	Константа
NaOH,	pa, K	концентрация	концентрация	концентрация	расходования	скорости k,
Г		NaOH,	МЭА,	триацилглицерина,	МЭА,	кг/(моль•мин)
		моль/кг	моль/кг	моль/кг	моль/(кг·мин)	
0	353	_	3,00	0,981	0,0150	0,0051
0	403	-	3,00	0,981	0,0454	0,0154
0,2	353	0,041	3,00	1,000	0,0500	0,0167
0,2	383	0,041	3,00	1,000	0,1000	0,0333
0,2	403	0,041	3,00	1,000	0,1200	0,0400
0,3	383	0,061	3,00	1,000	0,1660	0,0552
0,3	403	0,060	2,95	0,981	0,2110	0,0728

Таблица 1. Данные для расчета и рассчитанные значения констант скорости

Таким образом, есть основания (в рассмотренном диапазоне [NaOH]) отождествлять его концентрацию с концентрацией катализатора.

Приняв, что введение в систему катализатора с концентрацией [NaOH] снижает энергию активации [9] на некоторую величину А и использовав ранее найденное соотношение (4), можно оценить энергию активации катализируемой реакции.

Так как
$$k(C,T) = k_0 \exp(-\frac{E-A}{RT})$$
,

где: Е – энергия активации реакции в случае отсутствия катализатора, Дж/моль,

то
$$E(C) = E - A = -RT \ln[k(C, T)/k_0]$$
 (8)
здесь $E(C)$ – энергия активации реакции при наличии
катализатора с концентрацией С, Дж/моль.

Использовав экспериментально найденные кинетические константы при различных температурах и концентрациях реагентов и едкого натра (табл. 1), нашли, что зависимость энергии активации от начальной кон-



Рис. 5. Зависимость константы равновесия от равновесной концентрации этилата натрия (x=[0.031:0.0001:0.04]x1=[0.051:0.0001:0.06] $a=x.^2$; $a1=x1.^2$; b=(0.041-x); b1=(0.061-x1) c=(3-x); c1=(3-x1); d=a./b; d1=a1./b1; y=d./cy1=d1./c1 plot(x,y,'-',x1,y1,'-') grid on xlabel('X,mol/kg') ylabel('K'))

центрации NaOH линейна (табл. 2, рис. 6). E = 24 – 88[NaOH], кДж/моль. (9)

Таблица 2. Данные для расчета и рассчитанные энергии активации

Т	k	[NaOH],	$E \cdot 10^{-4}$,			
		моль/кг	Дж/моль			
353	0,0051	0	2,3857			
403	0,0154	0	2,3533			
353	0,0167	0,0410	2,0376			
383	0,0333	0,0410	1,9910			
403	0,0400	0,0410	2,0335			
383	0,0552	0,0610	1,8300			
403	0,0728	0,0602	1,8329			

В работе [10] приведены результаты амидирования ТАГ, входящих в состав подсолнечного масла: нагревая в течение 3 ч смесь 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла с 11 мл (11,2 г, 0,18 моль) МЭА в присутствии 0,1 г едкого натра, получили амид с выходом 95 %.



Рис. 6. Зависимость энергии активации реакции от начальной концентрации NaOH (T=[353 403 353 383 403 383 403] k=[0.0051 0.0154 0.0167 0.0333 0.04 0.0552 0.0728] [NaOH]=[0 0 0.041 0.041 0.041 0.061 0.0602] E=-8.3143*T.*log(k./17.29) plot([NaOH],E,'*') grid on xlabel ('[NaOH],mol/kg') ylabel('E,J/mol')



Рис. 7. Расчет концентраций при получении моноэтаноламидов подсолнечного масла (— – y(1); $\triangle - y(2)$; • – y(3); ***** – y(4); $\nabla - y(5)$)

Эти результаты были использованы для проверки состоятельности предложенных нами соотношений. Мы исходили из того, что масса реакционной смеси составляет 61,3 г, начальная концентрация ТАГ 0,06/61,3 = 0,979 моль/кг; МЭА – 0,18/61,3 = 2,936 моль/кг; [NaOH]₀ = 0,1/(40.61,3) = 0,04078 моль/кг. Константу скорости с учетом введенного NaOH рассчитывали по соотношениям (4) и (8)

$$k(0,04078, 393) = 17,29 \cdot \exp\left[-\frac{24000 - 88 \cdot 40,78}{8,3143 \cdot 393}\right] =$$

= 0,0335 кг/(моль мин).

Начальные условия для системы уравнений (2) имеют вид $y(1)_0 = 0.979$; $y(2)_0 = 2.936$; $y(3)_0 = y(4)_0 = y(5)_0 = 0$.

Реплатель: [x,y]=ode45(@mono63,[0 180],[0.979 2.936 0 0 0]; plot(x,y); grid on; xlabel('Time,min'); ylabel('C,mol/kg'); M-файл: function dy=mono63(x,y); dy=zeros(5,1); dy(1) = -335e-4.*y(1).*y(2); dy(2)=-335e-4.*y(1).*y(2)-335e-4.*y(3).*y(2)-335e-4.*y(4).*y(2); dy(3) =+335e-4.*y(1).*y(2)-335e-4.*y(3).*y(2); dy(4)=+335e-4.*y(3).*y(2)-335e-4.*y(4).*y(2); dy(5)=+335e-4.*y(1).*y(2) +335e-4.*y(3).*y(2)+335e-4.*y(4).*y(2).

Приведенные на рис. 7 результаты расчета свидетельствуют о корректности принятых исходных посылок для инженерных расчетов концентрации целевого продукта. Кривые хорошо качественно описывают превращения – в соответствии с системой реакций (1) ТАГ у(1) монотонно расходуются, а концентрации диу(3) и моноацилглицеринов у(4) возрастают до локального максимума, затем снижаются вследствие образования целевого продукта. Типичный пример последовательной реакции. И, наконец, расчетный выход целевого продукта на 180-й минуте составляет у(5)₁₈₀·100/у(2) = 2,693·100/2,936 = 91,7 %, практически неотличим от полученного экспериментально в работе [16] – 95 % и хорошо согласуется с ранее сделанной оценкой погрешности определения концентрации МЭА (рис. 3).

Полагаем оправданным использование предложенного подхода при описании каталитических и некаталитических процессов получения алкилоламидов различных растительных масел.

1. Ланге К.Р., *Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, применение*, Ленинград – Санкт-Петербург, Профессия, 2004.

2. Арис Р. *Анализ процессов в химических реакторах*, Ленинград, Химия, 1967.

3. Матвеєва Т.В., 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів, *Автореф. дис. … канд. техн. наук, Технологія отримання* моноацилгліцеринів амідуванням соняшникової олії, Харків, 2005.

4. Турова Н.Я., Новоселова А.В., Успехи химии, 1965, **34** (3), 385–434.

5. NIST Chemistry WebBook, webbook.nist. gov/chemistry.

6. Caldin E.F., Long G., J. Chem. Soc., 1954, 3737.

7. Murto J., Suomen Kem., 1962, 35 (9), B157.

8. Киреев В.А., *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*, Москва, Химия, 1970.

9. Денисов Е.Т., Кинетика гомогенных химических реакций, Москва, Высш. школа, 1978.

10. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С., *Вестник ВГУ*, Сер.: химия, биология, фармация, 2013, (2), 39–41.

Поступила в редакцию 03.11.2017

Амідування триацилгліцеринів соняшникової олії

Л.М. Шкарапута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-66-47

Показана можливість кількісного опису (з похибкою менш 10 %) закономірностей витрат вихідних речовин і отримання алкілоламідів соняшникової олії за умови рівності всіх кінетичних констант k_i константі швидкості реакції триацилглицеринів з моноетаноламіном k_1 . Для випадку каталітичного амідування виявлена залежність енергії активації від концентрації каталізатора, запропоновані співвідношення для розрахунку процесу і показано, що відмінність розрахункових і експериментальних значень виходу алкілоламідів не перевищує 3–4 %.

Amidation of triacylglycerines of sunflower oil

L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 50, Kharkivske shosse, 02160 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-66-47

The authors have demonstrated a possibility of quantitative description (with 10 % accuracy) of the starting material consumption patterns and synthesis of alkilolamides of the sunflower oil in the case where all kinetic constants k_i are equal to the constant of the reaction rate of triacylglycerols with monoethanolamine k_1 . For the case of catalytic amidation, the dependency of activation energy on the catalyst concentration has been determined and ratio for the process calculations have been proposed, specifically concluding that the delta between the expected values and experimental results for the alkilolamides yield does not exceed 3–4 %.