

А. П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків;
Т. В. МАТВЄЄВА, канд. техн. наук, с. н. с., НТУ «ХПІ», Харків;
Г. В. ГРИГОРОВА, магістр, НТУ «ХПІ», Харків;
Т. І. МАРЦЕНЮК, інженер, УкрНДІгаз, Харків

КІНЕТИКА І ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ КУКУРУДЗЯНОЇ ОЛІЇ ДІЕТАНОЛАМІНОМ

Досліджено реакцію амідування кукурудзяної олії діетаноламіном при температурах 433 – 473 К і мольних відношеннях реагентів 1:1, 1:2, 1:3. Знайдено кінетичні та термодинамічні параметри реакції. Запропоновано кінетичну модель реакції. Оцінено похибку розрахунків за даною кінетичною моделлю. Лл.: 1. Бібліогр.: 6 назв.

Ключові слова: моноацилгліцерини, діацилгліцерини, триацилгліцерини, кінетика, термодинаміка, кінетична модель.

Моно-і діацилгліцерини (МАГ, ДАГ) це складні ефіри гліцерину і різних жирних кислот. Вони є найбільш поширеними харчовими емульгаторами як з точки зору їх популярності, так і за обсягами використання. Промислово виробляються три типи стандартних моно-і діацилгліцеринів: з вмістом α -моноацилгліцеринів 40 – 46 % мас.,

© А. П. МЕЛЬНИК, Т. В. МАТВЄЄВА, Г. В. ГРИГОРОВА, Т. І. МАРЦЕНЮК, 2012
52 – 56 % мас. і дистильовані моногліцерини з 90 % мас. вмістом α -моногліцеринів. Їх консистенція може бути різною: твердої, м'якої або проміжної консистенції і залежить від фізичних властивостей харчового жиру або олії, які використовують в реакції алкохолізу під час одержання моно-і діацилгліцеринів. Консистенція моно-і діацилгліцеринів, яка характеризується йодним числом або температурою топлення, визначає функціональне призначення емульгатора [1].

Зазвичай для отримання стійкої емульсії перевагу віддають МАГ та ДАГ з більш високою температурою топлення. Емульгатори з невеликою температурою топлення забезпечують кращу здатність аерування. Моно-і діацилгліцерини з середньою температурою топлення застосовують для виробництва різних продуктів. Так, наприклад, у виробництві хлібобулочних виробів взаємодія емульгаторів з білками борошна зміцнює клейковину, що призводить до збільшення пластичності тіста, сприяє поліпшенню пористості, структури м'якушки, уповільненню черствіння. У маргарині дія моно-і діацилгліцеринів визначає термін придатності, розбризкуваність при нагріванні і смакові властивості. У виробництві шоколаду, шоколадних глазурей додавання емульгатора впливає на кристалізацію какао-олії, знижує в'язкість і покращує текучість шоколадних мас. Додавання МАГ та ДАГ в сухе молоко, сухі вершки та супи полегшує і прискорює розведення сухих продуктів у воді. Емульгатори також застосовують для розподілення нерозчинних у воді ароматизаторів, ефірних олій, екстрактів прянощів в напоях і харчових продуктах.

Попередніми роботами [2-5] доказано, що МАГ можна отримувати не тільки

гліцеролізом жирів та олій або етерифікацією жирних кислот гліцерином, але і амідуванням триацилгліцеринів моноетаноламіном (МЕА) або діетаноламіном (ДЕА)

і встановлено:

– ТАГ кукурудзяної олії реагує з ДЕА з утворенням ацилгліцеринів (МАГ, ДАГ), гліцерину та азотовмісних продуктів;

– хімізм перетворень, за яким триацилгліцерини перетворюються в діацилгліцерини і діетаноламід жирних кислот, діацилгліцерини – в моноацилгліцерини і діетаноламід жирних кислот, а останні – в гліцерин та діетаноламід жирних кислот;

– що збільшення мольного відношення реагентів сприяє збільшенню утворення діетаноламідів жирних кислот;

– що утворення моно-, діацилгліцеринів відбувається за складними закономірностями з екстремумами, які залежать від умов реакції;

– що збільшення температури зумовлює збільшення швидкості всіх реакцій.

Дана робота присвячена знаходженню кінетичних і термодинамічних параметрів реакції амідування кукурудзяної олії діетаноламіном.

Зміни компонентного складу реакційних мас в залежності від часу реакції при температурі 473 К і мольному відношенню реагентів, як приклад, приведено на рис.1. Для визначення порядку

реакцій використано графічний метод.

Обробка кінетичних результатів за кінетичними законами рівнянь першого і другого порядку у редакторі програм Excel свідчать про те, що кінетичні криві лінеаризуються в координатах для реакцій другого порядку, а тому можна вважати, що досліджувана реакція підпорядковується закономірностям реакцій другого порядку.

Для них визначено константи швидкостей і термодинамічні параметри для різних мольних відношень реагентів.

На основі хімізму кінетичну модель взаємодії кукурудзяної олії з ДЕА можна представити у вигляді системи наступних диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial \text{ТАГ}}{\partial \tau} = -K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A \quad (1)$$

$$\frac{\partial \text{ДАГ}}{\partial \tau} = -K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A + K_1 \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_A \quad (2)$$

$$\frac{\partial \text{МАГ}}{\partial \tau} = K_2 \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_A - K_3 \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_A \quad (3)$$

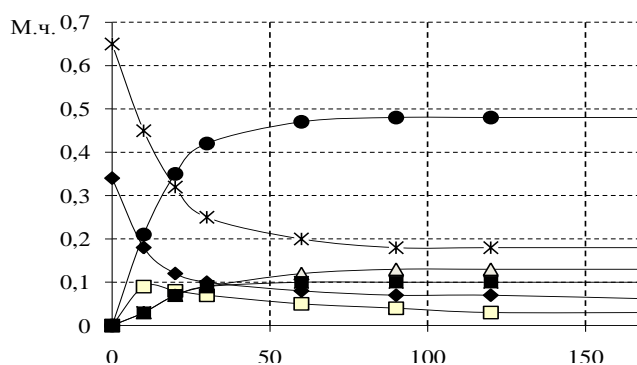


Рис. 1. Зміни концентрацій компонентів реакційної маси від часу реакції при температурі 473 К та МВ = 1:2

$$\frac{\partial Гл}{\partial \tau} = K_2 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (4)$$

$$\frac{\partial ДЕА}{\partial \tau} = -K_1 \cdot C_{ТАГ} - K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A - K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (5)$$

$$\frac{\partial ДЕАд}{\partial \tau} = K_1 \cdot C_{ТАГ} + K_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (6)$$

Швидкості утворення чи зникнення ДЕА, діетаноламиду (ДЕАд), ТАГ, ДАГ, МАГ, ГЛ розраховано диференціюванням концентрацій цих речовин у часі за допомогою програмного пакету для обробки статистичних даних NCSS. Для вирішення системи з шести рівнянь було складено матриці коефіцієнтів при невідомих константах та матриці вільних членів, яку було розраховано в програмному пакеті Mathcad. Результати розрахунків констант швидкостей наведено в табл. 1.

Таблиця 1 - Розрахункові значення констант швидкостей для взаємодії ТАГ кукурудзяної олії та ДЕА при різних температурах

Температура, К	Константа швидкості $K_i \cdot 10^2$, 1/(мол.ч.:с.)		
	K_1	K_2	K_3
433	4,8832	9,832	3,555
453	5,822	9,926	4,842
473	8,18	18,57	6,13

Як видно з табл. 1, константи швидкості всіх реакцій з підвищенням температури збільшуються. Реакція ДАГ з ДЕА характеризується найбільшою константою швидкості. За кінетичною моделлю знайдено зміни з часом компонентного складу реакційних сумішей. Для оцінки похибки, з якою дана модель описує експериментальні дані, розрахункові значення концентрацій ТАГ та ДАГ було порівняно зі значеннями концентрації, які отримані експериментально і результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2 - Порівняння розрахованих та експериментальних концентрацій ДАГ та ТАГ

Час хв.	Концентрація МАГ, мол частка			Похибка, %	Концентрація ДАГ, мол частка			Похибка, %
	C_e	C_p	$ C_e - C_p $		C_e	C_p	$ C_e - C_p $	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,0322	0,0346	0,0024	7,45	0,09	0,072	0,02	19,67
20	0,0626	0,0736	0,01097	17,53	0,079	0,077	0,002	2,913
30	0,0879	0,0972	0,00938	10,67	0,064	0,067	0,003	4,69
60	0,1083	0,1835	0,0101	9,33	0,06	0,052	0,0075	12,63
90	0,119	0,1205	0,00154	1,29	0,05	0,048	0,002	4,0
120	0,1232	0,1304	0,0071	5,79	0,05	0,04	0,0055	12,17
180	0,1268	0,1294	0,00261	2,06	0,042	0,036	0,0053	12,6
Середня відносна похибка для МАГ				7,73	Середня відносна похибка для ДАГ			9,81

Як видно з табл. 2, середня відносна похибка для МАГ становить 7,73 %, а для ДАГ 9,81 %. Таким чином дана математична модель може

використовуватись для розрахунків поточних концентрацій даних компонентів реакційних мас. На основі знайдених констант швидкостей реакцій розраховано термодинамічні параметри реакцій взаємодії ТАГ кукурудзяної олії з ДЕА (табл. 3), з яких видно, що всі реакції ендотермічні ($\Delta H > 0$). Енергія активації в ряду реакцій ТАГ – ДАГ – МАГ спочатку збільшується до значення 26,67 кДж/моль, а потім зменшується до 23,22 кДж/моль. Значення ентропій реакцій мають дуже негативні значення.

Таблиця 3 - Термодинамічні параметри реакції взаємодії ТАГ кукурудзяної олії з ДЕА

Реагенти	Продукти реакції	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/ моль	ΔG , кДж/моль
ТАГ+ДЕА	ДАГ+ДЕАд	21,84	19,57	-204,33	75,36
ДАГ+ДЕА	МАГ+ДЕАд	26,67	24,39	-182,22	74,14
МАГ+ДЕА	Гл+ДЕАд	23,22	20,95	-200,8	75,77

Таким чином, за отриманими результатами запропонована система рівнянь, яка адекватно описує швидкості утворення чи зникнення компонентів реакційних мас:

$$W_{ТАГ} = -K_{01} \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (8)$$

$$W_{ДАГ} = -K_{02} \cdot e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_{01} \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot C_{ТАГ} \cdot C_A \quad (9)$$

$$W_{МАГ} = K_{02} \cdot e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A - K_{03} \cdot e^{\frac{E_3}{RT}} \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (10)$$

$$W_{Гл} = K_{02} \cdot e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (11)$$

$$W_{ДЕА} = -K_{01} \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot C_{ТАГ} - K_{02} \cdot e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A - K_{03} \cdot e^{\frac{E_3}{RT}} \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (12)$$

$$W_{ДЕАд} = K_{01} \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot C_{ТАГ} + K_{02} \cdot e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot C_{ДАГ} \cdot C_A + K_{03} \cdot e^{\frac{E_3}{RT}} \cdot C_{МАГ} \cdot C_A \quad (13)$$

В результаті проведених досліджень встановлено порядок реакції; запропонована система рівнянь, яка описує швидкості утворення або зникнення компонентів реакційних мас і може бути використана для розрахунків поточних концентрацій компонентів реакційних мас; розраховано термодинамічні параметри реакцій взаємодії ТАГ кукурудзяної олії з ДЕА.

Список літератури: 1. Горяев М. И. Синтез и применение моноглицеридов. – Алма-Ата.:Наука, 1975. – 135 с. 2. Мельник А. П., Матвеева Т. В. Дослідження кінетики одержання похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип. 33. – С. 46 – 48. 3. Мельник А. П., Матвеева Т. В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип. 90. – С. 66 – 68. 4. Мельник А. П., Матвеева Т. В. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів. // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – №2, Ч. – С. 89 – 93. 5. Мельник А. П., Матвеева Т. В., Папченко В. Ю. Отримання моноацилглицеридів з триацилглицеридів соняшникової олії // Вісник Національного

технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – №41 – С. 56 – 60. **6. Мельник А. П., Матвеева Т. В., Григорова Г. В.** Щодо амідуювання кукурудзяної олії // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – №58 – С. 44 – 48.

УДК 664.3 : 547

Кинетика и термодинамика реакции амидирования кукурузного масла диэтаноломином / Мельник А. П., Матвеева Т. В., Григорова А. В., Марценюк Т. И. // Вестник НТУ «ХПІ». Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 50(956). . – С. 91-95

Исследовано реакцию амидирования кукурузного масла диэтаноломином при температурах 433 – 473 К и мольных отношениях реагентов 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Найденны кинетические и термодинамические параметры реакции. Предложена кинетическая модель реакции. Оценено ошибку расчетов по данной кинетической модели. Ил.: 1. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: моноацилглицерины, диацилглицерины, триацилглицерины, кинетика, термодинамика, кинетическая модель.

UDC 664.3 : 547

Kinetic and amidation of the reaction of amidation of corn oil by diethanolamine // Melnik A. P., Matveeva T. V., Grigороva A. V., Martsenyk T. I. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New decisions of modern technologies. – Kharkov NTU “KhPI”. – 2012. - № 50(956). . – P. 91 – 95

The reaction of amidation of corn oil by diethanolamine have been investigated under temperatures 433 – 473 K and molar ratios 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. The kinetic and thermodynamic parameters of the reaction have been found. A kinetic model of the reaction has been proposed. The error of calculations by this kinetic model has been estimated. Im.: 1. Bibliogr.: 6.

Keywords: monoacylglycerol, diacylglycerol, triacylglycerol, kinetic, thermodynamic, kinetic model.

Надійшла до редакції 20.09.2012