

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна праця
на правах рукопису

ДАНИЛЮК РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 66.094.942+66.095.83+544.472.2

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ АМОНОЛІЗУ І
ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ЕСТЕРІВ ЕТАНОЛАМІНАМИ

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

/Данилюк Р.В./

Науковий керівник

Мельник Степан Романович, д.т.н., професор

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Данилюк Р.В. Наукові основи технології амонілізу і трансестерифікації естерів етаноламінами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу»). – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

У дисертаційній роботі наведені результати дослідження закономірностей амонілізу та трансестерифікації естерів етаноламінами в присутності гетерогенних і гомогенних каталізаторів Бренстеда-Лоурі та Льюїса. Проаналізована науково-технічна література, щодо отримання алканоламідів та аміноестерів реакціями амонілізу та трансестерифікації естерів етаноламінами.

Досліджено закономірності взаємодії *n*-амілацетату з моноетаноламіном та суміші етаноламінів з різними естерами.

Проведено порівняльний аналіз ефективності каталізаторів та вибрано ефективний каталізатор для кожного процесу. Проаналізовано вплив будови реагентів, вплив температури, вплив співвідношення на перебіг реакцій амонілізу та трансестерифікації між естерами та етаноламінами. Визначено кінетичні характеристики реакцій амонілізу та трансестерифікації.

Для отримання алканоламідів та аміноестерів найчастіше використовують гомогенний каталіз у реакціях амонілізу та трансестерифікації естерів з етаноламінами. Проте, дослідження закономірностей гетерогенного каталізу цього процесу були проведені менш інтенсивно.

Встановлено, що гетерогенні та гомогенні каталізатори однаково прискорюють реакції амонілізу і трансестерифікації між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном. Визначено вплив каталізатора, температури реакції та співвідношення реагентів на конверсію реагентів та селективність утворення і вихід продуктів реакції.

Показано, що основним продуктом реакції є N-(2-гідроксіетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є проміжними продуктами. Вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за 180 хв досягає в некаталітичній реакції 68,9 %, а в присутності каталізаторів – 84,1–97,9 %. Встановлено, що максимальний вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду досягається в присутності 2,5 % мас. каталізатора аніоніту АВ-17-8 за температури 393 К та мольного співвідношення АА : МЕА –1 : 1,5.

Досліджено вплив каталізаторів Бренстеда-Лоурі та Льюїса на закономірності взаємодії етилових і бутилових естерів пропіонової, олеїнової, оцтової кислот і суміші три- та діетаноламінів (вміст діетаноламіну – 21 мас. %) в нестационарних умовах з відгонкою утвореного спирту. Застосовували такі каталізатори як катіоніт КУ-2-8, аніоніт АВ-17-8, гідроксид калію, оксалат нікелю, *n*-толуенсульфонати олова (II) і цинку, олеат цинку, катіоніт КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ та цей іоніт, додатково оброблений 0,1 М розчином лугу протягом 1 год.

Встановлено, що з-поміж досліджених каталізаторів Н-катіоніт володіє вищою активністю в реакціях між естерами та етаноламінами. Ефективність дії катіоніту КУ-2-8 в Н-формі залежить від температури та, більшою мірою, від мольного співвідношення естеру і три- та діетаноламінів. Близьку до катіоніту КУ-2-8 каталітичну активність виявляють аніоніт АВ-17-8 та *n*-толуенсульфонат олова (II). Модифікація катіоніту КУ-2-8 іммобілізацією іонів нікелю покращує його каталітичні властивості, однак подальша обробка одержаного каталізатора розчином лугу навіть призводить до зменшення конверсії етилолеату.

Показано, що основною реакцією, яка має місце при взаємодії естерів нижчих карбонових кислот з етаноламінами, є амоніліз бутилпропіонату і бутилацетату діетаноламіном. Така сама реакція відбувається, насамперед, і під час взаємодії естерів вищих жирних кислот з етаноламінами. Реакція трансестерифікації естерів аміноспиртами очевидно відбувається з меншою швидкістю.

Загалом досліджені реакції естерів і етаноламінів характеризуються відносно низькою інтенсивністю за умов дослідження навіть порівняно із взаємодією естерів і моноетаноламіну. Зокрема, в реакції бутилпропіонату з етаноламінами в нестационарних умовах за мольного співвідношення БП : ЕА – (1,2–4,2) : 1 і середньої температури 401–414 К, за час 140–340 хв у присутності 1–3,4 мас. % катіоніту КУ-2-8 конверсія естеру становить лише 2,8–21,7 %. Застосування як каталізатора *n*-толуенсульфокислоти в концентрації, що відповідає кількості іонів Н-катіоніту, внесених у реакцію між бутилпропіонатом і етаноламінами, забезпечує за 90–120 хв реакції конверсію естеру лише 9,5 % із подальшим гальмуванням реакції. Конверсія естеру, яка досягається в присутності каталізатора аніоніту АВ-17-8, становить лише 6,9 % за 270 хв реакції. Найвища конверсія етилолеату – 71,8 %, досягається за 520 хв процесу за середньої температури 410 К, мольного співвідношення ЕО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту 0,9 мас. % каталізатора катіоніту КУ-2-8. У реакції між етилолеатом і етаноламінами найвищий ступінь перетворення естеру 56,3 % досягається за 520 хв процесу за середньої температури 421 К, мольного співвідношення БО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту 1,0 мас. % каталізатора катіоніту КУ-2-8.

Запропоновано схему перетворень за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії в реакціях трансестерифікації, амонілізу та О-*N*-ацил-міграції в присутності каталізатора – Н-катіоніту. Встановлений характер накопичення *N*-(2-гідроксиетил)ацетаміду, 2-аміноетилацетату та 2-(ацетиламіно)етилацетату підтвердив гіпотезу, що кінцевим продуктом перетворень є *N*-(2-гідроксиетил)ацетамід. Значення констант швидкості, визначені для квазігомогенної моделі реакції, вказують на суттєву роль реакцій амонілізу під час взаємодії моноетаноламіну і *n*-амілацетату в присутності катіоніту КУ-2-8 та інших досліджених гетерогенних і гомогенних каталізаторів Бренстеда-Лоурі. Зокрема на перебіг з високою швидкістю реакцій утворення амідів взаємодією моноетаноламіну і *n*-амілацетату, 2-аміноетилацетату, або 2-

(ацетиламіно)етилацетату вказують високі значення констант швидкостей цих реакцій.

Запропоновано кінетичну модель, яка адекватно описує шляхи утворення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду з моноетаноламіну і *n*-амілацетату. Розраховано значення преекспонент констант швидкості, енергії, ентропії та ентальпії активації вказаних реакцій. Встановлено, зокрема, що найнижча енергія активації (15.8 кДж·моль⁻¹) властива для реакції утворення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду амонолізом *n*-амілацетату моноетаноламіном, а найвища (89.1 кДж·моль⁻¹) – для реакції утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату взаємодією *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду та *n*-амілацетату. Виявлено лінійну залежність між логарифмами преекспонент констант швидкості реакцій та їхніми енергіями активації, а також між ентальпією і ентропією активації. Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту та відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій.

За результатами дослідження запропонована принципова технологічна схема процесу одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодією *n*-амілацетату та моноетаноламіну в присутності каталізатора аніоніту АВ-17-8 або катіоніту КУ-2-8. Для розробленої технології складено матеріальні баланси, а також розраховані витратні коефіцієнти.

Розраховане значення Е-фактора та інших показників сталості процесу виробництва *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду вказують на те, що процес одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодією *n*-амілацетату і моноетаноламіну є екологічним для довкілля внаслідок утворення незначної кількості відходів та ефективному використанню реагентів.

Ключові слова: естер, моноетаноламін, триетаноламін, діетаноламін, *N*-(2-гідроксіетил)ацетамід, каталізатори Бренстеда-Лоурі, кінетика.

SUMMARY

Roman Danyliuk. Scientific basis of the technology of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 161 – Chemical Technology and Engineering (05.17.04 "Technology of Organic Synthesis Products.") - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

This thesis presents the results of the study of the regularities of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines in the presence of heterogeneous and homogeneous Brønsted-Lowry and Lewis catalysts. In addition, the scientific and technical literature on the preparation of alkanolamides and aminoesters by the reactions of ammonolysis and transesterification of esters with ethanolamines has been analyzed.

The regularities of the interaction of pentyl acetate with monoethanolamine and mixtures of ethanolamines with various esters were investigated.

A comparative analysis of the catalysts' efficiency was carried out, and an effective catalyst was selected for each process. The influence of the structure of the reagent, the effect of temperature, and the influence of the ratio on the course of the ammonolysis and transesterification reactions between esters and ethanolamines were analyzed. The kinetic characteristics of the ammonolysis and transesterification reactions were determined.

To obtain alkanolamides and aminoesters, homogeneous catalysis is often used in the ammonolysis and transesterification reactions of esters with ethanolamines. However, the study of this process's regularities of heterogeneous catalysis has been less intensive.

It has been found that heterogeneous and homogeneous catalysts equally accelerate the ammonylation and transesterification reactions between pentyl acetate and monoethanolamine. In addition, the influence of catalyst, reaction temperature and

reagent ratio on the conversion of reagents and the selectivity of formation and yield of reaction products was determined.

It is shown that 2-aminoethyl acetate and 2-(acetylamino)ethyl acetate are intermediate products, and the main reaction product is N-(2-hydroxyethyl)acetamide. The yield of N-(2-hydroxyethyl)acetamide in 180 min reaches 68.9 % in a non-catalytic reaction, and 84.1-97.9 % in the presence of catalysts. Furthermore, it has been established that the maximum yield of N-(2-hydroxyethyl)acetamide is achieved in the presence of 2.5 wt % of the anionite catalyst AB-17-8 at a temperature of 393 K and a molar ratio of AA : MEA -1 : 1.5.

The influence of Brønsted-Lowry and Lewis catalysts on the interaction patterns of ethyl and butyl esters of propionic, oleic, acetic acids and a mixture of tri- and diethanolamines (diethanolamine content - 21 wt%) under nonstationary conditions with the distillation of the resulting alcohol was investigated. The following catalysts were used: cationite KU-2-8, anionite AB-17-8, potassium hydroxide, nickel oxalate, p-tin (II) and zinc p-toluenesulfonates, zinc oleate, cationite KU-2-8 with immobilized Ni²⁺ ions, and this ionite additionally treated with 0.1 M alkali solution for 1 hour.

It was found that among the studied catalysts, H-cationite has the highest activity in the reactions between esters and ethanolamines. The effectiveness of KU-2-8 cationite in the H-form depends on temperature and, to a greater extent, on the molar ratio of ester and tri- and diethanolamines. The anionite AB-17-8 and tin (II) p-toluenesulfonate exhibit catalytic activity similar to KU-2-8 cationite. The modification of cationite KU-2-8 by immobilization of nickel ions improves its catalytic properties. However, the further treatment of the obtained catalyst with an alkali solution even leads to a decrease in the conversion of ethyl oleate.

It has been shown that the main reaction that occurs during the interaction of esters of lower carboxylic acids with ethanolamines is the ammonolysis of butyl propionate and butyl acetate by diethanolamine. The same reaction occurs primarily during the interaction of esters of higher fatty acids with ethanolamines. The

transesterification reaction of esters with amino alcohols obviously occurs at a slower rate.

In general, the studied reactions of esters and ethanolamines are characterized by relatively low intensity (under the conditions of the study), even in comparison with the interaction of esters and monoethanolamine. In particular, in the reaction of butyl propionate with ethanolamines under nonstationary conditions at a molar ratio BP : EA - (1.2-4.2) : 1 and an average temperature of 401-414 K, for a reaction time of 140-340 min in the presence of 1-3.4 wt. % of cationite KU-2-8, the ester conversion is only 2.8-21.7 %. Using p-toluenesulfonic acid as a catalyst in a concentration corresponding to the amount of H-cationite ions added to the reaction between butyl propionate and ethanolamines provides only 9.5 % ester conversion within 90-120 min of reaction with subsequent inhibition of the reaction. The conversion of ester achieved in the presence of the anionite catalyst AB-17-8 is only 6.9 % over 270 min of reaction. The highest conversion of ethyl oleate, 71.8 %, is achieved in 520 min of the process at an average temperature of 410 K, a molar ratio of EO : EA = 1.1 : 1 and a content of 0.9 wt. % of cationite catalyst KU-2-8. In the reaction between butyl oleate and ethanolamines, the highest degree of ester conversion of 56.3 % is achieved in 520 min at an average temperature of 421 K, a molar ratio of BO : EA = 1.1 : 1 and the content of 1.0 wt. % of the catalyst cationite KU-2-8.

The scheme of transformations involving monoethanolamine, pentyl acetate and their interaction products in the reactions of transesterification, ammonolysis and O-N-acyl migration in the presence of an H-cationite catalyst was proposed. The character of accumulation of N-(2-hydroxyethyl)acetamide, 2-aminoethyl acetate and 2-(acetylamino)ethyl acetate confirmed the hypothesis that the final product of the transformations is N-(2-hydroxyethyl)acetamide. Furthermore, the values of the rate constants determined for the quasi-homogeneous reaction model indicate a significant role of ammonolysis reactions during the interaction of monoethanolamine and pentyl acetate in the presence of cationite KU-2-8 and other studied heterogeneous and homogeneous Brønsted-Lowry catalysts. In particular, the high values of the rate

constants of the reactions of amide formation by the interaction of monoethanolamine and pentyl acetate, 2-aminoethyl acetate, or 2-(acetylamino)ethyl acetate indicate that these reactions proceed at a high rate.

A kinetic model has been proposed that adequately describes the formation of N-(2-hydroxyethyl)acetamide from monoethanolamine and pentyl acetate. The values of the pre-exponents of the rate, energy, entropy, and enthalpy of activation constants of these reactions were calculated. It was found, in particular, that the lowest activation energy ($15.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is characteristic of the reaction of N-(2-hydroxyethyl)acetamide formation by ammonolysis of pentyl acetate with monoethanolamine, and the highest ($89.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is for the reaction of 2-(acetylamino)ethyl acetate formation by the interaction of N-(2-hydroxyethyl)acetamide and pentyl acetate. Furthermore, a linear relationship was found between the logarithms of the pre-exponents of the reaction rate constants and their activation energies, as well as between the enthalpy and entropy of activation. It is assumed that there is a compensatory effect and no isokinetic effect for the entire set of reactions.

Based on the study's results, a schematic flow diagram of N-(2-hydroxyethyl)acetamide obtaining by the interaction of pentyl acetate and monoethanolamine in the presence of an anionite AB-17-8 or cationite KU-2-8 catalyst was proposed. Material balances were compiled for the developed technology, and consumption coefficients were calculated.

The calculated values of the E-factor and other sustainability indicators of the N-(2-hydroxyethyl)acetamide production process indicate that the process of its production by the interaction of pentyl acetate and monoethanolamine is environmentally friendly due to the generation of a small amount of waste and the efficient use of reagents.

Keywords: ester, monoethanolamine, triethanolamine, diethanolamine, N-(2-hydroxyethyl)acetamide, Bransted-Lowry catalysts, kinetics.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Данилюк Р. В., Комарецька А. А., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. (2021). Закономірності взаємодії естерів аліфатичних карбонових кислот і етаноламінів. *Наукові вісті Далівського університету [електронний ресурс]*, №21. doi.org/10.33216/2222-3428-2021-21-8 (фаховий, категорія Б).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

2. Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Yu., Stadnytska N. (2022). Study of the pentyl acetate and ethanolamine catalytic and non-catalytic interaction. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(3), 439-450. ISSN: [13147978](https://doi.org/10.13147/97813147471) [13147471](https://doi.org/10.13147/47113147471) (Scopus, періодичне наукове видання держави, яка входить до Європейського Союзу).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

3. Данилюк Р. В., Мельник С. Р. (2022). Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламінами та етилолеатом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер.: Нові рішення в сучасних технологіях*, 4(14), 65-69. doi.org/10.20998/2413-4295.2022.04.10 (фаховий, категорія Б).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовлення до друку результатів роботи.

4. Melnyk S. R., Danyliuk R. V., Melnyk Yu. R. (2023). Ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: kinetic insight. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(1), 167-177. doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.267433 (Scopus, Web of Science, категорія А).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

5. Патент України на корисну модель № 151762, МПК С07 С 231/02, С07 С 233/18, В01 J31/08, В01 J31/10, В01 J23/02. Спосіб одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду/ С. Р. Мельник, Р. В. Данилюк, Ю. Р. Мельник; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202201618 ; заявл. 18.05.2022 ; опубл. 07.09.2022, Бюл. № 36, 2022.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

6. Данилюк Р., Мельник С., Мельник Ю., Реутський В.. Взаємодія олеїнової кислоти та її естерів з етаноламінами в присутності Н-катионіту // Тези доповіді на XI міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, 16–20 травня 2022 р.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

7. Данилюк Р. В., Мельник С. Р., Мельник Ю. Р. Технологічні аспекти взаємодії вищих жирних кислот та їхніх естерів з етаноламінами // Тези доповіді на третій міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», 27-28 лютого 2020 р., м. Сєверодонецьк. – С. 145-148;

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

8. Danyliuk R., Komaretska A., Melnyk S., Melnyk Yu. The interaction regularities of acetic and oleic acids esters and triethanolamine // Тези доповіді на третій міжнародній науково-практичній конференції “Chemical Technology and Engineering” (June 21-24, 2021, Lviv, Ukraine)

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовки до друку результатів роботи.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	16
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	21
1.1 Застосування алканоламідів і аміноестерів.....	21
1.2 Хімізм процесів амонолізу і трансестерифікації.....	26
1.3 Технологічні аспекти взаємодії естерів та алканоламінів.....	31
2 МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ	38
2.1 Вихідні речовини та їх характеристики.....	38
2.2 Методи експериментів.....	40
2.3 Методи аналізів.....	42
2.3.1. <i>Фізико-хімічний аналіз</i>	42
2.4 Обробка експериментальних даних.....	43
3 ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЙ МІЖ ЕСТЕРАМИ І ЕТАНОЛАМІНАМИ	50
3.1 Вплив каталізатора.....	51
3.1.1 <i>Вплив каталізаторів на реакцію між n-амілацетатом та моноетаноламіном</i>	51
3.1.2 <i>Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламінами та естерами</i>	58
3.2 Вплив будови реагентів.....	63
3.3 Вплив співвідношення реагентів.....	68
3.4 Вплив температури.....	73

Висновки до розділу	76
4 КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ <i>n</i>-АМІЛАЦЕТАТУ І МОНОЕТАНОЛАМІНУ	78
4.1 Схема перетворень естерів і моноетаноламіну	78
4.2 Визначення констант швидкостей реакцій	83
4.3 Активаційні параметри реакцій амонолізу, трансестерифікації та O-N- ацил-міграції	86
4.4 Кінетичні характеристики каталітичних реакцій між <i>n</i> -амілацетатом і моноетаноламіном	90
Висновки до розділу	97
5 ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АЛКАНОЛАМІДІВ ТА АМІНОЕСТЕРІВ	99
5.1 Вибір оптимальних умов перетворення естерів і етаноламінів	99
5.2 Принципова технологічна схема процесу одержання N-(2- гідроксіетил)ацетаміду	105
5.3 Розрахунок витратних коефіцієнтів	107
5.4 Показники сталості (Sustainability Indicators) процесу одержання N-(2- гідроксіетил)ацетаміду	109
Висновки до розділу	112
ВИСНОВКИ	114
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	116
ДОДАТОК А	127
ДОДАТОК Б	129

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- МЕА – моноетаноламін
- АА – *n*-амілацетат
- ГА – *n*-гексилацетат
- БП – бутилпропіонат
- БА – бутилацетат
- ЕО – етилолеат
- БО – бутилолеат
- АС – *n*-аміловий спирт (пентан-1-ол)
- ЕА – етаноламіни
- n*ТСК – *n*-толуенсульфонова кислота
- АЧ – амінне число
- АЕА – 2-аміноетилацетат
- ГЕА – N-(2-гідроксиетил)ацетамід
- ААЕА – 2-(ацетиламіно)етилацетат
- Е-фактор – екологічний фактор
- АЕ – атомна ефективність
- МІ – масова інтенсивність
- МР – масова продуктивність
- RME – ефективність реакційної маси

AU – утилізація атомів

SF – стехіометричний фактор

ВСТУП

Актуальність теми.

Алконоламіди і аміноестери жирних кислот є важливим класом органічних речовин, які мають широкий спектр застосування як неіонні поверхнево-активні речовини, оліворозчинні емульгатори, піноутворювачі та піностабілізатори, інгібітори корозії металів, компоненти мастильних матеріалів, миючих засобів та косметичних продуктів. Їх також використовують як добавки до поліетиленових плівок, покриття для паперу, водовідштовхувальні засоби для текстилю, засоби, що видаляють цвіль, добавки до друкарської фарби тощо. Незважаючи на достатньо великі обсяги виробництва вказаних продуктів, технологічні та наукові аспекти процесів амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами на сьогоднішній час досліджено недостатньо [1-2].

Використання етаноламінів як сировини для синтезу алконоламідів та аміноестерів має низку переваг, таких як доступність недорогих реагентів та можливість варіювати властивості кінцевого продукту шляхом регулювання структури вихідних матеріалів.

На сьогодні відомо декілька способів отримання алконоламідів та аміноестерів. Одним із найпростіших способів є послідовний синтез естерів карбонових кислот та їх наступна взаємодія з аміноспиртами за участю каталізаторів. Інші способи отримання алконоламідів та аміноестерів передбачають безпосередню взаємодію карбонових кислот з етаноламінами з утворенням відповідних етаноламідів та реакцію хлорангідридів карбонових кислот з етаноламінами як за відсутності, так і в присутності каталізатора. Некаталітичне перетворення за високої температури вимагає значних енергетичних витрат, однак має перевагу у відсутності стадії відділення каталізатора від продуктів.

Як каталізатори взаємодії естерів і етаноламінів можна застосовувати як основи, так і кислоти Бренстеда-Лоурі та Льюїса. Використання гетерогенних

каталізаторів має низку переваг порівняно з гомогенними каталізаторами, які мають вищу реакційну активність. Саме нерозчинність гетерогенних каталізаторів у реакційній суміші та простота їх відділення дозволяють спростити технологічний процес.

Розробка нових і вдосконалених методів синтезу алканоламідів та аміноестерів є актуальним напрямком досліджень, оскільки передбачає потенціал для підвищення ефективності та сталості цих процесів. Оптимізація умов реакції, таких як вибір каталізатора і температури реакції, дозволяє підвищити вихід, селективність і чистоту бажаного продукту, мінімізуючи при цьому відходи і споживання енергії. Водночас, комплексні дослідження впливу будови естерів та каталізаторів на перебіг реакцій між естерами і етаноламінами відсутні, що відкриває нову нішу в цій сфері досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема роботи відповідає науковому напрямку «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи полягає в розробленні наукових основ технології амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами в присутності різних каталізаторів для одержання алканоламідів і аміноетсерів.

Щоб досягнути заданої мети вирішені наступні задачі:

- досліджено вплив параметрів процесу на перебіг реакцій між естерами та етаноламінами;
- встановлено вплив будови і співвідношення реагентів, каталізатора, температури на перебіг реакцій амонолізу та трансестерифікації;
- визначено кінетичні характеристики реакцій амонолізу і трансестерифікації естерів етаноламінами;

- встановлено оптимальні умови перетворення естерів і етаноламінів та на основі результатів досліджень розроблена принципова технологічна схема процесу, розраховані витратні коефіцієнти та показники сталості процесу.

Об'єкт дослідження: процеси амонілізу та трансестерифікації.

Предмет дослідження: технологічні особливості та закономірності каталітичного процесу амонілізу і трансестерифікації естерів етаноламінами.

Методи дослідження.

У роботі використано такі методи дослідження: фізико-хімічні – газорідинну хроматографію, кондуктометрію; хімічні методи – титриметричний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено, що кислотні та основні гомогенні і гетерогенні каталізатори у реакціях між естером, моноетаноламіном та продуктами їх взаємодії суттєво прискорюють реакції амонілізу порівняно з некаталітичним процесом.

Показано, що кінцевим продуктом взаємодії *n*-амілацетату та моноетаноламіну є *N*-(2-гідроксіетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є проміжними продуктами.

Встановлено, що температура в інтервалі 383–403 К незначно впливає на загальну швидкість реакції між *n*-амілацетату і моноетаноламіну у присутності каталізаторів – кислот і основ Бренстеда-Лоурі.

Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту, підтвержене відсутністю залежності $\Delta G_i^\ddagger/RT = f(\Delta H_i^\ddagger)$ за Екснером та розрахованими похибками, наведеними на графіку залежності $\Delta H_i^\ddagger = f(\Delta S_i^\ddagger)$, і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії.

Встановлено, що реакція утворення *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакцією амонілізу *n*-амілацетату моноетаноламіном має найменшу енергію активації (15,8 кДж·моль⁻¹), а реакція утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату

внаслідок трансестерифікації N-(2-гідроксіетил)ацетаміду *n*-амілацетатом має найбільшу енергію активації (89,1 кДж·моль⁻¹).

Встановлено, що Н-катіоніт володіє вищою активністю і в реакціях між три- і діетаноламінами і естерами олеїнової кислоти (конверсія бутилолеату – 56,3 %), порівняно з естерами пропіонової кислоти (конверсія – бутилпропіонату – 21,7 %).

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлені оптимальні умови одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду реакцією між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном, які забезпечують його вихід 97,9 %, зокрема температура – 393 К; час реакції – 180 хв; мольне співвідношення – АА : МЕА – 1 : 1,5; вміст каталізатора аніоніту АВ-17-8 – 2,5 мас. %.

За результатами дослідження запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду з використанням гетерогенного каталізатора – ОН-аніонообмінної та Н-катіонообмінної смоли, використання якого забезпечує високі показники екологічності, що підтверджено розрахунком показників сталості цього виробництва.

За отриманими результатами дослідження отримано патент на корисну модель № 151762 від 07.09.2022, (заявка № u202201618 від 18.05.2022).

Особистий внесок здобувача.

Автор здійснив огляд джерел літератури за напрямом дисертаційного дослідження, а за проаналізованими джерелами літератури – планування та виконання експериментів, аналіз результатів, підготовку і оформлення наукових доповідей і публікацій.

Обговорення та планування експериментів, постановку задач дослідження та формування висновків проводили спільно з науковим керівником д.т.н., професором кафедри технології органічних продуктів Мельником С.Р.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та були опубліковані на міжнародних конференціях: XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 16–20 травня 2022 р.); третій Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», (м. Сєверодонецьк. 27-28 лютого 2020 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Chemical Technology and Engineering» (Львів, 21-24 липня, 2021 р.).

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів основної частини, висновків, списку використаних літературних джерел та 2 додатків. Дисертаційну роботу викладено на 130 сторінках. Які містять 21 рисунок і 26 таблиці; список використаних літературних джерел 102 найменувань; 2 додатків на 4 сторінках.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Застосування алканоламідів і аміноестерів

Основними продуктами реакції між естерами та алканоламінами є алканоламіди і аміноестери, які в подальшому використовують для одержання неіоногенних поверхнево-активних речовин, миючих та косметичних засобів, фармацевтичних препаратів, барвників, засобів для стабілізації піни, фунгіцидів, інгібіторів корозії та водовідштовхувальних засобів тощо [3-5].

ПАР, які містять амідні зв'язки, мають нижчий токсичний ефект, ніж отримані з нафти. Додавання алканоламідів жирних кислот та їх естерів, як нейоногенних емульгаторів зменшує зейнове число, що дозволяє покращити переносимість ПАР шкірою людини. Змінюючи довжину ланцюга в складі алканоламіду, можна досягти різних властивостей продукту і, відповідно, застосовувати алканоламіди в різних сферах. Отримані алканоламіди з коротколанцюгових кислот можна застосовувати як зволожувачі та засоби для догляду за волоссям. Алканоламіди на основі жирних кислот, що містять вісім або десять атомів вуглецю, забезпечують стійкість піни, але мають низькі властивості як загусники. Жирні кислоти із середнім ланцюгом (від 12 до 14 атомів вуглецю) є найкращими піноутворювачами, а також мають високу в'язкість [6, 7, 25, 26].

Етаноламіди також використовують як добавки, що запобігають ковзанню і блокуванню поліетиленових плівок, водовідштовхуючі засоби в текстильній промисловості, покриття для паперу, засоби що видаляють цвіль, мастильні засоби, добавки до друкарських фарб.

Етаноламіди містяться в рослинних і тваринних тканинах [8]. Біологічна активність алканоламідів відома з минулого століття. В 1950 роках широкого застосування набув пальмітоїлетаноламід, який проявляє фармацевтичні властивості, а саме протизапальну та знеболюючу дію. В 1957 році

пальмітоїлетаноламід був виділений з яєчного жовтка, а згодом у 1965 році його виділили з тканин ссавців [9, 10]. В 1970 роках пальмітоїлетаноламід використовували у східній Європі як ліки для профілактики вірусних інфекцій дихальних шляхів під торговою маркою Імпульсин. Зовсім недавно виявлена дія пальмітоїлетаноламіду як нейропротекторного медіатора, який діє на декілька молекулярних мішеней як у сенсорній нервовій системі, так і в центральній, а також на імунні клітини [11].

Пальмітоїлетаноламід – це природний амід жирної кислоти, який, як відомо, має протизапальні, нейропротекторні та знеболюючі властивості. Виробляється в організмі у відповідь на пошкодження тканин або запалення, і допомагає зменшити біль і запалення. Використовувався також як дієтична добавка та як терапевтичний засіб для різних станів, включаючи хронічний біль, невропатичний біль, розсіяний склероз і фіброміалгію. Його також вивчали на потенційне використання для лікування запальних захворювань кишківника, астми та інших запальних станів. Входить до складу препаратів які використовують для лікування таких хвороб, як псоріаз, стенокардія, мігрень. На додаток до його протизапальних і знеболювальних властивостей, пальмітиллетаноламід має нейропротекторну дію, що робить його корисним для лікування нейродегенеративних розладів, таких як хвороба Альцгеймера, хвороба Паркінсона та розсіяний склероз. Також проводять дослідження з можливості використання пальмітиллетаноламіду як потенційного препарату для лікування раку [12, 13]. Найбільш широкого застосування пальмітиллетаноламід набув саме як протизапальний препарат у ветеринарній медицині [14].

Лаурилетаноламід набув широкого застосування в косметичній промисловості завдяки тому, що він не токсичний та не мутагенний. Доведено, що лаурилетаноламід має протизапальні та знеболювальні властивості, і він може бути корисним у лікуванні болю та запалення. Його також вивчали на предмет потенційного використання в лікуванні шкірних захворювань [15]. Лаурилетаноламід також можна застосовувати як мастило і антистатик у

виробництві пластмас, текстилю та інших матеріалів. Доведено, що він покращує обробку певних матеріалів, що сприяє підвищенню ефективності та зниженню витрат у виробничому процесі [16].

Стеарилетаноламід, олеїлетаноламід, пальмітилетаноламід у промисловості використовують, як стабілізатори піни [17].

Олеїлетаноламід (N-(2-гідроксіетил)-(Z)-9-октадеценамід) – ендогенна речовина в організмі людини, яка виконує функцію регулювання ліпідного обміну, а також має вплив на зниження рівня ліпідів в крові. Активізує нерви в кишечнику а також надсилає сигнал ситості в мозок, зменшує споживання їжі і ссавців. Входить до складу харчових добавок для зменшення жиру в крові і втрати ваги [18].

Одне з основних промислових застосувань олеїлетаноламиду – виробництво пластмас і полімерів. Олеїлетаноламід діє як антифрикційний агент; він допомагає зменшити тертя матеріалів під час виробничого процесу. Він також може діяти як мастило, що допомагає зменшити зношення виробничого обладнання. Його також використовують як допоміжну речовину у виробництві пакувальних матеріалів для харчових продуктів. Він допомагає поліпшити вивільнення пластику з форми і покращити загальний вигляд кінцевого продукту [19].

Етаноламіди які містять домішки використовують лише в промисловості [20].

Моноетаноламід олеїнової кислоти відомий як ендогенна сигнальна молекула та ліпідний медіатор у рослинних та тваринних тканинах. Ця властивість в останні роки привертає увагу для потенційного застосування в медичній галузі [21].

Аміди циклічних амінів – морфолін, піперидин, піролідин, проявляють великий спектр біологічної активності. Похідні аміду піперидину є інгібіторами ферментів, гепатопротекторних засобів та лавріцидів. Піролідинові аміди в основному проявляють антибактеріальні властивості [22].

Автори статті [23] описують один з напрямків використання N-гідроксіалкіламідів, а саме перетворення на нециклічні моноакрилатні мономери, а також циклічні мономери норборнени та іміноестерні мономери (оксазолін та оксазин), з подальшою їх полімеризацією. Будова N-гідроксіалкіламідів суттєво впливає на властивості одержаних полімерів і забезпечує можливість отримання біовідновлюваних полімерів з рослинної сировини.

N-метиллауроїлетаноламід широко застосовують як компонент шампунів, лосьйонів для ванн, засобів та кремів для догляду за шкірою [24].

N-ацетамідостанол у значній кількості використовують для синтезу барвників та фармацевтичних препаратів [25].

Автори статті [26] повідомляють, що композиції гідроксіалкіламідів можна використовувати для зменшення тертя в двигунах і як паливну та мастильну добавку. Така гідроксіалкіламідна композиція містить амідні жирних кислот, естери жирних кислот, естераміди жирних кислот, непрореаговані жирні кислоти, естери жирних кислот. Як алканоламін використовують етаноламін, пропаноламін, ізопропаноламін, бутаноламін, ізобутаноламін, метилетаноламін, бутилетаноламін, діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, дибутаноламін, діізобутаноламін, а як естер – метиловий естер масляної, капронової, деценової, лауринової, *цис*-9-додеценової, міристинової, *цис*-9-тетрадеценової, пентадеканової, пальмітинової, пальмітолеїнової, *цис*-9-гексадеценової, гептадеканової, гептадеценової, олеїнової, лінолевої кислот.

Естерквати, є сполуками четвертинного амонію з двома довгими (C_{16} – C_{18}) ланцюгами жирних кислот (схема 1.1). Четвертинні амонієві сполуки є катіонними ПАВ. Вони абсорбуються на поверхні волокон своїми гідрофобними групами. Це зменшує тертя між волокнами та надає тканині відчуття м'якості та пухнастості. Цей самий механізм пояснює поведінку та використання катіонних поверхнево-активних речовин як кондиціонерів для волосся. Четвертинні солі амонію ефективні в нейтральному, лужному, а також кислому середовищі. Їх

використовують у складі дезінфікуючих миючих засобів, біоцидів для басейнів і пом'якшувачів тканин, які додають у пральні машини під час циклу полоскання, щоб зробити одяг кращим на дотик. Відомо про використання пом'якшувачів тканини для подовження терміну служби одягу[27-33].

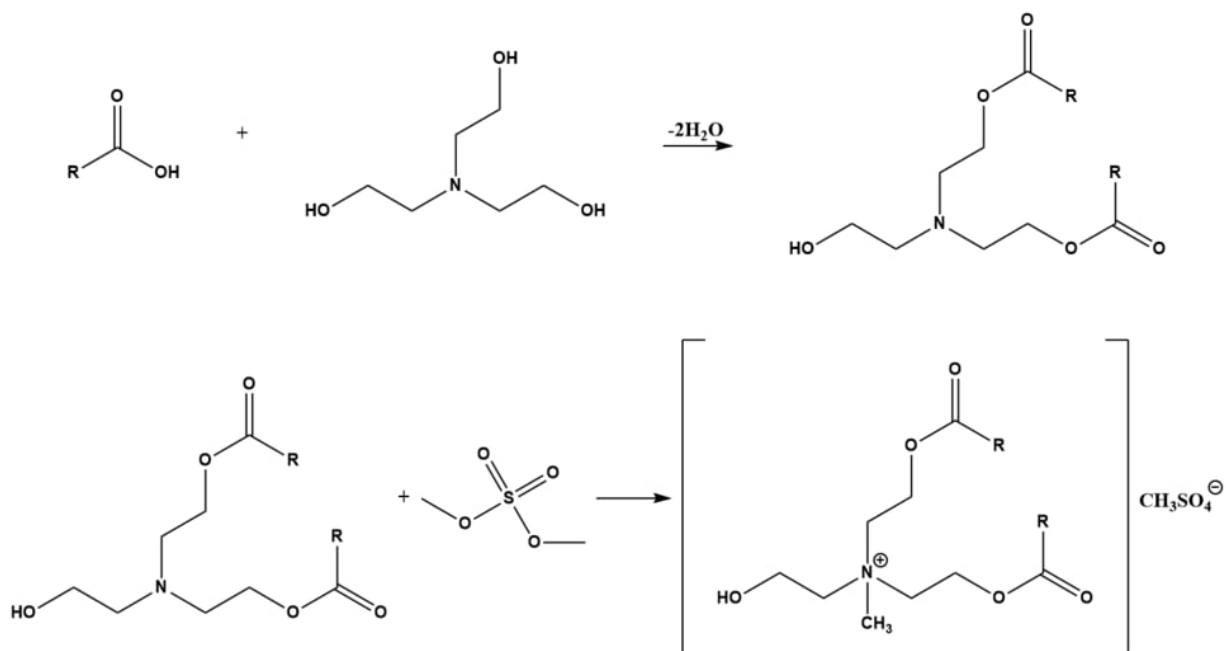


Схема 1.1 – Синтез естерквату з жирних кислот і триетаноламіну

Перші пом'якшувачі тканини були розроблені текстильною промисловістю на початку двадцятого століття компаніями BASF і Hoechst. Естерквати на основі триетаноламіну (ТЕА) були запатентовані в 1977 році для використання як пом'якшувачі тканин [34-36].

1.2 Хімізм процесів амонілізу і трансестерифікації

Алконоламіди і аміноестери одержують за реакціями між аміноспиртами і вільними жирними кислотами, а алконоламіди також утворюються під час взаємодії аміноспиртів і хлорангідридів карбонових кислот. Водночас вважають, що естери, порівняно з вільними жирними кислотами, є кращими донорами ацилу.

Амоніліз і трансестерифікація – це основні реакції за якими утворюються алконоламіди та аміноестери взаємодією аміноспиртів та естерів.

Амоніліз естерів є важливою реакцією, завдяки якій отримують сполуки, які мають застосування в хімічній, фармацевтичній, харчовій промисловості.

Під час реакції з аміаком, первинними та вторинними амінами естери перетворюються на первинні, вторинні та третинні аміди (схема 1.2). Реакція амонілізу відбувається за нуклеофільним механізмом.

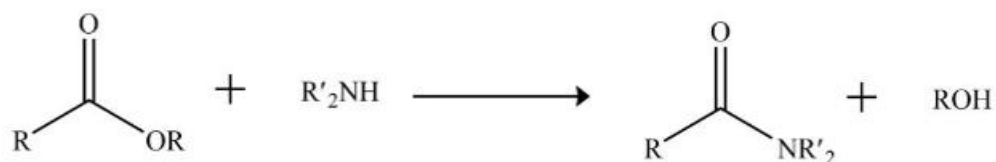
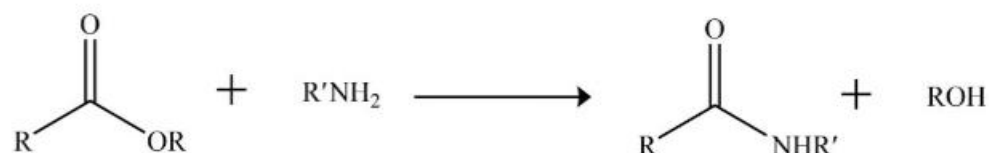
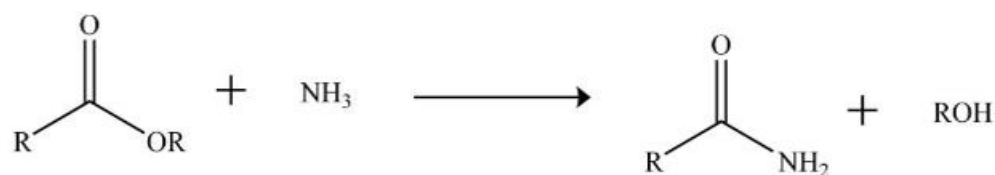


Схема 1.2 – Схема взаємодії естеру з аміаком, первинними та вторинними амінами

Під час реакції естер бере участь у реакції нуклеофільного заміщення з аміноспиртом, що призводить до утворення амідів та спирту. Механізм реакції (схема 1.3) полягає в атаці аміногрупою аміну карбонільного вуглецю естеру, в результаті чого утворюється тетраедричний проміжний продукт. Потім цей продукт руйнується, що призводить до утворення амідів та спирту [37].

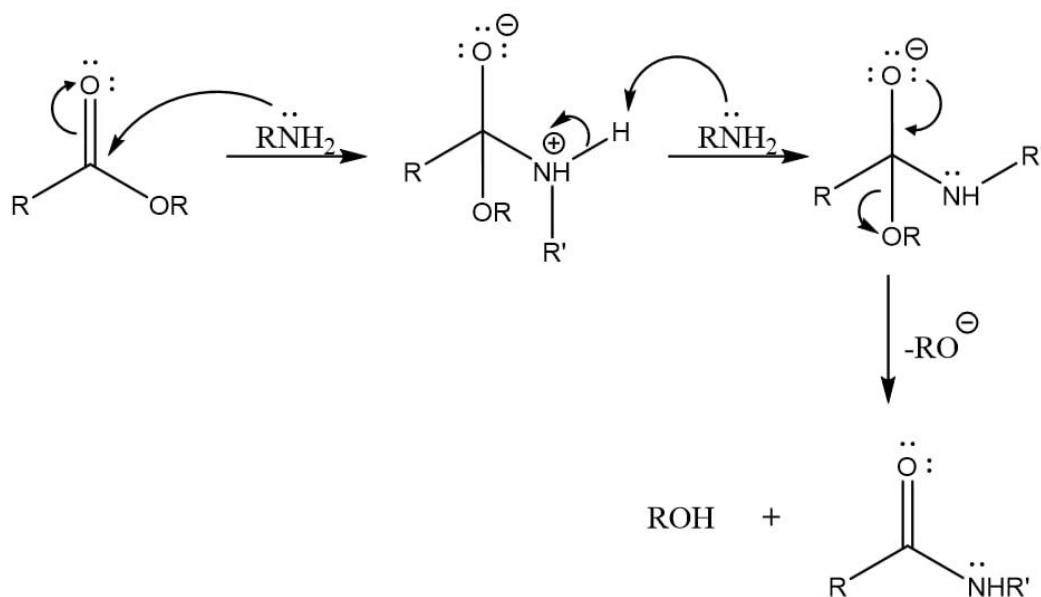


Схема 1.3 – Механізм амонолізу естерів амінами

У зв'язку з тим, що група RO^- погано відщеплюється, то амоноліз естерів вимагає значно жорсткіших умов, таких як підвищена температура, каталіз сильними основами або іонами металів (літій, натрій або калій). Такі жорсткі умови призводять до небажаних побічних реакцій, що додатково ускладнює процес [38].

Вважають, що під час взаємодії аміноспирту і естеру послідовно відбуваються трансестерифікація та подальша внутрішньомолекулярна перебудова естераміну (N-O -ацил-міграція) з утворенням амідів. Такий механізм пропонують, зокрема, для реакцій утворення гідроксіалкіламідів в м'яких умовах у присутності метанольного розчину карбонату натрію [39].

Markey та ін. [40] показали, що напрямок перегрупування O- та N-ацил(пальмітоїл- або арахідоноїл-)етаноламінів залежить від рН середовища. Зокрема під час лужної обробки O-арахідоноїл- чи O-пальмітоїлетаноламінів відбувається міграція до їх N-амідів. Кислотна обробка N-арахідоноїл-етаноламіну зумовлює перегрупування до O-арахідоноїлетаноламіну. Перегрупування відбувається через циклічний проміжний продукт (схема 1.4).

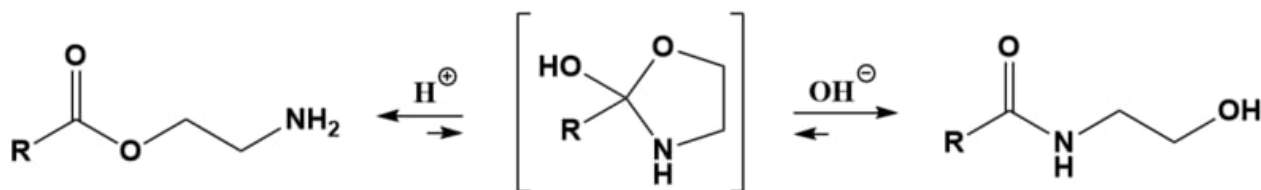


Схема 1.4 – Схема N-O-ацил-міграції аміноестерів та алканоламідів

Також встановлено, що підвищення температури реакції (понад 100 °С) метиллаурату з моноетаноламіном та діетаноламіном, каталізованої метоксидом натрію або гідроксидом калію, призводить до збільшення концентрації аміноестеру в продуктах [41].

Реакція амонолізу також є домінуючою над трансестерифікацією в перетворенні між етаноламіном і метиллінолеатом, каталізованому метоксидом натрію. Надлишок етаноламіну забезпечує вищий вихід ліноїлетаноламиду порівняно з іншими розчинниками (гексан і дихлорметан). Також автори статті стверджують що етаноламін може виступати як каталізатор, і тим самим, прискорювати реакцію амонолізу. Повідомляють, що температура не має суттєвого впливу на реакцію [42, 43].

Однак, надмірна температура (понад 200 °С) може призвести до утворення продукту деградації з утворенням похідного оксазоліну [44].

При взаємодії етаноламіну (моноетаноламіну) з жирними кислотами та естерами жирних кислот можливе утворення двох видів ацильованих продуктів (схема 1.5). Це O-ацилювання та N-ацилювання, однак N-ацилювання є більш можливим оскільки аміноалканол $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, тобто його амінозалишок, є

сильнішим нуклеофілом, ніж ОН-група. Поясненням того що, N-ацилювання переважає над O-ацилюванням слугує те, що первинний амін має високу реакційну здатність; не потрібно перетворювати весь амін на іонну пару, використовуючи надлишок естеру чи кислоти [45].

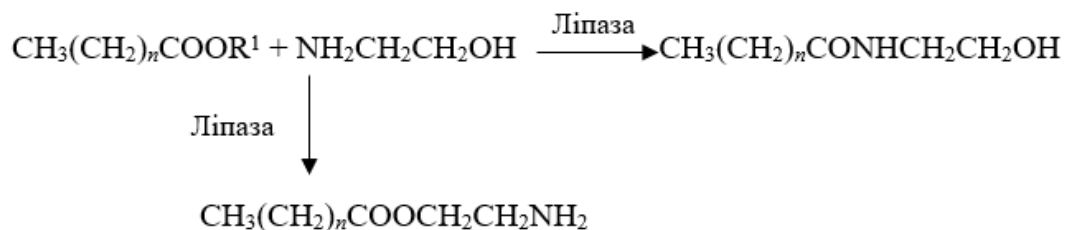


Схема 1.5 – Реакція взаємодії моноетаноламіну з естерами, каталізована ліпазою

Загалом, основним продуктом, який отримують під час амонолізу естерів, є гідроксіалкіламід [46].

Гідроксіалкіламід отримують не тільки взаємодією аміноспиртів з естерами. Вони можуть бути синтезовані з аміноспиртів і донорів ацилу, таких як вільні жирні кислоти, хлорангідриди жирних кислот. Використання як реагентів хлорангідридів жирних кислот для синтезу гідроксіалкіламідів є неефективним та дорогим порівняно з іншими реагентами. Хлорангідриди жирних кислот є токсичними та їдкими речовинами, які впливають на продукт. Застосування вільних жирних кислот як донора ацилу є досить популярним методом, порівняно з іншими методами отримання гідроксіалкіламідів. Однак цей спосіб має недоліки, одним з яких є утворення іонної пари солі етаноламіну та вільної жирної кислоти. Сіль є нерозчинною в органічних розчинниках і це зменшує ефективність реакції амонолізу/амідування. Тому естери, порівняно з вільними жирними кислотами, є кращими донорами ацилу. Зокрема, використання олій в основному ефективно для отримання неіонних поверхнево-активних речовин [47].

Трансестерифікація є другою можливою реакцією між естерами та етаноламінами. Трансестерифікація – це загальний термін, який використовують для опису важливого класу органічних реакцій, в яких естер перетворюється на інший через обмін алкоксигрупою. Трансестерифікація є рівноважною реакцією. Наявність каталізатора (як правило, сильної кислоти або основи) значно прискорює швидкість настання рівноваги. Використання великого надлишку спирту дозволяє досягти високого виходу естеру – продукту реакції [48].

Під час реакції трансестерифікації перетворення відбуваються за схемою 1.6.

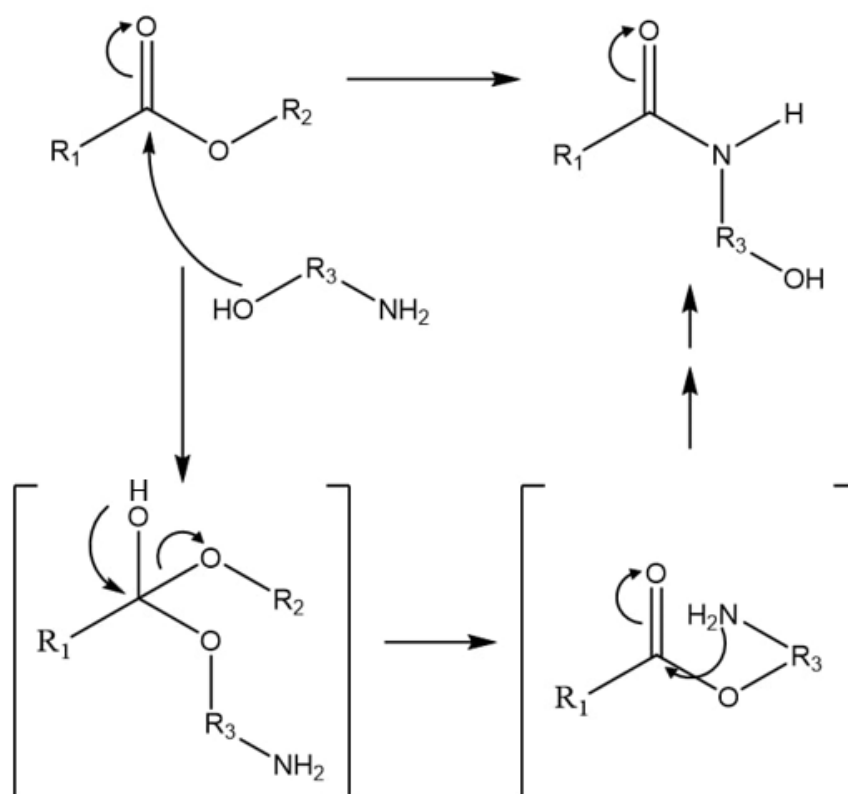


Схема 1.6 – Механізм реакції трансестерифікації

Кислоти Бренстеда-Лоурі каталізують процес трансестерифікації; в переважній більшості використовують сульфатну кислоту. Використання цих каталізаторів дозволяє досягти високих виходів естерів, а недоліком є низька

швидкість реакції. Для досягнення швидкого перетворення реагентів потрібно використовувати діапазон температур вище 100 °С і час реакції понад 3 год [49, 50].

Більшість промислових процесів в основному надають перевагу основним катализаторам (алкоксиди лужних металів, гідроксиди, а також карбонати калію), які сильніше пришвидшують реакцію, ніж кислотні катализатори [51,52].

Молярне співвідношення спирт/естер є одним з основних факторів, що впливає на трансестерифікацію. Надлишок спирту сприяє збільшенню ступеня перетворення естеру. З іншого боку, надмірна кількість спирту збільшує енергетичні витрати на відділення непрореагованого спирту, тому ідеальне співвідношення спирт/естер встановлюють емпірично, з врахуванням особливостей кожного процесу [53].

1.3 Технологічні аспекти взаємодії естерів та алканоламінів

При взаємодії естерів з етаноламінами використовують як гомогенні, так і гетерогенні катализатори.

В останнє десятиліття як катализатори реакції амонілізу естерів аміноспиртами широко використовують органічні основи, неорганічні основи і ліпазу [54, 55].

Як гомогенні катализатори використовують хлоридну, фосфатну, сульфатну кислоти, *n*-толуолсульфо кислоту, трибромід бору, алкоксиди лужних металів (метоксиду натрію, метоксид калію), а також сполуки на основі олова [56, 57].

Існує кілька недоліків, пов'язаних із застосуванням гомогенних катализаторів реакції між естерами і аміноспиртами. Сильні кислоти, основи та солі металів, можуть бути дуже корозійно-активними, що може призвести до проблем з обслуговуванням обладнання та з безпекою процесу. Труднощі також виникають під час відокремлення гомогенних катализаторів, які розчинені в

реакційній суміші, від кінцевого продукту. Це може призвести до забруднення кінцевого продукту, зниження його чистоти та якості. Висока вартість деяких гомогенних катализаторів збільшує вартість виробничого процесу. Гомогенні катализатори мають негативний вплив на навколишнє середовище через їх потенційну токсичність і складність утилізації. Вони можуть бути чутливими до домішок, присутніх у реакційній суміші, що може знизити їх ефективність і вимагати додаткових етапів очищення. Щоб частково усунути ці проблеми, гомогенні катализатори замінюють гетерогенними [58].

N,N-біс-мезитилімідазоліліден використовують, як гомогенний катализатор реакції амонілізу естерів карбонових кислот етаноламінами. Реакція відбувається при температурі 23 °С і еквімолярному співвідношенні аміноспирту та естеру. Початкова концентрація реагентів у тетрагідрофурані становить 0,1 моль/л, а концентрація *N,N*-біс-мезитилімідазолілідену – 5 мол. %. Досягнуто виходу *N*-(2-гідроксиетил)ацетаміду 99 % [59].

Основні катализатори, такі як метоксиди, етоксиди, пропоксиди, бутоксиди і пентоксиди натрію та калію, натрій або калій гексаноат, карбонат калію використовують для синтезу алкіламідів з метилових естерів жирних кислот та моно- і діетаноламінів. Серед перелічених катализаторів найефективнішим є метоксид натрію [60].

Зокрема, використання гідроксидів та алкоголятів лужних металів у реакціях метилових естерів аліфатичних кислот (C_7 - C_{21}) з алканоламінами забезпечує високий вихід алканоламідів. За цих умов вміст естерамідів в реакційній суміші не перевищує 3 %. Температура реакції становить 90-150 °С, мольне співвідношення алканоламіну до естеру жирної кислоти – від 1 до 1,3, час реакції – 1-6 год [61].

У роботі [62] повідомляють про взаємодію етаноламіну з метиллінолеатом за температури 30 °С у присутності катализатора – метоксиду натрію. Через 1,5 год вихід ліноїлетаноламідів становить 97,2 %. Збільшення часу реакції до 5 год призводить до зменшення виходу ліноїлетаноламідів до 94,8 %. Використання

етаноламінів як розчинника дозволяє досягти більшого виходу аміду порівняно з такими розчинниками як дихлорметан та гексан. Метоксид натрію утворює неорганічні відходи, чим ускладнюється процес відокремлення каталізатора і повторного його використання.

В якості альтернативного шляху отримання алканоламідів застосовують двоступеневий метод, за яким метиловий естер жирних кислот отримують на першій стадії, використовуючи Amberlyst-15 як каталізатор за температури 90 °С протягом 6 год. Подальше розділення продуктів реакції на дві фази та амідування метилового естеру за температури 120 °С протягом 2 год у присутності метоксиду натрію в якості каталізатора забезпечує вихід алканоламідів жирних кислот більш ніж 95 % [63].

Каталізатор на основі хлориду холіну застосовують для різноманітних хімічних перетворень, зокрема у реакціях між естерами жирних кислот та етаноламінами. В статті [64] повідомляють про ефективність такого каталізатора в реакції метилових естерів жирних кислот (лауринової, пальмітинової, стеаринової, міристинової кислоти) з етаноламіном. Метиллаурат взаємодіє з етаноламіном за температури 110 °С, мольного співвідношення естер : етаноламін – 1 : 1,5 та завантаження каталізатора 6 % від реакційної маси, що забезпечує вихід аміду 98 %.

Як зелений каталізатор перетворень за участю естерів і аміноспиртів пропонують застосовувати ліпазу. У статті [65] повідомляють про використання ліпази Lipozyme 435 для ферментативного амонолізу естерів етаноламінами за відсутності розчинника. Дослідження проведено при взаємодії етаноламіну з етиловим естером ейкозапентаїнової кислоти за температури 40-70°C, часу реакції – 1-2 год, співвідношення естер : етаноламін – 2 : 3. За температури 70 °С за годину реакції вихід аміду складає 62,3 %. Недоліком даного каталізатора є висока вартість. Ліпази є високоспецифічними ферментами, які можуть працювати лише на певних типах речовин. Вони чутливі до змін температури та рН, що впливає на їх активність та стабільність. Найвищі конверсія та швидкість

реакції досягаються при використанні еквімолярного співвідношення реагентів. Високий надлишок етаноламіну зумовлює дезактивацію ферменту і зменшення виходу продукту [66].

Термічна стабільність іммобілізованих ферментів ліпази, таких як Novozym 435, є обмежена. Відповідно, за температури 100 °С спостерігається відносна активність ферменту 60 % порівняно з його 100 %-ю активністю за температури 40 °С [67]. Ці результати вказують на те, що ферменти, значною мірою дезактивуються за умов, необхідних для амідування жирних кислот та естерів.

Як гетерогенні каталізatori амонілізу та трансестерифікації естерів аміноспиртами використовують оксиди металів (оксид алюмінію, діоксид кремнію та діоксид цирконію), цеоліти (H-beta та ZSM-5), мезопористі матеріали (SBA-15 і MCM-41), комплекси металів. Гетерогенні каталізatori дозволяють зменшити кількість відходів і забезпечують вищу екологічність процесу. Здешевлення процесу відбувається за рахунок того, що етап відділення каталізатора від реакційної суміші є простішим. Гетерогенні каталізatori зазвичай являють собою тверді матеріали, які можна легко відокремити від реакційної суміші, що призводить до підвищення чистоти продукту, легшого відновлення та повторного використання каталізатора. Вони також є економічно ефективнішими ніж гомогенні каталізatori, оскільки їх можна виготовляти з недорогих матеріалів. Гетерогенні каталізatori є більш стабільними, ніж гомогенні каталізatori, що призводить до довшого терміну служби каталізатора та зменшення дезактивації каталізатора [68].

Як каталізatori взаємодії естеру з гідроксіалкіламіном $H_2N-R-OH$, де R – заміщений або незаміщений C_2-C_5 -алкіл, пропонують використовувати солі лужних металів і N-алкіламонію, зокрема алкоксиди, карбонатита їх комбінації. Реакцію здійснюють у безводному розчині метанолу або етанолу (меншою мірою диметилсульфоксиду або N,N-диметилформаміду) в інтервалі температури 25–80 °С. Молярне відношення естеру до аміну може бути в межах

від 0,1: 1 до 10: 1. Показано, що селективність N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за кімнатної температури через 24 год становить 98 % при конверсії 73 %, а за температури 60 °C вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду становить 95 % при конверсії 90 % через 24 год та 95 % при конверсії 100 % через 36 год. За відсутності каталізатора при кімнатній температурі вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за через 24 год становить 98 % при конверсії лише 37 % [69].

Як гетерогенний каталізатор використовують сіль лужного металу, яка містить алкоксид чи карбонат аніон або їх комбінації. Як катіон такий каталізатор містить іони калію, натрію, цезію, літію, а також їх комбінації [70].

Комплекси металів безпосередньо використовують для отримання амідів з естерів карбонових кислот, наприклад, такі як $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, $\text{Zr}(\text{Ot-Bu})_4\text{-HOAt}$, AlMe_3 , NaOMe , KOt-Bu , DABAL-Me_3 та MgX_2 [71-76].

Цеоліти та мезопористі матеріали набули широкого використання при амідуванні етаноламінами відновлюваних сировинних ресурсів, таких як жирні кислоти, естери жирних кислот. Під час реакцій амонілізу естерів етаноламінами використано різні типи цеолітів H-beta та ZSM-5, з різними співвідношеннями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, H-Beta-22, H-Beta-150, H-Beta-300 та H-ZSM-5-23 [77]. Вибір каталізатора ґрунтується на його кислотності та розмірі пор. Дослідження проводили на цеоліті H-ZSM-5 з порами середнього розміру та H-beta з порами великого розміру. При амідуванні метилпальмітату етаноламіном на каталізаторі H-Beta-22 після 3 год реакції досягнуто конверсії метилпальмітату лише 17 %. Як побічний продукт утворюється метанол, тим самим механізм реакції відрізняється від механізму взаємодії жирних кислот з етаноламінами. За температури 180 °C метанол, який утворюється, зменшує кислотність реакційної суміші, що призводить до зменшення швидкості реакції. Для порівняння в реакції метилпальмітату та пальмітинової кислоти з етаноламіном за температури 180 °C у присутності каталізатора H-Beta-22 досягнуто конверсії 87

%). За умов використання каталізатора з більшою кількістю кислотних центрів утворення естераміду переважає над утворенням аміду кислоти.

У статті [78] наведено результати дослідження взаємодії стеаринової кислоти з моноетаноламіном у присутності Fe_2O_3 , а також модифікованих каталізаторів заліза на носії Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ферр'єриту (Ferrierite), ZSM-12 та бета-цеолітів. При використанні Fe_2O_3 за температури 120°C за 1 год реакції конверсія становить 17 %. А при використанні 1,8 % мас. Fe-Ferrierite-20-SSIE за температури 140°C за 1 год досягається 98 % селективності за конверсії 61 %.

Xiaodong Lei та ін. повідомляють що MgAl-шаруватий подвійний гідроксид каталізує взаємодію між метилстеаратом та етаноламіном. MgAl-шаруватий подвійний гідроксид (MgAl-LDH) є ефективним твердим каталізатором з великою кількістю центрів Бренстеда-Лоурі. MgAl-LDH виявляє властивості як каталізатора, так і носія для каталізаторів зі спеціальною структурою та властивостями. Кальцинація MgAl-LDH за температури приблизно 750 K дає нешаруваті MgAl-змішані оксиди металів, які проявляють доволі високу каталітичну активність завдяки високій питомій площі поверхні [10, 14]. Загальна формула каталізатора $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]^{x/n}_y\text{H}_2\text{O}$, де іони двовалентного та тривалентного металів позначають відповідно як M^{2+} та M^{3+} , а A^{n-} є інтеркальованим аніоном. За температури 393K конверсія метилстеарату становить 87 %, а збільшення температури до 413 K призводить до незначного збільшення конверсії [79]

Азидопрозафосфатран $\text{N}_3=\text{P}(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, зв'язаний смолою Merrifield, є ефективним багаторазовим зеленим каталізатором трансестерифікації та амідування. У його присутності в реакції між естерами та аміноспиртами за кімнатної температури вихід цільового продукту перевищує 95 %. Розділення реакційної суміші та каталізатора здійснюють фільтрацією. Недоліком є тривалий час реакції [80].

Каталізатори пришвидшують реакцію між естерами і аміноспиртами, однак реакцію можливо провести і за відсутності каталізатора. Запропонований

спосіб отримання N-ацетамідоетанолу взаємодією між етаноламіном та етилацетатом за відсутності каталізатора за температури від 30 до 36 °C протягом 3-4 год [81]. Мольне співвідношення між етаноламіном і етилацетатом становить 3 : (4–5). Вихід N-ацетамідоетанолу складає 92–95 %.

Одержання гідроксіалкіламідів передбачає, що реакція може відбуватися як при кімнатній температурі (в діапазоні від 19 °C до 25 °C), так і при підвищеній температурі до 80°C без каталізатора [82].

Оскільки вищевказані каталізатори взаємодії етаноламінів та естерів мають як переваги, так і недоліки, то потреба в ефективних каталізаторах залишається актуальною.

Відповідно, метою дослідження є оцінка впливу різних каталізаторів, температури та мольного співвідношення на технологічні показники взаємодії етаноламінів та естерів. Доцільно також дослідити в цьому процесі вплив гетерогенних каталізаторів, які показали свою ефективність в процесах трансестерифікації.

2 МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

2.1 Вихідні речовини та їх характеристики

В експериментальних дослідженнях взаємодії етаноламінів та естерів аліфатичних карбонових кислот використовували такі реагенти:

Моноетаноламін (МЕА) технічний (вміст основної речовини – 93,8 мас. %, амінне число – 638 мг HCl/г) – безбарвна в'язка речовина, змішується з водою, в промисловості використовують для очищення газу від сірководню.

Триетаноламін марки В (вміст діетаноламіну – 21 мас. %). Визначене кондуктометричним методом амінне число триетаноламіну, а фактично суміші етаноламінів (ЕА), становило 259,7 мг HCl/г, що відповідало їхній середній молекулярній масі 140,6.

Естери, синтезовані з відповідних кислот і спиртів, очищені суміші з домішкою відповідного спирту:

***n*-Амілацетат (АА)** синтезований (вміст основної речовини – 76,0 мас. %, а також 21,8 мас. % пентан-1-олу (АС) і 2,2 мас. % оцтової кислоти) – безбарвна речовина, в основному використовують як ароматизатор та розчинник. Температура кипіння – 149 °С, температура плавлення – 71 °С, розчинність у воді при 25 °С – 1,73 мг/мл.

***n*-Гексилацетат (ГА)** синтезований, безбарвна речовина, в основному використовують як розчинник. Температура кипіння 155–156 °С, температура плавлення – 80 °С, розчинність у воді при 20 °С – 0,4 мг/мл.

Бутилпропіонат (БП) синтезований, прозора рідина яка має характерний яблучний запах. Використовують для виготовлення парфумів та ароматизаторів. Температура кипіння – 145 °С, температура плавлення – 89 °С, розчинність у воді при 25 °С – 1,5 мг/мл.

Бутилацетат (БА) синтезований, безбарвна речовина, використовується як розчинник. Температура кипіння 126°C, температура плавлення -78 °С, розчинність у воді при 25°C – 0,68 мг/мл.

Бутилолеат (БО) синтезований, безбарвна речовина без запаху. В природі міститься в багатьох оліях, найбільша концентрація спостерігається в оливковій олії і становить до 70 %. Температура кипіння 226 °С, температура плавлення – 26,5°C, розчинність у воді при 25°C – не розчинний.

Етилолеат (ЕО) синтезований, безбарвна речовина, використовується як компонент лікарських препаратів. Температура кипіння 216 °С, температура плавлення – 32°C, розчинність у воді при 25°C – не розчинний.

Як каталізатори взаємодії етаноламінів і естерів використовували:

Катіоніт КУ-2-8 у Н-формі (ГОСТ 20298-74) І сорт, повна обмінна статична ємність – 1,8 ммоль-екв/г. Питомий об'єм – не більше 2,8 см³/г. Масова частка вологи – 48-58 %.

КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni²⁺ та цей іоніт, додатково оброблений 0,1 М розчином луку протягом 1 год

Аніоніт АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, марки ч.) повна обмінна статична ємність – 1,9 ммоль-екв/г, масова частка вологи – 35-50 %.

***n*-Толуенсульфонова кислота (*n*ТСК)** (марки ч., ТУ 6-09-3668-77) моногідрат, температура кипіння 140°C при 20 мм. рт. ст., розчинність у воді при 20 °С – 0,750 мг/мл, у етанолі легко розчинна.

Калію гідроксид (марки х.ч.) кристали білого кольору, розчинність у воді 0,970 мг/мл при 0°C.

Нікель оксалат NiC₂O₄ (марки х.ч.) яскраво зелений порошок, розчинний в неорганічних кислотах, не розчинний у воді.

Олеат та *n*-толуенсульфонат цинку, синтезовані в лабораторії з відповідних кислот і оксиду цинку

Як розчинник для хроматографічного аналізу стандартної суміші моноетаноламіну та *n*-амілацетату використовували пропан-2-ол.

2.2 Методи експериментів

Реакції між естерами та етаноламінами проводили в стаціонарних, так і нестаціонарних умовах.

Лабораторні установки процесу амонілізу та трансестерифікації наведені на рис. 2.1. У стаціонарних умовах досліджено взаємодію *n*-амілацетату та моноетаноламіну. Установка (рис. 2.1 б) складалась з двогорлої колби (1); зворотного холодильника (2); термометра (3); плитки для нагріву (4).

Після завантаження речовин в колбу-реактор, реакційну суміш перемішували магнітною мішалкою з частотою обертання 400 хв^{-1} . Температуру реакції (383–403 К) підтримували за допомогою контактного регулятора. Як теплоносій використовували силіконову оливу. Реакційну суміш нагрівали до температури реакції та додавали розраховану кількість каталізатора. Вміст катіоніту КУ-2-8 чи аніоніту АВ-17-8 у реакційній суміші становив приблизно 2,5 мас. % від маси рідких компонентів. Це відповідало концентрації іонів H^+ або OH^- у розчині $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таку саму концентрацію *n*ТСК чи КОН підтримували в реакційній суміші під час їх застосування як каталізаторів. Через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для хроматографічного та кондуктометричного аналізу. Після закінчення аналізу суміш зважували і відфільтровували гетерогенний каталізатор.

Закономірності взаємодії естерів з етаноламінами досліджено в стаціонарних і нестаціонарних умовах з відгонкою етанолу чи бутан-1-олу, утворених у реакціях амонілізу і трансестерифікації (рис. 2.1 а, б)

Дослідження взаємодії естерів з етаноламінами в нестаціонарних умовах, з відгонкою відповідного спирту проводили на установці, яка наведена на рис. 2.1 а. Дана установка складається з двогорлої колби (1); насадки Діна-Старка (2); зворотного холодильника (3); термометра (4); плитки для нагріву (5).

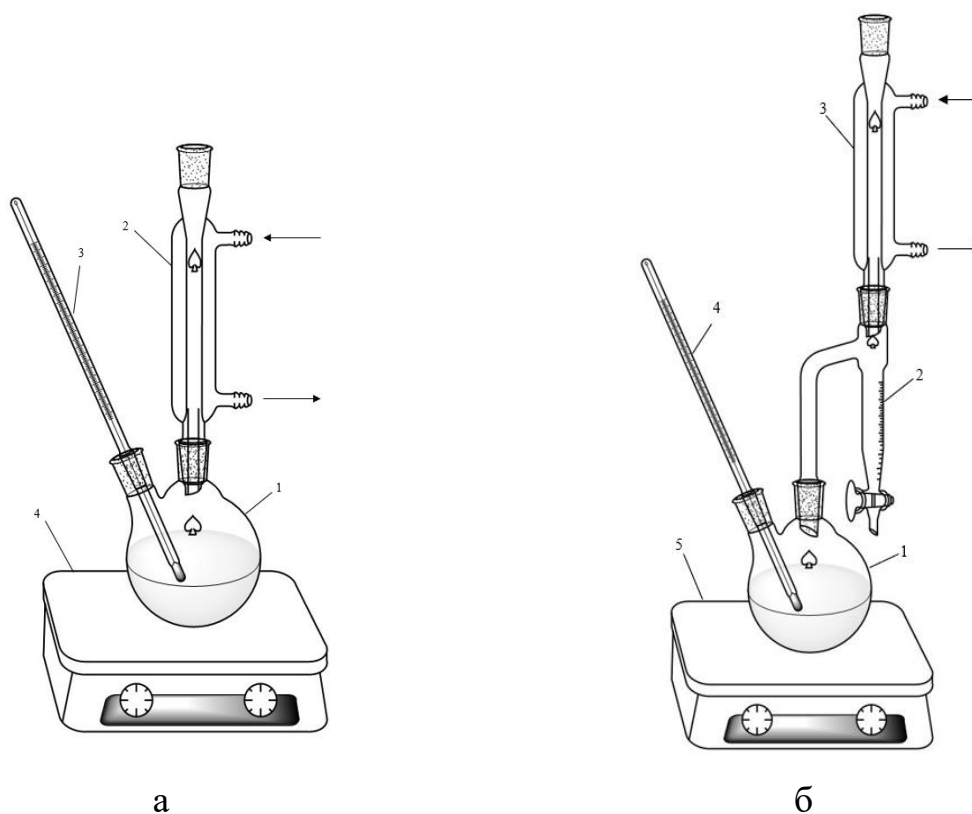


Рисунок 2.1 – Схеми лабораторної установки для дослідження реакції амонолізу та трансестерифікації естерів етаноламінами в нестационарних (а) і стаціонарних умовах (б)

Реагенти і каталізатор завантажували в реактор у розрахованих кількостях, включали подачу води в зворотний холодильник, нагрівали реакційну суміш до температури реакції та при досягненні відповідної температури 401-424К, відмічали час початку реакції. Реакційне середовище додатково перемішували за допомогою магнітної мішалки з частотою обертання $400 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$. Через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для хроматографічного аналізу. Після закінчення реакції суміш зважували і відфільтровували гетерогенний каталізатор.

2.3 Методи аналізів

2.3.1. Фізико-хімічний аналіз

Вміст моноетаноламіну, пентан-1-олу, бутан-1-олу, етанолу в реакційній суміші визначали за допомогою газорідного хроматографа «ЛХМ-80» з детектором за теплопровідністю. Колонка хроматографа завдовжки 1 м діаметром 3 мм була заповнена нерухою фазою Полісорб-1. Умови хроматографічного аналізу наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Умови проведення хроматографічного аналізу

Параметр	Розмірність	Числове значення
Витрата газу-носія (гелію)	л/год	3
Сила струму на детекторі	мА	120
Об'єм аналізованої проби	мкл	2
Температура випарника	К	463
Температура детектора	К	473
Температур колонки	К	393

Похибка хроматографічного аналізу не перевищувала 4,3 відн. %. Масовий вміст МЕА і АС визначали методом абсолютного калібрування за графіком, побудованим за розчином цих речовин у пропан-2-ол.

Амінне число (АЧ) етаноламіну і реакційної суміші визначали кондуктометричним титруванням водних розчинів вказаних субстратів 0,1 М розчином НСІ. Для вимірювання електропровідності використовували кондуктометр ELWRO N5721M. Амінне число розраховували за формулою:

$$АЧ = \frac{C_{HCl} \cdot V \cdot 36.5}{m} \quad (2.1)$$

де C_{HCl} – молярна концентрація розчину HCl , взятого на титрування реакційної суміші, моль/дм³;

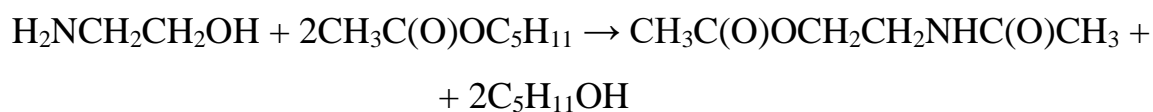
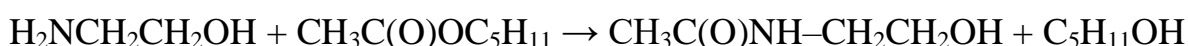
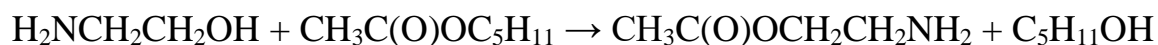
V – об'єм розчину HCl який витратився на титрування аналізованої речовини, см³;

36.5 – молярна маса HCl , г/моль;

m – наважка проби, г.

2.4 Обробка експериментальних даних

Для розрахунку складу реакційної суміші процесу амонолізу та трансестерифікації *n*-амілацетату моноетаноламіном вважали, що відбуваються наступні реакції:



Відповідно, основними продуктами реакції є 2-аміноетилацетат (АЕА), N-(2-гідроксіетил)ацетамід (ГЕА) та 2-(ацетиламіно)етилацетат (ААЕА).

Для розрахунку складу реакційної суміші поєднували результати її хроматографічного і кондуктометричного аналізу.

За визначеним вмістом МЕА і АС в реакційній суміші (у мас. %) та за відомою масою цієї суміші визначали масу і кількість речовини МЕА та АС.

Очевидно, що кількість речовини (моль) витраченого на реакцію *n*-амілацетату дорівнює кількості речовини (моль) утвореного спирту:

$$n_{AA,0} - n_{AA} = n_{AC} - n_{AC,0} \quad (2.2)$$

Відповідно поточну кількість речовини *n*-амілацетату (моль) розраховували за рівнянням:

$$n_{AA} = n_{AA,0} - n_{AC} + n_{AC,0} \quad (2.3)$$

Загальну поточну кількість речовини амінів (моль), яка характеризує загальну кількість моль МЕА і АЕА у реакційній суміші

$$n_{AЧ} = n_{МЕА} + n_{АЕА} \quad (2.4)$$

та пов'язана з аміним числом, розраховували за формулою:

$$n_{AЧ} = \frac{AЧ \cdot m}{36.5}, \quad (2.5)$$

де $AЧ$ – визначене кондуктометричним аналізом аміне число реакційної суміші, мг HCl/г;

m – маса реакційної суміші, г;

36.5 – молярна маса хлоридної кислоти, г/моль.

Кількість речовини АЕА (моль) розраховували за формулою:

$$n_{АЕА} = n_{AЧ} - n_{МЕА} \quad (2.6)$$

Оскільки

$$n_{AA,0} - n_{AA} = n_{AC} - n_{AC,0} = n_{АЕА} + n_{ГЕА} + 2n_{AAЕА} \quad (2.7)$$

та

$$n_{МЕА,0} - n_{МЕА} = n_{АЕА} + n_{ГЕА} + n_{AAЕА} \quad (2.8)$$

то поточну кількість речовини ААЕА (моль) розраховували за рівнянням:

$$n_{AAЕА} = (n_{AC} - n_{AC,0}) - (n_{МЕА,0} - n_{МЕА}) \quad (2.9)$$

а поточну кількість речовини ГЕА (моль) визначали за рівнянням:

$$n_{ГЕА} = (n_{АС} - n_{АС,0}) - 2n_{ААЕА} - n_{АЕА} \quad (2.10)$$

Концентрацію реагентів і продуктів реакції (у моль/л) розраховували з врахуванням початкового об'єму реакційної суміші V_0 (моль) за формулою:

$$C_i = \frac{n_i \cdot 1000}{V_0} \quad (2.11)$$

Селективність утворення АЕА і ГЕА за АА (у %) розраховували за рівнянням:

$$\Phi_i^{AA} = \frac{v_{AA,i} \cdot n_i \cdot 100}{v_i \cdot (n_{AA,0} - n_{AA})}, \quad (2.12)$$

де n_i – поточна кількість речовини i -го продукту реакції (АЕА, ГЕА, ААЕА), моль;

$v_{AA,i}$ і v_i – стехіометричні коефіцієнти для АА у реакції утворення з нього i -продукту та для i -продукту, відповідно;

$(n_{AA,0} - n_{AA})$ – кількість речовини АА, що прореагувала, моль.

Вихід продуктів реакції (у %) визначали за рівнянням:

$$\eta_i^{AA} = \frac{K_{AA} \Phi_i^{AA}}{100}, \quad (2.13)$$

де K_{AA} – конверсія АА, %;

Φ_i^{AA} – селективність утворення i -продукту за АА, %.

Поточні концентрації речовин розраховано за аналогічним принципом.

Кінетичні закономірності розраховували для процесу взаємодії моноетаноламіну та *n*-амілацетату.

Значення істинної константи k_i' ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) визначали діленням значення ефективної константи швидкості k_i ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ або с^{-1}) на концентрацію іонів каталізатора в перерахунку на моль/л.

Ентальпію активації ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) розраховували за формулою:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - R\bar{T}, \quad (2.14)$$

де E_A – енергія активації реакції, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

R – універсальна газова стала, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$\bar{T} = 393 \text{ К}$ – середня температура дослідження, К^{-1} .

Ентропію активації ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) розраховували за формулою:

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger}{\bar{T}} - R \ln \frac{k_B}{h} + R \ln \frac{k}{\bar{T}} = R(\ln k_0 - \ln \bar{T} - 24,76), \quad (2.15)$$

де k_B – константа Больцмана, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;

h – константа Планка, $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}$;

k – константа швидкості реакції, $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

k_0 – преекспонента константи швидкості реакції, $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. [83].

Вільну енергію активації Гіббса ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) реакції визначали за формулою:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \bar{T} \Delta S^\ddagger, \quad (2.16)$$

Відносну похибку розраховували за формулою:

$$\delta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{calc}}}{C_{i,\text{exp}}} \right| \quad (2.17)$$

де $C_{i,exp}$ і $C_{i,calc}$ – експериментально визначене і розраховане значення концентрації, моль/л; N – кількість визначень.

Екологічний фактор, або Е-фактор – це показник, який використовують для оцінки ефективності хімічної реакції або процесу з точки зору його впливу на навколишнє середовище:

$$E_f = \frac{m_w}{m_p} \quad (2.18)$$

де m_w – маса утворених відходів в процесі одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду, кг;

m_p – маса утворених продуктів, кг.

Атомна ефективність враховує не тільки використання вихідних матеріалів, але й мінімізацію відходів та збереження ресурсів. Атомну ефективність розраховують діленням маси бажаного продукту на загальну масу всіх реагентів і реагентів, що використовують у реакції, включаючи розчинники і каталізатори:

$$AE = \frac{\nu_{GEA} M_{GEA}}{\nu_{MEA} M_{MEA} + \nu_{AA} M_{AA}} \cdot \eta \quad (2.19)$$

де M_{GEA} , M_{MEA} , M_{AA} – середня молярна маса ГЕА, МЕА, АА відповідно, г/моль;

ν_{GEA} , ν_{MEA} , ν_{AA} – стехіометричні коефіцієнти ГЕА, МЕА, АА;

η – вихід ГЕА, %.

Масову інтенсивність та масову продуктивність розраховували за формулами:

$$MI = \frac{\sum m_i}{m_p} \quad (2.20)$$

$$MP = \frac{1}{MI} \cdot 100 \quad (2.21)$$

де $\sum m_i$ – загальна маса всіх речовин в процесі, кг

Ефективність реакційної маси є важливим показником ефективності процесу, оскільки допомагає виявити можливості для зменшення відходів і оптимізації використання ресурсів:

$$RME = \frac{1}{1 + E_f} \quad (2.22)$$

Утилізацію атомів розраховували за формулою:

$$AU = \frac{m_p}{\sum m_{p,i} - m_{MEA}} \quad (2.23)$$

де $\sum m_{p,i}$ – загальна маса всіх продуктів, кг;

m_{MEA} – маса непрореагованого моноетаноламіну, кг.

Параметр f розраховували за формулою:

$$f = \frac{\sum m_i + m_{cat}}{m_p} \quad (2.24)$$

де m_p – маса утвореного продукту, кг;

m_{cat} – маса каталізатора, кг.

Стехіометричний фактор (SF) розраховували за формулою:

$$SF = 1 + \frac{AE \cdot \sum m_{MEA,exc}}{m_p} \quad (2.25)$$

$M_{MEA,exc}$ – маса MEA, кг;

m_p – маса продуктів, за 100 % виходу, кг.

3 ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ НА ПЕРЕБІГ РЕАКЦІЙ МІЖ ЕСТЕРАМИ І ЕТАНОЛАМІНАМИ

Процеси між етаноламінами та естерами відбуваються за різних умов з врахуванням хімічних і фізичних властивостей реагентів та виду каталізаторів реакції.

Амоноліз естерів, як правило відбувається за жорстких умов реакції, а саме потрібно підвищувати температуру, застосовувати каталіз сильними основами. Це ускладнює процес, та призводить до утворення побічних продуктів. Підвищення температури понад 373 К, дозволяє досягти максимального виходу алканоламиду, в реакції між метиллауратом і моноетаноламіном та діетаноламіном в присутності метоксиду натрію або гідроксиду калію як каталізатора. Однак надмірне підвищення температури понад 473 К призводить до деградації продуктів [41].

Вважають, що реакція амонолізу є домінуючою над трансестерифікацією [43]. Використання надлишку етаноламіну, який слугує як розчинником і каталізатором дозволяє отримати вищий вихід аміду.

У розділі наведено результати дослідження впливу параметрів процесу на перебіг реакцій між естерами і етаноламінами, зокрема каталізатора, будови реагентів, співвідношення реагентів і температури.

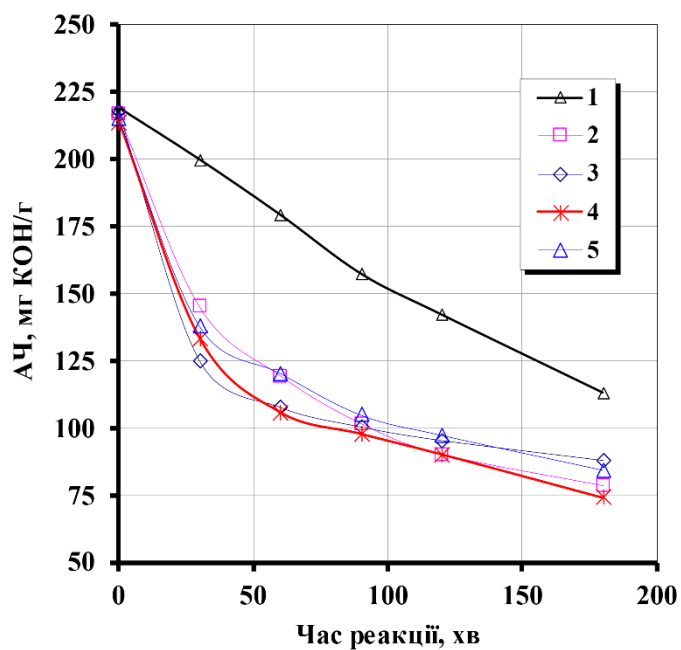
3.1 Вплив каталізатора

Вплив каталізаторів досліджували на прикладі реакції моноетаноламіну з *n*-амілацетатом та реакції між естерами та ді- та триетаноламінами.

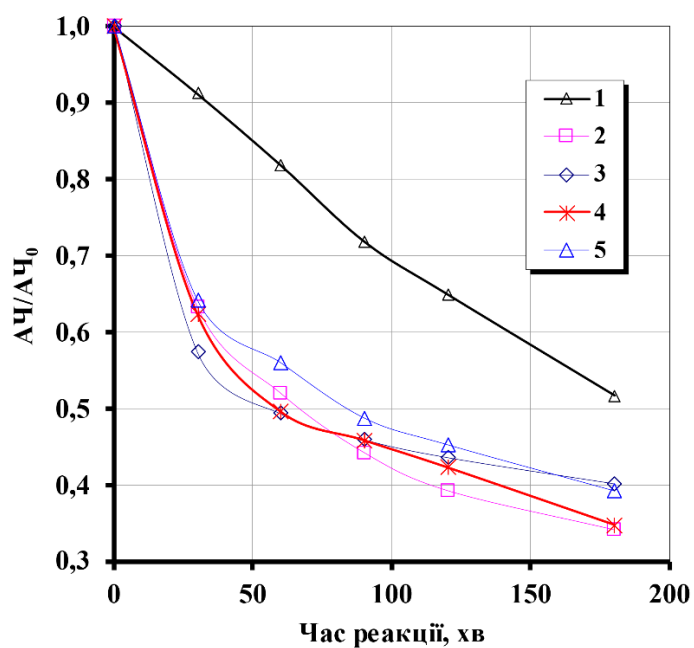
*3.1.1 Вплив каталізаторів на реакцію між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном*

Закономірності взаємодії між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом досліджено в присутності кислотних і основних гетерогенних і гомогенних каталізаторів. Як гетерогенні каталізатори використовували катіоніт КУ-2-8 і аніоніт АВ-17-8, як гомогенні каталізатори застосовували *n*-толуенсульфоокислоту і гідроксид калію. Для порівняння також досліджено некаталітичну взаємодію між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом.

Зміна амінного числа реакційної суміші вказує на те, що за відсутності каталізатора реакція відбувається з меншою інтенсивністю, ніж у його присутності (рис. 3.1). Характерно, що як гомогенні, так і гетерогенні кислотні та основні каталізатори суттєво прискорюють перетворення амінів на початку реакції (до 30 хв), а надалі процес сповільнюється. Водночас, за відсутності каталізатора перетворення аміносполук відбувається практично з постійною швидкістю. Відтак за 180 хв некаталітичної реакції АЧ зменшується з 218 до 113 мг НСІ/г та поступово наближається до значень АЧ, досягнутих в каталітичному процесі, – 74–88 мг НСІ/г (рис. 3.1, а, табл. 3.1). Найбільше зменшення значення АЧ продуктів реакції за 180 хв спостерігається в присутності кислот Бренстеда-Лоурі (*n*ТСК і катіоніту), що чітко помітно з відносної зміни АЧ реакційної суміші (рис. 3.1, б). У присутності основних каталізаторів АЧ реакційної суміші на 180 хв реакції є вищим лише приблизно на 5 % (рис. 3.1, б). Така зміна АЧ продуктів реакції вказує на достатньо близьку активність досліджених каталізаторів[84].



а



б

Рисунок 3.1 – Залежність абсолютної (а) та відносної (б) зміни амінного числа реакційної суміші від часу реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом у присутності каталізаторів: 1 – без каталізатора; 2 – КУ-2-8; 3 – АВ-17-2; 4 – *n*TCK; 5 – КОН

Водночас, кінетичні криві витрати реагентів і накопичення продуктів у вказаних процесах мають дещо відмінний характер (рис. 3.2). Зокрема спостерігається суттєва різниця між некаталітичним процесом і перетворенням речовин у присутності вищевказаних каталізаторів. Це виявляється в різному кількісному складі реакційної суміші.

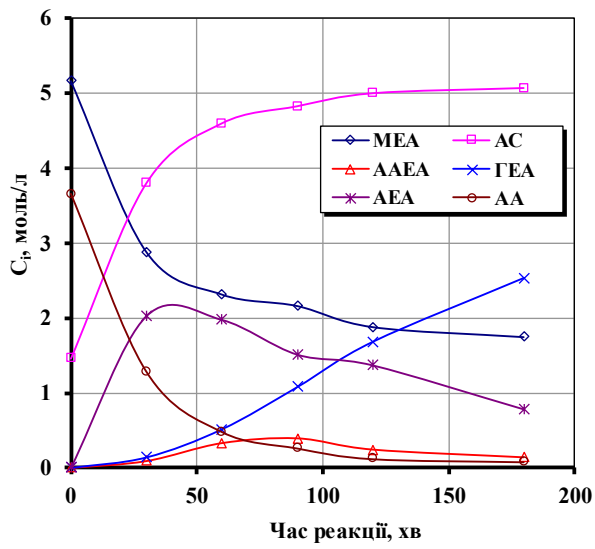
Найбільша відмінність між некаталітичним процесом і реакцією в присутності каталізаторів полягає в накопиченні двох речовин – 2-аміноетил-ацетату та N-(2-гідроксіетил)ацетаміду (рис.3.2).

За відсутності каталізатора на відміну від каталітичних процесів на початку хімічних перетворень домінує процес утворення АЕА з МЕА і *n*-амілацетату (рис. 3.2, а). Зокрема без каталізатора максимальна концентрація АЕА досягає 2,2 моль/л, тоді як у присутності каталізаторів вміст цієї речовини в реакційній суміші не перевищує 0,3–0,5 моль/л. Концентрація ГЕА в некаталітичній реакції до 60 хв становить лише 0,5 моль/л (рис. 3.2, а). Водночас, у каталітичному процесі на той самий час реакції найменше її значення становить 1,2 моль/л у присутності катіоніту (рис. 3.2, б), а найбільше – 2,3 моль/л у присутності аніоніту (рис. 3.2, в). Найнижча максимальна концентрація ААЕА (до 0,1 моль/л) спостерігається в присутності аніоніту (рис. 3.2, в), а найвище її значення (0,6 моль/л) – за умови каталізу реакції *n*ТСК (рис. 3.2, г) [84].

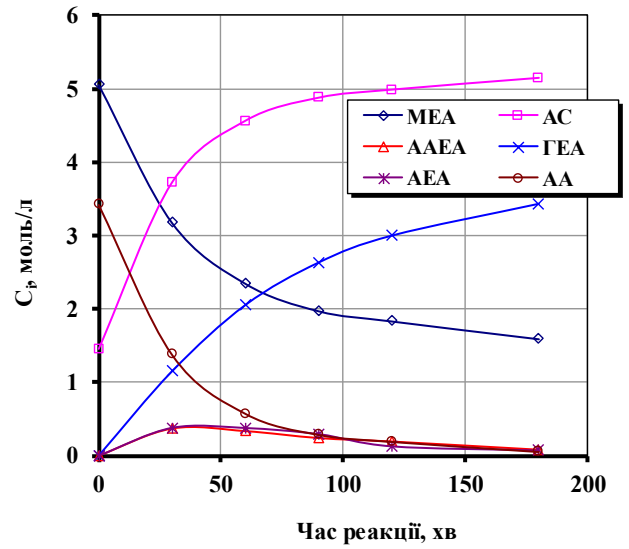
n-Амілацетат для всіх досліджених випадків витрачається максимально швидко і на 90 хв реакції в реакційній суміші залишається не більше 0,15–0,3 моль/л непрореагованого естеру, кількість якого до 180 хв зменшується до мінімуму (рис. 3.2, а–д).

Наведені вище кінетичні відмінності в накопиченні продуктів реакції корелюють зі значеннями селективності їх утворення.

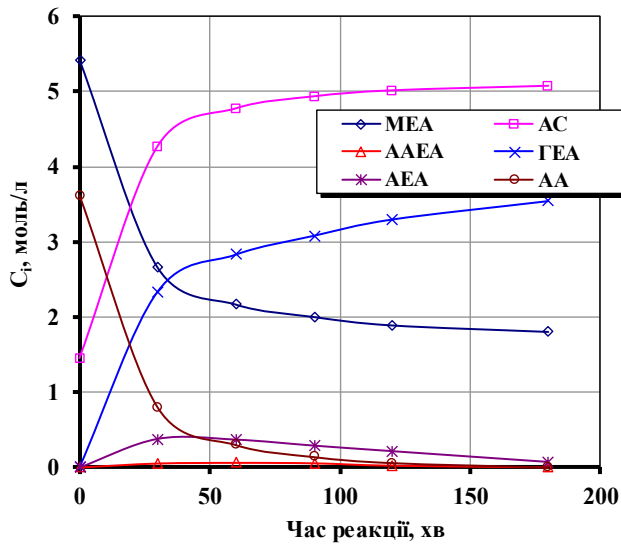
Селективність утворення АЕА, ГЕА та ААЕА розраховували на *n*-амілацетат, який за умов реакції завжди був у нестачі.



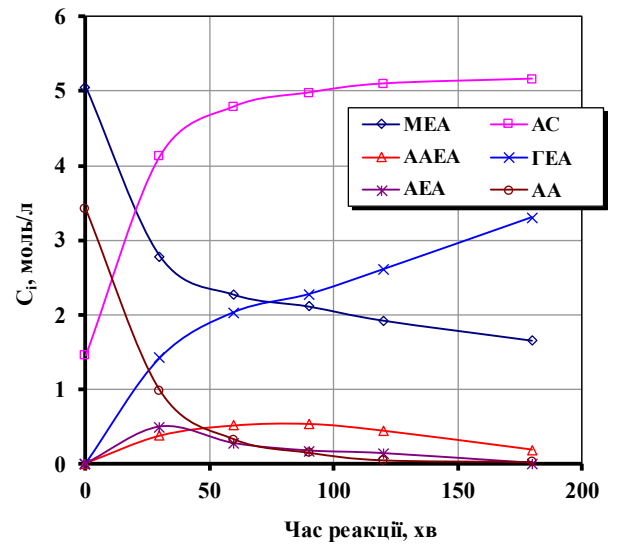
а



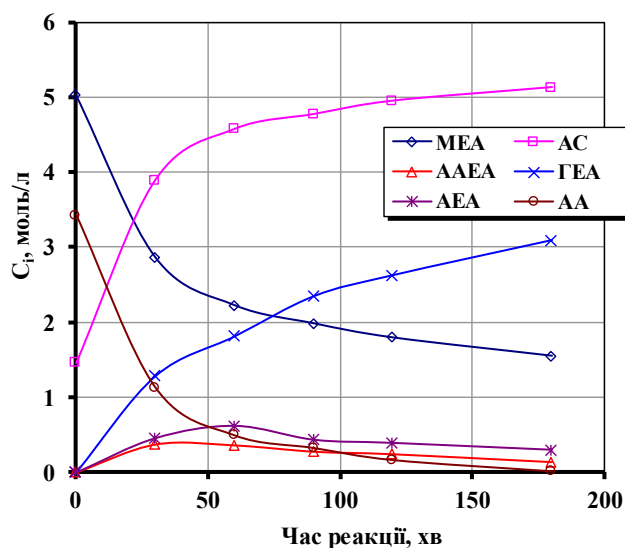
б



в



г



Д

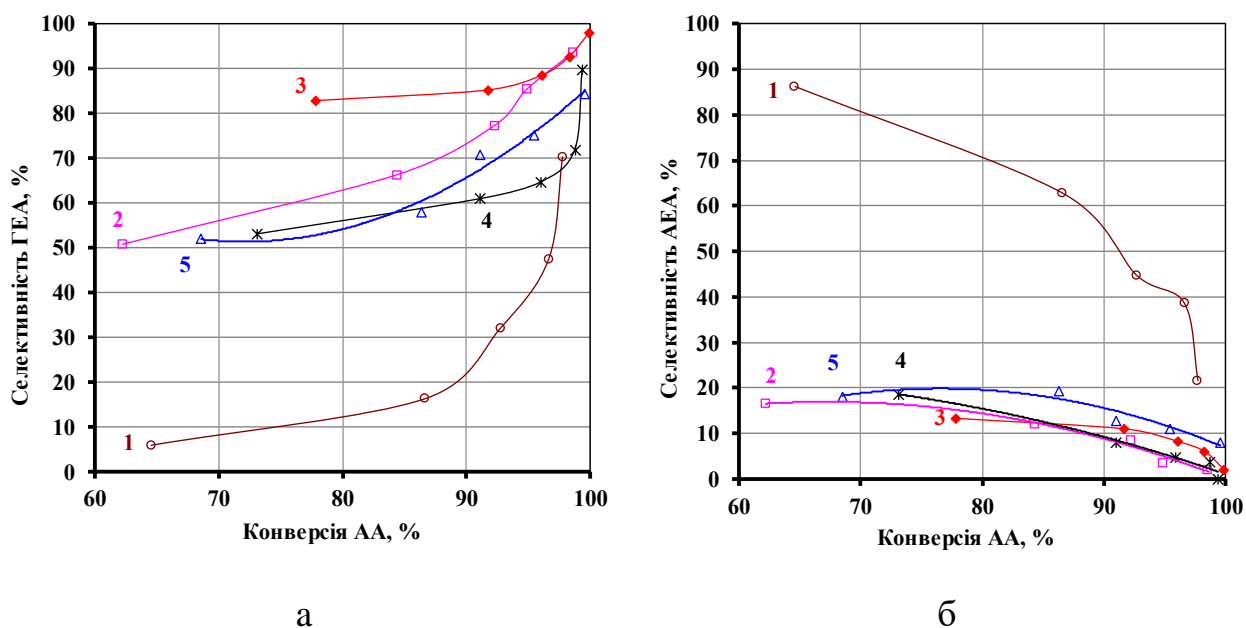
Рисунок 3.2 – Залежність концентрації реагентів і продуктів реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом від часу за відсутності каталізатора (а) і в присутності катіоніту КУ-2-8 (б); аніоніту АВ-17-2 (в), *n*ТСК (г), КОН (д)

Залежність селективності утворення продуктів реакції від конверсії АА наведена на рис. 3.3.

Закономірно, що для некаталітичної та каталітичних реакцій найбільша відмінність спостерігається для зміни селективності ГЕА та АЕА. Так, за відсутності каталізатора селективність утворення ГЕА починає перевищувати 20 % лише після досягнення конверсії АА 90 % (рис. 3.3, а). У присутності всіх каталізаторів значення селективності утворення ГЕА перевищує 50 % вже після досягнення конверсії АА 60 %. Для досліджених реакцій найвища селективність утворення ГЕА (до 98 %) досягається за практично повного перетворення АА за умови каталізу аніонітом (рис. 3.3, а, крива 3).

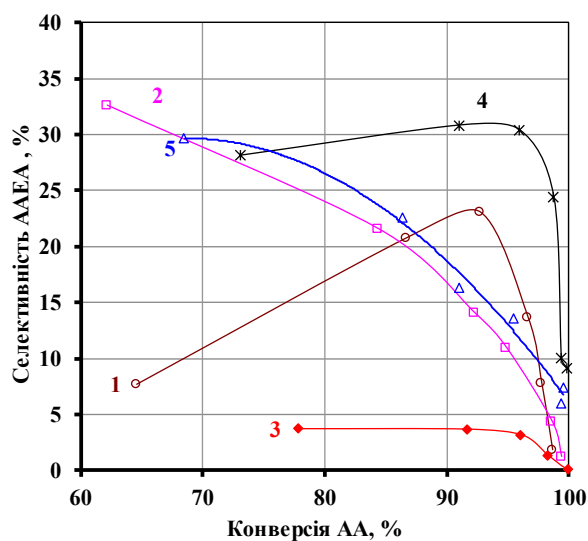
За конверсії АА 65 % у некаталітичному процесі спостерігається високе значення (майже 87 %) селективності утворення АЕА (рис. 3.3, б, крива 1). Надалі воно плавно зменшується і за конверсії естеру 97 % залишається більшим за 20 %. Селективність утворення АЕА в присутності досліджених каталізаторів

не перевищує 20 % і зменшується до 0,1–9 % при досягненні практично повного перетворення АА (рис. 3.3, б, криві 2–5) [84].



а

б



в

Рисунок 3.3 – Залежність селективності утворення ГЕА (а), АЕА (б), ААЕА (в) від конверсії АА в присутності каталізаторів: 1 – без каталізатора; 2 – КУ-2-8; 3 – АВ-17-2; 4 – nTСК; 5 – КОН. Температура – 393 К

Для некаталітичного процесу максимальне значення селективності утворення ААЕА досягає 23 %, а в присутності каталізаторів воно становить 31

% і більше (рис. 3.3, в). Найнижче значення селективності утворення ААЕА (4 %) спостерігається для каталізу реакції аніоном (рис. 3.3, в, крива 3). Характерно, що за відсутності каталізатора та в присутності *n*ТСК максимум селективності утворення ААЕА зміщений в бік високих значень конверсії АА, тоді як за умови каталізу катіоном і гідроксидом калію цей максимум спостерігається для конверсії естеру до 60–70 % (рис. 3.3, в, криві 2 і 5).

Характерно, що залежність як селективності утворення АЕА (рис. 3.3, б), так і селективності утворення ААЕА від конверсії АА має екстремальний характер, що вказує на те, що ці речовини є проміжними продуктами реакції. Очевидно, що ГЕА є кінцевим продуктом як некаталітичної, так і каталітичної взаємодії ЕА і АА[84].

Загалом на 180 хв реакції в присутності всіх каталізаторів досягається висока селективність утворення ГЕА: від 84,1 % у присутності КОН до 97,9 % у присутності аніоніту (табл. 3.1).

Таблиця 3.1– Вплив каталізатора на технологічні показники реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом. Мольне співвідношення АА : МЕА –1 : 1,5, концентрація каталізаторів екв. до 0,042 моль/л, температура 393 К, час реакції 180 хв.

Каталізатор	w(кат), мас. %	Амінне число, мгНСІ/г		Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
		0 хв	180 хв	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
Без кат.	0	218,8	113,0	66,4	97,8	7,8	70,4	21,8	7,6	68,9	21,3
КУ-2-8	2,6	216,5	78,2	69,2	98,6	4,4	93,7	1,9	4,3	92,4	1,9
АВ-17-8	2,4	217,9	87,6	66,8	99,9	0,1	97,9	2,0	0,1	97,9	2,0
<i>n</i> ТСК	0,9	213,7	74,1	67,9	99,4	10,1	89,8	0,1	10,0	89,2	0,1
КОН	0,3	215,1	84,4	69,5	99,6	7,4	84,5	8,1	7,4	84,1	8,1

Мінімальне значення селективності утворення ААЕА 0,1 % властиве для каталізу реакції аніоном, а його максимальне значення 10,1 % досягається в присутності *n*ТСК. Що стосується селективності утворення АЕА, то на 180 хв реакції її найнижче значення (0,1 %) спостерігається для реакції, каталізованої *n*ТСК, а найбільше (21,8 %) – для некаталітичної реакції (табл. 3.1). На 180 хв реакції максимальна конверсія АА (99,9 %) властива для каталізу аніоном, а найменше її значення 97,8 % спостерігається для некаталітичної реакції[84].

Оскільки мають місце близькі значення конверсії естеру, то й значення виходу ГЕА, АЕА та ААЕА у перерахунку на АА є близькими до значень селективностей їх утворення (табл. 3.1). На 180 хв реакції найвища конверсія МЕА (69,5 %) досягається за умови каталізу процесу гідроксидом калію, а найнижче її значення (66,4 %) має місце для некаталітичної реакції (табл. 3.1).

3.1.2 Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламінами та естерами

У реакціях між бутилпропіонатом, бутилацетатом, бутилолеатом, етилолеатом та три- і діетаноламінами як каталізатори використовували основи і кислоти Бренстеда-Лоурі та Льюїса, зокрема катіоніт КУ-2-8 у Н-формі і аніоніт АВ-17-8 в ОН-формі та гідроксид калію, оксалат нікелю, КУ-2-8 з іммобілізованими іонами Ni^{2+} та цей іоніт, додатково оброблений 0,1 М розчином луку протягом 1 год, а також *n*-толуенсульфонат олова (II).

Відомо, що вищевказані каталізатори проявляють досить високу активність у реакціях трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами [85-87], а саме трансестерифікація є основною реакцією під час взаємодії етилолеату і три- та діетаноламінів.

Проте, треба зазначити, що ці каталізатори проявляють значно нижчу активність у реакціях між естерами та три- і діетаноламінами порівняно із взаємодією моноетаноламіну і *n*-амілацетату.

Результати дослідження реакції між етилолеатом та етаноламінами в присутності вказаних вище каталізаторів наведені в табл. 3.2. Очевидно, що за 300 хв реакції для мольного співвідношення ЕО : ЕА – (2,9–3,1) : 1 найвища конверсія етилолеату досягається в присутності оксалату нікелю, а найнижча – за умови каталізу реакції *n*-толуенсульфонатом олова (II).

Таблиця 3.2 – Технологічні показники взаємодії етилолеату і етаноламінів у присутності різних каталізаторів. Час – 300 хв, середня температура реакції – 423 К

Каталізатор	ω (кат), мас. %	ЕО : ЕА(моль)	К(ЕО), %
КУ-2-8	1,1	2,9	5,1
КУ-2-8-Ni ²⁺	1,0	2,9	11,6
КУ-2-8-Ni ²⁺ ОН ⁻	1,1	3,1	10,5
NiC ₂ O ₄	0,9	3,1	21,9
Sn(CH ₃ C ₆ H ₅ SO ₃) ₂	1,7	2,9	4,9
АВ-17-8	1,1	3,1	6,3
КОН	0,3	1,5	19,2

Використання гідроксиду калію як гомогенного каталізатора, що, на відміну від досліджених гетерогенних каталізаторів, повністю розчиняється у реакційній суміші при вмісті 0,3 мас.%, забезпечує конверсію етилолеату на рівні 19,2%. Такий результат досягається за вдвічі меншого надлишку естеру (табл. 3.2).

Було встановлено, що ефективність катіоніту КУ-2-8 значно залежить від температури та, ще більше, від мольного співвідношення етилолеату та три- та діетаноламінів. Так, за умови мольного надлишку естеру 2,9 : 1 конверсія етилолеату досягає всього 5,1 % за 300 хв.

Модифікація катіоніту КУ-2-8 шляхом іммобілізації іонів нікелю трохи покращує його каталітичні властивості, проте конверсія етилолеату становить

лише 11,6 % (табл. 3.2). Однак додаткова обробка катіоніту КУ-2-8 розчином луку, яка покращувала його активність в реакціях трансестерифікації тригліцеридів, навіть зменшує конверсію етилолеату до 10,5 %. Каталізатора аніоніту АВ-17-8 дозволив досягти конверсії всього 6,3 % [87].

Каталізатором реакції між етилолеатом та три- і діетаноламінами з найвищою активністю є оксалат нікелю. У його присутності конверсія естеру становить 21,9 %. Таке підвищення активності пояснюється зменшенням електронної густини на катіоні Ni^{2+} завдяки високим електроноакцепторним властивостям оксалат-аніону. З іншого боку, іон Sn^{2+} , що є ефективним каталізатором процесу естерифікації та трансестерифікації у поєднанні з *n*-толуенсульфонат-аніоном, має активність на рівні катіоніту КУ-2-8 та аніоніту АВ-17-8.

Досліджені гетерогенні каталізатори (за винятком оксалату нікелю) показали нижчу активність порівняно з гомогенним каталізатором гідроксидом калію, який забезпечив 19,2% конверсії складного ефіру при співвідношенні ЕО:ЕА 1,5:1 (табл. 3.2).

Реакцію між бутилпропіонатом та етаноламінами досліджено в нестационарних умовах за мольного співвідношення БП : ЕА – (1,2–4,2) : 1 і середньої температури 401–414 К. Встановлено, що за час 140–340 хв у присутності 1–3,4 мас. % катіоніту КУ-2-8, 0,2 мас.% *n*ТСК, 1,3 мас.% АВ-17-8 конверсія естеру становить лише 6,9–21,7 % (табл. 3.3). Використання *n*-толуенсульфоїкислоти як каталізатора в концентрації, що відповідає кількості іонів Н-катіонів, введених у реакцію між етаноламіном та бутилпропіонатом, забезпечує лише 9,5 % конверсію бутилпропіонату за 90-120 хв реакції з подальшим гальмуванням реакції. Таку низьку активність каталізатора можна пояснити утворенням солі *n*-толуенсульфоїкислоти з аміногрупою етаноламіну. Ці результати корелюють з даними, наведеними в статті [88]. Конверсія естеру була ще нижчою (6,9 %), що було досягнуто лише за 270 хвилин у присутності аніонного каталізатора АВ-17-8.

Таблиця 3.3 – Технологічні показники взаємодії бутилпропіонату і етаноламінів у присутності різних каталізаторів

Каталізатор	ω (кат), мас. %	БП : ЕА (моль)	Конверсія БП, %
КУ-2-8	3,4	1,2	21,7
<i>n</i> ТСК	0,2	1,2	9,5
АВ-17-8	1,3	1,3	6,9

Збільшення кількості каталізатора катіоніту КУ-2-8 дозволяє підвищити максимальну конверсію бутилпропіонату до 21,7 % (табл. 3.3).

У табл. 3.4 наведені результати дослідження взаємодії бутилацетату і бутилолеату з етаноламініями при використанні різних каталізаторів.

Таблиця 3.4 – Технологічні показники взаємодії бутилолеату і бутилацетату та етаноламінів у присутності різних каталізаторів

Каталізатор	w (кат), мас. %	Естер (Е)	Е : ЕА (моль)	Конверсія естеру, %	Умови процесу
КУ-2-8	1,0	БО	1,1	56,3	нестац.
КУ-2-8	1,3	БО	1,9	17,4	стац.
АВ-17-8	2,6	БО	2,1	6,2	стац.
Цинк <i>n</i> -толуен-сульфонат	0,4	БО	2,0	14,2	стац.
Цинк олеат	0,8	БА	3,9	18,5	нестац.
КОН	0,9	БА	3,6	17,9	нестац.

Очевидно що, найвищий ступінь перетворення бутилолеату 56,3 % за мольного співвідношення БО : ЕА – 1,1 : 1, досягається за 520 хв реакції за середньої температури 414 К і вмісті каталізатора КУ-2-8 1,0 мас %, при проведенні процесу в нестационарних умовах [87].

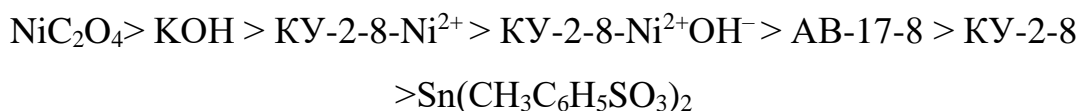
Проведення процесу в стаціонарних умовах характеризується низькими показниками перетворення естеру, зокрема в присутності аніоніту АВ-17-8 та катіоніту КУ-2-8 забезпечується невисокий ступінь перетворення БО – 17,4 і 6,2 %, відповідно. За цих умов активнішим за аніоніт є цинк *n*-толуенсульфонат, який за той самий час реакції забезпечує конверсію бутилолеату 14,2 %.

Реакцію між бутилацетатом та етаноламінами досліджували в нестаціонарних умовах у присутності цинк олеату та КОН як каталізаторів. За 740 хв реакції при мольному співвідношенні БА : ЕА – 3,9 : 1, у присутності цинк олеату була досягнута конверсія естеру 18,5 %. Використання гідроксиду калію дозволяє зменшити час проведення реакції в 4 рази і досягти ступеня перетворення 17,9 %, при мольному співвідношенні БА : ЕА – 3,6 : 1 за температури 397 К [87].

Отже, отримані результати дають змогу зробити порівняльну оцінку активності каталізаторів.

Зокрема, для реакцій між бутилацетатом та етаноламінами цинк олеат є ефективнішим каталізатором ніж КОН. Водночас, при взаємодії етилолеату з етаноламінами найактивнішим каталізатором є оксалат нікелю, тоді як найнижчу активність проявляє *n*-толуенсульфонатом олова (II).

Ряд активності каталізаторів для реакції між етилолеатом і етаноламінами є наступним:



Для системи бутилпропіонат – етаноламіни КУ-2-8 у Н-формі є більш ефективним каталізатором порівняно з АВ-17-8 і *n*ТСК, а ряд активності каталізаторів наведений нижче:



Каталізатор КУ-2-8 також продемонстрував кращу ефективність під час взаємодії бутилолеату з етаноламінами:



3.2 Вплив будови реагентів

Вплив будови реагентів досліджували в реакціях між етаноламінами та естерами (бутилпропіонат, бутилацетат, бутилолеат, етилолеат, *n*-амілацетат та *n*-гексилацетат).

Вплив будови реагентів на показники реакцій між між *n*-амілацетатом, *n*-гексилацетатом та моноетаноламіном досліджено за відсутності каталізатора (табл. 3.5). При взаємодії *n*-амілацетату та моноетаноламіну на початку реакції домінує процес утворення АЕА. У реакції між *n*-гексилацетатом та моноетаноламіном інтенсивність утворення АЕА є значно меншою, але теж суттєвою (рис. 3.4) [84].

Таблиця 3.5 – Вплив будови речовин на технологічні показники реакції між *n*-гексилацетатом, *n*-амілацетатом і моноетаноламіном

Реактиви		Мольне співвідношення МЕА:Е	Амінне число, мг НСІ/г		Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
			0 хв	180 хв	МЕА	Е	АА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
МЕА	АА	1,5 : 1	218,8	113,0	66,4	97,8	7,8	70,4	21,8	7,6	68,9	21,3
МЕА	ГА	1,1 : 1	187,9	67,9	77,1	87,4	11,7	74,8	13,5	6,3	80,7	14,5

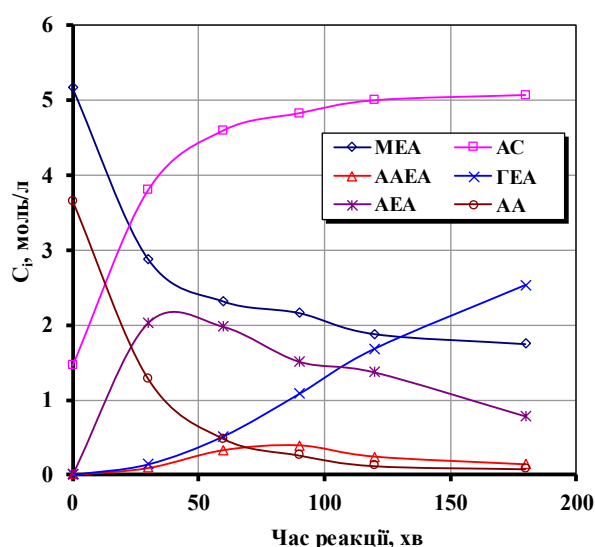
Найвища конверсія естеру 97,8 % досягається при взаємодії *n*-амілацетату з моноетаноламіном за 180 хв реакції. Конверсія *n*-гексилацетату становить за 180 хв 87,4 %.

Динаміку витрати реагентів та утворення продуктів можна спостерігати на рис. 3.4. Очевидно, що *n*-амілацетат витрачається швидко, практично за 90 хв

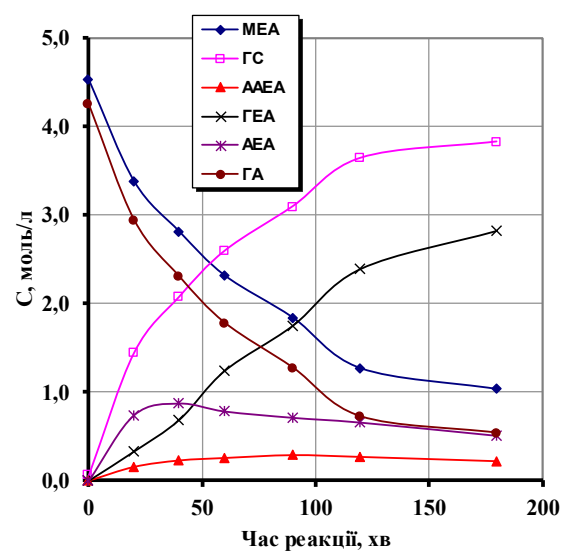
реакції кількість його зменшується до мінімуму. *n*-Гексилацетат витрачається значно повільніше за 180 хв реакції його витрата падає лише до 0,5 моль/л.

За максимального перетворення АА (97,8 %) було досягнуто нижчих показників селективності і виходу ГЕА – 70,4 і 69,8 %, відповідно. За нижчої конверсії ГА (87,4 %) селективність і вихід ГЕА є вищим – 74,8 і 80,7 %, відповідно.

При взаємодії *n*-амілацетату з моноетаноламіном інтенсивність утворення ГЕА є нижчою, порівняно з утворенням ГЕА при взаємодії *n*-гексилацетату та моноетаноламіну (рис. 3.4). Інтенсивність накопичення АЕА також є різною для двох систем. За 30 хв реакції між *n*-амілацетатом та моноетаноламіну реакційній суміші утворюється максимальна кількість АЕА (рис. 3.4 а). Зі збільшенням часу реакції АЕА витрачається за реакцією з моноетаноламіном а також, як буде показано у розділі 4, перетворюється на ГЕА внаслідок О-N-ацил-міграції. Для взаємодії ГА і МЕА інтенсивність утворення і подальшої витрати АЕА є нижчою. Селективність і вихід АЕА при взаємодії *n*-амілацетату і моноетаноламіну становлять 21,8 і 21,3 %, а при взаємодії *n*-гексилацетату та моноетаноламіну – 1,5 і 14,5 %, відповідно. Селективність і вихід ААЕА є низькими для обох реакцій (табл. 3.5) [84].



а



б

Рисунок 3.4 – Залежність концентрації реагентів і продуктів реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом (а) та моноетаноламіном і *n*-гексилацетатом (б) від часу за відсутності каталізатора

Реакції взаємодії бутилпропіонату, бутилацетату, бутилолеату, етилолеату з етаноламінами загалом характеризуються відносно низькою швидкістю перетворення. При проведенні реакції між бутилпропіонатом та етаноламінами у нестационарних умовах за мольним співвідношенням БП : ЕА – (1,2–4,2) : 1 та середньою температурою 401–414 К, у присутності катіоніту КУ-2-8 1 – 3,4 мас. %, конверсія БП становить від 2,8 до 21,7 % протягом 140-340 хв (табл. 3.6). Особливістю даної реакційної системи (також і суміші бутилацетат – етаноламіни) є наявність двох фаз реагентів, які не змішуються між собою, внаслідок обмеженої взаєморозчинності естеру і три- та діетаноламінів. Встановлено, що продукти в реакції стають взаєморозчинними при вмісті бутан-1-олу понад 18 %, проте наявність спирту гальмує процес [87].

За визначеними для ряду експериментів амініними числами продуктів реакції розраховано конверсію аміногруп зокрема діетаноламіну, який може вступати в реакцію амонілізу естеру, що фактично корелює з конверсією естеру і свідчить про те, що основним перетворенням під час взаємодії бутилпропіонату

і етаноламінів є реакція амонілізу естеру діетаноламіном. У табл. 3.6 наведені результати дослідження взаємодії бутилацетату, етил- і бутилолеату і етаноламінів.

Таблиця 3.6 - Технологічні показники процесу одержання продуктів взаємодії бутилпропіонату, етил- і бутилолеату і етаноламінів

Каталізатор	w(кат), мас. %	Естер (Е)	Е : ЕА (моль)	Середня т-ра р-ії, К	Час, хв	Конверсія естеру,%
КУ-2-8	0,9	ЕО	1,1	410	520	71,8
КУ-2-8	1,4	ЕО	0,5	420	300	53,6
КУ-2-8	1,0	БО	1,1	421	520	56,3
КУ-2-8	1,3	БО	1,9	424	240	17,4
КУ-2-8	1,0	БП	1,2	414	180	14,7
КУ-2-8	1,0	БП	1,2	403	260	18,7
КУ-2-8	1,0	БП	4,2	403	270	2,8
КУ-2-8	3,4	БП	1,2	405	340	21,7

Вища конверсія естеру спостерігається при збільшенні довжини ланцюга кислоти в складі естеру, збільшенні тривалості реакції до 300-520 хв та температури до ~423 К.

Зокрема найвища конверсія етилолеату 71,8 % досягається за 520 хв процесу за середньої температури 410 К, мольного співвідношення ЕО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту каталізатора катіоніту КУ-2-8 0,9 мас. %. За результатами, наведеними у табл. 3.6, також можна зробити висновок, що діетаноламін за цих умов реагує повністю. Збільшення ж кількості каталізатора в реакційній суміші веде до суттєвого зниження ступеня перетворення естеру, а одночасне зменшення надлишку естеру і підвищення середньої температури реакції на

10 °C за 300 хв реакції забезпечує конверсію етилолеату 53,6 % за умови повного перетворення діетаноламіну.

У реакції між бутилолеатом і етаноламінами в нестационарних умовах найвищий ступінь перетворення естеру 56,3 % досягається за 520 хв процесу за середньої температури 421 К, мольного співвідношення БО : ЕА – 1,1 : 1 і вмісту каталізатора катіоніту КУ-2-8 1,0 мас. % (табл. 3.6). За цих умов діетаноламін за NH-групою реагує не повністю. При проведенні реакції між бутилолеатом і етаноламінами у стаціонарних умовах досягається конверсія БО лише 17,4 % [87].

Необхідно зазначити, що всі високі показники технологічного процесу трансестерифікації та амонілізу естерів спостерігаються насамперед у нестационарних умовах, коли утворений внаслідок хімічних реакцій спирт вилучається з реакційної суміші. Проведення процесу в стаціонарних умовах характеризується низькими показниками перетворення естеру.

Ефективність реакційної здатності естеру оцінювали за його конверсією.

За наведеними вище результатами дослідження можна зробити висновок про реакційну здатність естерів в реакціях амонілізу та трансестерифікації з етаноламінами і запропонувати такий ряд активності естерів:

етилолеат > бутилолеат > бутилпропіонат.

Щодо реакції естерів з моноетаноламіном за відсутності каталізатора, то *n*-амілацетат виявляє вищу активність ніж *n*-гексилацетат.

3.3 Вплив співвідношення реагентів

Вплив мольного співвідношення між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном досліджено в межах від 1 : 0,9 до 1 : 1,5 за умови каталізу реакції Н-катионітом. Оскільки стехіометричний коефіцієнт для *n*-амілацетату дорівнює 2, а для етаноламіну 1, то за умов експерименту моноетаноламін знаходився в надлишку. Встановлено, що криві зміни АЧ за вказаних вище співвідношень реагентів мають схожий характер (рис. 3.5, а). Проте, як видно зі зміни залежності відносних значень АЧ від часу реакції (рис. 3.5, б), зі зменшенням надлишку МЕА простежується закономірне збільшення приблизно на 10 % витрати амінів [84].

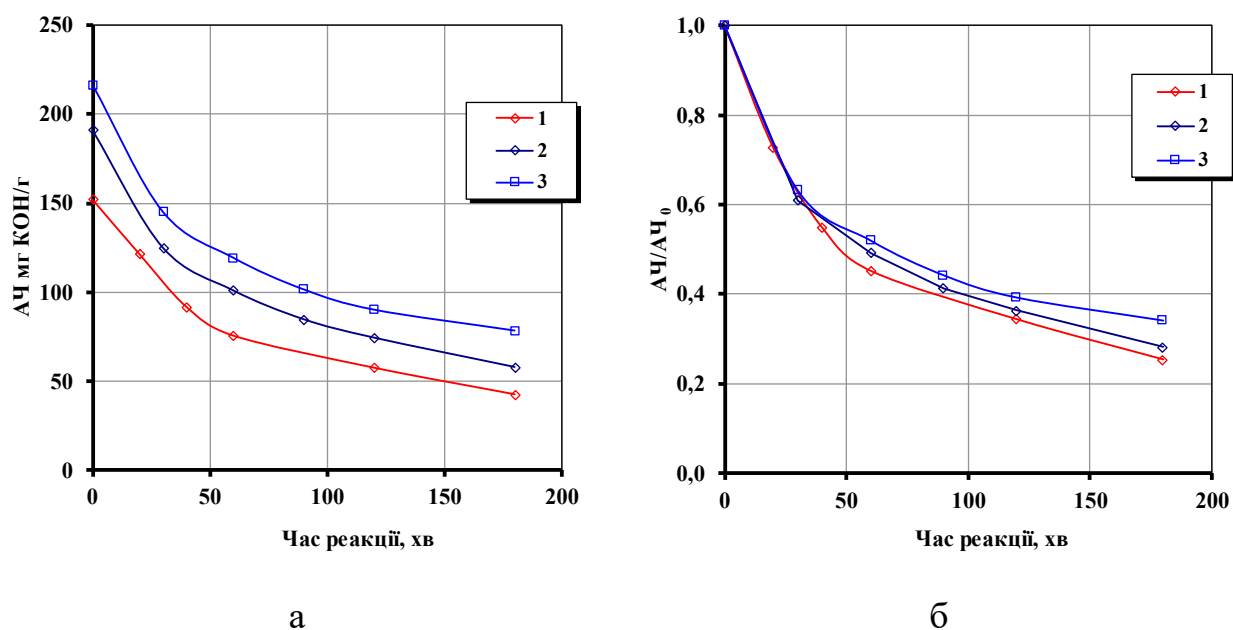


Рисунок 3.5 – Залежність абсолютних (а) і відносних (б) значень амінного числа реакційної суміші від часу реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом за різного мольного співвідношення АА : МЕА: 1 – 1 : 0,9; 2 – 1 : 1,25; 3 – 1 : 1,5

Як видно з рис. 3.6, залежність зміни селективності утворення АЕА, ГЕА і ААЕА від конверсії АА для різного співвідношення реагентів має схожий характер.

Зокрема зі збільшенням ступеня перетворення естеру збільшується селективність утворення ГЕА, яка на 180 хв реакції досягає найбільшого значення за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (рис. 3.6, крива 2’).

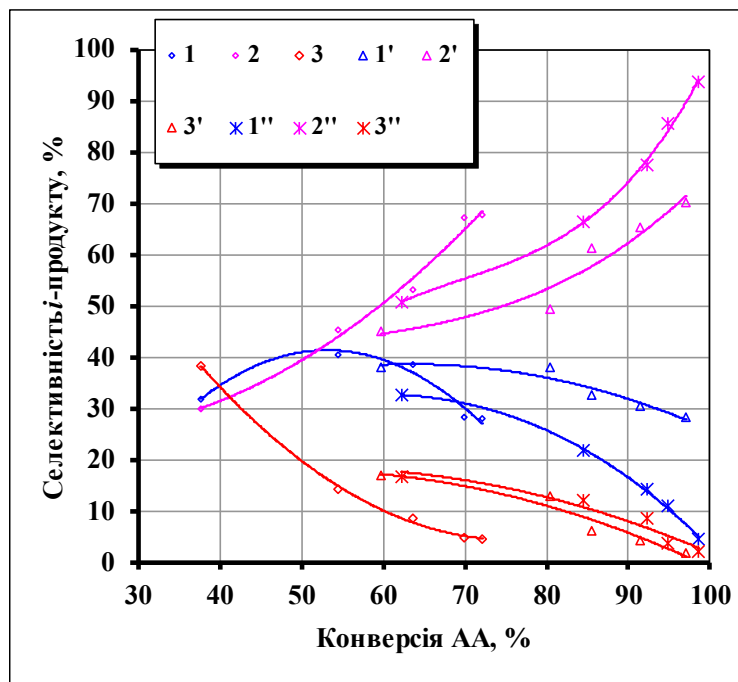


Рисунок 3.6 – Залежність селективності утворення *i*-продукту від конверсії АА в реакції між моноетанолміном та *n*-амілацетатом. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора – 2,5 мас. %, температура – 393 К. Мольне співвідношення АА : МЕА: 1, 2, 3 – 1 : 0,9; 1', 2', 3' – 1 : 1,25; 1'', 2'', 3'' – 1 : 1,5. *i*-Речовиною є: 1, 1', 1'' – ААЕА; 2, 2', 2'' – ГЕА; 3, 3', 3'' – АЕА

Залежність селективності утворення АЕА і ААЕА від конверсії АА має в основному екстремальний характер. Це також підтверджує, що ці речовини є проміжними продуктами процесу. За умови практично повної витрати естеру за високого надлишку МЕА спостерігається зниження селективності утворення АЕА і ААЕА (рис. 3.6). У межах конверсії АА 40–100 % спостерігаються вищі

максимальні значення селективності утворення ААЕА (до 40–42 %) порівняно з відповідними значеннями селективності утворення АЕА (до 18 %).

Як видно з табл. 3.7, за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 на 180 хв реакції досягаються практично повне перетворення АА (98,6 %) і близькі до максимальних селективність утворення (93,7 %) та вихід (92,4 %) ГЕА.

Таблиця 3.7– Вплив співвідношення реагентів на технологічні показники реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом. Каталізатор катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора – 2,5 % мас., температура – 393 К, час реакції – 180 хв.

Реактиви (технічні), % об.		АА : ЕА (моль)	Амінне число, мг НСІ/г		Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
МЕА	АА		0 хв	180 хв	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
62,5	35,1	1 : 1,5	216,5	78,2	69,0	98,6	4,4	93,7	1,9	4,3	92,4	1,9
66,2	31,3	1 : 1,25	191,2	57,7	71,1	97,1	28,1	70,0	1,8	27,3	68,0	1,8
72,0	25,6	1 : 0,9	152,0	42,4	70,6	72,1	27,9	67,6	4,5	20,1	48,8	3,2

За мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,25 на 180 хв реакції висока конверсія АА (97,1 %) зберігається, проте селективність утворення і вихід ГЕА є нижчими – 70,0 і 68,0 %, відповідно. Подальше зменшення мольного надлишку моноетаноламіну веде не лише до зменшення селективності утворення і виходу ГЕА до 67,6 і 48,8 %, відповідно, але й до зменшення конверсії АА до 72,1 % на 180 хв реакції (табл. 3.7, рис. 3.7).

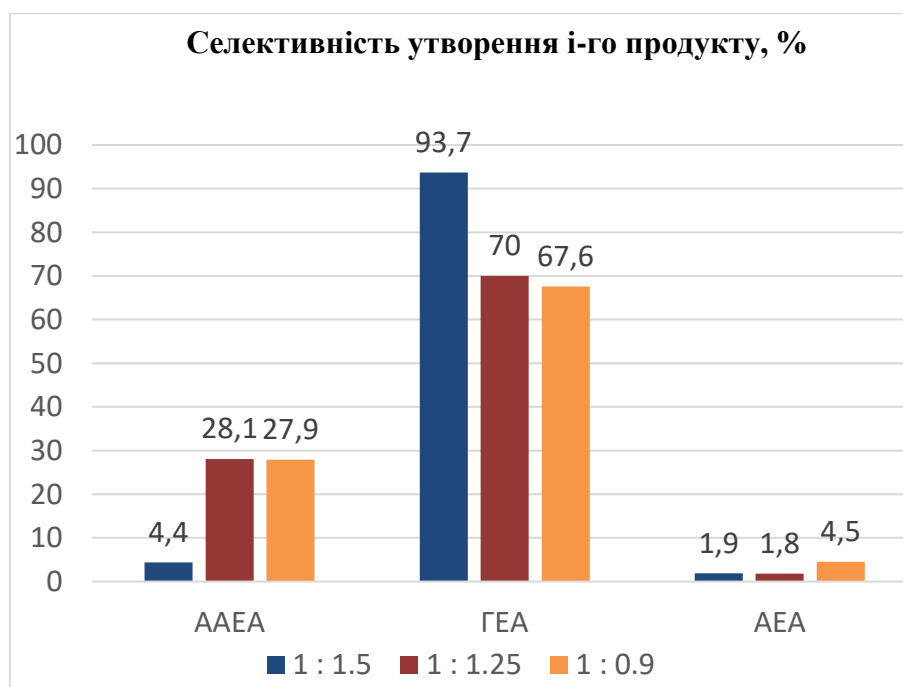


Рисунок 3.7 – Вплив співвідношення реагентів на селективність утворення і-го продукту. Каталізатор катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора – 2,5 % мас., температура – 393 К, час реакції – 180 хв

Що стосується двох інших продуктів реакції АЕА та ААЕА, то зі зменшенням надлишку МЕА спостерігається різке збільшення селективності утворення (з 4,4 до 27,9–28,1 %) і виходу (з 4,3 до 20,1–27,3 %) ААЕА і значно менше зростання цих показників для АЕА – з 1,9 до 4,5 і з 1,9 до 3,2 % відповідно (рис. 3.7).

Вплив мольного співвідношення між етилолеатом та етаноламінами досліджено в межах ЕО : ЕА – (2,9–1,1) : 1 у присутності катіоніту КУ-2-8 як каталізатора за середньої температури реакції 404–428 К. Вміст каталізатора становив 1 мас. %. За час реакції 180-300 хв досягнуто конверсії етилолеату від 5,1 до 51,3 % (табл.3.8) [89].

Таблиця 3.8 – Вплив мольного співвідношення на технологічні показники реакції між етилолеатом та етаноламинами в присутності КУ-2-8. $\omega(\text{КУ-2-8}) = 1,0$ мас. %

ЕО : ЕА (мол.)	Середня т-ра р-ії, К	Час, хв	К(ЕО), %
1,1	404	180	24,8
2,1	413	205	51,3
2,9	421	300	5,1

Так, за умови мольного надлишку естеру 2,9 : 1 і максимальних середньої температури реакції конверсія етилолеату за 300 хв становить всього 5,1 % (табл. 3.8). Зменшення надлишку естеру навіть при зниженні температури реакції забезпечує значно вищий ступінь перетворення етилолеату, який за 205 хв реакції за мольного надлишку естеру 2,1 : 1 і за температури 413 К досягає 51,3 %.

Вплив мольного співвідношення між бутилолеатом та етаноламинами досліджено в межах БО : ЕА – (1,9–1,1) : 1 в присутності катіоніту КУ-2-8 як каталізатора за середньої температури реакції 421–424 К і вмісті каталізатора – 1,0-1,3 мас. %. За час реакції 240-520 хв досягається конверсія бутилолеату від 17,4 до 56,3 % (табл. 3.9). За мольного надлишку естеру 1,9 : 1 конверсія бутилолеату становить 17,4 %, тоді як при зменшенні надлишку естеру до 1,1 : 1 конверсія бутилолеату збільшується до 56,3 %.

При взаємодії бутилпропіонату з етаноламинами вплив мольного співвідношення досліджено в межах БП : ЕА – (4,2–1,2) : 1. Вміст каталізатора КУ-2-8 становив 1 мас. %, за середньої температури реакції – 403 К. За мольного надлишку бутилпропіонату 4,2 : 1 і температури 403 К, конверсія бутилпропіонату за 270 хв реакції становить всього 2,8 %. Зменшення надлишку бутилпропіонату дозволяє досягти конверсії естеру 18,7 % за 260 хв реакції (табл. 3.9) [87].

Таблиця 3.9 – Вплив мольного співвідношення на технологічні показники реакції між бутилпропіонатом, бутилолеатом та етаноламинами в присутності КУ-2-8

Естер (Е)	Е : ЕА (моль)	Середня т-ра р-ії, К	Час, хв	Конверсія естеру, %
БО	1,1	421	520	56,3
БО	1,9	424	240	17,4
БП	1,2	403	260	18,7
БП	4,2	403	270	2,8

Такий вплив параметрів на перебіг процесу можна пояснити впливом масообміну. Зокрема, етилолеат, бутилпропіонат, бутилолеат і етанолами є практично взаємно нерозчинними, тому реакція на початкових стадіях є гетерофазною, а висока в'язкість компонентів реакційної суміші додатково погіршує контакт між реагентами.

3.4 Вплив температури

Вплив температури на перебіг реакції між АА та МЕА досліджено в інтервалі 383–403 К за умови каталізу Н-катионітом за мольного співвідношення реагентів АА : МЕА – 1 : 1,5 [84].

Як видно з рис. 3.8, а, з підвищенням температури спостерігається більша зміна АЧ продуктів реакції. Однак, ця зміна не є настільки значною. Зокрема протягом всього часу реакції різниця між відносними значеннями АЧ для температури 383–403 К не перевищує 10 % (рис. 3.8, б).

Зміна температури реакції найменше впливає на селективність утворення АЕА (рис. 3.9). Так, у межах зміни конверсії АА від 60 до 100 % її значення зменшується лише з 17–26 до 1–9 %. Вплив температури на селективність утворення двох інших продуктів реакції є більш істотним. Це вказує на складний механізм взаємоперетворень реагентів та проміжних продуктів реакції.

Найістотніша відмінність спостерігається за температури 403 К. Це виявляється в тому, що після повної витрати АА спостерігається подальше збільшення селективності утворення ГЕА з пропорційним зменшенням селективності утворення ААЕА і меншою мірою АЕА.

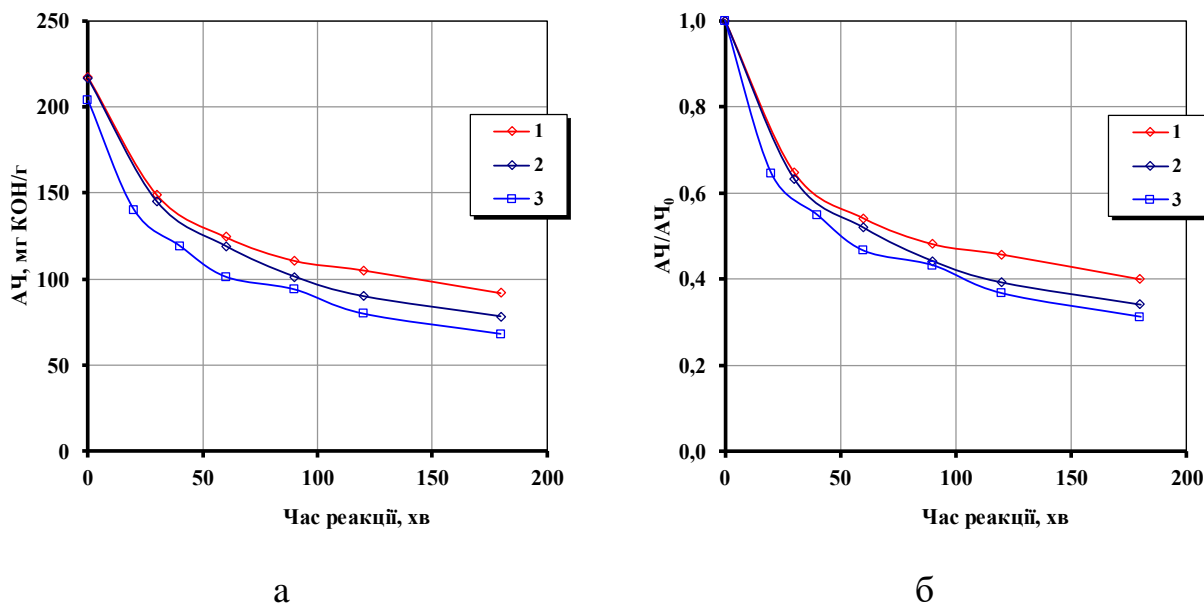


Рисунок 3.8– Залежність абсолютних (а) і відносних (б) значень амінного числа реакційної суміші від часу реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом за різної температури: 1 – 383 К; 2 – 393 К; 3 – 403 К. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора 2,5 мас. %, мольне співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5

Загалом на 180 хв реакції найвищі селективність утворення (93,7 %) та вихід (92,4 %) ГЕА спостерігаються за температури 393 К. З її підвищенням, чи зниженням селективність утворення ГЕА зменшується, а відповідно, збільшується селективність утворення ААЕА. Селективність утворення і вихід АЕА з підвищенням температури з 383 до 403 К зменшуються (табл. 3.10)

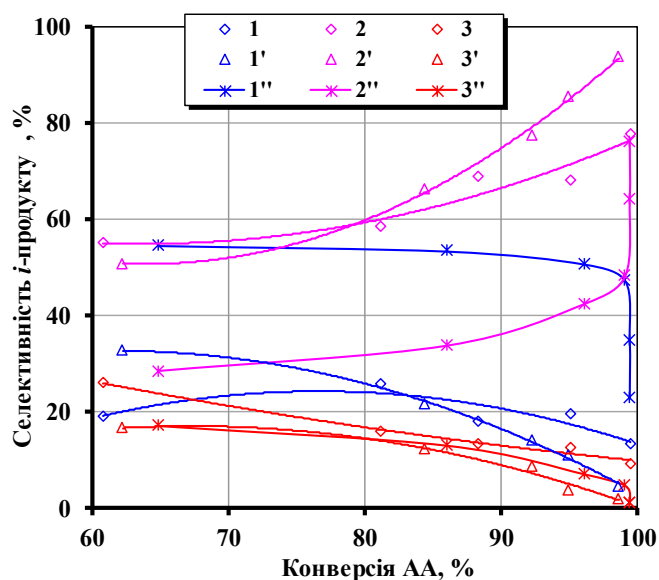


Рисунок 3.9 – Залежність селективності утворення *i*-продукту від конверсії АА в реакції між моноетаноламіном та *n*-амілацетатом. Каталізатор – катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора 2,5 % мас. *i*-речовина: 1, 1', 1'' – ААЕА; 2, 2', 2'' – ГЕА; 3, 3', 3'' – АЕА. Температура: 1, 2, 3 – 383 К; 1', 2', 3' – 393 К, 1'', 2'', 3'' – 403 К

Таблиця 3.10 – Вплив температури на технологічні показники реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом. Мольне співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5, каталізатор катіоніт КУ-2-8, вміст каталізатора – 2,5 % мас., час реакції – 180 хв.

Температура, К	Амінне число, мгНСІ/г		Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
	0 хв	180 хв	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
383	217,1	92,0	66,5	99,5	13,2	77,7	9,2	13,1	77,3	9,1
393	216,5	78,2	69,2	98,6	4,4	93,7	1,9	4,3	92,4	1,9
403	204,0	68,0	68,8	99,4	22,7	76,1	1,1	22,6	75,7	1,1

Треба відзначити, що за 180 хв реакції в інтервалі температури 383–403 К досягаються практично повне перетворення АА та приблизно однакова конверсія МЕА (66,5–69,2 %).

Висновки до розділу

Встановлено, що гетерогенні та гомогенні кислотні та оснóвні катализатори практично однаковою мірою прискорюють реакцію між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном.

Показано, що кінцевим продуктом реакції між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном є *N*-(2-гідроксіетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є проміжними продуктами. Найбільшого виходу *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду (97,9 %) досягнуто за умови каталізу реакції ОН-аніонітом (2,5 мас. %) за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5; температури 393 К; часу реакції 180 хв.

Встановлено, що температура в інтервалі 383–403 К незначно впливає на інтенсивність взаємодії *n*-амілацетату з моноетаноламіном в присутності Н-катіоніту, хоча кількісні співвідношення між концентрацією продуктів реакції відрізняються. Показано, що максимальний вихід *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду досягається за температури 393 К, 1,5-кратного надлишку моноетаноламіну і становить 92,4 %.

Встановлено ряди активності естерів у реакціях з етаноламінами.

Встановлено, що реакція між три- і діетаноламінами і естерами олеїнової кислоти відбувається з вищою ефективністю, ніж з естерами пропіонової кислоти. Показано, що в реакції між етилолеатом та етаноламіном за мольного співвідношення ЕО : ЕА – 1,1 : 1, вмісту 0,9 мас. % катализатора катіоніту КУ-2-8 і середньої температури реакції 410 К досягається конверсія етилолеату 71,8 %, а найвища конверсія естеру в реакції між бутилолеатом і етаноламінами досягає 56,3% за мольного співвідношення БО : ЕА – 1,1 : 1 та вмісту

каталізатора катіоніту КУ-2-8 1,0 мас. % (середня температура реакції – 421 К). Одержані результати вказують на те, що Н-катіоніт володіє порівняно вищою активністю в цих реакціях.

Встановлено, що під час взаємодії естерів нижчих карбонових кислот з етаноламінами основною реакцією є амоноліз естеру діетаноламіном. Також амоноліз відбувається під час взаємодії естерів вищих жирних кислот з етаноламінами. Реакція трансестерифікації естерів аміноспиртами відбувається повільніше.

Для забезпечення вищої ефективності процесу за естерами потрібно знайти більш активніші каталізатори або збільшити температуру реакції.

4 КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ *n*-АМІЛАЦЕТАТУ І МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Реакції амонолізу та трансестерифікації за участю естерів та етаноламінів є двома основними типами реакцій, які зазвичай використовують у хімічній промисловості для отримання амідів та естерів, відповідно. Ці реакції включають перетворення естеру на амід або перетворення естеру на інший естер у присутності алканоламіну.

Механізм реакції амонолізу включає атаку нуклеофільної аміногрупи алканоламіну на карбонільну групу естеру з наступним відщепленням групи RO⁻ з утворенням амиду.

Механізм реакції трансестерифікації полягає в обміні алкільної групи естеру на алкільну групу алканоламіну, в результаті чого утворюються естерамін і спирт.

Стадією, що визначає швидкість реакції, є початкова нуклеофільна атака на естер.

Загалом, кінетика реакцій амонолізу та трансестерифікації за участю естерів та етаноламінів надає цінну інформацію про реакційну здатність реагентів та може бути використана для оптимізації умов процесу для досягнення максимального виходу цільового продукту.

4.1 Схема перетворень естерів і моноетаноламіну

Результати дослідження впливу співвідношення реагентів і температури на технологічні показники взаємодії моноетаноламіну і *n*-амілацетату в присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8 у Н-формі були використані для розрахунку кінетичних показників реакцій [90].

Вміст каталізатора становив 2,5 % мас. від маси реакційної суміші. Це відповідало концентрації іонів H⁺ у розчині $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Мольне

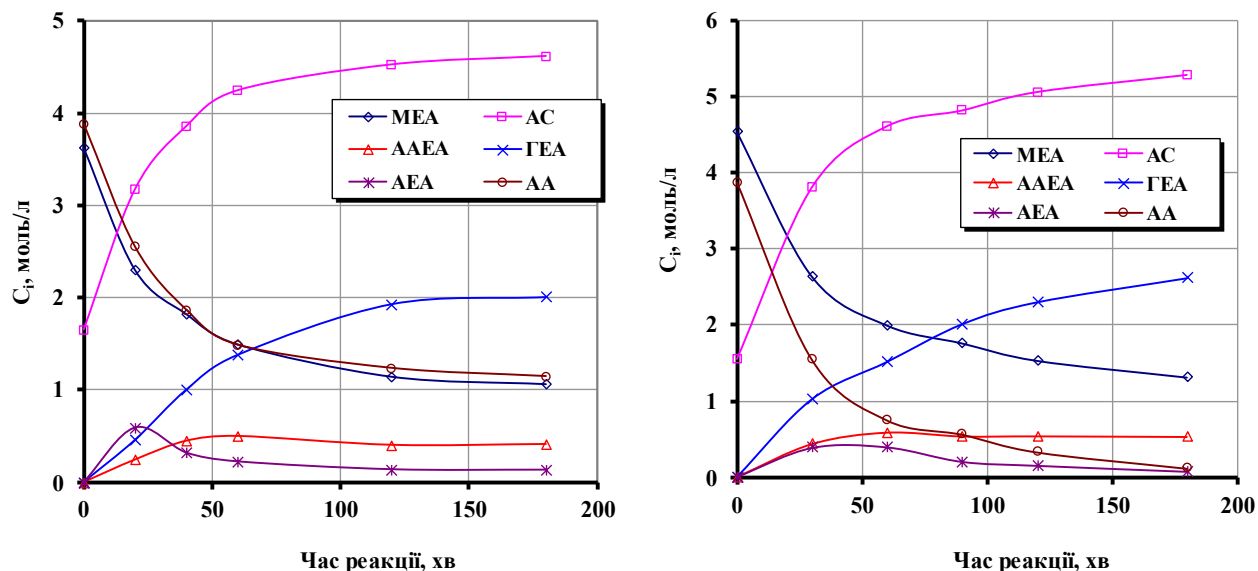
співвідношення моноетаноламіну і *n*-амілацетату (МЕА : АА) становило (0,9–1,5) : 1, а початковий вміст *n*-амілового спирту – 14,0–16,2 мас. % від кількості реагентів.

На рис. 4.1 наведено кінетичні криві витрати реагентів та накопичення продуктів реакції за різного мольного співвідношення МЕА : АА. Візуальний аналіз цих кривих показує, що кінцевим продуктом процесу є *N*-(2-гідроксіетил)ацетамід, а 2-аміноетилацетат та 2-(ацетиламіно)етилацетат є його проміжними продуктами. Накопичення АЕА і ААЕА на початку процесу надалі супроводжується зменшенням їх концентрації. З рис 4.1 а, б також чітко помітно, що утворення 2-аміноетилацетату передує накопиченню 2-(ацетиламіно)етилацетату. Витрата етаноламіну і *n*-амілацетату є майже однаковою лише за практично еквімолярного співвідношення МЕА : АА – 0,9 : 1. За більшого надлишку моноетаноламіну витрата *n*-амілацетату є вищою, що вказує, насамперед, на його взаємодію з 2-аміноетилацетатом з утворенням 2-(ацетиламіно)етилацетату.

Ще однією особливістю цього процесу є те, що за найбільшого надлишку моноетаноламіну спостерігається значно нижча концентрація 2-(ацетиламіно)етилацетату, яка до того ж зменшується після досягнення максимуму. Можна припустити, що такі зміни зумовлені збільшенням швидкості реакції між моноетаноламіном і 2-(ацетиламіно)етилацетатом з утворенням *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду. Концентрація останнього зі збільшенням надлишку моноетаноламіну закономірно зростає.

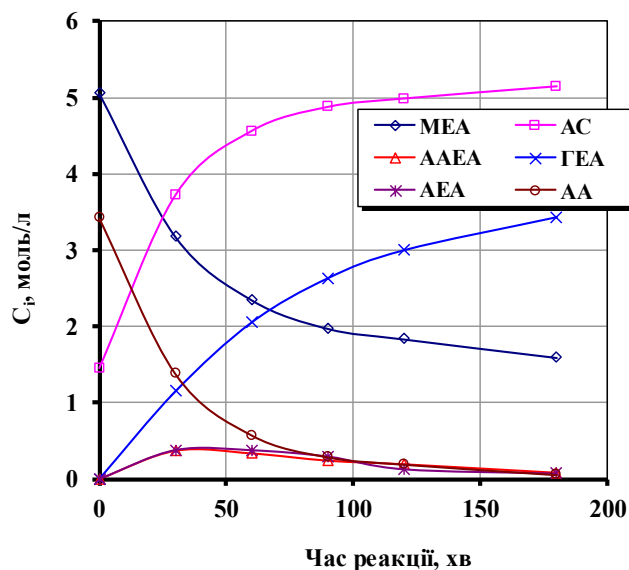
Характер кінетичних кривих витрати реагентів і накопичення продуктів під час перетворень за участю моноетаноламіну і *n*-амілацетату за різної температури підтверджує зроблені вище припущення (рис. 4.2). Зокрема, з підвищенням температури за мольного співвідношення ЕА : АА – 1,5 : 1 загалом збільшується інтенсивність витрати моноетаноламіну і *n*-амілацетату. При цьому естер витрачається інтенсивніше. Це насамперед позначається на тимчасовому збільшенні концентрацій проміжних продуктів – 2-аміноетилацетату і 2-

(ацетиламіно)етилацетату. Інтенсивність накопичення *N*-(2-гідроксі-етил)ацетаміду відповідно є нижчою. Найвища концентрація *N*-(2-гідроксі-етил)ацетаміду досягається за температури 393 К.



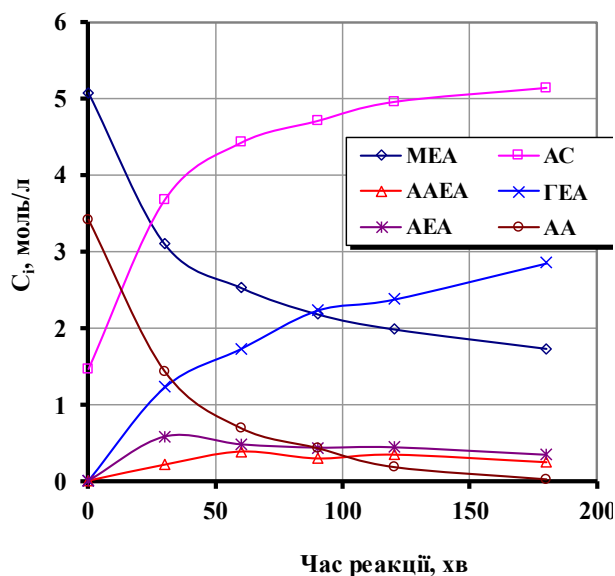
а

б

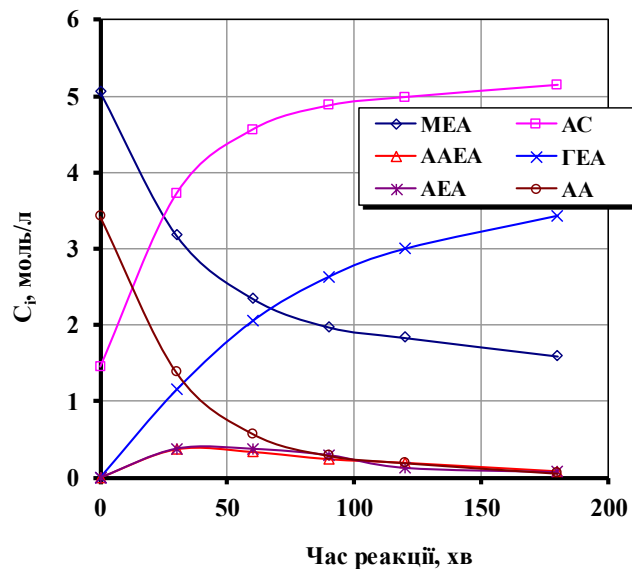


в

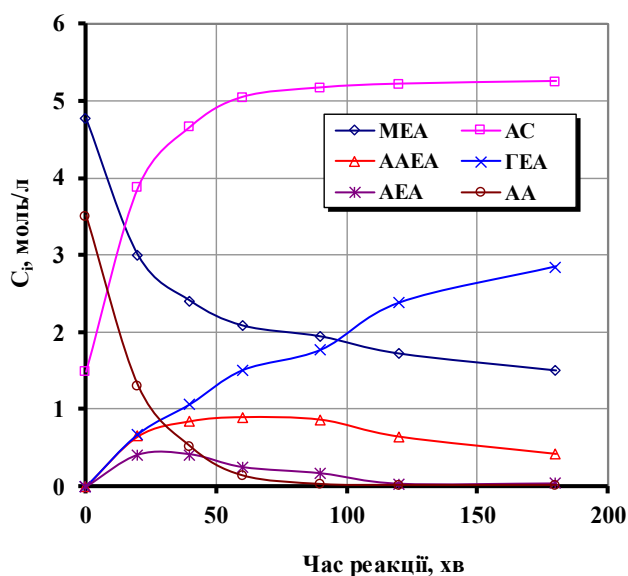
Рисунок 4.1 – Кінетичні криві витрати реагентів та накопичення продуктів реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії для різного співвідношення АА : МЕА: а – 1 : 0,9; б – 1 : 1,25; в – 1 : 1,5. Температура – 393 К



а



б



в

Рисунок 4.2 – Кінетичні криві витрати реагентів та накопичення продуктів реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії за різної температури: а – 383 К; б – 393 К; в – 403 К. AA : MEA – 1 : 1,5

Для підтвердження зроблених вище припущень про можливі напрямки перетворення реагентів побудовано кінетичну модель процесу і розраховані його кінетичні характеристики.

Для побудови схеми перетворень моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії прийняли, що реакції трансестерифікації, які відбуваються під час взаємодії моноетаноламіну та *n*-амілацетату, є зворотними, а реакції амонолізу – ні. Реакції амонолізу прийняли до уваги з огляду на утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату. Також враховували О-*N*-ацил-перегрупування 2-аміноетилацетату до *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду з утворенням циклічного інтермедіату. Згідно зроблених припущень запропоновано схему 4.1 перетворень між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії.

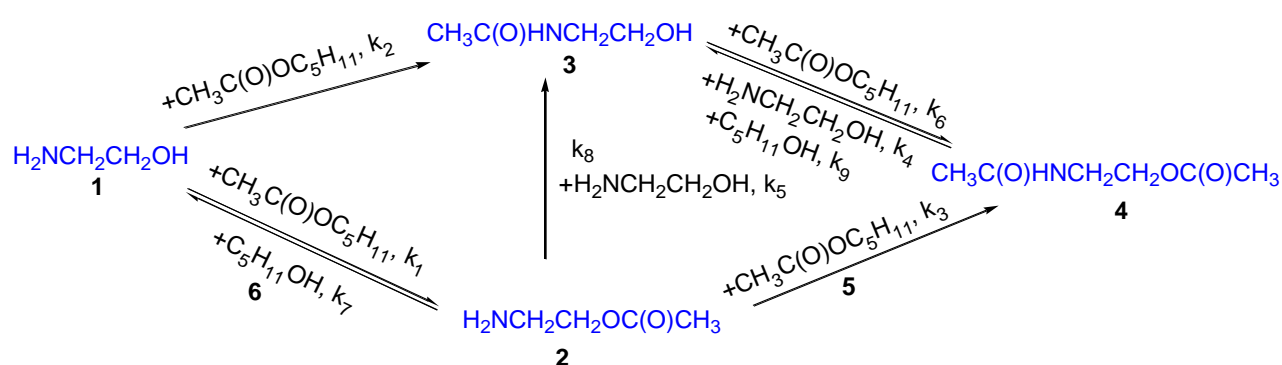


Схема 4.1. Схема перетворень моноетаноламіну, *n*-амілацетату і продуктів їх взаємодії

Збільшення інтенсивності перемішування понад 300 об/хв не впливає на кінетичні криві витрати реагентів та накопичення продуктів реакції. Враховуючи, що реакція відбувається в стаціонарних умовах, можна припустити, що температура зерен катіоніту і рідкого середовища однакова. Тому відсутній опір масо- і теплопередачі до поверхні та до внутрішньої матриці каталізатора. Тому реакційну суміш і каталізатор розглянуто як однорідне суцільне середовище, а реакції – як квазігомогенні. Це припущення дозволило використати константи, пов'язані з концентрацією іонів H^+ каталізатора.

Для спрощення розрахунків прийнято перший порядок за кожним із реагентів. З цих самих причин прийнято перший порядок за каталізатором.

4.2 Визначення констант швидкостей реакцій

За схемою 4.1 витрату реагентів та утворення продуктів описують кінетичні рівняння:

$$\frac{dC_{\text{МЕА}}}{dt} = -k_1 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} - k_2 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} - k_4 C_{\text{МЕА}} C_{\text{ААЕА}} - k_5 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АЕА}} + k_7 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АС}},$$

$$\frac{dC_{\text{АА}}}{dt} = -k_1 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} - k_2 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} - k_3 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АА}} - k_6 C_{\text{ГЕА}} C_{\text{АА}} + k_7 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АС}},$$

$$\frac{dC_{\text{АЕА}}}{dt} = k_1 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} - k_3 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АА}} - k_5 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АЕА}} - k_7 C_{\text{АЕА}} C_{\text{ПС}} - k_8 C_{\text{АЕА}},$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ГЕА}}}{dt} = & k_2 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} + k_5 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АЕА}} + 2k_4 C_{\text{МЕА}} C_{\text{ААЕА}} - k_6 C_{\text{ГЕА}} C_{\text{АА}} + k_8 C_{\text{АЕА}} + \\ & + k_9 C_{\text{ААЕА}} C_{\text{АС}}, \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{\text{ААЕА}}}{dt} = k_3 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АА}} - k_4 C_{\text{МЕА}} C_{\text{ААЕА}} + k_6 C_{\text{ГЕА}} C_{\text{АА}} - k_9 C_{\text{ААЕА}} C_{\text{АС}},$$

$$\begin{aligned} -\frac{dC_{\text{АС}}}{dt} = & k_1 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} + k_2 C_{\text{МЕА}} C_{\text{АА}} + k_3 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АА}} + k_6 C_{\text{ГЕА}} C_{\text{АА}} - k_7 C_{\text{АЕА}} C_{\text{АС}} - \\ & - k_9 C_{\text{ААЕА}} C_{\text{АС}}, \end{aligned}$$

де $k_i = k'_i C_{\text{H}^+}$, k'_i – істинна константа швидкості, $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ чи $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

k_i – ефективна константа швидкості;

C_{H^+} – концентрація іонів H^+ іонообмінної смоли у перерахунку на моль/л.

Система цих рівнянь містить дев'ять невідомих констант швидкості реакції. Тому розв'язок знаходили чисельним інтегруванням методом Ейлера, зокрема, підбираючи відповідні значення констант з урахуванням результатів експериментів.

Значення констант швидкості реакції визначали методом ітерацій і вважали прийнятними, якщо значення δ , розраховане за формулою (2.17), було мінімальним. Розраховане значення δ становило 7,7 до 23,6 %.

Кожна константа швидкості реакції, використана в кінетичних рівняннях, закономірно є добутком істинної константи швидкості та концентрації каталізатора. Зокрема таку концентрацію для катіонообмінних смол визначено зі значення їхньої повної статичної обмінної ємності. З цього міркування розраховано значення істинних констант швидкості аналогічно до [91]. Значення істинних констант за умови різного співвідношення реагентів та різної температури наведені в табл. 4.1–4.2.

Розраховані високі значення констант (зокрема k_2 , k_4 , k_5 , k_6) вказують на каталіз іонами H^+ реакції амонілізу. Це вказує на правильність зробленого вище припущення про перебіг цих реакцій у каталітичному процесі.

З табл. 4.1 очевидно, що мінімальне значення відносної похибки розрахунку констант швидкості реакції для довірчого рівня 95 % за різного мольного співвідношення MEA : AA становить 0,2 % (для k_7), а максимальне значення цієї похибки – 17,6 % (для k_9).

Таблиця 4.1 – Константи швидкості реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії за різних молярних співвідношень реагентів. Температура 393 К. Довірчий рівень – 95 %

Показник	Константи швидкості								
	$л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$							$л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	$л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$
MEA: AA (моль.)	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^3$	$k_5 \cdot 10^4$	$k_6 \cdot 10^4$	$k_7 \cdot 10^4$	$k_8 \cdot 10^3$	$k_9 \cdot 10^4$
0.9 : 1	10,2	9,5	2,3	3,6	3,4	5,3	2,4	4,6	1,5
1.25 : 1	9,9	9,1	2,4	3,5	3,1	5,4	2,6	4,7	1,4
1.5 : 1	9,2	8,6	2,0	3,3	3,4	4,9	2,2	4,2	1,3
Середнє k_i	9,8	9,0	2,2	3,5	3,3	5,2	2,4	4,5	1,4
Відносне відхилення, %	16,3	16,7	12,9	17,6	13,8	7,2	0,2	9,5	17,6

Таблиця 4.2 – Константи швидкості реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії за різних температур, співвідношення АА : МЕА – 1,5 : 1 (мол.)

Показник	Константи швидкості								
	$\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$							$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
Т, К	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_4 \cdot 10^4$	$k_5 \cdot 10^4$	$k_6 \cdot 10^4$	$k_7 \cdot 10^4$	$k_8 \cdot 10^3$	$k_9 \cdot 10^4$
383	8,0	8,4	1,9	3,0	1,8	3,6	1,1	2,3	0,9
393	10,2	9,5	2,3	3,6	3,4	5,3	2,4	4,6	1,5
403	19,4	10,8	3,9	5,9	5,9	14,7	3,4	6,6	2,2

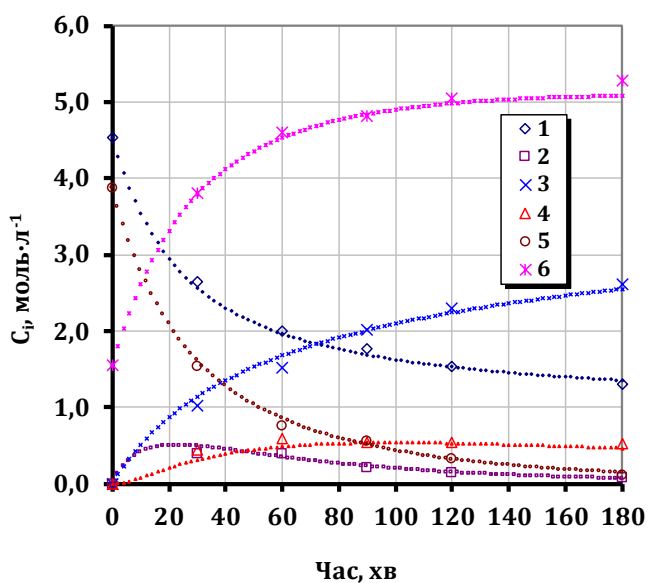


Рисунок 4.3 – Експериментальні точки і кінетичні криві (лінії) витрати реагентів та накопичення продуктів взаємодії *n*-амілацетату та моноетаноламіну в присутності катіоніту КУ-2-8, розраховані за кінетичними константами реакцій. Температура –383 К, співвідношення МЕА : АА – 1,25 : 1 (мол.)

Розраховані константи були використані для математичного моделювання процесу взаємодії моноетаноламіну і *n*-амілацетату. Наведений на рис. 4.3 приклад зміни в часі визначених експериментально та розрахованих концентрацій учасників реакції свідчить про адекватність значень визначених констант швидкості для запропонованої кінетичної моделі.

4.3 Активаційні параметри реакцій амонолізу, трансестерифікації та О-N-ацил-міграції

За константами швидкості реакції, визначеними для інтервалу температури 383–403 К, за рівнянням Арреніуса розраховано преекспоненти констант швидкості та енергії активації реакцій (рис. 4.4, табл. 4.3).

Очевидно, що найнижча енергія активації ($15.85 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) властива для реакції утворення N-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодією моноетаноламіну та *n*-амілацетату, а найвища ($89.13 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) – для реакції утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату взаємодією N-(2-гідроксіетил)ацетаміду та *n*-амілацетату. Інші реакції характеризуються значеннями енергії активації в межах $43,9\text{--}75,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). У ряді випадків високі чи низькі значення енергій активації компенсуються відповідними значеннями преекспонент, що робить співмірними значення констант швидкості ряду реакцій та дає змогу зробити припущення про наявність компенсаційного ефекту для даного типу перетворень.

Тому за рівняннями (2.14 – 2.16) розраховано термодинамічні параметри активації реакцій, які відбуваються під час взаємодії моноетаноаміну та *n*-амілацетату в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі (табл. 4.3).

З рис. 4.4 очевидно, що прямі, за якими розраховано преекспоненти і енергії активації деяких реакцій, на графіку залежності $\ln k_i - f(T^{-1})$ перетинаються. Це може вказувати на наявність ізокінетичного співвідношення або компенсаційного ефекту для цих реакцій.

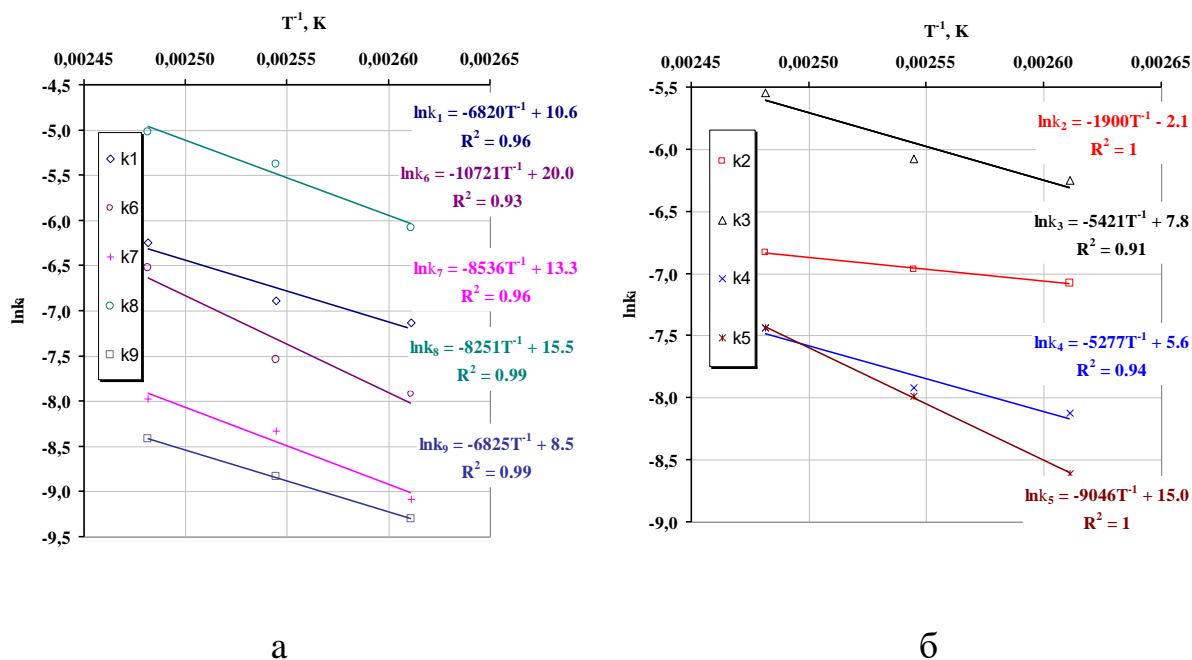


Рисунок 4.4 – Графік Арреніуса (для реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 у Н-формі: а – амоніліз та О-N-ацил-міграція; б – трансестерифікація

У табл. 4.3 також наведені абсолютні та відносні похибки розрахунків енергії, ентальпії, та ентропії активації. Більша похибка E_i та ΔH_i^\ddagger для константи швидкості k_2 зумовлена значно меншими значеннями енергії та ентальпії активації реакції між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном з утворенням N-(2-гідроксіетил)ацетаміду.

Незважаючи на видиму компенсацію високих або низьких енергій активації відповідними значеннями логарифмів передекспоненційного множника (рис. 4.5 а), ізокінетичний зв'язок для цієї серії реакцій відсутній [41]. Також відсутня єдина спільна точка перетину ліній у координатах $\ln k_i - T^{-1}$ (рис. 4.4).

Відповідно, можна припустити, наявність лише компенсаційного ефекту для реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії. Цей висновок підтверджують графік залежності $\Delta G_i^\ddagger/RT = f(\Delta H_i^\ddagger)$ за Екснером [92, 93], а також розрахунок похибок, результати яких наведено на графіку залежності $\Delta H_i^\ddagger = f(\Delta S_i^\ddagger)$ (рис. 4.5, б, рис. 4.6, табл. 4.3) [94].

Таблиця 4.3 – Активаційні та термодинамічні показники реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі

	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
E _i ·10 ⁻³ , Дж·моль ⁻¹	55,9	15,8	45,0	44,0	75,3	89,1	71,0	68,6	56,7
k _{0,i} , л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹ або л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	4,0·10 ⁴	1,2·10 ⁻¹	2,4·10 ³	2,7·10 ²	3,3·10 ⁶	4,7·10 ⁸	5,8·10 ⁵	5,4·10 ⁶	5,0·10 ³
ΔH [‡] _i ·10 ⁻³ , Дж·моль ⁻¹	52,7	12,6	41,8	40,8	72,0	85,9	67,7	65,3	53,5
ΔS [‡] _i , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-169	-273	-191	-208	-130	-42	-145	-126	-185
ΔG [‡] _i ·10 ⁻³ , Дж·моль ⁻¹	119,2	119,8	116,7	122,5	12,1	121,0	124,8	115,1	126,0
Δ(E _i)·10 ⁻³ , Δ(ΔH [‡])·10 ⁻³ , Δ(ΔG [‡])·10 ⁻³ , Дж·моль ⁻¹	4,5	4,7	4,0	4,7	4,1	3,0	0,4	3,5	4,7
δ(E _i), %	8,0	28,9	8,9	10,7	5,5	3,4	0,6	5,0	8,3
δ(ΔH [‡] _i), %	8,5	36,7	9,6	11,6	5,8	3,5	0,7	5,3	8,8
δ(ΔS [‡] _i), %	6,9	4,3	5,3	5,7	8,1	8,5	0,8	6,9	6,5
Δ(ΔG [‡] _i), %	3,7	3,7	3,4	3,8	3,3	2,5	0,4	3,0	3,7

Екстраполяція ліній, зображених на рис. 4.4, в бік нижчої та вищої температури виявляє значну кількість перетинів кривих арреніусівських кривих, що описують досліджувані реакції. Очевидно, це і є причиною встановленої лінійної залежності lnk₀-f(E_A) для всіх реакцій за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії. Відповідно, лінійність залежності lnk₀ = f(E_A) можна пояснити локальними ізокінетичними ефектами декількох груп реакцій амонілізу, О-N-ацил-міграції та трансестерифікації. У цих реакціях беруть участь подібні за будовою речовини, що відрізняються замісником.

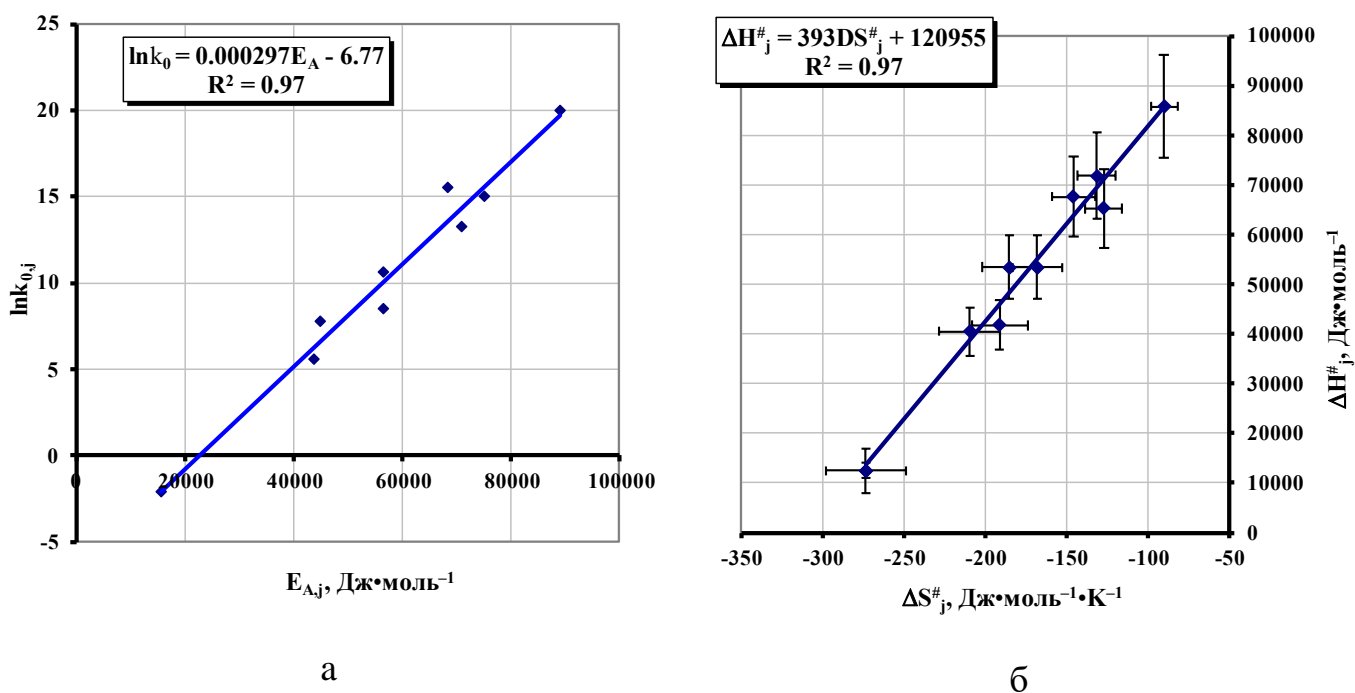


Рисунок 4.5– Залежність логарифму преекспоненціального множника від енергії активації (а) та ентальпії активації від ентропії активації (б) реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі

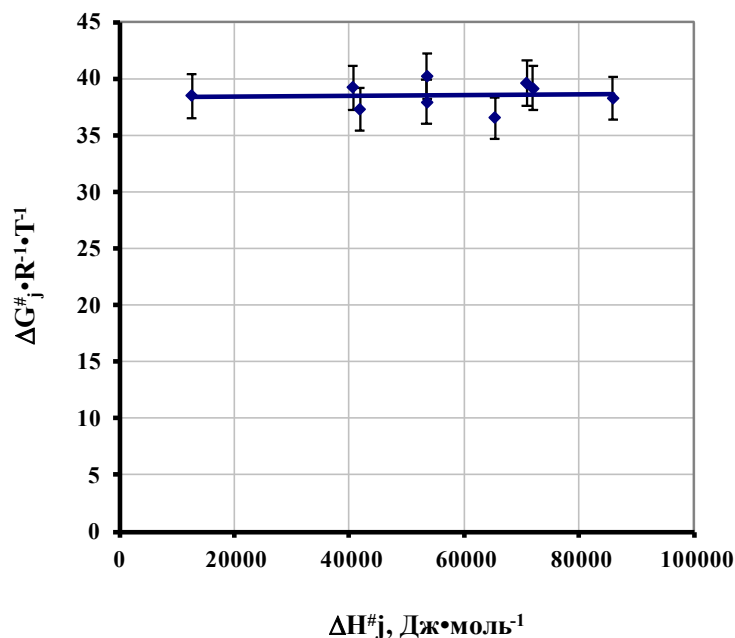


Рисунок 4.6 – Графік Екснера залежності величини $\Delta G^{\ddagger}_j \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}$ від ентальпії активації реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії. Похибка складає 5%

Отже, за отриманими результатами можна припустити, що в основі перетворень за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії в присутності катіоніту КУ-2-8 у Н-формі лежать реакції трансестерифікації та амонілізу. Окремі групи реакцій, очевидно, мають подібний механізм, а запропонована кінетична модель адекватно описує процес одержання алканоламідів, аміноестерів і естерамідів. Така модель може бути використана для моделювання процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду з моноетаноламіну і *n*-амілацетату.

4.4 Кінетичні характеристики каталітичних реакцій між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном

Запропоновану вище схему перетворення моноетаноламіну, *n*-амілацетату і продуктів їх взаємодії застосовано для опису некаталітичного процесу та в присутності інших каталізаторів, зокрема аніоніту АВ-17-8 в ОН-формі, *n*-толуенсульфонової кислоти та гідроксиду калію. Масовий вміст каталізатора аніоніту АВ-17-8 становив 2,5 % мас. від маси реакційної суміші. Це відповідало концентрації іонів OH^- у розчині $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таку саму концентрацію каталізаторів *n*ТСК і КОН підтримували в реакційній суміші під час їх застосування. Дослідження вели за температури 393 К та мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (мол.) [90].

Для розрахунку констант швидкості реакцій за вказаних вище умов використані припущення, наведені в розділі 4.2. Значення розрахованих ефективних констант швидкості реакцій, які є добутком істинної константи швидкості та концентрації каталізатора, а також власне істинних констант, наведені в табл. 4.4–4.5.

Як видно зі співвідношення ефективних констант швидкості каталітичних реакцій та констант швидкості відповідної некаталітичної реакції, каталізатор має суттєвий вплив на реакції між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та

продуктами їх взаємодії (табл. 4.4). Насамперед треба відзначити, що в присутності *n*ТСК і ОН-аніоніту АВ-17-8, порівняно з некаталітичним процесом, ефективна константа швидкості реакції ($k_{2,ef}$) між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом з утворенням N-(2-гідроксіетил)ацетаміду є більшою в 123 рази, а за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 у Н-формі та КОН – у 37–39 разів. Ефективні константи швидкості каталітичних реакцій між 2-аміноетилацетатом і моноетаноламіном ($k_{5,ef}$) є більшими за константу швидкості некаталітичної реакції у 13–20 разів. У присутності вказаних каталізаторів меншою мірою (в 1,5–4 рази) збільшується співвідношення цих констант для реакції між 2-аміноетилацетатом і *n*-амілацетатом ($k_{3,ef}$) та в 1,3–3,3 рази для реакції трансестерифікації 2-аміноетилацетату 1-пентанолом ($k_{7,ef}$). Водночас, треба відзначити, що в присутності всіх вказаних каталізаторів, порівняно з некаталітичним процесом, у 2,0–4,3 рази меншим є співвідношення констант швидкості реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом з утворенням 2-аміноетилацетату ($k_{1,ef}$), у 2,7–20 разів – між N-(2-гідроксіетил)ацетамідом і *n*-амілацетатом з утворенням 2-(ацетиламіно)етилацетату ($k_{6,ef}$) та в 1,3–1,6 разів – між 2-(ацетиламіно)етилацетатом і 1-пентанолом ($k_{9,ef}$). Треба також зазначити, що в присутності катіоніту КУ-2-8 ефективна константа швидкості реакції О-N-ацил-міграції в молекулі 2-аміноетилацетату є більшою за константу швидкості некаталітичної реакції в 3,4 рази ($k_{8,ef}$), але в його присутності на відміну від інших каталізаторів у 3,3 рази меншим є співвідношення цих констант для реакції амонолізу 2-(ацетиламіно)етилацетату моноетаноламіном ($k_{4,ef}$). У присутності ж *n*ТСК, аніоніту АВ-7-8 в ОН-формі та КОН відношення ефективної константи швидкості реакції О-N-ацил-міграції в молекулі 2-аміноетилацетату до константи швидкості некаталітичної реакції є приблизно в 20 разів меншим, а для реакції амонолізу 2-(ацетиламіно)етилацетату моноетаноламіном – в 1,1–1,6 разів більшим, порівняно з некаталітичним перетворенням (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Ефективні константи швидкості реакцій між моноетанол-аміном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії. Температура – 393 К. Мольне співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5

Показник Каталізатор		Константи швидкості, $k_{\text{ef},i} = k_i \cdot C_{\text{cat}}$								
		$\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$						$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	
		$k_{1,\text{ef}} \cdot 10^5$	$k_{2,\text{ef}} \cdot 10^4$	$k_{3,\text{ef}} \cdot 10^4$	$k_{4,\text{ef}} \cdot 10^5$	$k_{5,\text{ef}} \cdot 10^5$	$k_{6,\text{ef}} \cdot 10^5$	$k_{7,\text{ef}} \cdot 10^5$	$k_{8,\text{ef}} \cdot 10^4$	$k_{9,\text{ef}} \cdot 10^6$
Без каталізатора		9,5	0,01	0,47	5,9	0,1	5,9	0,3	0,56	8,0
<i>n</i> ТСК		4,5	1,2	0,69	9,5	1,3	0,4	0,4	0,03	6,0
КУ-2-8		4,2	0,39	0,95	1,5	1,4	2,2	1,0	1,9	6,0
КОН		4,8	0,37	1,9	6,3	2,0	0,3	0,6	0,03	5,0
АВ-17-8		2,2	1,2	0,69	9,5	1,3	0,4	0,4	0,03	6,0
Показник Каталізатор		Співвідношення $k_{\text{ef},i}/k_{\text{(без каталізатора)}}$								
		$k_{1,\text{ef}}$	$k_{2,\text{ef}}$	$k_{3,\text{ef}}$	$k_{4,\text{ef}}$	$k_{5,\text{ef}}$	$k_{6,\text{ef}}$	$k_{7,\text{ef}}$	$k_{8,\text{ef}}$	$k_{9,\text{ef}}$
<i>n</i> ТСК		0,47	123	1,5	1,6	13	0,07	1,3	0,05	0,75
КУ-2-8		0,44	39	2,0	0,3	14	0,37	3,3	3,4	0,75
КОН		0,51	37	4,0	1,1	20	0,05	2,0	0,05	0,63
АВ-17-8		0,23	123	1,5	1,6	13	0,07	1,3	0,05	0,75

З табл. 4.5 очевидно, що константи швидкості всіх каталітичних реакцій за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії мають більше значення порівняно з відповідними константами швидкості некаталітичних реакцій.

Насамперед треба відзначити, що застосування каталізатора, порівняно з некаталітичним процесом, максимально збільшує константу швидкості k_2 реакції між моноетаноламіном і *n*-амілацетатом з утворенням *N*-(2-гідроксі-етил)ацетаміду. Зокрема, застосування аніоніту в АВ-17-8 в ОН-формі збільшує константу швидкості цієї реакції більше ніж у 3000 разів, а *n*ТСК – майже в 1400

разів. Застосування катіоніту КУ-2-8 і гідроксиду калію теж суттєво каталізує реакцію амонолізу *n*-амілацетату моноетаноламіном – константа її швидкості майже у 950 та 800 разів, відповідно, є вищою за відповідну для некаталітичного процесу.

Таблиця 4.5 – Константи швидкості реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом і продуктами їх взаємодії. Температура –393 К. Мольне співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5

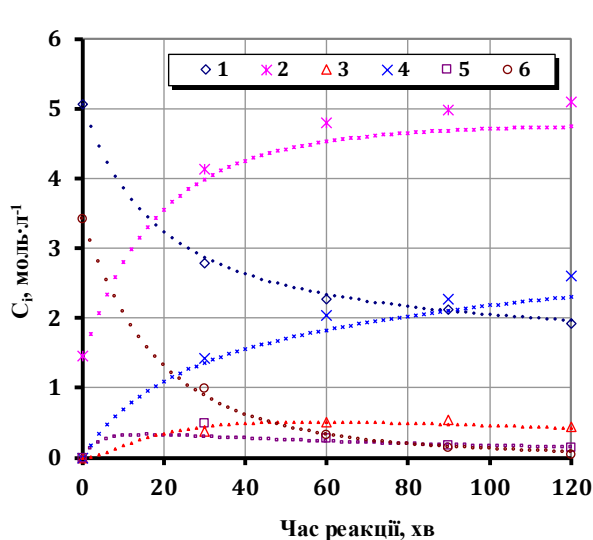
Показник	Константи швидкості, k_i								
	$\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$							с^{-1}	$\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
	$k_1\cdot 10^3$	$k_2\cdot 10^3$	$k_3\cdot 10^3$	$k_4\cdot 10^3$	$k_5\cdot 10^4$	$k_6\cdot 10^4$	$k_7\cdot 10^4$	$k_8\cdot 10^3$	$k_9\cdot 10^4$
Каталізатор									
Без каталізатора	0,095	0,001	0,047	0,059	0,01	0,59	0,03	0,056	0,08
<i>n</i> ТСК	1,1	1,4	9,5	0,54	8,3	0,71	1,4	0,24	0,71
КУ-2-8	1,0	0,95	2,3	0,36	3,4	5,3	2,4	4,6	1,5
КОН	1,1	0,81	4,2	1,4	4,4	0,66	1,3	0,66	1,1
АВ-17-8	0,54	3,0	1,7	2,3	3,2	0,99	0,99	7,4	1,5
Показник	Співвідношення $k_i/k_{(\text{без каталізатора})}$								
Каталізатор	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
<i>n</i> ТСК	11,2	1396	201	9,2	828	1,2	47	4,2	8,9
КУ-2-8	10,7	946	49	6,2	364	9,0	81	82	18,2
КОН	11,1	812	89	23	439	1,1	44	1,2	13,7
АВ-17-8	5,7	3036	36	40	321	1,7	33	1,3	18,5

Досліджені каталізатори також суттєво збільшують швидкість ще однієї реакції амонолізу, зокрема константа швидкості взаємодії між моноетаноламіном і 2-аміноетилацетатом зростає в 321–828 разів. Константи швидкості решти реакцій за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та

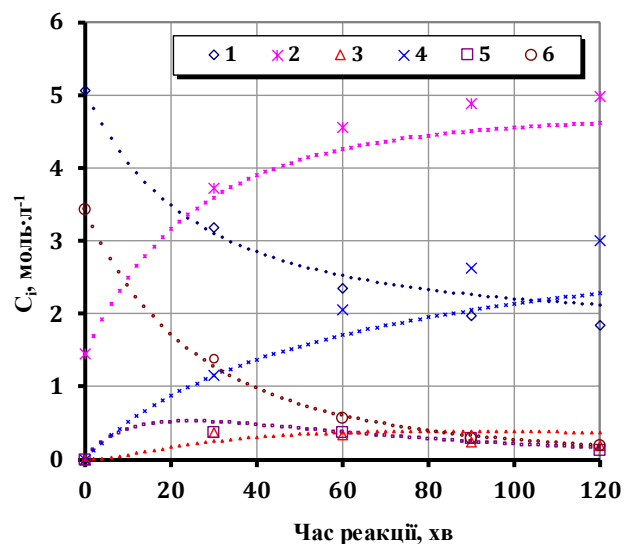
продуктів їх взаємодії в присутності вказаних катализаторів збільшуються меншою мірою – з 1,1 до 201 разів. Останнє максимальне значення теж стосується реакції амонілізу, зокрема *n*-амілацетату 2-аміноетилацетатом.

Отже, в підсумку можна стверджувати, що як гомогенні, так і гетерогенні катализатори – кислоти і основи Бренстеда-Лоурі, під час взаємоперетворень моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії насамперед прискорюють реакції амонілізу.

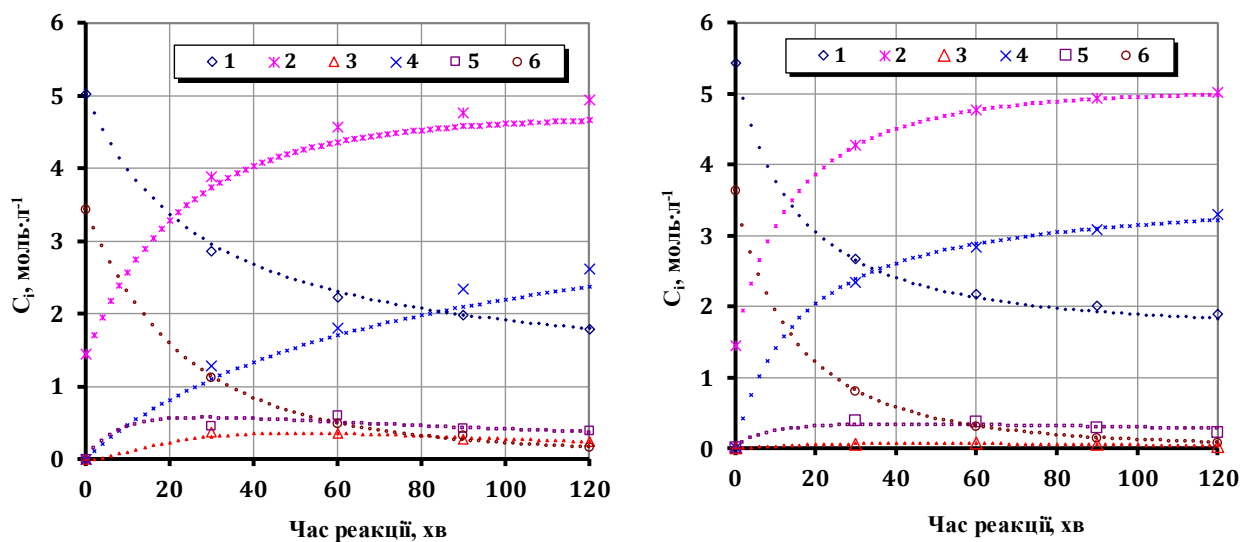
За визначеними константами швидкостей реакцій побудовані кінетичні моделі витрати реагентів та накопичення продуктів реакції між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії (рис. 4.7), які показують хороше співпадіння експерименту та розрахунків. Адекватність запропонованої вище схеми перетворень та розрахованих констант швидкості підтверджує те, що розраховане за формулою (2.17) відхилення розрахункових концентрацій компонентів реакційної суміші від їх експериментальних значень має мінімальне значення 6,0 % для каталізу перетворень аніонітом АВ-17-8 в ОН-формі та максимальне значення 16,2 % – за умови каталізу катіонітом КУ-2-8 у Н-формі [90].



а

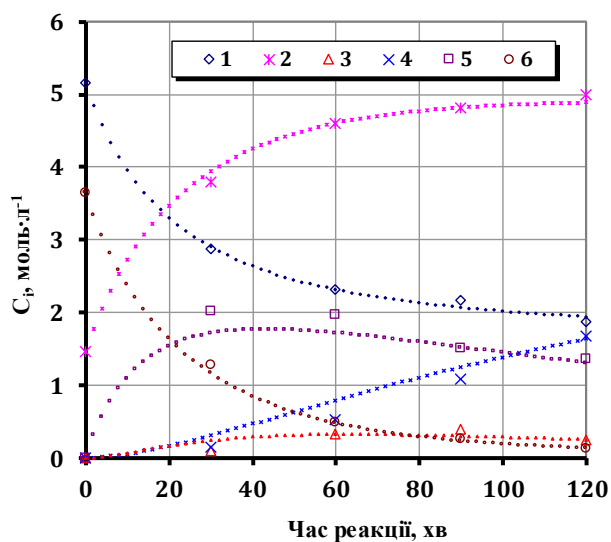


б



В

Г

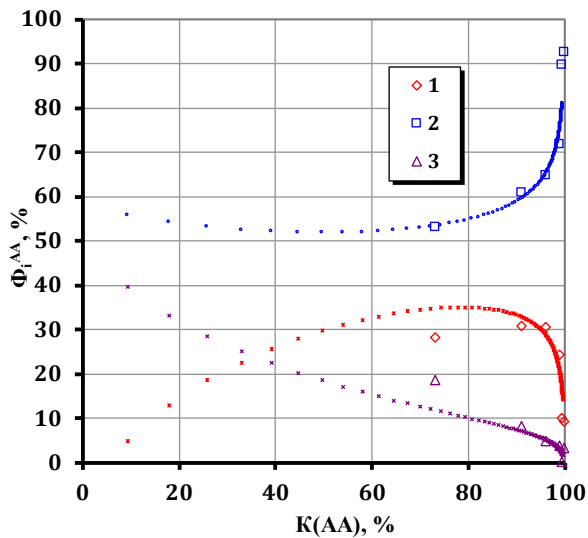


Д

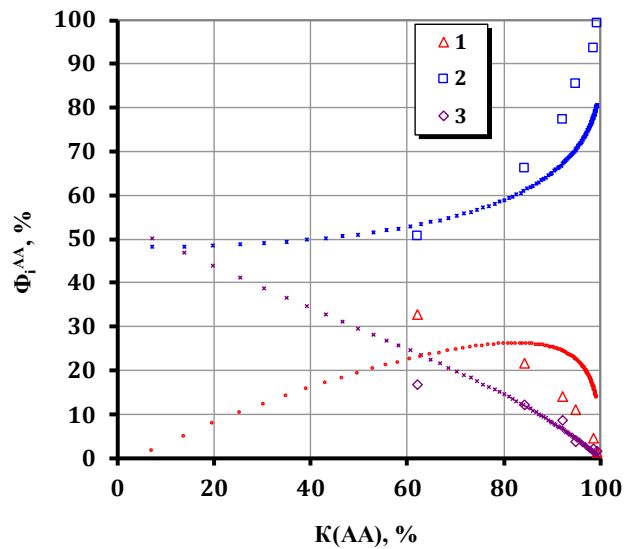
Рисунок 4.7 – Експериментальні точки і кінетичні криві (лінії) витрати реагентів та накопичення продуктів реакції між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії, розраховані за константами швидкості реакцій. Температура – 393 К, співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (мол.). Каталізатор: а – *n*ТСК; б – КУ-2-8; в – КОН; г – АВ-17-8; д – без каталізатора

На рис. 4.8 наведені експериментальні точки і криві (лінії) залежності селективності утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату (1), N-(2-гідроксіетил)ацетаміду (2) та 2-аміноетилацетату (3) від конверсії *n*-амілацетату,

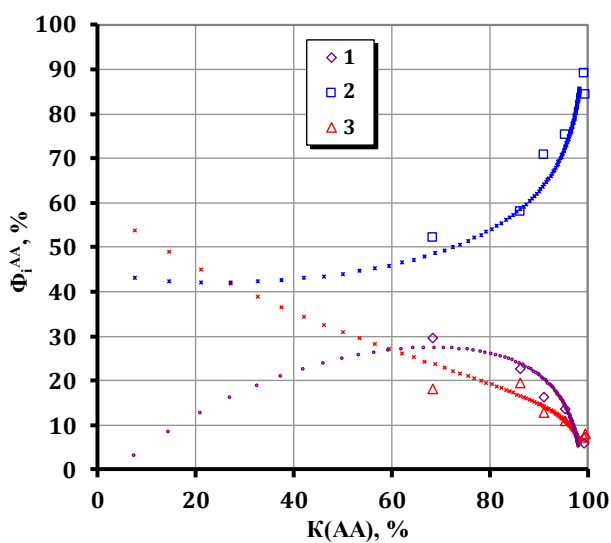
розраховані за константами швидкості реакцій за температури 393 К і мольного співвідношення AA : MEA – 1 : 1,5, які також показують хороше співпадіння експериментальних даних і результатів розрахунків.



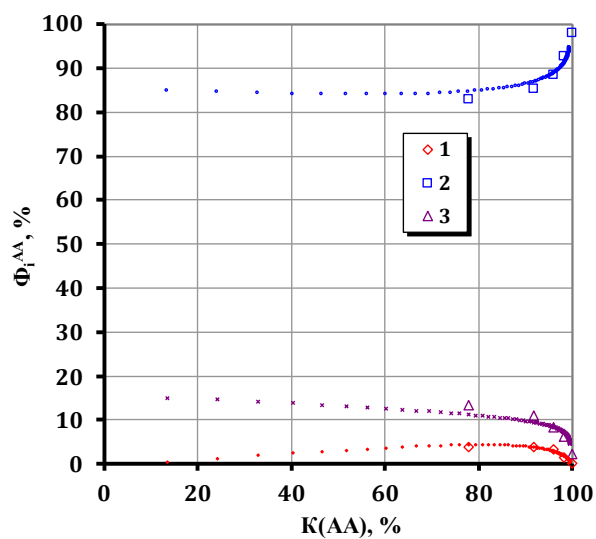
а



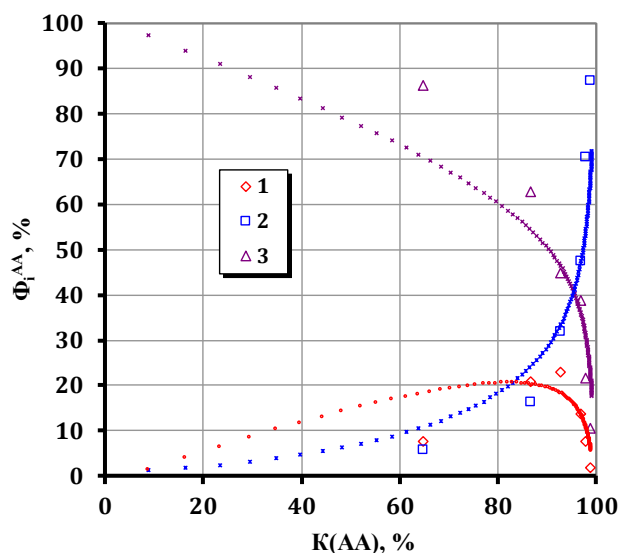
б



в



г



Д

Рисунок 4.8 – Експериментальні точки і криві (лінії) залежності селективності утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату (1), N-(2-гідроксіетил)ацетаміду (2) та 2-аміноетилацетату (3) від конверсії *n*-амілацетату, розраховані за константами швидкості реакцій. Температура – 393 К, співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (мол.). Каталізатор: а – *n*ТСК; б – КУ-2-8; в – КОН; г – АВ-17-8; д – без каталізатора

Визначені константи швидкості реакції використано для оптимізації процесів взаємоперетворень моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії у присутності досліджуваних каталізаторів за температури 393 К, а за умови використання як каталізатора катіоніту КУ-2-8 у Н-формі – у ширшому діапазоні температури (розділ 5).

Висновки до розділу

Запропоновано схему перетворень за участю моноетаноламіну, *n*-амілацетату та продуктів їх взаємодії в реакціях трансестерифікації, амонілізу та *O*-*N*-ацил-міграції в присутності гетерогенних і гомогенних каталізаторів

Бренстеда-Лоурі, зокрема катіоніту КУ-2-8 у Н-формі, аніоніту АВ-17-8 в ОН-формі, *n*-толуенсульфонової кислоти та гідроксиду калію.

Визначені значення констант швидкості каталітичних реакцій та констант швидкості відповідної некаталітичної реакції між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном, які вказують, що каталізатор суттєво впливає на реакції між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном. Зокрема, в присутності *n*ТСК та ОН-аніоніту АВ-17-8, ефективна константа швидкості реакції ($k_{2,ef}$) між моноетаноламіном та *n*-амілацетатом з утворенням N-(2-гідроксіетил)ацетаміду є більшою в 123 рази порівняно з некаталітичним процесом, а каталіз катіонітом КУ-2-8 та гідроксидом калію збільшує ефективну константу швидкості реакції у 37-39 разів.

Встановлено, що реакція утворення N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакцією амонолізу *n*-амілацетату моноетаноламіном має найменшу енергію активації (15,8 кДж·моль⁻¹), а реакція утворення 2-(ацетиламіно)етилацетату внаслідок трансестерифікації N-(2-гідроксіетил)ацетаміду *n*-амілацетатом має найбільшу енергію активації (89,1 кДж·моль⁻¹).

Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту, яке підтверджується відсутністю залежності $\Delta G_i^\ddagger/RT = f(\Delta H_i^\ddagger)$ за Екснером а також розрахованими похибками наведеними на графіку залежності $\Delta H_i^\ddagger = f(\Delta S_i^\ddagger)$, і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії.

5 ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АЛКАНОЛАМІДІВ ТА АМІНОЕСТЕРІВ

5.1 Вибір оптимальних умов перетворення естерів і етаноламінів

Для встановлення оптимальних умов перетворення *n*-амілацетату та моноетаноламіну, враховано вплив таких факторів як каталізатор, температура і мольне співвідношення. За критерії оптимальності прийнято високі значення конверсії *n*-амілацетату, селективності та виходу ГЕА.

Взаємодію між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном досліджено за умови використання каталізаторів КУ-2-8, АВ-17-8, *n*ТСК, КОН, а також без каталізатора. Найнижча конверсія *n*-амілацетату за 4 год реакції спостерігається в некаталітичному процесі та становить 97,8 %, тоді як максимальне значення конверсії *n*-амілацетату 99,9 % досягається в присутності каталізатора аніоніту АВ-17-8 (рис. 5.1).

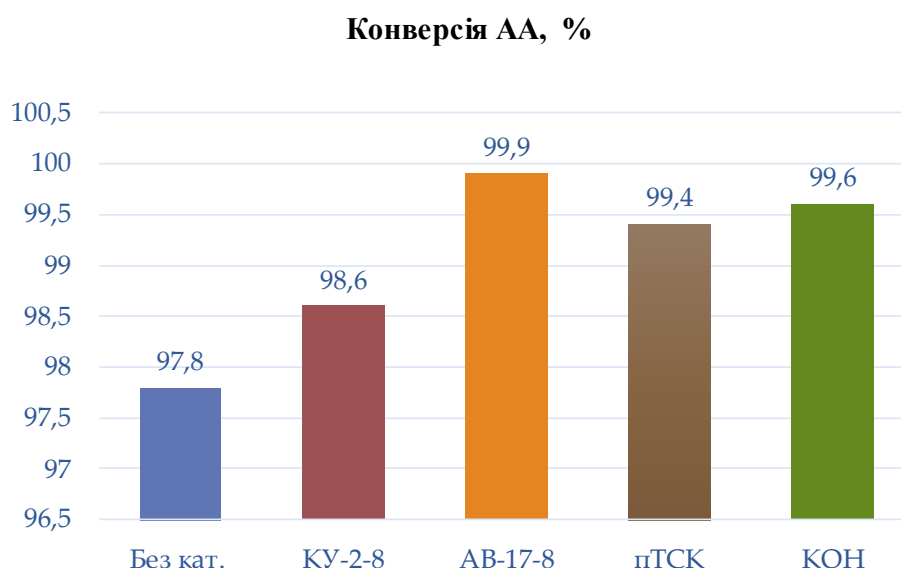


Рисунок 5.1 – Залежність конверсії АА від виду каталізатора. Температура – 393 К, час реакції – 180 хв, співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (мол.)

Під час каталізу цього процесу катіонітом КУ-2-8 у Н-формі конверсія становить 98,6 %, а в присутності пТСК і КОН – 99,4 та 99,6 %, відповідно.

З рис. 5.2 очевидно, що за використання катализаторів катіоніту КУ-2-8 в кількості 2,6 % мас. і аніоніту АВ-17-8 2,4 % мас. досягається найвища селективність утворення ГЕА – 93,7 та 97,9 %, відповідно. Водночас, у присутності пТСК селективність утворення ГЕА становить 89,4 %, а за умови каталізу реакції за участю моноетаноламіну і *n*-амілацетату гідроксидом калію лише 84,5 %. У некаталітичному процесі за 4 год реакції досягається найнижча селективність утворення ГЕА – 70,4 %. У присутності катализатора аніоніту АВ-17-8 в ОН-формі селективність утворення ААЕА є мінімальною – 0,1 %; також спостерігається незначна селективність утворення АЕА – 2 %. Максимальне значення селективності утворення АЕА досягається в некаталітичному процесі – 21,8 %, а мінімальне її значення – в присутності катализатора пТСК – 0,1 %.

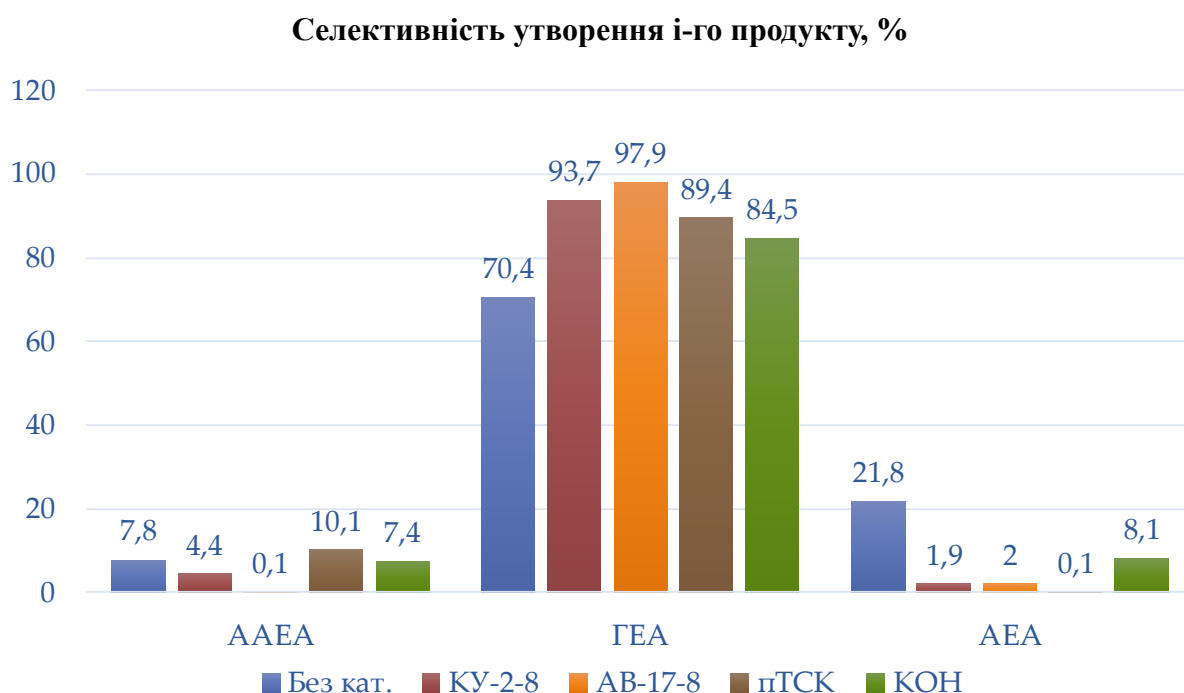


Рисунок 5.2 – Залежність селективності утворення і-го продукту від виду катализатора, за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5, час реакції – 180 хв, температура – 393 К.

У зв'язку з тим, що високої конверсії *n*-амілацетату та високої селективності утворення ГЕА було досягнуто за умови каталізу реакцій між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії аніоном АВ-17-8 в ОН-формі, то подальший вибір оптимальних умов процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду здійснено для застосування цього каталізатора.

Значний вплив на взаємодію між естерами та етаноламінами має мольне співвідношення реагентів. Очевидно, що надлишок етаноламінів пришвидшує реакцію амонілізу та трансестерифікації та збільшує вихід аміду.

Досліджено вплив мольного співвідношення у процесі між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном АА : МЕА – 1: (0,9–1,5) за умови використання каталізатора АВ-17-8 (табл. 5.1). При трьох співвідношеннях АА : МЕА – 1: (0,9–1,5) досягається максимальна конверсія *n*-амілацетату. Високе значення селективності і виходу ГЕА 97,9 %, відповідно досягається за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5.

Таблиця 5.1– Вплив співвідношення реагентів на технологічні показники реакції між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном. Каталізатор аніоніт АВ-17-8, вміст каталізатора 2,5 % мас., температура 393 К, час реакції 180 хв.

АА : МЕА (мол.)	Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
1 : 1,5	66,8	99,9	0,1	97,9	2,0	0,1	97,9	2,0
Дані за кінетичною моделлю								
1 : 1,25	78,2	98,0	2,5	91,0	5,7	2,5	89,2	5,6
1 : 0,9	85,5	95,8	4,9	88,6	5,3	4,7	84,9	5,1

За змодельованими за кінетичною моделлю даними за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,25 на 180 хв реакції за конверсії АА 98,0 %, вихід ГЕА становить – 89,2 %, що є нижчим ніж за мольного співвідношення АА

: МЕА – 1 : 1,5. Подальше зменшення мольного надлишку моноетаноламіну до 0,9 моль веде до зменшення виходу ГЕА до 84,9 % (табл. 5.1).

Щодо утворення продуктів реакції АЕА та ААЕА, то найменша селективність утворення АЕА (2,0 %) досягається за мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 (табл. 5.1). Селективність утворення ААЕА (0,1 %) є мінімальною також за використання 1,5-кратного надлишку моноетаноламіну. Селективність утворення АЕА і ААЕА зменшується зі збільшенням конверсії *n*-амілацетату (рис. 5.4). Змодельовані дані підтверджують, що зменшення надлишку моноетаноламіну призводить до зменшення виходу ГЕА а також збільшення виходу АЕА і ААЕА. Так за співвідношення АА : МЕА – 1 : 0,9 вихід ГЕА складає 84,9 %, тоді як виходи АЕА і ААЕА складають 5,1 і 4,7 % відповідно.

Реакцію між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном проводили за температури 393 К. Дана температура була вибрана за результатами попередніх досліджень впливу температури на процес між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном за використання каталізатора катіоніту КУ-2-8 9 (розд. 3.4).

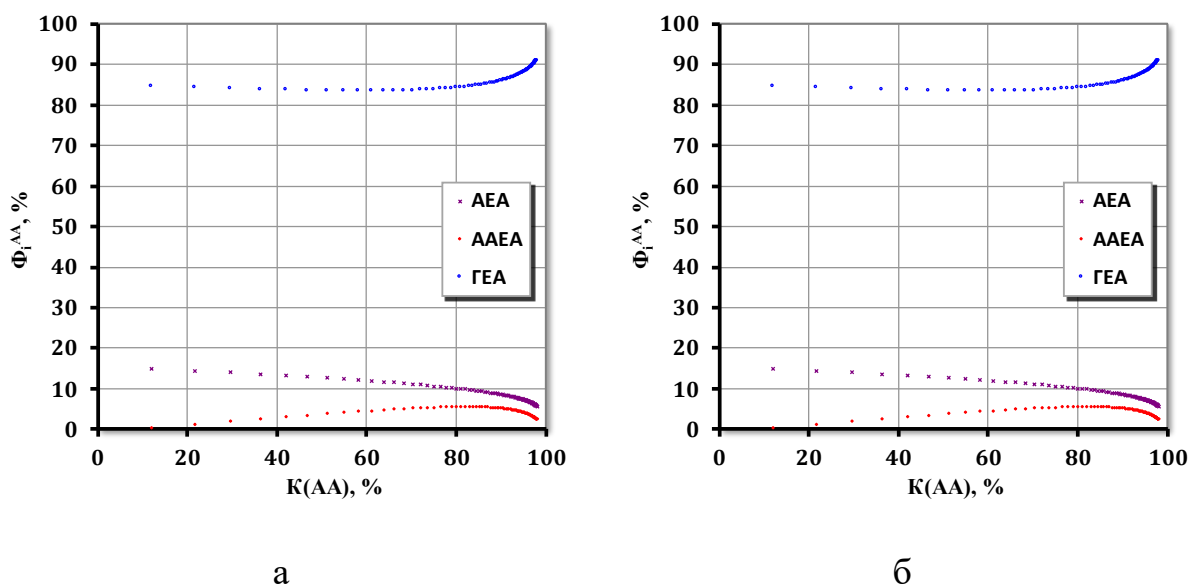


Рисунок 5.3 – Залежність селективності утворення ГЕА, ААЕА і АЕА від конверсії АА (модель). Каталізатор – аніоніт АВ-17-8, вміст каталізатора 2,5 % мас. Мольне співвідношення АА : МЕА: а – 1 : 1,25; б – 1 : 0,9

Змодельовані дані для двох інших каталізаторів (табл. 5.2) підтверджують те що, використання надлишку моноетаноламіну є ефективнішим в реакції між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном. Також змодельовані дані для трьох каталізаторів АВ-17-8, КОН та *n*ТСК корелюють із даними, які були отримані на каталізаторі КУ-2-8, що підтверджує доцільність використання надлишку моноетаноламіну в даній реакції.

Таблиця 5.2– Вплив співвідношення реагентів на технологічні показники реакції між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном. Каталізатори *n*ТСК та КОН, температура – 393 К, час реакції – 180 хв

<i>n</i> ТСК								
АА : МЕА (мол.)	Конверсія, %		Селективність, %			Вихід, %		
	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
1 : 1,5	67,9	99,4	10,1	89,8	0,1	10,0	89,2	0,1
Дані за кінетичною моделлю								
1 : 1,25	70,8	98,4	24,1	70,4	2,5	23,7	69,9	2,5
1 : 0,9	76,4	97,1	28,8	65,6	2,2	28,0	63,7	2,1
КОН								
АА : МЕА (мол.)	Конверсія,%		Селективність, %			Вихід, %		
	МЕА	АА	ААЕА	ГЕА	АЕА	ААЕА	ГЕА	АЕА
1 : 1,5	69,5	99,6	7,4	84,5	8,1	7,4	84,1	8,1
Дані за кінетичною моделлю								
1 : 1,25	74,6	96,5	13,2	76,3	7,1	12,7	73,6	6,9
1 : 0,9	79,6	94,6	18,3	71,5	6,2	17,3	67,6	5,9

На основі описаних вище досліджень процесу між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном можна запропонувати оптимальні умови проведення даного процесу (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Оптимальні умови проведення реакції між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном

Показники	Умови реакції
Каталізатор	AB-17-8
Температура, К	393
Час, хв	180
Вміст каталізатора, мас. %	2,5
AA : MEA, моль	1 : 1,5
Конверсія AA, %	99,9
Селективність ГЕА, %	97,9
Селективність АЕА, %	0,1
Селективність ААЕА, %	2

Через недостатньо високу конверсію естеру вибір оптимальних умови для реакцій між естерами та етаноламінами не проводили. В табл. 5.4 наведені технологічні параметри реакцій між естерами та етаноламінами, які проаналізовані в розділі 3.

Таблиця 5.4 – Технологічні параметри реакцій між естерами та етаноламінами

Показники	Естери			
	ЕО	БО	БП	БА
Каталізатор	КУ-2-8	КУ-2-8	КУ-2-8	Цинк олеат
Середня температура реакції, К	410	421	405	397
Час, хв	520	520	340	740
Вміст кат-ра, мас. %	0,9	1,0	3,4	0,9
Е : ЕА, моль	1,1 : 1	1,1 : 1	1,2 : 1	3,6 : 1
Конверсія естеру, %	71,8	56,3	21,7	17,9

5.2 Принципова технологічна схема процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду

На основі виконаних експериментальних досліджень запропонована технологічна схема одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду з використанням гетерогенних каталізаторів. Умови процесу наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Технологічні параметри процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду

Показники	Умови реакції	
	КУ-2-8	АВ-17-8
Каталізатор	КУ-2-8	АВ-17-8
Температура, К	393	393
Час, хв	180	180
Вміст каталізатора, мас. %	2,6	2,5
АА : МЕА (мол.)	1 : 1,5	1 : 1,5
Конверсія АА, %	98,6	99,9

Принципова технологічна схема процесу наведена на рис. 5.4.

Моноетаноламін потоком 1, *n*-амілацетат потоком 2 та каталізатор потоком 3 подають у реактор з мішалкою 1. Реакція відбувається за атмосферного тиску, температури – 393 К, мольного співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5 протягом 180 хв.

Реакційна суміш потоком 4 надходить на фільтр 2, де відбувається розділення каталізатора від реакційної суміші, далі каталізатор потоком 5 направляють у потік 3, де за необхідності змішують зі свіжим каталізатором і подають у реактор. Розділену реакційну суміш подають потоком 6 у ректифікаційну колону 3, де відбувається розділення утвореного в процесі реакції амілового спирту (пентанол) від реакційної суміші. Аміловий спирт

(пентанол) потоком 8 надходить в холодильник-конденсатор 4, частина сконденсованого спирту надходить у ректифікаційну колону у вигляді флегми, а частина потоком 9 надходить на склад, звідки її подають на приготування *n*-амілацетату.

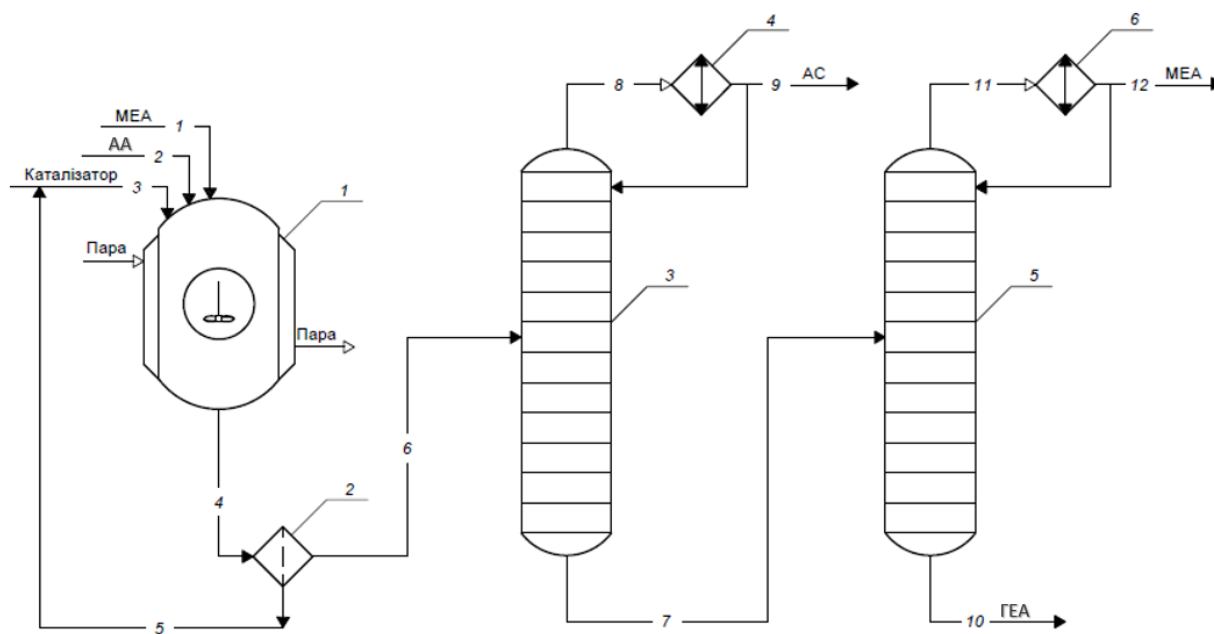


Рисунок 5.4 – Принципова технологічна одержання *N*-(2-гідроксіетил)ацетаміду з використанням каталізатора аніоніту АВ-17-8: 1 – реактор з мішалкою; 2 – фільтр; 3, 5 – ректифікаційні колони; 4, 6 – холодильники-конденсатори

Кубовий залишок з колони 3 потоком 7 надходить у другу ректифікаційну колону 5, де відбувається розділення моноетаноламіну від продуктів реакції. Моноетаноламін потоком 11 зверху колони надходить у холодильник-конденсатор 6, частина сконденсованого МЕА повертається в ректифікаційну колону 5 у вигляді флегми. Інша частина МЕА потоком 12 направляється на склад, де може бути використана в рециклі. Кубовий залишок, який складається з продуктів реакції ГЕА, АЕА і ААЕА виводять з колони потоком 10. Розділення

продуктів не відбувається у зв'язку з тим що частка утворених АЕА і ААЕА є незначною, а основним продуктом є ГЕА.

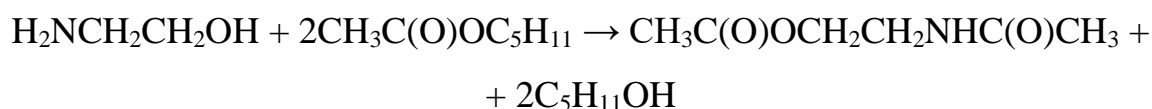
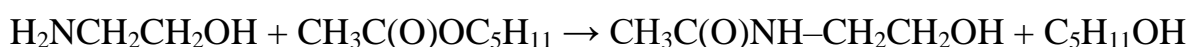
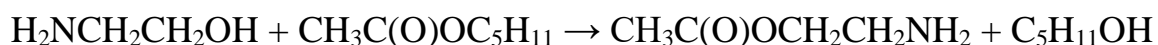
5.3 Розрахунок витратних коефіцієнтів

Матеріальний баланс одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакцією між моноетаноламіном та *n*-амілацетатом складено за умови використання гетерогенних каталізаторів катіоніту КУ-2-8 у Н-формі та аніоніту АВ-17-8 в ОН-формі. Вихідні дані на складання матеріального балансу наведено в табл. 5.6, а результати розрахунків – у табл. 5.7.

Таблиця 5.6 – Вихідні дані на матеріальний баланс одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду

Продуктивність за ГЕА	5000 т/рік	5000 т/рік
Конверсія АА	98,6%	99,9%
Селективність ГЕА, %	93,7	97,9
Селективність АЕА, %	1,9	0,1
Селективність ААЕА, %	4,4	2
Мольне співвідношення АА : МЕА	1 : 1,5	1 : 1,5
Каталізатор	КУ-2-8	АВ-17-8
Вміст каталізатора	2,6 мас. %	2,5 мас. %
Втрати	3 мас. %	3 мас. %

Розрахунки матеріального балансу проводилися згідно визначених оптимальних умов а також з врахуванням наступних перетворень:



Таблиця 5.7 – Матеріальний баланс процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду у присутності каталізаторів КУ-2-8 та АВ-17-8

	Прихід, кг/оп	Витрата, кг/оп	Прихід, кг/оп	Витрата, кг/оп
Моноетаноламін	246,0015	121,2333	206,305	77,8192
<i>n</i> -амілацетат	268,8541	0,2689	293,1471	16,5043
АЕА		0,2128		0,2192
ГЕА		208,3333		214,5833
ААЕА		2,9958		3,0856
Пентанол		181,8116		187,2659
Каталізатор КУ-2-8	12,8714	12,8714		
Каталізатор АВ-17-8			12,9864	12,9864
	527,7270	527,7270	512,4640	512,4640

Таблиця 5.9 – Витратні коефіцієнти процесу

Речовина	Одиниця вимірювання	Витратний коефіцієнт	
		КУ-2-8	АВ-17-8
<i>n</i> -Амілацетат	кг/кг	1,2905	1,3661
Моноетаноламін	кг/кг	1,1808	0,9615
Каталізатор *	кг/кг	0,0618	0,0605

* – каталізатор не втрачається в процесі і може бути використаний повторно.

Відповідно до матеріального балансу обчислені витратні коефіцієнти процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакціями між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном у присутності каталізаторів АВ-17-8 та КУ-2-8 (табл. 5.9).

5.4 Показники сталості (Sustainability Indicators) процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду

Для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду за реакцією *n*-амілацетату з моноетаноламіном розраховані показники сталості: показник екологічної ефективності – E-фактор, атомна ефективність (AE), масова інтенсивність (MI), масова продуктивність (MP), ефективність реакційної маси (RME), розрахунок утилізації атомів (AU), вплив розчинника і каталізатора на навколишнє середовище (f), стехіометричний фактор (SF).

Екологічний фактор, або E-фактор – це показник, який використовується для оцінки ефективності хімічної реакції або процесу з точки зору його впливу на навколишнє середовище. E-фактор був введений у 1991 році Р. Шелдоном та його колегами як спосіб кількісної оцінки відходів, що утворюються в результаті хімічної реакції або процесу. Нижче значення E-фактору вказує на те, що реакція або процес є більш екологічно чистим, оскільки утворюється менше відходів. Вище значення E-фактору вказує, що утворюється надлишкова кількість відходів, а отже, ризик негативного впливу на навколишнє середовище є вищим. Ідеальний E-фактор дорівнює нулю, що означає, що під час процесу відходи не утворюються [95].

Атомна ефективність враховує не тільки використання вихідних матеріалів, але й мінімізацію відходів та збереження ресурсів.

Чим вища атомна ефективність, тим стійкішою є реакція, оскільки за нею утворюється менше відходів і зберігаються ресурси [96].

Масова інтенсивність є важливим екологічним показником, який допомагає виміряти ефективність процесу або виробничої системи з точки зору мінімізації утворення відходів. Масова продуктивність – це ключовий показник ефективності, який вимірює ефективність виробничого процесу з точки зору максимального використання сировини. Якщо значення масової інтенсивності є високим, то процес є менш безпечним для довкілля. Високі значення масової

інтенсивності свідчать про те, що процес генерує значну кількість відходів, тоді як високі значення масової продуктивності вказують на те, що процес ефективно використовує сировину[97].

Ефективність реакційної маси є важливим показником ефективності процесу, оскільки допомагає виявити можливості для зменшення відходів і оптимізації використання ресурсів [98].

Утилізація атомів є важливою концепцією сталого виробництва, оскільки вона допомагає мінімізувати відходи та зменшити споживання сировини. Оптимізуючи утилізацію атомів можна розробляти більш ефективні та стійкі хімічні процеси [96].

Значення параметра f дорівнює нулю лише в тому випадку, коли всі реагенти, які вступають в реакцію, повністю перетворюються або відновлюються. Для всіх інших випадків $f > 0$ [100-102].

Для розрахунку цих показників були використані результати експериментів, отримані в присутності каталізаторів катіоніту КУ-2-8 та аніоніту АВ-17-8 (табл. 5.10).

Таблиця 5.10 – Вихідні дані на розрахунок показників сталості процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду

Каталіза- тор	η , %	Завантажено, г			Отримано, г				m_w	m_{MEA}
		$m_{AA,0}$	$m_{MEA,0}$	$m_{кат}$	m_{GEA}	m_{AEA}	m_{AAEA}	m_{AC}		
АВ-17-8	97,9	20,05	14,04	1,02	16,51	1,00	0,01	20,20	2,64	4,97
КУ-2-8	92,4	19,92	13,82	1,03	15,48	0,31	0,51	19,84	1,12	3,83

Масу відходів приймали як втрати при проведенні експериментів. За умови майже повної конверсії естеру, після відділення непрореагованого моноетаноламіну та утвореного спирту, проміжні продукти АЕА і ААЕА залишаються у складі цільового продукту ГЕА. Проміжні продукти не підлягають стадії відділення від цільового продуктів ГЕА, оскільки мінімальна

кількість утворених проміжних продуктів не впливає на якість цільового продукту ГЕА. Тому проміжні продукти не враховували до маси відходів.

Розраховані показники екологічної ефективності процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду наведені в табл. 5.11.

Таблиця 5.11 – Вплив каталізатора на показники сталості процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду. Вміст каталізатора – 2,5 мас. %, мольне співвідношення АА : МЕА – 1 : 1,5, температура – 393 К

Каталізатор	E_f	АЕ, %	МІ	МР, %	RME, %	AU, %	f	SF
АВ-17,8	0,15	52,8	1,12	89,6	86,9	56,7	2,1	1,47
КУ-2-8	0,07	49,8	1,13	88,3	93,6	51,8	2,2	1,45

Значення Е-фактору розраховували за формулою (2.18). Незначне значення Е-фактору для процесу з використанням ОН-аніоніту і Н-катионіту 0,15 і 0,07, відповідно, дозволяє говорити про те, що процес одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодією *n*-амілацетату і моноетаноламіну є екологічним для довкілля внаслідок утворення незначної кількості відходів та ефективного використання реагентів. Значення Е-фактору 0,07 для процесу з використанням каталізатора КУ-2-8 є нижчим і це пов'язане з утворенням меншої кількості відходів.

Для розрахунку атомної ефективності формула (2.19), використовували молекулярні маси ГЕА, моноетаноламіну, *n*-амілацетату та вихід цільового продукту ГЕА. Значення атомної ефективності для процесу за використання КУ-2-8 та АВ-17-8 становили 49,8 та 52,8 % відповідно.

Значення масової інтенсивності та масової продуктивності для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду розраховували за формулами (2.20) та (2.21). Розраховані значення масової інтенсивності становили 1,12 та 1,13 при використанні каталізатора АВ-17-8 та КУ-2-8, відповідно. Невисокі значення масової інтенсивності свідчать про те, що процес є ефективним з точки зору мінімізації утворення відходів. Водночас, високі значення масової

продуктивності – 89,6 та 88,3 %, відповідно, вказують на ефективне використання в процесі сировини.

Ефективність реакційної маси розраховували за формулою (2.22). Високе значення ефективності реакційної маси 86,9 та 93,6 % за умови каталізу АВ-17-8 та КУ-2-8, відповідно, свідчить про ефективність процесу.

Утилізацію атомів для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду розраховували за формулою (2.23). Розраховані значення становлять 56,7 та 51,8 %, відповідно, що вказує на те, що даний процес підлягає оптимізації зі зменшенням споживання сировини.

Значення показника f розраховували використовуючи формулу (2.24). При розрахунку індикаторів сталості витрату каталізатора не враховували (використовується повторно), тому показник f практично не відрізняється від розрахованих показників масової інтенсивності. Розрахований показник f становить 0,93 та 0,94 за умови каталізу АВ-17-8 та КУ-2-8, відповідно.

N-(2-Гідроксіетил)ацетамід одержують за мольного надлишку моноетаноламіну, тому значення стехіометричного фактора є більшим за 1. Показник стехіометричного фактору розраховували за формулою (2.25); він становить 1,47 та 1,45 за умови каталізу АВ-17-8 та КУ-2-8, відповідно.

З оцінки індикаторів сталості розрахованих для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду з моноетаноламіну та *n*-амілацетату можна зробити висновок про екологічну ефективність даного виробництва

Висновки до розділу

Встановлено, що для процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду реакцією між *n*-амілацетатом та моноетаноламіном оптимальними параметрами є: температура – 393 К; час реакції – 180 хв; мольне співвідношення – АА : МЕА – 1 : 1,5; а найефективнішим каталізатором є аніоніт АВ-17-8 в ОН-формі.

Запропоновано технологічну схему процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду взаємодію *n*-амілацетату та моноетаноламіну, яка передбачає використання як каталізаторів ОН-аніоніту АВ-17-8 або Н-катионіту КУ-2-8. Складено матеріальний баланс та розраховані витратні коефіцієнти для процесу.

Розраховане значення Е-фактора та інших показників сталості процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду вказують на те, що він є екологічним для довкілля внаслідок утворення незначної кількості відходів.

ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі вирішено важливе науково-технічне завдання, а саме розроблено наукові основи технології амонілізу і трансестерифікації естерів етаноламінами в присутності різних каталізаторів для одержання, алканоламідів та аміноестерів.
2. Показано, що N-(2-гідроксіетил)ацетамід є кінцевим продуктом реакції між *n*-амілацетатом і моноетаноламіном, а 2-аміноетилацетат і 2-(ацетиламіно)етилацетат утворюються як проміжні продукти.
3. Встановлено, що з-поміж досліджуваних каталізаторів взаємодії *n*-амілацетату з моноетаноламіном найактивнішими є аніоніт АВ-17-8 та катіоніт КУ-2-8, які забезпечують вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду 97,9 % та 92,4 %, відповідно.
4. Встановлено, що максимальний вихід N-(2-гідроксіетил)ацетаміду 97,9 % досягається за температури 393 К, тривалості реакції 180 хв, мольного співвідношення АА : МЕА 1 : 1,5 і вмісту гетерогенного каталізатора-іоніту 2,5 мас. %.
5. Показано, що кислотні та основні гомогенні і гетерогенні каталізатори у реакціях між естером, моноетаноламіном та продуктами їх взаємодії прискорюють реакції амонілізу на 1–3 порядки порівняно з некаталітичним процесом.
6. Показано, що катіоніт КУ-2-8 в Н-формі виявляє найвищу активність з-поміж досліджених каталізаторів взаємодії естерів з етаноламінами і забезпечує найвищу конверсію етилолеату 71,8 %, відповідно.
7. Встановлено, що реакція між три- і діетаноламінами та естерами олеїнової кислоти відбувається з вищою ефективністю, ніж з естерами пропіонової кислоти. При взаємодії бутилпропіонату з етаноламінами максимальне значення конверсії естеру становить 21,7 %, тоді як конверсія етилолеату та бутилолеату досягає 71,8 % та 56,3 %, відповідно. Отримані результати

вказують на вищу активність естерів вищих жирних кислот в реакції з три- і діетанолами, порівняно з естерами нижчих аліфатичних кислот.

8. Зроблено припущення про наявність компенсаційного ефекту, яке підтверджується відсутністю залежності $\Delta G_i^\ddagger/RT = f(\Delta H_i^\ddagger)$ за Ексером та розрахованими похибками для залежності $\Delta H_i^\ddagger = f(\Delta S_i^\ddagger)$, і про відсутність ізокінетичного ефекту для всієї сукупності реакцій, які відбуваються між моноетаноламіном, *n*-амілацетатом та продуктами їх взаємодії.
9. За результатами дослідження запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду з використанням як каталізаторів іонообмінних смол, складено матеріальні баланси та розраховано витратні коефіцієнти та показники сталості виробництва, які свідчать про екологічну ефективність виробництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dinesh K. (2015). Amjad A. Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst. *Fuel*, 159, 845-853.
2. Wang X., Wang T., Wang X. (2012). An Improved Method for Synthesis of N-stearoyl and N-palmitoylethanolamine. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, 1305-1313.
3. Mishra, S., Tyagi, V.K. (2007). Ester Quats: The Novel Class of Cationic Fabric Softeners. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56(6), 269–276.
4. Hansen, H. S., Diep, T. A. (2009). N-acylethanolamines, anandamide and food intake, *Biochem. Pharmacol.*, 78, 553–560.
5. Topilnytskyy, P., Romanchuk, V., Yarmola, T. (2018). Production of corrosion inhibitors for oil refining equipment using natural components. *Chem. Chem. Technol.*, 2(3), 400–404.
6. Bilbo R.E., Prisliger A. (1989). Alkanolamides. *Soap/cosmetic/chemical specialties*, 44–48.
7. Torben M., Petersen G., Seier C., Torslov J. (1996). Biodegradability and aquatic toxicity of glycoside surfactants and a nonionic alcohol ethoxilate. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 929–933.
8. Astarita G.; Di Giacomo B.; Gaetani S.; Oveisi F.; Compton T. R.; Rivara S.; Tarzia G.; Mor M.; Piomelli D. (2006). Pharmacological characterization of hydrolysis-resistant analogs of oleoylethanolamide with potent an-orexiant properties. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 318(2), 563-570.
9. Wang J., Okamoto Y., Morishita J., Tsuboi K., Miyatake A., Ueda N. (2006). Functional analysis of the purified anandamide-generating phospholipase D as

- a member of the metallo-beta-lactamase family. *Journal of Biological Chemistry*, 281(18), 12325-12335.
10. Petrosino S., Ligresti A., Di Marzo V. (2009). Endocannabinoid chemical biology: a tool for the development of novel therapies. *Current Opinion in Chemical Biology*, 13(3), 309-320.
 11. Petrosino S., Iuvone T., Di Marzo V. (2010). N-palmitoyl-ethanolamine: *Biochemistry and new therapeutic opportunities Biochimie*, 92, 724-727.
 12. Ozben B., Erdogan O. (2008). The Role of Inflammation and Allergy in Acute Coronary Syndromes. *Inflammation Allergy: Drug Targets*, 7 (3), 136 – 144.
 13. Pratico D. (2008). Evidence of oxidative stress in Alzheimer's disease brain and antioxidant therapy. *Annals of the New York Academy of Sciences journal*, 1147, 70–78.
 14. LoVerme J., La Rana G., Russo R., Calignano A., Piomelli D. (2005). The search for the palmitoylethanolamide receptor. *Life Sciences*, 77(14), 1685–1698.
 15. Bergfeld W. F., Belsito D. V., Hill R. A., Klaassen C. D., Liebler D., Marks J. G., Shank M. D. R. C., Slaga T. J., Snyder P. W. (2012). On the Safety Assessment of Ethanolamides as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 34(1), 18-34.
 16. Kilaru A., Herrfurth C., Keereetaweep J., Hornung E., Venables B. J., Feussner I., Chapman K. D. (2011). Lipoxygenase-mediated Oxidation of Polyunsaturated N-Acylethanolamines in Arabidopsis. *The journal of biological chemistry*, 286 (17), 15205–15214.
 17. Gottschalk T. E., Breslawec H. P. (2012). International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. *Personal Care Council, Washington DC*, 4, 27.
 18. Matias I., Gonthier M. (2007). Role and regulation of acylethanolamides in energy balance: focus on adipocytes and β -cells. *The British Journal of Pharmacology*, 152, 676–690.
 19. Ohba Y., Kanao Y., Takatsuji M., Ito M., Yabuta N., Nojimab H., Kita Y. (2007). Synthesis of N-functionalized oleamide derivatives. *Tetrahedron*, 63,

3754–3761.

20. Okamoto Y., Wang J., Morishita J., Ueda N. (2007). Biosynthetic pathways of the endocannabinoid anandamide. *Chemistry & Biodiversity*, 4, 1842–1857.
21. Guzman M., Lo Verme J., Fu J., Oveisi F., Blázquez C., Piomelli D. (2004). Oleoylethanolamide stimulates lipolysis by activating the nuclear receptor peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR- α). *The Journal of Biological Chemistry*, 279, 27849–27854.
22. Ramesh P., Fadnavis N. W. (2015). Ammonium Nitrate: A Biodegradable and Efficient Catalyst for the Direct Amidation of Esters under Solvent-free Conditions. *Chemistry Letters*, 44, 138-140.
23. Yuan L., Wang Z. K., Trenor N. M., Tang C. B. (2015). Robust Amidation Transformation of Plant Oils into Fatty Derivatives for Sustainable Monomers and Polymers. *Macromolecules*, 48 (5), 1320–1328.
24. Sharma J., Batovska D., Kuwamori Y., Asano Y. (2005). Enzymatic Chemoselective Synthesis of Secondary-Amide Surfactant from N-Methylethanol Amine. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(6), 662–666.
25. Khanmohammadi M., Kojidi M.H., Garmarudi A. B., Ashuri A. (2009). Quantitative monitoring of the amidation reaction between coconut oil and diethanolamine by attenuated total reflectance fourier transform infrared spectrometry. *The Journal of Surfactants and Detergents*, 12, 37–41.
26. Kilaru A., Blancaflor E. B., Venables B. J., Tripathy S., Mysore K. S., Chapman K. D. (2007). The N-acylethanol- amine-mediated regulatory pathway in plants. *Chemistry & Biodiversity*, 4, 1933-1955.
27. Maag H. (1984). Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 259– 267.
28. Garrison J. (1968). Monoethanolamides. *Detergent Age*, 27–9.
29. Hildreth J. (1983) Amphiphatic compounds. International patent application N0

WO 83 04412.

30. Sarney D.B., Vulfson E.N. (1995), Application of enzymes to the synthesis of surfactants. *Tibtech*, 13, 164–172.
31. Infante M., Molinero J., Bosch P., Julia M.R., Erra P. (1989). Lipopeptidic surfactants: I Neutral N-Lauroyl-Arginine dipeptides from pure amino acids. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66, 1835–1839.
32. Mhaskar S.Y., Lakshminaratana G. (1992). Synthesis of diethanolamides of N-lauroyl dipeptides and correlation of their structures with surfactant and antibacterial properties. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 643–646.
33. Hildreth J. (1982). N-D-GluCO-N-methylalkanamide compounds, a new class of non-ionic detergents for membrane biochemistry. *Biochem Journal*, 207, 363–366.
34. Godefroy M.L. (1988). New and original cationic derivatives for the production of fabric softeners. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 297, 253.
35. Linfield W.M., Sherril J.C., Davis G.A., Raschke R.M. (1958). Fabric treatment with cationic softeners. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. 35, 590.
36. Matthijs E., Debaere G., Itrich N.R., Masscheleyn P., Rottiers A., Stalmans M., Federle T.W. (1995). The fate of detergent surfactants in sewer systems. *Water Science Technology*, 13(7), 321-328.
37. Лебедев, Н. Н. (1988). *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие*. Химия.
38. Cartarius R., Krause T., Vogel H. (2001). Degradable Surfactants via Heterogeneously Catalyzed Reductive Amination of Isomaltulose—Examination of Catalyst Deactivation in a Continuous Gradient Free Reaction Vessel, *Engineering in Life Sciences*, 1, 55-59.
39. Pat. WO 2012/148624 A1, IPC C 07 C 231/02, C 07 D 209/12, C 07 C 303/22, C 07 D 307/68. Synthesis of hydroxyalkyl amides from esters / Mahadevan S.,

- Venkatasubban K. (US); Applicant Johnson & Johnson Vision Care, Inc. – Filing Data 30.03.2012, Publication Date 01.11.2012.
40. Markey S. P., Dudding T., Wang T.-C. L. (2000). Base- and acid-catalyzed interconversions of O-acyl- and N-acyl-ethanolamines: a cautionary note for lipid analyses. *Journal of Lipid Research*, 41 (4), 657–662.
41. Berčíková M., Lád J., Hrádková I. (2021). Reaction of Fatty Acid Methyl Ester with Monoethanolamine and Diethanolamine. *Tenside Surfactants Detergents*, 58 (4), 287–292.
42. Wang X., Chen Y., Jin Q. (2013). Synthesis of Linoleoyl Ethanolamide. *Journal of Oleo Science*, 62 (6), 427–433.
43. Fairheller, S., Bistline, R., Bilyk, A., Dudley, R., Kozempel, M., Haas, M. (1994). A novel technique for the preparation of secondary fatty amides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71, 863–866.
44. Thabuis C., Tissot-Favre D., Bezelgues J.-B. (2008). Analysis of chemically synthesized oleoylethanolamide by gas-liquid chromatography. *Journal Chromatogr. A*, 1202, 216–219.
45. Kidwai M., Poddar R., Mothsra P. (2009). N-acylation of ethanolamine using lipase: a chemoselective catalyst. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 5 (10).
46. Dinesh K., Amjad A. (2015). Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst. *Fuel*, 159, 845–53.
47. Ezzili C., Otrubova K., Boger D.L., (2010). Fatty acid amide signaling molecules. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, 20, 5959-5968.
48. Rehberg, S.E.; Fisher, C.H. (1944). Preparation and Properties of the n-Alkyl Acrylates *Journal of the American Chemical Society*, 66 (7), 1203-1207.
49. Harrington, K.J., D'Arcy-Evans C., (1985) Transesterification in situ of Sunflower Seed Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24 (2.), 314–318.

50. Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. (1986). Essais pilotes d' alcoylés de huiles végétales avec des catalyseurs naturels pour la production de carburants diesels. *Oleagineux*, 41 (10), 457-464.
51. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. (1986). Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63 (10), 1375.
52. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 1638–1643.
53. Kaldstrom M., Kumar N., Heikkilä T., Tiitta M., Salmi T., Murzin D.Yu. (2010). Formation of furfural in catalytic transformation of levoglucosan over mesoporous materials. *ChemCatChem*, 2, 539–546.
54. Caldwell, N.; Jamieson, C.; Simpson, I.; Tuttle, T. (2013). Organobase-Catalyzed Amidation of Esters with Amino Alcohols. *Organic Letters*, 15, 2506–2509.
55. Sohma Y., Hayashi Y., Skwarczynski M., Hamada Y., Sasaki M., Kimura T., Kiso Y. (2004). O-N intramolecular acyl migration reaction in the development of prodrugs and the synthesis of difficult sequence-containing bioactive peptides. Special Issue: *9th Naples Workshop on Bioactive Peptides: Part I*, 76 (4), 344-356.
56. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. (2000). Stable Carbenes *Chemical Reviews.*, 100(1), 39-92.
57. Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Mock, A.; Hedrick, J. L. (2002). First Example of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization: Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 914-915.
58. Dove A. P. (2012). Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization. *ACS Macro Letters*, 1 (12), 1409–1412.
59. Movassaghi M., Schmidt M. A. (2005). N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed

- Amidation of Unactivated Esters with Amino Alcohols. *Organik Leters*, 7(12), 2453–2456.
60. Appl. No.: 10/713,805, Pub. No.: US 2005/0107623 A 1, Inventors: E. Brian Fox, Timothy L. Lambert, Method of making hydroxyalkyl amide containing reduced level of unreacted alkanolamine. (Patented: May 19,2005).
61. Caldwell, N.; Jamieson, C.; Simpson, I.; Tuttle, T. (2013). Organobase-Catalyzed Amidation of Esters with Amino Alcohols. *Organic Letters*, 15, 2506–2509.
62. Liu K. J., Nag A., Shaw J. F. (2001). Lipase-catalyzed synthesis of fatty acid diethanolamides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49, 5761-5764.
63. Michael B. Wen J. Z. (2009). Production of Biodiesel Fuel from the Microalga *Schizochytrium limacinum* by Direct Transesterification of Algal Biomass. *Energy Fuels*, 23(10), 5179–5183.
64. Patil P., Pratap A. (2016). Choline Chloride Catalyzed Amidation of Fatty Acid Ester to Monoethanolamide: A Green Approach. *Journal of Olr Science*, 65 (1), 75-79.
65. Wang X., Chen Y., Ma Y., Jin Q., Wang X. (2015). Lipozyme 435-catalyzed synthesis of eicosapentaenoyl ethanolamide in a solvent-free system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 122, 233–239.
66. Roberts N. J., Seago A., Carey J. S., Freer R., Preston C., Lye G. (2004). Lipase catalysed resolution of the Lotrafiban intermediate 2,3,4,5-tetrahydro-4-methyl-3-oxo-1*H*-1,4-benzodiazepine-2-acetic acid methyl ester in ionic liquids: comparison to the industrial *t*-butanol process. *Green Chemistry*, 6, 475–482.
67. Poojari Y., Clarson S.J. (2013). Thermal stability of *Candida antarctica* lipase B immobilized on macroporous acrylic resin particles in organic media. *Biocatal Agric Biotechno*, 1 (2), 7–11.
68. Pattabiraman V. R., Bode J. W. (2011). Rethinking amide bond synthesis. *Nature*, 480, 471-479.
69. Bistline R. G., Linfield W. M., Maurer E. W., Smith F. D. (1980). Fatty-acid

- amides and anilides, syntheses and antimicrobial properties. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59, 98-103.
70. Guo Z., Dowdy E. D., Li W.-S., Polniaszek R., Delaney E. (2001). A novel method for the mild and selective amidation of diesters and the amidation of monoesters. *Tetrahedron Letters*, 42(10), 1843-1845.
71. Ishihara K., Kuroki Y., Hanaki N., Ohara S., Yamamoto H. (1996). Antimony-Templated Macrolactamization of Tetraamino Esters. Facile Synthesis of Macrocyclic Spermine Alkaloids, (±)-Buchnerine, (±)-Verbacine, (±)-Verbaskine, and (±)-Verbascenine. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 1569.
72. Han C., P. J. Lee, Lobkovsky E., Porco J. A. (2005). Catalytic Ester-Amide Exchange Using Group (IV) Metal Alkoxide-Activator Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8), 10039-10044.
73. Gustafsson T., Pontén F., Seeberger P. H. (2008). Trimethylaluminium mediated amide bond formation in a continuous flow microreactor as key to the synthesis of rimonabant and efaproxiral. *Chemical Communications*, 45 (9) 1100-1102.
74. Ohshima T., Hayashi Y., Agura K., Fujii Y., Yoshiyama A., Mashima K. (2012). Sodium methoxide: a simple but highly efficient catalyst for the direct amidation of esters. *Chemical Communications*, 48(44), 5434-5436.
75. Zradni F.-Z., Hamelin J., Derdour A. (2002). Synthesis of amides from esters and amines under microwave irradiation. *Synthetic Communications*, 32(22), 3525.
76. Dubois N., Glynn D., McNally T., Rhodes B., Woodward S., Irvine D. J., Dodds C. (2013). On DABAL-Me₃ promoted formation of amides. *Tetrahedron Letters*, 69(46), 9890-9897.
77. Dosmagambetova I., Chapellier Y.. (2015). Pharmaceuticals and Surfactants from Alga-Derived Feedstock: Amidation of Fatty Acids and Their Derivatives with Amino Alcohols. *ChemSusChem*, 8 (16), 2670 – 2680.
78. Päivi M.A., Zhua J., Kumara N., Eränen K., Ahoa A., Lindena J., Salonenb J.,

- Peurlab M., Mazurc A., Matveevc V., Yu D. (2017). Solvent-free “green” amidation of stearic acid for synthesis of biologically active alkylamides over iron supported heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 542, 350–358.
79. Lei X., Lu W., Peng Q., Li H., Chen T., Xu S., Zhang F. (2011). Activated MgAl-layered double hydroxide as solid base catalysts for the conversion of fatty acid methyl esters to monoethanolamides. *Applied Catalysis A: General*. 339(1-2), 87–92.
80. Chintareddy V. R., Ho H.-An., Sadow A. D., Verkade J. G. (2011). Polymer-mounted $N_3=P(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$: a green, efficient and recyclable catalyst for room-temperature transesterifications and amidations of unactivated esters. *Tetrahedron Letters*, 52, 6523–6529.
81. Pat. № CN 106631859 A IPC C07C 23//02 (2006.01)/ C07C 23//02 (2006.01). A kind of organic synthesis intermediate N-acetylaminoethanol / Peng Hongliang; Applicant Chengdu Zhongheng Huatie Technology Co. Filing Date 26.11.2016, Publication Date 10.05.2017.
82. Piazza G.J., Bistline Jr Raymond G., Bilyk A., Fearheller Stephen H., Haas M.J. (1993). A novel technique for the preparation of secondary fatty amides II: the preparation of ricinoleamide from castor oil. *Journal of the American Chemical Society*, 70, 727–729.
83. Schmid R., Sapunov V. N. (1982). Non-formal Kinetics: in Search for Chemical Reaction Pathways. *Weinheim: Verlag Chemie*, 199.
84. Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Yu., Stadnytska N. (2022). Study of the pentyl acetate and ethanolamine catalytic and non-catalytic interaction. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(3), 439-450.
85. Melnyk Yu., Melnyk S., Palyukh Z., Dzinyak B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C2–C4 in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*.. 1/6 (94), 10–16.

86. Melnyk Yu. R., Melnyk S. R., Mahorivska H. Ya. (2021). Transesterifikatsiia tryhlitserydiv roslynykh olii holovnoiu fraktsiieiu etylovoho spyrtu. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Serii: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh*, 1(7), 72–79.
87. Данилюк Р. В., Комарецька А. А, Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. (2021). Закономірності взаємодії естерів алифатичних карбонових кислот і етаноламінів. *Наукові вісті Дніпровського університету [електронний ресурс]*, №21.
88. Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Yu., Reutskyu V. (2018). The reaction of oleic acid with a mixture of ethanalamines. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(1), 13–17.
89. Данилюк Р. В., Мельник С. Р. (2022). Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламинами та етилолеатом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер.: Нові рішення в сучасних технологіях*, 4(14), 65–69.
90. Melnyk S. R., Danyliuk R. V., Melnyk Yu. R. (2023). Ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: kinetic insight. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(1), 167-177.
91. Melnyk S. R., Khibkevych U. I., Melnyk Y. R., Mahorivska H. Ya. (2021). Kinetic research and modeling of benzoic acid esterification process, *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(4), 559–569.
92. Exner O. (1997). How to get wrong results from good experimental data: a survey of incorrect application of regression. *The Journal of Physical Organic Chemistry*, 10, 797-813.
93. Cornish-Bowden A. (2017). Enthalpy–entropy compensation and the isokinetic temperature in enzyme catalysis. *Biosci*, 42(4), 665.
94. Liu L., Guo Q.-X. (2001). Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy–Entropy Compensation. *Chemical Reviews*. 101 (3), 673-695.

95. Martinez-Guerra E., Gude V. (2017). Assessment of Sustainability Indicators for Biodiesel Production. *Applied Sciences*, 7 (9), 869.
96. Trost B.M. (1991). The atom economy – A search for synthetic efficiency. *Science*, 254, 1471–1477.
97. Jiménez-González C.; Overcash M.R. (2014). The evolution of life cycle assessment in pharmaceutical and chemical applications—A perspective. *Green Chemistry*, 16, 3392–3400.
98. Dicks A.P., Hent, A. (2015). Atom economy and reaction mass efficiency. *Green Chemistry Metrics*, 17–44.
99. Sheldon R.A. (2000). Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1233–1246.
100. Andraos J., Sayed M. (2007). On the use of “green” metrics in the undergraduate organic chemistry lecture and lab to assess the mass efficiency of organic reactions. *Journal of Chemical Education.*, 84, 1004.
101. Andraos J. (2005). Unification of reaction metrics for green chemistry: Applications to reaction analysis. *Organic Process Research & Development*, 9, 149–163.
102. Andraos J., Dicks A.P. (2012). Green chemistry teaching in higher education: A review of effective practices. *Chemistry Education Research and Practice*, 13, 69–79.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Данилюк Р. В., Комарецька А. А., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. (2021). Закономірності взаємодії естерів алифатичних карбонових кислот і етаноламінів. *Наукові вісті Давіського університету [електронний ресурс]*, №21. doi.org/10.33216/2222-3428-2021-21-8
2. Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Yu., Stadnytska N. (2022). Study of the pentyl acetate and ethanolamine catalytic and non-catalytic interaction. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57(3), 439-450. ISSN: [13147978 13147471](https://doi.org/10.13147978.13147471)
3. Данилюк Р. В., Мельник С. Р. (2022). Вплив каталізаторів на реакції між три- і діетаноламінами та етилолеатом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер.: Нові рішення в сучасних технологіях*, 4(14), 65-69. doi.org/10.20998/2413-4295.2022.04.10
4. Melnyk S. R., Danyliuk R. V., Melnyk Yu. R. (2023). Ethanolamine and pentyl acetate interaction catalyzed by cation exchange resin: kinetic insight. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(1), 167-177. doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.267433
5. Патент України на корисну модель № 151762, МПК С07 С 231/02, С07 С 233/18, В01 J31/08, В01 J31/10, В01 J23/02. Спосіб одержання N-(2-гідроксіетил)ацетаміду/ С. Р. Мельник, Р. В. Данилюк, Ю. Р. Мельник; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202201618 ; заявл. 18.05.2022 ; опубл. 07.09.2022, Бюл. № 36, 2022.
6. Данилюк Р., Мельник С., Мельник Ю., Реутський В.. Взаємодія олеїнової кислоти та її естерів з етаноламінами в присутності Н-катіоніту // Тези доповіді на XI міжнародній науково-технічній

конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, 16–20 травня 2022 р.

7. Данилюк Р. В., Мельник С. Р., Мельник Ю. Р. Технологічні аспекти взаємодії вищих жирних кислот та їхніх естерів з етаноламінами // Тези доповіді на третій міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», 27-28 лютого 2020 р., м. Сєверодонецьк. – С. 145-148;
8. Danyliuk R., Komaretska A., Melnyk S., Melnyk Yu. The interaction regularities of acetic and oleic acids esters and triethanolamine // Тези доповіді на третій міжнародній науково-практичній конференції “Chemical Technology and Engineering” (June 21-24, 2021, Lviv, Ukraine)

ДОДАТОК Б



(11) **151762**

(19) **UA**

(51) МПК

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/18 (2006.01)

B01J 31/08 (2006.01)

B01J 31/10 (2006.01)

B01J 23/02 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2022 01618**

(22) Дата подання заявки: **18.05.2022**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **08.09.2022**

(46) Дата публікації відомостей про державну реєстрацію та номер Бюлетеня: **07.09.2022, Бюл. № 36**

(72) Винахідники:

Мельник Степан Романович, UA,

Данилюк Роман

Володимирович, UA,

Мельник Юрій Романович, UA

(73) Володілець:

НАЦІОНАЛЬНИЙ

УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА

ПОЛІТЕХНІКА",

вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ N-(2-ГІДРОКСИЕТИЛ)АЦЕТАМІДУ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання N-(2-гідроксietiл)ацетаміду, що включає взаємодію етаноламіну та естеру, який відрізняється тим, що як естер використовують n-амілацетат, а процес здійснюють у присутності каталізатора аніонообмінної смоли, катіонообмінної смоли, n-толуенсульфонові кислоти або гідроксиду калію впродовж 2-3 год. за температури 120 °C, яка нижча за температуру кипіння реагентів.