

Otázky zdanlivej aktivačnej energie hydrogenácie rastlinných olejov

VÁCLAV KOMAN — JÁN MAJERČÁK — JÁN ŠAJBIDOR

Súhrn. V procese parciálnej katalytickej hydrogenácie vybraných rastlinných olejov bol testovaný Ni-katalyzátor. Na základe experimentálne zistených zmien v kvantitatívnom zastúpení mastných kyselín, v zastúpení geometrických izomérov MK a zmien rýchlostných konštánt vybraných stupňov hydrogenačnej schémy v závislosti od reakčnej teploty sa za predpokladu platnosti reakčnej kinetiky prvého poriadku z Arrheniovej rovnice vypočítali hodnoty zdanlivej aktivačnej energie: — pre slnečnicový olej pri hydrogenácii diénov na monoény 61,44 kJ/mol, pre reakciu vzniku mono-*trans*-izomérov 49,38 kJ/mol a pre reakciu vzniku mono-*cis*-izomérov 92,5 kJ/mol; — pre zmesný quasi sojový olej (7 dielov lanového + 3 diely slnečnicového oleja) pre hydrogenáciu triénov na diény 74,7 kJ/mol a diénov na monoény 47,1 kJ/mol.

Porovnaním absolútnych hodnôt predexponenciálneho faktora A_f z Arrheniovej rovnice a zdanlivej aktivačnej energie E sme zistili lineárnu závislosť. Okrem základných fyzikálnochemických konštánt sa sledovala hydrogenačná a izomerizačná rýchlosť a selektivita procesu.

Teoretická časť

Parciálna katalytická hydrogenácia (PKH) je jednou z najdôležitejších technologických úprav konzistencie tukov a zvyšovania oxidačnej stability kvapalných olejov. Nové možnosti využívania PKH vzrástli v spojitosti s následnou frakcionáciou tukov a olejov. PKH výrazne zasahuje aj do štruktúry triacylglycerolovej molekuly (TAG).

Okrem primárneho typu reakcie saturácie polynenasýtených mastných kyselín nastáva i sekundárny typ reakcie — vznik polohových a priestorových

Doc. Ing. Václav Koman, DrSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Ing. Ján Šajbidor, CSc., Katedra biochemickej technológie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Ing. Ján Majerčák, Palma, o. p., Febr. víťazstva 76, 836 04 Bratislava.

izomérov mastných kyselín a terciárny typ reakcie — interesterifikácia a intra-esterifikácia, — vzájomná výmena acylov.

Na proces PKH výrazne vplyvajú podmienky reakcie — typ, koncentrácia a aktivita katalyzátora, teplota a zloženie hydrogenovaného oleja, tlak vodíka, intenzita miešania a konštrukčné parametre reaktora.

Najpoužívanším hydrogenačným katalyzátorom je niklový katalyzátor [1—5]. Napriek dostupnosti, vysokej odolnosti proti katalytickým inhibítorm a aktivite, ľahkej separovateľnosti z reakčnej zmesi jeho nevýhodou je nízka selektivita a vysoká izomerizácia [6].

Heterogénna katalytická reakcia prebieha na styku fáz. Jej priebeh okrem vlastnej chemickej reakcie závisí od viacerých faktorov — difúzie, adsorpcie a desorpcie reaktantov, veľkosti a kvality katalytického povrchu a iných, ktoré komplikujú jej sledovanie a sťažujú jej fyzikálny opis.

Kinetika hydrogenácie nenasytených mastných kyselín za prítomnosti Ni-katalyzátora sa študovala najmä v súvislosti so stabilizáciou sójového oleja [7—9]. Pre hydrogenáciu rastlinných olejov bola navrhnutá táto reakčná schéma:



Ak predpokladáme, že jednotlivé kroky postupnej saturácie MK sú reakciami I. poriadku, rýchlosť ktorých závisí iba od koncentrácie MK pri konštantnej teplote, potom k_3 pri saturácii triénov (T) možno opísať z integrovanej kinetickej rovnice:

$$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{T_0}{C_T}. \quad (2)$$

Pri predpoklade vysokej selektivity procesu ($k_3 \gg k_2$) možno pre koncentráciu diénov (D) odvodiť vzťah:

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0 + (T_0 - C_T)}{C_D}, \quad (3)$$

kde k_1, k_2, k_3 sú rýchlostné konštanty, D_0, T_0 — koncentrácie diénov a triénov v čase $t = 0$, C_D, C_T — koncentrácie diénov a triénov v čase t .

Aktivačnú energiu možno určiť zo známej závislosti $\log k = f(1/T)$. Takto určená hodnota sa uvádza ako zdánlivá aktivačná energia, ktorá sa so skutočnou aktivačnou energiou zhoduje iba v prípade jednoduchých reakčných mechanizmov. Pri zložitejších reakciách je zdánlivá aktivačná energia funkciou aktivačných energií jednotlivých čiastkových elementárnych procesov zložitej reakcie.

Snyder [9] udáva pre hydrogenačnú reakciu triénu na dién v prietokovom reaktore s 0,3 % Ni-katalyzátora hodnotu aktivačnej energie 21,8 kJ/mol a diénu na monoén 27,6 kJ/mol.

Chen a spol. [10] určili jednotlivé aktivačné energie saturačnej schémy v rozpätí 29—50 kJ/mol. Bern [11] hydrogenoval repkový olej za prítomnosti 0,05 % Ni-katalyzátora. Pre hydrogenáciu triénu na dién vypočítal aktivačnú energiu 60,7 kJ/mol, diénu na monoén 64,9 kJ/mol, monoénu na saturát 74,5 kJ/mol.

Predkladaný článok voľne nadväzuje na výsledky prác Komana a spol. [12]. Autori si v ňom všimajú proces PKH z hľadiska interakcie hydrogenačného Ni-katalyzátora a najčastejších priemyselných katalytických inhibítorov.

Experimentálna časť

Na hydrogenáciu sa použil rafinovaný a bielený slnečnicový olej získaný z o. p. Palma a zmesný olej (získaný zmiešaním 7 dielov medicínálneho ľanového a 3 dielov slnečnicového oleja). Ni-katalyzátor vyrobili STZ, Ústí n/Labem.

Hydrogenácie sa robili v štandardnom autokláve (ON 58 0102) za prítomnosti 0,2 g aktívneho Ni na 100 ml oleja, v rozmedzí teplôt 100—200 °C počas 60 min, s konštantným prietokom vodíka 30 l/min, otáčky miešadla 1200 ot./min.

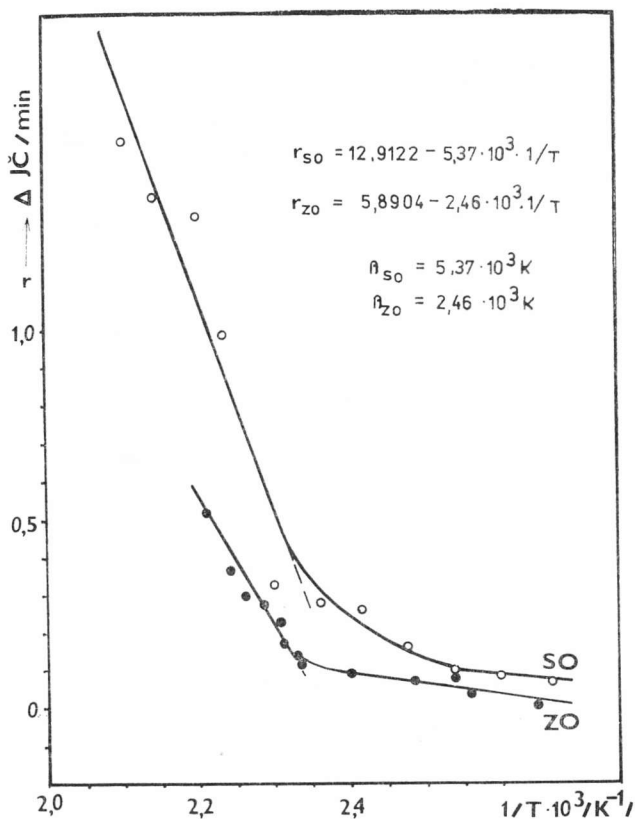
Jódové čísla sa stanovilo Woburnovou metódou (ON 58 0101), obsah Ni v katalyzátore sa stanovilo komplexometricky podľa ON 58 0102, a topenia sa určil metódou posunu tukového stĺpca v kapiláre (ON 58 0101).

Na stanovenie obsahu trans-izomérov MK sa použil postup podľa štandardnej metódy (A.O.C.S. Tentative Method Cd 14—61) registračným spektrofotometrom Specord 71 IR. Rozpúšťadlo CS₂, hrúbka kvety 0,028 cm, oblasť merania absorpcie 1050—900 cm⁻¹. Kvantitatívne sa vyhodnocovalo absorpčné maximum pri 975 cm⁻¹.

Podmienky chromatografického stanovenia metylesterov MK. Prístroj Research Gas Chromatograph Hewlett—Packard, typ 7620 A s FID-detektorom, teplota nástrekového priestoru 250 °C, teplota kolónového priestoru 190 °C, účinná dĺžka kolóny 200 cm, vnútorný priemer kolóny 0,2 cm, nosič Celite AW DMCS (zrinitosť 0,15—0,20 mm), zakotvená fáza 20 % DEGS + 1,5 % H₃PO₄, nástrekové objemy 1,5 µl metylesterov v cyklohexáne, nosný plyn dusík s prietokom 46,7 ml/min.

Výsledky a diskusia

Závislosť rýchlosti hydrogenácie, vyjadrenej ako zmena jódového čísla za minútu, od recipročnej hodnoty absolútnej teploty ($1/T$) znázorňuje obrázok 1. Pre obidva druhy olejov má táto závislosť charakteristický tvar, pripomínajúci krivku otravy katalyzátora. Prvá časť krivky je relatívne najstrmšia a lineárna, po nej nasleduje pomalý pokles rýchlosti hydrogenácie. V oblasti linearity (150—200 °C) priamok ich smernica — teplotný koeficient rýchlosti hydrogenácie β , je teoreticky zhodná s teplotou T' , pri ktorej rozdiel rýchlosti hydrogenácie γ pri tejto teplote a rýchlosti v limitnom prípade je γ_{∞} . Pri zachovaných konštantných parametroch PKH je hodnota teplotného koeficientu mierou kvality oleja z hľadiska rýchlosti hydrogenácie. Rozdielnú rýchlosť, vyjadrenú rozdielnou hodnotou β , vidieť na obrázku 1.



Obr. 1. Závislosť rýchlosti hydrogenácie r od teploty ($1/T$) slnečnicového (SO) a zmesného (ZO) oleja.

Fig. 1. Dependence of hydrogenation rate, r , on the temperature, $1/T$, of sunflower oil (SO) and mixture oil (ZO).

Na základe hodnôt polovičného rozkladu τ pre kyselinu linolovú v prípade hydrogenácie slnečnicového oleja sme zistili, že reakcia saturácie kyseliny lino-
lovej na kyselinu olejovú sa javí ako reakcia I. poriadku iba pri vyšších teplo-
tách, blížiacich sa k 180 °C, pri 174 °C je hodnota polovičného rozkladu $\tau =$
 $= 0,633$ h, pri 180 °C $\tau = 0,416$ h. Pri teplotách blížiacich sa k 180 °C, súčin
polovičného rozkladu τ a rýchlostnej konštanty k_2 sa blíži k hodnote $\ln 2$.

Základné charakteristiky modelových olejov zhrňa tabuľka 1. Tabuľky 2 a 3
uvádzajú zmeny v kvantitatívnom zastúpení MK po hydrogenácii olejov. Úda-
je z nich sa použili pri výpočte rýchlostných konštánt podľa vzťahov (2) a (3).
Hydrogenačná reakcia prebiehala za konštantnej, termostatom udržiavanej

Tabuľka 1. Základné charakteristiky modelových olejov
Table 1. Basic characteristics of pattern oils

Zloženie mastných kyselín ¹	Slnečnicový olej ² [%]	Zmesný olej ³ [%]
C ¹⁶ : 0	7,0	7,2
C ¹⁸ : 0	4,8	4,1
C ¹⁸ : 1	20,8	18,4
C ¹⁸ : 2	66,0	29,1
C ¹⁸ : 3	1,4	41,2
<i>Trans</i> -izoméry ⁴	3,1	2,4
Jódové číslo ⁵	142,1	181,9
Index lomu n_D^{60} ⁶	1,4685	1,4732

¹Composition of fatty acids; ²Sunflower oil; ³Mixture oil; ⁴*trans*-Isomers; ⁵Iodine number; ⁶Index
of refraction.

Tabuľka 2. Zmeny v kvantitatívnom zastúpení MK ako funkcia teploty hydrogenácie slnečni-
cového oleja

Table 2. Changes in quantitative representation of fatty acids as a function of temperature of
sunflower oil hydrogenation

Vzorok	Teplota ¹ [°C]	C ¹⁶ : 0 [%]	C ¹⁸ : 0 [%]	C ¹⁸ : 1 [%]	C ¹⁸ : 2 [%]	C ¹⁸ : 3 [%]	<i>trans</i> [%]
0	—	7,07	4,75	20,79	65,96	1,43	3,1
I	102	7,66	5,77	21,29	65,68	—	0,34
II	112	8,23	5,91	20,99	64,67	—	1,40
III	121	7,96	6,17	21,68	64,19	—	4,12
IV	131	0,91	6,75	22,31	61,93	—	15,55
V	141	8,63	6,77	26,64	57,96	—	16,45
VI	151	7,99	6,50	28,73	56,78	—	18,06
VII	162	7,22	6,50	34,23	52,05	—	25,13
VIII	174	7,13	11,25	36,00	49,84	—	47,35
IX	180	7,21	12,83	69,24	10,72	—	50,03

¹Temperature.

Tabuľka 3. Zmeny v kvantitatívnom zastúpení MK ako funkcia teploty hydrogenácie zmesného oleja

Table 3. Changes in quantitative representation of fatty acids as a function of the temperature of mixture oil hydrogenation

Vzorok	Teplota ¹ [°C]	C16 : 0 [%]	C18 : 0 [%]	C18 : 1 [%]	C18 : 2 [%]	C18 : 3 [%]	trans [%]
0	—	7,21	4,11	18,44	29,09	41,15	2,40
1	105	6,88	4,32	18,99	29,13	40,68	2,90
2	114	7,25	4,94	18,94	28,13	40,74	2,98
3	121	8,01	5,16	18,92	28,22	39,69	3,18
4	130	7,64	4,89	19,10	29,05	39,32	3,44
5	140	7,83	4,97	19,67	28,54	38,99	4,10
6	155	7,85	5,23	20,00	28,81	38,11	6,46
7	156	7,55	5,41	20,40	29,31	37,33	7,10
8	160	7,95	5,46	21,05	29,29	36,33	8,78
9	164	6,81	6,16	23,11	33,18	31,74	10,28
10	165	7,31	5,33	24,05	32,12	31,19	21,64
11	169	7,18	5,51	23,75	33,09	30,51	22,99
12	173	7,51	6,20	25,17	32,63	28,49	23,70
13	179	8,57	6,04	25,45	38,86	21,08	29,39

¹Temperature.

Tabuľka 4. Zmeny hodnôt rýchlostných konštánt k_2 , k_{trans} , k_{cis} a hydrogenačná rýchlosť ako funkcia teploty hydrogenácie slnečnicového oleja

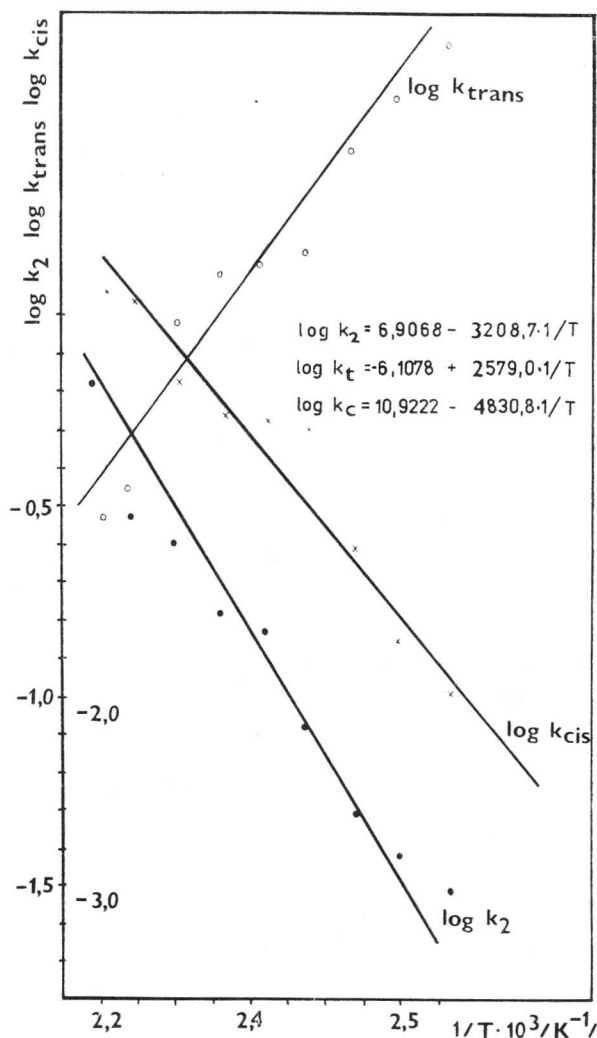
Table 4. Changes in the values of k_2 , k_{trans} , k_{cis} rate constants and hydrogenation rate as a function of the temperature of sunflower oil hydrogenation

Vzorok	Teplota ¹ [°C]	k_2 [h ⁻¹]	k_{trans} [h ⁻¹]	k_{cis} [h ⁻¹]	Hydrogenač- ná rýchlosť [Δ JČ/min] ²
I	102	0,032	5,289	0,005	0,060
II	112	0,038	3,874	0,021	0,095
III	121	0,049	2,795	0,063	0,108
IV	131	0,085	1,466	0,262	0,163
V	141	0,151	1,410	0,280	0,198
VI	151	0,1713	1,317	0,312	0,283
VII	162	0,2583	0,986	0,467	0,326
VIII	174	0,3020	0,353	1,212	1,056
IX	180	1,838	0,298	1,356	1,383

¹Temperature; ²Hydrogenation rate [Δ iodine number/min].

teploty pri nezmenených hodnotách ostatných parametrov. Ich vplyv je zahrnutý do hodnôt rýchlostných konštánt (tab. 4, 5). Pri výpočte sme zaviedli určité zjednodušujúce predpoklady: Konštantná koncentrácia vodíka v celom priebehu reakcie, reakcia prebieha bez limitujúceho vplyvu difúzie reaktantov, reakčnú kinetiku možno opísať reakciou I. poriadku. Arrheniova rovnica v logaritmicknej forme vyjadruje vzťah medzi $\log k$ a $1/T$ (obr. 2, 3). Zo smernice

tejto závislosti možno určiť hodnotu zdanlivej aktivačnej energie. Extrapoláciou pre $1/T = 0$ možno získať hodnoty predexponenciálneho faktora (frekvenčného) A_f . Matematické vyjadrenie, vypočítané metódou najmenších štvorcov, uvádzajú obrázky 2 a 3. Pri hydrogenácii slnečnicového oleja je zdanlivá aktivačná energia (E) reakcie $D \rightarrow M$ 1,3-krát väčšia ako E tejto reakcie hydrogenácie zmesného oleja. Zdanlivá aktivačná energia reakcie $D \rightarrow M_{cis}$ je zhruba 1,9-krát väčšia ako reakcie $D \rightarrow K_{trans}$. Pri hydrogenácii zmes-



Obr. 2. Zmena $\log k_2$, $\log k_{trans}$ and $\log k_{cis}$ ako funkcia $1/T$ pri hydrogenácii slnečnicového oleja.

Fig. 2. Change of $\log k_2$, $\log k_{trans}$ and $\log k_{cis}$ as a function of $1/T$ in sunflower oil hydrogenation.

ného oleja je zdanlivá aktivačná energia reakcie $T \rightarrow D$ zhruba 1,6-krát väčšia ako zdanlivá aktivačná energia reakcie $D \rightarrow M$ (tab. 6).

Tabuľka 5. Zmeny hodnôt rýchlostných konštánt k_2 , k_3 a hydrogenačná rýchlosť ako funkcia teploty hydrogenácie zmesného oleja

Table 5. Changes in the values of k_2 , k_3 rate constants and hydrogenation rate as a function of the temperature of mixture oil hydrogenation

Teplota ¹ [°C]		k_2 [h ⁻¹]	k_3 [h ⁻¹]	Hydrogenačná rýchlosť [Δ JČ/min] ²
1	105	0,0147	0,012	0,009
2	114	0,0476	0,010	0,043
3	121	0,0793	0,036	0,086
4	130	0,0624	0,046	0,080
5	140	0,0907	0,054	0,101
6	155	0,1091	0,077	0,124
7	156	0,1158	0,097	0,138
8	160	0,1492	0,125	0,178
9	164	0,1487	0,260	0,235
10	165	0,1829	0,278	0,280
11	169	0,1954	0,300	0,294
12	173	0,2351	0,368	0,372
13	179	0,2465	0,669	0,518

¹Temperature; ²Hydrogenation rate [Δ iodine number/min].

Tabuľka 6. Hodnoty zdanlivých aktivačných energií pri hydrogenácii slnečnicového a zmesného oleja

Table 6. Values of apparent activation energies in sunflower and mixture oils hydrogenation

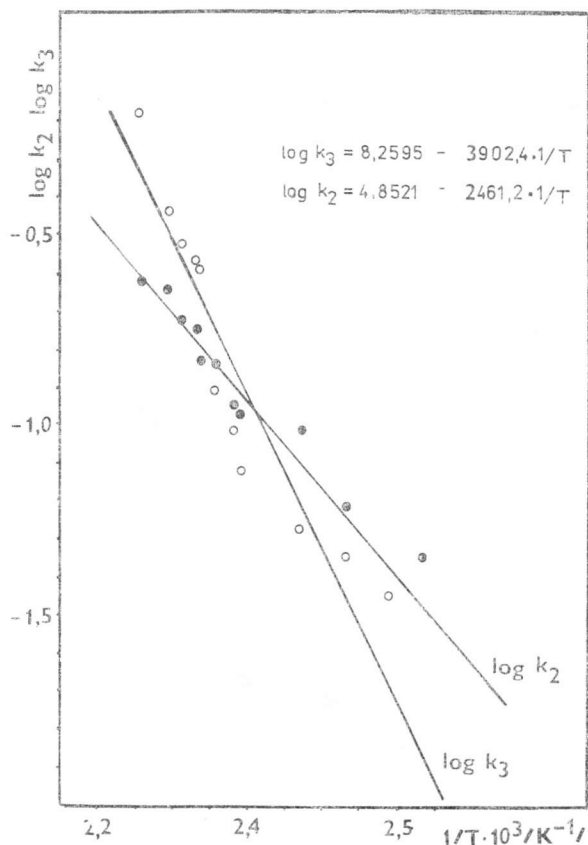
Olej ¹	Zdanlivá aktivačná energia ⁴ [kJ/mol]	log A_f
slnečnicový ²		
$D \rightarrow M$	61,44 \pm 0,64	6,9068
$D \rightarrow M_{trans}$	49,38 \pm 0,59	6,1078
$D \rightarrow M_{cis}$	92,50 \pm 1,20	10,9222
zmesný ³		
$T \rightarrow D$	74,7 \pm 1,6	8,2595
$D \rightarrow M$	47,1 \pm 1,7	4,8521

¹Oil; ²Sunflower oil; ³Mixture oil; ⁴Apparent activation energy.

Obrázok 4 znázorňuje zmeny frekvenčného faktora A_f v závislosti od zdanlivej aktivačnej energie. Metódou najmenších štvorcov sa získala empirická rovnica:

$$/\log A_f/ = 0,121E - 0,4596.$$

Aktivačná energia priamo súvisí s adsorpčným potenciálom aktívnych centier. Frekvenčný faktor A_f je úmerný počtu aktívnych centier na jednotku povrchu katalyzátora. Tieto centrá majú rôzne veľký obsah energie. Zo štatistických a termodynamických dôvodov (Boltzmannov zákon rozdelenia energie)



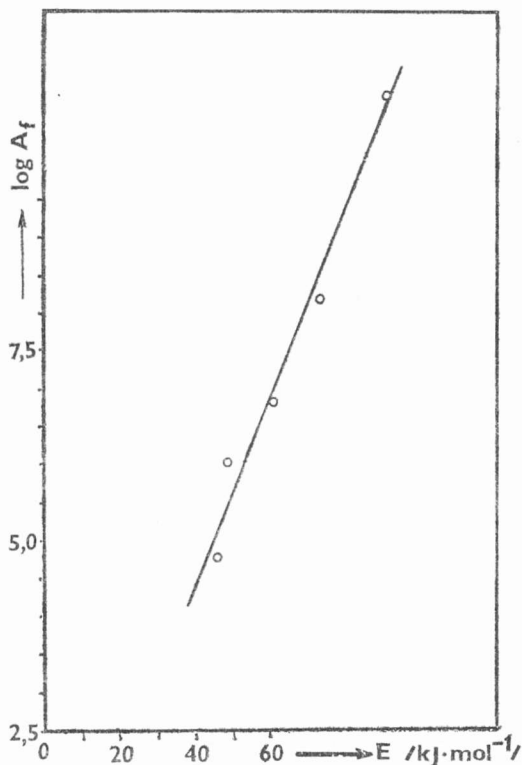
Obr. 3. Zmena $\log k_3$, $\log k_2$ ako funkcia $1/T$ pri hydrogenácii zmesného oleja.

Fig. 3. Change of $\log k_3$, $\log k_2$ as a function of $1/T$ in mixture oil hydrogenation.

vyplýva, že musia byť tým početnejšie, čím menšiu majú energiu. Zväčšenie počtu aktívnych centier musí viesť k poklesu ich efektívnosti, so znižovaním energie aktívnych centier vzrastá hodnota E — veľká hodnota aktivačnej energie s veľkou hodnotou frekvenčného faktora. Krajné chyby ΔE sa počítali na základe krajných chýb jednotlivých veličín — času, teploty a chromatografických analýz.

Určenie zdanlivej aktivačnej energie môže mať veľký význam pri optimalizácii procesu PKH z hľadiska racionálnej ľudskej výživy a zároveň podáva základné informácie o priebehu reakcie a zložení reakčnej zmesi iba na základe

sledovania časového a teplotného priebehu reakcie. Takto možno z vopred určenej zdanlivej aktivačnej energie určiť jednotlivé rýchlostné konštanty, selektivitu ako pomer daných rýchlostných konštánt, obsah *trans*-izomérov MK, zloženie MK, čím sa získa z praktického hľadiska významný a ťažko sledovateľný prehľad o dejoch, ktoré prebiehajú v prevádzkovom reaktore.



Obr. 4. Závislosť predexponenciálneho faktora A_f od zdanlivej aktivačnej energie E ($\log A_f = 0,121E - 0,4596$).

Fig. 4. Dependence of pre-exponential factor, A_f , upon the apparent activation energy, E ($\log A_f = 0,121E - 0,4596$).

Literatúra

1. SWERN, D.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York—London—Sydney, Interscience Publishers—Division of J. Wiley and Sons 1969, s. 793.
2. MOUNTS, T. L. — DUTTON, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 40, 1967, s. 67.
3. KAČURINA, L. N. — PODJAČEVA, E. A. — GOLDOVA, L. S.: Masložir. Prom., 1975, s. 1018.
4. KAGANOWICZ, I.: Tłuszcze Jadalne, 18, 1974, s. 290.

5. COENEN, J. W. E.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 382.
6. COWAN, J. C.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 50, 1973, s. 132.
7. FRANKEL, E. N.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 47, 1970, s. 463.
8. KORITALA, S. — BUTTERFIELD, R. O. — DUTTON, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 47, 1970, s. 266.
9. SNYDER, J. M. — DUTTON, H. J. — SCHOLFIELD, C. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1977, s. 383.
10. CHEN, A. H. — McINTIRE, D. D. — ALLEN, R. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 58, 1981, s. 816.
11. BERN, L. — HELL, M. — SCHÖÖN, N. H.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 52, 1975, s. 391.
12. KOMAN, V. — PROKAJ, J. — SCHMIDT, Š.: Bull. potrav. Výskumu, 22, 1983, č. 4, s. 239.

Вопросы кажущейся энергии активации гидрогенизации растительных масел

Резюме

В процессе каталитической парциальной гидрогенизации избранных растительных масел в качестве катализатора испытывался промышленный никелевый катализатор. На основе экспериментально выявленных изменений в количественной доле жирных кислот, в доле геометрических изомеров ЖК и изменений констант скорости избранных степеней схемы гидрогенизации в зависимости от температуры реакции из уравнения Аррениуса, предполагая, что действительна кинетика реакции первого порядка, были вычислены значения кажущейся энергии активации:

— для подсолнечного масла при гидрогенизации диенов в моноены 61,44 кДж/моль, для реакции возникновения моно-*trans*-изомеров 49,39 кДж/моль и для реакции возникновения моно-*cis*-изомеров 92,5 кДж/моль;

— для смешанного квази соевого масла (7 частей льняного + 3 части подсолнечного масла) для гидрогенизации триенов в диены 74,7 кДж/моль и диенов в моноены 47,1 кДж/моль.

Сравнивая абсолютные значения предэкспоненциального фактора A_f из уравнения Аррениуса и кажущейся энергии активации E , мы выявили, что зависимость носит линейный характер.

Кроме основных физико-химических констант изучалась скорость гидрогенизации и изомеризации, селективность процесса.

Questions on apparent activation energy in the hydrogenation of vegetable oils

Summary

Commercial Ni catalyst was tested in the course of partial catalytic hydrogenation of selected vegetable oils. On the basis of experimentally determined changes in the quantitative representation of fatty acids, in the representation of geometrical isomers of fatty acids, as well as on the basis of rate constants of selected hydrogenation degrees that are a function of the reaction temperature, provided that there holds reaction kinetics of the first order, the following values of the apparent activation energy have been calculated using the Arrhenius equation:

- sunflower oil, for the hydrogenation of dienes into monoenes 61.44 kJ/mol; for the chemical reaction at which mono-trans-isomers are formed 49.38 kJ/mol; and for the reaction at which mono-cis-isomers are formed 92.5 kJ/mol;
- mixture quasi-soybean oil (7 portions of linseed oil + 3 portions of sunflower oil), for the hydrogenation of trienes into dienes 74.7 kJ/mol and dienes into monoenes 47.1 kJ/mol.

Comparing the absolute values of the pre-exponential factor, A_f that were calculated from the Arrhenius equation, with the values of the activation energy, E , we have found that they are in linear dependence.