

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»,

В.Ю. ПАПЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ГЛІЦЕРИНУ ЗА РЕАКЦІЄЮ АМІДУВАННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

Досліджено реакцію амідування соняшникової олії діетаноламіном. Визначено залежності змін концентрацій компонентів реакційних мас від часу реакції. Знайдено температуру і тривалість при яких досягнуто максимальну концентрацію утвореного гліцерину

Исследована реакция амидирования подсолнечного масла диэтаноломином. Определены зависимости изменения концентраций компонентов реакционных масс от времени реакции. Найдено температуру и продолжительность реакции при которых достигнута максимальная концентрация образованного глицерина

The reaction of amidation of sunflower oil in diethanolamine has been investigated. Constructed according to changes in the concentrations of components of the reaction mass from the reaction time. Found the temperature and duration at which reached a maximum concentration of glycerol formed

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими науково-практичними завданнями. Гліцерин (Гл) на світовому ринку є дефіцитом та ціни на нього постійно зростають, незважаючи на те, що у ряді галузей промисловості замість Гл використовують більш дешевші замінники. Це пов'язано з тим, що розвиваються нові галузі застосування Гл: виробництво штучних волокон, синтетичного каучуку, алкідних смол, целюлозної плівки. Гл з його унікальними фізичними та хімічними властивостями (гігроскопічність, висока в'язкість, низка температура замерзання розчинів, утворення нітрогліцерину та ін.) широко застосовується у різних сферах промисловості. Найбільша кількість Гл використовується для виробництва вибухових речовин, пластичних мас, медичних препаратів, тютюнових виробів, миючих та косметичних засобів [1]. Застосовують Гл і для отримання харчових поверхнево-активних речовин (ПАР), як добавки, що сприяють підвищенню якості готової продукції. Найбільш розповсюдженні ПАР – моно- (МАГ) та діацилгліцерини (ДАГ), ефіри полігліцерину, оксиетильовані МАГ та жирні кислоти, ефіри пропіленгліколю. Як відомо [1] в промисловості МАГ отримують шляхом етерифікації жирних кислот Гл або гліцеролізом жирів та олій. Крім того, Гл використовують у виробництві миючих та косметичних засобів. Велика кількість сортів туалетного мила містить Гл, який посилює його миючу

здатність, надає білизну шкірі та пом'якшує її. Гліцеринове мило сприяє видаленню забарвлених від сонця речовин шкіри. До складу прозорих сортів мила входить 8 % – 15 % мас. Гл. Він також входить до рецептур шампунів, наприклад шампунь «Лавандовий» містить гліцериново-спиртовий купаж з конвалії, черемухи, калини, елеутерококу, а також витяжку з лаванди [1]. Його застосовується у виробництві кремів для шкіри, засобів для укріплення волос, гелів для фіксації зачіски та ін. [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми. У попередніх роботах [2 – 5] розглянуто реакцію амідування соняшникової олії (СО) діетаноламіном (ДЕА), де зосереджено увагу на отриманні азото-, кисеньовмісних продуктів таких, як ДАГ, МАГ та діетаноламід жирних кислот (ДЖК). Однак, під час цієї реакції отримується і деяка кількість побічного продукту – Гл. А це створює умови для одержання цілого ряду композицій різного призначення. Отже вивчення умов, які б дозволяли отримувати ДАГ, МАГ, ДЖК та Гл з поновлюваних сировинних джерел представляє не тільки науковий, але і практичний інтерес. Тому мета роботи полягає у дослідженні кінетики утворення Гл за реакцією амідування триацилгліцеринів (ТАГ) СО ДЕА.

Викладання основного матеріалу дослідження. В дослідженні використано рафіновану соняшкову олію за ДСТУ 4492:2006 і ДЕА фірми Akzonobel (99 % основної речовини, густина $d_4^{20} = 1,0966$). Одержання реакційних мас здійснено, як в [6]. Реакційні маси одержано при мольному відношенні реагентів 1:1, 1:2, 1:3 в інтервалі температур 433 К – 473 К. Кінетичні дослідження проведено згідно методики [6]. На основі експериментальних даних було отримано залежності змін концентрацій Гл реакційних мас від часу реакції (рис. 1).

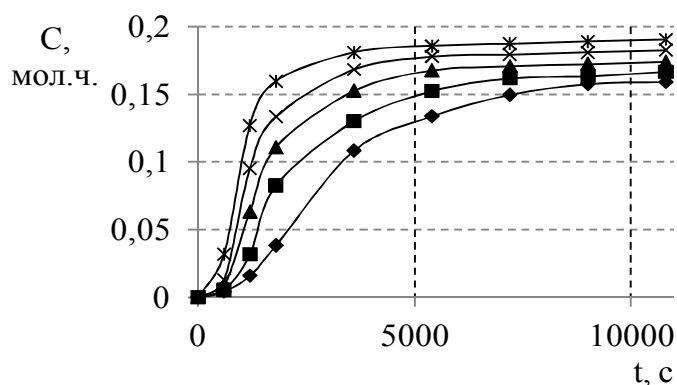


Рис. 1. Залежності змін концентрації Гл отриманого при взаємодії ТАГ СО з ДЕА при МВ 1:3 в інтервалі температур 433 – 473 К від часу реакції, де: ◆ – 433 К, ■ – 443 К, ▲ – 453 К, x – 463 К, * – 473 К

Як видно з рис. 1 максимальну концентрацію Гл 0,19 мол.ч. при МВ реагентів 1:3 досягнуто за 10800 с. Визначення умов утворення максимуму концентрації Гл проведено за оцінкою величини ступеня утворення (СУ) Гл, який, в свою чергу, розраховано як відношення поточної концентрації до максимуму концентрації Гл за рівняннями хімізму амідування ТАГ ДЕА [7]. На рис. 2, 3 представлено залежності СУ Гл ($SU_{Гл}$) при взаємодії ТАГ СО з ДЕА в інтервалі температур 433 – 473 К від часу реакції.

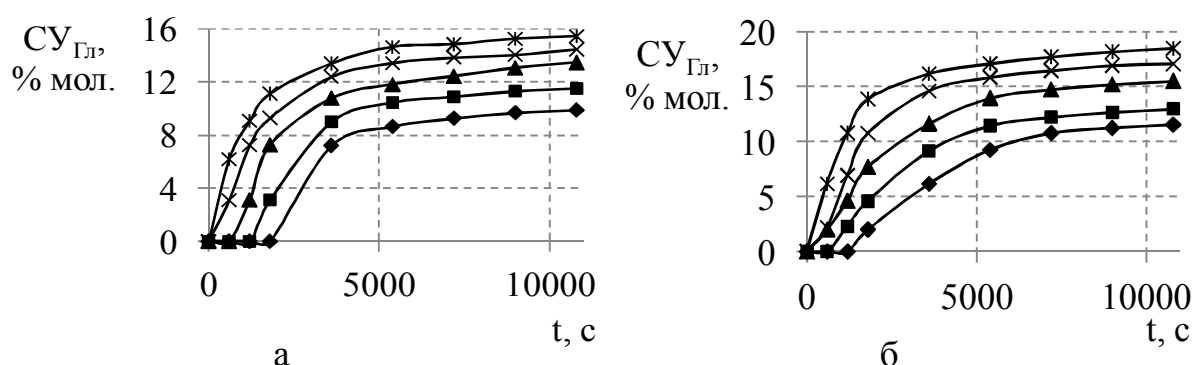


Рис. 2. Залежності СУ Гл ($SU_{Гл}$) від часу реакції при взаємодії ТАГ СО з ДЕА в інтервалі температур 433 – 473 К при МВ реагентів 1:1 – а і 1:2 – б, де:
 ◆ – 433 К, ■ – 443 К, ▲ – 453 К, х – 463 К, * – 473 К

Експериментально встановлено (рис. 2, 3), що ступінь утворення Гл постійно зростає із збільшенням МВ реагентів, часу реакції і підвищенням температури. Крім того, при МВ реагентів 1:1 та 1:2 спостерігаються S-подібні залежності СУ Гл від часу при всіх температурах.

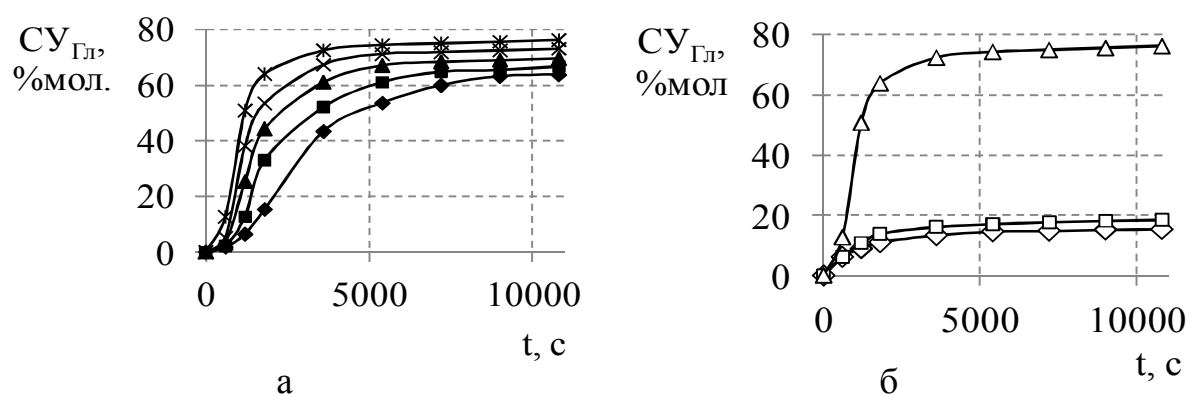


Рис. 3. Залежності СУ Гл ($SU_{Гл}$) від часу реакції при взаємодії ТАГ СО з ДЕА в інтервалі температур 433 – 473 К при МВ реагентів 1:3 – а (температура 473 К) та МВ 1:1, 1:2, 1:3 – б, де: ◆ – 433 К, ■ – 443 К, ▲ – 453 К, х – 463 К, * – 473 К,
 ◇ – 1:1, □ – 1:2, △ – 1:3

Такий характер кінетичних залежностей з індукційним періодом вказує на те, що при взаємодії ацилгліцеринів з ДЕА утворюється не тільки амід жирних кислот – ДЖК, але й ефіроамін (ЕА). Максимальне значення СУ Гл досягнуто при МВ реагентів 1:3, температурі 473 К за 10800 с і складає 77 % мол. (рис. 3), що узгоджується із значенням СУ Гл за відомими літературними даними [8] і з результатами дослідження амідуювання ТАГ соняшникової олії МЕА [9].

Висновки:

Встановлено, що при амідуюванні ТАГ СО ДЕА в досліджених умовах протікає ряд реакцій, які зумовлюють утворення Гл. Дослідженнями зміни концентрацій Гл з часом реакції знайдена температура і тривалість, при яких досягнуто максимальну концентрацію утвореного впродовж реакції Гл.

Список літератури: 1. *Лещенко Н.Ф.* Технология производства глицерина из жиров и масел и его применение / *Н.Ф. Лещенко* – М.: Пищепромиздат, – 1998. – 192 с. 2. *Мельник А.П.* Розрахунок термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з етаноламінами / *А.П. Мельник, Т.В. Матвєєва, В.Ю. Папченко* // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2006. – № 12. – С. 63 – 66. 3. *Мельник А.П.* Дослідження амідуювання триацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном / *А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, Т.В. Матвєєва* // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» – 2007. – № 27. – С. 92 – 95. 4. *Мельник А.П.* Дослідження одержання азото-, кисеньвмісних похідних жирних кислот амідуюванням соняшникової олії діетаноламіном / *А.П. Мельник, В.Ю. Папченко* // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» – 2010. – № 4. – С. 3 – 6. 5. *Мельник А.П.* Дослідження амідуювання діетаноламіном трипальмітину / *А.П. Мельник, В.Ю. Папченко* // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» – 2006. – № 43. – С. 55 – 58. 6. *Мельник А.П.* Дослідження реакції утворення алкілкарбон-N-(дігідроксіетил)амідів / *А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, Т.В. Матвєєва, К.М. Діхтенко, О.А. Жуган* // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – Харків: НТУ «ХПІ», – 2003. – № 11. – С. 64 – 69. 7. *Папченко В.Ю.* Технологія моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот амідуюванням соняшникової олії: дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.18.06 / *Папченко Вікторія Юріївна* – Харків, – 2011. – 204 с. 8. *Науменко П.В.* Производство алкилоламидов, их свойства и применение / *П.В. Науменко* // Масложировая промышленность – 1960. – №2. – С. 27 – 30. 9. *Матвєєва Т.В.* Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії: дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.18.06/ *Матвєєва Тетяна Вікторівна* – Харків, – 2005. – 190 с.

Надійшла до редколегії 17.07.2012