

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”

В.Ю. ПАПЧЕНКО, м.н.с., НТУ “ХП”

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ АЗОТО-, КИСЕНЬВМІСНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ АМІДУВАННЯМ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ДІЕТАНОЛАМІНОМ

Розглянуто реакцію взаємодії діетаноламіну і триацилгліцеринів соняшnikової олії при мольному відношенні реагентів 1:1 і температурах 433 К, 443 К, 453 К, 463 К і 473 К впродовж 3–5 годин. Досліджено зміни складу реакційної маси при взаємодії діетаноламіну і триацилгліцеринів соняшnikової олії з часом реакції.

The reaction of dietanolamine with triglycerides of sunflower oil under molar relation of reagents 1:1 and temperature 433 K, 443 K, 453 K and 463 K during three hours was examined. Changes of content of reactive mass obtained by reaction of dietanolamine and triglycerides of sunflower oil were investigated against time of the reaction.

Моно-, діацилгліцерини і діетаноламідни жирних кислот (ДЖК) широко використовуються у народному господарстві. ДЖК належать до числа важливих з широким застосуванням водорозчинних миючих засобів, які отримують у промисловості за двома технологіями: конденсацією жирних кислот з діетаноламіном (ДЕА) і конденсацією ефірів жирних кислот. Моно-, діацилгліцерини, які також виробляють за складними технологіями, використовують у виробництві харчових, медичних, косметичних та інших засобах. Раніше вивчено отримання алкілкарбонамідів і моноацилгліцеринів (МАГ) реакцією взаємодії моноетаноламіну з триацилгліцерином (ТАГ) соняшnikової олії [1, 2, 3]. А в [4] доказано, що в результаті такої реакції крім моноетаноламідів утворюються і МАГ з виходом 34 %. Утворення азото-, кисеньвмісних продуктів амідуванням олій ДЕА не відомо, а тому такі дослідження є актуальними, в зв'язку з тим, що в Україні відсутнє отримання таких поверхнево-активних речовин (ПАР) з відновлювальної сировини.

Мета роботи полягає в дослідженні змін компонентного складу реакційних мас, які отримано за реакцією амідування соняшnikової олії ДЕА.

В дослідженні використано рафіновану соняшnikову олію за ДСТУ 4492:2006 і ДЕА (99 % основної речовини; густина $d_4^{20} = 1,0966$).

Одержання реакційних мас здійснено, як в [5]. Реакційні маси одержано при мольному відношенні реагентів 1:1 в інтервалі температур 433 К – 473 К.

Кінетичні дослідження проведено згідно методики [5]. Протікання реакції охарактеризовано ступенем перетворення амінного азоту в амідний, який визначено за [5].

На основі експериментальних даних було отримано залежності швидкостей зникнення ДЕА від тривалості і температури реакції амідування (рис. 1).

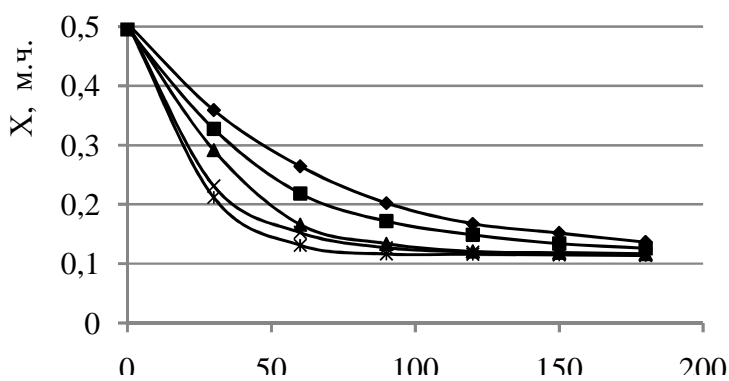


Рис. 1. Швидкість зникнення ДЕА (X) з часом (t) при взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії з ДЕА та різних температурах

Як видно з рис. 1, швидкість зникнення ДЕА зростає з підвищенням температури і на початку реакції у перші 90 хв. (практично удвічі) зменшується концентрація ДЕА, порівняно з наступним періодом (120 – 180 хв.), де швидкість реакції амідування стає постійною величиною і зростає з підвищенням температури до 473 К.

При подальшому збільшенні температури швидкість реакції практично не змінюється. Крім концентрації ДЕА в реакційних масах визначено концентрації паралельно утворених α -МАГ і гліцерину (Гл) методом періодатного окиснення [6, 7]. За цими даними, з використанням рівняння матеріального балансу, розраховано зміни вмісту інших компонентів реакційної маси з часом реакції: суми ТАГ з діацилгліцерином (ДАГ), β -моноацилгліцеринів (β -МАГ), ДЖК. У таблиці представлено максимальний вихід компонентів реакційних мас від температури реакції, а на рис. 2 наведено деякі зміни концентрацій компонентів реакційних мас від часу реакції.

Таблиця

Зміни компонентного складу реакційних мас від температури реакції при мольному відношенні реагентів 1:1 і тривалості реакції 180 хв.

Компоненти реакційної маси	Концентрація компонентів реакційної маси (м.ч.) при температурі (К):				
	433	443	453	463	473
α -МАГ	0,1871	0,2066	0,2198	0,2287	0,2584
β -МАГ	0,0187	0,0206	0,0219	0,0228	0,0258
ГЛ	0,0721	0,0826	0,1066	0,1032	0,1030
ТАГ+ДАГ	0,2173	0,1949	0,1498	0,1403	0,1079
ДЕА	0,1365	0,1260	0,1167	0,1161	0,1139
ДЖК	0,3683	0,3692	0,3852	0,3889	0,3909

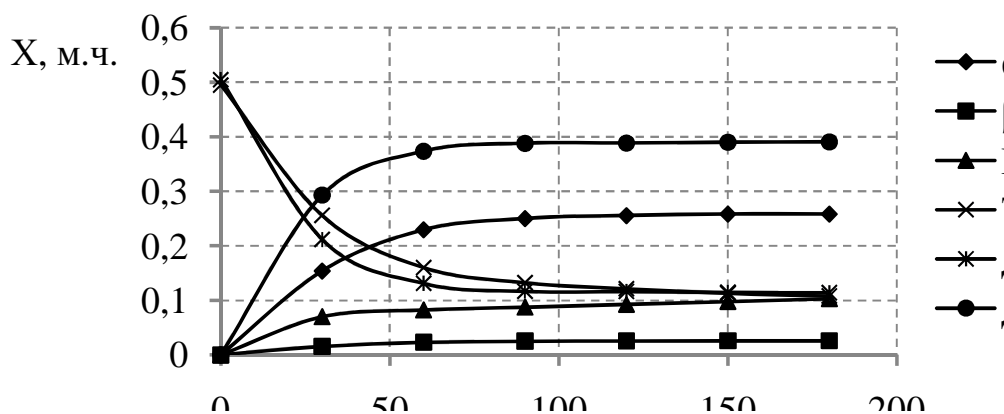


Рис. 2. Залежності змін концентрацій компонентів реакційних мас від часу реакції при температурі 473 К

З рис. 2 видно, що концентрація ДЕА швидко (практично удвічі) зменшується впродовж перших 50 хв. А через 180 хв. концентрація ДЕА досягає 0,11 м.ч. порівняно з початковою концентрацією 0,5 м.ч. Концентрація α -МАГ різко збільшується і через 90 хв. досягає 0,25 м.ч. З збільшенням часу реакції концентрація МАГ практично не змінюється і через 180 хв. досягає 0,258 м.ч. Крім МАГ в результаті реакції також утворюється гліцерин, залежність концентрації якого від часу має форму схожу з залежністю змін концентрації МАГ. Концентрація Гл на початку реакції також різко збільшується, але при подальшому протіканні реакції його концентрація майже не змінюється. Максимальна досягнута концентрація гліцерину складає 0,1 м.ч. за 180 хв. Визначення умов утворення максимуму концентрації продуктів реакції проведено за оцінкою величини ступеня утворення (СУ) продуктів реакцій, який, в свою чергу, розраховано як відношення поточної концентрації до максимуму концентрації продуктів реакції за рівняннями хімізму амідування ТАГ ДЕА.

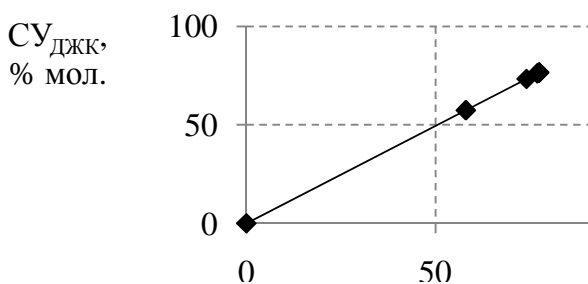


Рис. 3. Залежність ступеня утворення ДЖК від ступеня перетворення ДЕА при температурі реакції 473 К від часу реакції

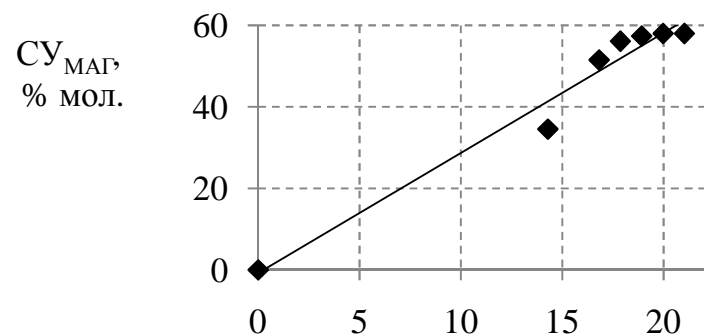


Рис. 4. Залежність ступеня утворення МАГ від ступеня утворення Гл при температурі реакції 473 К від часу реакції

За рис. 3 встановлено, що залежності величин СУ ДЖК від СП ДЕА, % мол. описуються рівняннями прямої з кутом нахилу 45° , що свідчить про те, що ДЕА витрачається на утворення тільки ДЖК. Що вказує на відсутність побічних реакцій. З рис. 4 видно, що відхилення експериментальної залежності від 45° досягають 10° , тобто 78 % мол. МАГ реагує з ДЕА.

Компонентний склад реакційних мас підтверджено хроматографією на тонкому шарі продуктів реакції, приклад якої наведено на рис. 5.

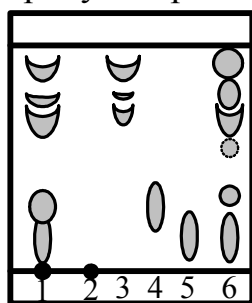


Рис. 5. Тонкошарові хроматограми, де 1 – реакційна суміш; 2 – Гл; 3 – соняшникова олія і ДАГ; 4 – МАГ; 5 – етаноламід; 6 – літературні дані [8]

Хроматографія реакційних мас проведена на сілікагелевих пластинах *Silufol*, суміш розчинників – хлороформ : ацетон : етиловий спирт. Розподіл компонентів суміші обумовлений відмінністю сорбуємості компонентів. Підтверджено, що до складу реакційної суміші входять ТАГ, ДАГ, МАГ, ДЖК та Гл. Встановлено, що α -МАГ має коефіцієнт сорбуємості (R_f) 0,40; 1,2-ДАГ – 0,66; 1,3-ДАГ – 0,76;

ТАГ – 0,912; ДЕАд – 0,13, значення яких співпадають з відомими літературними даними [8].

Висновки:

1. В результаті проведеної роботи методом періодатного окиснення встановлено, що при аміджуванні соняшникової олії ДЕА в досліджених умовах протікає ряд реакцій, які зумовлюють утворення не тільки азотопохідних жирних кислот, але і таких кисеньвмісних продуктів як моноацилгліцерини, діацилгліцерини, гліцерин. 2. Хроматографічними дослідженнями підтверджено, що до складу реакційних мас входять, крім вихідних реагентів, ДАГ, МАГ, ДЕАд, Гл. 3. Дослідженнями зміни концентрацій ДЕА, ДЖК, МАГ і Гл з часом реакції при взаємодії соняшникової олії з ДЕА знайдено температуру і тривалість при яких досягнуто максимальні концентрації утворюваних компонентів. 4. Встановлено, що основні перетворення протікають впродовж 90 хвилин після чого компонентний склад майже не змінюється.

Список літератури: 1. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вестник ХГПУ – Харків: ХГПУ, 1999. – № 33. – С. 46-48. 2. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вестник ХГПУ – Харків: ХГПУ, 1999. – № 90. – С. 66-68. 3. Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Папченко В.Ю. Отримання моно-, діацилгліцеридів з триацилгліцеридів соняшникової олії // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 41. – С. 56-60. 4. Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноацилгліцеринів аміджуванням соняшникової олії / Дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук. – Харків, 2005. 5. Мельник А.П., Папченко В.Ю., Матвєєва Т.В., Діхтенко К.М., Жуган О.А. Дослідження реакції утворення алкілкарбон-N-(дігідроксіетил)амідів // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 11. – С. 64-69. 6. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учёту производства в масложировой промышленности // Под. ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г., Т. III. – Л.: НПО “Масложирпром”, 1964. – 408 с. 7. AOCS OFFICIAL METHOD Cd11-57 α -Monoglycerides. 8. Heineck A.E., Bergseth. Glycerolysis of linseed oil: F compositional study // JAOCS. – 1969. № 9. – S. 447-451.

Поступила до редколегії 29.10.2009

УДК 665.112.1

А.П.БЄЛІНСЬКА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НА СТІЙКІСТЬ ДО ОКИСНЕННЯ ОЛІЙНОГО РОЗЧИНУ β -КАРОТИНУ

Розглянуто питання нестабільності олійних розчинів β -каротину при дії чинників, що обумовлюють їх окислювальне псування. Обрані чинники, від яких залежить стабільність до окислення олійних розчинів β -каротину. Встановлена кількісна залежність (у вигляді регресійної моделі) періоду індукції олійних розчинів β -каротину, а значить і їх термінів зберігання від взаємного впливу фізико-хімічних показників (пероксидне число, вміст вологи, вміст токоферолу), які визначають стабільність олійних розчинів β -каротину до окиснення.