

УДК 644.3

И.Н. ДЕМИДОВ, доктор технических наук, проф., НТУ “ХПИ”, г. Харьков
О.В. БЕЛОУС, студент, НТУ “ХПИ”, г. Харьков
А.И. СОКОЛ, аспирант, НТУ “ХПИ”, г. Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ПОДСОЛНЕЧНЫМ МАСЛОМ

У статті розглядається спосіб одержання харчових поверхнево-активних речовин за допомогою процесу переетерифікації харчових жирів з продуктами етерифікації молочної кислоти та абсолютного етилового спирту. Проаналізовані результати експерименту. Досліджені властивості отриманих продуктів вивченням стійкості емульсій на їх основі.

В статье рассматривается способ получения пищевых поверхностно-активных веществ с помощью процесса переэтерификации пищевых жиров с продуктами этерификации молочной кислоты и абсолютного этилового спирта. Проанализированы результаты эксперимента. Исследованы свойства полученных продуктов изучением стойкости эмульсий на их основе.

В настоящее время производство поверхностно-активных веществ (в том числе и пищевых) очень актуально и занимает значительный объем среди продуктов «малой химии». Доля таких продуктов каждый год растет, что обусловлено широким диапазоном действия пищевых поверхностно-активных веществ и их применимостью во многих отраслях промышленности. В пищевой индустрии они используются при производстве маргарина различной жирности и функционального назначения (в качестве эмульгатора), в молочной промышленности, в хлебопечении, при производстве мороженого, при производстве кондитерских изделий, в сахарной промышленности (уменьшают пенообразование на разных стадиях производства и интенсифицируют процесс), в пищевеконцентратной отрасли и т.д. [1,2]. Наряду с этим пищевые поверхностно-активные вещества применяют и в непищевых производствах: косметическом производстве, в медицине и других.

Такая широкая применимость связана с многогранностью действия поверхностно-активных веществ. Будучи дифильными соединениями, они отвечают за взаймораспределение фаз, которые смешиваются, за консистенцию продукта, его пластичность, вязкость, органолептические свойства. Применение пищевых поверхностно-активных веществ позволяет интенсифицировать технологические процессы, улучшить качество продукции и снизить её себестоимость.

В Украине сейчас нет достаточно мощных предприятий, выпускающих пищевые ПАВ, а производство моноацилглицеролов и их производных отсутствует вообще. Поэтому все отечественные предприятия масложировой, и

ряда других промышленности, вынуждены закупать их у зарубежных производителей по достаточно высокой цене.

Представляется обоснованным и целесообразным разработать новые, достаточно простые методы получения пищевых ПАВ на основе ацилглицеролов, с последующим внедрением их в производство. Существующий процесс получения моноацилглицеролов (МАГ) и их производных, включающий в себя глицеролиз жира, последующую молекулярную дистилляцию и химические процессы получения производных МАГ, технологически сложен и требует значительных затрат.

На кафедре технологии жиров и бродильных производств Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» изучаются альтернативные методы получения таких пищевых ПАВ.

На данном этапе исследований была установлена возможность и технологическая целесообразность получения пищевых ПАВ методом алкоголиза жиров этиловым спиртом. Полученный продукт алкоголиза может быть использован как эмульгатор второго рода, например, при производстве маргарина, после отгонки этанола и без дальнейшего разделения на индивидуальные вещества [6]. Отсутствие необходимости разделения на индивидуальные компоненты и использование смеси значительно удешевляет производство, принося прибыль. Были проведены работы по определению поверхностно-активных свойств продуктов алкоголиза пальмового стеарина с этиловым спиртом, полученных при повышенных температурах; установлено влияние различных факторов (количество вводимого в реакцию этилового спирта, температура процесса) на содержание моноацилглицеролов в продукте. Были проведены работы по исследованию реакции получения бутиловых эфиров лимонной кислоты и исследование поверхностно-активных веществ на их основе. Исследованы поверхностно-активные свойства продуктов переэтерификации этиловых эфиров лимонной кислоты с пищевыми жирами [7].

Актуальность этих исследований очевидна, так как разработка отечественных поверхностно-активных веществ такого типа позволит снизить себестоимость продукции. Помимо этого, для того чтобы выдержать конкуренцию и удовлетворить самые высокие потребительские запросы, необходимо получить эмульгатор который бы обеспечивал заданные свойства продукции, а также обладал физиологической ценностью.

В свете этого было выбрано направление для дальнейших исследований. Целью этого исследования является изучение свойств поверхностно-активных веществ, полученных в результате реакции переэтерификации подсолнечного масла и этиловых эфиров молочной кислоты.

Это направление раньше не изучалось, поэтому является новым. Весьма важным преимуществом новой технологии является то, что процессы этерификации и переэтерификации не требуют нового оборудования. Ряд заводов Украины с успехом применяет реакцию переэтерификации как в химическом, так и в ферментативном вариантах. Экономическая целесообразность обусловлена снижением затрат отечественных предприятий, которые освоив предлагаемую

технологии сами смогут производить пищевые ПАВ для своих нужд, а не закупать их по высокой цене за рубежом.

Сначала необходимо было получить этиловые эфиры молочной кислоты, а затем провести реакцию переэтерификации этих эфиров с жиром. Для проведения реакции этерификации был взят абсолютный этиловый спирт. Его выбор обусловлен относительно невысокой стоимостью и возможностью использования его в пищевых целях. Также была взята молочная кислота. Так как молочная кислота выпускается с концентрацией 80 %, перед началом эксперимента влага была удалена отгонкой с циклогексаном, который образует азеотропную смесь с водой в соотношении 91,6 % циклогексана к 8,4 % воды. Такой азеотроп кипит при температуре 69 °С. После удаления влаги, растворитель полностью отгоняли.

Реакция этерификации молочной кислоты абсолютным этиловым спиртом проводилась при температуре 75 °С для предотвращения кипения спирта. Компоненты были взяты в массовом отношении ~1:2 (кислота к спирту). Катализатор в реакции не использовался в связи с тем, что молочная кислота достаточно сильная кислота и сама может выступать катализатором реакции при её неполном израсходовании. Кинетика реакции исследовалась с помощью проверки кислотного и эфирного чисел по известным методикам [4,5]. Результаты проверки приведены на рисунках 1 и 2.



Рис. 1 - Изменение кислотного числа во время протекания реакции этерификации молочной кислоты этиловым спиртом



Рис. 2 - Изменение эфирного числа во время протекания реакции этерификации молочной кислоты этиловым спиртом

Как видно из графиков, реакция не проводилась до полного израсходования молочной кислоты, т.к. она выступала катализатором, однако рост эфирного числа свидетельствует о том, что реакция этерификации прошла (~ на 85%) и был получен этиловый эфир молочной кислоты. На последующих стадиях продукт реакции без разделения на компоненты использовался для реакции переэтерификации.

Был проведен полный факторный эксперимент переэтерификации этиловых эфиров молочной кислоты с подсолнечным маслом. Для исследований использовалось масло подсолнечное рафинированное дезодорированное замороженное марки «П». Соотношение подсолнечного масла к продуктам этерификации 1:2. В качестве катализатора использовалась алкилбензолсульфокислота.

Данные эксперимента приведены в таблице.

Таблица. План проведения эксперимента и полученные результаты

№ образца	z1, ч	z2, °С	y1, %	y2, %	Y _{ср} , %
1	3	80	81	95	88
2	3	130	93	89	91
3	7	80	69	65	67
4	7	130	83	85	84
5	5	105	60	51	55.5

В качестве факторов варьирования были выбраны: время проведения реакции (z1, ч), температура проведения реакции (z2°, С). Как функция отклика исследовалась стойкость водно-жировой эмульсии (y, %), полученной с применением продуктов реакции в качестве эмульгатора.

Уравнение зависимости стойкости эмульсии от начальных параметров имеет вид:

$$y = 80,925 - 3,625z_1 + 0,19z_2$$

Полученное уравнение адекватно описывает исследуемые зависимости, что доказано данными статистического анализа, выполненного в соответствии с [3], а также результатами проверочных экспериментов.

Среди рассмотренных образцов эмульгаторов, наилучшим оказался тот, который был получен при температуре 130 °С и продолжительности реакции 3 часа (образец 2). Система «вода – масло», приготовленная с добавлением данного образца эмульгатора обладает высокой стойкостью.

Безусловно, необходимо уточнять свойства и сферы применения нового эмульгатора, совершенствовать его технологию, но, совершенно понятно, что такой путь получения эмульгатора прост, дешёв, а потому перспективен, и может быть осуществлён на всех отечественных предприятиях использующих процесс переэтерификации.

Выводы.

В результате выполненной работы можно сделать такие выводы:

- установлена возможность получения пищевых ПАВ методом переэтерификации пищевых растительных жиров с продуктами этерификации молочной кислоты и абсолютного этанола;
- результаты свидетельствуют о возможности получения и применения отечественными предприятиями новых пищевых ПАВ взамен импортных.

Список литературы: 1. Л. Ю. Прокофьева, В. А. Панкратов. Использование биоприоритетных ПАВ в пищевых отраслях промышленности // *Масла и жиры*, 2002. - № 4. – С. 1-2. 2. Л. Ю. Прокофьева, В. А. Панкратов. Использование биоприоритетных ПАВ в пищевых отраслях промышленности // *Масла и жиры*, 2002. - № 5. – С. 1-2. 3. Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения, примеры и задачи) / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха. – К.: Издательское объединение «Вища школа», 1976. – 184 с. 4. ДСТУ 4350:2004. Олії. Методи визначення кислотного числа. 5. ДСТУ ISO 3657:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення числа омилення. 6. Демидов И.Н. Использование реакции алкоголиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ / И.Н. Демидов,

А.И. Златкина // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2007. – № 27. – С. 87–92. 7. Демидов І.М. Дослідження поверхнево-активних властивостей продуктів переетерифікації етилових естерів лимонної кислоти із харчовими жирами / І.М. Демидов, Г.І. Златкіна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2008. – № 43. – С. 42 – 46.

Поступила в редколлегию 01.09.2010

УДК 664.3:547

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

С.О. КРАМАРЕВ, аспірант, НТУ «ХПІ», г. Харків

В.А. РУДНЄВ, аспірант, НТУ «ХПІ», г. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ АЛКІЛІМІДАЗОЛІНІВ З РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Проведено дослідження по отриманню алкілімідазолінів амідуванням ріпакової олії 2-гідроксіетилетилендіаміном. Для отриманих реакційних мас досліджено ІЧ-спектри. Показано, що до складу реакційних мас входять первинні та вторинні аміді імідазоліни, а також аміноестери. Встановлено тенденції зміни площ смуг амідів та імідазолінів з часом реакції.

Investigations on obtaining of alkylimidazolines by amsdation of rapeseed oil by 2-hydrohyethylethylendiamine have been carried out. IR spectrum of reaction masses have been investigated. Showed that reaction masses contains primary and secondary amides, imidazolines and aminoesters. Changes of peaks square for amides and imidazolines have been retraced.

Алкілімідазоліни – неіоногенні поверхнево-активні речовини, які використовуються в різних галузях промисловості. Завдяки вмісту двох атомів азоту в своїй молекулі алкілімідазоліни здатні добре адсорбуватися на негативно заряджених поверхнях, що і зумовлює їх широке використання. Їх використовують як інгібітори корозії, компоненти миючих засобів, домішки до дорожніх бітумів, емульгатори, біоциди та ін. [1]. Алкілімідазоліни здатні легко реагувати з кислотами, утворюючи солі, які в свою чергу є катіоноактивними ПАР [2]. Попередніми дослідженнями [3] які спрямовані на пошук оптимальних умов отримання моноацилгліцеринів, показано, що в умовах їх одержання утворюються моно- та діаміді жирних кислот, які є проміжними сполуками [2] при синтезі алкілімідазолінів. А тому дослідження утворення алкілімідазолінів з олій та жирів є актуальними.

Мета роботи полягає в дослідженні змін компонентного складу реакційних мас в реакції амідування тригліцеринів ріпакової олії амінами, а предмет ІЧ-спектри реакційних мас.

Як реагенти використано 2-гідроксіетилендіамін (виробництво Merck, Німеччина, масова доля основної речовини 99,0 %, вологи 0,5 %) та ріпакова олія згідно ГОСТ 8988 (середня молекулярна маса олії 894,15 г/моль, кислотне число – 1,5 мг КОН/г, вміст вологи – 0,05 %).

Як об'єкт дослідження використано реакційні маси, що одержано при взаємодії ріпакової олії з аміном в умовах інтенсивного перемішування при температурі 140°C впродовж 8 годин у присутності каталізатору. Предмет дослідження ІЧ-спектрограми реакційних мас. ІЧ-спктри отримано на