

Необхідно підкреслити те, що при надлишку протонуються не тільки атоми кисню карбонільної групи, а й амінна група, яка перетворюється групу $-NH_3^+$. Така група не проявляє нуклеофільних властивостей, а також не вступає в реакцію з карбонільними сполуками. Це узгоджується з експериментальними результатами, згідно яких збільшення концентрації каталізатору спочатку спричиняє збільшення концентрації алкілімідазолінів, а після перевищення визначеного співвідношення реагентів зумовлює зменшення їх кількості.

Висновки:

1) Встановлено, що при амідуюванні ріпакової олії 2-гідроксіетилендіаміном утворюються аміноаміди, концентрація яких у присутності кислотного каталізатора спочатку зростає, а після досягнення певної межі зменшується;

2) Доведено, що при взаємодії 2-гідроксіетилендіаміна з ріпаковою олією спочатку утворюються аміноаміди, а потім діаміди жирних кислот;

3) Показано, що діаміди і алкілімідазоліни утворюються паралельно за різними реакціями;

4) Встановлено, що при циклізації аміноамідів в алкілімідазоліни існує оптимальна концентрація каталізатора, яка визначається співвідношенням між аміном та каталізатором.

5) Запропоновано механізм утворення алкілімідазолінів з аміноамідів жирних кислот.

Список літератури: 1. Папченко В.Ю. Дослідження одержання азото-, кисеньвмісних похідних жирних кислот амідуюванням соняшникової олії діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 4 – С. 3–6. 2. Діхтенко К. М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 "Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів" / К. М. Діхтенко. – Харків, 2008. – 21 с. 3. Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 "Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів" / Т.В. Матвєєва – Харків, 2005. 21 с. 4. Vajpai D. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application / D. Vajpai, V. K. Tyagi // Journal of oleo science / – 2006. – №55. – р. 319-329 5. Файнгольд С. И. Химия анионных и амфолитных поверхностно-активных веществ / Файнгольд С. И., Кууск А. Э. и Кийк Х. Э. – Таллин: Валгус, 1984. – 290 с. 6. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1971. – С. 196 – 197.

Поступила в редколлегию 06.12.2011

УДК 664.3 : 547

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

Т.В. МАТВЄЄВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків

Г.В. ГРИГОРОВА, маг., Харків

ЩОДО АМІДУВАННЯ КУКУРУДЗЯНОЇ ОЛІЇ

Досліджено реакцію амідуювання кукурудзяної олії діетаноламіном при температурах 433 – 473 К і мольних відношеннях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Методом тонкошарової хроматографії

встановлено компонентний склад реакційної суміші. За рівняннями матеріального балансу розраховано зміни вмісту компонентів реакційної маси.

Исследовано реакцію амидирования кукурузного масла диэтаноломином при температурах 433 – 473 К и мольных отношениях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Методом тонкослойной хроматографии установлен компонентный состав реакционной смеси. По уравнениям материального баланса рассчитаны изменения содержания компонентов реакционной массы.

The reaction of amidation of corn oil by diethanolamine under temperatures 433 – 473 K and molar ratios 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Component content of reaction mixture founded by thin-layer chromatography. Changes of component composition of reaction masses calculated by the equations of material balance.

Вихідною сировиною для одержання моно- і діацилгліцеринів харчових поверхнево-активних речовин є триацилгліцерини (ТАГ) рослинних олій та тваринних жирів. Сьогодні їх одержують гліцеролізом олій та жирів, етерифікацією жирних кислот гліцерином або за ферментною технологією з наступною молекулярною дистиляцією [1]. Однак ці технології енерго- та теплоємні, багатостадійні і до того ж складні в апаратному оформленні.

Рослинні олії чи жирні кислоти можна використати як вихідну сировину для отримання алканоламідів жирних кислот, зокрема, моно- та діетаноламідів [2].

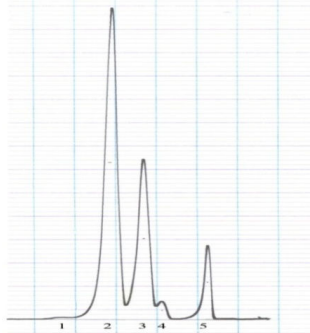
Якщо моно- і діацилгліцерини, в основному, використовують в харчовій промисловості [1], а ДАГ-олії ще й з профілактично-лікувальною дією [3], то моно-, діетаноламіди знаходять застосування як поверхнево-активні речовини (ПАР) в різних галузях промисловості, зокрема при виробництві миючих засобів, шампунів, косметичних продуктів та фармацевтичних препаратів [2]. На сьогоднішній день в Україні не виробляють ні моно-, діацилгліцерини, ні моно-, діетаноламіди, а тому створення наукових основ з їх виробництва є актуальною задачею.

Як відомо, в Україні розвинуто виробництво різноманітних рослинних олій, в тому числі і кукурудзяної, а тому враховуючи актуальність, метою даної роботи є дослідження реакції амидування кукурудзяної олії діетаноламіном (ДЕА) з отриманням моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот.

Кукурудзяна олія належить до групи олій з високим вмістом лінолевої та олеїнової жирних кислот. Рідкі олії цієї групи широко використовують як вихідну сировину при виробництві різних масложирових продуктів. Основними компонентами сирової кукурудзяної олії є триацилгліцерини, але крім них олія містить такі компоненти, як фосфатиди, стероли, холестерин, токофероли, токотриетаноли, воски (~ 0,05 %). Багато з цих компонентів суттєво впливають на хімічні та фізичні властивості олії. Наприклад, відносно високий вміст токоферолів (приблизно 0,1 %), разом із невеликим вмістом ферулової кислоти, вносить вклад у дуже високу окисну стабільність кукурудзяної олії.

Для дослідження реакції використано кукурудзяну олію жирнокислотний склад якої визначено методом газорідинної хроматографії (рис. 1) згідно з ДСТУ ISO 5508 з застосуванням хроматографу GC – 14В фірми «SHIMADZY» з полум'яно-іонізаційним детектором, програмуванням температури і обрахуванням даних на інтеграторі G-6. Умови аналізу наступні: капілярна

колонка DB-23, температура термостата колонок 175 – 230 °С з програмованим підвищенням температури на 30 °С/хв, температура інжектора – 240 °С, система splitz коефіцієнтом розподілу (splitratio) – 1 : 70, температура печі детектора – 250 °С. Як діетаноламін використано продукт фірми AkzoNobel з концентрацією основної речовини 99 % мас. і вологи 0,1 % мас.



- 1 – ліноленова кислота;
- 2 – ліолева кислота;
- 3 – олеїнова кислота;
- 4 – пальметінова кислота;
- 5 – стеаринова кислота.

Рис. 1. Жирнокислотний склад кукурудзяної олії

Взаємодію кукурудзяної олії з ДЕА досліджено в інтервалі температур 433 – 473 К при мольних відношеннях (МВ) реагентів ТАГ кукурудзяної олії : ДЕА 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 3. Синтез проведено впродовж 3 – 5 годин. В результаті взаємодії кукурудзяної олії з ДЕА утворюється багатокомпонентна суміш. Для аналізу даної реакційної маси було використано метод хроматографії на тонкому шарі (ТШХ) [4]. Як зразки-свідки індивідуальних речовин використано кукурудзяну олію, жирні кислоти, діетаноламін, гліцерин, моногліцерин, моноетаноламід.

Приклад ТШХ наведено на рис. 2. Порівнюючи хроматографію реакційної суміші з хроматограмами зразків-свідків (рис. 2) і

літературними даними [4], можна зробити висновок, що до складу реакційної суміші входить гліцерин (ГЛ), діетаноламін, моноацилгліцерини (МАГ), діацилгліцерини (ДАГ), діетаноламід жирних кислот і триацилгліцерини.

Присутність в реакційних сумішах α -МАГ та Гл підтверджено методом періодного окиснення [5]. Їх концентрації визначено через певні проміжки часу впродовж протікання реакції амідкування. Одержані результати свідчать про те, що у реакції взаємодії ТАГ кукурудзяної олії з ДЕА з підвищенням температури величина ступеня перетворення амінного азоту в амідний впродовж перших 60 хв.

різко збільшується і досягає ~ 60 – 77 % мас.

Однак при збільшенні мольного відношення ТАГ кукурудзяної олії : ДЕА від 1 : 1 до 1 : 3 ступінь перетворення зменшується. Максимальне перетворення ДЕА досягається при МВ ТАГ кукурудзяної олії : ДЕА 1 : 1 за 180 хв.

при температурі 473 К і становить ~ 77 % мас. За отриманими концентраціями α -МАГ, Гл та азотовмісних компонентів з використанням рівняння матеріального балансу і запропонованого хімізму:

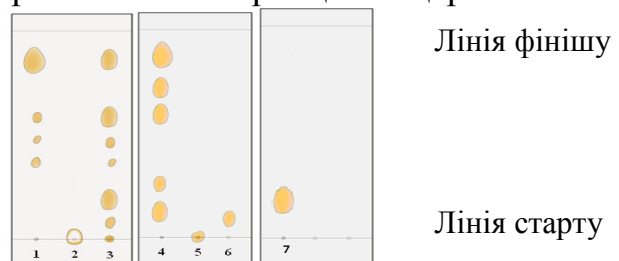
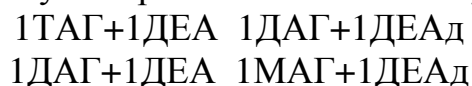


Рис. 2. Хроматограми на тонкому шарі 1 – кукурудзяна олія; 2 – ДЕА; 3 – продукти синтезу ТАГ кукурудзяної олії з ДЕА при МВ 1 : 1 і температурі 473 К; 4 – літературні данні; 5 – Гл; 6 – 1 - МАГ; 7 – моноетаноламід

1МАГ+1ДЕА 1ГЛ+1ДЕАд

розраховано зміни вмісту інших компонентів реакційної маси з часом реакції: ТАГ, ДАГ, ДЕАд. На рис. 3 - 5 наведено деякі зміни концентрацій компонентів реакційних мас від часу на прикладі реакцій при температурі 473 К і мольних відношеннях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Дана температура та мольні відношення

реагентів обрано за найвищі виходи моноацилгліцеринів. З рис. 3 5 видно, що різке зниження концентрацій вихідних реагентів відповідає збільшенню ступеня перетворення амінного азоту в амідний і одночасно різкому збільшенню концентрацій ДАГ, МАГ, Гл, ДЕАд. Концентрація ДЕА швидко (практично удвічі) зменшується впродовж перших 60 хв. Так наприклад, з рис. 4 видно, що через 180 хв. концентрація ДЕА досягає 0,185 м.ч. порівняно з початковою

концентрацією 0,68 м.ч. Концентрація МАГ на початку реакції різко збільшується і через 150 хв. досягає 0,11 м.ч. Із збільшенням часу швидкість накопичення МАГ значно зменшується і через 180 хв досягає 0,12 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 0,13 м.ч. за 180 хв.

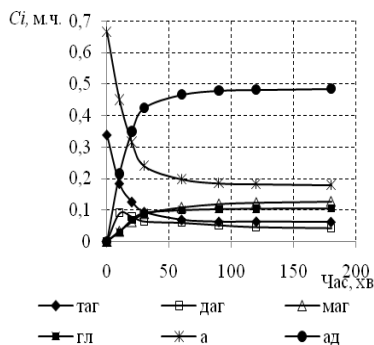


Рис. 4. Зміни концентрацій C_i компонентів реакційної маси від часу реакції при температурі 473 °К та МВ = 1 : 2

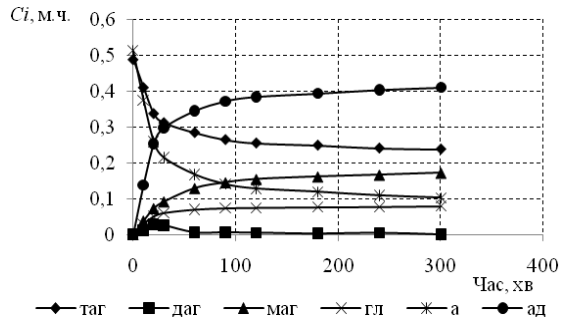


Рис. 3. Зміни концентрацій C_i компонентів реакційної маси від часу реакції при температурі 473 °К та МВ = 1 : 1

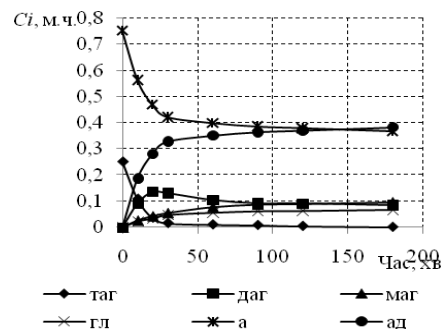


Рис. 5. Зміни концентрацій C_i компонентів реакційної маси від часу реакції при температурі 473 °К та МВ = 1 : 3

В результаті роботи, встановлено, що при взаємодії триацилгліцеринів кукурудзяної олії з діетаноламіном утворюється моно-, діацилгліцерини, діетанолміди жирних кислот та гліцерин. Запропоновано хімізм перетворень за яким триацилгліцерини перетворюються в діацилгліцерини і діетаноламід жирних кислот, діацилгліцерини – в моноацилгліцерини і діетаноламід жирних кислот, а останні – в гліцерин та діетаноламід жирних кислот. Збільшення мольного відношення реагентів сприяє збільшенню утворення діетаноламідів жирних кислот, а утворення моно-, діацилгліцеринів відбувається за складними

закономірностями з екстремумами, які залежать від умов реакції. Збільшення температури зумовлює збільшення швидкості всіх реакцій. Одержані продукти передбачаються для використання без розділення на моно-, діацилгліцерини, так і з виділенням азотовмісних компонентів.

Список літератури: 1. *Горяев М.И.* Синтез и применение моноглицеридов. – Алма-Ата.:Наука, 1975. – 135 с. 2. Алкилоламыды жирных кислот . Серияповерхностно-активные вещества и синтетическиежироаменители. М: ЦНИИТЭнефтехим, 1966. – 28 с. 3. *Diacylglycerol oil – properties, processes and products.* Lo, Seong-Koon, та ін.2008 р. Foodbioprocесstechnology, ss. 223 – 233.4. *Heineck A.E., Bergseth.* Glycerolysis of flinseed oil: Fcompositiona study // JAOCs. – 1969. - № 9. – S. 447-451.5. AOCS Official Method Cd 11 57: alpha-Monoglycerides.

Поступила в редколлегию 06.12.2011

УДК 66.061.34

А.А. САВУС, зам. предс. правления, АО «Стома», Харьков
С.Н. МОЛЬЧЕНКО, преп.-стажер, НТУ «ХПИ», Харьков
И.Н.ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО АДСОРБЕНТА ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПЕРКОЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

В статье приведены результаты исследований извлечения жиров из отработанных адсорбентов производства пищевых растительных масел абсолютным этиловым спиртом перколяционным методом.

В статті наведено результати досліджень вилучення жирів із відпрацьованих адсорбентів виробництва харчових рослинних олій за допомогою абсолютного етилового спирту перколяційним методом.

In the article the results of researches of adsorbent exhaust extraction of fat food production plant oils using absolute ethyl alcohol by percolation method.

Общая характеристика ситуации.

В настоящее время перед наукой, всеми отраслями промышленности стоит задача рационального использования отходов. Масложировое производство характеризуется значительными объемами побочной продукции, производству и эффективному использованию которой уделяется большое внимание. В первую очередь это связано с экологической стороной удаления отходов и направлено на решение дальнейшего их применения в различных отраслях промышленности.

К одним из таких отходов относится отработанный адсорбент (отбельная глина), который образуется в ходе рафинации жиров и масел. Маслоемкость отбельных глин довольно высока и составляет до 65% от их массы в зависимости от их марки используемого адсорбента и применяемого способа отжима при выгрузке осадка из фильтрпрессов. В настоящее время отработанные отбельные глины практически не утилизируются или используются крайне мало и не всегда рационально, лишь незначительное количество применяется для обогащения кормовых смесей. Самой распространенной процедурой обработки является