

А. П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХП»

С. Г. МАЛІК, аспірант, НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ КИСЕНЬ- І АЗОТОВМІСНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ АМІДУВАННЯМ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ

Досліджено одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії при температурах 413 К – 453 К та мольному співвідношенні реагентів 1:1. За допомогою тонкошарової хроматографії проведено експериментальні дослідження компонентного складу реакційних мас. Показано, що до складу суміші входять моноацилгліцерини, діацилгліцерини та алкілімідазоліни жирних кислот.

Ключові слова: лляна олія, похідні жирних кислот, моноацилгліцерини, діацилгліцерини; амідування; алкілімідазоліни.

Вступ. Лляна олія завжди була цінним і важливим продуктом не тільки харчування, а й лікування та косметології. Корисні властивості цієї олії були відомі ще з прадавніх часів. Її використовували ще в Стародавньому Єгипті в косметології та при лікуванні опіків. Корисні властивості лляної олії насамперед пов'язані з присутністю в її складі фрагментів поліненасичених жирних кислот. Завдяки цьому вона використовується у продуктах лікувально-профілактичного харчування, а також - у фармації та медицині. Основними кисеньвмісними похідними жирних кислот лляної олії є діацилгліцерини (ДАГ) та моноацилгліцерини (МАГ). Тому отримані з такої олії, вони також багаті на поліненасичені жирні кислоти, а їх використання як емульгаторів та стабілізаторів в харчовій промисловості також матиме позитивний вплив на організм. Також моно,- та діацилгліцерини як поверхнево-активні речовини використовують в харчовій, парфумерно-косметичній, текстильній та інших галузях промисловості. Сьогодні МАГ та ДАГ отримують за енергоємними, багатостадійними і дорогими технологіями [1,2]. До того ж виробництво МАГ та ДАГ в Україні відсутнє, а продукти на їх основі імпортуються.

Важливими азотовмісними похідними жирних кислот лляної олії також є аміноаміди (АА) та алкілімідазоліни (АІ). Аміноаміди використовують у медицині, фармакології, харчовій та нафтогазовій галузях, у будівництві при виготовленні бітумних емульсій. АІ використовують як емульгатори, диспергатори та поверхнево-активні речовини при виробництві миючих засобів та косметичних препаратів, а також як бактерициди та інгібітори корозії. Такі азотовмісні похідні жирних кислот виробляють за складними та енергоємними технологіями.

Стан сучасних технологій одержання як кисеньвмісних, так і азотовмісних похідних жирних кислот спонукає до пошуків більш простих та менш енергоємних технологій отримання цих речовин.

Виходячи з вищезазначеного, дослідження спрямовані на розробку нових технологій отримання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії є актуальними. Одержання цих речовин з лляної олії не відомо.

Виходячи з актуальності, метою даного дослідження є одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот лляної олії амідуванням діетилентриаміном.

Дослідження реакції амідування лляної олії проведено при різних температурах для мольного співвідношення реагентів 1:1. Впродовж реакції через визначені проміжки часу відбиралися зразки для аналізу вмісту аміну, моноацилгліцеринів,

гліцерину та алкілімідазолінів. Для визначення концентрації МАГ, Гл та аміну використано методики як в [3]. Концентрація алкілімідазолінів визначалася за [4].

Поточні концентрації інших компонентів реакційної маси розраховані за системою рівнянь матеріального балансу компонентів реакційних мас і ацильних радикалів.

За допомогою тонкошарової хроматографії проведено експериментальні дослідження компонентного складу реакційних мас в системі розчинників хлороформ:ацетон:етиловий спирт 91:8:1.

Порівнянням результатів хроматографії зразків реакційних мас і зразків-свідків доведено присутність в реакційних масах МАГ, ДАГ, Гл, моноамідів (МАД), діамідів (ДАД), алкілімідазолінів (АІ) (рис 1).

На хроматограмах реакційних сумішей виявлено як мінімум 7 речовин з різними коефіцієнтами сорбуємості. Порівнюючи коефіцієнти сорбуємості R_f плям на хроматограмі реакційної суміші з R_f зразків свідків, можна говорити про те, що величина $R_f=0,14$ відповідає МАГ, з $R_f=0,92$ – ТАГ, з $R_f=0,09$ ДАД. Речовини, що знаходяться на лінії старту можуть відноситись до гліцерину, аміну, моноамідів жирних кислот та АІ. Коефіцієнти сорбеємості з $R_f=0,7$ та $R_f=0,81$ належать 1,3- та 1,2-ДАГ відповідно, оскільки ці значення збігаються з літературними даними [5].

В результаті дослідження за вперше встановленим компонентним складом виявлено, що перетворення триацилгліцеринів лляної олії відбувається в декілька стадій: ТАГ перетворюються в ДАГ, які в свою чергу перетворюються в МАГ, з яких утворюється Гл.

За експериментальними даними визначені раціональні технологічні параметри реакції взаємодії триацилгліцеринів лляної олії з діетилентриаміном, при яких утворюються продукти з максимальним вмістом МАГ і ДАГ та АІ в реакційній суміші. На рис 2 наведені кінетичні залежності утворення та витрачання компонентів реакційної маси при мольному відношенні реагентів 1:1 для випадку максимального утворення МАГ та ДАГ.

З рис. 2 видно, що в реакційній масі концентрація МАГ збільшується впродовж всього часу реакції і їх мольна доля вище від інших ацилгліцеринів.

Найбільш інтенсивно МАГ утворюються за перші 2000 с, а потім швидкість їх накопичення значно зменшується. В свою чергу кінетична залежність ДАГ характеризується максимумом, який досягається за перші 900 с, а потім спостерігається зменшення вмісту ДАГ в реакційній масі. Це свідчить про те, що ДАГ більше витрачається на утворення МАГ, ніж утворюється з ТАГ. В результаті,

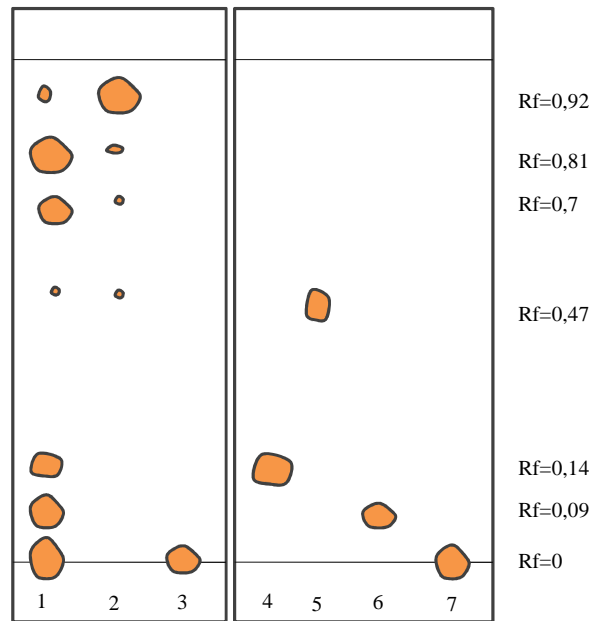


Рис. 1 - Хроматограми реакційної маси та зразків-свідків, де: 1 – реакційна суміш при мольному співвідношенні 1:1 та 413 К; 2 – лляна олія; 3 - діетилентриамін; 4 - моноацилгліцерини; 5 – олеїнова кислота; 6 – діаміди жирних кислот

продукт з максимальним вмістом МАГ утворюється через 4,5 години, а максимальний вміст ДАГ досягається через 900 с взаємодії між реагентами. Залежності концентрацій МАД та ДАД також характеризуються максимумами. Це свідчить про те, що вони є і проміжними продуктами при взаємодії ТАГ лляної олії з діетилентриаміном. З МАД утворюються ДАД, які перетворюються на АІ.

Концентрація АІ зростає постійно, але їх вміст в реакційній масі за даних умов незначний. Концентрації ТАГ та ДЕТА зменшуються впродовж всього часу реакції. При цьому швидкість витрачання реагентів в перші 2000 с значно більша, ніж в наступний період. Концентрація гліцерину постійно збільшується. Це зумовлено на наш погляд тим, що Гл в результаті реакції тільки утворюється і не витрачається, та є одним з кінцевих продуктів амідування триацилгліцеринів лляної олії.

На рис 3 наведені кінетичні залежності утворення та витрачання компонентів реакційної маси для випадку максимального утворення АІ при мольному відношенні реагентів 1:1.

З порівняння рис. 2 та 3 видно, що підвищення температури взаємодії ТАГ лляної олії з ДЕТА призводить до значного збільшення вмісту АІ в реакційній масі з паралельним зменшенням концентрацій МАД та ДАД. Також видно, що концентрації МАГ та ДАГ, як одних з цільових продуктів, при підвищенні температури реакції зменшуються, з одночасним збільшенням вмісту гліцерину. При більшій температурі (рис. 3) залежність МАГ також, як і ДАГ, характеризується максимумом, після досягнення якого відбувається поступове зменшення їх концентрації.

Таким чином, змінюючи температуру, можна направляти взаємодію реагентів на утворення конкретного цільового продукту, а саме МАГ, ДАГ або АІ.

Висновки

1. Вперше показано, що при взаємодії ТАГ лляної олії з ДЕТА протікає в декілька стадій та утворюється суміш, до складу якої входять такі цільові речовини як МАГ, ДАГ та азотовмісні АІ.

2. Встановлено, що змінами температури можна скеровувати реакцію на отримання конкретного цільового продукту.

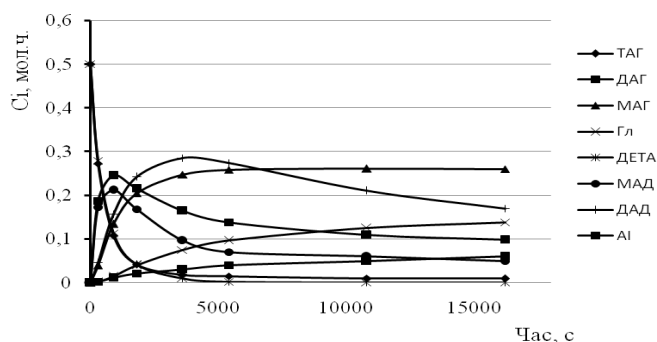


Рис. 2 - Залежність концентрації (Ci) компонентів реакційної маси від часу для мольного відношення реагентів 1:1 та температури 413 К

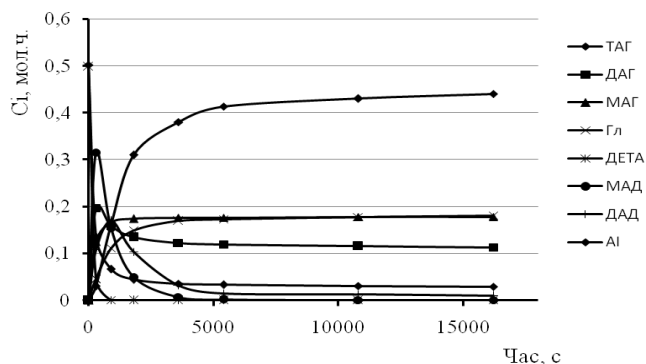


Рис. 3 - Залежність концентрації (Ci) компонентів реакційної маси від часу для мольного відношення реагентів 1:1 та температури 453 К

3. Доведено, що при збільшенні температури концентрація ДАГ та МАГ в реакційній масі зменшується з одночасним збільшенням концентрації гліцерину, зміни концентрації проміжних азотовмісних сполук носять екстримальний характер, а концентрація АІ зростає, досягаючи певного максимуму.

Список літератури: 1. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / *О'Брайен Р.* – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 2. *Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects* / Edited by Fereidoon Shahidi – (Sixth Edition) – Memorial University of Newfoundland – 2005 3. *Діхтенко К. М.* Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії : автореф. дис. .. канд. техн. наук: спец. 05.18.06 “Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів” / *К. М. Діхтенко.* – Харків, 2008. – 21 с. 4. *Мельник А. П., Чумак О. П., Березка Т.* О Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини : навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.]– Харків: Курсор, 2004. – 277 с. 5. *D'Alonzo, R. P., Kozarek, W. J. та Wade, R. L.* Clyceride composition of processed fats and oils as determined by class capillary gas chromatography. No 7 , Cincinatti : 1982 p., JAOCS, T. Vol 59, cc. 292-295. 6. *Singh C. P. D. O. Shah.* Synthesis of mono- and diglycerides in water-in-oil microemulsions // JAOCS. – 1994. – № 6. – P. 583 – 587.

Надійшла до редколегії 02..06.2013

УДК 664.3:547

Дослідження одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії / Мельник А. П., Малік С. Г. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2013. - № 38 (1011). – С.156-159. – Бібліогр.: 6 назв.

Исследовано получение кислород- и азотсодержащих производных жирных кислот амидированием льняного масла при температурах 413 К – 453 К и мольном соотношении реагентов 1:1. При помощи тонкослойной хроматографии проведено экспериментальное исследование компонентного состава реакционных масс. Показано, что в состав смеси входят моноацилглицерины, диацилглицерины и алкилимидазолины жирных кислот.

Ключевые слова: льняное масло, производные жирных кислот, моноацилглицерины, диацилглицерины, амидирование, алкилимидазолины.

Obtaining of oxygen- and nitrogen containing derivatives of fatty acids at the temperatures 413 K – 453 K and molar ratio of reagents has been studied. The experimental research of composition of the reaction mass have been carried out by thin-layer chromatography. Monoacylglycerols, diacylglycerols and imidazolines of fatty acids are the main components of mixture.

Keywords: linseed oil, derivatives of fatty acids, monoacylglycerols, diacylglycerols, amidation, imidazolines.

УДК 628.16

В. М. РАДОВЕНЧИК, д-р техн наук, проф., НТУУ "КПІ", Київ;

М. І. РОМАНЕНКО, аспірант, НТУУ "КПІ", Київ;

В. Ю. ЧЕРНЯК, магістрант, НТУУ "КПІ", Київ

ВИКОРИСТАННЯ ЧАСТОК МАГНЕТИТУ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Проаналізовано використання сорбентів з магнітними властивостями для видалення нафтопродуктів з водних середовищ. Розглянуто питання відділення часток магнетиту від очищеної води. Виведено формули для розрахунку коефіцієнту приросту радіусу часток магнетиту в процесі нарощування. Розраховано можливість збільшення розмірів часток при різній кількості циклів нарощування. Вивчено гранулометричний склад часток магнетиту, синтезованих із суміші солей заліза (II) та заліза (III) при різних умовах та інтенсивність нарощування їх розмірів. Експериментально підтверджено результати теоретичних підрахунків.

© В. М. РАДОВЕНЧИК, М. І. РОМАНЕНКО, В. Ю. ЧЕРНЯК, 2013