

О.А. ЖУГАН, О.І. ЛЬЇНСЬКА, інж.,
А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”

ПРО СПРЯМУВАННЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ В БІК ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ

Запропонований підхід для збільшення виходу моноацилгліцеринів для проведення синтезу триацилгліцеринів соняшникової олії і етилендіаміну. Дані використовувалися для розробки технології отримання етилендіаміду і моноацилгліцерину соняшникового масла. Запропонований механізм амідуювання соняшникової олії етилендіаміном. Визначений і виділений якісно і кількісно моноацилгліцерини, діаміди, гліцерин, тригліцериди.

The approach was offered for run out of synthesis triacylglycerides sunflower oil. The data were used for development technologists of reception ethylenediamide and monoacylglycerides sunflower to oils. The mechanism amid action sunflower oil ethylenediamine is offered. Glycerin, triacylglycerides is determined and allocated qualitatively and quantitatively.

В Україні не має виробництва етилендіаміду та моноацилгліцеринів жирних кислот, тому постає актуальна задача розробки технології виробництва азотовмісних поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі вітчизняної сировини, зокрема олійно-жирової. Мета даного дослідження полягає у визначенні оптимальних умов проведення реакції триацилгліцеринів соняшникової олії для отримання азотпохідних соняшникової олії.

Виходячи з задачі роботи досліджено компонентний склад реакційних мас та його зміни в процесі амідуювання триацилгліцеринів соняшникової олії етиленаміноамідами.

Для детального дослідження впливу етиленаміноамідів на вихід ді-, моноацилгліцеринів в процесі амідуювання проведено дослід: амідуювання соняшникової олії етиленаміноамідами у порівнянні з реакцією амідуювання моноамідами в присутності гліцерину (табл. 1 та табл. 2.).

Етиленаміноаміди отримано з продукту амідуювання триацилгліцеринів етилендіаміном при $MV = 1 : 3$ та температурі 433 К протягом 9900 с. Після чого отримано моноамідів 63,4 мас. %, а діамідів 25,2 мас. %, очищення моноамідів проведено за допомогою виморожування з етанолу. Встановлено, що триацилгліцерини амідуюється етиленаміноамідами з накопиченням діацилгліцеринів і наприкінці реакції складає 14,8 мас. %, що перевищує майже

на 8 мас. % амідкування етилендіаміном [1], а вміст моноацилгліцеринів взагалі сягає 10,2 мас. % при амідуванні етиленаміноамідами соняшникової олії.

Таблиця 1

Повний баланс в продуктах реакції соняшникової олії з етиленаміноамідами при МВ = 1 : 0,5 та температурі 433 К протягом 45 хв.

t, с	α-МАГ	β-МАГ	ДАД	ТАГ	Гл	ДАГ	ЕАМАД
0	0	0,0	1,2	85,0	0	0	13,5
300	1,4	0,7	14,8	69,5	0,9	2,5	10,2
900	2,3	1,2	17,1	66,6	1,2	3,2	8,4
1800	3,4	1,2	18,9	65,6	1,3	4,5	5,1
2700	4,0	1,3	20,2	62,0	1,6	6,8	4,1
6300	6,2	2,0	25,0	50,2	2,0	12,3	2,3
9900	8,2	2,0	31,9	39,2	2,5	14,8	1,4

Таблиця 2

Повний баланс в продуктах реакції соняшникової олії з етиленаміноамідами при МВ = 1 : 0,5 та температурі 433 К + 20 мас. % гліцерину протягом 45 хв.

t, с	α-МАГ	β-МАГ	ДАД	ТАГ	Гл	ДАГ	ЕАМАД
0	0	0	0	69,2	19,8	0	10,8
300	6,7	3,1	9,2	49,2	18,2	5,0	8,5
900	13,6	3,4	16,0	33,4	17,3	9,8	6,5
1800	19,2	8,2	18,0	20,5	16,8	12,2	5,1
2700	23,2	9,8	20,2	13,2	16,2	14,2	3,2
6300	24,7	10,5	23,1	7,4	16,0	16,5	1,8
9900	25,5	11,7	25,0	3,3	15,8	18,5	0,2

Також встановлено, що триацилгліцерини амідуються етиленаміноамідами з накопиченням діацилгліцеринів і наприкінці реакції складає 18,5 мас. %.

Також підвищується вміст моноацилгліцеринів і при амідуванні етиленаміноамідами досягає до 37,2 мас. %, що на 2,1 мас. % перевищує в реакції амідкування етилендіаміном з гліцерином.

Реакційна система складається із вихідних сильно гідрофобних компонентів (триацилгліцеринів, етиленамінодіамідів) в процесі реакції утворюються гідрофільні компоненти (ді-, моноацилгліцерини, гліцерин), ці компоненти є вихідними і кінцевими продуктами реакції. В реакційному середовищі також утворюється поверхнево-активні речовини (ПАР) (етилендіамідів).

Визначено компонентний склад наступним чином: продукт розтоплено (331,15 К), заливають 50 мл Н₂О (дист.), охолоджено, воду повільно відфільтровано через фільтр повільної фільтрації, діаметром 90 мм.

Фільтр промито (3 мл) ізопропанолом три рази.

Спирт додано до продукту, який висушено під тиском $9,2 \cdot 10^{-4}$ кПа і температурі 313 К, впродовж 4 годин. В отриманому продукті визначено водорозчинний компонент – гліцерин. Продукт звільнено від водорозчинних компонентів розчиняють в ізопропанолі 50 мл при температурі 318 К, після охолодження до температури 293 К випадає білий осад – етилендіамідів жирних кислот. Одержані етилендіаміди відфільтровано та промито ізопропанолом (10 мл), а після сушать під вакуумом.

Компонентний склад оцінено з допомогою тонкошарової хроматографії.

Хроматографічний розчин: 91 об. % – хлороформ, 8 об. % – ацетон, 1 об. % – етанол. Реакційну суміш 10 мас. %, розчинено у хлороформі, нанесено мікрошприцем 1 мкл на сілкагелеву пластинку на позицію гліцерину $R_f = 0$, α -моноацилгліцерини $R_f = 0,23$, β -моноацилгліцерини $R_f = 0,41$, жирні кислоти $R_f = 0,59$, 1,2-діацилгліцерини $R_f = 0,70$, 1,3-діацилгліцерини $R_f = 0,81$, триацилгліцерини $R_f = 0,90$, етилендіаміди $R_f = 0,29$, етиленаміноаміди $R_f = 0,15$.

Проявлення плям проводили парами металевого йоду.

Згідно тонкошаровій хроматографії, в виділених етилендіамідах присутні триацилгліцерини $R_f = 0,90$. Етилендіаміди після визначення ефірного числа відфільтровано, промито ізопропанолом, та висушено під вакуумом.

В отриманих кінцевих етилендіамідах відсутні кислотне, ефірне та аміне числа, за тонкошаровою хроматографією до продукту входить один компонент етилендіаміди $R_f = 0,29$.

Етилендіаміди соняшникової олії характеризується: температура топлення 390,25 К, густиною 845 кг/м^3 , при перекристалізації ці показники не змінюються, що свідчить про чистоту продукту.

Структурні особливості етилендіамідів жирних кислот соняшникової олії та продукту з якого його отримано, досліджували методом інфрачервоної спектроскопії.

Показано, що етилендіаміди жирних кислот соняшникової олії мають максимальну полосу поглинання в спектрі $1600 - 1650 \text{ см}^{-1}$, що відповідає амідним групам та мінімальну полосу поглинання від 1080 до 1140 см^{-1} , що відповідає складноєфірним групам.

Здешевлення реакції амідування досягається при зменшенні температури та часу синтезу та з додатковим отриманням моноацилгліцеринів при додаванні гліцерину. При амідуванні соняшникової олії з гліцерином підвищується ступень перетворення загального аміну в середньому на 20 %.

Найбільший вміст моноацилгліцеринів є в продукті синтезу соняшникової олії з моноамідами при мольному відношенні 1 : 1, температурі 433 К, впродовж 105 хв. та дорівнює 37,2 %.

На основі лабораторних установок та методик створені математичні та кінетичні моделі процесу амідування, які показали не доцільність більше 20 % гліцерину в реакційній масі та дали змогу отримати уявлення про хімізм амідування триацилгліцеринів, амідування з гліцерином та амідування продукту гліцероліза, що було використано для розробки технології отримання моноацилгліцеринів.

Для виробництва моноацилгліцерину та етилендіаміду розроблена технологія виробництва, яка наведена на рисунку.

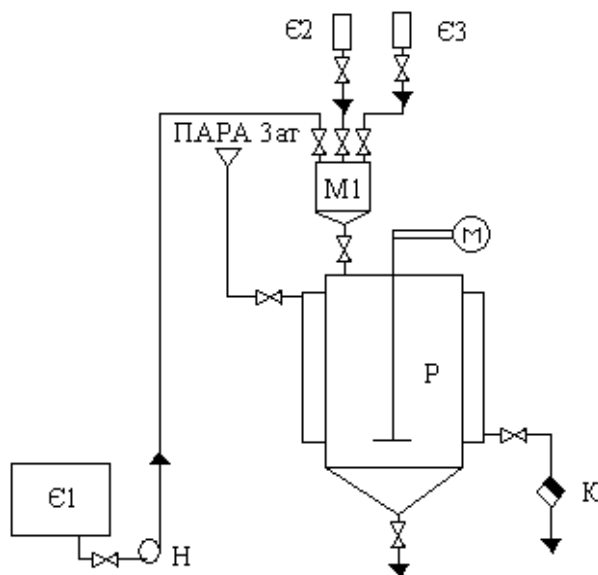


Рисунок – Схема промислової установки амідування:

Є1 – ємкість соняшникової олії; Є2 – етиленаміноамід; Є3 – гліцерин; Р – реактор; М – пропелерна мішалка; М1 – мірник; Н – відцентровий насос; К – конденсатовідвідник.

Висновок.

Винайдені оптимальні умови амідування соняшникової олії етиленаміноамідами – 433 К при МВ = 1 : 1 впродовж 9900 с. Втрата вільної енергії реакції знаходиться на рівні 140 кДж/моль. Також встановлено, що в кінці синтезу звільняється більше 2 мас. % гліцерину (3 мас. % максимум).

Список літератури: 1. Ільїнська О.І. Дослідження компонентного складу в реакції взаємодії етилендіаміну з триацилгліцерином соняшникової / О.І. Ільїнська // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2004. – № 4. – С. 90 – 92.