

Литература

1. Cesiulis, H. Increase in Rate of Electrodeposition and in Ni(II) Concentration in the Bath as a Way to Control Grain Size of Amorphous Nanocrystalline Ni-W Alloys [Текст] / H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M. L. Donten, Z. Stojek // J. Solid State Electrochem. - 2002 - Vol. 6(4). - P. 237 - 244
2. Chovancek, M. Development of a fully buffered molybdate electrolyte for capillary electrophoresis with indirect detection and its use for analysis of anions in Bayer liquor [Текст] / M. Chovancek, P. Choo, M. Macka // Electrophoresis. - 2004. - Vol. 25(3). - P. 437-443
3. Poznyak, S. K. Electroplating of Iron Films: Microstructural Effects of Alkaline Baths [Текст] / S. K. Poznyak, V. V. Kharton, J. R. Frade, M.G.S. Ferreira // Mat. Sci. Forum. - 2006. - Vol. 514 - 516. - P. 88-92
4. Cesiulis, H. Electrolyte Considerations of Electrodeposited Ni-W Alloys for Microdevice Fabrication [Текст] / H. Cesiulis, E. J. Podlaha-Murphy // Mat. Sci. - 2003. - Vol. 9(4). - P. 329-333
5. Зуен, Ву Тхи. Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава [Текст] / Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Е. А. Котлярова // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2009. - Т. 11(1). - С. 37-46
6. Majzelis, A.A. The effect of architecture of the Cu/(Ni-Cu) multilayer coatings on their microhardness [Текст] / A.A. Majzelis, B.I. Bairachniy, L.V. Trubnikova, B.A. Savitsky // Functional Materials. - 2012. - Vol. 19(2). - P. 238 - 244
7. Kiss, T. Critical survey of stability constants of complexes of glycine [Текст] / Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. - 1991. - Vol. 63(4). - P. 597-638
8. Maizelis, A.A. The influence of multilayered copper-nikel coatings formation circumstances on the corrosion resistance and mechanical properties [Текст] / L.V. Trubnikova, B.I. Bayrachny, A.A. Maizelis // Electrochemical Technologies and Materials for 21st century: 9th International Frumkin Symposium, 24 - 29 oct. 2010. : abstracts. - Moscow, 2010. - P. 172
9. Майзеліс, А.А. Влияние архитектуры мультислойных покрытий Cu/(Ni-Cu) на их пористость [Текст] / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубникова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 2/5 (56). - С. 4-6
10. Майзеліс, А.А. Равномерность мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий по толщине [Текст] / А.А. Майзеліс, Б.И. Байрачний, Л.В. Трубникова, В.Н. Иващенко, В.М. Сорочинский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2012. - № 4/5 (58). - С. 21-24.

Досліджено кінетику амідуювання лляної олії діетилентріаміном при температурах 413 К – 453 К та різних мольних співвідношеннях. Показано, що при цьому утворюється багатокомпонентна суміш, до складу якої входять поверхнево-активні речовини: моноацилгліцерини та діацилгліцерини. За експериментальними даними побудовано кінетичні залежності утворення та витрачання компонентів реакційної маси. Розраховано константи швидкості реакції амідуювання триацилгліцеринів лляної олії

Ключові слова: діацилгліцерини, моноацилгліцерини, поверхнево-активні речовини, амідуювання, лляна олія, константи швидкості реакції

Исследована кинетика амидирования льняного масла диэтилен триамином при температурах 413 К – 453 К и разных мольных отношениях. Показано, что при этом образуется многокомпонентная смесь, в состав которой входят поверхностно-активные моноацилглицерины и диацилглицерины. По экспериментальным данным построены кинетические зависимости образования и расходования компонентов реакционной массы. Рассчитаны константы скорости реакции амидирования триацилглицеринов льняного масла

Ключевые слова: диацилглицерины, моноацилглицерины, поверхностно-активные вещества, амидирование, льняное масло, константы скорости реакции

УДК 664.3:547

ОТРИМАННЯ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ МОНО- ТА ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ АМІДУВАННЯМ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ

А. П. Мельник

Доктор технічних наук, професор*

С. Г. Малік

Аспірант*

e-mail: malik_sg@ukr.net

С. О. Крамарев

Викладач-стажист*

Т. В. Матвєєва

Кандидат технічних наук, доцент*

В. Ю. Папченко

Кандидат технічних наук*

*Кафедра технології жирів

та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків

1. Вступ

Поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовуються у найрізноманітніших галузях промисловості в усьому світі. Наша країна не є винятком. Але більшість ПАР для підприємств України є імпортними товарами. Зокрема, виробництво поверхнево-активних моноацилгліцеринів та діацилгліцеринів жирних кислот, які використовують як емульгатори і стабілізатори в харчовій, косметичній, фармацевтичній та інших галузях промисловості, відсутнє. Сучасні технології їх одержання достатньо дорогі в зв'язку з високою енергоємністю виробництв, складністю устаткування та багатостадійністю процесів одержання [1]. Сьогодні відомі дослідження, які стосуються розробки теоретичних основ одержання моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів за новим напрямком амідкування олій амінами [2, 3, 4]. В цих роботах досліджено реакції взаємодії соняшникової олії з моноетаноламіном, діетаноламіном та ріпакової олії з етилендіаміном. Про одержання моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів амідкуванням лляної олії не відомо. Тому вивчення амідкування лляної олії є актуальною задачею.

2. Мета дослідження

Виходячи з актуальності, метою цього дослідження є вивчення утворення моноацилгліцеринів (МАГ) і діацилгліцеринів (ДАГ) амідкуванням лляної олії діетилентриаміном (ДЕТА).

3. Основна частина

В даній роботі досліджено кінетику взаємодії триацилгліцеринів (ТАГ) лляної олії з в інтервалі температур 413-453 К та мольних відношеннях триацилгліцерини лляної олії: діетилентриамін 1:0,66 та 1:2 з використанням методики [3].

Кінетичні дослідження проведені в тригорлій колбі в умовах реактора ідеального змішування, обладнаній автоматичним регульованим підгрівом. В процесі синтезу з реакційних мас через визначені проміжки часу відбирались зразки для проведення аналізів. Експериментально визначались концентрації вільного аміну, моноацилгліцеринів та гліцерину (Гл) згідно [5]. Концентрацію ТАГ і ДАГ у реакційних масах розраховано згідно рівнянь матеріального балансу компонентів реакційних мас і ацилів. Компонетний склад визначено з використанням газової, тонкошарової хроматографії та титриметричними методами.

Тонкошаровою хроматографією встановлено, що в результаті реакції утворюється багатокомпонентна суміш, до складу якої входять кисеньвмісні похідні жирних кислот лляної олії, зокрема моноацилгліцерини, діацилгліцерини та гліцерин. Крім того, до складу суміші також входить значна кількість азотовмісних похідних жирних кислот.

Утворення продуктів реакції відбувається за складними кінетичними закономірностями, що вказують на необхідність визначення раціональних умов їх отримання.

Експериментально встановлено, що реакція взаємодії ТАГ лляної олії з діетилентриаміном протікає постадійно: з триацилгліцеринів утворюються діацилгліцерини, які перетворюються в моноацилгліцерини, а при подальших перетвореннях утворюється гліцерин та амінопохідні жирних кислот, що буде розглянуто в подальших публікаціях.

За експериментальними даними для розглянутих умов визначено, що реакційна маса з максимальним вмістом моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів утворюється при температурі 413 К та мольному відношенні ТАГ лляної олії:діетилентриамін 1:0,66. Кінетичні залежності утворення та зникнення компонентів реакційної маси за даних умов представлені на рис. 1.

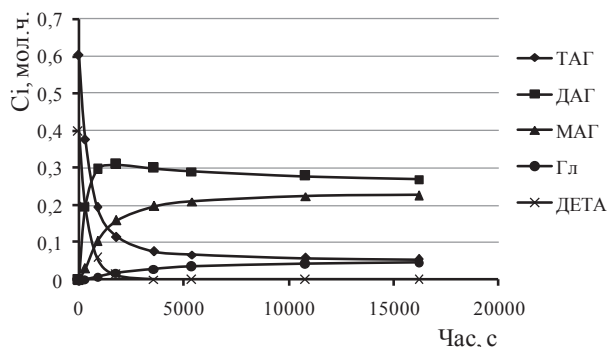


Рис. 1. Залежність змін концентрацій (C_i) деяких компонентів реакційної маси від часу при мольному відношенні ТАГ лляної олії: діетилентриамін (ДЕТА) 1:0,66 та температурі 413 К

З рис. 1 видно, що концентрації ТАГ та ДЕТА зі збільшенням тривалості реакції зменшуються. Причому швидкість зникнення реагентів в перші 2000 с значно більша, ніж в наступний період. Аналіз змін концентрації діацилгліцеринів свідчить про те, що в перші 1800 с вона збільшується, досягаючи свого максимуму (0,309 мол.частки), а після цього відбувається повільне зменшення вмісту ДАГ в реакційній масі. Це підтверджує те, що діацилгліцерини не тільки утворюються під час перебігу реакції, але й витрачаються. При цьому швидкість витрачання ДАГ в кінці реакції більша, ніж швидкість їх утворення з ТАГ на початку реакції. Аналіз змін концентрації моноацилгліцеринів вказує про те, що кількість цього компоненту зростає впродовж всього часу реакції, досягаючи максимальних значень в кінці реакції. Такі закономірності змін концентрацій можуть вказувати про те, що триацилгліцерини перетворюються у діацилгліцерини, а діацилгліцерини перетворюються в моноацилгліцерини. Необхідно відмітити і те, що зміни концентрації моноацилгліцеринів в останні 6000 с майже припиняються. Таким чином, кінетичні криві утворення моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів характеризуються максимумами, що потребує визначення оптимальних умов їх утворення. Концентрація гліцерину змінюється симбатно змінам концентрації моноацилгліцеринів, що може вказувати на те, що гліцерин, в основному, може утворюватись з моноацилгліцеринів. До складу реакційної маси, що отримана за умов (рис.1), входить ~33,2 %

діацилгліцеринів, 16,5 % моноацилгліцеринів та 9,4 % ТАГ, решта - гліцерин та азотовмісні продукти.

На рис. 2 представлені кінетичні залежності утворення та зникнення компонентів реакційної маси для випадку мольного відношення реагентів ТАГ : ДЕТА 1:2 і температури 453 К.

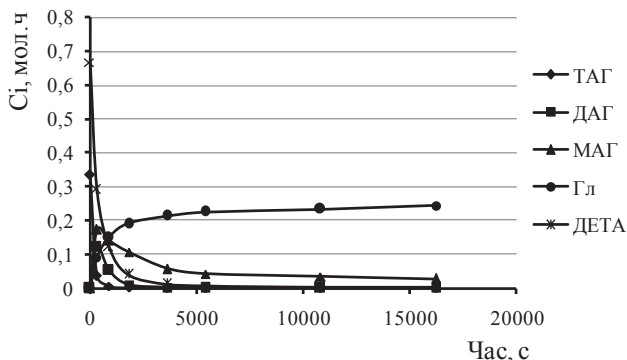


Рис. 2. Залежність змін концентрацій (Ci) деяких компонентів реакційної маси від часу при мольному відношенні ТАГ лляної олії: діетилентріамін 1:2 та температури 453 К

При підвищенні температури та збільшенні мольного відношення ТАГ:ДЕТА концентрація моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів в реакційній суміші зменшується на фоні різкого зростання концентрації гліцерину на початковій стадії перетворень ацилгліцеринів, що видно з порівняння рис.1 та рис. 2. Ступінь утворення гліцерину при цьому досягає 95 %. Такі закономірності змін концентрацій моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів та гліцерину вказують про те, що в цих умовах швидкості реакцій ацилгліцеринів з ДЕТА значно зростають. До складу реакційної маси входить всього 6,7 % ацилгліцеринів в розрахунку на суму всіх ацилгліцеринів, тому основними компонентами в таких умовах є азотовмісні похідні жирних кислот.

Виходячи з компонентного складу реакційних мас і кінетичних закономірностей перетворення ацилгліцеринів запропоновано хімізм амідування лляної олії діетилентріаміном, на основі якого та за визначеними поточними концентраціями реагентів та продуктів реакції, розраховано константи швидкостей системи реакцій амідування ТАГ лляної

олії діетилентріаміном (табл. 1). Порівняння констант швидкостей реакцій свідчить про те, що при переході в ряду триацилгліцерини-діацилгліцерини-моноацилгліцерини швидкості реакцій зменшуються. При цьому швидкість амідування при температурі 413 К триацилгліцеринів і діацилгліцеринів, відповідно, у 3,71 рази і 2,85 рази більші швидкості перетворень моноацилгліцеринів. З збільшенням температури константи швидкостей всіх реакцій збільшуються, а різниця між швидкостями різних реакцій зменшується. Зокрема збільшення температури з 413 К до 453 К зумовлює збільшення швидкості утворення діацилгліцеринів у 1,74 раз, моноацилгліцеринів – у 2,03 раз, а гліцерину – у 2,76 рази.

Таблиця 1

Константи швидкості реакцій утворення моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів і гліцерину при амідуванні лляної олії діетилентріаміном

Реакція	Константа швидкості 10^4 , $1/(\text{мол.ч}\cdot\text{с})$		
	413 К	433 К	453 К
ТАГ+ДЕТА \rightarrow ДАГ+МАД	39	49	68
ДАГ+ДЕТА \rightarrow МАГ+МАД	30	41	60,5
МАГ+ДЕТА \rightarrow Гл+МАД	10,5	16	29

Примітка. МАД – азотопохідні жирних кислот

4. Висновки

1. Показано, що при взаємодії ТАГ лляної олії з діетилентріаміном утворюється багатокомпонентна суміш, до складу якої входять такі поверхнево-активні речовини як моно- та діацилгліцерини.
2. Змінами температури, мольного відношення реагентів та часу реакції можна скеровувати реакцію на отримання конкретного цільового продукту.
3. Доведено, що при збільшенні температури та мольного відношення реагентів, вміст ДАГ та МАГ в реакційній масі зменшується з одночасним збільшенням концентрації гліцерину.
4. Встановлено, що утворення моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів відбувається за закономірностями, для яких характерні екстремальні значення.

Література

1. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects / Edited by Fereidoon Shahidi – (Sixth Edition) – Memorial University of Newfoundland – 2005
2. Мельник А.П. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів [Текст] / Мельник А.П., Матвеева Т.В. // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2002. – № 2, Ч.1. – С. 89-93.
3. Діхтенко, К. М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії [Текст]: 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. Папченко, В.Ю. Технологія моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот амідуванням соняшникової олії : дис. ... канд. техн. наук / В.Ю. Папченко – Х., 2011 – 204с.
5. AOCS Official Method Cd 11–57: alpha-Monoglycerides.

6. Мельник, А.П. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини [Текст]: навч. Посібник / А.П. Мельник, О.П. Чумак, Т.О. Березка – Х.: Курсор, 2004. – 277 с.
7. Diacylglycerol Oil / Yoshihisa Katsuragi, Takuji Yasukawa, Noboru Matsuo, et al. - Illinois : AOCS press, 2004.
8. Yang, T. Diacylglycerols from butterfat: production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties / Yang, T., Zhang, H., Mu, H., et al. – 2004. – J Am Oil Chem Soc 81 (10), 979–987.
9. Singh C.P. Synthesis of mono- and diglycerides in water-in-oil microemulsions / C.P. Singh, D.O. Shah // JAOCS. – 1994. – № 6. – P. 583 – 587.
10. Пат. 3743512 США, МКИА21D2/16. Monoglyceride product and method of preparing the same / Francis F. Han-sen, Ethel F. Hansen; Walla Walla, Wash. – № 688024; заявл. 5.12.67; опубл. 16.09.70. – 8 с.

У статті досліджено вплив поверхнево-активних сполук на інтенсифікацію процесу окиснення етилбензолу та створення бінарних каталітичних систем на основі промислових каталізаторів окиснення. Одержані результати демонструють підвищення ефективності застосування досліджуваних каталітичних систем та зростання продуктивності реакційного об'єму. Представлені дані доповнюють механізм дії бінарних каталітичних систем соль металу змінної валентності – поверхнево-активна сполука

Ключові слова: окиснення, етилбензол, поверхнево-активні сполуки, каталітичні системи, гідропероксид етилбензолу, ацетофенон

В статье исследовано влияние поверхностно – активных веществ на интенсификацию процесса окисления этилбензола и создание бинарных каталитических систем на базе промышленных катализаторов окисления. Полученные результаты демонстрируют повышение эффективности использования изученных каталитических систем и повышение продуктивности реакционного объема. Представленные данные дополняют механизм действия бинарных каталитических систем соль металла сменной валентности – поверхностно-активное соединение

Ключевые слова: окисление, этилбензол, поверхностно – активные вещества, каталитические системы, гидропероксид этилбензола, ацетофенон

УДК 661.74

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ГОМОГЕНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

В. В. Реутський
Асистент*

E-mail: gib1986@gmail.com

В. Л. Старчевський
Доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри*

E-mail: vstarch@polynet.lviv.ua

*Кафедра загальної хімії
Національний університет
«Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів,
Україна, 79013

1. Вступ

Практичне значення процесів окиснення у виробництві основного органічного та нафтохімічного синтезу важко переоцінити. Їх першорядну роль обумовили наступні причини:

1. Велика цінність сполук, отриманих окисненням (спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот та їх ангідридів, а-оксидів, нітрлів та ін.) і проміжними продуктами органічного синтезу, розчинниками, мономерами і вихідними речовинами для виробництва полімерних матеріалів, пластифікаторів і т.д.
2. Широке різноманіття реакцій окиснення, до яких здатні багато органічних речовин, у тому числі вуглеводні всіх класів. Це дозволяє використовувати процеси окиснення для первинної переробки вуглеводневої сировини і одержувати на їх основі велику кількість цінних речовин.

3. Доступність і низька вартість більшості окиснювальних реагентів, серед яких головне місце займає кисень повітря. Це визначає більш високу економічність синтезу деяких продуктів методами окиснення в порівнянні з іншими можливими методами їх одержання.

Окисні процеси одержали широке поширення в органічному синтезі, часто замінюючи менш економічні способи виробництва багатьох продуктів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Більшість процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів відбувається у присутності гомогенних каталізаторів, якими найчастіше є солі металів змінної валентності. Вплив гомогенних каталізаторів на рідиннофазне окиснення органічних речовин пов'язують як з вибіркоким прискоренням (гальмуван-