

## ПОЛУЧЕНИЕ N-АЦИЛСАРКОЗИНАТОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

© 2014 Х. С. Шихалиев, М. Ю. Крысин, И. П. Зорников, А. В. Зорина, Н. В. Столповская

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.02.2014 г.

**Аннотация.** Показано, что из отходов переработки подсолнечного масла — смеси жирных кислот — можно получать поверхностно-активные вещества (N-ацилсаркозинаты) в условиях реакции Шоттена-Баумана.

**Ключевые слова:** N-ацилсаркозинаты, жирные кислоты, реакция Шоттена-Баумана.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей остается эффективное использование отходов различных производств. Не лишены побочных продуктов и технологические процессы, использующие растительное сырье. При щелочной гидратации подсолнечного масла в качестве отходов образуются смеси жирных кислот, которые, как правило, используются для изготовления мыла [1—2].

N-Ацилсаркозинаты, получаемые из жирных кислот, в течение многих лет находят применение в составе композиций косметических средств для ухода за полостью рта, кожей и волосами. Эти соединения способствуют снижению проникновения потенциально раздражающих веществ через кожу человека, проявляют низкую токсичность, крайне быстро разлагаются. Уникальные комбинации свойств этих поверхностно-активных веществ привели к их широкому промышленному применению, в том числе в качестве ингибиторов коррозии металлов [3].

Цель данной работы состояла в исследовании реакций ацилирования саркозина хлорангидридами жирных кислот, полученными из отходов рафинации подсолнечного масла, в двухфазной системе по реакции Шоттена-Баумана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение хлорангидридов жирных кислот:** 0.1 моль смеси жирных кислот и 0.15 моль тионилхлорида помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, нагревают

до 80 °С и выдерживают в течение 3-х часов при данной температуре. Избыток тионилхлорида отгоняют в вакууме водоструйного насоса (около 20 мм рт. ст.). Остаток перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 170—190 °С при 2 мм рт. ст. Выход хлорангидридов жирных кислот составляет 40% от теоретического.

**Получение N-ацилсаркозинатов, содержащих остатки жирных кислот:** В 3-хгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают раствор 0.12 моль натриевой соли саркозина в 100 мл воды и при перемешивании с помощью магнитной мешалки прикапывают 0.1 моль хлорангидридов жирных кислот при температуре 35 °С (рН реакционной массы поддерживают равным 9—12.5 за счет прибавления 10% водного раствора гидроксида натрия). После прибавления всего количества хлорангидридов к реакционной массе добавляют 30% раствор соляной кислоты до рН=3. N-Ацилсаркозин экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфирный слой отделяют. Диэтиловый эфир отгоняют на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяют в этаноле и добавляют эквимольное количество гидроксида натрия, растворенного в этиловом спирте. Выпавший осадок N-ацилсаркозинатов отфильтровывают и высушивают. Выход продукта составляет 80% от теоретического.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

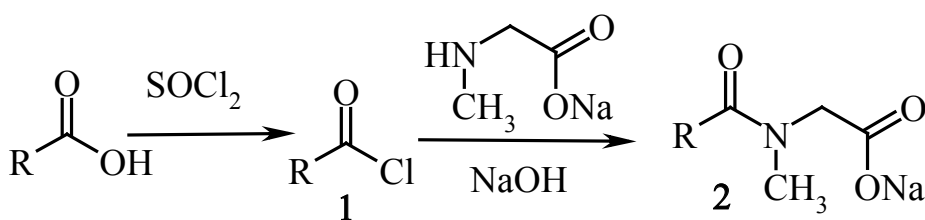
Сырьем для получения N-ацилсаркозинатов чаще всего являются свободные жирные кислоты

или их эфиры. Выделяют два способа получения этого класса поверхностно-активных веществ из высших карбоновых кислот.

Первый подход заключается в ацилировании солей аминокислот непосредственно жирными кислотами [4—5]. Реализация получения N-ацилсаркозинатов в промышленных условиях связана с серьезными осложнениями при ведении технологического процесса, обусловленными обильным пенообразованием реакционной массы при подаче водных растворов солей аминокислот к высшим карбоновым кислотам. В качестве недостатков данного подхода можно отметить длительность и высокую температуру проведения процесса [6].

Второй подход основан на получении хлорангидридов и дальнейшем ацилировании N-метилглицина по реакции Шоттена-Баумана [7—8].

В данной работе исследованы процессы получения N-ацилсаркозинатов из отходов производства подсолнечного масла — смеси высших карбоновых кислот. Непосредственно жирных кислот в отходах содержится около 60%, оставшиеся 40% представляют собой смеси фосфолипидов, мыл, диглицеридов и т. д. С большим количеством примесных продуктов связан невысокий выход хлорангидридов жирных кислот **1**. Способ получения хлорангидридов жирных кислот основан на взаимодействии жирной кислоты с избытком тионилхлорида [9].



Полученные хлорангидриды жирных кислот **1** вводили в реакцию ацилирования в двухфазной системе, что позволяет проводить взаимодействие при комнатной температуре и значительно сокращает время проведения процесса. Очистку полученных N-ацилсаркозинатов проводили через стадию получения нерастворимых N-ацилсаркозиновых кислот.

Были изучены характеристики N-ацилсаркозинатов **2** (табл. 1). N-Ацилсаркозинаты представля-

ют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде с температурой плавления 118—120 °С. Сравнение с коммерческим аналогом — лаурилсаркозинатом — показало, что N-ацилсаркозинаты **2** незначительно уступают последнему в пенообразующей способности, вероятно, это связано с содержанием значительного количества остатков ненасыщенных жирных кислот, об этом свидетельствует так же достаточно высокое значение йодного числа.

Таблица 1. Характеристики N-ацилсаркозинатов

Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361-78)	Тпл., °С	Массовая доля акт. в-ва, % (ГОСТ 30828-2002)	Содержание хлоридов, % (ГОСТ 30828-2002)	Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961:2010)	pH (10% р-р) (ГОСТ 22567.5-93)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1-77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1-77)
N-ацилсаркозинаты <b>2</b>	Твердое вещество белого цвета	118—120	78	4	78.0	9.875	180	90
Лаурилсаркозинат натрия (водный раствор)	Прозрачная жидкость	-	30	-	-	7.5—8.5	230	94

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отходов масложировых производств — смесей жирных кислот — возможно получение высокоэффективных поверхностно-активных веществ, таких как N-ацилсаркозинаты. Стадия ацилирования протекает с высоким выходом в условиях межфазного катализа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пояркова Т. Н., Сотникова Е. В., Сотников В. С. // Экология промышленного производства. 2013. Т. 83. № 3. С. 40.

2. Горохов Д. Г., Бабурина М. И., Иванкин А. Н. // Масложировая промышленность. 2010. № 5. С. 36.

3. Crudden J. J. et al. // The Royal Society of Chemistry. 1992. № 1. P. 95.

4. Пат. 2154054 (2000). Россия // Ричард П. Вудбери, Роджер Р. Годетте, Ф. Дэвид Вуд. заявл. 31.05.1996; опубл. 10.08.2000. 8 с.

5. Masoumeh Hassanzadeh et al. // J. of Surfact. Deterg. 2012. V. 15. № 5. P. 551.

6. Пат. 2083558 (1997). Россия // Михалкин А. П., Власов В. Н., Маршалкин В. Н. заявл. 06.08.1993; опубл. 10.07.1997. 6 с.

7. Cullum D. C. // J. Analyst. 1957. V. 82. № 971. P. 120.

8. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.

9. Dan Feng et al. // J. of Surfact. Deterg. 2012. V. 15. № 1. P. 657.

*Шихалиев Хидмет Сафарович* — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

*Shikhaliev Khidmet S.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

*Крысин Михаил Юрьевич* — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

*Krysin Mikhail Yu.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

*Зорников Игорь Петрович* — инженер кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

*Zornikov Igor P.* — Engineer, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

*Зорина Анна Вячеславовна* — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: khrum1@bk.ru

*Zorina Anna V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208521; e-mail: khrum1@bk.ru

*Столповская Надежда Владимировна* — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

*Stolpovskaya Nadezhda V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru