

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

Діхтенко Костянтин Миколайович

УДК 664.3.032

**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛЦЕРИНІВ  
АМІДУВАННЯМ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ**

Спеціальність 05.18.06 - технологія жирів, ефірних масел і  
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології жирів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор **Мельник Анатолій Павлович**,  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор **Мельников Костянтин Олексійович**, Дніпропетровський державний аграрний університет, професор кафедри хімії;

кандидат технічних наук, доцент **Бездєнєжних Лілія Андріївна**, Кременчуцький державний політехнічний університет ім. М. Остроградського, доцент кафедри екології

Захист відбудеться 6 червня 2008 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради **Д64.050.05** Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “5” травня 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Моноацилгліцерини, які виробляють в суміші з діацилгліцеридами, використовують у харчовій і косметичних галузях, як емульгатори, стабілізатори, харчові добавки. Їх виробництво за існуючими технологіями гліцеролізу олій чи жирів та етерифікації жирними кислотами гліцерину з наступною молекулярною дистиляцією – складний, енергоємний і дорогий процес, тому проводяться пошуки більш спрощених і дешевих технологій їх одержання. Зокрема, відомо одержання МАГ з виходом 50 % мас. з паралельним утворенням азотовмісних поверхневоактивних речовин амідуванням соняшникової олії моноетаноламіном. Сьогодні вітчизняне виробництво моноацилгліцеринів і азотовмісних поверхневоактивних речовин відсутнє. Крім того, не відомий вплив природи олії і аміну на перебіг процесу амідування, утворення моноацилгліцеринів, азотовмісних поверхневоактивних речовин, інших продуктів. Тому дослідження, які спрямовано на створення менш енергоємних і простих технологій одержання моноацилгліцеринів та інших продуктів амідуванням, з використанням такої доступної вітчизняної сировини як ріпакова олія, є актуальними та складають напрямок дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідними тематиками кафедри технології жирів НТУ "ХП" щодо створення перспективної технології, яка забезпечить отримання моноацилгліцеринів з жирової сировини амідуванням ріпакової олії. Здобувач проводив дослідження при виконанні держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: „Отримання поверхневоактивних речовин і композицій з використанням вітчизняної сировини” (Д/Р № 0100U001087), „Дослідження хімічних перетворень жирів” (Д/Р № 0105Y000580), "Дослідження хімічних перетворень компонентів жирів" (Д/Р № 0102U000979).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка нової технології одержання моноацилгліцеринів та азотовмісних поверхневоактивних речовин амідуванням ріпакової олії етилендіаміном.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі:

- дослідити зміни компонентного складу реакційних мас на основі триацилгліцеринів ріпакової олії та етилендіаміну від умов реакції амідування;
- вивчити кінетику і термодинаміку реакції взаємодії ацилгліцеринів ріпакової олії з етилендіаміном;
- створити кінетичну і статистичну моделі процесу амідування;

- визначити раціональні умови одержання моноацилгліцеринів та азотовмісних поверхневоактивних речовин;
- розробити технологію амідуювання ріпакової олії етилендіаміном і технологію виділення моноацилгліцеринів та азотовмісних поверхневоактивних речовин з одержаних реакційних мас і обґрунтувати технологічну схему одержання цих продуктів;
- оцінити поверхневоактивні і фізико-хімічні властивості моноацилгліцеринів та азотовмісних поверхневоактивних речовин;
- випробувати розроблену технологію амідуювання ріпакової олії етилендіаміном та оцінити якість одержаних продуктів.

**Об'єкт дослідження** - технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії етилендіаміном.

**Предмет дослідження** – кінетика і технологія амідуювання ацилгліцеринів етилендіаміном та технологія виділення моноацилгліцеринів і азотовмісних компонентів.

**Методи дослідження.** Компонентний склад реакційних мас визначено титриметричними методами, інфрачервоною спектроскопією, спектроскопією протонного магнітного резонансу, тонкошаровою і газовою хроматографіями. Кінетичні криві змін компонентного складу реакційних мас оброблено диференціальним і інтегральним методами аналізу. Термодинамічні параметри визначено адитивно-груповим методом та стандартним методом за кінетичними параметрами. Поверхневу активність продуктів реакції визначено сталагмометричним методом; адсорбційну здатність – масометричним і електрохімічним методом поляризаційного опору; емульгуючу, протирозбризкуючу, стабілізуючу здатність, температуру топлення, коефіцієнт заломлення – стандартними методами. Математичне моделювання процесу амідуювання та обробку експериментальних даних здійснено з застосуванням програмних пакетів Mathcad, Matlab, Microsoft Excel, NCSS, Visual Basic, Derive.

**Наукова новизна.** Вперше запропоновано отримання моноацилгліцеринів реакцією амідуювання ріпакової олії етилендіаміном з наступним виділенням моноацилгліцеринів з реакційної маси. Паралельно з моноацилгліцеринами запропоновано отримувати діалкілетилендіаміди, концентрат моноацилгліцеринів з діацилгліцеринами, концентрат діацилгліцеринів з домішками алкіламіноетиленамідів і гліцерин. На основі досліджень кінетики амідуювання триацилгліцеринів ріпакової олії етилендіаміном і розділення компонентів реакційних мас вперше виявлено ряд закономірностей:

- до складу реакційних сумішей, які одержано взаємодією триацилгліцеринів ріпакової олії з етилендіаміном, входять, крім початкових реагентів, моноацилгліцерини, діацилгліцерини, гліцерин, алкіламіноетиленаміди, діалкілетилендіаміди, на основі чого запропоновано хімізм

амідування за схемою: триацилгліцерини→діацилгліцерини→моноацилгліцерини→гліцерин з паралельним утворенням алкіламіноетиленамідів, які реагують з триацилгліцеридами, діацилгліцеридами, моноацилгліцеридами з утворенням діалкілетилендіамідів, що передбачає постадійний перебіг процесу амідування олії;

- за змінами вільних енергій постадійне амідування можливе при утворенні водневих зв'язків між компонентами реакційної суміші;

- за кінетичними дослідженнями при різних мольних відношеннях реагентів і температурах на першій стадії амідування переважно утворюються діацилгліцерини, моноацилгліцерини, гліцерин, алкіламіноетиленаміди з досягненням 40-50 % ступеня перетворення аміногрупи, а на другій стадії – діалкілетилендіаміди з досягненням ступеня перетворення аміногрупи > 95 %;

- утворення моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів, алкіламіноетиленамідів характеризується залежностями концентрацій від часу з максимумом, а утворення діалкілетилендіамідів – залежностями з індукційним періодом;

- швидкість взаємодії трипальмітоїлгліцерину з етилендіаміном на першій і другій стадіях більша, ніж швидкість амідування моноацилгліцеринів етилендіаміном, що підтверджує послідовність перетворень ацилгліцеринів;

- за результатами кінетичних досліджень амідування ацилгліцеринів етилендіаміном підпорядковується законам реакції другого порядку, а константи швидкостей реакції взаємодії ацилгліцеринів з етилендіаміном та з алкіламіноетиленамідами зменшуються при переході в ряду триацилгліцерини>діацилгліцерини>моноацилгліцерини, і при цьому константи швидкостей реакції ацилгліцеринів з етилендіаміном вищі, ніж з алкіламіноетиленамідом;

- створена кінетична модель процесу амідування ріпакової олії етилендіаміном за запропонованим хімізмом адекватна результатам експериментальних досліджень і відтворює зміни поточних концентрацій реагентів і продуктів реакції з похибками в межах до 10 %;

- послідовною обробкою водою, гексаном, пропан-2-олом з наступним випарюванням розчинника реакційні маси розділяються на діалкілетилендіаміди, концентрат моноацилгліцеринів, концентрат моноацилгліцеринів з діацилгліцеридами, концентрат діацилгліцеринів з домішками алкіламіноетиленамідів і на гліцерин.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено методи аналізу компонентів реакційних мас на основі ацилгліцеринів і етилендіаміну. Запропоновано технологію і розроблено технологічну схему одержання моноацилгліцеринів з триацилгліцеринів ріпакової олії. Визначено оптимальні технологічні умови амідування (вихід, мольне відношення реагентів, температура, час реакції). Розроблена схема процесу амідування випробувана в умовах ЗАТ "Нафтохімімпекс"

(м. Рубіжне), за якою вироблено 100 т. адсорбційноактивних речовин. З використанням результатів досліджень розроблено технічні умови ТУ У 24.6-38799429.001-2005 на інгібітор корозії, який проявляє високу адсорбційну здатність. Випробуваннями в Українському науково-дослідному інституті олій та жирів (УкрНДІОЖ, м. Харків) підтверджена можливість використання одержаних моноацилгліцеринів, як емульгаторів, у складі маргарину. Випробуваннями в ТОВ “Інтерстар Україна”, (м. Харків) підтверджена можливість використання одержаних діалкілетилендіамідів у складі кремів.

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні положення дисертації, які винесено на захист, одержано здобувачем самостійно. Серед них: виконання експериментальної частини роботи, інтерпретація одержаних результатів і їх математична обробка, формулювання висновків дисертації. Постановку мети і задач досліджень, обговорення і аналіз одержаних результатів виконано разом з науковим керівником.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення і результати дисертації оприлюднено і обговорено на: XI і XIV наукових конференціях „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2003, 2006 р.), наукових конференціях "Хімія і технологія жирів" (м. Харків, 2005, 2006, 2007 р.), на 73 науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів (м. Київ, 2007 р.). У повному обсязі дисертацію було розглянуто на засіданні кафедри технології жирів НТУ „ХП” (2008 р.)

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 12 працях, з яких 10 - у наукових фахових виданнях ВАК України, 1 – патент України.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний об'єм роботи складає 184 сторінки, з них 51 ілюстрація і 19 таблиць по тексту; 8 додатків на 28 сторінках; список використаних джерел із 163 найменувань на 13 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** розкрито актуальність дослідження процесу амідування триацилгліцеринів (ТАГ) ріпакової олії (РО) етилендіаміном (ЕДА), сформульовано мету, задачі, висвітлено наукову новизну роботи та її практичну значимість.

**В першому розділі** „Аналіз хімічних перетворень олій і жирів та технологій одержання моноацилгліцеринів, азотовмісних похідних жирних кислот” проведено огляд робіт з одержання, властивостей і застосування моноацилгліцеринів (МАГ), діацилгліцеринів (ДАГ) і азотовмісних

поверхневоактивних речовин (ПАР) і підкреслено, що сьогодні МАГ, ДАГ і азотовмісні ПАР одержують за різними технологіями, зокрема, МАГ одержують етерифікацією жирними кислотами гліцерину або гліцеролізом олій чи жирів з наступною молекулярною дистиляцією, що зумовлює значні енерговитрати, багатостадійність і, як наслідок, достатньо високу ціну МАГ, ДАГ, а алкіламіноетиленаміди (АА) і діалкілетилендіаміди (ДАД) одержують амідуванням жирних кислот. Виходячи з цього, у розділі розглянуто і порівняно інші методи одержання МАГ, ДАГ і азотовмісних ПАР, на основі чого показано перспективність розробки технологій сумісного одержання МАГ, ДАГ і азотовмісних ПАР амідуванням олій. Оскільки МАГ, ДАГ мають харчове використання, а азотовмісні продукти, в основному, технічне, проведено попередню оцінку впливу цих речовин на людський організм, на основі якої показано можливість їх використання як добавок до харчових продуктів. На основі аналізу літератури сформульовано основні задачі досліджень.

**В другому розділі** „Характеристика об'єктів досліджень, методики проведення експериментів та аналізів” наведено характеристику сировини та реактивів, які використано в дослідженні, описано схему лабораторної установки по вивченню кінетики амідування і синтезу індивідуальних сполук, методики аналізу сировини і розроблені методики аналізу реакційних мас (РМ), методики обробки результатів дослідження, визначення порядку реакції. Амідування ТАГ РО ЕДА вивчено в реакторі ідеального змішування з автоматичним підтриманням температури реакції з точністю  $\pm 0,2$  °С. Оцінку компонентного складу проведено титриметричними, фізико-хімічними, фізичними методами. Концентрацію амінного азоту у РМ визначено титруванням розчину наважки РМ у пропан-2-олі (i-PrOH) розчином соляної кислоти. Визначення ЕДА проведено титруванням розчином соляної кислоти водно-сольового розчину після відділення нерозчинних у воді компонентів РМ розплавленим парафіном. Визначення АА здійснено титруванням розчином соляної кислоти хлороформного шару після відділення ЕДА водно-сольовим розчином. Концентрацію ДАД визначено за масою осаду із врахуванням домішок після обробки РМ гексаном. Концентрацію МАГ і гліцерину (Гл) визначено методом періодатного окислення та хроматографією на тонкому шарі за встановленою залежністю між площею плями МАГ і їх концентрацією. Жирнокислотний склад РО, трипальмітоїлгліцерину (ТПГ), МАГ встановлено газовою хроматографією з використанням хроматографу HP-6890 з мас-селективним детектором HP-5972 із капілярною колонкою HP-5MS (5 % Diphenil) 30мх0,25ммх0,25 мкм (не полярна). Детектор HP-5972 використано також для мас-спектрометричних досліджень. Інфрачервоні (ІЧ) – спектри одержано на спектрофотометрі “Specord – 75”, а ПМР-спектри - на ПМР-спектрометрі BS-577A фірми Tesla. Визначення молекулярної маси здійснено криоскопічним методом. Коефіцієнт заломлення визначено із використанням рефрактометру УРЛ-1. Адсорбційну

здатність ПАР оцінено за захисним ефектом вимірюванням швидкості корозії електрохімічним і масометричним методами. Поверхневий натяг вивчено сталагмометричним методом. Емульгуючу здатність МАГ визначено за зміною висоти шару емульсії. Гідрофобізуючу здатність оцінено за відношенням часу проходження води крізь шар піску, який оброблено дослідними сполуками. Протиразбризкуючу і стабілізуючу здатність одержаних МАГ оцінено за Сергєєвим. Майонез проаналізовано згідно ГОСТ 30004.2-93. Визначення складу суміші з оптимальними властивостями здійснено симплекс-гратчастим методом Шеффе. Порядок реакцій визначено методом надлишкових і рівних концентрацій. Статистичну обробку результатів дослідження, розрахунок констант швидкостей і термодинамічних параметрів реакцій проведено із використанням програмних пакетів Mathcad, Matlab, Microsoft Excel, NCSS, Visual Basic, Derive.

**В третьому розділі** „Дослідження амідування триацилгліцеринів ріпакової олії етилендіаміном” визначено склад РМ, хімізм, кінетичні і термодинамічні закономірності амідування ТАГ РО ЕДА, які підтверджено дослідженнями амідування індивідуальних ТАГ-трипальмітоїлгліцерину та МАГ ЕДА.

За тонкошаровою хроматографією (ТШХ), ІЧ- і ПМР-спектроскопією, титриметричними і кінетичними методами доказано, що процес амідування ТАГ РО ЕДА протікає з утворенням 1,3-ДАГ, 1,2-ДАГ, МАГ, Гл, АА, ДАД.

Порівнянням ТШХ РМ з ТШХ індивідуальних речовин і відомими даними встановлено, що коефіцієнти сорбуємості  $R_f$  продуктів реакції ТАГ з ЕДА відповідають 1,3-ДАГ (0,74), 1,2-ДАГ (0,63), Гл (0), МАГ (0,11), АА (0), ДАД (0,09), а вихідних реагентів - ТАГ (0,89) і ЕДА (0). Методом періодатного окислення доказано утворення МАГ та Гл, а за аналізом залежностей концентрацій амінного азоту від часу амідування, за яким у РМ присутні амінні групи різної хімічної активності, доказано перетворення ЕДА в АА і ДАД. Присутність сполук з амідною групою підтверджено смугами на ПМР-спектрах РМ з частотою 3,1 м.д. протону групи  $-CH_2$ , яка зв'язана з  $-N$  і  $RCON-$ , та з частотою 5,1 м.д. протону амідної групи. Співпадінням фізико-хімічних властивостей осаду, який одержано обробкою РМ гексаном, і промислових етилен біс-олеаміду та етилен біс-пальмітаміду, доказано утворення ДАД. Присутність гідроксилвмісних сполук підтверджено смугами на ПМР-спектрах РМ з частотою 1,8 і 3,8 м.д., які відповідають протонам груп  $-CH_2$  і  $-CH$ , що зв'язані з гідроксильною групою, відповідно. Утворення гідроксилвмісних і амідних сполук підтверджено присутністю на ІЧ-спектрах РМ смуги гідроксильної групи при  $3320\text{ см}^{-1}$ , при цьому її зміщення з області  $3600-3620\text{ см}^{-1}$  вказує на участь гідроксильної групи в утворенні водневого зв'язку, та смуг амідної групи при  $1720\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує групу  $C=O$ , і при  $3480\text{ см}^{-1}$ . Аналізом співвідношень концентрацій ДАД/АА від часу реакцій взаємодії МАГ з ЕДА і РО з ЕДА показано, що при їх екстраполяції до нульового часу



реакції, вони виходять з нуля. Це свідчить про перетворення ЕДА спочатку в АА, а потім АА – в ДАД.

На основі цих досліджень запропоновано хімізм процесу амідування ТАГ РО ЕДА:



Кінетичні дослідження перебігу перетворень згідно хімізму (рівняння 1-6) проведено за залежностями поточних концентрацій компонентів реакційних мас на основі МАГ, ТАГ РО, трипальмітоїлгліцерину (ТПГ) від часу, температури, мольного відношення (МВ) реагентів.

Видно (рис. 1), що амідування МАГ ЕДА характеризується різким перетворенням вихідних реагентів за 1000-2000 с. у Гл та АА (рівняння 3), після чого швидкість витрати МАГ та ЕДА уповільнюється і зменшується концентрація АА з одночасним накопиченням ДАД (рівняння 6). Виходячи з цього, можна говорити про стадійність амідування МАГ, перша стадія якого завершується за 1000-2000 с., а друга стадія – за 9000 с. реакції.

Рис. 1 – Залежності концентрацій компонентів РМ при МВ МАГ:ЕДА 1:0,5 і температурі 373 К від часу реакції, де - МАГ, - Гл, - ЕДА, - АА, х – ДАД

Амідування ТАГ РО і ТПГ ЕДА характеризується більшою кількістю продуктів реакції, але подібними кінетичними закономірностями. Першій стадії (рис. 2) відповідають різке зниження концентрацій ТАГ і ЕДА з одночасним різким зростанням концентрацій АГ, Гл і АА за рівняннями реакцій (1-3), а другій стадії – відповідають повільні зміни концентрацій АГ, зниження концентрацій АА і збільшення концентрацій ДАД за рівняннями реакцій (3-6).

Рис. 2 – Залежності концентрацій компонентів РМ при МВ ТАГ РО:ЕДА 1:1 і температурі 373 К від часу реакції, де  $\diamond$  - ТАГ,  $\triangle$  - ДАГ,  $\blacklozenge$  - МАГ,  $\square$  - Гл, - ЕДА, - АА, х – ДАД

Меншу концентрацію ДАГ, ніж МАГ і АА, та збільшення індукційного періоду накопичення ДАД (рис. 1, 2) із зменшенням кількості алканолів в молекулі АГ можна пояснити зниженням швидкості амідування АГ в ряду ТАГ>ДАГ>МАГ (табл. 1).

Цими ж дослідженнями встановлено, що величина ступеня перетворення (СП) амінного азоту амідуювання РО, ТПГ і МАГ ЕДА на початку реакції різко збільшується до 40-50 %, а потім уповільнюється з досягненням > 95 %.

Вплив умов амідуювання на компонентний склад РМ оцінено за змінами СП АГ і ЕДА та ступенів утворення (СУ) продуктів реакції. Встановлено, що максимум СУ МАГ при температурах 353-373 К досягається за 9000 с. часу реакції, але із збільшенням температури від 393 до 413 К (рис. 3а, б) час досягання максимуму зменшується з 9000 до 6000 с. Із збільшенням МВ від 1:0,5 до 1:1 СУ МАГ зростає, але падає при переході від 1:1 до 1:1,5. Одержані дані свідчать про неоднозначність впливу умов амідуювання на СУ МАГ, тому їх необхідно перевірити іншими методами, зокрема, методом оптимізації (див. с. 11).

Визначені експериментально умови досягання максимумів компонентів РМ на основі РО і ЕДА приведено нижче:

речовина	ТАГ	ЕДА	МАГ	ДАГ	АА	ДАД	Гл
МВ ТАГ:ЕДА	1:1,5	1:0,5	1:1	1:0,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5
T, К	413	413	393	353	353	413	413
$\tau$ , с.	9000	9000	6000	9000	5000	9000	9000
СП, %	97	99,3	-	-	-	-	-
СУ, %	-	-	47	27	45	72,4	65

Рис. 3 - Залежності змін ступеня утворення МАГ  $SU_{МАГ}$  при МВ ТАГ РО:ЕДА 1:1 і температурах 353-413 К (а) і при температурі 413 К та МВ ТАГ РО:ЕДА 1:0,5-1,5 (б) від часу реакції, де х – 413 К, - 393 К, - 373 К, - 353 К та  $\triangle$  - 1:1,5,  $\square$  - 1:1,  $\diamond$  - 1:0,5

За поточними концентраціями компонентів реакційних сумішей, які визначено на основі вивчення реакції РО, ТПГ, МАГ з ЕДА знайдено константи швидкостей реакцій (рівняння 1-6) (табл. 1).

Таблиця 1

Константи швидкості реакцій взаємодії ацилгліцеринів з ЕДА при різних температурах

Рівняння	Константи швидкості $k_i \cdot 10^4$ , 1/(мол.ч. с) при температурі реакції										
	353 К		373 К			393 К			413 К		
	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО
1 ( $k_1$ )	8,7	9,8		14,5	15,4		27,8	29,8		44,9	46,9
2 ( $k_2$ )	5,58	4,7		11,0	11,3		19,1	20,9		29,7	31,4
3 ( $k_3$ )	3,4	3,67	10,9	8,7	8,65	14,2	12,4	12,3	19,2	21,1	22,3
4 ( $k_4$ )	1,4	1,5		3,7	4,38		6,61	7,72		13,1	12,6
5 ( $k_5$ )	0,84	0,9		2,6	2,8		5,8	6,3		9,9	8,8
6 ( $k_6$ )	0,74	0,86	2,32	1,8	2,0	3,67	3,9	3,8	6,79	6,8	6,01

Видно (табл. 1), що при переході від  $k_1$  до  $k_6$  при сталій температурі величини констант швидкостей реакцій амідування в ряду ТПГ, ТАГ РО і МАГ ЕДА знижуються, що підтверджує стадійність перетворень (рис. 1, 2), а із збільшенням температури від 353 до 413 К – збільшуються. При чому їх величини для реакцій РО і ТПГ з ЕДА співпадають з похибкою, в основному, до 10 %. Це означає, що швидкість амідування майже не залежить від типу алканолу. З цією ж величиною похибки співпадають розрахункові константи швидкостей реакцій взаємодії МАГ з ЕДА  $k_3$  і з АА  $k_6$ , які знайдено на основі вивчення реакцій РО з ЕДА, з константами швидкостей, які визначено на основі вивчення безпосередньо реакції МАГ з ЕДА. Це свідчить про те, що амідування МАГ ЕДА і АА є завершальними стадіями процесу амідування ТАГ ЕДА.

З врахуванням констант швидкостей (табл. 1) за моделлю амідування ТАГ РО ЕДА за хімізмом (рівняння 1-6) знайдено поточні концентрації реагентів і продуктів реакції. Їх співпадіння з експериментальними поточними концентраціями (рис. 4) свідчить про адекватність запропонованого хімізму амідування (рівняння 1-6) експериментальним даним.

Рис. 4 – Порівняння експериментальних і розрахункових концентрацій С компонентів РМ на основі РО та ЕДА при МВ 1:0,5 і температурі 373 К впродовж 9000 с., де  $\diamond$  - ТАГ,  $\triangle$  - ДАГ,  $\square$  - МАГ,  $\square$  - ГЛ,  $\square$  - ЕДА,  $\square$  - АА,  $\times$  – ДАД, лінії - розрахункові значення

Цей висновок підтверджено також тим, що розраховані за експериментальними концентраціями значення критерію Фішера ( $F=0,85$ ) для рівня значимості 0,05 за дисперсією адекватності ( $\hat{S}_y^2=0,041$ ) та дисперсією відтворення ( $S_y^2=0,048$ ), є меншим від табличного значення ( $F_T=19,0$ ).

Похибка визначення констант швидкостей реакцій ТАГ РО з ЕДА з врахуванням довірчих інтервалів  $\sigma$  (табл. 2), в основному, не перебільшує 9 %.

Таблиця 2

Довірчі інтервали та похибки констант швидкостей реакцій

$k_i, 1/(\text{мол.ч. с})$	$(k \pm \sigma) \cdot 10^4, 1/(\text{мол.ч.с})$	Похибка $\sigma/k \cdot 100, \%$
$k_1$	$15,4 \pm 0,9$	5,84
$k_2$	$11,3 \pm 1,0$	8,85
$k_3$	$8,25 \pm 1,1$	13,3
$k_4$	$4,38 \pm 0,3$	6,85
$k_5$	$2,8 \pm 0,2$	7,14
$k_6$	$2,0 \pm 0,1$	5,00

На основі знайдених кінетичних параметрів реакцій розраховано енергію активації  $E_a$ , ентальпію  $\Delta H$ , ентропію  $\Delta S$ , енергію Гіббса  $\Delta G$  реакцій амідування РО, ТПГ, МАГ ЕДА (табл. 3).

Таблиця 3

Співставлення термодинамічних параметрів реакцій амідування РО, ТПГ, МАГ ЕДА

№ Р *	$E_a$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль			$\Delta S$ , Дж/моль			$\Delta G$ , кДж/моль		
	МАГ	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО	МАГ	ТПГ	РО
1		33,38	32,41		27,01	26,04		-228,1	-229,8		114,4	114,1
2		34,40	34,87		28,03	28,50		-228,5	-226,7		115,6	115,3
3	18,1	35,64	35,31	14,9	29,28	28,94	-263	-228,6	-228,9	118	116,8	116,6
4		50,61	48,43		44,24	42,06		-200,6	-200,6		121,1	118,9
5		48,68	46,80		42,31	40,43		-207,4	-207,4		121,7	119,8
6	34,3	44,75	39,42	31,1	38,38	33,05	-233	-229,3	-229,3	123	126,2	120,9

Примітка. №р – номер рівняння відповідно хімізму (с. 6).

За одержаними результатами (табл. 3) спостерігається збільшення величини  $E_a$  реакцій амідування АГ ЕДА в ряду ТАГ<ДАГ<МАГ. Це свідчить про енергетичні переваги перебігу реакції ТАГ з ЕДА порівнянно з амідуванням МАГ ЕДА. Те, що величина  $E_a$  взаємодії АГ з АА (рівняння 4-6) більша, ніж з ЕДА (рівняння 1-3), можна пояснити більшою основністю і меншою молекулярною масою ЕДА, ніж у АА. Зниження величин  $E_a$  реакцій АГ з АА в ряду ТАГ>ДАГ>МАГ можливо пояснюється утворенням між вуглеводневими радикалами молекул ацилгліцеринів (АГ) і АА зв'язків, енергія яких знижується у ряду ТАГ>ДАГ>МАГ. Негативна величина ентропії свідчить про утворення структурованого перехідного стану за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N2$ , при цьому менша величина ентропії свідчить про більшу структурованість комплексу АГ з ЕДА, ніж з АА. Величина  $\Delta G$  послідовно збільшується у ряду ТАГ>ДАГ>МАГ як для реакції з ЕДА, так і з АА, що узгоджується з розрахунками вільних енергій за адитивно-груповим методом.

Співставленням термодинамічних параметрів реакцій взаємодії ТПГ і РО з ЕДА (табл. 3) показано, що вони співпадають з похибкою, в основному, до 10 %. З цією ж похибкою співпадають термодинамічні параметри (ентропія, енергія Гіббса) реакцій взаємодії МАГ з ЕДА і ТАГ з ЕДА, що свідчить про те, що процес амідування МАГ і ТАГ ЕДА протікає за однаковим хімізмом.

Таким чином, на основі кінетичних і термодинамічних досліджень знайдено систему рівнянь (7), які описують швидкості утворення чи зникнення компонентів РМ на основі ТАГ РО і ЕДА в залежності від концентрації вихідних реагентів, температури і часу:

$$W_{ТАГ} = \frac{dC_{ТАГ}}{d\tau} = -57,66 \cdot e^{-\frac{32410}{8,314 \cdot T}} \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ЕДА} - 1927 \cdot e^{-\frac{48430}{8,314 \cdot T}} \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{АА},$$

$$\begin{aligned}
W_{\text{ДАГ}} &= \frac{dC_{\text{ДАГ}}}{d\tau} = -83,64 \cdot e^{-\frac{34870}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - 855,2 \cdot e^{-\frac{46800}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + \\
&+ 57,66 \cdot e^{-\frac{32410}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} + 1927 \cdot e^{-\frac{48430}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{АА}}, \\
W_{\text{МАГ}} &= \frac{dC_{\text{МАГ}}}{d\tau} = -64,09 \cdot e^{-\frac{35310}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} + 855,2 \cdot e^{-\frac{46800}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{АА}} - \\
&- 61,33 \cdot e^{-\frac{39420}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + 83,64 \cdot e^{-\frac{34870}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}}, \\
W_{\text{АА}} &= \frac{dC_{\text{АА}}}{d\tau} = 57,66 \cdot e^{-\frac{32410}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - 1927 \cdot e^{-\frac{48430}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + \\
&+ 83,64 \cdot e^{-\frac{34870}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - 855,2 \cdot e^{-\frac{46800}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + 64,09 \cdot e^{-\frac{35310}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - \\
&- 61,33 \cdot e^{-\frac{39420}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{АА}}, \\
W_{\text{ДАД}} &= \frac{dC_{\text{ДАД}}}{d\tau} = 1927 \cdot e^{-\frac{48430}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + 855,2 \cdot e^{-\frac{46800}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{АА}} + \\
&+ 61,33 \cdot e^{-\frac{39420}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{АА}}, \\
W_{\text{ЕДА}} &= \frac{dC_{\text{ЕДА}}}{d\tau} = -57,66 \cdot e^{-\frac{32410}{8,314T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - 83,64 \cdot e^{-\frac{34870}{8,314T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} - \\
&- 64,09 \cdot e^{-\frac{35310}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}}, \\
W_{\text{ГЛ}} &= \frac{dC_{\text{ГЛ}}}{d\tau} = 64,09 \cdot e^{-\frac{35310}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ЕДА}} + 61,33 \cdot e^{-\frac{39420}{8,314T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{АА}}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Кінетична модель амідування ТАГ РО ЕДА (7) адекватна експериментальним даним, оскільки розраховане за експериментальними концентраціями компонентів РМ значення критерію Фішера ( $F=3,1$ ) для рівня значимості 0,05 за дисперсією адекватності ( $\hat{S}_y^2=0,148$ ) та дисперсією відтворення ( $S_y^2=0,048$ ), є меншим від табличного значення ( $F_T=19,0$ ). Тому ця модель втілює наукові засади нової технології одержання МАГ та інших продуктів.

В четвертому розділі “Технологія отримання моноацилгліцеринів” розроблено технологію одержання МАГ амідуванням ріпакової олії з наступним виділенням МАГ паралельно з ДАГ і ДАД з сумішей, які одержано на стадії амідування. При цьому для одержання ДАД достатньо тільки однієї стадії амідування.

Визначення оптимальних умов амідування проведено за розробленими статистичними моделями на основі емпіричних залежностей змін концентрацій МАГ, ДАГ і ДАД від умов реакції, оскільки похибка визначення концентрацій за цими моделями (до 7 %) менша, ніж за кінетичною моделлю (до 10 %) (рівняння 7).

Оптимізацією цих моделей за розробленою програмою знайдено, що амідуванням ТАГ РО ЕДА найбільше утворюється МАГ (16,9 % мас.) з виходом 47 % при МВ 1:1 і температурі 393 К за 6000 с., ДАГ (18,3 % мас.) з виходом (27 %) при МВ 1:0,5 і температурі 353 К за 9000 с. і ДАД (65,7 % мас.) з виходом (72,4 %) при МВ 1:1,5 і температурі 393 К за 9000 с., що збігається з експериментальними даними (див. с. 8). Знайденим умовам максимуму виходу МАГ, ДАГ, ДАД відповідають 81 %, 76 %, 87,7 % СП амінного азоту, відповідно. Виходячи з проведених

досліджень, запропоновано технологію і технологічну схему амідування ТАГ РО ЕДА (рис. 5), за якою амідування протікає у реакторі, який обладнано паровою оболонкою та мішалкою.

Рис. 5 - Технологічна схема стадії амідування РО ЕДА, де *потоки*: 1-1 – вода для охолодження, 2-2 – пара, 3-3 – вода оборотна, 4-4 – конденсат; *обладнання*: Є1-Є5 – ємності, Т1 – підігрівач, К1-К2 – конденсатори, Р- реактор, М- мірник, В- вакуум-сушильний апарат, Н1-Н4, ВН - насоси

Виділення МАГ з РМ, які одержано амідуванням РО, проведено послідовною обробкою РМ різними розчинниками з наступним їх випарюванням. Для цього обробкою РМ, які одержано за умов максимального виходу МАГ, водою з температурою 343-363 К при співвідношенні РМ:вода (8-10):1 (мас.) впродовж 30 хв. з РМ видаляється Гл та ЕДА. Обробкою висушених від води РМ гексаном з температурою 273-283 К при співвідношенні РМ:гексан 1:5 (мас.) впродовж 90 хв. з наступним фільтруванням одержують осад ДАД з концентрацією 96 % мас. і фільтрат концентрату МАГ з ДАГ з концентрацією МАГ 26,9 % мас. і ДАГ 28,8 % мас., відповідно. Обробкою розчину концентрату МАГ з ДАГ у гексані 50 % об. водним розчином і-PrOH при співвідношенні розчинників 1:2 (мас.) з наступним висушуванням від розчинників одержують МАГ з концентрацією 55,9 % мас. і ДАГ з концентрацією 40,3 % мас. з виходами 75 % і 87 % в розрахунку на РМ, відповідно.

Встановлено, що одержані за цією технологією МАГ, ДАГ і ДАД мають наступний склад (табл. 4):

Таблиця 4 – Хімічний склад МАГ, ДАГ, ДАД, які виділено з РМ на основі РО і ЕДА

Продукт	Концентрація, % мас.					
	МАГ	ДАГ	АА	ЖК	ТАГ	ДАД
одержані МАГ	55,9	23,6	14,1	6,4	-	-
одержані ДАГ	8,7	40,3	10,7	0,9	39,4	-
одержані ДАД	2,75	-	1,25	-	-	96

Азотовмісні сполуки, які подібні за структурою і властивостями присутнім в одержаних МАГ і ДАГ, за літературними даними проявляють фармацевтичні і харчові властивості, тому їх додають до харчових продуктів, таких як шоколад, пудинг, морозиво, молоко, майонез, маргарин, гірчиця, хліб, крекери і т.д., у кількості до 30 % мас. Виходячи з цього, одержані МАГ з їх

домішками після проведення біологічних досліджень можуть виконувати роль функціональних продуктів харчування.

На основі проведених досліджень розроблено принципіальну технологічну схему стадії виділення МАГ (рис. 6).

З використанням проведених досліджень розроблено технічні умови ТУ У 24.6-38799429.001-2005 і виготовлено 100 т. адсорбційноактивних речовин для захисту металу від корозії.

Рис. 6 - Технологічна схема виділення МАГ, ДАГ та ДАД з РМ, де *потоки*: 1-1 - пара, 2-2 – холодильний агент, 3-3 – гексан, 4-4 – вакуум, 5-5 – конденсат; *обладнання*: Р1 – змішувач реакційної маси з водою, Р2 – змішувач реакційної маси з гексаном, Р3 – екстрактор МАГ, М1-М5 – мірники, Є1-Є10 – ємності, Т1-Т4 – теплообмінники, ВСА – роторно-плівковий вакуум-сушильний апарат, Б1-Б2 – бункери, ВА1-ВА2 – випарний апарат, Н1-Н11 – насоси, ЕР1 – екструдер, С1 – сепаратор, В1 – відстійник

В п'ятому розділі “Оцінка властивостей одержаних продуктів” проведено оцінку поверхневоактивних і фізико-хімічних властивостей одержаних продуктів. Встановлено, що за емульгуючою і стабілізуючою здатністю одержані МАГ не поступаються промисловим МАГ марки МГД, зокрема, для виготовлення маргаринів і майонезних емульсій (рис. 7).

Рис. 7 - Залежність стійкості емульсії майонезу з використанням одержаних МАГ<sub>о</sub> і промислових МАГ<sub>п</sub> від часу при температурі 373 К, де  $\blacklozenge$  - МАГ<sub>о</sub>,  $\blacktriangle$  - МАГ<sub>п</sub>

Емульгуюча здатність обумовлена сорбцією молекул на межі розділу вода-вуглеводень (олія), що призводить до зниження міжфазного натягу.

З ізотерми міжфазного натягу (рис. 8) видно, що міжфазний натяг одержаних МАГ<sub>о</sub> і РМ різко знижується при концентраціях до 0,1-0,2 % мас. і при подальшому збільшенні концентрацій майже не змінюється. Це підтверджує поверхневу активність одержаних продуктів.

Рис. 8 – Ізотерми міжфазного натягу у системі керосин:вода, де  $\blacklozenge$ - МАГ<sub>о</sub>,  $\blacksquare$ - РМ

Оскільки ДАД є сильно гідрофобними речовинами з-за присутності в їх структурі двох радикалів, проведені дослідження гідрофобізуючої здатності (ГЗ) одержаних продуктів, якими встановлено, що величина ГЗ ДАД РО (80), ЕБП (250) близька до ГЗ воску (110). Тому воск замінено одержаними ДАД у композиціях водозахисних кремів для шкіри рук та взуття. За фізико-хімічними властивостями креми з добавкою ДАД не поступаються кремам з добавкою воску.

Оскільки процес амідування АГ ЕДА характеризується, можливо за рахунок утворення водневих зв'язків, перетворенням вихідної сировини в продукти з іншими властивостями, вивчено

не тільки поверхневоактивні, але і фізико-хімічні властивості реакційних мас. Зокрема, встановлено, що величини температури топлення, адсорбційної здатності за захисним ефектом, коефіцієнту заломлення від часу змінюються постадійно, а саме, на початку реакції до 1000-2000 с. реакції вони різко збільшуються, а потім повільно зростають. Ці зміни симпатні змінам СП амінного азоту, що дає змогу контролювати протікання реакцій амідування і прогнозувати величину СП амінного азоту. Показано, що зміни фізико-хімічних властивостей РМ пов'язані із зміною складу РМ, тобто різким змінам фізико-хімічних параметрів на початку реакції відповідає утворення продуктів реакції за рівняннями (1-3), а їх повільному зростанню – утворення продуктів реакції за рівняннями (4-6).

Дослідженнями Українського наукового-дослідного інституту олій та жирів підтверджено можливість використання одержаних МАГ у маргаринах.

Економічними розрахунками показано, що собівартість моноацилгліцеринів, які одержано амідуванням ріпакової олії (7600 грн./т.), менша в порівнянні з собівартістю моноацилгліцеринів, що отримують за технологією гліцеролізу і молекулярної дистиляції (8000 грн./т.), а з врахуванням виробництва і продажу діалкілетилендіамідів вона становить 6900 грн./т.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі з розробки нової технології отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії етилендіаміном. На основі проведених досліджень сформульовано наступні висновки:

1. За змінами компонентного складу реакційних мас на основі триацилгліцеринів ріпакової олії та етилендіаміну встановлено, що триацилгліцерини спочатку перетворюються в діацилгліцерини, потім діацилгліцерини – в моноацилгліцерини, моноацилгліцерини – в гліцерин з паралельним утворенням алкіламіноетиленамідів, які також реагують з ацилгліцеринами з утворенням діалкілетилендіамідів, що свідчить про постадійний перебіг цього процесу.

2. Дослідженнями кінетики і термодинаміки реакції взаємодії ацилгліцеринів ріпакової олії з етилендіаміном визначено, що на першій стадії перетворень, яка завершується за 1000-2000 с., протікають переважно реакції амідування ацилгліцеринів ріпакової олії етилендіаміном, а на другій стадії, яка завершується через 9000 с., - амідування ацилгліцеринів ріпакової олії алкіламіноетиленамідами. Стадійність доказана тим, що константи швидкості і термодинамічні параметри амідування ацилгліцеринів етилендіаміном вищі, ніж алкіламіноетиленамідами, і знижуються в ряду триацилгліцерини>діацилгліцерини>моноацилгліцерини та підтверджується різними константами швидкостей взаємодії трипальмітоїлгліцерину і моноацилгліцеринів з етилендіаміном, змінами фізико-хімічних властивостей реакційних мас (температура топлення,



показник заломлення, адсорбційна здатність) з часом. На основі кінетичних досліджень встановлено, що реакція амідування ацилгліцеринів етилендіаміном підпорядковується законам реакцій другого порядку.

3. Розроблено кінетичну і статистичну моделі амідування ріпакової олії, які адекватні реальному процесу. Похибка між експериментальними концентраціями реакційних мас і концентраціями, які розраховано за цими моделями, не перевищує 10 %.

4. Визначено раціональні умови максимального виходу моноацилгліцеринів (47 %): мольне відношення реагентів 1:1, температура 393 К впродовж 6000 с.; діацилгліцеринів (27 %): мольне відношення реагентів 1:0,5, температура 353 К впродовж 9000 с.; діалкілетилендіамідів (72,4 %): мольне відношення реагентів 1:1,5, температура 413 К впродовж 9000 с.

5. Запропоновано технологію і технологічні схеми амідування ріпакової олії етилендіаміном з наступним виділенням з реакційної суміші: концентрату моноацилгліцеринів (з концентрацією основної речовини 55,9 % мас.); діацилгліцеринів (з концентрацією основної речовини 40,3 % мас.); діалкілетилендіамідів (з концентрацією основної речовини 96 % мас). Технологічне обладнання процесу амідування розраховано з використанням кінетичної моделі.

6. Оцінкою поверхневоактивних і фізико-хімічних властивостей доказано, що одержані моноацилгліцерини, проявляючи поверхнево-активні властивості, можуть бути використані у виробництві маргарину та майонезу, діалкілетилендіаміди - для виготовлення кремів для рук і взуття, а реакційні маси, як адсорбційно-активні речовини, при захисті металу від корозії.

7. Розроблену технологію амідування впроваджено у промислових умовах "Нафтохімімпекс" при виробництві інгібітору корозії за розробленим ТУ У 24.6-38799429.001-2005, а моноацилгліцерини - за протирозбризкуючими і емульгуючими властивостями рекомендовано для виробництва маргарину.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Діхтенко К.М. Дослідження властивостей продуктів реакції взаємодії ріпакової олії та етилендіаміну // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. - № 11. - С. 32 – 35.

2. Діхтенко К.М., Мельник А.П. Дослідження реакції взаємодії ріпакової олії і етилендіаміну // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. - № 13. - С. 94 - 97.

Здобувачем оцінено методику визначення вмісту етилендіаміну у реакційних сумішах. Визначено зміни ступенів перетворення амінного азоту, температури топлення, коефіцієнту заломлення від часу амідування при мольному відношенні реагентів 1:0,5.

3. Мельник А.П., Сенишин Я.І., Чумак О.П., Панченко В.Ю., Діхтенко К.М. Оцінка захисного ефекту деяких інгібіторів // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків, 2004. - Вип. XXXII. - С. 230 – 233.

Здобувачем проведено дослідження адсорбційної здатності інгібітору на основі олійно-жирової сировини та етилендіаміну, у розробці якого приймав участь здобувач, та деяких інших інгібіторів.

4. Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Діхтенко К.М. Дослідження кінетики утворення моно-, діацилгліцеринів і алкілкарбонамідів // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – № 13. - С. 119 – 122.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження кінетики утворення моно-, діацилгліцеринів амідуванням індивідуальних ацилгліцеринів.

5. Мельник А.П., Діхтенко К.М. Дослідження змін складу реакційних мас при взаємодії ріпакової олії з етилендіаміном // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2005. - № 52. - С. 65 – 70.

Здобувачем оцінено зміни концентрації амінного азоту, етилендіаміну, азотовмісних похідних жирних кислот від часу реакції.

6. Мельник А.П., Сенишин Я.І., Чумак О.П., Папченко В.Ю., Діхтенко К.М. Оцінка концентрації деяких інгібіторів корозії на основі азотопохідних жирних кислот у робочих розчинах // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків, 2005. - Вип. XXXIII. - С. 63 - 67.

Здобувачем оцінено концентрації інгібітору на основі олійно-жирової сировини та етилендіаміну та інших інгібіторів, при яких вони проявляють максимальний захисний ефект.

7. Мельник А.П., Діхтенко К.М., Сенишин Я.І. Дослідження отримання і інгібуючих властивостей азотовмісних поверхнево-активних речовин електрохімічним методом поляризаційного опору // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків, 2006. - Вип. XXXV. - С. 72 – 76.

Здобувачем визначено кінетичні і термодинамічні закономірності реакції амідування моноацилгліцеринів етилендіаміном. Досліджено фізико-хімічні властивості одержаних продуктів.

8. Мельник А.П., Діхтенко К.М., Сенишин Я.І., Матвєєва Т.В. Оцінка термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з етилендіаміном // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. – № 13. – С. 40 – 43.

Здобувачем проведено оцінку термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з етилендіаміном.

9. Мельник А.П., Діхтенко К.М., Сенишин Я.І. Азотовмісні похідні жирних кислот – перспективні реагенти нафтогазової галузі // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків, 2006. - Вип. XXXIV. - С. 150 – 154.

Здобувачем визначено кінетичні і термодинамічні закономірності реакції амідкування ріпакової олії етилендіаміном при 373 – 413 К.

10. Мельник А.П., Діхтенко К.М., Крамарев С.О. Дослідження одержання моноацилгліцеринів реакцією амідкування ріпакової олії етилендіаміном // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. - № 44. – С. 37 – 40.

Здобувачем оцінено методику, яку розроблено авторами, для визначення моноацилгліцеринів та гліцерину у реакційних масах на основі олій та амінів. Проведена оцінка змін концентрацій моноацилгліцеринів та гліцерину від часу реакції. Визначено кінетичні закономірності реакції амідкування ріпакової олії етилендіаміном при 353 К.

11. Пат. на корисну модель U2005 08427, Україна, МПК(2006) C11D 3/16. Спосіб переробки олійножирової сировини в адсорбційно-активні речовини / Мельник А.П., Рибчич І.Й., Синюк Б.Б., Сенишин Я.І., Атаманчук І.С., Хомин І.І., Дячук В.В., Діхтенко К.М., Олійник М.В. Заявл. 30.08.2005; Опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5, 3 с.

Здобувачем оцінено ступінь перетворення олієжирової сировини в азотовмісні ПАР.

12. Мельник А.П., Крамарев С.О., Діхтенко К.М. Щодо виділення продуктів реакції амідкування ріпакової олії // Тези доповіді на 73 наукову конференцію молодих вчених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті". - Київ: НУХТ, 2007. - Ч.ІІ. – С. 21 – 22.

Здобувачем розроблено технологію виділення моноацилгліцеринів, діалкілетилендіамідів з реакційних мас на основі ріпакової олії та етилендіаміну.

## АНОТАЦІЯ

**Діхтенко К.М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідкуванням ріпакової олії.**

### **Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06. – технологія жирів, ефірних масел та парфумерно-косметичних продуктів. Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, Харків, 2008.

Дисертація присвячена розробці технології одержання моноацилгліцеринів (МАГ) амідкуванням триацилгліцеринів (ТАГ) ріпакової олії (РО) етилендіаміном (ЕДА).

Знайдено закономірності перебігу реакції при мольних відношеннях реагентів від 1:0,5 до 1:1,5 і температурах від 353 до 413 К впродовж 9000 с., за якими процес амідування ТАГ РО ЕДА протікає постадійно як реакція II порядку. Встановлено, що першій стадії (до 1000-2000 с.) відповідає протікання амідування ацилгліцеринів (АГ) переважно ЕДА з утворенням алкіламіноетиленамідів (АА), а другій стадії (після 1000-2000 с.) – амідування АГ АА. Стадійність доказана тим, що константи швидкості і термодинамічні параметри амідування АГ ЕДА вищі, ніж АА, і знижуються в ряду ТАГ>ДАГ>МАГ та підтверджується різними константами швидкостей амідування трипальмітоїлгліцерину і моноацилгліцеринів ЕДА і змінами фізико-хімічних властивостей реакційних мас з часом. Запропоновано моделі, які адекватно описують кінетику процесу амідування ТАГ РО ЕДА. Їх оптимізацією знайдено, що максимум виходу МАГ (47 %) досягається при МВ ТАГ РО:ЕДА 1:1 температурі 393 К за 6000 с. З реакційної суміші, яку одержано за цих умов, послідовною обробки водою, гексаном, і-PrOH з наступним випарюванням розчинників одержані МАГ, ДАГ, діалкілетилендіаміди (ДАД) з концентрацією основної речовини 55,9 %, 40,3 %, 96 % мас., відповідно.

Проведено дослідження поверхневоактивних і фізико-хімічних властивостей одержаних продуктів, за якими МАГ можна використовувати у харчових продуктах, як емульгатор і стабілізатор емульсій, зокрема, для виготовлення маргарину і майонезу, ДАД – для виготовлення кремів для рук і взуття та РМ, як адсорбційно-активні речовини, для захисту металу від корозії. Запропоновано технологію і технологічну схему одержання МАГ.

Ключові слова: технологія жирів, ріпакова олія, моноацилгліцерин, діацилгліцерин, діалкілетилендіамід, етилендіамін, амідування.

## АННОТАЦІЯ

**Дихтенко К.Н. Технологія получения моноацилглицеринов амидированием рапсового масла. Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06. – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт" Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке технологии получения моноацилглицеринов (МАГ) амидированием триацилглицеринов (ТАГ) рапсового масла (РМ) этилендиамином (ЭДА).

Найдені закономірності протекання реакції при мольних відношеннях реагентів від 1:0,5 до 1:1,5 і температурах від 353 до 413 К в течение 9000 с., согласно которым процесс

амидирования ТАГ РМ ЭДА протекает постадийно как реакция II порядка. Установлено, что первой стадии (до 1000-2000 с.) соответствует протекание амидирования ацилглицеринов (АГ) преимущественно ЭДА с образованием алкиламиноэтиленамидов (АА), а второй стадии (после 1000-2000 с.) – амидирование АГ АА. Стадийность доказана тем, что константы скорости и термодинамические параметры амидирования АГ ЭДА выше, чем АА, и снижаются в ряду ТАГ>ДАГ>МАГ и подтверждаются разными константами скоростей амидирования трипальмитоилглицерина и моноацилглицеринов ЭДА и изменениями физико-химических свойств реакционных масс со временем. Предложены модели, которые адекватно описывают кинетику процесса амидирования ТАГ РМ ЭДА.

Их оптимизацией найдено, что максимум выхода МАГ (47 %) достигается при мольном отношении ТАГ РМ 1:1 и температуре 393 К за 6000 с. С реакционной смеси, которую получено при этих условиях, последовательной обработкой водою, гексаном, пропанолом-2 с последующим выпариванием растворителей получены МАГ, ДАГ, диалкилэтилендиамиды (ДАД) с концентрацией основного вещества 55,9, 40,3, 96 % мас., соответственно.

Проведены исследования поверхностноактивных и физико-химических свойств полученных продуктов, согласно которым МАГ можно использовать в пищевых продуктах как эмульгатор и стабилизатор эмульсий, в частности, для изготовления маргарина и майонеза, а ДАД – для изготовления кремов для рук и обуви и как адсорбционноактивные вещества при защите металлов от коррозии. Предложена технология и технологическая схема получения МАГ.

Ключевые слова: технология жиров, рапсовое масло, моноацилглицерин, диацилглицерин, диалкилэтилендиамид, этилендиамин, амидирование.

## SUMMARY

**Dikhtenko K.M. Technology of obtaining of monoacylglycerines by amidation of rape oil. Manuscript.**

Thesis for a scientific degree of candidate of technical sciences on specialty 05.18.06. – technology of fats, essential oils and perfumery-cosmetic products. National technical university “Kharkiv polytechnic institute” Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2008.

The thesis is devoted for development of technology of obtaining of monoacylglycerines (MAG) by amidation of triacylglycerines (TAG) of rape oil with ethylendiamine (EDA).

The regularities of proceeding of the reaction at molar relations of reagents from 1:0,5 to 1:1,5 in the temperature range 353–413 K during 9000 s. were investigated. According to its process of amidation of TAG of rape oil proceeds as the second order reaction and has stages. It was established that amidation

of AG with EDA with forming alkylaminoethylenediamide (AA) mainly corresponds to the 1-st stage (till 1000-2000 s.), but amidation of AG with AA, formed on the 1-st stage, to the second stage (after 1000-2000 s.). The staging is proved by the fact that constants of the rates and thermodynamic parameters of the reactions of AG are high than with AA and are decreased in the raw TAG>DAG>MAG. Staging is confirmed by different constants of the rates of amidation of tripalmytoilglycerine (TPG) and monoglycerine with EDA and changes of physics-chemical properties from time. Hence the models adequately describing kinetics of the process of amidation of TAG RO with EDA were proposed. It was found by its optimization that maximum MAG (47 %) is formed under molar relation TAG RO 1:1 and temperature 393 K during 6000 s. MAG with concentration 55,9 % mas., DAG – 40,3 % mas., dialkylethylenediamides (DAD) – 96 % mas. were separated from reaction mix obtained under determined conditions with sequential treatment with water, hexane, i-PrOH and following evaporation of solvent.

Researches of surfactant and physics-chemical properties of obtained products showed that MAG could be used as emulsifier and stabilizer of emulsions in food substances particularly for margarine and mayonese, DAD could be used for making crèmes for hands and for shoes and as adsorption activity substances to protect metal from corrosion. Technology and technological scheme to produce MAG were proposed.

Key words: technology of fats, rape oil, monoacylglycerine, diacylglycerine, dialkylethelenediamide, ethylenediamine, amidation.

Відповідальний за випуск д-р техн. наук, проф. Мельник А.П.

Підп. до друку 19.04.08. Формат 60x90/16.

Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. – друк. арк. 0,9.

Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 137/6

---

Віддруковано з оригінал-макета в ЗАТ “Харківський центр науково-технічної та економічної інформації”

61010, м. Харків, просп. Гагаріна, 4, тел. (057) 732-65-22

---