

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

Матвєєва Тетяна Вікторівна

УДК 664.3+(543.635.34:66.095.83)

**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛЦЕРИНІВ АМІДУВАННЯМ
СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2005

Дисертацією є рукопис

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

- Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Мельник Анатолій Павлович,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри технології жирів НТУ “ХПІ”
- Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Мельников Костянтин Олексійович,
Дніпропетровський державний аграрний університет, професор кафедри хімії
- кандидат технічних наук
Гринченко Ольга Олексіївна
Харківський державний університет харчування та торгівлі, доцент кафедри технології харчування
- Провідна установа: **Національний університет харчових технологій** Міністерства освіти і науки України, м. Київ

Захист відбудеться “ 10 ” червня 2005 р. о 10⁰⁰ 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 “ 4 ” травня 2005 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Моноацилгліцерини (МАГ) – це поверхнево-активні речовини, які застосовують як емульгатори у виробництві харчових продуктів, медицині, косметичці та інших галузях. Вперше МАГ було застосовано у виробництві маргарину і морозива. Сьогодні використовують дистильовані моноацилгліцерини рослинних олій або гідрованих жирів, які отримують за енерго- та теплоємними, багатостадійними, складними в апаратному оформленні технологіями - етерифікацією жирних кислот гліцерином або гліцеролізом олій чи жирів з наступною молекулярною дистиляцією. В миючих, косметичних, технічних засобах використовують похідні алкілкарбонамідів, зокрема етаноламід жирних кислот, які також виробляють багатостадійним синтезом з жирних кислот. Потреба підприємств України в МАГ досягає 15 тис.т / рік, з яких 10 тис.т / рік забезпечують виробництво маргаринової продукції і 5 тис.т / рік – виробництво косметичних продуктів і миючих засобів. Потреба в моно-, діетаноламидах жирних кислот досягає ~ 1 тис.т / рік при щорічному зростанні на 2 - 4 %. Як виробництво МАГ, так і етаноламідів в Україні відсутні. Ці компоненти виробники харчових і косметичних продуктів імпортують. Тому дослідження, які спрямовані на створення більш простої технології одержання моноацилгліцеринів та моноетаноламідів (АА) жирних кислот з вітчизняної олійно-жирової сировини, є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри технології жирів НТУ „ХП”. Здобувач, як виконавець окремих розділів, проводив дослідження у рамках держбюджетних робіт „Дослідження хімічних перетворень жирів”(план фундаментальних НДР МОН України, Д/Р № 0102U000979, 2002 - 2004 р.) та „Отримання поверхнево-активних речовин і композицій з використанням вітчизняної сировини” (Д/Р № 0100U001087, 1999 – 2001 р.).

Мета роботи - отримання моноацилгліцеринів та АА амідуванням ацилгліцеринів соняшникової олії.

Основні задачі дослідження:

- здійснення термодинамічного аналізу реакцій перетворення ацилгліцеринів з етаноламидами;
- вивчення кінетики взаємодії ацилгліцеринів соняшникової олії, етаноїлгліцеринів, промислового моноацилгліцерину з моноетаноламіном з одержанням МАГ, ДАГ та АА жирних кислот;
- визначення кінетичних і термодинамічних параметрів утворення МАГ, ДАГ і АА за реакцією амідування ТАГ;
- створення кінетичної моделі процесу одержання МАГ, АА;
- визначення умов здійснення реакції;

- оцінка поверхнево-активних і інших фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів;
- дослідження процесу розділення реакційної суміші на компоненти;
- обґрунтування і розробка технології та технологічної схеми одержання і виділення МАГ і АА.

Об'єктом дослідження є реакція амідування ацилгліцеринів соняшникової олії моноетаноламіном (МЕА).

Предмет дослідження – кінетика і технологія взаємодії триацилгліцеринів (ТАГ), діацилгліцеринів (ДАГ), моноацилгліцеринів (МАГ) соняшникової олії, етаноїлгліцеринів з МЕА та технологія виділення МАГ з реакційної суміші.

Методи дослідження – теоретичний аналіз термодинамічних параметрів та фізико-хімічний аналіз компонентного складу, титрометричні методи визначення, інфра-червона (ІЧ) спектроскопія та хроматографія компонентів реакційних сумішей і вихідної сировини, статистична обробка і кореляційний аналіз результатів досліджень.

Наукова новизна. Вперше запропоновано отримання МАГ реакцією амідування ТАГ з наступним виділенням МАГ з реакційної суміші, яка одержана з соняшникової олії. Паралельно з МАГ запропоновано отримувати і АА. На основі дослідження кінетики амідування ТАГ, ДАГ, МАГ соняшникової олії і етаноїлгліцеринів моноетаноламіном, а також складу та розділення реакційних мас вперше виявлено ряд закономірностей:

- за змінами вільних енергій реакція перетворення ТАГ в МАГ при взаємодії з МЕА з паралельним утворенням АА може протікати постадійно тільки при врахуванні утворення водневих зв'язків. Постадійний перебіг реакції амідування ТАГ з утворенням ДАГ, МАГ і АА підтверджено хроматографічним методом аналізу;
- швидкість взаємодії ТАГ з МЕА на початку, в середині і в кінці реакції різні, а ~50 % ступінь перетворення амінного азоту в амідний при температурах 393-423 К досягається за ~ 30-40 хв. При цьому максимальний ступінь перетворення впродовж години при температурі 423 К і відношеннях вихідних реагентів (ТАГ : МЕА) 1:1 досягає ~ 95 %; при 1:2 ~ 93 %; при 1:3 ~ 88 % за одну годину;
- за вихідним реагентом (ацилгліцерином або МЕА), коли один з реагентів знаходиться в надлишку, реакція підпорядковується закономірностям реакцій першого (псевдопершого) порядку, коли реагенти знаходяться в сумісних концентраціях, реакція відноситься до другого порядку;
- константи швидкостей реакції при переході в ряду ТАГ→ДАГ→МАГ і при переході від етаноїлгліцеринів до вищих ацилгліцеринів зменшуються;
- активаційні параметри (енергія активації E_a , ентальпія активації H_a , ентропія активації S_a) зі зменшенням кількості ацильних радикалів в ацилгліцерилах, – збільшуються;
- насичені МАГ виділяються з реакційної суміші за допомогою суміші метанолу з петролейним ефіром; ненасичені МАГ – за допомогою суміші метанолу з водою.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано хімізм перетворень ТАГ в ДАГ, МАГ, АА та створено кінетичну і математичну моделі, які адекватно відтворюють компонентний склад реакційних сумішей і дозволяють визначити оптимальні умови одержання продуктів реакції. Запропоновано технологію і розроблено технологічну схему одержання МАГ з АА жирних кислот, а на основі встановлених кінетичних закономірностей розраховано основні параметри реакційного обладнання. Встановлено, що одержані продукти проявляють поверхнево-активні властивості і можуть бути використані у виробництві харчових продуктів (майонез, маргарин) та косметичних засобах. В Українському науково-дослідному інституті олій та жирів (УкрНДІОЖ) проведено випробування і доведена можливість використання отриманого за даною технологією моноацилгліцерину як емульгатора у майонезі та за протирозбризкуючими властивостями у маргарині. Показано, що одержані за запропонованою технологією продукти при врахуванні матеріальних і теплових балансів дешевші, порівняно з продуктами, які одержують за відомими технологіями.

Особистий внесок здобувача. Всі основні положення дисертації, які винесені на захист, одержані автором самостійно. Серед них: виконання експериментальної частини роботи, інтерпретація одержаних результатів і їх математична обробка за допомогою статистичного і регресійного аналізу, а також формулювання основних висновків дисертації. Постановка мети і задач досліджень, обговорення і аналіз отриманих даних виконано разом з науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати дисертації оприлюднені і обговорені на: міжнародній науково-технічній конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 1997 р., 1998 р., 1999 р.), на II Всеукраїнській науково-технічній конференції “Сучасні проблеми хімії та технології жирів, масел та допоміжних матеріалів: Оліє-жирова промисловість на порозі нового тисячоліття” (м. Харків, 2001 р.), на XI і XII наукових конференціях „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2003 р., 2004 р.). У повному обсязі дисертація була розглянута на засіданні кафедри технології жирів НТУ „ХП” (2005 р.)

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи відображено у 12 опублікованих працях, у тому числі 9 наукових статтях (7 – у фахових виданнях ВАК України) та 3 – у матеріалах і тезах конференцій.

Структура і об'єм роботи Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і 4 додатків. Повний обсяг дисертації складає 190 сторінок; 37 ілюстрацій по тексту; 55 таблиць по тексту; 4 додатка на 20 сторінках; 121 використаних літературних джерел на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність проведення дослідження процесу амідування ТАГ соняшникової олії моноетаноламіном з метою одержання даних, необхідних як для розробки основ технології одержання МАГ, так і АА. Сформульовано новизну роботи та її практичну значимість.

В першому розділі „Аналіз хімічних перетворень і технологій перетворень олій і жирів в моноацилгліцерини і етаноламідів” проведено огляд робіт, що стосуються одержання і застосування МАГ і АА і підкреслено, що сьогодні технологія одержання МАГ базується на реакціях етерифікації жирних кислот гліцерином або гліцеролізі олій чи жирів з наступною молекулярною дистиляцією, а АА одержують амідуванням попередньо одержаних метилових чи етилових ефірів жирних кислот. Такі підходи до одержання МАГ і АА зумовлюють значну енергозатратність, багатостадійність і, як наслідок, їх достатньо високу ціну. На основі аналізу і узагальнення доступної інформації і виходячи з того, що на сьогодні невідомо технології одержання МАГ і АА за реакцією амідування олій чи жирів, конкретизовано задачі досліджень, які необхідно провести для розробки нової технології одержання МАГ і АА.

В другому розділі „Характеристика об’єктів досліджень, методики проведення експериментів та аналізів” описано схеми лабораторних установок, в яких досліджено амідування соняшникової олії, методики очистки реагентів та ідентифікації сировини, розділення продуктів, аналізу продуктів амідування, статистичної обробки експериментальних даних. Амідування соняшникової олії МЕА вивчено в реакторі ідеального змішування. Температура в зоні реакції підтримувалась автоматично з точністю $\pm 0,5$ °С. Для ідентифікації продуктів амідування ТАГ соняшникової олії використано титрометричні і потенціометричні методи, метод ІЧ- спектроскопії і хроматографії на тонкому шарі. Хроматографію на тонкому шарі проведено на сілікагелевих пластинах *Silufol*. Як носій використано суміш розчинників – хлороформ : ацетон : етиловий спирт. Жирнокислотний склад соняшником олії встановлено за газовою хроматографією з використанням хроматографа „Хром-5” виробництва Чехії. АА визначались неводним титруванням хлорною кислотою в оцтовому ангідриді за Сіггіа, моноетаноламін – титруванням соляною кислотою в ізопропанолі. Визначення молекулярної маси МАГ здійснено криоскопічним методом. Піноутворюючу здатність і стабільність піни досліджено згідно методу Росс – Майлса (ГОСТ 22567.1-77). Піностійкість (ПС) знайдено як відношення $ПС = 100 \% * (H\tau / H_0)$, де H_0 – початкова висота піни, мм, $H\tau$ – висота піни через час τ , мм. Поверхневий натяг вивчено напівстатичним методом максимального тиску бульбашки повітря. В’язкість визначено на візкозиметрі ВПЖ – 2 ГОСТ 10028-67. Миючу здатність встановлено на лаундерометрі за ГОСТ 25644-83. Стабільність і протирозбризкуюча здатність

емульсії вода у жирі оцінено за Сергєєвим. Майонез проаналізовано згідно з ГОСТ 30004.2-93. Статистична обробка результатів дослідження виконано за методом найменших квадратів (МНК) із застосуванням типових програм і ЕОМ.

В третьому розділі „Дослідження реакції взаємодії соняшникової олії з моноетаноламіном” наведено термодинамічний аналіз і кінетику реакцій перетворення соняшникової олії в МАГ і ДАГ з паралельним утворенням АА за реакцією амідуювання моноетаноламіном.

Взаємодію ТАГ, які входять до складу соняшникової олії, з МЕА можна відобразити брутто – реакцією або постадійними реакціями без виникнення водневих зв’язків чи з виникненням таких зв’язків з утворенням ДАГ, МАГ, гліцерину (ГЛ) і паралельним утворенням АА.

Розрахунок змін вільних енергій (ΔG) реакцій вказує на неможливість протікання тетрамолекулярної реакції, і свідчить про можливість постадійного перебігу реакцій. При цьому водневі зв’язки в ацилгліцеридах зумовлюють різні величини ΔG на кожній стадії реакції амідуювання, а при їх відсутності - величина ΔG однакова і позитивна. Тому можна очікувати, однакову чи різну реакційну здатність в залежності від того, які реакції реалізуються. Крім того можна говорити про те, що при взаємодії ТАГ з МЕА і діетаноламіном протікає не одна, а три основних реакції з утворенням ДАГ, МАГ і АА та ГЛ, що залежить від співвідношення реагентів. Такий механізм передбачає можливість для керування компонентним складом продуктів реакції.

Утворення МАГ, ДАГ, АА, ГЛ в реакційній масі доказано хроматографією в тонкому шарі, ІЧ – спектроскопією. Встановлено коефіцієнти сорбуємості

Рис. 1. Залежність вмісту (В) компонентів у суміші продуктів від тривалості синтезу для реакції ТАГ з МЕА (1:2) за хроматографією у тонкому шарі, де \blacklozenge - ТАГ, \blacksquare – ДАГ, \blacktriangle – МАГ, \circ – АА, \square – ГЛ

МАГ (0,1349); ДАГ 1,2 (0,6984); ДАГ 1,3 (0,8175); ТАГ (0,8810); АА (0,490), які співпадають з літературними даними. Як видно (рис. 1) з збільшенням часу реакції спостерігається зникнення ТАГ та нагромадження ДАГ, МАГ, ГЛ, АА, при цьому АА проявляються в ІЧ – спектрах поглинанням карбонільної групи при 1650 см^{-1} , а карбонільна група естерних груп ацилгліцеринів проявляється в інтервалі $1740 - 1760\text{ см}^{-1}$.

Крім того за результатами співставлення кількості МЕА, який витрачається на реакцію, з концентрацією утворених АА, згідно з неводним диференційним потенціометричним титруванням встановлено, що весь амін витрачається на утворення АА (рис. 2), що свідчить про відсутність протікання побічних реакцій.

Рис. 2. Залежність кількості витраченого МЕА (N_1) від концентрації утворених АА (N_2) для реакції ТАГ з МЕА при температурі 393 К.

На першому етапі досліджень в зв'язку з тим, що при протіканні реакції амідування соняшникової олії зникає МЕА, перетворюючись в АА, вивчено зміни ступеня його перетворення в залежності від часу і температури.

Одержані результати свідчать про те, що реакції ТАГ, ДАГ або МАГ з МЕА протікають на половину за перші 30-40 хвилин, а потім швидкість амідування значно спадає і наприкінці майже не змінюється. Це підтверджує термодинамічні розрахунки про поетапність процесу амідування. Максимальна швидкість амідування досягається в реакції ТАГ з МЕА при 423 К і при досягненні ~ 95 % ступеня перетворення МЕА в АА жирних кислот.

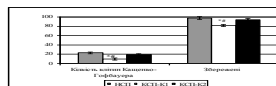
Взаємодію ТАГ (або ДАГ, МАГ) соняшникової олії з МЕА на початку реакції можна описати такою системою рівнянь швидкості реакції:

$$\frac{dC_{ТАГ}}{dt} = -k \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{МЕА} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{МЕА}}{dt} = -k \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{МЕА},$$

де $C_{МЕА}$ – поточна концентрація аміну, моль/л; $C_{ТАГ}$ – поточна концентрація ТАГ (або ДАГ, МАГ) соняшникової олії, моль/л; k – істинна константа швидкості реакції, л/(моль·с).

При великому надлишку ацилгліцеринів рівняння швидкості (1) можна записати у вигляді:



(2)

де k_{ef} – ефективна константа швидкості, s^{-1} ;

Для бімолекулярної реакції, якщо один з реагентів знаходиться в надлишку, а криві витрат другого реагенту спрямляються в координатах $\ln(C_{МЕА0}/C_{МЕА})$ від часу t , то реакція протікає за законом псевдопершого порядку, і ефективна константа швидкості, зв'язана з істинною величиною константи k рівнянням:

$$k = k_{ef} / C_{ТАГ0}, \quad (3)$$

де $C_{ТАГ0}$ – початкова концентрація ТАГ соняшникової олії, моль/л;

Відповідність з коефіцієнтом кореляції 0,98 експериментальних результатів для реакції амідування ТАГ розрахунковим (рис. 3) згідно з рівнянням:

$$\ln(N_{МЕА0} / N_{МЕА}) = k_{ef} \cdot t, \quad (4)$$

де $N_{МЕА0}$ – початкова концентрація аміну, мольна частка (м. ч.); $N_{МЕА}$ – концентрація аміну у момент часу t , м. ч., підтверджує псевдоперший порядок реакції по реагенту. А вивченням взаємодії синтезованого триетаноїлгліцерину (ТЕГ) з МЕА в інтервалі температур 333 К – 373 К встановлено, що утворення продукту реакції (етилкарбон – N – гідроксіетиламід) підпорядковується

закономірностям, які характерні для реакцій другого порядку, тому що кінетичні криві з коефіцієнтом кореляції $> 0,98$ лінеаризуються в координатах $kt = f(t)$ (рис. 4). Тому можна говорити про те, що витрати обох реагентів підпорядковуються закономірностям реакцій першого порядку.

За експериментальними даними з використанням МНК визначено як ефективну, згідно з рівнянням (4), так і істинну (за рівнянням (3)) константи швидкостей при різних мольних надлишках ТАГ:

МВ	$k_{\text{еф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^4, \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
7,4:1	10,02	11,37
9,2:1	9,73	10,79
10:1	9,79	9,15

На основі чого розраховано середню ефективну ($k_{\text{еф ср}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1} = 9,84$) і істинну ($k_{\text{ср}} \cdot 10^4, \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 10,44$) константи швидкостей. За паралельними дослідженнями при температурі 393 К (табл. 1) і визначеними дисперсіями адекватності ($\hat{S}_y^2 = 0,61554$) та відтворення ($S_y^2 = 1,4769$), критерієм Фішера ($F_0 = \hat{S}_y^2 / S_y^2 = 0,61554 / 1,4769 = 0,4168$), який менший табличного $F_m = 19,3$, підтверджено адекватність прийнятого рівняння швидкості (1) експериментальним результатам. Розрахований довірчий інтервал ефективних констант швидкостей реакцій з використанням критерію Стюдента для різних мольних відношень (МВ) складає $\pm \Delta k_{\text{еф}} = 4,53 \cdot 10^{-8}$.

Таблиця 1

Зміни концентрації МЕА при різних температурах в реакції з ТАГ

Т, К	Концентрація МЕА (м.ч.) з часом (с)							
	0	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
1	2	3	4	5	6	7	8	9
393	0,5310	0,3954	0,3073	0,2285	0,15018	0,0973	0,07996	0,065758
403	0,5397	0,3777	0,28889	0,19613	0,10888	0,0806	0,0645	0,0582
413	0,5422	0,3474	0,2613	0,1161	0,1016	0,0643	0,05608	0,04829
423	0,5599	0,3350	0,22274	0,0733	0,05578	0,0427	0,0348	0,0253
393	0,519	0,38147	0,28134	0,23129	0,16062	0,11584	0,08009	0,07008
393	0,5325	0,3318	0,2876	0,22339	0,21116	0,1522	0,1394	0,0675
393	0,556	0,4137	0,3019	0,2549	0,1814	0,1676	0,1405	0,0817

Рис. 3. Залежність $\ln N_{\text{МЕА}}$ від часу при $T = 363 \text{ К}$ в умовах реакції псевдопершого порядку, де \blacklozenge - експеримент, — - розрахунок.

Рис. 4. Залежність kt від t для реакції ТЕГ з МЕА при ● – 333 К, ■ – 353 К

За змінами поточних концентрацій, один з прикладів яких наведено в табл. 1, згідно з прийнятим постадійним хімізмом перетворень з урахуванням водневого зв'язку розраховано константи швидкості і термодинамічні параметри реакцій ТАГ, ДАГ і МАГ з МЕА (табл. 2), з яких видно, що найбільші константи швидкостей спостерігаються в реакції ТАГ з МЕА, а найменші – в реакції МАГ з МЕА. При цьому при переході в ряду ТАГ→ДАГ→МАГ енергія активації зростає, чим можна пояснити сповільнення в процесі хімічних перетворень ацилгліцеринів, а ентропія активації є від'ємною величиною.

Таблиця 2

Кінетичні і термодинамічні параметри реакцій взаємодії ацилгліцеринів з МЕА

T, К	$k \cdot 10^4$, моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	H_a , кДж/моль	S_a , Дж/моль·К	k_0
1	2	3	4	5	6
Реакція ТАГ з МЕА					
393	34,00	45,5	42,1	-196	3531
403	42,6				
413	52,6				
423	95,6				
Реакція ДАГ з МЕА					
393	21,8	49,1	45,7	-190	7101
403	29,4				
413	40,1				
423	64,6				
Реакція МАГ з МЕА					
393	11,8	49,9	46,5	-193	4724
403	14,6				
413	20,8				
423	35,1				

В зв'язку з тим, що до складу соняшникової олії входять ТАГ з різною довжиною радикалів, що може впливати на формулювання висновків про взаємодію ацилгліцеринів з МЕА, необхідне було незалежне їх підтвердження. Тому проведено дослідження реакції взаємодії індивідуального триетаноїлгліцерину (ТЕГ) з МЕА. Аналогічно розраховані кінетичні і термодинамічні параметри

I	252,0	34,0	334,8	42,6	438,5	52,6	566,9	95,6
II	226,4	21,8	302,0	29,4	397,4	40,1	516,0	64,6
III	67	11,8	91,36	14,6	121	20,8	158,5	35,1

Постадійний перебіг реакцій амідування ацилгліцеринів також підтверджується тим, що (табл. 5) знайдені константи швидкостей і термодинамічні параметри, які визначені при дослідженні констант взаємодії МЕА з промисловими МАГ, збігаються з константами швидкостей і термодинамічними параметрами третьої стадії процесу амідування ТАГ (табл. 2)

Таблиця 5

Константи швидкостей і термодинамічні параметри реакції промислового МАГ з МЕА

T, K	$k \cdot 10^4$, моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E _a , кДж/моль	H _a , кДж/моль	S _a , кДж/(моль·К)	k ₀
393	10,0	49,3	46,0	-192,4	5339,0
413	21,13				
423	31,01				

На основі проведених кінетичних і термодинамічних розрахунків отримано кінетичну модель реакції. Доказом відповідності кінетичної моделі хімічної реакції реальному процесу є співпадіння (рис. 5 і рис. 6) поточних експериментальних концентрацій на кінетичних кривих з розрахунковими поточними концентраціями ацилгліцеринів або МЕА, (N_i), які розраховані за формулами:

$$\begin{aligned}
 N_{ТАГ\ i\ або\ МЕА\ i} &= 1/(3531 \cdot e^{-45500/RT} \cdot t + 1/N_{ТАГ\ o\ або\ МЕА\ o}) \\
 N_{ДАГ\ i\ або\ МЕА\ i} &= 1/(7101 \cdot e^{-49100/RT} \cdot t + 1/N_{ДАГ\ o\ або\ МЕА\ o}) \\
 N_{МАГ\ i\ або\ МЕА\ i} &= 1/(4724 \cdot e^{-49900/RT} \cdot t + 1/N_{МАГ\ o\ або\ МЕА\ o}) \\
 N_{AA} &= N_{МЕА\ o} - N_{МЕА\ i}
 \end{aligned} \tag{5}$$

де $N_{ТАГ\ o}$, $ДАГ\ o$, $МАГ\ o$, $МЕА\ o$ – початкова концентрація ацилгліцерину або МЕА, м.ч.;

$N_{ТАГ\ i}$, $ДАГ\ i$, $МАГ\ i$, $МЕА\ i$ – концентрація ацилгліцерину або МЕА у момент часу t, м.ч.

Таким чином кінетичними дослідженнями підтверджено постадійний хімізм перетворень ацилгліцеринів, де на кожній з стадій протікає, згідно з величинами ентальпії і ентропії активації, бімолекулярна реакція нуклеофільного заміщення типу S_N2, в якій до електрофільної частини ацилгліцерину приєднується атом азоту МЕА, з утворенням проміжного продукту перехідного стану, а останній перегрупується в ацилгліцерин з меншим числом ацильних груп і АА.

Рис. 5. Порівняння експериментальних і розрахункових поточних концентрацій ТАГ при амідуюванні ($T=393$ К) соняшникової олії МЕА, де \blacklozenge - експеримент, \blacksquare – розрахунок, ----- межа довірчого інтервалу

Рис. 6. Порівняння експериментальних і розрахункових поточних концентрацій АА при амідуюванні ($T=393$ К) соняшникової олії МЕА, де \blacklozenge - експеримент, \blacksquare – розрахунок, ----- межа довірчого інтервалу

Одержані за реакцією амідуювання і виділені з реакційної маси моноацилгліцерини характеризуються наступними показниками: число омилення (ЧО) 119 мг КОН/г; йодне число (ЙЧ) 91 г $I_2/100$ г, кислотне число (КЧ) 5,6 мг КОН/г, ефірне число (ЕЧ) 113 мг КОН/г, кількість АА 6,3 %. Одержані АА характеризуються такими показниками: вміст основної речовини 85 %, ЧО 11 мг КОН/г, кількість аміну 5 %. За цими показниками одержані продукти відповідають продуктам, які одержують за відомими технологіями.

У четвертому розділі „Оцінка фізико-хімічних властивостей одержаних продуктів” визначено фізико-хімічні показники одержаних МАГ: температура топлення (T_T) 71,5 °С; густина при 20 °С (ρ_{20}) 0,9604 г/см³; густина при 71,5 °С ($\rho_{71,5}$) 0,9296 г/см³; показник заломлення при 71,5 °С ($n_D^{71,5}$) 1,485; молекулярна маса (ММ) 337,15 г/моль; мольна рефракція (MR) 103,94, які вказують на те, що за молекулярною масою, молекулярною рефракцією вони близькі до промислового моноацилгліцерину ($T_T = 60$ °С; $\rho_{60} = 0,96$ г/см³; ЙЧ = 80 г $I_2/100$ г; ЧО = 160 мг КОН/г; КЧ = 3 мг КОН/г; ММ = 345 г/моль; MR = 103,54), який одержують за відомими технологіями.

Температура топлення, густина дещо відрізняються, що може бути зумовлено присутністю невеликої кількості (~ 5-6 %) АА жирних кислот та ненасиченністю. Виходячи з хімічних і фізичних показників, одержані МАГ можуть проявляти емульгуючі та стабілізуючі властивості, які характерні для МАГ харчового призначення. Тому їх використано у рецептурі емульсії майонезу, для якого визначено що кількість незруйнованої емульсії досягає 98 %, що відповідає ГОСТ 30004.1-93 для майонезів. МАГ також використано як стабілізатор жирової фази емульсії маргарину. Встановлено, що протирозбризкуюча здатність (7 %) отриманих МАГ збігається з протирозбризкуючою здатністю промислових МАГ.

Відомо, що етаноламід жирних кислот і МАГ використовують як поверхнево-активні речовини. Вивчення піноутворюючої здатності свідчить про те, що у присутності одержаних АА збільшується піноутворююча здатність (Н), стабільність піни та миюча здатність (МЗ) водних розчинів алкілбензолсульфонатів натрію (АБС), сульфоексидатів натрію (СЕ), алкілсульфатів натрію (АС) на 20-40 % (табл. 6, 7), що використано при створенні піноміючого засобу.

Піноутворююча здатність 0,5 % розчинів сумішей продуктів реакції (ПР) (1:10) з АБС у жорсткій воді

Час, хв	0	5	10	20
$H_{\text{АБС}}$, мм	185	148	105	40
$H_{\text{АБС+ПР}}$, мм	210	180	260	105

Таблиця 7

Миюча здатність 5 % розчинів сумішей продуктів реакції (ПР) (1:10) з іншими ПАР

ПАР	АБС	АС	СЕ
$MZ_{\text{ПАР}}$, %	24	25	12
$MZ_{\text{ПАР+ПР}}$, %	26	27	13

В п'ятому розділі „Технологія отримання моноацилгліцеринів і моноетаноламідів” рекомендовано технологію отримання МАГ паралельно з АА. Згідно з проведеними дослідженнями технологія одержання МАГ і АА включає або дві основних стадії – амідування ацилгліцеринів соняшникової олії і виділення МАГ або одну при одержанні тільки АА. Для прогнозування перетворень на стадії амідування проведено дослідження впливу мольного відношення реагентів (MB), часу (τ) і температури (T) на ступінь перетворення (Y) моноетаноламіну в реакції з ацилгліцеринами за планом повнофакторного експерименту і отримано рівняння регресії (6) виду:

$$Y = -76,72 + 0,8973 \cdot T + 0,0539 \cdot \tau + 13,745 \cdot MB - 0,1726 \cdot T \cdot MB + 0,0001426 \cdot T \cdot \tau \cdot MB - 0,01926 \cdot \tau \cdot MB - 0,000285 \cdot T \cdot \tau, \quad (6)$$

де T – температура, К, $393 < T < 423$; τ – час, с, $600 < \tau < 3600$; $1 < MB < 3$; Y – ступінь перетворення аміну, % мас.

В той же час при виробництві необхідно знати вихід продуктів реакції. Тому досліджено вплив технологічних параметрів (MB , τ , T) на вихід АА (Y_1) за 3 - х факторним експериментом (обмеження для факторів прийняті такі ж, як і для попереднього рівняння(6)):

Рівняння для оцінки виходу АА має такий вигляд:

$$Y_1 = -29,78 + 0,32885 \cdot T + 0,0214 \cdot \tau - 12,1435 \cdot MB + 0,0863 \cdot T \cdot MB + 0,000074 \cdot T \cdot \tau \cdot MB - 0,0054 \cdot \tau \cdot MB - 0,000143 \cdot T \cdot \tau, \quad (7)$$

За кінетичними даними і експериментальними дослідженнями, хроматографією на тонкому шарі концентрація МАГ у реакційної суміші досягає максимуму при відношенні реагентів (ТАГ:МЕА) 1:2. Згідно з розрахунком за моделлю хімізму концентрація МАГ в реакційній суміші складає теоретично 35 %, що узгоджується з даними хроматографії. Для прогнозування виходу МАГ (Y_2) при MB реагентів 1:2 в залежності від T і τ одержано рівняння:

$$Y_2 = -12,569 + 0,179 \cdot T + 0,00566 \cdot t \quad (8)$$

Дослідженнями розчинності компонентів реакційної суміші (рис. 7) і виходу моноацилгліцеринів в залежності від температури охолодження (рис. 8) встановлено, що за допомогою суміші 80 % об. метанолу і 20 % об. петролейного ефіру та 70 % водного розчину метанолу МАГ виділяються з реакційної суміші. Встановлено, що температура, при якій повністю розчиняється реакційна суміш впродовж 20 хв. дорівнює 303 К (рис. 7), а температура, при якій виділяються МАГ впродовж 1 години – 277 К (рис. 8).

За повнофакторним експериментом досліджено концентрування МАГ з реакційної суміші з використанням вказаних розчинників і одержано рівняння, що описує вихід (Y_3 , %) насиченого моноацилгліцерину з реакційної маси в залежності від τ і відношення реакційна маса : розчинник (BP) при температурі 277 К:

$$Y_3 = 10,8793 - 1,4314 BP + 0,133 \tau, \quad (9)$$

яке дійсне в межах $\tau = 30-90$ хв. і $BP = 1:2 \dots 10$.

На основі проведених досліджень вибрані технологічні умови одержання суміші МАГ і АА (температура процесу 423 К, МВ ТАГ:МЕА 1:2, тривалість 1 година), АА (температура процесу 423 К, МВ ТАГ:МЕА 1:3, тривалість 1 година); виділення МАГ (температура 303 К (при розчиненні), 277 К (при кристалізації), тривалість 1 година, відношення розчинник : реакційна маса 5:1).

За знайденими кінетичними параметрами (константа швидкості, енергія активації, ступінь перетворення аміну) розраховано τ , який необхідний для досягнення заданого ступеня перетворення аміну і одержання відповідного продукту за формулою:

$$\tau = \frac{1}{kC_{A0}} \cdot \left(\varepsilon \ln(1 - X_A) + \frac{(1 + \varepsilon) \cdot X_A}{1 - X_A} \right), \quad (10)$$

де C_{A0} – початкова концентрація ацилгліцеринів, м.ч.

ε – коефіцієнт зміни об'єму.

Рис. 7. Залежність розчинності (А, %) реакційної суміші від температури в системі метанол-петролейний ефір

Рис. 8. Залежність виходу МАГ (В, %) від температури і часу при їх виділенні кристалізацією з допомогою системи метанол: петролейний ефір (80:20)

За часом при відомих об'ємних витратах реагентів розраховано об'єми, площі поперечного перерізу та висоту реакторів, які необхідні при одержанні МАГ чи АА.

На основі досліджень запропонована технологія і технологічна схема стадії амідкування (рис. 9) і стадії виділення МАГ (рис. 10).

Згідно запропонованої технології (рис. 9) олію з ємності Є1 насосом Н1 через фільтр Ф1 і підігрівач Т1 подають у реактор амідкування Р. Якщо ж в складі олії міститься волога, то її спочатку направляють в вакуум-сушильний апарат В, після якого суху олію збирають у проміжну ємність Є2, а пари вологи, які втягуються вакуум-насосом ВН, конденсують в конденсаторі К і збирають у ємність Є3. В реактор Р через мірник М або зразу насосом Н4 подають моноетаноламін із ємності Є5, кількість МЕА залежить від того, який продукт передбачено отримати: ДАГ, МАГ або АА. В реакторі Р проводять реакцію при заданій температурі і тривалості, які теж залежать від того, який продукт передбачається отримувати. Після завершення реакції, що оцінюють по величині ступеня перетворення, реакційну масу насосом Н3 подають на стадію розділення реакційної суміші.

Рис. 9. Технологічна схема стадії амідкування триацилгліцеринів соняшникової олії моноетаноламіном

Згідно з запропонованою технологією виділення МАГ з реакційної суміші (рис. 10) реакційну суміш з температурою 343 К подають у реактор Р1 на стадію виділення моноацилгліцеринів. У цей же реактор додають при перемішуванні розчинник – суміш петролейного ефіру та метанолу (20:80). Пари розчинника конденсують у холодильнику Х1 та конденсат повертають до реактору Р1. Після повного розчинення реакційної маси, її охолоджують до 277 К впродовж однієї години. Розчин суміші з осадженими МАГ направляють на сепаратор С1, де відділяють насичені МАГ від рідинної фази. З сепаратора насичені МАГ направляють до вакуумного екструдера Е1, де їх відділяють від розчинника та збирають у бункері Б1. Розчинник конденсують у холодильнику Х2. Конденсат збирають у ємності Є2, звідки направляють до відстійнику В. Фільтрат після сепарування у С1 збирають у ємності Є1 і направляють у реактор Р2. У цей же реактор додають суміш метанолу з водою (70:30), як розчинник, перемішують впродовж 1 години при температурі 293 К та відправляють до сепаратора С2 для відділення ненасичених МАГ. Ненасичені МАГ після сепаратора С1 поступають до екструдера Е2 для відділення розчинника. Отримані ненасичені МАГ збирають у бункері Б2, а розчинник конденсують у холодильнику Х3 та збирають у ємності Є3 та направляють у відстійник В. Рідинну фазу після сепаратора С2 направляють через ємність Є4 у випарний апарат К, де відділяють розчинник від суміші АА з водою. Розчинник (суміш петролейного ефіру і метанолу) конденсують у холодильнику Х4 та направляють у відстійник В. У відстійнику В петролейний ефір відділяють від метанолу та направляють у реактор Р1, а метанол – в реактор Р2. АА та воду збирають у ємності Є5 та направляють для виділення у флорентину Ф.

Відділені АА направляють на барабан, що охолоджується, і одержують твердий продукт, який збирають у бункер Б3.

Рис. 10. Технологічна схема стадії відділення моноацилгліцерину

Згідно проведених досліджень і технологічних схем, розраховано матеріальний баланс і собівартість одержання МАГ. Показано, що отримані за запропонованою технологією МАГ дешевші в порівнянні з МАГ, які одержують за технологією гліцеролізу з наступною молекулярною дистиляцією.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішенням науково-практичної задачі отримання моноацилгліцеринів сумісно з АА жирних кислот за реакцією амідування соняшникової олії. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:

1. Термодинамічним аналізом змін вільних енергій реакції взаємодії гомологічних рядів ацилгліцеринів з моноетаноламіном встановлено, що з врахуванням утворення водневих зв'язків перебіг реакції амідування ТАГ характеризується від'ємною величиною $\Delta G_{ТАГ}$. Заміна ТАГ в реакції амідування на ДАГ, а ДАГ на МАГ приводить до збільшення вільних енергій в такій послідовності $\Delta G_{ТАГ} < \Delta G_{ДАГ} < \Delta G_{МАГ}$, що вказує про послідовне постадійне перетворення ТАГ спочатку в ДАГ, потім ДАГ в МАГ і в кінці МАГ в гліцерин з паралельним утворенням на кожній стадії АА жирних кислот. Хроматографічними дослідженнями доказано, що до складу реакційних сумішей при взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії і МЕА входять ТАГ, ДАГ, МАГ, АА жирних кислот. При цьому з часом кількість ТАГ зменшується, а МАГ утворюються пізніше, ніж ДАГ. Також встановлено, що залежність кількості МЕА, який вступає в реакцію, від концентрації утвореного АА характеризується прямою лінією з кутом нахилу 45° , що вказує на відсутність протікання побічних реакцій.

2. Дослідженнями кінетики взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії з моноетаноламіном в інтервалі температур 393 – 423 К знайдено різні константи швидкості реакції на початку, в середині і в кінці реакції, що свідчить про перебіг трьох реакцій з різними швидкостями. Заміною ТАГ соняшникової олії на індивідуальний триетаноїлгліцерин за порівнянням констант швидкостей підтверджено трьохстадійне перетворення триацилгліцеринів в моно-, діацилгліцерини і АА. Заміна короткого ацильного радикалу на довший зумовлює

зменшення швидкостей реакцій амідування. Кінетичними дослідженнями доказано, що константи швидкостей реакції моноацилгліцеринів з моноетаноламіном співпадають з константами швидкостей реакції амідування ТАГ на третій стадії.

3. Встановлено, що реакції взаємодії ацилгліцеринів з моноетаноламіном відповідають (з коефіцієнтом кореляції $> 0,98$) кінетичній моделі закономірностей бімолекулярних реакцій другого порядку. Знайдені енергії, ентальпії і ентропії активації вказують на те, що при зменшенні кількості ацильних радикалів у молекулах ацилгліцеринів збільшується енергетичний бар'єр амідування ацилгліцеринів.

4. Вивченням впливу технологічних параметрів показано, що максимальний ступінь перетворення моноетаноламіну ($\sim 95\%$) досягається при мольному відношенні ТАГ : МЕА = 1:1; максимальний вихід МАГ ($\sim 34\%$) при ТАГ : МЕА = 1:2, а максимальний вихід (85 %) АА при температурі 423 К впродовж ~ 1 години на кожній стадії.

5. Розроблено кінетичну модель амідування ТАГ, яка адекватна реальному процесу і статистичні моделі для розрахунку виходу МАГ, АА, ступеня перетворення аміну в залежності від температури, часу та мольних відношень.

6. Встановлено, що ряд фізико-хімічних показників одержаних МАГ співпадають з показниками відомих МАГ. На основі вивчення поверхнево-активних властивостей показано, що МАГ нарівні з відомими промисловими МАГ стабілізують емульсії майонезу і проявляють стабілізуючу і протирозбризкуючу дію в складі маргарину при підвищеній температурі, а АА – підвищують піноутворюючу здатність і стабільність відомих ПАР, що дозволило розробити композицію піномиючого засобу.

7. Знайдено розчинники метанол – петролейний ефір, в яких спочатку при температурі 303 К реакційна суміш розчиняється, а при температурі 277 К з розчину виділяються насичені МАГ у вигляді твердої фази, а потім з фільтрату за допомогою розчинників метанол – вода при температурі 293 К виділяються ненасичені МАГ впродовж 1 години. Максимальний вихід МАГ досягнуто при знайденому співвідношенні розчинник : реакційна суміш, рівному 5:1.

8. Запропоновано технологію і розроблено технологічну схему одержання моноацилгліцеринів амідуванням соняшникової олії моноетаноламіном з наступним виділенням їх з допомогою розчинників і моноетаноламідів жирних кислот.

9. Проведене випробування в УкрНДІОЖ свідчить, що отриманий МАГ можна використовувати як емульгатор у майонезі та як стабілізатор у маргарині.

10. Економічними розрахунками показано, що МАГ, які отримані за технологією амідування дешевші в порівнянні з МАГ, які одержують за відомою технологією гліцеролізу жирів з наступною дистиляцією.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 12 друкованих працях, з яких 7 статей у фахових виданнях та 3 – тези доповідей на науково-практичних конференціях.

1. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип.33. – С. 46-48.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів (при відношенні вихідних реагентів 1:2) амідуванням соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень.

2. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип. 90. – С. 66-68.

Здобувачем проведено експериментальні кінетичні дослідження утворення похідних алкілкарбонамідів (при відношенні вихідних реагентів 1:3) амідуванням соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень, знайдено термодинамічні параметри реакції.

3. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2002. – № 2, Ч.1. – С. 89-93.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження, які використано для розробки технології одержання суміші моно-, діацилгліцеринів паралельно з етаноламидами амідуванням соняшникової олії. Проведено співставлення одержаних моноетаноламідів з етаноламидами, які одержані через метилові ефіри.

4. Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Папченко В.Ю., Діхтенко К.М., Жуган О.А. Дослідження реакції утворення алкілкарбон – N – (дігідроксіетил)амідів. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – № 11, Т.2. – С. 64-69.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження кінетики утворення алкілкарбон – N – (дігідроксіетил)амідів амідуванням індивідуальних ацилгліцеринів, проаналізовано результати досліджень, знайдено термодинамічні параметри і запропоновано хімізм реакції.

5. Матвєєва Т.В. Отримання композиції піномиючого засобу // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – № 13. – С. 120-123.

Здобувачем розроблено композицію і досліджено властивості піномиючого засобу з використанням МАГ, ДАГ, АА, виконано аналіз отриманих даних.

6. 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 і моноетаноламідів амідуванням індивідуальних ацилгліцеринів - етаноїлгліцеринів, знайдено термодинамічні параметри реакцій і порівняно їх з параметрами реакцій амідування соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень.

7. Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Панченко В.Ю. Отримання моно-діацилгліцеридів з триацилгліцеридів соняшникової олії // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – № 41. – С. 56-60.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження, які використано для розробки наукових основ видалення моно-, діацилгліцеринів з реакційної суміші, яка отримана амідуванням соняшникової олії. Проведено оптимізацію процесу.

8. Матвєєва Т.В. Поверхнево-активні властивості алкілкарбон-N- (гідроксіетил)амідів соняшникової олії // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – № 11, Т.2. – С. 60-63.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження властивостей алкілкарбон-N- (гідроксіетил)амідів соняшникової олії, які отримано амідуванням соняшникової олії, проаналізовано результати дослідження, зроблено висновки.

9. Мельник А.П., Молоканова Т.В., Слесар П.Ф., Шашора Л.Д. Исследование кинетики образования производных алкилкарбонамидов // Зб. наук. пр. Харківського державного політехнічного університету „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. – Харків: ХДПУ, 1998. – Вип. 6, Ч.3.- С. 343-345.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів (при відношенні вихідних реагентів 1:1) амідуванням соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень, знайдено термодинамічні параметри реакції.

10. Мельник А.П., Молоканова Т.В. Дослідження утворення алкілкарбон – N – гідроксіетиламідів із жирів // Пр. міжнар. наук.-техн. конф. „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. – Харків: ХДПУ, 1997. – Ч.4. - С. 283.

Здобувачем проведено експериментальні кінетичні дослідження утворення алкілкарбон – N – (гідроксіетил)амідів амідуванням соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень.

11. Матвєєва Т.В. Технологія одержання і оцінка властивостей алкілкарбон – N – (гідроксіетил)амідів. // Анотації доповідей міжнародної науково-практичної конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2003. - С. 391.

Здобувачем проведено оцінку поверхнево-активних властивостей алкілкарбон – N – (дігідроксіетил)амідів, які отримано паралельно з моно-, діацилгліцеринами амідкуванням соняшникової олії, проаналізовано результати досліджень і зроблено висновки.

12. Матвєєва Т.В. Дослідження отримання моногліцеридів з ацилгліцеринів соняшникової олії // Анотації доповідей міжнародної науково-практичної конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2004. - С. 501.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження по видаленню моноацилгліцеринів з реакційної суміші, яка отримана амідкуванням соняшникової олії і проведена оцінка їх фізико-хімічних властивостей, проаналізовано результати досліджень.

АНОТАЦІЯ

Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідкуванням соняшникової 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, 2005.

Дисертація присвячена розробці технології одержання моноацилгліцеринів (МАГ) та моноетаноламідів амідкуванням триацилгліцеринів (ТАГ) соняшникової олії моноетаноламіном (МЕА).

Досліджено закономірності перебігу реакції при температурах 393-423 К. Встановлено, що реакція амідкування ТАГ (ДАГ чи МАГ) соняшникової олії МЕА коли один з реагентів знаходиться в надлишку підпорядковується закономірностям реакцій I (псевдопершого порядку), коли мають сумісні концентрації – II порядку. Найбільший ступінь перетворення аміну 95 % досягається при взаємодії ТАГ з МЕА. Знайдено константи швидкості реакції взаємодії ТАГ, ДАГ, МАГ, триетаноїлгліцеринів (ТЕГ), діетаноїлгліцеринів (ДЕГ), моноетаноїлгліцеринів (МЕГ) з МЕА при різних температурах. З'ясовано, що реакція амідкування ТАГ протікає в три стадії і при збільшенні температури у ряду ТАГ - ДАГ – МАГ (або ТЕГ - ДЕГ - МЕГ) константа швидкості зростає, а при однакових температурах у ряду ТАГ - ДАГ – МАГ (або ТЕГ - ДЕГ - МЕГ) – спадає. Запропоновано рівняння, що адекватно описує кінетику процесу. Знайдено, що кінетичні та термодинамічні

параметри взаємодії промислових МАГ з МЕА близькі до параметрів, які одержані при взаємодії ТАГ на третій стадії.

В визначених умовах одержано реакційну суміш, з якої вперше виділено МАГ знайденою системою розчинників метанолу і петролейного ефіру ($T_k = 45-60$ °С) та 70 % розчином метанолу. Метанол може бути замінено на етанол.

Досліджено поверхнево-активні і деякі інші фізико-хімічні властивості продуктів реакції амідуювання. Показано, що МАГ можна використовувати у харчових продуктах як емульгатор і стабілізатор емульсій. Розроблено композицію піномиючого засобу.

Запропоновано технологію і технологічну схему одержання МАГ і моноетаноламідів жирних кислот.

Ключові слова: соняшникова олія, технологія, моноацилгліцерин, амідуювання, моноетаноламід.

АННОТАЦІЯ

Матвеева Т.В. Технология получения моноацилглицеринов амидированием подсолнечного 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, 2005.

Диссертация посвящена разработке технологии получения моноацилглицеринов (МАГ) и моноэтаноламидов амидированием триацилглицеринов (ТАГ) подсолнечного масла моноэтаноламином (МЕА).

Исследовано закономерности хода реакции при температурах 393 - 423 К. Установлено, что реакция амидирования ТАГ (ДАГ или МАГ) подсолнечного масла МЭА когда один из реагентов находится в избытке подчиняется закономерностям реакций I (псевдопервого) порядка, а когда концентрации приблизительно одинаковы – II порядка. Наибольшая степень превращения амина 95 % достигается при взаимодействии ТАГ с МЭА. Найдено константы скорости реакции взаимодействия ТАГ, ДАГ, МАГ, триэтанолглицеринов (ТЭГ), диэтанолглицеринов (ДЭГ), моноэтанолглицеринов (МЭГ) с МЭА при разных температурах. Выяснено, что реакция амидирования ТАГ протикает в три стадии и при увеличении температуры в ряду ТАГ - ДАГ - МАГ (или ТЭГ - ДЭГ - МЭГ) константа скорости возрастает, а при одинаковых температурах в ряду ТАГ - ДАГ - МАГ (или ТЭГ - ДЭГ - МЭГ) - падает. Предложены уравнения, которые адекватно описывают кинетику процесса. Найдено, что кинетические и термодинамические параметры взаимодействия промышленных МАГ с МЭА близки к параметрам, которые получены при взаимодействии ТАГ на третьей стадии.

В определенных условиях получена реакционная смесь, из которой впервые выделен МАГ найденной системой растворителей метанола и петролейного эфира ($T_k = 45-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и 70 % раствором метанола. Метанол может быть заменен на этанол.

Исследованы поверхностно-активные и некоторые другие физико-химические свойства продуктов реакции амидирования. Показано, что МАГ можно использовать в пищевых продуктах как эмульгатор и стабилизатор эмульсий. Разработана композиция пеномоющего средства.

Предложена технология и технологическая схема получения МАГ и моноэтаноламидов жирных кислот.

Ключевые слова: подсолнечное масло, технология, моноацилглицерин, амидирование, моноэтаноламид

SUMMARY

Matveeva T.V. Technology of obtaining of monoacylglycerines by amidation of sunflower 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, 2005.

The thesis is devoted for development of technological of obtaining of monoacylglycerines (MAG) and monoethanolamides by amidation of triacylglycerines (TAG) of sunflower oil with monoethanolamine (MEA).

The regularities of proceeding of the reaction in the temperature range 393 – 423 K were investigated. It was established that reaction of amidation of TAG (DAG or MAG) of sunflower oil has the 1-st order on MEA and the 1-st order on TAG (DAG or MAG). The reaction has the total second order. The maximum conversion of amine more than 95 % if reaction of TAG with MEA proceeds. Constants of the rates of the reactions of TAG, DAG, MAG, triethanoilglycerines (TEG), diethanoilglycerines (DEG), monoethanoilglycerines (MEG) with MEA at different temperatures were determined. The reaction of amidation of TAG consists of three stages. It was found that constant of the rate of the reaction in the raw TAG – DAG – MAG (or TEG – DEG – MEG) is increased, but it is decreased at the same temperatures in the raw TAG – DAG – MAG (or TEG – DEG – MEG). The equation adequately describing kinetics of the process is proposed. It was found that kinetic and thermodynamic parameters of the reaction of commercial MAG with MEA are similar to parameters, which were obtained if reaction with TAG was realized on the third stage.

Under determined conditions the reaction mix was obtained, from which for the first time MAG was isolated by system of solutions consisting of methanol and petroleum ether ($T_{\text{boiling}} = 45 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) or by 70-% solution of methanol. Also ethanol can be used.

Surfactant and some other physical-chemical properties of the reaction products were investigated. It was shown that MAG could be used in edible products as emulsifier and stabilizer of emulsions. Composition of the foam-washing agent was found

Technology and technological scheme of obtaining of MAG, monoethanolamides and fatty acids are proposed.

Key words: sunflower oil, obtaining, monoacylglycerin, amidation, monoethanolamid.

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

Підп. до друку 13.04.05. Формат 60x90/16.
Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. – друк. арк. 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 569090.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, Харків, вул. Гуданова, 4/10
