

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Папченко Вікторія Юріївна



УДК 664.3+(543.635.34:66.095.833)

**ТЕХНОЛОГІЯ МОНО-, ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ
ТА ДІЕТАНОЛАМІДІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ
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 – 2011

Дисертацією є рукопис:

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Осейко Микола Іванович,
Національний університет харчових технологій,
професор кафедри м’яса, м’ясних
та олієжирових продуктів

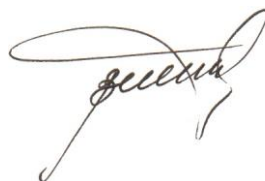
кандидат технічних наук, доцент
Бездєнєжних Лілія Андріївна,
Кременчуцький національний університет
ім. М. Остроградського,
доцент кафедри екології

Захист відбудеться «13» травня 2011 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002

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

Автореферат розіслано « 11 » квітня 2011 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Моно-, діацилгліцерини жирних кислот відомі як поверхнево-активні речовини, які широко використовують в харчовому, фармацевтичному, косметичному та інших виробництвах, як емульгатори та стабілізатори. Сьогодні моно-, діацилгліцерини отримують етерифікацією жирних кислот гліцерином або гліцеролізом олій чи жирів, чи за ферментними технологіями з наступною молекулярною дистиляцією. Ці технології складні, багатостадійні та енергоємні. Діетаноламід жирних кислот застосовують як піноутворювачі, емульгатори, адсорбційно-активні речовини у виробництві косметичних препаратів та в засобах технічного призначення і виробляють за окремими багатостадійними технологіями з жирних кислот. Огляд технологій отримання моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот спонукає пошуки більш дешевших технологій одержання цих речовин. До того ж в Україні виробництво поверхнево-активних речовин як харчового, так і технічного призначення відсутнє, тому ці продукти імпортують. З огляду на вище зазначене, дослідження, спрямовані на отримання поверхнево-активних продуктів на основі моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот за менш енергоємними і простими технологіями з використанням відновлювальної оліє-жирової сировини, а саме триацилгліцеринів соняшникової олії, є актуальними та складають напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно плану проведення науково-дослідних робіт кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ “ХП” у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: “Дослідження хімічних перетворень жирів” (ДР № 0102U000979), “Дослідження хімічних перетворень компонентів жирів” (ДР № 0102U000979) і “Дослідження хімічних перетворень олієжирової сировини” (ДР № 0108U001448), де здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів робіт.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – науково-практичне обґрунтування і розробка нової технології отримання моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот амідуванням ацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- дослідити компонентний склад реакційних мас в залежності від умов протікання реакції амідування ацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном;

- провести термодинамічний аналіз реакції взаємодії моно-, ді-, триацилгліцеринів з діетаноламіном;

- визначити кінетичні і термодинамічні параметри реакції взаємодії ацилгліцеринів соняшникової олії з діетаноламіном;

- створити кінетичну модель процесу амідування ацилгліцеринів соняшникової олії;

- визначити технологічні умови максимального виходу моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот;
- оцінити поверхнево-активні властивості отриманих продуктів;
- розробити технологію і технологічну схему одержання моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот амідування ацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном.

Об'єктом дослідження є амідування ацилгліцеринів соняшникової олії.

Предмет дослідження – кінетика і технологія перетворення ацилгліцеринів соняшникової олії в моно-, діацилгліцерини та діетаноламідів жирних кислот; поверхнево-активні властивості одержаних продуктів і їх композицій.

Методи дослідження. Жирнокислотний склад і компонентний склад вихідних речовин і продуктів амідування встановлено з використанням методів газорідної хроматографії, хроматографії на тонкому шарі, титрометричними методами, інфрачервоною спектроскопією; кінетичні розрахунки проведено диференціальним методом аналізу; термодинамічні параметри визначено за кінетичними параметрами і теоретичним аналізом за адитивно-груповим методом; дослідження адсорбційної здатності продуктів реакції проведено сталагмометричним методом, електрохімічним методом поляризаційного опору; оцінку піноутворюючої дії і піностійкості здійснено за методом Росс-Майлса; емульгуючу, протирозбризкуючу, стабілізуючу здатність, показник заломлення, в'язкість – стандартними методами; планування експерименту, обробку експериментальних даних, математичне моделювання здійснено з використанням програмних пакетів Microsoft Excel, Mathcad, Matlab.

Наукова новизна одержаних результатів: В дисертаційній роботі вперше:

- доведено, що за реакцією амідування соняшникової олії діетаноламіном утворюються моно-, діацилгліцерини паралельно з діетаноламидами жирних кислот;

- на основі вивчення компонентного складу реакційних мас і термодинамічного аналізу змін вільних енергій виявлено, що реакція взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії з діетаноламіном протікає постадійно з утворенням водневих зв'язків між компонентами реакційної суміші та запропоновано хімізм амідування, за яким триацилгліцерини перетворюються в діацилгліцерини, які в свою чергу перетворюються в моноацилгліцерини і далі – у гліцерин з паралельним утворенням на кожній стадії діетаноламідів жирних кислот;

- експериментально одержано нові наукові дані щодо кінетики амідування триацилгліцеринів соняшникової олії і трипальмітоїлгліцерину діетаноламіном і встановлено, що константи швидкості реакцій в ряду триацилгліцерини→діацилгліцерини→моноацилгліцерини зменшуються та визначено енергію, ентальпію і ентропію активації по кожній стадії і створено кінетичну модель процесу амідування, яка адекватно описує утворення

діацилгліцеринів, моноацилгліцеринів, діетаноламідів жирних кислот, гліцерину середньою похибкою ~ 10 %;

- визначено технологічні умови для досягнення максимальних виходів продуктів та створено, адекватні реальним перетворенням, математичні моделі залежності ступеня перетворення амінного азоту в амідний, виходу моно-, діацилгліцеринів, гліцерину, діетаноламідів жирних кислот від мольного відношення реагентів, температури і часу реакції;

- одержано концентрати моно-, діацилгліцеринів і композиційні поверхнево-активні речовини та визначено поверхневий, міжфазний натяг, роботу адсорбції, емульгуючі, піноутворюючі, адсорбційні властивості їх розчинів та протирозбризкуючу, стабілізуючу здатність.

Практичне значення одержаних результатів для олійножирової галузі полягає у визначенні технологічних умов, які необхідно підтримувати під час амідування для досягнення максимальних виходів моно-, діацилгліцеринів, діетаноламідів жирних кислот, в розробці технології і технологічної схеми амідування соняшникової олії діетаноламіном та отримання концентрату моно-, діацилгліцеринів і композиційних поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі діетаноламідів жирних кислот, в створенні кінетичної і статистичної моделей, з використанням яких можна прогнозувати компонентний склад продуктів реакцій і керувати технологічним процесом амідування, в оцінці поверхнево-активних властивостей, що стало підставою розробки харчової емульсії, косметичних засобів та інгібітору корозії.

Випробуваннями у Українському науково-дослідному інституті олій та жирів (УкрНДІОЖ НААН, м. Харків) підтверджено можливість використання концентрату моно-, діацилгліцеринів, як емульгаторів, у складі маргарину, а випробуваннями в ТОВ “Аромат” (м. Харків) – можливість використання композиційних ПАР у складі косметичного крему. Дослідно-промисловим випуском 15 т (ТОВ “ПРОТЕХ”, м. Київ) адсорбційно-активних речовин на основі амідування олієжирової сировини діетаноламіном, підтверджено роботоздатність нової технології при виробництві інгібітору корозії, на який розроблено ТУ У 26.6-38799429-001-2005.

Результати дисертаційної роботи використовують при викладенні дисциплін “Хімія жирів” і “Технологія жирозамінників” та курсовому і дипломному проектуванні на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ “ХП”, а також в науково-дослідній роботі студентів за спеціальністю 091705 – “Технологія жирів і жирозамінників”.

Особистий внесок здобувача. Основні положення дисертаційної роботи, що винесено на захист, здобувачем одержано самостійно, а саме: планування і проведення експерименту, обробка експериментальних даних, математичне моделювання, узагальнення отриманих результатів і формулювання основних висновків. Постановку мети, задач дослідження, аналіз, обговорення одержаних результатів виконано разом з науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорено на: XI, XII, XVI, XVII, XVIII Міжнародних

науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2003 р., 2004 р., 2008 р., 2009 р., 2010 р.), Науково-технічній конференції “Хімія і технологія жирів” (м. Харків, 2005 р., 2006 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції “Наука і соціальні проблеми суспільства: харчування, екологія, демографія: програма і матеріали” (м. Харків, 2006 р.), 1, 2 та 3 Міжнародних науково-практичних конференціях “Хімія и технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі” (м. Алушта, 2008 р., 2009 р., 2010 р.), 73-й, 75-й і 76-й Наукових конференціях молодих вчених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті” (м. Київ, 2007 р., 2009 р., 2010 р.), VI Міжнародній науково-практичній конференції “Přední vědecké novinky – 2010” (м. Прага, 2010 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладено у 16 наукових працях, у тому числі 7 у наукових фахових виданнях ВАК України.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Повний обсяг дисертації 204 сторінки; з них 40 рисунків по тексту, 7 рисунків на 5 сторінках; 69 таблиць по тексту, 7 таблиць на 3 сторінках; 6 додатків на 15 сторінках; список використаних джерел з 150 найменувань на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету дисертаційної роботи, визначені задачі дослідження, висвітлено її наукову новизну та практичну цінність. Наведено відомості щодо апробації роботи і публікацій, зазначено особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі наведено аналіз науково-технічної інформації з питань синтезу і промислового одержання моно-, діацилгліцеринів, діетаноламідів жирних кислот та методів концентрування моноацилгліцеринів. Зосереджено увагу на складності існуючих технологій отримання моно-, діацилгліцеринів і водорозчинних діетаноламідів жирних кислот, в тому числі і амідування з одержанням водонерозчинних моноетаноламідів, що спонукає пошуки спрощених технологій одержання і показує перспективність технології сумісного їх отримання. Розглянуто властивості і сфери застосування моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот на основі аналізу сформульовані задачі дослідження.

У **другому** розділі наведено характеристику сировини та допоміжних реагентів, що використано у дослідженні. Описано методи проведення досліджень, експериментальні установки, методи ідентифікації та аналізу отриманих продуктів, алгоритми обробки отриманих даних. Дослідження кінетики реакції амідування триацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном проведено в умовах реактору ідеального змішування з автоматичним підтриманням температури в зоні реакції з точністю до $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Компонентний склад вихідних речовин і продуктів амідування встановлено за титрометричними методами, газорідною хроматографією метилових ефірів жирних кислот на хроматографі “Хром-5”, хроматографією на тонкому шарі на сілікагелевих пластинах Silufol, де носієм є суміш розчинників хлороформ-ацетон-етиловий спирт, інфрачервоною спектроскопією на спектрометрі Nicolet 380. Концентрацію азоту вихідного аміну визначено титруванням у ізопропанолі розчином соляної кислоти. Присутність α -моноацилгліцеринів та гліцерину в одержаних продуктах і реакційній масі встановлено хроматографією на тонкому шарі, підтверджено інфрачервоною спектроскопією, а методом періодатного окислення визначено їх поточні концентрації.

Порядок реакції визначено методом надлишкових і рівних концентрацій. Кислотне, йодне і число омилення визначено за стандартними методиками. Показник заломлення визначено на рефрактометрі УРЛ-1. Оцінку поверхнево-активних властивостей отриманих продуктів, а саме поверхневого і міжфазного натягу здійснено сталагмометричним методом, адсорбційної здатності – електрохімічним методом поляризаційного опору; емульгуючої здатності – за зміною висоти шару емульсії; протирозбризкуючу, стабілізуючу здатність – за Сергеевим; тип емульсії – за методом розведення; піноутворюючої здатності, стабільності піни і піностійкості – за методом Росс-Майлса; в’язкості – на візкозиметрі ВПЖ – 2. Склад композицій сумішей з оптимальними властивостями знайдено за симплекс-гратчастим планом Шеффе.

У **третьому** розділі запропоновано хімізм амідування триацилгліцеринів (ТАГ) соняшникової олії (СО) діетаноламіном (ДЕА), проведено визначення термодинамічних параметрів реакції теоретичним аналізом за аддитивно-груповим методом, встановлено компонентний склад вихідних речовин, реакційної суміші і продуктів амідування, досліджено кінетику реакції амідування, розраховано термодинамічні параметри реакції за отриманими кінетичними даними, і підтверджено дослідженнями амідування діетаноламіном індивідуального триацилгліцерину – трипальмітоїлгліцерину.

Для з’ясування хімізму амідування дослідженнями компонентного складу реакційних сумішей і продуктів реакції взаємодії ТАГ з ДЕА хроматографією на тонкому шарі встановлено присутність у реакційній суміші, крім вихідної сировини (ТАГ і ДЕА), таких продуктів як: моноацилгліцерини (МАГ), діацилгліцерини (ДАГ), гліцерин (Гл), діетаноламід жирних кислот (ДЖК) і ефіроамін (ЕА). Доведено, що з часом ЕА перегрупується в ДЖК. Значення отриманих величини R_f в системі хлороформ-ацетон-етиловий спирт (91:8:1) для ТАГ 0,912; 1,3-ДАГ 0,8; 1,2-ДАГ 0,66; α -МАГ 0,15; Гл 0; ДЕА 0, ДЖК 0,05 і ЕА 0,38. Утворення МАГ і Гл також доведено методом періодатного окислення, крім того утворення МАГ, ДАГ і ДЖК підтверджено ІЧ – спектрами, за якими широкий сигнал 3300 см^{-1} відповідає валентним коливанням О–Н груп, зв’язаних міжмолекулярними водневими зв’язками. Смуги близько 3380 см^{-1} відповідають N–H групі. Присутність смуги 3009 см^{-1}

обумовлено валентними коливаннями групи С–Н, а – смуг 1465 см⁻¹, 1378 – 1366 см⁻¹, 722 см⁻¹ – деформаційними коливаннями цієї групи. Смуга 1622 см⁻¹ відповідає коливанням групи С=О, що характерно для утворення ДЖК. Характерною для карбонільних груп, що входять до складу складноєфірних груп є смуга 1740 – 1750 см⁻¹, яка присутня в ацилгліцерилах, а також смуга 1176 см⁻¹. Смуга 1160 – 1050 см⁻¹ обумовлена асиметричними валентними коливаннями карбонільної групи складних ефірів і зв'язків групи С–О–С.

Виходячи з визначеного компонентного складу, для встановлення переважного утворення того чи іншого продукту реакції оцінено зміни вільних енергій Гіббса реакцій амідування ТАГ, ДАГ і МАГ ДЕА серед яких найбільш вірогідними виявились реакції з утворенням водневих зв'язків в ацилгліцерилах, так як тільки в такому випадку спостерігаються від'ємні величини вільної енергії. При цьому, коли в суміші знаходяться всі ацилгліцерини, то вірогідність їх амідування ДЕА зростає в ряду ТАГ>ДАГ>МАГ відповідно до змін вільних енергій (табл. 1), що передбачає протікання амідування не менше, ніж в три стадії:

Таблиця 1

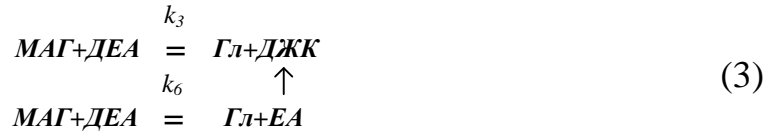
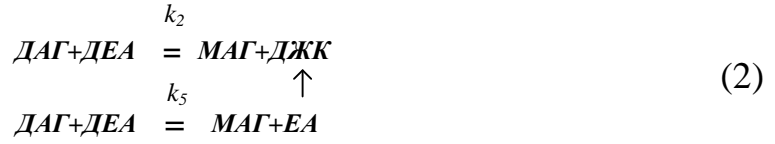
Зміни вільних енергій реакцій амідування ацилгліцеринів

Стадія	Вільна енергія, кДж/моль
ТАГ+ДЕА	-92,86
ДАГ+ДЕА	-78,35
МАГ+ДЕА	-20,67

Виходячи з того, що одним з витратних реагентів є ДЕА, в першу чергу досліджено зміни концентрації ДЕА від тривалості та температури реакції і перераховано в ступінь його перетворення (СП). Одержані результати свідчать, що на початку реакції у перші 5000 с концентрація ДЕА зменшується більше, ніж у два рази, а величина СП амінного азоту збільшується до 82 – 95 %. До того ж швидкість змінення концентрації уповільнюється з збільшенням мольного відношення (МВ) реагентів, а максимальний СП ДЕА ~ 98 % досягнуто при МВ реагентів ТАГ:ДЕА 1:1.

Дослідженнями кінетики витрат реагентів і утворення продуктів, деякі з яких приведено на рис. 1, встановлено, що реакції амідування ТАГ, ДАГ і МАГ підпорядковуються закономірностям бімолекулярних реакцій другого порядку (рис. 2). Виходячи з спільності механізму взаємодії нуклеофільних реагентів з ТАГ та продуктів реакцій, однакових величинах порядків реакцій кожної з стадій реакції, хімізм взаємодії ТАГ з ДЕА відображено реакціями (1 – 3):





де $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ – константи швидкостей реакцій.

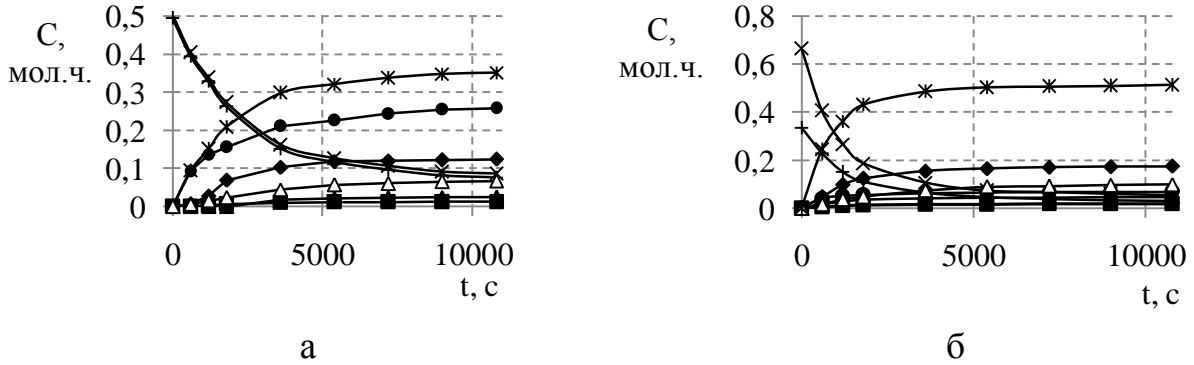


Рис. 1. Залежності змін компонентного складу продуктів реакції, отриманих при взаємодії ТАГ СО з ДЕА при МВ 1:1 та температурі синтезу 433 К (а) і при МВ 1:2 та температурі синтезу 473 К (б) від часу реакції, де \blacklozenge - α -МАГ, \blacksquare - β -МАГ, \blacktriangle - Гл, \times - ДЕА, $*$ - ДЖК, \triangle - ЕА, \bullet - ДАГ, $+$ - ТАГ

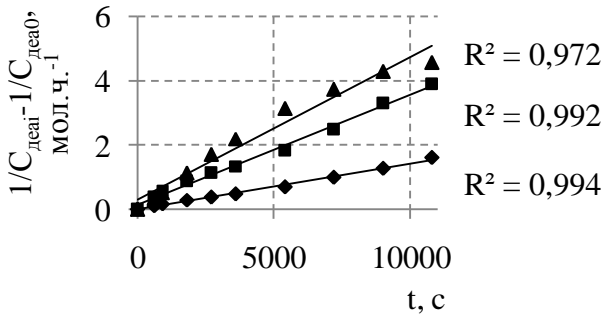


Рис. 2. Залежність у координатах $1/C_{\text{деаі}} - 1/C_{\text{деа0}}$ від t для реакції трипальмітоїлгліцерину з ДЕА, де \blacktriangle - 433 К, \blacksquare - 413 К, \blacklozenge - 393 К

Виходячи з цього і поточних концентрацій компонентів реакційних сумішей розраховано константи швидкостей реакцій амідування, як ацилгліцеринів соняшникової олії (табл. 2), так і для порівняння трипальмітоїлгліцерину (ТПГ) (табл. 3) при температурах 433 К – 473 К. Різні константи швидкостей реакцій ТАГ, ДАГ і МАГ з ДЕА підтверджують стадійність амідування. При цьому швидкість реакцій амідування зменшується в ряду $\text{ТАГ} > \text{ДАГ} > \text{МАГ}$, що узгоджується з термодинамічним аналізом та підтверджує запропонований хімізм (1 – 3).

Таблиця 2

Константи швидкості реакцій амідування ацилгліцеринів СО

Температура, К	Константа швидкості реакції, $k \cdot 10^4$, мол.ч. ⁻¹ с ⁻¹ :					
	ТАГ+ДЕА k_1	ДАГ+ДЕА k_2	МАГ+ДЕА k_3	ТАГ+ДЕА k_4	ДАГ+ДЕА k_5	МАГ+ДЕА k_6
433	9,9	5,3	3,7	0,30	0,27	0,24
443	13,0	6,7	4,5	0,34	0,30	0,27
453	17,5	8,3	6,0	0,36	0,32	0,30
463	22,5	11,0	8,5	0,39	0,34	0,33
473	27,0	16,6	12,0	0,43	0,39	0,34

Таблиця 3

Співставлення констант швидкостей реакцій амідування ацилгліцеринів СО і ТПГ

Температура, К	Константа швидкості реакції, $k \cdot 10^4$, мол.ч. ⁻¹ с ⁻¹ :					
	ТАГ+ДЕА	ТПГ+ДЕА	ДАГ+ДЕА	ДПГ+ДЕА	МАГ+ДЕА	МПГ+ДЕА
433	9,9	10,1	5,3	5,5	3,7	4,2
443	13,0	12,9	6,7	7,2	4,5	5,1
453	17,5	16,4	8,3	9,4	6,0	6,8
463	22,5	20,6	11,0	12,0	8,5	9,6
473	27,0	25,7	16,6	15,2	12,0	13,6

Примітка. ДПГ – діпальмітоїлгліцерин; МПГ – монопальмітоїлгліцерин.

Деяку розбіжність в константах швидкостей і активаційних параметрах амідування соняшникової олії і трипальмітоїлгліцерину можна пояснити широким фракційним складом алканолів соняшникової олії. Разом з тим, розбіжність між константами швидкостей до 11,9 % вказує на їх незначний вплив на протікання реакції амідування. Розраховані за величинами констант швидкостей реакцій енергії (E_a), ентальпії (H_a) та ентропії (S_a) активації (табл. 4) свідчать про те, що реакції ендотермічні з достатньо структурованим перехідним станом. Порівняння термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів соняшникової олії і пальмітоїлгліцеринів, які співпадають з похибкою до 8,7 %, підтверджує те, що реакція амідування соняшникової олії і пальмітоїлгліцеринів ДЕА протікає за однаковим хімізмом (1 – 3).

Таблиця 4

Термодинамічні параметри реакцій амідування ацилгліцеринів ДЕА

Термодинамічні параметри реакцій	ТАГ	ТПГ	ДАГ	ДПГ	МАГ	МПГ
k_0	180,5	63,43	244,4	90,02	455,3	412,0
ΔE_a , кДж/моль	43,55	39,78	47,12	43,21	50,72	49,39
ΔH_a , кДж/моль	39,79	36,35	43,35	39,78	46,95	45,96
ΔS_a , Дж/моль	-221,61	-229,53	-219,09	-226,62	-213,92	-213,98

На основі кінетичних і термодинамічних параметрів створено кінетичну модель амідування з використанням програмних пакетів Matlab, Mathcad, в основі якої лежить система диференціальних рівнянь (4):

$$\begin{aligned}
 W_{ТАГ} &= \frac{dC_{ТАГ}}{dt} = -k_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_4 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{ДАГ} &= \frac{dC_{ДАГ}}{dt} = -k_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_4 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_5 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{МАГ} &= \frac{dC_{МАГ}}{dt} = -k_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_5 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_6 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{Гл} &= \frac{dC_{Гл}}{dt} = k_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_6 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{ДЕА} &= \frac{dC_{ДЕА}}{dt} = -k_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_4 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} - k_5 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} \\
 &\quad - k_6 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{ДЖК} &= \frac{dC_{ДЖК}}{dt} = k_1 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_2 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_3 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА}, \\
 W_{ЕА} &= \frac{dC_{ЕА}}{dt} = k_4 \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_5 \cdot C_{ДАГ} \cdot C_{ДЕА} + k_6 \cdot C_{МАГ} \cdot C_{ДЕА}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Адекватність рівнянь швидкості підтверджено за критерієм Фішера ($F_D = 4,8$) для рівня значимості 0,05, дисперсії адекватності ($0,6 \cdot 10^{-3}$) і дисперсії відтворення ($0,125 \cdot 10^{-3}$), який менший за його табличне значення ($F_T = 19,0$).

Кінетичними дослідженнями також встановлено умови досягнення максимальних ступенів утворення (СУ) продуктів реакції. Деякі з одержаних результатів приведені на рис. 3. Кінетичні дослідження використані як наукове обґрунтування при розробці технології амідування.

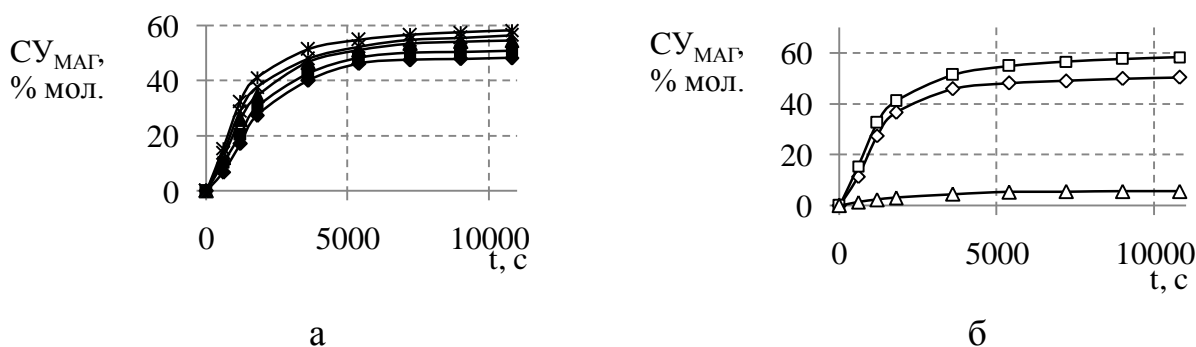


Рис. 3. Залежності СУ МАГ ($SU_{МАГ}$) при взаємодії ТАГ СО з ДЕА в інтервалі температур 433 – 473 К (а) та температурі 473 К (б) від часу реакції t , де \blacklozenge - 433 К, \blacksquare - 443 К, \blacktriangle - 453 К, \times - 463 К, $*$ - 473 К, \diamond - 1:1, \square - 1:2, \triangle - 1:3

У четвертому розділі запропоновано технологію одержання моно-, діацилгліцеринів паралельно з діетаноламидами жирних кислот. В основу розробки технології і технологічної схеми одержання МАГ, ДАГ паралельно з ДЖК покладено технологічні умови, за яких спостерігаються максимальні

виходи кінцевих продуктів чи ступінь перетворення сировини. Так як останні залежать від умов проведення амідування, зокрема мольного відношення реагентів, температури і часу, то для оцінки їх величин в конкретних умовах створено статистичні моделі (5 – 9), за якими можна прогнозувати і керувати технологічним процесом.

$$C_{\text{ДАГ}} = -0,497985 + 1,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8,14 \cdot 10^{-6} \cdot \tau, \quad (5)$$

$$C_{\text{МАГ}} = -0,34314 + 9,79 \cdot 10^{-4} \cdot T + 6,97 \cdot 10^{-6} \cdot \tau, \quad (6)$$

$$C_{\text{Гл}} = -0,78119 + 1,91 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8,4 \cdot 10^{-6} \cdot \tau, \quad (7)$$

$$C_{\text{ДЖК}} = -1,3491 + 3,779 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,469 \cdot 10^{-4} \cdot \tau - 0,3851 \cdot MB - 3 \cdot 10^{-7} \cdot T \cdot \tau + \\ + 8,65 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot MB + 5,9 \cdot 10^{-6} \cdot MB \cdot \tau, \quad (8)$$

$$СП_{\text{ДЕА}} = -144,757 + 0,5061 \cdot T + 0,001 \cdot \tau - 84,84 \cdot MB + \\ + 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot \tau + 0,1627 \cdot T \cdot MB + 0,0102 \cdot \tau \cdot MB - 2,26 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \tau \cdot MB, \quad (9)$$

де $C_{\text{ДАГ}}$ – вихід ДАГ, мас.ч.; $C_{\text{МАГ}}$ – вихід МАГ, мас.ч.; $C_{\text{Гл}}$ – вихід Гл, мас.ч.; T – температура проведення реакції, К, 433 – 473; τ – час проведення реакції, с, 1800 – 10800; $C_{\text{ДЖК}}$ – вихід ДЖК, мас.ч.; $СП_{\text{ДЕА}}$ – ступінь перетворення ДЕА, %.

Адекватність отриманих рівнянь підтверджена за критерієм Фішера при рівні значимості 0,05.

За отриманими статистичними моделями (5 – 8) максимальні досягнуті концентрації продуктів реакції амідування соняшникової олії ДЕА складають для ДАГ 28,98 % мас. з виходом 57,9 %, МАГ 19,2 % мас. з виходом 58,3 %, Гл 19,1 % мас. з виходом 77 % і ДЖК 64,1 % мас. з виходом 85,5 %, які співпадають з експериментальними результатами з середніми похибками в межах 1,9 – 11 %. Максимальним виходам ДАГ, МАГ, Гл та ДЖК відповідають 98 %, 92 % і 85 % СП ДЕА, відповідно. Ці результати покладені в основу встановлених технологічних параметрів процесу амідування.

За знайденими значеннями ступеня перетворення ДЕА і швидкості реакцій розраховано час амідування, необхідний для досягнення заданого ступеня перетворення ДЕА, за яким розраховано об'єми, висоту, площі поперечного перерізу реакторів, які необхідні при одержанні МАГ з ДАГ, чи ДЖК, при відомих об'ємних витратах вихідних речовин.

На основі проведених досліджень компонентного складу реакційних мас, кінетики амідування, вибору основного реакційного вузла запропоновано технологічну схему (рис. 4) амідування СО ДЕА та виділення концентрату моно-, діацилгліцеринів.

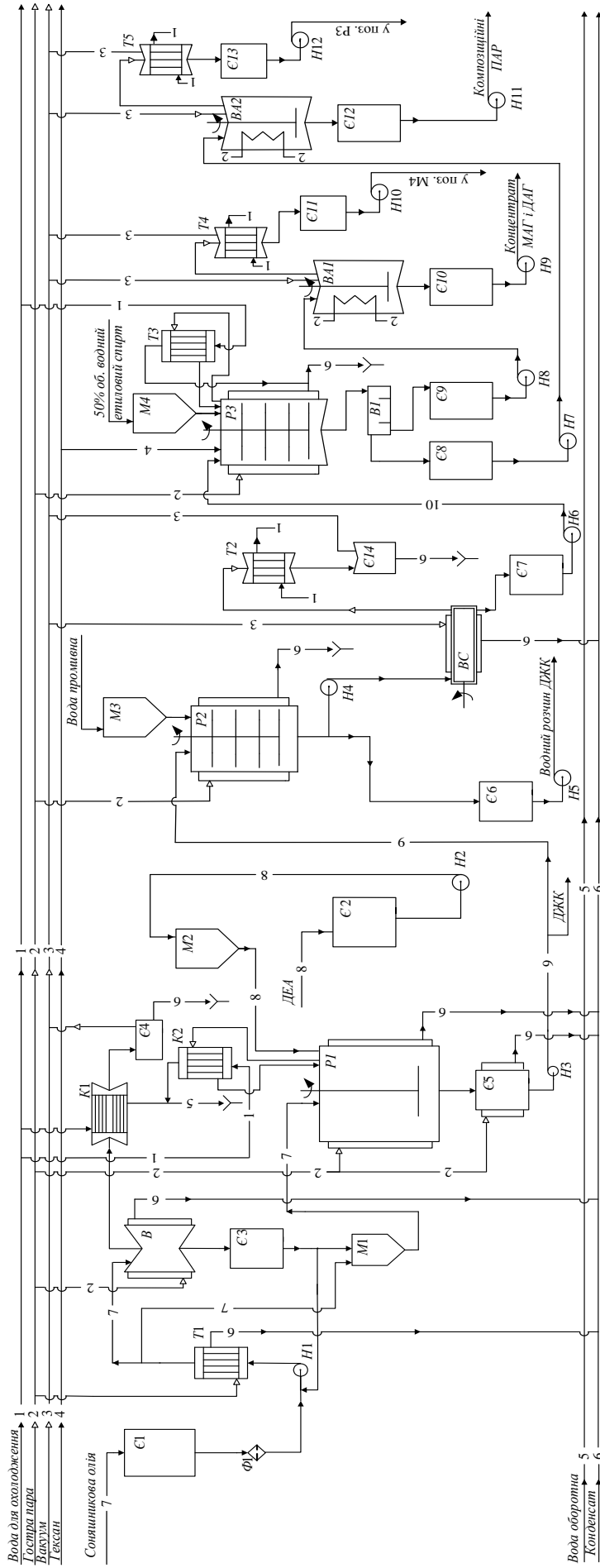


Рис. 4. Технологічна схема амідкування соняшникової олії діетаноламіном та виділення концентрату моно-, діацилгліцеринів, де потоки: 1-1 – вода для охолодження, 2-2 – пара, 3-3 – вакуум, 4-4 – гексан, 5-5 – вода оборотна, 6-6 – конденсат; 7-7 – соняшникова олія, 8-8 – діетаноламін, 9-9 – реакційна суміш на розділення, 10-10 – реакційна суміш на екстракцію розчинниками, обладнання: P1 – реактор амідкування, B – вакуум-сушильний апарат, P2 – змішувач реакційної маси з водою, BC – роторно-плівковий вакуум-сушильний апарат, P3 – змішувач реакційної маси з розчинниками, B1 – відстійник, BA1-BA2 – випарні апарати, C1-C14 – ємності, M1-M4 – мірники, T1-T5 – теплообмінники, K1-K2 – конденсатори, H1-H12 – насоси

Виділення моно-, діацилгліцеринів з реакційної суміші проведено за допомогою розчинників з наступним їх випаровуванням. Реакційна суміш розмішується з водою при температурі 298 К у вибраному співвідношенні суміш:вода впродовж 15 хв., отримана дисперсія підігривається до температури 343 К і витримується впродовж 15 хв. з наступним розділення суміші при кімнатній температурі впродовж 30 хв. Після розділення нижній шар містить водний розчин ДЖК і залишки Гл, ДЕА, ЕА, який запропоновано використати як готову композицію (основу) для отримання косметичних продуктів. До верхнього шару додається нова порція води у заданому співвідношенні при температурі 343 К і перемішуванні впродовж 10 – 15 хв. Екстракцію з верхнього шару проводять тричі. Волога видаляється випарюванням. Отриманий продукт містить 34 % мас. МАГ, 26,8 % мас. ДАГ, 11,6 % мас. ТАГ, 27,6 % мас. ЕА. Обробкою отриманого продукту гексаном і 50 % водним розчином етанолу при заданих співвідношеннях отримують гексановий шар і водно-етанольний шар. Випаровуванням гексанового шару отримують в'язку рідину, яка містить 17,1 % мас. МАГ, 19,2 % мас. ДАГ, 19,9 % мас. ТАГ, 43,8 % мас. азотовмісних речовин. Цей продукт рекомендовано використовувати як компонент косметичних кремів. Випаровуванням водно-етанольного шару отримують світло-жовту більш в'язку рідину, яка містить 57,7 % мас. МАГ, 37,5 % мас. ДАГ, 4,8 % мас. азотовмісні речовини, які рекомендовано, після проведення медико-біологічних досліджень, у виробництві маргарину.

На основі проведених досліджень розраховано матеріальний баланс отримання концентрату моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот, доведено економічну ефективність розробленої технології, яка оцінюється одержанням концентрату моно-, діацилгліцеринів, відпускна ціна якого на 1298 грн/т дешевша в порівнянні з МАГ, що отримують за відомими технологіями.

У п'ятому розділі проведено оцінку поверхнево-активних властивостей продуктів, що отримані реакцією амідування соняшникової олії діетаноламіном.

Встановлено, що продукти реакції амідування концентруються на межі розподілу фаз і знижують поверхневий і міжфазний натяг (табл. 5), як у системі олія-вода, так і у системі вуглеводень-вода, у результаті адсорбції, тобто вони проявляють поверхневу активність. Розраховані величини роботи адсорбції свідчать про те, що продукти реакції можна використовувати для одержання чи стабілізації дисперсних систем, зокрема емульсій і пін.

Так як одержані продукти реакції проявляють адсорбційну здатність, то вивчення цієї властивості електрохімічним методом поляризаційного опору відносно поверхні сталі покладено в основу розроблених технічних умов ТУ У 26.6-38799429-001-2005 на інгібітор корозії.

Величина міжфазного натягу (σ) і роботи адсорбції (W) для системи олія-розчин ПАР і вуглеводні-розчин ПАР

Концентрація водних розчинів продуктів реакції, %	Соняшникова олія		Тетрадекан		Керосин	
	σ , мН/м	W , кДж/м ²	σ , мН/м	W , кДж/м ²	σ , мН/м	W , кДж/м ²
0,03125	43,77	-	49,8	-	21,1	-
0,0625	41,09	31,59	43,76	33,60	19,64	30,08
0,125	38,19	30,07	34,31	32,99	17,89	28,81
0,25	33,33	29,63	23,67	31,57	15,24	28,13
0,5	24,79	29,31	10,83	30,32	10,35	27,93

Примітка: Міжфазний натяг між керосином і водою за літературними даними 46 мН/м.

Дослідженнями емульгуючої здатності продуктів реакції амідування ТАГ СО ДЕА показано, що стійкість емульсій вода-олія і вода-вуглеводень у їх присутності можна регулювати умовами синтезу. Дослідженнями протирозбризкуючої і стабілізуючої здатності встановлено, що одержані концентрати МАГ, ДАГ можна використовувати при одержанні маргарину, що підтверджено позитивним випробуванням в УкрНДІОЖ НААН, а випробуваннями в ТОВ “Аромат” композиційних ПАР підтверджено їх застосування при одержанні косметичного крему.

Вивчення піноутворюючої здатності, стабільності піни і піностійкості, свідчить про те, що у присутності продуктів синтезу збільшується піноутворююча здатність. При цьому вони більше впливають на стійкість піни, ніж на її утворення. Досліджено вплив композиційних поверхнево-активних речовин у присутності хлориду натрію на в'язкість водного 4,5 % розчину сульфоексилату натрію з використанням симплекс-гратчастого планування Шеффе і створено модель, за допомогою якої можна не тільки прогнозувати, але й регулювати співвідношеннями компонентів кінематичну в'язкість з отриманням піномиючої композиції від гелеподібного до рідкого агрегатного стану.

У додатках наведено акти випробування в УкрНДІОЖ НААН при одержанні маргарину, ТОВ “Аромат” у складі косметичного крему; ТОВ “ПРОТЕХ” при одержанні адсорбційно-активних речовин у складі інгібітору корозії і впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі розробки нової технології поверхнево-активних моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот амідуванням соняшникової олії. На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:

1. Дослідженнями компонентного складу реакційних мас, які отримані при взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії і трипальмітоїлгліцерину з діетаноламіном, вперше встановлено, що до їх складу входять моноацилгліцерини, діацилгліцерини, діетаноламід жирних кислот, ефіроаміни, гліцерин, триацилгліцерини і діетаноламін. На підставі компонентного складу запропоновано хімізм амідування, за яким триацилгліцерини перетворюються в діацилгліцерини, що в свою чергу перетворюються в моноацилгліцерини і далі – у гліцерин з паралельним утворенням діетаноламідів жирних кислот та ефіроамінів, що перегруповуються у діетаноламід.

2. За результатами термодинамічного аналізу згідно запропонованого хімізму вперше доведено, що з врахуванням можливих водневих зв'язків між атомами водню і кисню вільна енергія реакцій амідування ацилгліцеринів діетаноламіном збільшується у ряду моноацилгліцерини > діацилгліцерини > триацилгліцерини.

3. Дослідженнями кінетики взаємодії ацилгліцеринів соняшникової олії в інтервалі температур 433 – 473 К і пальмітоїлгліцерину в інтервалі температур 393 – 433 К з діетаноламіном вперше встановлено, що реакція амідування підпорядковується закономірностям реакцій другого порядку. Знайдено закономірності витрат реагентів і утворення продуктів реакції та розраховано константи швидкості для кожної з реакцій, які зменшуються в ряду триацилгліцерини → діацилгліцерини → моноацилгліцерини, що підтверджує постадійне протікання процесу амідування. За знайденими енергіями, ентальпіями і ентропіями активації встановлено, що енергетичний бар'єр амідування ацилгліцеринів збільшується при зменшенні кількості ацильних радикалів у молекулах ацилгліцеринів.

4. Згідно хімізму на основі системи диференційних рівнянь створено математичну кінетичну модель процесу амідування, яка адекватна реальним перетворенням і дозволяє прогнозувати швидкості витрат реагентів чи утворення кожного компоненту реакційних мас з середньою похибкою ~ 10 %.

5. Встановлено умови, при яких досягаються максимальні ступені утворення: 57,9 % діацилгліцеринів, 58,3 % моноацилгліцеринів, 77 % гліцерину, 85,5 % діетаноламідів жирних кислот. Максимальний 98 % СП ДЕА досягається при МВ реагентів 1:1, температурі 473 К через 3 год. Створено математичні статистичні моделі, які дозволяють прогнозувати вихід кожного компоненту з середніми похибками в межах 1,9 % – 11 %.

6. Дослідженнями поверхневого і міжфазного натягу, емульгуючої, піноутворюючої, адсорбційної здатності, в'язкості розчинів одержаних продуктів і їх композицій доведено, що вони можуть бути використані при виробництві маргаринів, косметичних кремів, піномиючих засобів та інгібіторів корозії.

7. Розроблено технологію одержання концентрату моно-, діацилгліцеринів з концентрацією МАГ 57,7 % мас. і ДАГ 37,5 % мас. та

композиційних поверхнево-активних речовин амідуванням соняшникової олії діетаноламіном з переважним вмістом діетаноламідів жирних кислот.

8. За результатами досліджень розроблено технічні умови ТУ 26.6-38799429-001-2005 та виготовлено партію адсорбційно-активних речовин (15 т) у промислових умовах ТОВ “ПРОТЕХ” (м. Київ).

9. Результатами випробування в УкрНДІОЖ НААН підтверджено можливість використання отриманого концентрату МАГ з ДАГ у технології маргаринів, а випробування у ТОВ “Аромат” – можливість використання композиційних ПАР у технології косметичних кремів. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Папченко В.Ю. Термодинамічний аналіз реакції амідування ацилгліцеринів / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2004. – №14. – С. 117 – 120.

Здобувачем опрацьовано літературні дані за темою, здійснено термодинамічний аналіз реакцій утворення МАГ, ДАГ і амідопохідних жирних кислот, підготовлено матеріали до друку.

2. Папченко В.Ю. Розрахунок термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з етаноламінами / А.П. Мельник, Т.В. Матвеева, В.Ю. Папченко // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2006. – № 12. – С. 63–66.

Здобувачем опрацьовано літературні джерела, проведено розрахунок термодинамічних параметрів реакції взаємодії ацилгліцеринів з етаноламінами, підготовлено матеріали до друку.

3. Папченко В.Ю. Дослідження амідування діетаноламіном трипальмітину / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2006. – № 43. – С. 55–58.

Здобувачем одержано наукові результати щодо амідування індивідуального триацилгліцерину – трипальмітину діетаноламіном, кінетичних і термодинамічних параметрів реакції, підготовлено матеріали до друку.

4. Папченко В.Ю. Дослідження амідування триацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, Т.В. Матвеева // Вісник НТУ “ХП”. – Харків: НТУ “ХП”, 2007. – № 27. – С. 92–95.

Здобувачем визначено зміни ступенів перетворення діетаноламіну, оцінено зміни концентрації азотопохідних жирних кислот від часу.

5. Папченко В.Ю. Дослідження одержання азото-, кисеньвмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії діетаноламіном /

А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – № 4 – С. 3–6.

Здобувачем проведено дослідження компонентного складу і змін компонентного складу реакційних мас з часом, проаналізовано результати досліджень, підготовлено матеріали до друку.

6. Папченко В.Ю. Дослідження властивостей продуктів реакції амідування ацилгліцеринів діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – № 17 – С. 125–129.

Здобувачем оцінено адсорбційну здатність, піноутворюючу дію і піностійкість продуктів на основі соняшникової олії і діетаноламіну, визначено показник заломлення реакційної маси з часом, підготовлено матеріали до друку.

7. Папченко В.Ю. Дослідження впливу параметрів реакції амідування на ступінь перетворення діетаноламіну // Мельник А.П., В.Ю. Папченко / Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – № 44 – С. 66 – 69.

Здобувачем визначено оптимальні умови проведення процесу: встановлено залежності величини ступеня перетворення від параметрів реакції амідування, підготовлено матеріали до друку.

8. Папченко В.Ю. Про утворення алкілкарбон – N – (дігідроксіетил)амідів / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали: IX міжнар. наук.-практ. конф., 15-16 травня 2003р. Харків: у 2-х ч. – Ч.1 / оргкомітет: Л.Л.Товажнянський (голова). – Харків: НТУ "ХПІ", 2003 – С.395.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо утворення кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот.

9. Папченко В.Ю. Термодинамічний аналіз реакції амідуванні ацилгліцеринів / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали IX міжнар. наук.-практ. конф., 20-21 травня 2004р. Харків: у 2-х ч. – Ч.1 / оргкомітет: Л.Л.Товажнянський (голова). – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – С.505.

Здобувачем опрацьовано літературні джерела, проведено термодинамічний аналіз реакцій утворення кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот.

10. Папченко В.Ю. Отримання емульгаторів за новим напрямом / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, Т.В. Матвєєва, В.О. Бахмач // Програма і матеріали 73-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів [“Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”], 23-24 квітня 2007 р. Київ: у 3-х ч. – К.: НУХТ, 2007.– Ч. 2. – С. 23.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо одночасного утворення МАГ з діетаноламидами жирних кислот.

11. Папченко В.Ю. Отримання моноацилгліцеринів за реакцією амідування триацилгліцеринів соняшникової олії / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, В.О. Бахмач // Програма і матеріали 75-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів [“Наукові здобутки молоді

– вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”], 13–14 квітня 2009 р. Київ: у 3-х ч. – К.: НУХТ, 2009.– Ч. 2. – С. 221.

Здобувачем встановлено, що при амідуюванні соняшникової олії діетаноламіном можна отримувати МАГ паралельно з діетаноламидами.

12. Папченко В.Ю. Дослідження одержання моно-, діацилгліцеринів і азотовмісних похідних жирних кислот амідуюванням діетаноламіном соняшникової олії / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Тезиси докладов 2-й Международной научно-технической конференции [“Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли”], 21 – 25 сентября 2009 г. Алушта. – Харьков: УНИИМИЖ УААН, 2009. – С.46.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження утворення моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів, встановлено порядок реакції і основні термодинамічні показники.

13. Папченко В.Ю. Дослідження утворення діетаноламідів / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали XVII міжнар. наук.-практ. конф., 20–22 травня 2009 р. Харків: у 2-х ч. – Ч.1 / оргкомітет: Л.Л.Товажнянський (голова). – Харків: НТУ «ХП», 2009. – С. 639.

Здобувачем запропоновано отримання поверхнево-активних речовин амідуюванням діетаноламіном соняшникової олії.

14. Папченко В.Ю. Оцінка властивостей продуктів реакції амідуювання ацилгліцеринів діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали XVIII міжнар. наук.-практ. конф., 12–14 травня 2010 р. Харків: у 4 ч. – Ч.2 / оргкомітет: Л.Л.Товажнянський (голова). – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 304.

Здобувачем досліджено поверхнево-активні властивості продуктів реакції взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії з діетаноламіном при різних мольних відношеннях реагентів і підвищених температурах.

15. Папченко В.Ю. Оцінка поверхнево-активних властивостей продуктів реакції амідуювання ацилгліцеринів діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко, Бахмач В.О. // Програма і матеріали 76-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів [“Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”], 12–13 квітня 2010 р. Київ: у 3-х ч. – К.: НУХТ, 2010.– Ч. 2. – С. 107.

Здобувачем встановлено, що продукти реакції виявляють емульгуючу, піноутворюючу здатності і високу адсорбційну здатність за захисним ефектом.

16. Папченко В.Ю. Исследование реакции амидирования подсолнечного масла диетаноламином / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Přední vědecké povínky – 2010 : VI Міжнародна науково-практична конференція, 27 серпня – 05 вересня 2010 року / Praha: Publishing House «Education and Science», 2010. – С.3 – 8.

Здобувачем одержано експериментальні дані щодо зміни компонентного складу реакційних мас, кінетики амідуювання, проаналізовано результати досліджень.

АНОТАЦІЇ

Папченко В.Ю. Технологія моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот амідуюванням 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, молоді та спорту України, Харків, 2011.

Дисертаційну роботу присвячено розробці технології отримання моно-(МАГ), діацилгліцеринів (ДАГ) і діетаноламідів жирних кислот (ДЖК) амідуюванням соняшникової олії (СО) діетаноламіном (ДЕА).

Дослідженнями кінетики взаємодії ацилгліцеринів в інтервалі температур 433 – 473 К з ДЕА з одержанням МАГ, ДАГ, ДЖК встановлено, що реакція амідуювання підпорядковується закономірностям реакцій II порядку. Знайдено константи швидкості реакції взаємодії СО і пальмітоїлгліцеринів з ДЕА, вони зменшуються в ряду ТАГ(ТПГ)→ДАГ(ДПГ)→МАГ(МПП), це також підтверджує постадійне протікання реакції. Максимальний ступінь перетворення ДЕА (98 %) досягається при мольному відношенні ТАГ СО:ДЕА 1:1. Знайдено енергії, ентальпії і ентропії активації. Створено кінетичну і статистичну моделі амідуювання СО, які адекватні реальному процесу. Знайдено умови максимального виходу ДАГ, МАГ, Гл, ДЖК. З реакційної маси, послідовною обробкою за допомогою розчинників отримано МАГ 57,7 % мас., ДАГ 37,5 % мас. Запропоновано технологію і технологічну схему одержання моно-, діацилгліцеринів і діетаноламідів жирних кислот амідуювання ацилгліцеринів соняшникової олії діетаноламіном. Оцінено поверхнево-активні властивості отриманих продуктів. Доведено, що отримані продукти і їх композиції можуть бути використані в маргаринах, косметичних кремах, піноміючих засобах та інгібіторах корозії.

Ключові слова: технологія жирів, поверхнево-активні речовини, моноацилгліцерин, діацилгліцерин, діетаноамід жирних кислот, соняшникова олія, амідуювання.

Папченко В.Ю. Технология моно-, диацилглицеринов и диетаноламидов жирных кислот амидированием подсолнечного масла. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.16 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” Министерства образования и науки, молодёжи и спорта Украины, Харьков, 2011.

Диссертационная работа посвящена разработке научно обоснованной технологии получения моно- (МАГ), диацилглицеринов (ДАГ) и диэтаноламидов жирных кислот (ДЖК) амидированием подсолнечного масла диэтаноламином (ДЭА).

Исследованиями кинетики взаимодействия ацилглицеринов подсолнечного масла и пальмитоилглицеринов в интервале температур 433 – 473 К с ДЭА с образованием МАГ, ДАГ, ДЖК установлено, что реакция амидирования подчиняется закономерностям реакций второго порядка. Найдены константы скоростей реакции взаимодействия ацилглицеринов подсолнечного масла и пальмитоилглицеринов с ДЭА. Установлено, что они уменьшаются в ряду триацилглицерины (трипальмитоилглицерины) → диацилглицерины (дипальмитоилглицерины) → моноацилглицерины (монопальмитоилглицерины), что также является подтверждением постадийного протекания реакции амидирования.

Определена максимальная степень превращения ДЭА, которая составляет 98 % при проведении реакции при мольном отношении реагентов – триацилглицерины подсолнечного масла:ДЭА 1:1. Исходя из полученных кинетических параметров, найдены термодинамические параметры реакции взаимодействия подсолнечного масла и пальмитоилглицеринов с ДЭА, а именно: энергии, энтальпии и энтропии активации реакции.

Созданы кинетическая и статистические модели амидирования ацилглицеринов подсолнечного масла ДЭА, которые адекватно описывают реальный процесс. Найдены условия максимального выхода диацилглицеринов, моноацилглицеринов, глицерина, диэтаноламидов жирных кислот.

Из реакционной массы, последовательной обработкой растворителями с последующим их выпариванием, получены МАГ 57,7 % мас., ДАГ 37,5 % мас. Предложена технология и технологическая схема получения моно-, диацилглицеринов и диэтаноламидов жирных кислот амидированием ацилглицеринов подсолнечного масла ДЭА.

Оценены поверхностно-активные свойства полученных продуктов и доказано, что они проявляют поверхностную активность, а именно снижают поверхностное натяжение, проявляют эмульгирующую и адсорбционную способности, влияют на вязкость, пенообразующее действие и стойкость пены.

Доказано, что полученные продукты и их композиции могут быть использованы в маргаринах, косметических кремах, пеномоющих средствах и в составе ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: технология жиров, поверхностно-активные вещества, моноацилглицерин, диацилглицерин, диэтаноламид жирной кислоты, подсолнечное масло, амидирование.

Papchanko V.U. Technology of mono-, diacylglycerines and diethanolamides of fatty acids by amidation of sunflower oil. – Manuscript.

Thesis of a scientific degree of candidate of technical sciences on specialty 05.18.16 – technology of fats, essential oil and perfumery-cosmetic products. – National technical university “Kharkov polytechnic institute” Ministry of Education, Science, Youth and Sports of Ukraine, Kharkov, 2011.

The thesis is devoted for development of technology of obtaining of mono- (MAG), diacylglycerines (DAG) and diethanolamides of fatty acids (DFA) by amidation of sunflower oil (SO) diethanolamine (DEA).

By development of kinetics of acylglycerine interaction in the range of temperatures 433 – 473 K with DEA with obtaining of MAG, DAG, DFA was established that amidation reaction is second order reaction. Rates of reaction of interaction between SO or tripalmitin and DFA was bounded, they are decreases in row TAG(TPG)→DAG(DPG)→MAG(MPG), that also proved the staging of reaction. It was found the maximum rate of conversion of DEA (98 %). It was founded energies, enthalpies, entropies of activation. Kinetic and statistical models of SO amidation have been created, which are adequate to real process. Maximum yield conditions have been founded for DFA, MAG, DAG, glycerol. MAG with concentration 57,7 % mas., DAG – 37,5 % mas. Were separated from reaction mix sequential treatment and following evaporation of solvent. Technology and technological scheme to produce MAG, DAG and diethanolamides of fatty acids amidation of SO by DEA. Surfactant properties of obtained products have been estimated. Proved that obtained products and its composition caught be used in margarine, cosmetic crèmes, foam-washing means and corrosion inhibitors.

Key words: technology of fats, surfactant substances, monoacylglycerines, diacylglycerines, diethanolamides of fatty acids, sunflower oil, amidation.

Savchenko

Відповідальний за випуск д.т.н, проф. Мельник А.П.

Підп. до друку 07.04.11. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Друк - ризографія. Ум. друк. арк. – 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 2496456

«ФОП Шевченко»

Свідоцтво про державну реєстрацію № 04058870Ф0070809
м. Харків, вул. Петровського, 34
т.: 700-42-81
