

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Малік Сергій Григорович



УДК 664.3+(543.635.34:66.095.833)

**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ НЕНАСИЧЕНИХ
ПОХІДНИХ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ АМІДУВАННЯМ ЛЛЯНОЇ ОЛІЇ**

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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис:

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, Міністерства освіти і науки 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 технології жирів і
парфумерно-косметичних виробів

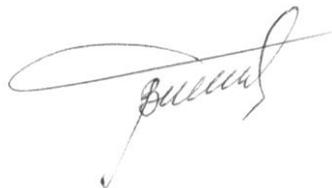
кандидат технічних наук
Петік Павло Федорович,
Український науково-дослідний інститут
олій та жирів Національної академії аграрних наук
України, директор

Захист відбудеться «29» травня 2014 р. о 14⁰⁰ 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 «25» квітня 2014 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відомо отримання з рослинних олій таких неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПАР) як моно- (МАГ) та діацилгліцерини (ДАГ), що використовуються як емульгатори та стабілізатори в харчовій, фармацевтичній, косметичній та інших галузях промисловості. Сьогодні переважають хімічні технології одержання МАГ та ДАГ етерифікуванням жирних кислот гліцерином або гліцеролізом олій чи жирів та ферментні технології з наступною молекулярною дистиляцією продуктів синтезу за температур вище 200 °С. Відзначені технології характеризуються складним технологічним процесом та підвищеною енергоємністю.

Як основну сировину для одержання МАГ та ДАГ використовують рослинні олії з жирнокислотним складом насичених та мононенасичених кислот, саломаси та тваринні жири. Останнім часом у харчових, лікувально-профілактичних та косметичних продуктах використовують олії та жири, що збагачені ω -3, ω -6 ненасиченими похідними жирних кислот. Такі речовини мають підвищену біологічну цінність, але отримувати з них МАГ і ДАГ молекулярною дистиляцією за підвищених температур практично неможливо.

Також відомо сумісне отримання МАГ і ДАГ та азотовмісних похідних насичених і мононенасичених жирних кислот шляхом амідування соняшnikової і ріпакової олій етаноламінами та похідними етилендіаміну з отриманням алканоламідів чи гідроксіалкілімідазолінів, які одержують у присутності каталізатору та вакууму, що ускладнює технологію їх отримання.

Створення технології одночасного одержання поверхнево-активних поліненасичених МАГ, ДАГ та катіоноактивних ПАР амідуванням олій є перспективним, оскільки спрощується їх отримання.

Таким чином, дослідження, що спрямовані на отримання ненасичених поверхнево-активних моно- та діацилгліцеринів, що містять залишки ω -3 та ω -6 кислот і азотопохідних цих жирних кислот з використанням відновлювальної олійної сировини, а саме лляної олії, є актуальними та складають наукове завдання 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) і "Дослідження хімічних перетворень олієжирової сировини" (ДР № 0108U001448), де здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів робіт.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи - наукове обґрунтування і розробка технології отримання поверхнево-активних ненасичених похідних ацилгліцеринів амідуванням лляної олії діетилентриаміном.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

– встановити на основі експериментальних досліджень компонентний склад реакційних мас, отриманих амідуванням лляної олії діетилентриаміном (ДЕТА) та довести утворення ненасичених моно-, діацилгліцеринів з

паралельним утворенням моноамідів, діамідів і алкілімідазолінів жирних кислот;

- визначити кінетичні та термодинамічні параметри процесу взаємодії ацилгліцеринів лляної олії з діетилентриаміном;
- створити кінетичну модель процесу амідування триацилгліцеринів лляної олії діетилентриаміном;
- визначити раціональні технологічні умови, що забезпечать максимальний вихід поверхнево-активних ненасичених моно- діацилгліцеринів та азотопохідних жирних кислот.
- оцінити основні поверхнево-активні властивості отриманих продуктів;
- розробити технологію отримання ненасичених моно- і діацилгліцеринів та алкілімідазолінів жирних кислот амідуванням лляної олії діетилентриаміном;
- провести випробування розробленої технології і одержаних продуктів у промислових умовах.

Об'єктом дослідження є процес амідування лляної олії діетилентриаміном.

Предмет дослідження – кінетика і технологія перетворення триацилгліцеринів лляної олії у поверхнево-активні ненасичені моно- і діацилгліцерини та азотопохідні жирних кислот, розділення та поверхнево-активні властивості одержаних продуктів.

Методи дослідження. Основні експериментальні дослідження проведено з використанням обладнання кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП». Жирнокислотний склад і компонентний склад початкових речовин і продуктів амідування встановлено з використанням методів газорідинної хроматографії, хроматографії на тонкому шарі, титрометричними методами, інфрачервоною спектроскопією; кінетичні розрахунки проведено диференціальним методом аналізу; термодинамічні характеристики визначено за кінетичними параметрами і теоретичним аналізом за адитивно-груповим методом; дослідження адсорбційної здатності продуктів реакції проведено сталагмометричним методом та електрохімічним методом поляризаційного опору; емульгуючу дію і солюбілізуючу здатність оцінено стандартними методами. Планування експерименту, обробку експериментальних даних, математичне моделювання здійснено з використанням програмних пакетів Microsoft Excel, Mathcad, Matlab, HyperChem, CurveExpert, Omnic, Chem Office.

Наукова новизна одержаних результатів:

вперше:

- експериментально доведено, що при амідуванні лляної олії ДЕТА утворюються ω -ненасичені поверхнево-активні моно- і діацилгліцерини, гліцерин та азотопохідні жирних кислот, а саме моно-, діаміди та алкілімідазоліни жирних кислот;
- за експериментальними даними та на основі визначеного компонентного складу реакційних мас встановлено, що процес взаємодії триацилгліцеринів лляної олії з діетилентриаміном протікає постадійно з утворенням водневих зв'язків між компонентами реакційної суміші згідно

схеми реакцій амідування, за якою триацилгліцерини перетворюються в діацилгліцерини, які в свою чергу перетворюються в моноацилгліцерини і далі – у гліцерин з паралельним утворенням моноамідів та діамідів, які циклізуються з утворенням алкілімідазолінів, які в свою чергу в результаті гідролізу знову перетворюються в моно- чи діаміди жирних кислот;

– доведено, що в умовах проведення процесу амідування лляної олії діетилентриаміном в молекулі діетилентриаміну в реакцію вступає дві амінні групи з трьох;

– встановлено, що при амідуванні лляної олії діетилентриаміном, до складу якого входить дві первинні та одна вторинна амінні групи, кращу реакційну здатність проявляє вторинна амінна група, і в результаті реакції в основному утворюються 1,2-діаміди жирних кислот;

– експериментально одержано наукові дані щодо кінетики амідування триацилгліцеринів лляної олії діетилентриаміном, визначено порядок реакції та розраховано ефективні константи швидкості реакцій; визначено енергію, ентальпію і ентропію активації та енергію Гіббса за кожною стадією;

– створено математичну модель процесу амідування лляної олії діетилентриаміном, яка базується на системі з 10 диференційних рівнянь та адекватно описує утворення моно-, діацилгліцеринів та алкілімідазолінів з середньою похибкою близько 9 %.

– визначено раціональні технологічні умови (мольне відношення реагентів, час та температура реакції) утворення максимальної кількості моно- діацилгліцеринів та алкілімідазолінів жирних кислот;

– одержано концентрати поверхнево-активних ненасичених моно-, діацилгліцеринів і азотопохідних жирних кислот та визначено поверхневий і міжфазний натяг, емульгуючу, солубілізуючу, адсорбційні властивості їх розчинів, розраховано роботу адсорбції та площу, яку займає молекула.

Практичне значення одержаних результатів для олійножирової галузі полягає у визначенні технологічних умов, які необхідно підтримувати під час амідування лляної олії діетилентриаміном для досягнення максимальних виходів моно- та діацилгліцеринів, а для інших галузей – умов одержання поверхнево-активних азотопохідних жирних кислот. Розроблено технологію та технологічну схему амідування лляної олії та отримання концентрату моно-, діацилгліцеринів і алкілімідазолінів. Створено кінетичну і статистичну модель для прогнозування компонентного складу продуктів реакцій і керування технологічним процесом амідування. Оцінено поверхнево-активні властивості, що стало підставою розробки харчової та косметичної емульсії, а також змін до технічних умов, за якими вироблено адсорбційно-активну композицію.

Проведеними випробуваннями в умовах підприємства ТОВ “Аромат” (м. Харків) підтверджено можливість використання концентрату моно-, діацилгліцеринів у складі косметичного крему, а в УкрНДІОЖ НААН (м. Харків) - при виробництві м'яких маргаринів. Згідно розробленої технології амідування лляної олії виготовлено на промислових потужностях підприємства ТОВ «НХІ Сервіс» (м. Київ) 70 т адсорбційно-активних речовин, адсорбційна здатність яких покладена в основу розробки та затвердження змін до технічних

умов на інгібітор корозії (ТУ У 24.5-34841217-002:2008 Зміна № 1), який використовується для захисту від корозії свердловин ГПУ «Шебелинкагазвидобування» (смт. Червоний Донець, Харківська обл.). Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Основні положення дисертаційної роботи, що винесено на захист, одержано здобувачем самостійно, а саме: планування і проведення експерименту по амідуюванню лляної олії діетилентриаміном, обробка отриманих експериментальних даних, математичне моделювання процесу амідуювання, дослідження поверхнево-активних властивостей одержаних продуктів, узагальнення 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: ХІХ Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта здоров’я” (м. Харків, 2011 р.), ХІ Міжнародній конференції “Масложировая индустрия – 2011” (г. Санкт-Петербург, 2011 р.), 78-й науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді-вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті” (м. Київ 2012 р.), ІІ Міжнародній науково-технічній конференції “Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м’ясної, олієжирової та молочної галузей” (м. Київ 2013 р.), ІХ Міжнародній науково-практичній конференції “Ключови въпроси в съвременната наука” (Болгарія, м. Софія, 2013 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладено у 11 наукових працях, з яких 4 статті – у провідних наукових фахових виданнях України, 1 – у іноземному науковому періодичному виданні, 5 – у матеріалах конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації 180 сторінок; з них 50 рисунків, 29 таблиць по тексту, 8 додатків на 14 сторінках; список використаних джерел з 124 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** аргументовано актуальність досліджень реакції амідуювання лляної олії діетилентриаміном, сформульовано мету дисертаційної роботи, визначені задачі дослідження, висвітлено наукову новизну роботи та її практичну цінність. Наведено відомості щодо апробації роботи і публікацій, зазначено особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі проведено аналіз існуючої в науково-технічній літературі інформації щодо методів та технологій отримання моно-, діацилгліцеринів та поверхнево-активних азотопохідних жирних кислот, і методів виділення та концентрування цих продуктів. Підкреслено складність

існуючих технологій отримання цих продуктів. Приділено увагу механізму взаємодії амінів з жирною сировиною, аналізу і розділенню отриманих продуктів. Розглянуто властивості, сфери застосування моно-, діацилгліцеринів та поверхнево-активних азотопохідних жирних кислот. Встановлено, що за існуючими технологіями з використанням високотемпературної молекулярної дистиляції ускладненим є одержання ненасичених МАГ, ДАГ та азотовмісних похідних жирних кислот.

У **другому** розділі наведено характеристику сировини та допоміжних реагентів, що використано у експериментальних дослідженнях. Описано методики проведення досліджень, методи аналізу отриманих продуктів, алгоритми обробки експериментальних даних. Дослідження кінетики процесу амідування лляної олії діетилентриаміном проведено в реакторі ідеального змішування з автоматичним підтриманням температури в зоні реакції.

Оцінку компонентного складу початкових речовин та продуктів амідування проведено за титрометричними методами, газорідною хроматографією, хроматографією на тонкому шарі на сілікагелевих пластинах Silufol, інфрачервоною спектроскопією на спектрометрі Nicolet 380. Присутність у складі реакційних мас моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів і гліцерину встановлено за допомогою тонкошарової хроматографії, інфрачервоної спектроскопії, титруванням. Присутність алкілімідазолінів жирних кислот підтверджено також інфрачервоною спектроскопією. Поточні концентрації амінного азоту визначено титруванням НСІ; моноацилгліцеринів та гліцерину - методом періодатного окислення; алкілімідазолінів жирних кислот - за методикою AOCS Tf 2b-64 та методом двофазного титрування. Порядок реакції визначено за методом надлишкових та рівних концентрацій. Кислотне, йодне і число омилення визначено згідно ДСТУ 4350:2004, ДСТУ 4569:2006, ДСТУ 4604:2006 відповідно. Міжфазний натяг досліджено сталагмометричним методом, поверхневий натяг – методом Дю-Нуї, адсорбційну здатність за методом визначення захисного ефекту, емульгуючу здатність – за зміною висоти нерозшарованої емульсії, тип емульсії – за методом розведення; солубілізуючу здатність – за кількістю солубілізованої води. Математичну обробку здійснено з використанням програмних пакетів Mathcad, Microsoft Excel, CurveExpert.

У **третьому** розділі визначено склад отриманих реакційних мас, кінетичні та термодинамічні закономірності амідування лляної олії (ЛО) діетилентриаміном (ДЕТА), запропоновано схему реакції амідування.

За ІЧ-спектроскопією, тонкошаровою хроматографією, титрометричними методами досліджень показано, що в результаті взаємодії триацилгліцеринів (ТАГ) лляної олії з ДЕТА утворюються моно-, діацилгліцерини, гліцерин (Гл) та такі азотовмісні похідні жирних кислот, як моно-, діаміди (МАД, ДАД), алкілімідазоліни (АІ). Зокрема методом періодатного окислення доведено утворення МАГ та Гл. За методикою AOCS Tf 2b-64 та методом двофазного титрування доведено утворення АІ. Наявність в реакційних масах амідів, АІ, Гл, МАГ та ДАГ підтверджено ІЧ-спектроскопією (рис.1).

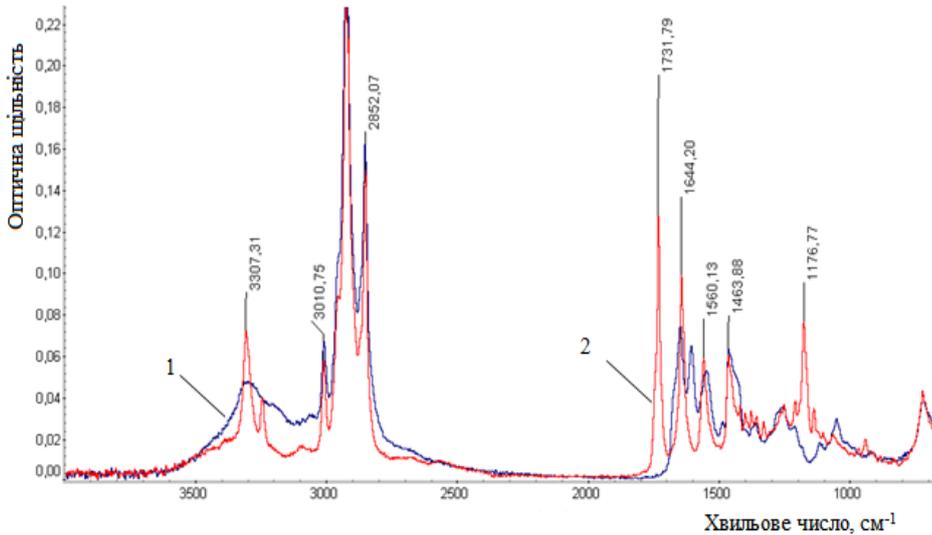
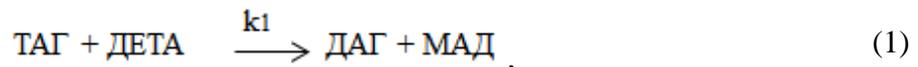


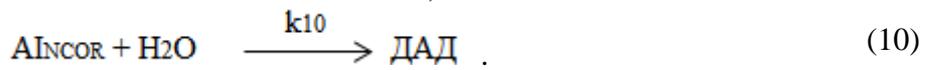
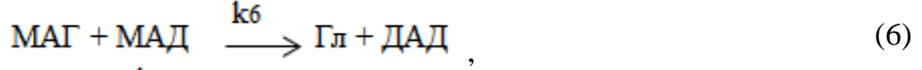
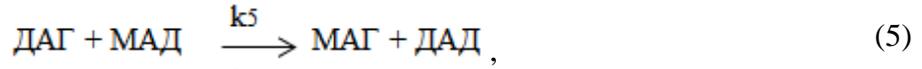
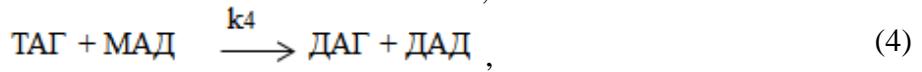
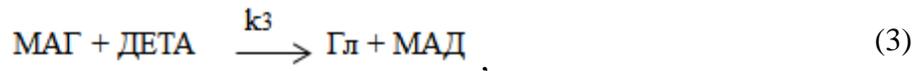
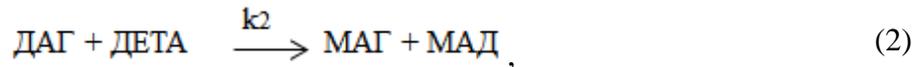
Рисунок 1 - ІЧ спектри продуктів реакції, отриманих при амідунні лляної олії ДЕТА, де, 1 – МВ 1:2, температура 453 К; 2 – МВ 1:0,66, температура 413 К.

Так (рис. 1), смуга при 3307 см^{-1} відповідає валентним коливанням -O-H груп в ацилгліцеринах і гліцерині та -N-H зв'язків первинних і вторинних амінних груп в азотопохідних жирних кислот. Значна ширина даної смуги свідчить про наявність водневих зв'язків. Смуга при 3010 см^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язку C-H в алкенах. Присутність подвійних зв'язків C=C також характеризується смугою $1644\text{ см}^{-1} - 1647\text{ см}^{-1}$. Високі та вузькі смуги при 2924 см^{-1} та 2852 см^{-1} відповідають коливанням зв'язків у фрагментах $\text{-CH}_2\text{-}$ та -CH_3 відповідно. Смуга при 1732 см^{-1} належить валентним коливанням C=O , а при 1176 см^{-1} – коливанням C-O-C в естерах. Присутність первинних та вторинних амідних груп підтверджується присутністю у спектрі характерних піків при 1644 см^{-1} та 1560 см^{-1} , відповідно. Смуга при 1606 см^{-1} характерна коливанням C=N зв'язку, що присутній в імідазоліновому кільці. Порівнянням коефіцієнтів хроматографічної рухливості (R_f) компонентів реакційної маси та зразків-свідків встановлено, що величині коефіцієнту $0,92$ відповідають ТАГ, $0,81$ – α , β -ДАГ, $0,7$ – α , α' -ДАГ, $0,14$ – МАГ, 0 – Гл, ДЕТА, МАД, АІ.

Виходячи з того, що ДЕТА є триаміном при амідунні ТАГ лляної олії існує ймовірність взаємодії всіх трьох амінних груп та утворення відповідних похідних жирних кислот, зокрема моноамідів, діамідів та триамідів. Експериментальними дослідженнями доведено, що за розглянутих умов проведення процесу амідуння лляної олії діетилентриаміном в молекулі діетилентриаміну реагує дві амінні групи з трьох. Показано, що при амідунні лляної олії ДЕТА можуть утворюватися два типи АІ з кінцевими аміногрупами AI_{NH_2} та алкіламідними групами AI_{NCOR} .

Виходячи з визначеного компонентного складу реакційних мас і дослідження перетворень ацилгліцеринів та утворення азотопохідних жирних кислот запропоновано хімізм амідуння ТАГ лляної олії ДЕТА у вигляді системи наступних 10 перетворень:





Під час протікання кожної з реакцій (1-10) відбуваються певні зміни термодинамічних параметрів, зокрема вільних енергій Гіббса. Зміни вільних енергій (ΔG) наведених реакцій теоретично оцінено згідно адитивно-групового методу на основі значень вільної енергії всіх речовин, що приймають участь в реакціях. Розраховані за даним методом зміни вільної енергії реакцій (табл. 1) однакові між собою, оскільки у цих реакціях розриваються однакові зв'язки і утворюються також однакові зв'язки і зовсім не враховуються водневі зв'язки. Визначення змін вільної енергії з урахуванням водневих зв'язків та просторової конфігурації молекул з використанням програмного пакету HyperChem вказує на різну вірогідність перебігу різних реакцій (табл. 1)

Таблиця 1

Зміни вільної енергії реакцій амідування триацилгліцеринів лляної олії діетилентриаміном

№	Реакція	Зміни вільної енергії, ΔG , кДж/моль	
		без врахування водневих зв'язків	з врахуванням водневих зв'язків
1	ТАГ+ДЕТА	-17,1	34,4
2	ДАГ+ДЕТА	-17,1	46,5
3	МАГ+ДЕТА	-17,1	67,3
4	ТАГ+МАД	-17,1	65,8
5	ДАГ+МАД	-17,1	80,4
6	МАГ+МАД	-17,1	102,4
7	ДАД→Al _{INCOR}	-183,2	-103,65
8	МАД→Al _{NH}	-183,2	-9,4
9	Al _{NH2} →МАД	183,2	9,4
10	Al _{INCOR} →ДАД	183,2	103,65

З одержаних (табл.1) результатів витікає, що величина вільної енергії збільшується в ряду ТАГ-ДАГ-МАГ як в реакціях з ДЕТА, так і в реакціях з МАД. Реакції за участі МАД характеризуються більшими значеннями змін вільної енергії та є менш енергетично вигідними. Реакція утворення алкілімідазолінів з діамідів характеризується меншими значеннями вільної енергії, ніж реакція утворення з моноамідів, що свідчить про більшу вірогідність та легкість утворення алкілімідазолінів саме з діамідів.

Виходячи з того, що одними з цільових компонентів реакційної маси є МАГ і ДАГ, досліджено зміни поточних концентрацій компонентів реакційної маси, закономірності яких для випадку максимального утворення їх суміші приведено на рис.2.

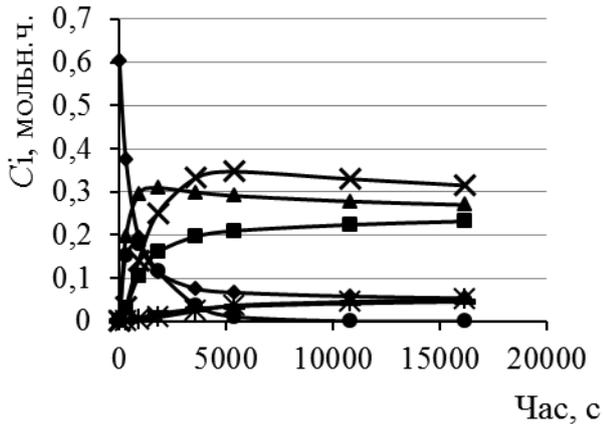


Рисунок 2 - Залежність зміни концентрації деяких реагентів та продуктів реакції (C_i) від часу реакції при взаємодії при температурі 413 К та мольному відношенні ТАГ ЛО : ДЕТА 1:0,66, де -◆- ТАГ, -▲- ДАГ, -■- МАГ, — Гл, -●- МАД, -×- ДАД, -ж- АІ.

Експериментальне дослідження утворення МАГ та ДАГ (рис. 3), як окремих цільових компонентів, вказує на те, що кінетичні криві зміни концентрації ДАГ (рис. 3 а) характеризуються екстремальними величинами (максимумами) в конкретній точці залежно від умов реакції: спочатку відбувається зростання концентрації ДАГ, а через певний час реакції - зменшення, тобто ДАГ починає витрачатися більше, ніж його утворюється. Це підтверджує запропонований механізм амідування лляної олії, згідно якого ДАГ не тільки утворюються з ТАГ, а ще й витрачаються на утворення МАГ. При цьому спостерігається різний максимум концентрації ДАГ в залежності від мольного відношення реагентів. У випадку МАГ (рис. 3 б) отримані результати свідчать про те, що залежності змін концентрації від часу реакції і МВ реагентів - різні. При МВ реагентів з 1:0,66 та 1:1 спостерігаються закономірності, згідно яких відбувається накопичення МАГ. При переході до МВ реагентів 1:2 спостерігається дві ділянки змін концентрації МАГ в реакційній масі: перша ділянка характеризується зростанням концентрації, друга - зниженням. Такі закономірності можна пояснити тим, що при використанні МВ 1:2 реакційних груп аміну достатньо і МАГ вступає з ним в реакцію, що і зумовлює зменшення концентрації МАГ з часом. Максимальна досягнута концентрація в реакційних масах ДАГ становить близько 33 % мас., а МАГ 22 % мас.

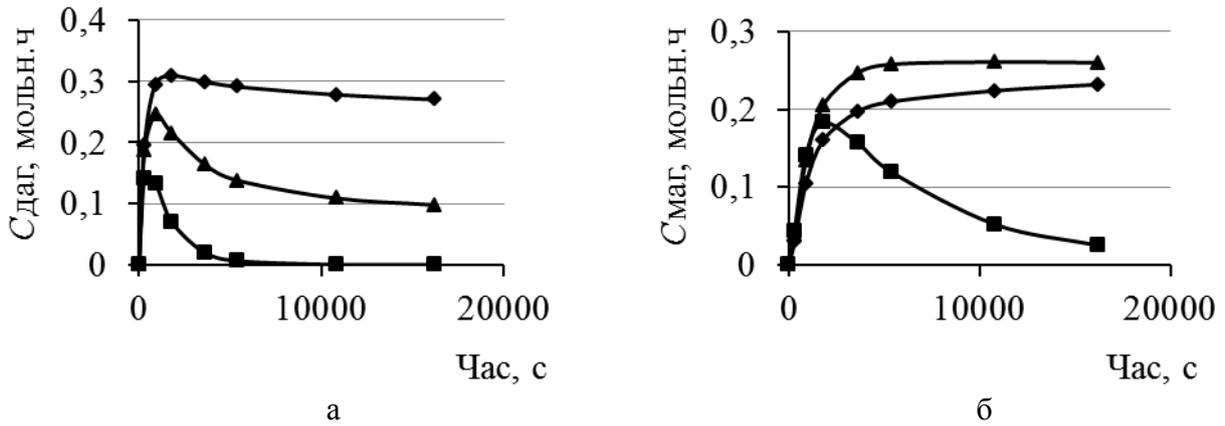


Рисунок 3 - Залежність зміни концентрації ДАГ ($C_{даг}$) (а) та МАГ ($C_{маг}$) (б) від часу реакції при температурі 413 К та різних мольних співвідношеннях ТАГ ЛО:ДЕТА, де \blacklozenge - 1:0,66, \blacktriangle - 1:1, \blacksquare - 1:2.

Дослідженнями швидкості перетворення ДЕТА, в складі якого присутні дві первинних і одна вторинна аміні групи, встановлено, що за досліджуваних умов швидкість перетворення вторинних аміні груп вища. Це означає, що в результаті амідуювання ЛО ДЕТА переважно відбувається утворення 1,2-ДАД жирних кислот, які здатні циклізуватися до АІ.

Перетворення ДЕТА свідчать про те, що з часом реакції в реакційній масі з'являються третинні аміні групи, що присутні в імідазоліновому кільці, і відповідно – алкілімідазоліни. Їх концентрація змінюється не тільки з часом, але й зі змінами температури. При цьому в інтервалі температур 413 К – 433 К ці зміни незначні (рис. 4), а в інтервалі 433 К – 453 К концентрація АІ суттєво зростає, досягаючи максимального 72 % мас. Про те, що третинні аміни відповідають утворенню алкілімідазолінів свідчить симбатна залежність змін їх концентрацій (рис. 5).

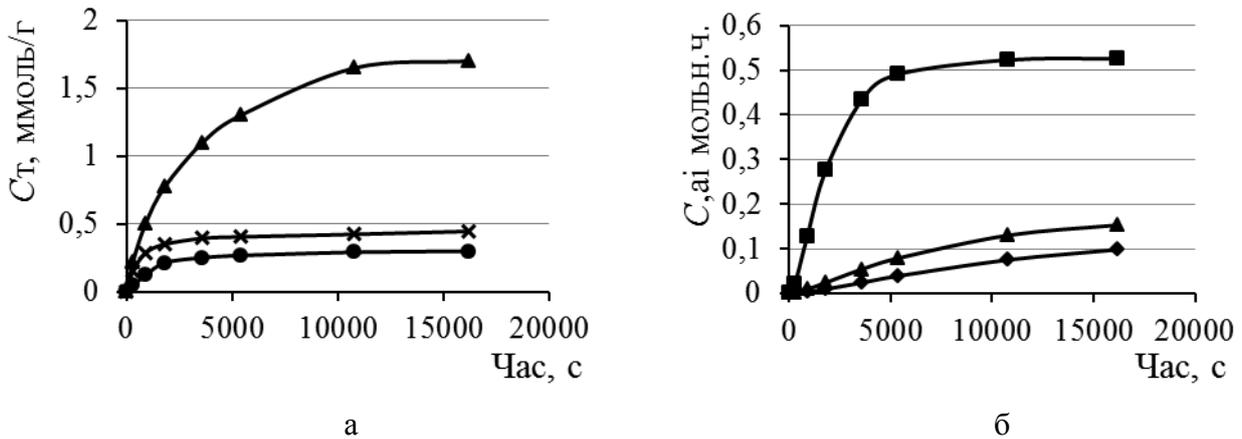


Рисунок 4 - Залежність зміни концентрації (C_t) третинних амінічних груп (а) та концентрації (C_{ai}) АІ (б) від часу реакції при мольному відношенні ТАГ ЛО:ДЕТА 1:2 та різних температурах, де \bullet - 413 К, \times - 433 К, \blacktriangle - 453 К

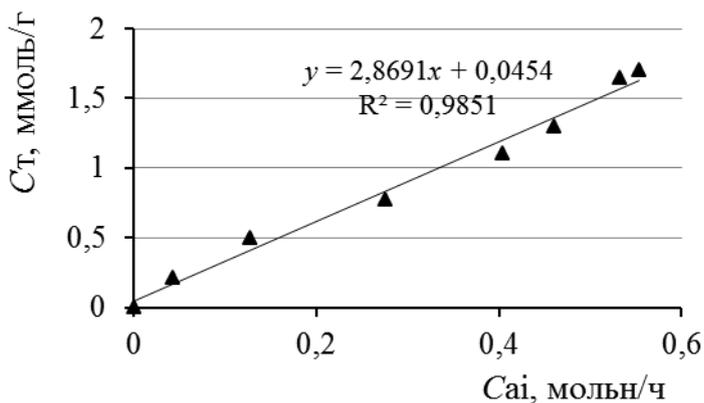


Рисунок 5 - Залежність між концентраціями третинних аміних груп (С_т) і алкілімідазолінів (С_{ai}) при температурі 453 К

Виходячи з запропонованого механізму амідування, визначених поточних концентрацій реагентів та продуктів реакції, розраховано константи швидкостей реакцій амідування ацилгліцеринів ЛО ДЕТА (табл. 2).

Таблиця 2

**Розрахункові значення констант швидкостей для реакцій амідування ТАГ
ляної олії ДЕТА**

Температура, К	Константи швидкості реакцій $k_i \cdot 10^4$, 1/(мол.ч.·с)									
	k_1 (3.6)	k_2 (3.7)	k_3 (3.8)	k_4 (3.9)	k_5 (3.10)	k_6 (3.11)	k_7 (3.12)	k_8 (3.13)	k_9 (3.14)	k_{10} (3.15)
413	38	26	12	21	12	6,3	0,3	0,13	17,5	16,3
433	51	40	17	31	21	8,3	0,5	0,37	19,3	18
453	80	67	37,5	52	38	20,5	8,5	4,1	21,5	20

З результатів витікає (табл. 2), що підвищення температури реакції призводить до зростання констант швидкостей для всіх реакцій. Значення констант швидкостей для реакцій з ТАГ (k_1 , k_4) більші, ніж для реакцій з ДАГ (k_2 , k_5), які в свою чергу більші за константи для реакцій з МАГ. Така закономірність характерна як для реакцій ацилгліцеринів з ДЕТА ($k_1 - k_3$), так і для реакцій з МАД ($k_4 - k_6$). Константи швидкості утворення АІ з ДАД (k_7) більші, порівняно з реакціями утворення АІ з МАД (k_8), що підтверджує перевагу утворення АІ саме за реакцією з ДАД. Слід також зазначити, що при підвищенні температури з 413 К до 433 К константа швидкості утворення АІ з ДАД зростає в 1,7 рази, а при підвищенні з 433 К до 453 К в 17 разів. Подальше підвищення температури суттєво не впливає на вихід цього продукту.

З використанням знайдених констант швидкостей всіх реакцій розраховано термодинамічні активаційні параметри реакцій амідування ТАГ ЛО ДЕТА (табл. 3).

Термодинамічні параметри реакцій амідування лляної олії ДЕТА

№	Реакція	Енергія активації, ΔE_a , кДж/моль	Ентальпія активації, ΔH_a , кДж/моль	Ентропія активації, ΔS_a , Дж/моль	Вільна енергія активації, ΔG_a , кДж/моль
1	ТАГ+ДЕТА	29,6	27,4	-195,8	80,8
2	ДАГ+ДЕТА	37,1	34,8	-170,5	81,3
3	МАГ+ДЕТА	44,0	41,7	-152,9	83,4
4	ТАГ+МАД	37,2	34,9	-171,5	81,8
5	ДАГ+МАД	46,6	44,2	-149,1	82,7
6	МАГ+МАД	49,5	44,4	-139,5	84,9
7	ДАД \rightarrow AI _{NCOR}	30,8	28,5	-229,5	91,2
8	МАД \rightarrow AI _{NH2}	52,8	50,5	-152,1	92,0
9	AI _{NH2} \rightarrow МАД	7,9	5,7	-283,9	83,2
10	AI _{NCOR} \rightarrow ДАД	8,0	5,7	-284,3	83,4

На основі визначених кінетичних та термодинамічних параметрів реакцій взаємодії ТАГ ЛО з ДЕТА створено кінетичну модель (система залежностей), яка дозволяє визначити швидкості утворення чи зникнення та прогнозувати поточні концентрації всіх компонентів реакційних мас:

$$\begin{aligned}
 W_{\text{ТАГ}} &= -2453 \cdot e^{\frac{-3,57}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - 45484 \cdot e^{\frac{-4,48}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{МАД}}, \\
 W_{\text{ДАГ}} &= -2453 \cdot e^{\frac{-3,57}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - 51222 \cdot e^{\frac{-4,46}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} + \\
 &\quad + 45484 \cdot e^{\frac{-4,48}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - 18,6 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,6}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{МАД}}, \\
 W_{\text{МАГ}} &= 51222 \cdot e^{\frac{-4,46}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - 4,3 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,3}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} + \\
 &\quad + 18,6 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,6}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - 6,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,59}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{МАД}}, \\
 W_{\text{Гл}} &= 4,3 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,3}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} + 6,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,59}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{МАД}}, \\
 W_{\text{ДЕТА}} &= -2453 \cdot e^{\frac{-3,57}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - 51222 \cdot e^{\frac{-4,46}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - \\
 &\quad - 4,3 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,3}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}}, \\
 W_{\text{МАД}} &= 2453 \cdot e^{\frac{-3,57}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} + 51222 \cdot e^{\frac{-4,46}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} + \\
 &\quad + 4,3 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,3}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{ДЕТА}} - 45484 \cdot e^{\frac{-4,48}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - \\
 &\quad - 18,6 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,6}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - 6,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,59}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - \\
 &\quad - 4,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-6,35}{T}} \cdot C_{\text{МАД}} + 0,06 \cdot e^{\frac{-0,96}{T}} \cdot C_{\text{AI}_{\text{NH}_2}} \cdot C_{\text{В}}, \\
 W_{\text{ДАД}} &= 45484 \cdot e^{\frac{-4,48}{T}} \cdot C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} + 18,6 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,6}{T}} \cdot C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} + \\
 &\quad + 6,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-5,59}{T}} \cdot C_{\text{МАГ}} \cdot C_{\text{МАД}} - 42,9 \cdot e^{\frac{-3,71}{T}} \cdot C_{\text{ДАД}} +
 \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
 & +0,06 \cdot e^{\frac{-0,96}{T}} \cdot C_{AINCOR} \cdot C_B, \\
 W_{AINCOR} & = 42,9 \cdot e^{\frac{-3,71}{T}} \cdot C_{ДАД} - 0,06 \cdot e^{\frac{-0,96}{T}} \cdot C_{AINCOR} \cdot C_B, \\
 W_{AINH2} & = 4,7 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-6,35}{T}} \cdot C_{МАД} - 0,06 \cdot e^{\frac{-0,96}{T}} \cdot C_{AINH2} \cdot C_B.
 \end{aligned}$$

Адекватність запропонованої моделі (12) підтверджено порівнянням експериментальних та розрахованих з використанням програмного пакету Mathcad концентрацій компонентів реакційних мас, розбіжність між якими не перевищує 9 %.

У четвертому розділі запропоновано технологію отримання концентрату ненасичених моно-діацилгліцеринів та алкілімідазолінів жирних кислот лляної олії. При розробці технології використано умови, за яких відбуваються максимальні виходи цільових продуктів реакції. Виходячи з того, що на утворення продуктів реакції впливають умови проведення процесу амідування (температура, мольне відношення реагентів, час реакції), то для прогнозування концентрації моно-, діацилгліцеринів та АІ створено статистичні моделі, які отримано з використанням математичних методів оптимізації за планом повного факторного експерименту:

$$\begin{aligned}
 C_{МАГ} & = -0,622 + 0,032 \cdot T + 1,32 \cdot 10^{-4} \cdot \tau - 0,043 \cdot MB - \\
 & -7,2 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \tau + 3,12 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot MB - 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot \tau \cdot MB + \\
 & +2,13 \cdot 10^{-7} \cdot T \cdot \tau \cdot MB,
 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 C_{ДАГ} & = -0,922 - 0,132 \cdot T + 2,32 \cdot 10^{-3} \cdot \tau - 0,0043 \cdot MB - \\
 & -4,2 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \tau + 5,11 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot MB + 2,33 \cdot 10^{-5} \cdot \tau \cdot MB - \\
 & -1,72 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot \tau \cdot MB,
 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 C_{АІ} & = 1,413 - 0,562 \cdot T + 0,023 \cdot \tau + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot MB - \\
 & -9,1 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \tau - 3,12 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot MB + 4,74 \cdot 10^{-7} \cdot \tau \cdot MB + \\
 & +7,12 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot \tau \cdot MB.
 \end{aligned} \quad (15)$$

Виходячи з експериментальних результатів і даних, отриманих за статистичними моделями встановлено, що максимальна концентрація МАГ в реакційній масі досягається при МВ реагентів 1:1, температурі 433 К і становить ~21,7 % мас. Максимальна концентрація ДАГ утворюється при МВ реагентів 1:0,66, температурі 413 К і становить ~33,4 % мас. Щодо АІ, то максимальна їх концентрація (~72 % мас.) досягається при МВ реагентів 1:2, температурі 453 К.

Виділення концентрату моно-діацилгліцеринів з реакційної суміші здійснено з використанням розчинників. В результаті проведеного процесу екстракції одержують два розчини: гексановий та водно-спиртовий. З обох розчинів випарюють розчинник. Після випаровування водно-спиртового розчину отримують продукт з вмістом МАГ ~ 61 % мас., ДАГ ~ 35% мас., також залишається ~ 1 % мас. - азотопохідних жирних кислот. Йодне число продукту близьке до очікуваного теоретично розрахованого і дещо менше йодного числа початкової олії. Це свідчить про те, що одержані МАГ і ДАГ

включають ω -жирнокислотні радикали, як і початкова олія. Концентрат МАГ рекомендується після проведення необхідних медико-біологічних досліджень як ПАР харчового і косметичного призначення. Після випаровування гексану одержано продукт, вміст МАГ в якому $\sim 12\%$ мас., азотопохідних жирних кислот $\sim 54\%$ мас, решта 34% мас. суміш ДАГ і ТАГ. Даний продукт можна використовувати як композиційні ПАР технічного призначення. Для цілеспрямованого одержання АІ реакцію амідування проводять за вказаних умов, і одержаний продукт без подальшого розділення використовують як адсорбційно-активні речовини.

На основі проведених експериментальних досліджень запропоновано технологічну схему (рис. 6) отримання або концентрату МАГ, ДАГ, або АІ амідуванням лляної олії ДЕТА.

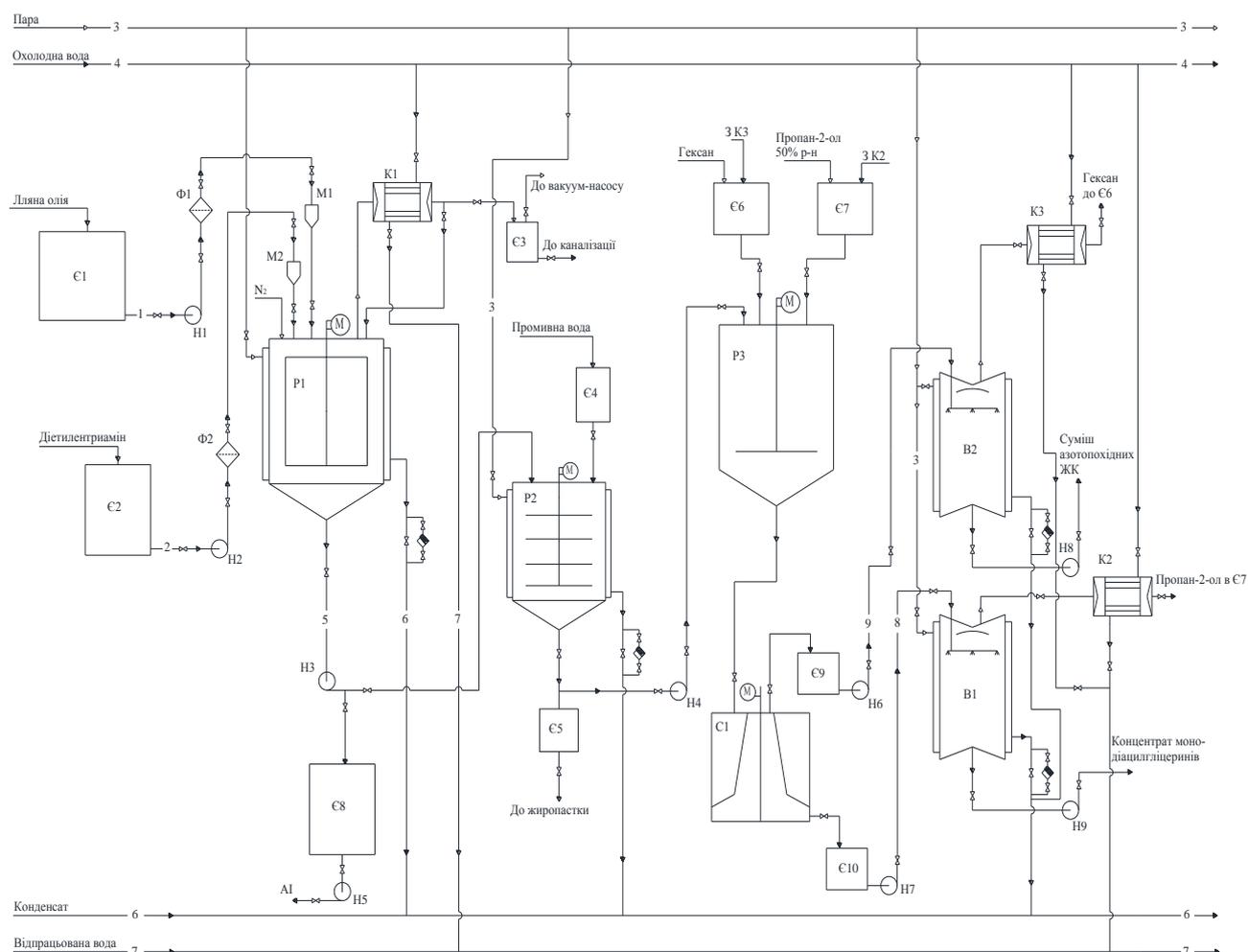


Рисунок 6 - Технологічна схема амідування лляної олії діетилентриаміном та виділення концентрату моно-діацилгліцеринів, де потоки: 1 – лляна олія, 2 – діетилентриамін, 3 – пара, 4 – охолоджуюча вода, 5 – реакційна маса, 6 – конденсат, 7 – відпрацьована вода, 8 – водо-спиртовий розчин продукту, 9 – розчин в гексані; апарати: В1-2 – випарний апарат, Є1-10 – ємність, К1-3 – конденсатор, Н1-9 – насоси, Р1-3 – реактори, С1 – сепаратор.

Розраховано матеріальний баланс одержання концентрату моно-, діацилгліцеринів та АІ.

У п'ятому розділі експериментально визначено поверхнево-активні властивості продуктів амідування лляної олії діетилентріаміном.

Відзначено, що отриманий концентрат моно- діацилгліцеринів проявляє поверхневу активність і, адсорбуючись на межі розподілу фаз, зменшує міжфазний натяг у системі олія-вода. Зниження міжфазного натягу свідчить про можливу його емульгуючу дію. Виходячи з цього, досліджено емульгуючу здатність концентрату моно- діацилгліцеринів. Встановлено, що стабільність утворених емульсій вища стабільності емульсій олеату натрію. Очевидно, що після проведення відповідних фармакологічних та біологічних досліджень одержані моно-, діацилгліцерини можуть бути використані в технології маргарину (підтверджено актом випробуваннями в УкрНДІОЖ НААН) та косметичного крему (підтверджено актом випробуваннями в ТОВ «Аромат»).

Дослідженнями поверхнево-активних властивостей АІ та їх солей встановлено, що вони зменшують міжфазний натяг на межі вода-вуглеводні та проявляють емульгуючу дію та солубілізуючу здатність. Найбільш ефективними з досліджених похідних виявились солі оцтової кислоти і АІ. Електрохімічним методом поляризаційного опору встановлено, що адсорбційна здатність АІ до сталі за захисним ефектом для одержаних продуктів залежить як від типу катіону, так і від типу зв'язаного з ним аніону. Доведено, що одержані похідні АІ проявляють високий захисний ефект у суміші кислого мінералізованого середовища з вуглеводнями при відсутності піноутворення і емульгування, що свідчить про їх високу адсорбційну здатність до металевої поверхні. Ці результати покладено в основу розробки та затвердження змін до технічних умов (ТУ У 24.5-34841217-002:2008. Зміна №1), у відповідності до яких виготовлено 70 т. адсорбційно-активних речовин, які використано для одержання (акт НХІ «Сервіс») і застосування (акт ГПУ «Шебелинкагазвидобування») їх як інгібітору корозії.

У **додатках** наведено акти випробування в ТОВ «Аромат» при отриманні косметичного крему, УкрНДІОЖ НААН при одержанні маргарину; ТОВ «НХІ Сервіс» при промислових випробуваннях технології амідування, ГПУ «Шебелинкагазвидобування» при використанні виготовленого інгібітору корозії для захисту свердловин та акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню науково-практичного завдання – наукового обґрунтування і розробки технології поверхнево-активних ненасичених похідних ацилгліцеринів та азотопохідних жирних кислот амідуванням лляної олії діетилентріаміном. На основі проведених експериментальних досліджень і теоретичного узагальнення сформульовано наступні висновки:

1. Спектральними, хроматографічними, титриметричними дослідженнями реакційних мас, які одержані амідуванням ω -ненасичених триацилгліцеринів лляної олії діетилентриаміном, встановлено, що до їх складу, окрім реагентів, входять діацилгліцерини, моноацилгліцерини, гліцерин, моноаміди, діаміди та алкілімідазоліни жирних кислот лляної олії.

2. На підставі визначеного компонентного складу, теоретичного термодинамічного аналізу запропоновано схему перетворень амідування ацилгліцеринів лляної олії діетилентриаміном, згідно якої з ненасичених триацилгліцеринів спочатку утворюються ненасичені діацилгліцерини, з них – моноацилгліцерини, і далі – гліцерин. Паралельно відбувається перетворення діетилентриаміну спочатку в моно-, а потім – в діаміди ненасичених жирних кислот, що далі циклізуються, утворюючи алкілімідазоліни, які в результаті гідролізу знову перетворюються в моноаміди чи діаміди в залежності від алкілімідазоліну і умов реакції.

3. Дослідженнями хімічних перетворень при взаємодії триацилгліцеринів лляної олії з діетилентриаміном при мольному відношенні реагентів 1:0,66÷2, температурі 413 К – 453 К встановлено кінетичні закономірності утворення і витрат ненасичених моно- і діацилгліцеринів, моноамідів, діамідів та алкілімідазолінів жирних кислот, які характеризуються максимумами і відносяться до реакцій другого порядку, на підставі чого розраховано константи швидкості для кожної із реакцій запропонованої схеми перетворень, і термодинамічні параметри всіх реакцій, які вказують на те, що найбільш термодинамічно вигідною реакцією серед ацилгліцеринів є реакція перетворення ТАГ в ДАГ, а серед азотовмісних продуктів - утворення алкілімідазолінів.

4. Створено кінетичну модель амідування лляної олії діетилентриаміном, яка дозволяє прогнозувати компонентний склад реакційних мас з похибками, які не перевищують 9 %, та статистичні моделі, які дозволяють прогнозувати концентрацію продуктів реакції амідування лляної олії діетилентриаміном.

5. Визначено раціональні технологічні умови (мольне відношення реагентів, температура, час реакції), за яких досягається 43,6 % мас. вихід моноацилгліцеринів, 51,3 % мас. діацилгліцеринів, 78,9 % мас. вихід алкілімідазолінів.

6. Розроблено технологію і технологічну схему амідування лляної олії діетилентриаміном з одержанням концентрату ненасичених моно- діацилгліцеринів шляхом екстракції розчинниками з наступним їх випаровуванням чи алкілімідазолінів.

7. Експериментальними дослідженнями адсорбційної здатності і поверхнево-активних властивостей (емульгуючої, солюбілізуєщої, піноутворюєщої) продуктів реакції доведено, що одержані моно- діацилгліцерини можуть бути використані у виробництві косметичних препаратів (випробування у ТОВ «Аромат») чи маргарину (випробування в УкрНДІОЖ НААН) після проведення необхідних медико-біологічних досліджень, а алкілімідазоліни жирних кислот – як адсорбційно-активні

речовини у виробництві високоефективного інгібітору корозії, які використано (ГПУ «Шебелинкагазвидобування») для захисту від корозії свердловин.

8. Розроблено та затверджено зміни до ТУ У 24.5-34841217-002:2008, за якими на промислових потужностях ТОВ «НХІ Сервіс», виготовлено 70 т. інгібітору корозії.

9. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Малік С. Г.* Отримання поверхнево-активних моно- та діацилгліцеринів амідуванням лляної олії / А. П. Мельник, С. Г. Малік, С. О. Крамарев, Т. В. Матвєєва, В. Ю. Папченко // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків: «Технологический центр», 2013. – № 2 (62). – С. 21–24.

Здобувачем досліджено технологічні умови отримання поверхнево-активних моно-, діацилгліцеринів амідуванням лляної олії.

2. *Малік С. Г.* Оцінка адсорбційних властивостей амідованої лляної олії в розчинах соляної кислоти / А. П. Мельник, С. Г. Малік, Д. О. Дегтярьов // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2013. – №26. – С. 109 – 113.

Здобувачем проведено оцінку адсорбційних властивостей азотопохідних продуктів, одержаних амідуванням лляної олії діетилентриаміном в розчинах соляної кислоти

3. *Малік С. Г.* Дослідження одержання кисень- і азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням лляної олії / А. П. Мельник, С. Г. Малік // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2013. – №38. – С. 156 – 159.

Здобувачем отримано наукові результати щодо одержання ненасичених похідних ацилгліцеринів амідуванням лляної олії діетилентриаміном.

4. *Малик С. Г.* Исследование получения азотопроизводных жирных кислот / А. П. Мельник, С. Г. Малик, В. Ю. Папченко, Т. В. Матвеева, С. О. Крамарев // Современный научный вестник. – Белгород: «Руснаучкнига», 2013. – № 31 (170). – С. 79–83.

Здобувачем досліджено отримання ненасичених азотопохідних жирних кислот.

5. *Малік С. Г.* Investigations of several surface-active properties of alkylimidazoline salts / А. П. Мельник, С. Г. Малік, С. О. Крамарев, Т. В. Матвєєва, В. Ю. Папченко // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків: «Технологический центр», 2013. – № 5 (65). – С. 36–39.

Здобувачем проведено оцінку деяких поверхнево-активних властивостей алкілімідазолінів та їх солей, які одержано при амідуванні лляної олії діетилентриаміном.

6. *Малік С. Г.* Исследование кинетики образования поверхностно-активных азотопроизводных жирных кислот [С. Г. Малік, А. П. Мельник, Т. В. Матвєєва та ін.]. // Масложировой комплекс. – Днепропетровск: «Эксперт Агро», 2013. - № 3 (42). – С. 39–41.

Здобувачем одержано наукові дані щодо кінетики утворення поверхнево-активних азотопохідних жирних кислот та визначено раціональні умови для їх одержання.

7. Малік С. Г. Щодо отримання моногліцеринів амідуванням лляної олії / С. Г. Малік, А. П. Мельник, І. В. Кицина // Матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф. [“Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта здоров’я”], 01 – 03 червня 2011 р. Харків: у 4 ч. – Ч. 2. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – С. 297.

Здобувачем отримано наукові дані щодо одержання моноацилгліцеринів з лляної олії.

8. Малік С. Г. Получение моно-, диацилглицеринов льняного масла / С. Г. Малік, А. П. Мельник // Тези доповідей XI Міжнародної конференції [“Масложировая индустрия – 2011”], 26 – 27 октября 2011 г. Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург: ВНИИЖ, 2011. – 163 С.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо сумісного одержання моно- діацилгліцеринів лляної олії.

9. Малік С. Г. Щодо одержання кисне-, азотовмісних похідних жирних кислот / [С. Г. Малік, А. П. Мельник, Т. В. Матвєєва та ін.]. // Матеріали 78-ї наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів [“Наукові здобутки молоді-вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”]. – Київ: НУХТ, 2012. 2-3 квітня. 289-290 С.

Здобувачем отримано наукові дані щодо одержання кисне-, азотовмісних похідних жирних кислот.

10. Малік С. Г. Отримання моно-, діацилгліцеринів лляної олії / С. Г. Малік, А. П. Мельник, В. О. Бахмач // Матеріали другої міжнародної науково-технічної конференції [“Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м’ясної, оліє жирової та молочної галузей”]. – Київ: НУХТ, 2013. 20 – 21 березня. С.150.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження для встановлення максимального виходу моно-, діацилгліцеринів лляної олії.

11. Малік С. Г. Получение моноацилглицеринов льняного масла / А. П. Мельник, С. Г. Малік // Ключови въпроси в съвременната наука – 2013 : Матеріали ІХ міжнародної науково-практичної конференції 17-25 квітня 2013. Болгарія, м. Софія «Бял ГРАД-БГ», 2013 – С. 18-20.

Здобувачем одержано наукові дані щодо амідування лляної олії з отриманням ненасичених моноацилгліцеринів.

АНОТАЦІЇ

Малік С. Г. Технологія отримання поверхнево-активних ненасичених похідних ацилгліцеринів амідуванням лляної олії. – На правах рукопису.

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, 2014.

Дисертаційну роботу присвячено науковому обґрунтуванню і розробці технології отримання ненасичених поверхнево-активних похідних ацилгліцеринів амідкуванням лляної олії діетилентриаміном.

Дослідженнями хімічних перетворень під час взаємодії триацилгліцеринів лляної олії з діетилентриаміном при температурі 413 К – 453 К та мольному відношенні реагентів 1:0,66÷2, встановлено кінетичні закономірності утворення і витрат ненасичених моно- і діацилгліцеринів, моноамідів, діамідів та алкілімідазолінів жирних кислот. Розраховано константи швидкості реакцій взаємодії ацилгліцеринів. Визначено термодинамічні параметри для кожної стадії, згідно яких найбільш термодинамічно вигідною є реакція взаємодії триацилгліцеринів з діетилентриаміном. Створено кінетичну математичну модель процесу амідкування лляної олії, яка адекватно описує реальні перетворення. Знайдено умови максимального виходу ненасичених моно- діацилгліцеринів і алкілімідазолінів жирних кислот. Науково обґрунтовано технологію та запропоновано технологічну схему амідкування лляної олії діетилентриаміном. З реакційної маси шляхом екстракції розчинниками виділено концентрат ненасичених моно- діацилгліцеринів з концентрацією моноацилгліцеринів ~ 61 % мас. і діацилгліцеринів ~ 35 % мас. Для отриманих концентратів моно- діацилгліцеринів та алкілімідазолінів оцінено поверхнево-активні властивості. Доведено, що отримані продукти можуть бути використані в технології косметичних кремів, маргаринів та інгібіторах корозії.

Ключові слова: технологія, поверхнево-активна речовина, лляна олія, амідкування, ненасичені моно- діацилгліцерини, алкілімідазоліни.

Малик С. Г. Технология получения поверхностно-активных ненасыщенных производных ацилглицеринов амидированием льняного масла. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой 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, 2014.

Диссертационная работа посвящена научному обоснованию и разработке технологии получения ненасыщенных поверхностно-активных производных ацилглицеринов амидированием льняного масла диэтилентриамином.

Исследованиями химических превращений при взаимодействии триацилглицеринов льняного масла при температуре 413 К – 453 К и мольном отношении реагентов 1:0,66÷2, установлено кинетические закономерности образования и расходования ненасыщенных моно- и диацилглицеринов, моноамидов, диамидов и алкилимидазолинов жирных кислот. Согласно предложенной схеме превращений амидирования ацилглицеринов льняного масла диэтилентриамином из ненасыщенных триацилглицеринов сначала образуются ненасыщенные диацилглицерины, которые превращаются в моноацилглицерины и далее образуется глицерин. Параллельно происходит

превращение диэтилентриами́на сначала в моно-, а потом – в диами́ды ненасыщенных жирных кислот, которые затем циклизуются с образованием алкилимидазолинов, последние в результате гидролиза опять превращаются в моноами́ды или диами́ды в зависимости от алкилимидазолина и условий реакции. Рассчитаны константы скорости реакций взаимодействия ацилглицеринов с диэтилентриами́ном и моноами́дами жирных кислот. Определены термодинамические параметры каждой стадии, согласно которым наиболее термодинамически выгодной реакцией среди ацилглицеринов есть реакция взаимодействия триа́цилглицеринов с диэтилентриами́ном, а среди азотсодержащих продуктов – реакция образования алкилимидазолинов. Создана кинетическая математическая модель процесса амидирования льняного масла, которая адекватно описывает реальные превращения. Найдены условия максимального выхода ненасыщенных моно- диа́цилглицеринов и алкилимидазолинов жирных кислот. Научно обосновано технологию и предложена технологическая схема амидирования льняного масла диэтилентриами́ном. Из реакционной массы путем экстракции растворителями выделен концентрат ненасыщенных моно- диа́цилглицеринов содержащий моноа́цилглицеринов ~ 61 % мас. и диа́цилглицеринов ~ 35 % мас. Йодное число продукта близко к ожидаемому теоретически рассчитанному и несколько меньше йодного числа исходного масла. Это свидетельствует о том, что полученные МАГ и ДАГ содержат ω -жирнокислотные радикалы, как и исходное масло. Для полученных концентратов моно- диа́цилглицеринов и алкилимидазолинов оценены поверхностно-активные свойства (межфазное и поверхностное натяжение, эмульгирующая способность, адсорбционные свойства и др.). Согласно технологии и технологичной схеме амидирования льняного масла диэтилентриами́ном в промышленных условиях произведено 70 т адсорбционно-активных веществ. Доказано, что полученные продукты могут использоваться в технологии косметических кремов, маргаринов и ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: технология, поверхностно-активное вещество, льняное масло, амидирование, ненасыщенные моно- и диа́цилглицерины, алкилимидазолины.

Malik S. Technology of surface-active unsaturated derivatives of acylglycerols production by amidation of linseed oil. – On the rights of manuscript.

Dissertation for the 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 , 2014 .

The thesis is devoted to the scientific substantiation and development of technology of surface-active unsaturated derivatives of acylglycerols production by amidation of linseed oil with diethylenetriamine.

The kinetic regularities of formation and utilization of unsaturated mono- and diacylglycerols, monoamides, diamides and alkylimidazolines of fatty acids has been

established by research of chemical transformations during interaction between triacylglycerols of linseed oil and diethylenetriamine under range of 413 K - 453 K and molar ratio of reagents 1:0,66 ÷ 2. The rate constants of reaction between acylglycerols and diethylenetriamine have been calculated. The thermodynamic parameters for each phase have been defined according which the reaction between triacylglycerols and diethylenetriamine is most thermodynamically advantageous. A kinetic mathematical model of amidation of linseed oil which adequately describes the actual interactions have been created, The conditions for maximal yield of unsaturated mono- and diacylglycerols and alkylimidazolines of fatty acids have been found. The technology and technological scheme of amidation of linseed oil by diethylenetriamine have been proposed. The concentrate of unsaturated mono- and diacylglycerols containing ~ 61 wt % monoacylglycerols and ~ 35 wt % diacylglycerols by solvent extraction from the reaction mass have been isolated. Basic surface-active properties for the concentrates of mono- and diacylglycerols and alkylimidazolines have been evaluated. It is proved that the obtaining products can be used in the technology of cosmetic creams, margarines and corrosion inhibitors.

Keywords: technology, surfactants, linseed oil, amidation, unsaturated mono- and diacylglycerols, alkylimidazolines.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and curves, located in the lower right quadrant of the page.

Підписано до друку 26.03.2014 р. Формат 60х90 1/16.
Папір офсетн. Друк – різнографія. Ум. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №167421

«ФОП Напольська»

Свідоцтво про державну реєстрацію № 24800000000152491

м. Харків вул. Петровського, 34

т.: 700-42-81