

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «Використання рослинних олій у виробництві мастильних  
матеріалів»**

Виконавець Онищенко Павло Олександрович, ХП-202М \_\_\_\_\_

Керівник Трофімов Ігор Леонідович, к.т.н., доцент \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б. Д., зав.кафедри

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»

\_\_\_\_\_ Падун А.О, к.б.н., доцент

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ Максимюк М.Р.

КИЇВ - 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Онищенко Павла Олександровича

1. Тема роботи: «Використання рослинних олій у виробництві мастильних матеріалів» затверджена наказом ректора від 22.08.2022 р. №1103/СТ.

2. Термін виконання роботи: з 26.09. 2022 р. по 30.11.2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: вихідні дані до досліджень.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ.

Розділ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ОЛЕОХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПММ..

Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН.

Розділ 3. СИНТЕЗ ПРИСАДОК ДО ММ НА ОСНОВІ ТРИГЛЦЕРИДІВ ОЛІЙ..

Розділ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу \_\_\_\_\_

---

---

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	26.09.2022-30.09.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	03.10.2022-10.10.2022	
3.	Проведення експериментальних досліджень	12.10.2022-24.10.2022	
4.	Обробка експериментальних даних	26.10.2022-30.10.2022	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	01.11.2022-03.11.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	03.11.2022-05.11.2022	
7.	Захист дипломної роботи	24.11.2022	

## 7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	Падун Алла Олексіївна		
Охорона праці	Халмурадов Батир Данатарович		

Дата видачі завдання: 26 жовтня 2022 р.

Керівник дипломної роботи Трофімов І.Л., к.т.н., доцент \_\_\_\_\_

Завдання прийняв Онищенко П.О. \_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Використання рослинних олій у виробництві мастильних матеріалів»: містить с. 94, рис. 32, табл. 8, 108 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: Синтез та властивості присадок і мастильних матеріалів на основі рослинних олій.

Мета роботи: отримання мастильних матеріалів і їхніх складових на основі азотовмісних похідних рослинних олій.

Методи дослідження: хімічний синтез, елементарний аналіз, визначення йодидних чисел, а також епоксидних чисел. Методи оцінки характеристик отриманих мастильних матеріалів.

У роботі розв'язано задачу з отримання паливно-мастильних матеріалів на основі рослинних олій. Є теоретичне обґрунтування можливості застосування азотовмісних присадок на основі олій, також у роботі зазначено підтвердження цієї можливості. Було застосовано хімічну взаємодію олійної сировини з етилендіаміном. Це дозволило показати можливість збільшення захисних властивостей отриманих сечовинних мастил.

ОЛЕОХІМІЧНА СИРОВИНА, БІОПАЛИВО, БІОПАР, ЕПОКСИДОВАНА ОЛІЯ, ВИЩІ ЖИРНІ КИСЛОТИ, ПОВЕРХНЕВО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, МАСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ТРЕТ-БУТИЛАТ КАЛШО.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	7
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ОЛЕОХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПММ</b> .....	10
<b>1.1. Основні дані щодо продуктів олеохімії та їхнього виробництва.</b> .	10
<b>1.2. Аналіз сучасних виробництв, застосування олій на виробництвах, а також вторинних жирних продуктів</b> .....	14
<b>1.3. Кислотно-жирний склад олій, плюси та недоліки застосування продуктів рослинного походження</b> .....	23
<b>1.4. Шляхи по переробці олій, перспективні функціональні присадки для ПММ</b> .....	29
<b>1.5. Кисневмісні та азотовмісні продукти трансформації олій</b> .....	33
<b>1.6. Висновки до розділу</b> .....	43
<b>РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН</b> .....	44
<b>2.1. Вихідні реагенти</b> .....	44
<b>2.2. Методи дослідження речовин</b> .....	47
<b>2.3. Висновки до розділу</b> .....	48
<b>РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ПРИСАДОК ДО ММ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛІЙ</b> .....	49
<b>3.1.1. Епоксидування тригліциридів жирних кислот соняшникової олії</b> .....	49
<b>3.1.2. Амідування ТЖК соняшникової олії, одночасно з тим приєднання амінів по епоксидному кільцю</b> .....	55
<b>3.1.3. Будова отриманих амінних похідних олії та її доведення</b> .....	59
<b>3.1.4. Властивості синтезованих речовин та присадок до ММ</b> .....	62
<b>3.2.1. Отримання сечовинного мастила на основі олії</b> .....	65

3.2.2. Отримання полісечовинних мастил .....	69
3.2.3. Використання амідамінів олій для мастильного матеріалу на основі олії.....	71
3.3. Висновки до розділу.....	74
<b>РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....</b>	<b>75</b>
4.1. Основні положення.....	75
4.2. Вплив на атмосферу .....	75
4.3. Вплив на гідросферу .....	75
4.4. Олеохімічні продукти та їхній вплив на екологію.....	76
4.5. Висновки до розділу.....	77
<b>РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ .....</b>	<b>78</b>
5.1. Організація робочого місця .....	78
5.2. Організація робочого місця .....	78
5.3. Мікроклімат виробничих приміщень.....	78
5.4. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....	79
5.5. Освітлення.....	79
5.6. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук .....	79
5.7. Виробничі випромінювання .....	79
5.8. небезпека ураження електричним струмом .....	80
5.9. Розрахунок ступеня шкідливої дії кількох шкідливих речовин в повітрі робочої зони .....	80
5.10. Висновки до розділу.....	81
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>82</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>83</b>

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Постійна потреба в нафтопродуктах, ціни на які постійно підвищуються, а також погіршення стану екології навколишнього середовища підвищують цікавість науковців до способу заміни нафтових продуктів на більш екологічну альтернативну сировину.

Високе місце у списку альтернативної сировини займають олії – відновлюваний ресурс, безпечний для екології, має швидкий час розкладання та асиміляції біосистемою.

Олеохімічний продукт – це речовина, що отримується завдяки хімічній трансформації олій. За своїми властивостями такі продукти не поступають своїм нафтомив аналогам, на сьогодні можуть замінити велику їхню частину. Особливо це стосується тих підприємств, що виробляють мастильні матеріали, а також їхні компоненти. Серед таких високе місце посідають азотвмісні похідні ВЖК, які можливо застосовувати для технічних потреб через їхні специфічні властивості.

Більшість технологій на сьогодні, які так чи інакше пов'язані із виробництвом та застосуванням олій як харчових, так і технічних, у своєму процесі призводять до утворення великої кількості відходів виробництва – фузів, фосфатидного концентрату, тощо. Такі продукти не використовуються у харчовій промисловості, хоча можна сказати, що на сьогодні, вони не використовуються взагалі. На сьогоднішній день в Україні подібні продукти утилізують, а це впливає на витрату при виробництві.

Саме тому так важливо знайти шляхи, які допоможуть використовувати відходи від виробництва олій, як сировину для того, щоб виробляти мастильні матеріали. Цей напрямок досліджень є одним з основних у всьому світі.

Можна сміливо сказати, що сировинний потенціал України є доволі високим, якщо звернути увагу на те, яку кількість олії виробляє Україна, та яку кількість жировмісних відходів від галузей промисловості мають підприємства по всій країні.

**Об'єкт дослідження.** Синтез та властивості присадок і ММ на основі рослинних олій.

**Мета роботи.** Отримання ММ і їхніх складових на основі азотовмісних похідних рослинних олій.

**Методи дослідження.** Хімічний синтез, елементарний аналіз, визначення йодидних чисел, а також епоксидних чисел. Методи оцінки характеристик отриманих ММ.

**Предмет дослідження.** Модифіковані олії, фосфатиди та мастильні матеріали на їх основі.

**Наукова новизна.** Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування азотовмісних присадок на основі олій. Показано, що за рахунок особливостей структури використаної рослинної сировини запропонована методика дозволяє збільшити кількість атомів азоту в досліджених присадках через введення амінних складових по карбонільним групам та подвійним зв'язкам.

Набуло подальшого розвитку уявлення про дію захисних присадок до мастильних матеріалів, що дозволяє підвищити ефективність їх застосування на 15-20%. Доведено можливість інгібування процесів окиснення у випадку відсутності протону при атомі азоту в досліджених присадках, що підтверджено порівняльними випробуваннями захисних властивостей мастильних матеріалів з ними.

Встановлено, що одержання сечовинних мастил з використанням амідованих етилендіаміном олійних продуктів позитивно впливає на їх антиокиснювальні властивості завдяки більшій кількості атомів азоту та амінних груп в молекулах загусника;

Показано, що трет-бутилат калію може використовуватися як ефективний каталізатор реакції амідуювання ацилгліцеридів олій амінами різної структури.



### **Практичне використання одержаних результатів.**

Встановлено можливість реалізації процесу амідування з високими виходами в одному реакційному об'ємі з використанням каталізаторів та без них. Показано, що введення у мастильні композиції розроблених захисних присадок у кількості 1,5%, дозволяє досягти задовільних показників захисту від корозії та окиснення.

## **РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ОЛЕОХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПММ**

### **1.1. Основні дані щодо продуктів олеохімії та їхнього виробництва.**

Одним з головних напрямків української державної політики в галузі забезпечення безпеки екології при застосуванні природних ресурсів стало створення умов, що нададуть змогу реалізувати технологічні процеси таким чином, щоб виробництво було майже безвідходним. При цьому до процесу залучаються як побічні продукти, так і вторинні. Разом з цим у той же час ростуть витрати на отримання сировини для виробництва продукту у промисловості.

Зважаючи на те, що процеси постійно розвиваються, до факторів, що описані вище, можна додати і проблему залежності країни від ресурсів, що, насправді, є доволі великою проблемою, так як країна Україна залежить від маси видів сировини. Ці фактори кажуть про те, що проблема ресурсокористування є доволі важливою. Біологічно-відновлювана сировина зараз користується активним попитом у світовому товаристві, тому як постала проблема обмеженості у нафтових ресурсах та газових ресурсах.

Застосування відновлюваної рослинної сировини – це шлях, що може забезпечити уповільнення впливу паливно-мастильних матеріалів на екологію планети. Проте, одночасно з цим потрібно звернути увагу на продуктивність ресурсів, підвищивши її при технологічних процесах. Тобто, потрібно зайнятися покращенням продуктивності на стадіях переробки, транспортування, застосування тощо. Важливими компонентами ринку, що займається біоматеріалами та їх застосуванням, є ринок мастил та олив, ринки присадок. Наразі саме ці ринки є доволі перспективними як для нашої країни, так і для країн світу.[1]

Якщо звернутись до України, то вона має доволі великий науковий та виробничий потенціали, проте її ринок біоматеріалу для виробництва тих же олив не контролюється, також не працює системно.

На виході отримуємо те, що експорт, наприклад, ріпаку, у країни Європейського Союзу, перевищує використання його тут – в Україні. А побічні продукти, що отримуються після очищення олій, взагалі майже не використовуються. Ураховуючи деякі фактори, серед яких особливо можна виділити стан України власно забезпечити себе мастильними та паливними матеріалами всього на 24%, а сировиною, з якої вони виробляються, тобто нафтою, чи, наприклад, природним газом – 12 та 60 відсотків відповідно, можна зробити висновок, що країні потрібні нові джерела, які дадуть змогу отримати альтернативну сировину, з якої можна буде виробляти ПММ та деякі поліфункціональні присадки. Ця проблема є доволі актуальною у галузі сьогодні.

Звісно, уже є відомі альтернативи, що здатні замінити деякі продукти мінерального походження. Звісно, що першість займають олії – доволі відновлювані, безпечні з екологічної точки зору, мають високу швидкість біологічного розкладу, не наносять значної шкоди біосистемі.

Трансформація олій хімічним шляхом дає нам продукти, що називаються олеохімічними. У порівнянні з нафтохімічними аналогами, мають доволі схожі експлуатаційні властивості. Можна навіть сказати, що на теперішній час вони здатні замінити велику частину олив, що мають нафтове походження. Насамперед це може стосуватись виробництва компонентів мастильних матеріалів, та і їхнього виробництва також. Доволі важливе місце посідають азотовмісні похідні ВЖК(вищих жирних кислот). Їх можна застосовувати для деяких технічних потреб, завдяки ряду їхніх специфічних властивостей.[2]

Сучасні технології з виробництва харчових олій, а також виробництва і застосуванні олій технічних, при своїх процесах утворюють доволі велику кількість побічних відходів. До таких можна віднести фузи та гідрофузи, а також концентрат фосфатидний. Деякими основними напрямками досліджень, якими займаються по всьому світі, є саме шляхи застосування цих відходів. На прикладі України, наша країна зазвичай утилізує продукти, які були описані

вище в абзаці. Це доволі сильно збільшує витрати на виробництво. Саме тому і шукаються шляхи, які можуть допомогти не утилізувати такі продукти виробництва, а навпаки – застосовувати їх. Наприклад, як сировину, з якої у подальшому ми могли б виробляти мастильні матеріали.

Зазвичай ми бачимо таку картину, що утилізація та знешкодження відходів – це неекономічний процес, що є вимушеним. Це пояснюється тим, що такі процеси вимагають значних витрат енергії, наприклад, при спалюванні. Якщо ж взяти інший процес, наприклад, захоронення відходів, а не їхнє спалювання, то цей процес має значний вплив на екологію, окрім, звісно, транспортних витрат та витрат на труд. Екологічні наслідки є доволі небезпечними, так як здатні викликати хвороби у людей та тварин, особливо птахів.

Існує декілька відомих науці способів ліквідації та перероблення відходів процесу виробництва харчових оливок, а саме утилізації жиромісних сполук. Якщо проаналізувати ці способи, то можна дійти висновків, що відомі методи мікробно-ферментативної утилізації відходів задовольняє екологічні норми, проте має і свої мінуси. Як при аеробній, так і при анаеробно-аеробному методах втрачаються жирні кислоти C9-21 та гліцерин. Вони є доволі цінними та не менш дефіцитними сировинами у чисельних галузях. Наприклад у косметичній чи парфумерній, фармацевтичній, чи, навіть, при виробництві ПАР, і це не весь список галузей, де при виробництві застосовуються саме ці матеріали.[3]

Синтез біоПАР привабив до себе доволі велику кількість науковців. Лише за останні десять років цій темі було присвячено доволі велику кількість публікацій, що мали як експериментальні та прикладні характери, так і теоретичні. Також відомо, що ведуться дослідження, що мають системну форму. Проте вони є власністю корпорацій та фірм, тому не розголошуються.

Метою аналізів є впровадження в економіку України інноваційного досвіду країн Європейського союзу, а також інших країн заходу, щодо використання відновлювальних допоміжних продуктів для синтезу екологічно

перевірених та безпечних біоПАР та розробка на їх основі матеріалів з покращеними екологічними характеристиками.

Деякі країни, що зазнали більшого індустріального розвитку, серед яких є країни Західної Європи, Америки та Далекого сходу, розпочали такі дослідження ще доволі давно – майже 40 років тому. Вони поступово переходять на поновлювану екологічну сировину. Наприклад, у країнах Європейського Союзу, а саме у Англії, Німеччині та Франції, відчувається зростання у відсотках біоПАР, що є екологічно безпечними. У країнах, зазначених вище, такий приріст склав понад 15-20% від загальної кількості сировинних ресурсів. Німецький завод «Когніс» доволі успішно виробляє ПАР за схемою «трансестерифікації кокосової олії» з використанням метанолу. Після цього процесу естери метилу перетворюють у біоПАР, а також вищі жирні спирти. Ця технологія є доволі поширеною у Європейському Союзі. Завод «Когніс» експортує біоПАР багатьом країнам Європи, навіть Україні.[4]

На нашому ринку також є декілька наукових установ, що спеціалізуються на розробці альтернатив до мінеральних продуктів, а також синтетичних продуктів. Вони розробляють біосинтетичні продукти та матеріали. Головним чином ці продукти відносяться до паливно-мастильної галузі. Київський Університет Харчових Технологій, співпрацюючи з науково-дослідною лабораторією на базі Хмельницького Національного Університету, займаються розробками на базі ріпакової, соєвої та рицинової технічних олій. Також подібними дослідженнями займаються наукові співробітники Харківського Технічного університету ХПТ. Крім них можна виділити роботи ООО «Науково-технічний центр ВНДХІМПРОЕКТ».

Крім цього існує ряд розробок біоПАР присадок до мастильних матеріалів, які здатні підвищувати експлуатаційні властивості мастильних рідин, пластинчих мастил та олів. Усі вони одержані на рослинній основі. Ці дослідження проводяться у ІБОНХ НАН України ім. В.П. Кухаря. Також там досліджують властивості біоПАР присадок, олів на рослинній основі, задля

того, щоб можна було створити ефективні інгібітори, які здатні запобігати корозії, займаються створенням консерваційних олів, а також емульгаторів-стабілізаторів дисперсій для галузі видобування нафти. Важливі матеріали, а також низка важливих технологічних схем може бути створена, коли науковці зможуть розкрити деякі закономірності, ще не розкриті до того. Насамперед це закономірності, пов'язані з будовою ПАР, їхньою структурою, а також їхніми властивостями. Особливо науковців цікавлять їхні властивості на межі поділу фаз, а також властивості в об'ємі розчинів. Важливі відкриття будуть можливі, якщо поєднати відкриття із синтезом безпечних для екології біоПАР на основі відомої та доступної побічної сировини, що містить жири.[5]

## **1.2. Аналіз сучасних виробництв, застосування олій на виробництвах, а також вторинних жирових продуктів**

Рослинні олії на ринку у світі є досить динамічною одиницею, ціни на них доволі часто коливаються, тенденції ж змінюються також доволі часто. Це зумовлено тим, що цей ринок тісно пов'язаний з іншими йому подібними. А саме тенденції на ринку рослинних олій тісно пов'язані з тенденціями на ринках тваринних жирів, м'яса, фуражного зерна тощо. Крім цього маємо таку ситуацію, що зросло промислове використання рослинних олій для технічних потреб, окрім харчових. Це можна простежити, якщо звернутись до країн Європейського Союзу або ж США. Саме рослинні олії використовують там для багатьох галузей: виробляють екологічно чисті для навколишнього середовища ПАР, якісні комбікорми, біодизель, навіть базову основу для моторний олів, що застосовується у двотактних двигунах, гідравлічних олів, тощо. Найрозповсюдженіші на ринку світу олійні культури – це, звичайно, ріпак, соя, пальми та соняшник. Саме ці культури найбільше застосовуються для виробництва моторних палив, а також олів.

Відповідно до даних, що надає організація USDA, у 2018\2019 маркетинговому році змогли зібрати урожай соняшнику, що складає 47 мільйонів тон. Цей результат є на 15 відсотків вищий, ніж у попередньому. У

2016\2017 маркетинговому році змогли зібрати урожай, що становить 41 мільйон тон соняшнику. Аналітики з різних дослідних інститутів, що працюють у сферах харчової політики та сільськогосподарської політики (Food and Agricultural Policy Research Institute – FAPRI), прогнозують, що урожай насіння соняшнику щорічно буде зростати на 1-2 відсотки. Аналітики передбачають, що найбільший урожай буде збиратись в Аргентині, Україні та деяких інших країнах СНД.[6]

На ринку олійних культур соняшник займає біля дев'яти відсотків, а соняшnikової олії – десять відсотків ринку рослинний олій у 2016\2017 маркетинговому році. Україна, Європейський Союз та Аргентина є країнами, де частка виробництва соняшnikової олії є найбільшою. Також аналітики з FAPRI зазначили, що виробництво соняшnikу та соняшnikової олії збільшилось у 2017\2018 МР, у порівнянні з 2016\2017 МР. А саме: в Україні з п'ятнадцяти мільйонів тон до шістнадцяти мільйонів тон, проте в Європейському Союзі зменшилось – з дев'яти мільйонів тон до восьми мільйонів тон. Одночасно з тим у Аргентині все залишилось на своєму місці – чотири мільйони тон.

Країни, що споживають соняшnikову олію у відсотку більше, ніж інші – це країни Європейського Союзу, Туреччина та Україна. У цілому аналітики прогнозують, що країни Азії, Америка та Близький Схід збільшать свій імпорт соняшnikової олії на 20 відсотків, зважаючи на те, що у світі весь час зростають стандарти харчування. Однак, попит на рослинні олії для виробництва біологічного палива не буде зростати так, як зростав у 2005-2010 роках.[7]

Через те, що значно виріс попит на соняшnikову олію, виросла і ціна за неї. За 14 років, а саме у період з 2003 по 2017 роки ціна у світі зросла трохи більше ніж на 1.3 рази (з 896 доларів США за тонну до 1179 доларів США за тону), проте вже у 2017 році ціна впала на 4.95 відсотки через зменшення попиту.[8] За прогнозами аналітиків, ми не побачимо значного приросту цін

на соняшникові олії у світі у наступні десять років. Цей приріст не має перевищити двох відсотків.

Для технічного використання у багатьох країнах світу основною культурою став ріпак. Його використовують для виробництва біопалива, біоПАР зокрема. Скоріше всього у найближчий час потреба в ріпаковій олії збільшиться. Це пов'язано з тим, що було створено нові сорти ріпаку, які мають доволі низький вміст ерукової кислоти та глюкозинолатів.

За даними, у 2017\2018 маркетинговому році ріпак займав на світовому ринку олій частку близько 12.1 відсотку, а його олія – 15.2 відсотки. Увага до ріпаку разом з попитом зросли через те, що його можна застосовувати у широкому спектрі. Його насіння має 40-50% олії, окрім цього містить 26% білка. Після того, як ріпак виросте, приблизно 80% насіння переробляють на олію. Ця культура є досить високорентабельною. Рівень рентабельності ріпаку становить 205 відсотків, це перевищує показники, які надають нам соняшники та соя. Також ріпак дає змогу раціональніше використовувати земельні ресурси у регіонах. Налагодити виробництво товарів у промисловості побутового і технічного призначень з ріпаку також доволі легко.[9]

У технічному плані ріпакову олію можна застосовувати для багатьох речей. З хімічної точки зору ріпакова олія є досить сильним конкурентом для тваринних або рослинних жирів, особливо при виробництві біодизелю. Доволі обмежені запаси мінеральної нафти можна замінити, використовуючи як диз. паливо ріпакову олію. Це дасть змогу знизити навантаження на екологію навколишнього середовища, бо використання дизельного палива з ріпакової олії дозволяє знизити викиди вуглекислого газу в атмосферу. Також таке паливо порівняно швидко і легко розкладається. У землі ця олія розкладається за сім діб на 95%, а мінеральні палива – усього лише на 16%.

Відповідно до прогнозів, що надає Міністерство сільського господарства у США у 2018-2019 роках світ досягло виробництва ріпаку у 73 мільйони тон, це на 4 мільйони тон вище, ніж у 2016-2017 роках[10]. У країнах Європейського Союзу виробництво насіння ріпаку збільшилось на півтора



мільйона тон, у Канаді – на два. Це пов'язано з тим, що ціна на насіння ріпаку постійно коливається, а також з тим, що під ріпак було виділено більше площі. Як уже було зазначено раніше, Європейський Союз, країни Азії, а саме Китай та Індія, та Канада є найбільшими споживачами ріпаку. Зважаючи на це світова ціна на ріпак з 292 доларів США за тону у 2007 році зросла до 616 доларів США за тону у 2012. Проте у 2016\2017 маркетинговому році ціни на насіння ріпаку знизилась до 432 доларів США. Це зумовлено тим, що знизилась світові ціни на нафту, а врожай ріпаку виріс.

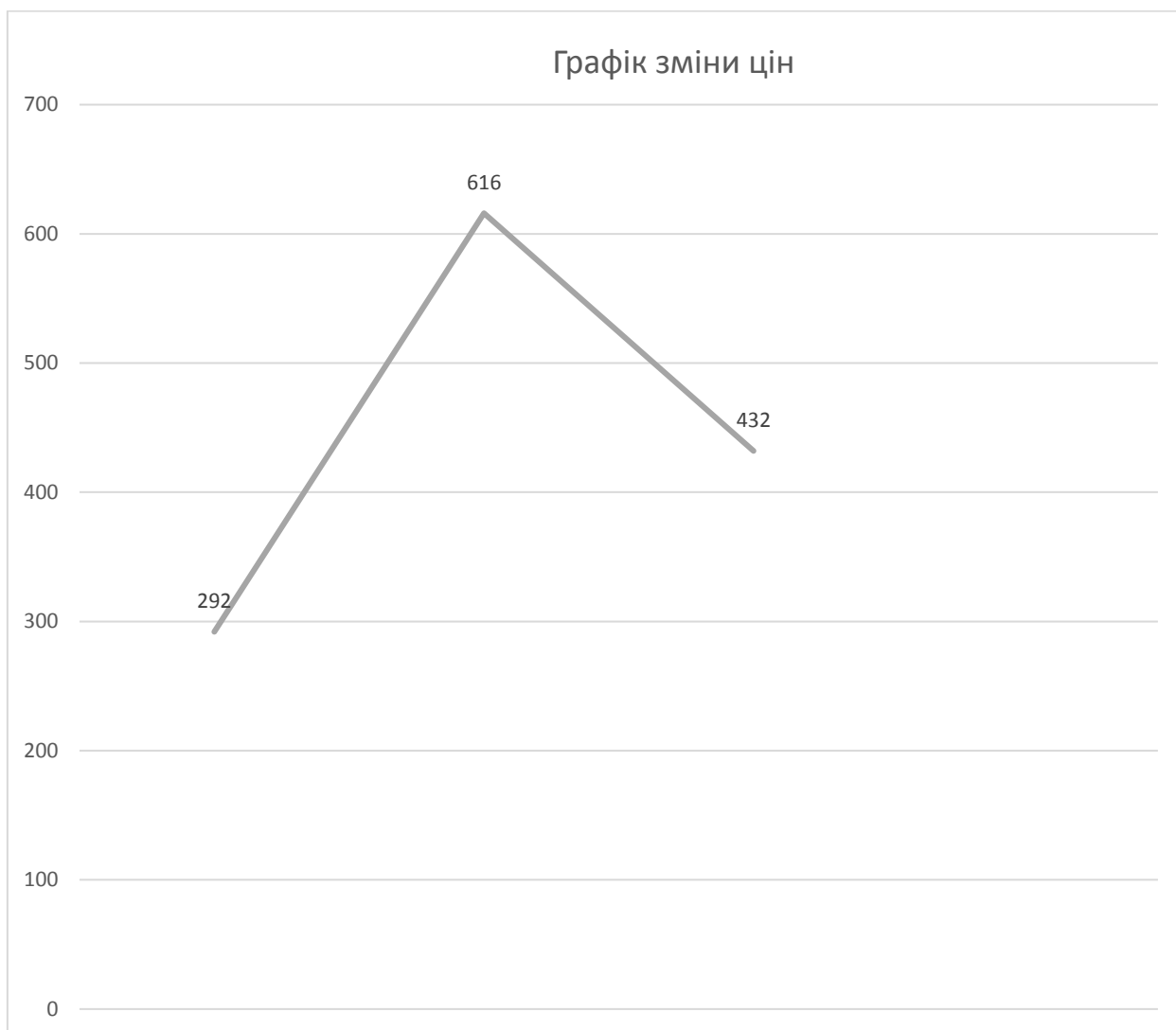


Рис. 1.1. Зміна цін на ріпак у 2007-2016 роках

Також за даними аналітиків серед олійних культур соя займає доволі великі посівні площі – 45,5%. Також вона займає великі обсяги виробництва,

торгівлі та переробки. Це найбільший відсоток посівних площ у світі. Для порівняння, ріпак та соняшник займають 12,7% та 9,5% відповідно.

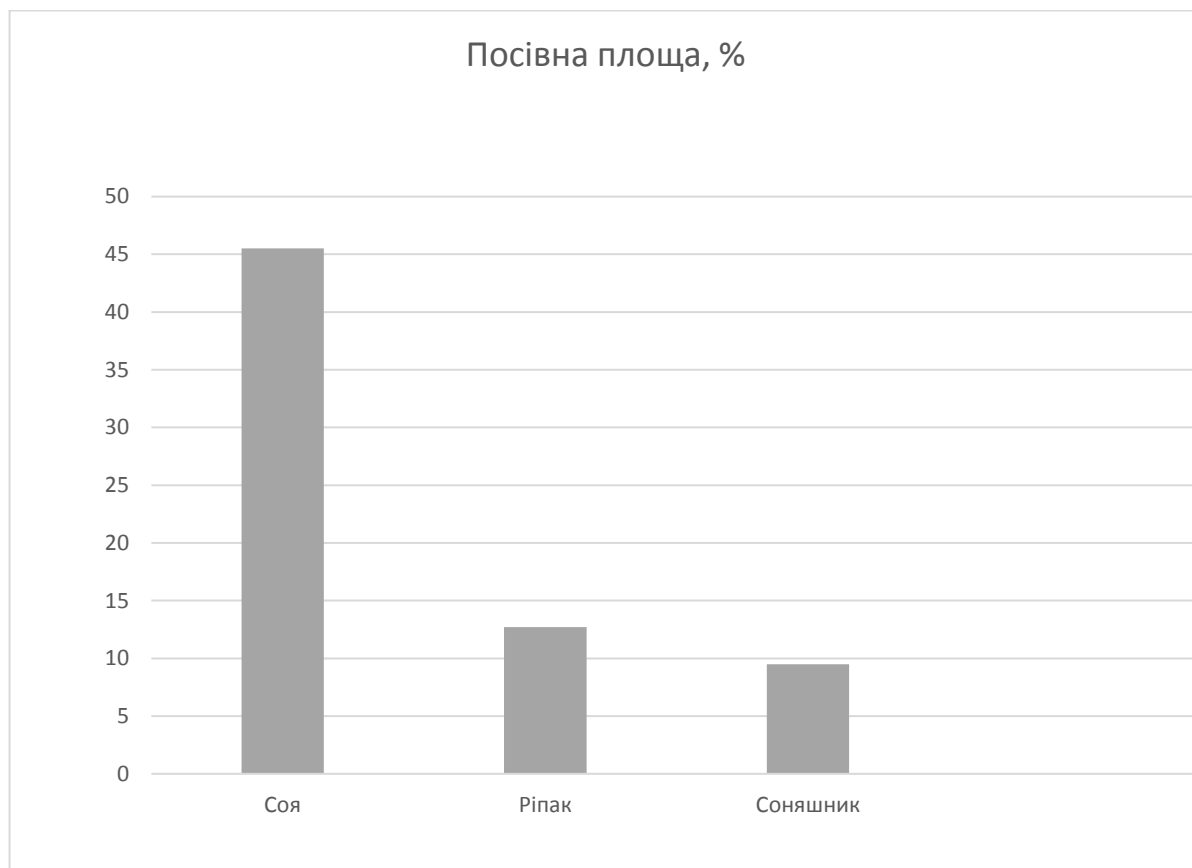


Рис.1.2 Порівняння часток посівних площ культур, що використовуються для виробництва соєвих, ріпакових та соняшникових олій відповідно

Аналітики кажуть, що збільшення площ для олійних культур буде і в майбутньому. В основному за рахунок збільшення кількості посівів соняшників та ріпаку. Виробництво та переробка насіння ріпаку буде збільшуватись доволі швидким темпом – 28% за десять років. При цьому на ринку збільшаться обсяги торгівлі насінням приблизно на 20-25% у зв'язку з тим, що попит на біодизельне пальне збільшується.

Також передбачають, що у світі має зрости споживання рослинних олій приблизно на 25%, у т.ч. соняшnikової – 9%, ріпакової – 8,7%, соєвої – 8%, пальмової – 14.5%. На ринку ситуація також має змінитись, а саме збільшитись

за десять років на 24 відсотки у зв'язку з тим, що попит на харчові продукти має зрости, як і попит на виробництво біопалив[11].

Україну у світі вважають тією країною, де традиційно вирощують олійні культури. Саме вони традиційно вважаються опорними для землеробства країни, на ряду з зерновими рослинами та цукровими буряками, а також деякими іншими рослинами – насінням соняшникових та інших олійних(ріпаку, сої). Вони мають доволі гарний природний потенціал, також сприятливі трудові, геополітичні та ресурсні потенціали. Попит на продукцію олійного типу постійно зростає, це зумовлено тим, що ціни на мінеральні енергоресурси невпинно зростають, їхні запаси поступово вичерпуються. Також зростання попиту зумовлено тим, що країни Європейського Союзу мають багато масштабних проектів з виробництва біологічного палива, насамперед дизелю.

Використання та виробництво деяких з основних видів олій в Україні наведені у наступних рисунках:

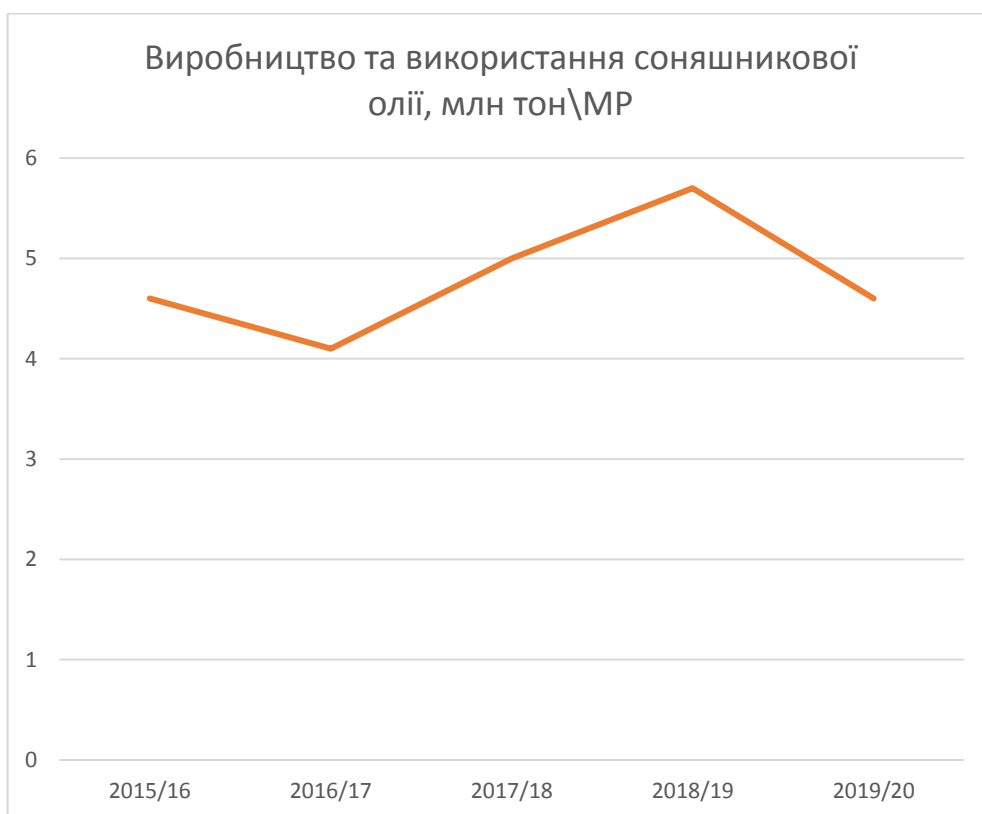


Рис. 1.3. Графік, що відображає фактичне виробництво та застосування соняшникової олії

Із наведеного графіку можна побачити, що виробництво соняшникової олії за ці декілька років збільшилось до 15%. Також найбільша частка виробництва припадає саме на соняшкову олію, їй поступаються всі інші – ріпакова, кукурудзяна, соєва тощо.



Рис. 1.4. Графік, що відображає фактичне виробництво та застосування ріпакової олії

Зменшення та збільшення виробництва ріпакової олії зумовлені тим, що країна у наведених роках у більшості випадків експортувала ріпакову олію у залежності від замовленої кількості. З графіку видно, що виробництво ріпакової олії за ці роки збільшилось у півтора рази.



Рис. 1.5. Графік, що відображає фактичне виробництво та застосування соєвої олії

Виробництво соєвої олії збільшилось більше ніж на 25%, це також зумовлено ситуацією, що склалась на ринку. На її виробництво припадає лише 9 відсотків від усієї частки.

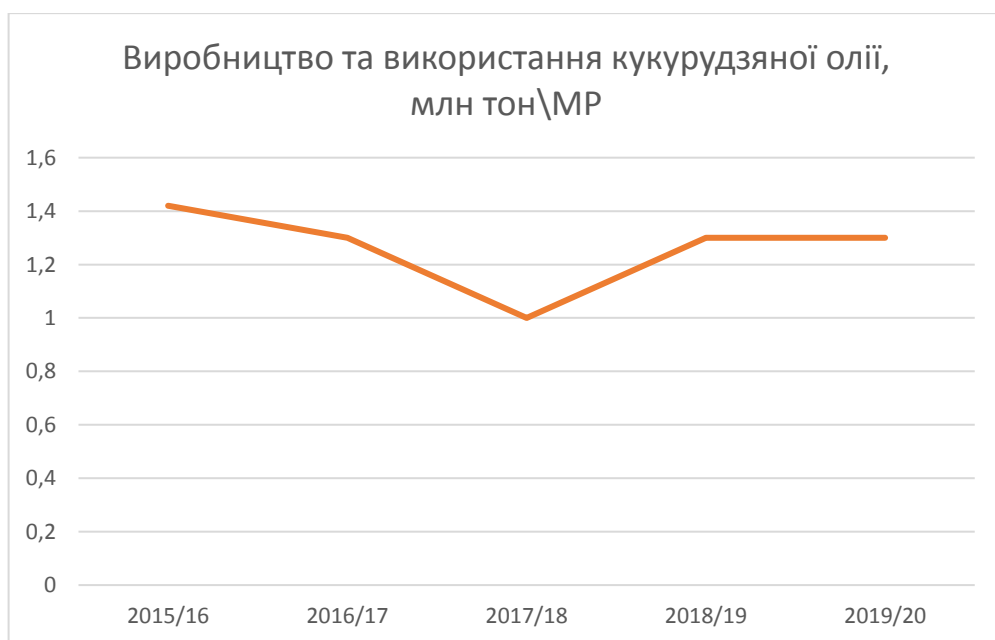


Рис. 1.6. Графік, що відображає фактичне виробництво та застосування кукурудзяної олії

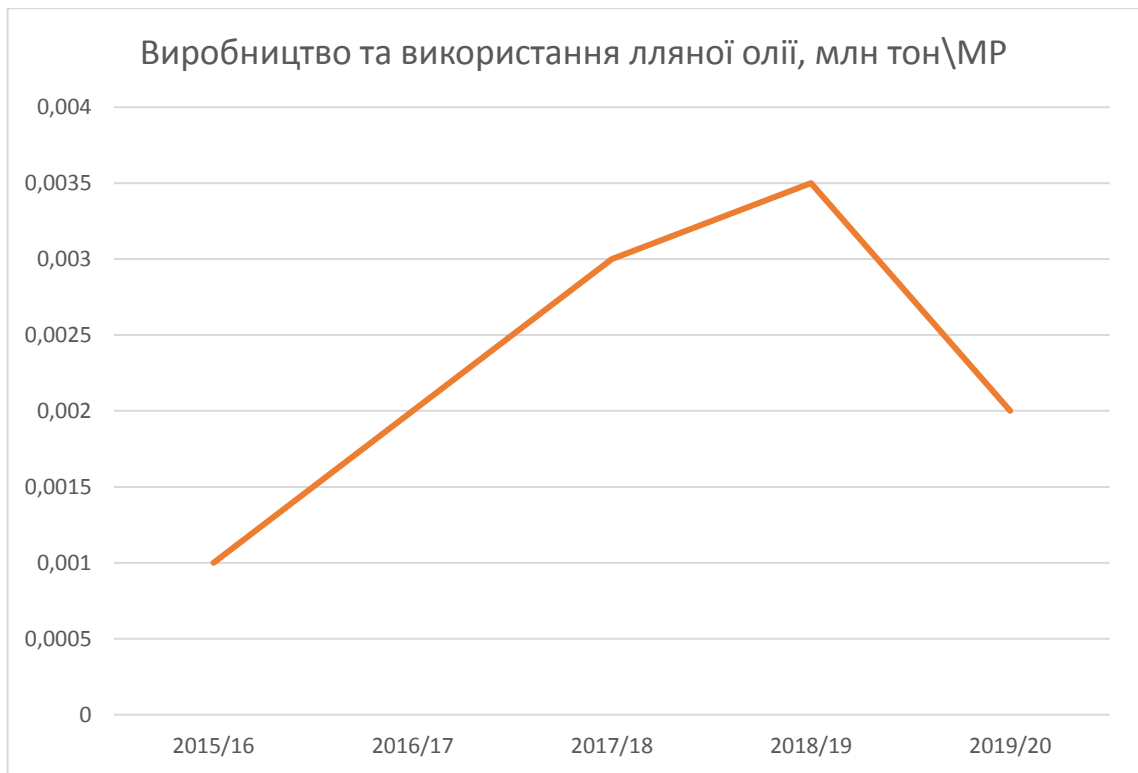


Рис. 1.7. Графік, що відображає фактичне виробництво та застосування лляної олії

Як уже було зазначено – найбільша частка виробництва у соняшникової олії – 63%, кукурудзяна олія – це 28%, ріпакова олія – 2,5%, соєва олія – 9%.

Ця ситуація зумовлена тим, що збільшились обсяги експорту олійних культур до деяких країн Європейського Союзу, таких як Франція, Нідерланди, Бельгія, Німеччина, та деякі інші країни, наприклад Індія та Туреччина. Також обсяги виробництва та переробки насіння олійних культур зросли і в Україні[12].

Проте, обсяги виробництва ріпакових та ріпакової олії свідчать про те, що для того, щоб організувати власне виробництво біологічного палива, біоПАР та мастильних матеріалів, їх буде недостатньо, так як більшість ріпакової олії експортується за кордон. Для того, щоб у країні розпочалось власне виробництво, країні необхідно зробити декілька дій. Наприклад, урегулювати цінову політику, також урегулювати експертну політику та збалансувати їх, збалансувати внутрішнє споживання олій, ураховуючи

потреби України. До збалансування необхідно включити використання олій, особливо ріпакової, у технічних цілях. Також необхідно урегулювати внутрішнє споживання та експорт цих культур, а також іншої сільськогосподарської продукції, особливо до ЄС[13].

### **1.3. Кислотно-жирний склад олій, плюси та недоліки застосування продуктів рослинного походження**

Для початку перед заміною нафтової сировини на рослинну для виготовлення паливно-мастильних матеріалів пропонується використовувати олії у вигляді дисперсійного середовища, хоча можна використовувати їх і самотійно. Якщо порівняти фізико-хімічні властивості олій на основі рослинних біокомпонентів з типовими представниками нафтових олів, наприклад з оливою I-20A, то можна отримати такі результати.

Фізико-хімічні характеристики мінеральної оливи І-20А та технічних  
рослинних олій

Олії, оливи чи їх композиції	Густина за 20°C, кг/м <sup>3</sup> , не більше	Кінематична в'язкість $\nu$ , мм <sup>2</sup> /с, за температури		ІВ, не менше	КЧ, мг КОН/г, не більше	Температура, °С		Колір за ASTM
		40°C	100°C			спалаху, не більше	застигання	
Ріпакова	915	34-37	8-9	145	4,0	236	-14	2,0-3,0
Соняшникова	922	32-36	7-9	160	0,2	318	-16	1,0-1,5
Ріцинова	974	105-110	19-20	110	2,0	296	-18	1,0-1,5
Ріприцол-5 (Ріпакова+ 5%ріцинової)	920	42-46	10-11	140	3,6	240	-15	2,0-2,5
Ріприцол-20 (Ріпакова+ 20%ріцинової)	938	72-76	15-17	130	2,7	265	-16	1,5-2,0
Інд.олива І-20А	890	29-30	7,5-8,0	90	0,07	200	-15	1,0-1,5
І-20А + ріприцол-5 (1:1)	907	45-47	9,0-9,5	115	1,3	220	-15	1,0-1,5
І-20А + ріприцол-20 (1:1)	920	55-58	11-13	105	0,8	240	-16	1,5-2,0

Проаналізувавши дані, наведені в таблиці 1.1., можна зробити висновок, що рослинні олії за більшістю показників мають перевагу над своїми нафтовими аналогами. Найбільш активну структуру має структура рицолу по відношенню до тертя з металічними поверхнями, а також за своїми фізико-хімічними властивостями. Вона здатна за рахунок активних процесів адсорбції у досить жорстких умовах тертя утворювати змащувальні плівки.

Проте, рицол є не досить доступною олією, так як дорожча, якщо порівняти її з ріполом чи соєолом. Потрібно знайти оптимальні співвідношення соєолу та ріполу у композиціях з рицолом, урахувавши при цьому особливі та своєрідні трибохімічні властивості рицолу[14].



Олії – це доволі складний комплекс сполук, що складається з багатьох компонентів. Серед них фосфоліпіди, токофероли, триацигліцерини, вільні жири, кислоти, барвники та інші. Їхнє співвідношення зазвичай залежить від природи олії. Їхня структура є доволі термічно нестійкою, також піддається окисненню дуже легко. Хімічна трансформація цих сполук, та процеси, що відбуваються при ній, спрямовані в основному на те, щоб усунути два основні несприятливі фактори будови молекул, що визначають їхні функціональні властивості[15].

У триацилгліцериновій будові олій звичайної загальної формули можна виділити дві естерні альфа-групи та бета-групу при вторинному С-атомі. Цей розподіл груп показує і енергетичні стани компоненти, і вплив енергетичних станів на основні показники олів:

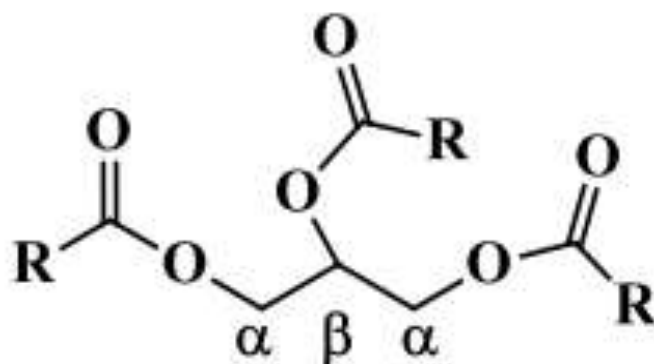


Рис. 1.8. Структура тригліцеридів

Як первинні групи, так і вторинні є доволі енергетично нестійкими і до хімічних перетворень, і до технічних впливів на олії. Проте вторинні групи є набагато більше чутливими до хімічних перетворень на поверхнях тертя. Це може призвести до погіршення властивостей паливно-мастильних матеріалів, а саме підвищити кислотне число, підвищити в'язкість та адгезію до поверхонь.

Якщо розібрати специфічну будову молекул олій, то можна оцінити можливість застосування їх, як базові оливи у галузі мастильних матеріалів, проте потрібно посилається при цьому на деякі науково-технічні засади.

Зокрема потрібно урахувати загальновідомі вимоги до мастильних матеріалів з боку, насамперед, експлуатаційних властивостей. Ці засади визначаються співставленням факторів оцінки якості ММ по принципу «будова-властивості»[16].

Є декілька несприятливих факторів. Наприклад, у молекулах олій наявні вторинні бета-естерні групи, а також сполучення зі значною кількістю ненасичених ацильних залишків(більше ніж 80%). Вони разом можуть створити доволі чутливу енергетичну нестабільність між молекулами. Вона у свою чергу за умови експлуатації в енергетично навантажених вузлах тертя обумовлює ланку функціональних недоліків олів у цих вузлах тертя.

Проте з іншого боку маємо доволі сприятливий чинник, що дає нам якісні властивості у відношенні з вимогами до базових олій. Він полягає у гліцериново-естеровій структурі, що поєднується з довгими вуглеводневими ланцями ацильних молекул. Гарні властивості проявляються у поверхневій активності олій, їхній полярності, також можна відмітити добрі в'язкісні та антифрикційні властивості[17].

Сприятливих саме цих складових у оліях можна підтвердити тим, що вони доволі довго застосовуються для виготовлення мастильних матеріалів доволі широкого спектру асортименту, а також за обсягом синтетичних естерних олів, що мають кращі експлуатаційні властивості, ніж аналоги без застосування описаних вище складових. Проте для ефективного та успішного застосування таких олій у галузі мастильних матеріалів необхідно хімічно модифікувати ацилгліцерини, що містять ненасичені ацильні залишки. Це впливає у важливу проблему. Необхідно підвищувати стабільність інгредієнтів, а також розробити комплекс методів з переробки побічних продуктів, що виникають при виробництві олійно-жирових продуктів[18].

Актуальна проблема застосування олій, як сировини, яку можна поновити, для синтезу безпечних для екології біоПАР з кращими за свої мінеральні аналоги фізичними та експлуатаційними властивостями для застосування їх у якості мастильних матеріалів підвела до структурно-логічної

схеми перероблення олій, а також їхніх оптимізованих композицій. Ця схема ґрунтується на первинних, а також вторинних процесах переробки технічної олії.

Проте під час переробки рослинної сировини утворюється низка домішок. Вони створюються у процесі очищення і харчових, і технічних олій, наприклад, під час виробництва біопалива або навіть мила. Насамперед йдеться про фосфоліпіди. Вони доволі корисні, як антиоксиданти, але під дією води здатні самочинно випадати з олії у вигляді осаду. Для того, щоб відділити їх від корисної суміші, необхідно седиментаційно розділити фази, які мають різну густину, завдяки силам гравітації. При цьому отримують осад, який називається відстійним фузом, або ж баковим відстоєм. У своєму складі баковий відстой має фосфатиди, залишкову олію, воду та деякі речовини, що не розчиняються у діетиловому етері[19].

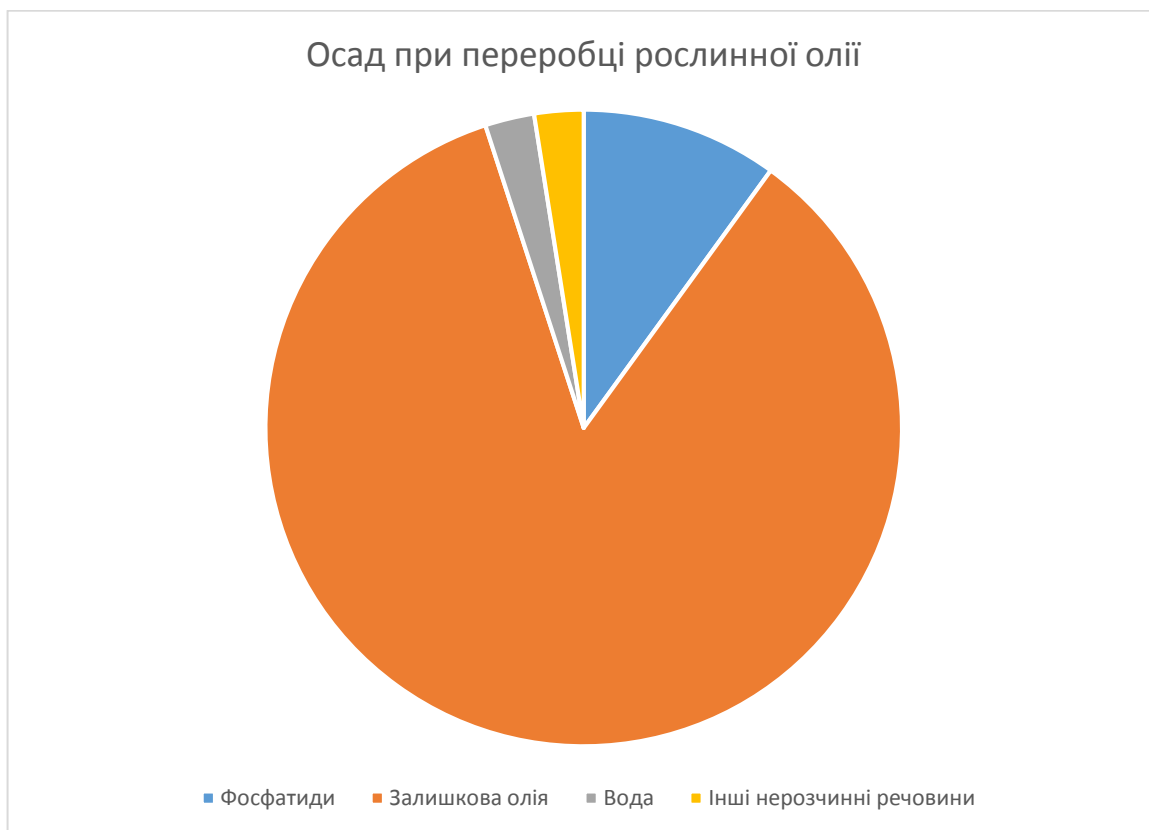


Рис. 1.9. Склад та відсоткове співвідношення осаду, що утворюється під час переробки рослинних олій

Для того, щоб повніше видалити фосфатиди, а також деякі інші супутні речовини, у подальшому проводиться гідратація олії. Вона по своїй суті являє перший етап процесу рафінації. Процес гідратації визначає як якість олії, так і наскільки ефективно будуть проводитись наступні стадії її переробки. Якщо наявна вода, відбувається гідратація полярних груп молекул фосфатидів, вони здатні набрякати та збільшуватись у об'ємі. Через це відбувається порушення їхньої стійкості, а також основна маса фосфатидів коагулює. Це призводить до того, що система розділяється на дві фази, а також випадає осад. Тож, під час процесу рафінації рослинної олії отримується очищена олія, яка у свою чергу є практично чистими тригліцеридами жирних кислот, а також багато побічних продуктів.

За хімічною будовою ацилгліцерини та фосфатиди є естерами гліцерину, які мають два естерифікованих гідроксильних вищих жирних кислот, при цьому третій гідроксил естерифікований фосфорною кислотою, у якій відбулося заміщення однієї з валентностей на аміноспирти[20].

Через свою будову ацилгліцерини можуть бути доволі стабільним джерелом для отримання сировини, високої за якістю, яку можна застосовувати для різних технічних потреб.

Також слід зазначити, що рафіновані жири можуть містити у собі велику кількість продуктів окиснення(таких як кетони), через це вони мають не дуже високу якість, що впливає на складність їхнього імпорту. Через це доволі актуальним та інноваційним напрямком галузі став пошук шляхів для того, щоб підвищити якість олійно-жирових продуктів, а також збільшення терміну зберігання такої продукції, при цьому знизивши вартість продуктів. Якщо знайти шляхи вирішення цих проблем, то можна підвищити конкурентоспроможність у першу чергу на власному ринку, проте і на світовому також[21].

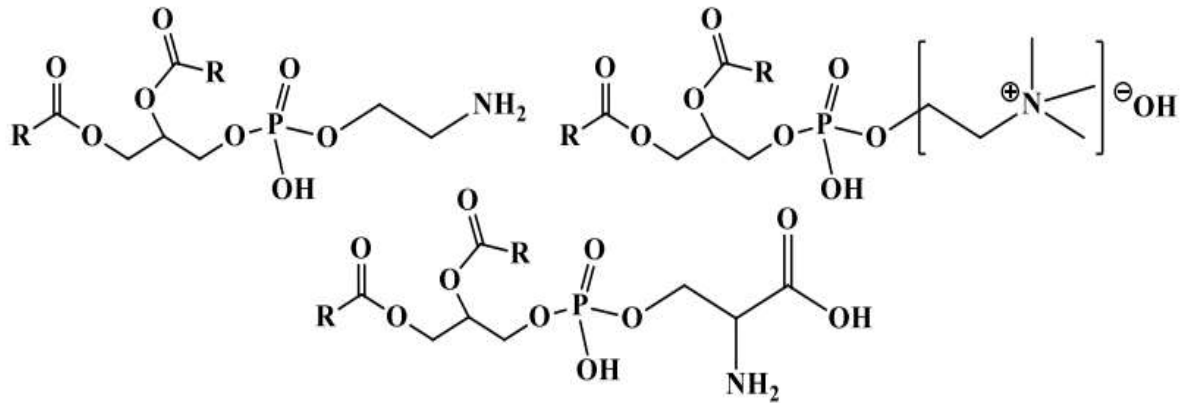


Рис. 1.10. Складові фосфатидного концентрату

Над цими проблемами активно працюють в УкрНДІОЖ НАН. Особлива увага там приділяється до шляхів, які допоможуть гальмувати процеси окиснення, а також дадуть змогу підвищити поживні якості, а також забезпечити більшу конкурентоспроможність олій. Праця йде зокрема із залученням фосфоліпідів.

Економічні умови, які склались на сьогодні, вимагають раціональнішого підходу до використання як олій та жирів, так і відходів, як вторинного ресурсу. До вторинного сировинного ресурсу можна віднести жири. Зазвичай такі відходи пропонують спалювати чи захоронювати на полігонах, проте це серйозно шкодить екології в цілому. Жиропінна маса містить у собі приблизно 45% ліпідів, що у більшій мірі містять у собі жирні насичені кислоти(приблизно 35%), а також поліненасичені(приблизно 40%). Це підштовхує на думку, що при зневоднюванні та деякій хімічній трансформації можна буде використати жиропінну масу для технічних напрямків[22].

#### **1.4. Шляхи по переробці олій, перспективні функціональні присадки для ПММ**

Є декілька факторів, що впливають на пошук джерел альтернативної сировини. Серед них і зростаюча потреба в нафтопродуктах, і постійне підвищення цін на них же, загострення проблеми з погіршенням екології в

навколишньому середовищі. Серед альтернативної сировини досить високе місце займають рослинні олії. Це відновлюваний продукт, відносно екологічно безпечний, має досить швидкий час біорозкладання, а також він добре асимілюється біосистемою. Є речовини, що отримуються після хімічної трансформації олій. Їх називають олеохімічними продуктами. За своїми експлуатаційними властивості вони схожі до своїх нафтохімічних аналогів та починають на сьогодні замінювати їхню велику частину.

Світова промисловість вже доволі довго націлена на розвиток саме олеохімічного напрямку, при цьому зважаючи на статистику споживання олій. Перш за все розвиток олеохімічного напрямку стосується виготовлення біопалива і біоповерхневоактивних речовин(біоПАР). Чільне місце серед таких займають азотовмісні похідні від вищих жирних кислот. Їх дуже широко використовують завдяки тому, що азотовмісні похідні вищих жирних кислот мають специфічні властивості. Наприклад, вони здатні підвищувати адгезію, також мають фрикційні властивості у деяких процесах(наприклад прядіння, кручення у ткацтві, тощо), у виробництві пластмас вони виступають пластифікаторами, також емульгаторамистабілізаторами дисперсних систем, можуть виступати інгібіторами корозії, а також присадками до паливно мастильних матеріалів. Проте, в Україні немає сучасних олеохімічних технологій, що застосовуються для технічних потреб, які базуються на застосуванні рафінованих олій[23].

Можна виділити валовий збір олійних культур в Україні на 2021 рік. Він складає 16.38 мільйонів тон насіння соняшнику, 2.93 мільйони тон насіння ріпаку та 3.48 мільйонів тон насіння сої. Порівнявши його з минулорічними зборами, можна прийти до висновку, що збір соняшнику зріс на 25%, ріпаку на 15%, а сої на 24%.

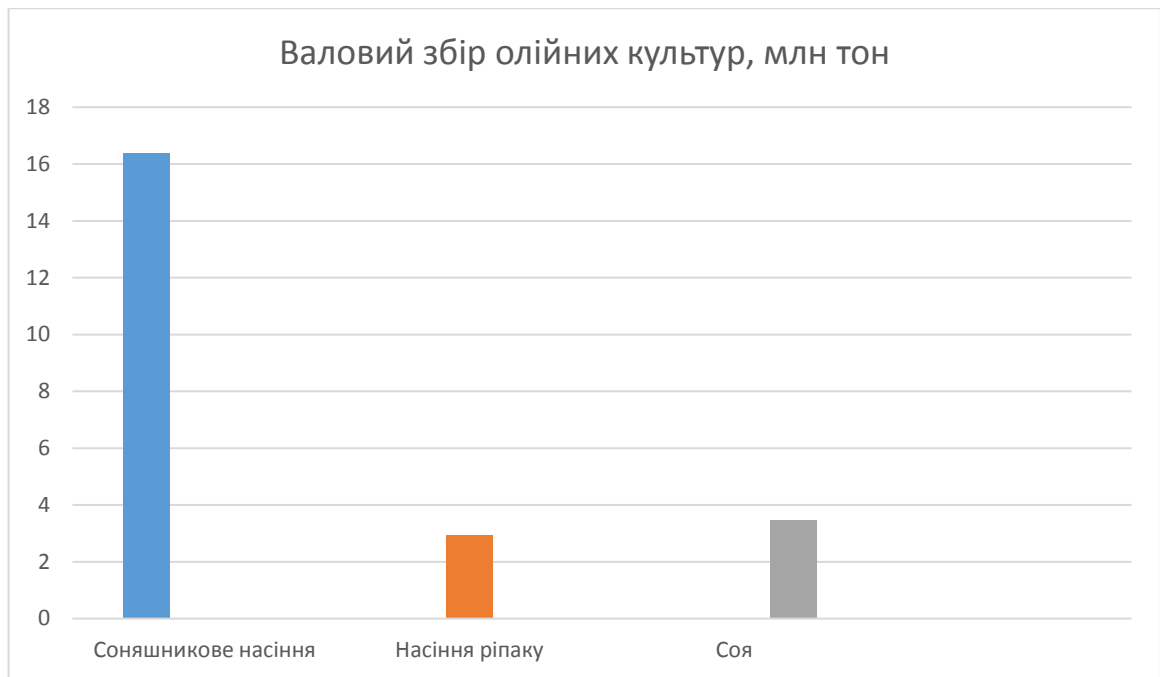


Рис. 1.11. Валовий збір олійних культур(соняшникового насіння, насіння ріпаку та сої) на 2021 рік

На 2022 рік складено прогноз, за якого країні вдасться зібрати 65-67 мільйонів тон олійних та зернових культур культур. Для порівняння, у 2021 році сумарно збір олійних та зернових культур склав приблизно 108 мільйонів тон.

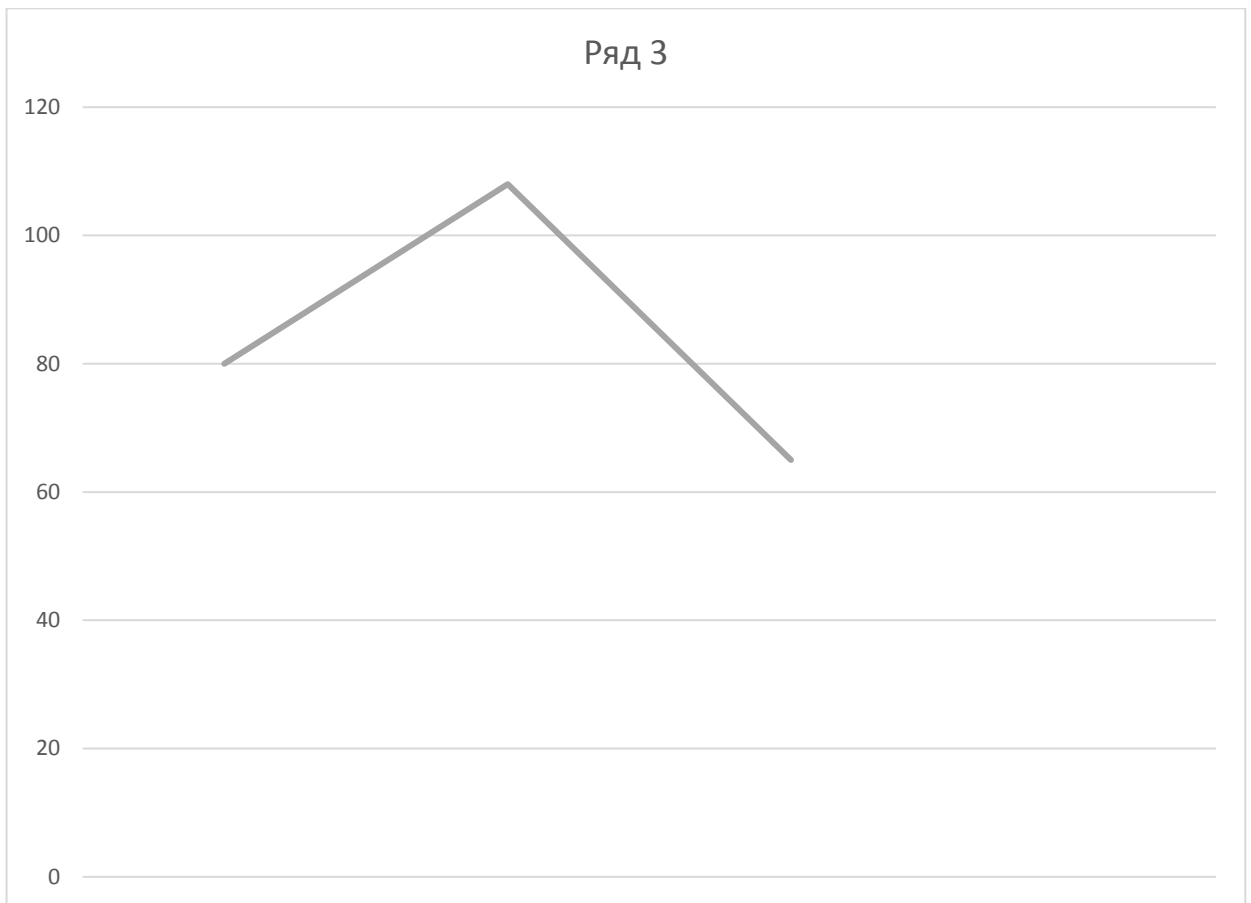


Рис. 1.11. Валовий збір олійних та зернових культур у 2020р., 2021р. та 2022 роках

Проте слід зазначити, що близько 80 відсотків від усього збору насіння ріпаку було експортовано або в країни Європейського Союзу, або до США. Переважно цей експорт йшов на виробництво біопалива.

На власні потреби було використано приблизно 350 тисяч тон насіння ріпаку у 2018 році. Така тенденція зберіглась і в подальшому, так як на зовнішньому світовому ринку наразі досить високі ціни на цю сировину[24].

Якщо стане можливим правильно застосовувати земельні ресурси країни, то в перспективі можна використовувати приблизно 40 тисяч гектарів землі навколо Чорнобильської Атомної Електростанції. Це дасть можливість культивувати вітчизняні сорти ріпаку, які відрізняються більшою стійкістю до низьких температур та заморозків. Якщо отримати урожайність у 3 тонни\гектар з цієї території, то щороку можна почати збирати близько дев'яти мільйонів тон насіння ріпаку. При подальшій переробці цього насіння можна



буде отримувати біля 3 мільйонів тон олії, а також  $\pm 200$  тисяч тон побічних продуктів, які можуть стати досить ефективною сировиною, що допоможе створювати паливно-мастильні матеріали.

### **1.5. Кисневмісні та азотовмісні продукти трансформації олій**

Існує декілька можливостей конверсувати тригліцеридні фрагменти молекул олій, які можна зустріти в літературі. Основними, що там описуються, можна назвати омилення, переестерифікацію, а також переамідування етерних груп[25].

Проте процес переамідування тригліцеридів не досить широко застосовується на виробництві, але сам по собі є досить перспективним напрямом з модифікацій олій та жирів. Кожен з описаних у літературі шлях проведення переамідування відрізняється від інших за своїми температурними режимами, а також умовами та часом, за який проводяться синтези. Також умови проведення потребують додаткових уточень з приводу їх проведення.

Наразі на олеохімічних виробництвах для того, щоб синтезувати біоПАР чи біопаливо, застосовують очищені олії. Усі промислові схеми зведені до лужних чи кислотних гідролізів гліцеридів. Після цього процесу утворюються кислоти або їхні похідні, які у подальшому хімічно трансформуються у їхні відповідні ПАР.

Науковці проводять роботи з хімічного перетворення олій та жирів, шлях яких заключається у безпосередній взаємодії амінів та триацигліцеринів, при цьому жирні кислоти або їхні продукти перетворень не виділяються. Це дозволяє отримувати і моноацилгліцерини, так і діацилгліцерини. Окрім цього можна отримувати азотовмісні аміноаміди, діаміди та інші похідні жирних кислот, технології їхнього отримання є спрощеними та не досить енергоємними. Деякі з цих сполук можна застосовувати у косметичній та фармацевтичній галузях. Інші ж, а саме адсорбційно активні речовини, застосовуються у нафтогазових промисловостях, щоб захищати свердловини та трубопроводи від корозії. Також ці сполуки застосовують як

поліфункціональні присадки до паливно мастильних матеріалів, а також полімерних матеріалів.

Проте, на превеликий жаль, більша частина синтезів таких ПАР у лабораторних умовах виконується за допомогою методу емпіричного підбору умов, тому можна зробити висновки, що науковці приділяють недостатньо уваги кінетичним дослідженням з багатостадійними реакціями. У результаті цього на виході отримуємо ці процеси у промислових масштабах з досить великими проблемами[26]. А саме великими затратами в енергетичному, сировинному та трудовому планах. Для прикладу, більшість з науковців переконані в тому, що необхідно застосовувати надлишок моноетаноламіни та діетаноламіни, при цьому необхідно підвищувати температури або у присутності каталізатора, або ж за його відсутності. Одночасно з тим моноетаноламід соняшникової олії науковці одержують з виходом у 95 відсотків за еквімолярними співвідношеннями олія та моноетанолмін у співвідношенні один до трьох, за присутного 0,2% гідроксиду натрію від загальної маси реагентів, при цьому процес виконується за 120-150 градусів Цельсія протягом 3 годин. За близьких до цих умов утворюються і моноетаноламід ріпакової олії[27].

Будемо вважати, що єдиним вірним шляхом розв'язку цих проблем та розбіжностей буде оптимізація перетворень, що відбуваються по стадіях, а також дослідження справі виявлення визначальних чинників того, як реакція перебігає у часі.

З кожним роком в Україні ми відчуваємо загострення проблеми паливно мастильних матеріалів за контекстом енергетичного завдання країни. Проте у країні відсутні зацікавлені власники приватного капіталу для фінансування подібної роботи з виготовлення паливно мастильних матеріалів, тому дану проблему складно розв'язати зараз. Аграрні виробники, нажаль, обмежують себе лише експортом сировини за кордон, а усі роботи академічних закладів неможливо провести на практиці на приватних підприємствах через незацікавленість власників[28]. Також однією з гострих

проблем є те, що в Україні відсутній законодавчий механізм поводження з відходами такого виробництва, а також відсутній законодавчий механізм передачі технологій приватним підприємствам, так як державних вже практично не існує. Тому як старі напрацювання, так і нові з впровадження біологічних паливно мастильних матеріалів майже не використовуються на практиці, а через це трохи гальмують у своєму розвитку.

У якості мастильних матеріалів досить широкого застосування набули азотовмісні ПАР, що отримуються після хімічної трансформації естерних складових тригліцеридів жирних кислот. Вони застосовуються для підвищення адгезії, також як агенти регулювання гладкості та ін. Також вони застосовуються на виробництвах пластмас, а також деяких компонентів, що захищають компоненти мікромеханічних та електронних пристроїв. За своїми параметрами та експлуатаційними властивостями вони можуть не поступати нафтохімічним аналогам, при цьому маючи перевагу в тому, що вони швидше розкладаються у природному середовищі, не наносячи екології дуже великої шкоди[29].

Також при деяких процесах науковці піддають подвійні зв'язки жирнокислих фрагментів процесу гідрогенізації, для того, щоб у подальшому можна було отримати кулінарні жири і маргарини. Окрім цього таким способом можна отримувати господарське мило, стеарин, тощо.

Окрім цього увагу можна приділити методу, що полягає в епоксидуванні подвійних зв'язків, щоб перетворити структурні компоненти, зробивши їх більш стабільними. Ця реакція проводиться за допомогою перекису водню, застосовуючи при цьому середовище органічних кислот, які є здатними утворювати надперокси. Надперокси, прореагувавши з ненасиченими зв'язками тригліцеридів, утворюють пероксидні кільця.

Формування епоксидів вищих жирних кислот олій проводять за механізмом Прилежаєва. У цій реакції проходить утворення пероксикутислоти, після чого атакується кратний зв'язок алкену атомом кисню.

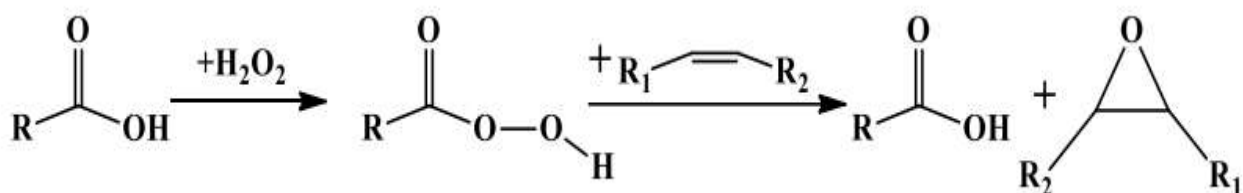


Рис. 1.12. Отримання епоксидів олій

R= H, CH<sub>3</sub>, Ph

R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>= H, Alk, Ar

Ознакою, що характеризує реакцію, є формування перехідних станів з подальшими перегрупуваннями зв'язків та з розкладанням на пероксиди та вихідні кислоти:

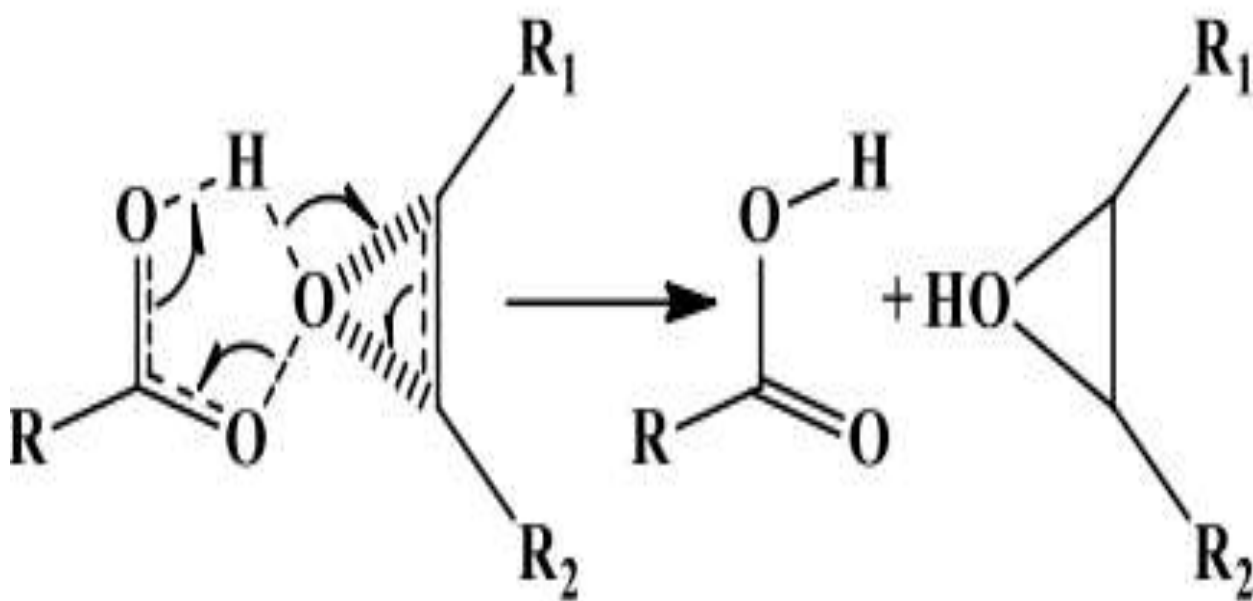


Рис. 1.13. Перехідний комплекс з реакції Прилежаєва

R= H, CH<sub>3</sub>, Ph

R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>= H, Alk, Ar

У ролі агентів, що епоксидують, зазвичай виступає пермурашина, пероцтова, пертрифтороцтова, пербензойна, хлорпербензойна або моноперфталева кислоти[30]

]. Реакція проводиться з пероксидом водню за досить низької температури(30-60 градусів Цельсія). Проте, в літературних джерелах може зустрічатись методика, за якої температуру підіймають вище 80 градусів Цельсія [72,73].

Проте, таке підняття температури у процесах, що вивчаються у цій роботі, не досить доцільне, а також у наслідок дає непотрібні додаткові витрати [72-78].

Отримані олійні та жирові епоксиди можуть бути використані, як цільові продукти, що застосовуються для композицій паливно мастильних матеріалів. Вони мають доволі високі трибологічні та в'язкісні характеристики, але при цьому мають підвищену стійкість до окиснення(якщо порівняти їх з вихідними оліями). Ці характеристики вони отримують за рахунок того, що модифікуються найбільш активні реакційні центри [73, 76, 77, 79, 80].

Функціональні групи вводяться завдяки приєднанню замісників під час розкриття епоксидного кільця. У більшості випадків реакція проходить за механізмом бімолекулярних нуклеофільних заміщень  $S_N2$ .

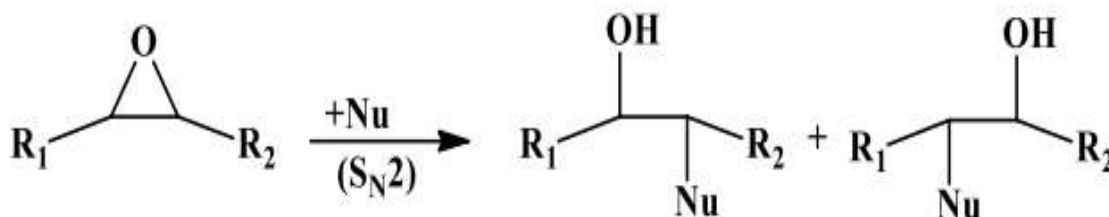


Рис. 1.14. Механізм бімолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N2$

Якщо ж замісники відсутні з одного з боків оксиранового кільця, то реакція проходитиме за механізмом  $S_N1$ , при цьому приєднуючи нуклеофільного агента до доступнішого за просторовим параметром атому:

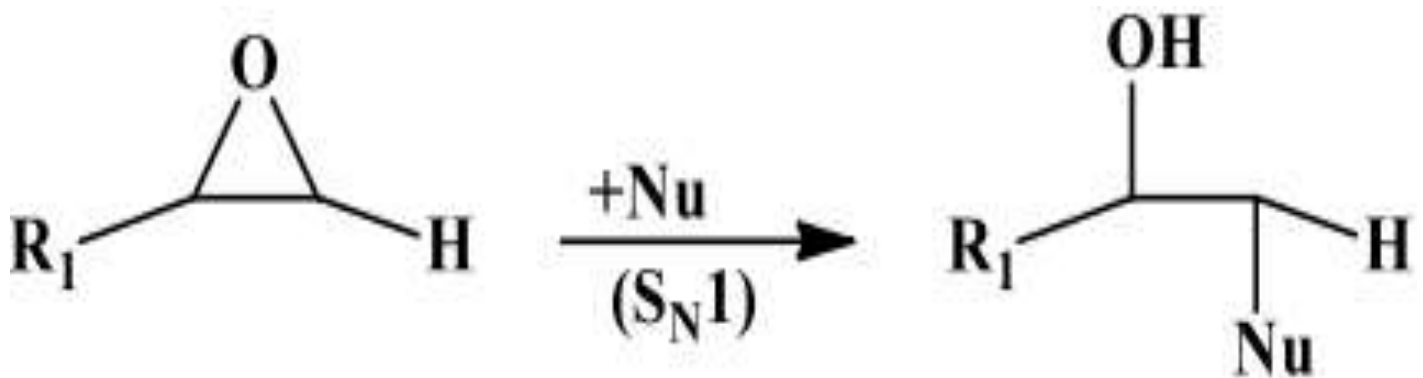


Рис. 1.15. Реакція за механізмом  $S_N1$

Як приклад такої реакції може слугувати гідроліз, при якому утворюються діолі, чи алкохоліз з утворенням етерів [81-86].

Для того, щоб кільця епоксидованих олій розкрились, задля отримання складних поліефірполіолів, були застосовані карбонові кислоти, а саме мурашина або оцтова. Складні поліефірполіоли мають великий потенціал протизношувального характеру [87-90].

Також агентами розкриття епоксидних кілець можуть бути неорганічні кислоти, наприклад хлорна ( $HCl$ ) кислота, бромідна ( $HBr$ ) кислота та ортофосфатна ( $H_3PO_4$ ) кислота [91,92]. Проте до реакційної суміші необхідно вводити полярні розчинники, так як неорганічні кислоти та епоксидовані олії мають досить низьку змішуваність. Як полярні розчинники для цих процесів використовують ацетон, третбутиловий спирт [80].

Крім цього науці відомі процеси, коли в ролі нуклеофільних агентів застосовували аміни. У промисловості реакція амідування епоксидів частіше всього проводиться для того, щоб епоксидні смоли затверділи[93]:

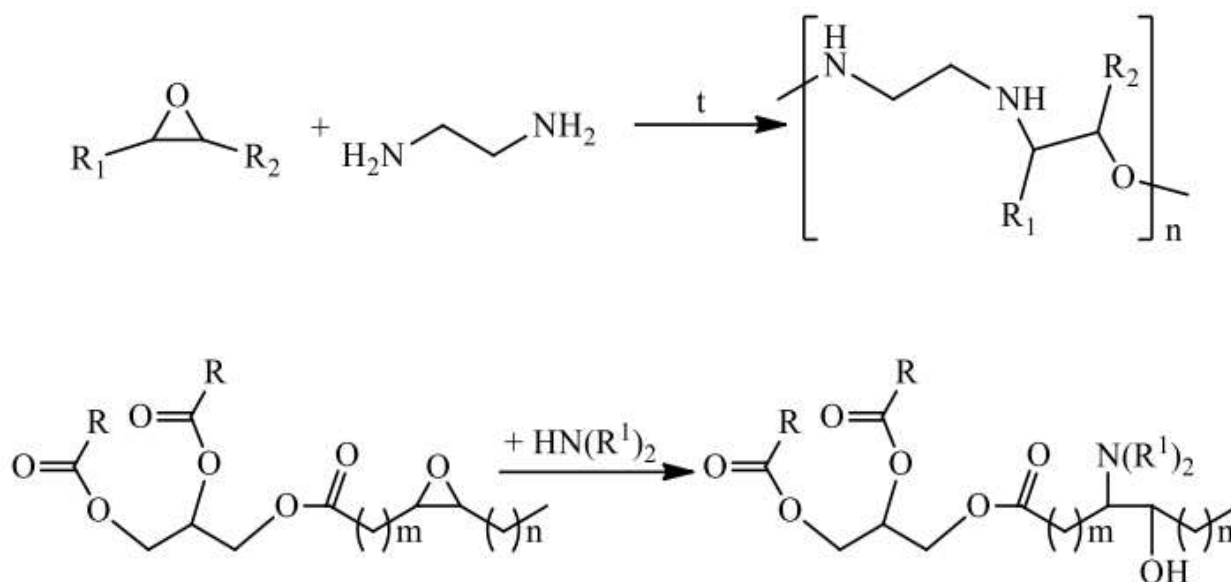


Рис. 1.16. Рівняння реакції з амідкування епоксидів

Такі реакції проводяться у великому діапазоні температур, при цьому мають бути присутні лужні каталізатори, епоксидні кільця мають бути розкритими. При цьому реакція проводиться у дуже різних інтервалах часу: від декілька хвилин, до десятку годин [93 – 96].

Якщо необхідно отримати епоксидні смоли, використовуючи поліалкуїполіаміни, то такий процес проводиться з інтервалом температури у межах 100-250 градусів Цельсія, при цьому враховується залежність структури амінів[93]. Науковці проводили розкриття епоксидного циклу етилендіаміном у межах температур від 20 до 50 градусів Цельсія протягом 8 год, при цьому застосовуючи доволі широкий перелік розчинників [94]. Також проводяться реакції епоксидів з аніліном, а також беззиламинов. При цьому вони проводяться при температурі 75 градусів Цельсію протягом 6 годин [95]. Тож, проводиться напрацювання та розробка методики, що дала б змогу отримувати азотовмісні похідні тригліцеридів жирних кислот. У такій розробці зацікавлені як виробництва, так і лабораторії.

Тригліцериди жирних кислот модифікують, отримуючи азотовмісні похідні. Цей шлях модифікації має велику перспективу у розробці та виробництві антикорозійних та антиокиснювальних присадок до паливно-мастильних матеріалів.

За інформацією, що надана в літературних джерелах, нам відомо, що інгібітори корозії здатні абсорбуватись у вуглеводневому середовищі. Абсорбуються вони на поверхнях металів полярними групами так, що вуглеводневі ланцюги знаходяться на зовнішній стороні плівки, що утворилася, при цьому виникає гідрофобізація поверхні. При цьому до такої вуглеводневої плівки домішуються вуглеводневі мастила. Це викликає появу на поверхні металу подвійної плівки, що стає перешкодою контакту металу з корозійними агентами.

У ролі інгібіторів корозії застосовують аліфатичні, гетероциклічні аміни, їхні солі, а також сульфонати металів та амінів, деякі похідні карбаміду [97-99].

Реакції, при яких відбувається окислення органічних сполук, відносять до реакцій, вільних від радикалів. Таким реакціям зазвичай притаманний розгалужений ланцюговий механізм, при цьому у ході реакції підвищується її загальна швидкість (виникає автокаталіз).

Тому, зупинка процесів окиснення залежатиме від наявності агентів, які здатні обірвати ланцюг радикальної реакції. Такі агенти називаються антиоксидантами[100]. У ролі антиоксидантів зазвичай можуть виступати речовини, які у структурі містять амінний азот. Він здатний віддавати іншій речовині неподільну пару електронів, а також віддавати протон, при цьому працюючи у ролі інгібітору процесів.

Сутність механізму роботи найрозповсюдженіших антиоксидантів, наприклад, амінів, фенолів, нафтолів тощо, полягає в тому, що реакційні ланцюги обриваються. При цьому молекули антиоксиданту співдіють з активними радикалами, при цьому утворюючи малоактивні радикали. Процес окислення також можна сповільнити, якщо проводити його у присутності речовини, яка руйнує проміжні продукти реакції. При такій дії значно знижується швидкість реакції, при якій відбувається процес утворення вільного радикалу.



Антиоксиданти працюють на основі того, що вони мають здатність обірвати розгалужене ланцюгове окиснення, працюючи при цьому за двома можливими механізмами:

– У першому випадку молекула антиоксиданту, який містить у своєму складі рухливий атом водню, або пару електронів, що неможливо поділити, прореагує з радикалом. Під час цього процесу утворюватиметься менш активний радикал, уповільнивши усю низку реакції окислення.

– У другому випадку молекула антиоксиданту взаємодітиме з проміжними продуктами окиснення, що при розпаді розгалужує ланцюг, утворюючи при цьому стабільше з'єднання.

При першому механізмі зазвичай утворюються похідні від вторинних амінів та фенолів, при другому утворюються органічні похідні від фосфітів і сульфідів. Іноді спільне застосування антиоксидантів, що працюють за відмінними механізмами, може призвести до ефекту синергії [100-102].

Захищати з допомогою антиоксидантів доволі важливо продукти, молекули яких можуть містити досить чутливі до окиснення ненасичені зв'язки (для прикладу, олії та їхні похідні).

Антиоксиданти працюють досить ефективно. Наприклад, при введенні у деякі жири та олії усього лише 0.01% антиоксиданту може зупинити їхнє окиснення на доволі довгий проміжок часу. Уміст антиоксиданту в ненасиченому високомолекулярному з'єднанні зазвичай може становити 1-3%.

Якщо звернутись до аналізів, які зазначені в деякій науково-технічній літературі, то можна зробити висновок, що аміді вищих жирних кислот є доволі високоефективною поверхнево активною речовиною широкого застосування у великій кількості сфер людської діяльності. Доволі велика кількість уваги приділяється тому, що синтезувати такі ПАР на основі рослинної сировини, яка є відновлюваною. Зокрема це стосується олій. Також велику кількість уваги приділяють тому, щоб дослідити властивості таких

речовин, для того, щоб замінити більш вартісні та менш безпечні для екології навколишнього середовища нафтохімічні поверхнево-активні речовини.

Ні відміну від підходів з того, як використовувати для синтезу біологічних паливно-мастильних матеріалів рафіновані олії, що вже давно відомі [103], одним із напрямків синтезу стало розроблення технології синтезу на основі одного з побічних продуктів створення олій – фосфатидного концентрату. Ця речовина сьогодні не знайшла кваліфікованого використання.

Інформація, яку можливо зараз знайти у науково-технічній літературі, у якій зазначені природа, компонентний склад, структура, властивості та фазова поведінка побічного продукту олійного виробництва, а також ПАР на їхній основі, може нам надати перспективи із залучення ВЖК для синтезу досить ефективних поверхнево активних речовин, які у подальшому можна буде використовувати у різних галузях народного господарства [1,5,31,63,64,67,104,105].

Взаємодія фосфатидного концентрату з амінами, а також з діамінами [5,63,64,104,106] демонструє нам можливість того, як можна синтезувати досить ефективні емульгатори-стабілізатори інвертних емульсій. Вони, як і олійнорозчинні етаноламідни та амідоестери жирних кислот, у своєму складі мають фосфатидгліцериди, а також їхні солі. Ці речовини мають комплексні властивості. Тому надалі передбачають залучення більшості інших видів технічних жирів та ін.

Узагальнені результати з досліджень, що проводилися раніше, а також деяка науково-технічна інформація, наштовхують нас на думку, що наявність азоту, сірки а також фосфору, фосфатидний концентрат краще застосовувати не для того, щоб отримувати біодизель, а як активну домішку до паливно-мастильних матеріалів. Цьому також можуть посприяти специфічні властивості, які характерні фосфорному концентрату. Зокрема це відноситься до високої адгезії з металевими поверхнями, а також гарна плівкоутворююча здатність, досить гарні змашувальні властивості. При цьому застосовувати фосфатидний концентрат прямо у якості загусника недоцільно, так як це може

підвищити в'язкість та корозійну активність по ходу зберігання, внаслідок і вільнорадикальним процесам полімеризації, так і внаслідок того, що об'ємне структурування системи посилення у загальному. На ряду з цими показниками погана термоокислювальна стабільність не дозволить застосувати ФК у сучасних мастилах, які будуть використовуватись у довготривалих технологічних процесах при підвищеній температурі.

### **1.6. Висновки до розділу.**

Оцінка стану сучасного виробництва мастильних матеріалів та рослинних олій впенливо переконує в необхідності розробки нових шляхів і методів використання останніх в промисловому виробництві.

Існуючі методики переробки оліо-сировинних компонентів відчутно різняться між собою та потребують додаткового уточнення. Особливо це стосується створення азотвмісних похідних рослинного походження та використання їх в промисловості.

Відходи виробництва олій сільськогосподарської промисловості на сьогодні взагалі не мають цілеспрямованого використання і можуть стати перспективним джерелом сировини для виробництва мастильних матеріалів.

Також привертає на себе увагу використання технічних олій, які для подальшого виробництва як правило, піддають очистці, що тягне за собою додаткові витрати.

## РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН

### 2.1. Вихідні реагенти

Для того, щоб наблизити дослідження до умов, близьких до реальних умов на виробництві, при виконанні роботи намагались застосовувати вихідні речовини, що мають промислове походження.

Властивості олій соняшникових, ріпакових, а також фосфатидного концентрату приведені в таблиці 2.1, а їхні фізико-хімічні характеристики наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1

Склад та властивості олій

Показник	Речовина		
	СО	РО	ФК
Вміст основних складових			
Ацилгліцериди	100	99,7	38,4
Фосфоліпіди	-	0,3	60,1
Жирнокислотний склад продуктів			
Меристинова (C <sub>14:0</sub> )	0,40	1,35	-
Пальметинова (C <sub>16:0</sub> )	6,50	5,4	3,7
Пальметолієнова (C <sub>16:1</sub> )	0,30	-	-
Стеаринова (C <sub>18:0</sub> )	4,70	2,0	2,4
Олеїнова (C <sub>18:1</sub> )	21,2	56,8	22,5
Лінолева (C <sub>18:2</sub> )	40,7	24,1	26,1
Ліноленова (C <sub>18:3</sub> )	23,2	9,8	4,8
Арахінова (C <sub>20:0</sub> )	0,7	2,30	-
Ейкозенова C <sub>20:1</sub>	2,3	1,7	3,5
Ерукова (C <sub>22:1</sub> )	-	0,2	3,7

Дані, що наведені в табл. 2.1, показують, що основними складниками кожної з сировини є олеїнова, лінолева, а також ліноленова кислоти. Проте їхні співвідношення різняться у різних одиницях сировинних компонентів. Наприклад у соняшниковій олії це приблизно 1 до 2 до 1, для ріпакової – 6 до 2 до 1. Це значить, що на 1 молекулу тригліцериду у соняшниковій олії приходить дев'ять подвійних зв'язків, а у ріпаковій – 6.

Таблиця 2.2

Властивості олій та ФК

Показник	Олія			
	СО	РО	ОРО	ФК
Кінематична в'язкість за 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	30,52	31,97	42,38	98,31
Кислотне число, мг КОН/г	0,36	2,31	1,82	4,7
Йодне число, г 0,5I <sub>2</sub> /100 г	127,38	107,22	124,61	45,2
Температура помутніння, °С	-18,1	-12,4	-7,2	-

Також у роботі використовуються аміни, перелік яких наводиться в табл. 2.3.

## Властивості вихідних амінів

Аміни	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Показник заломлення за 20°С	Густина за 20°С, кг/м <sup>3</sup>
Моноетаноламін	10	170	1,4538	1012,0
Діетаноламін	28	269-271	1,4776	1096,6
Трис(гідроксіметил)а мінометан	172	219-220 (10 мм рт.ст.)	1,544	1353,0
втор-Бутиламін	-104	63	1,3938	724,6
Діетиламін	-50	56	1,3861	717,0
Дібутиламін	-51	161	1,4168	767,1
Ди-(3,3'-метил)- бутиламін	-44	187-188	1,4230	767,0
Октадециламін	52,9	232(32 мм рт.ст.)	1,4522	862,0
Етилендіамин	10	116	1,4540	899,2
N-(2-гідроксіетил) етилендіамін	-28	239	1,4861	1029,0
N,N'-біс(2- гідроксіетил)- етилендіамін	99	269	1,4610	1095,8

У якості дисперсійних середовищ застосовуються технічні мастила І-20А та І-40А мінерального походження від виробника ТОВ «Лукойл Лубрикантс Україна» з властивостями, описаними в наступній таблиці.

## Характеристика мастил І-20А та І-40А

Показник	Значення	
	І-20А	І-40А
Густина, кг/м <sup>3</sup>	870,2	883,1
Кінематична в'язкість за 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	31	65
Температура спалахування у відкритому тиглі, °С	200	236
Температура топлення, °С	-17	-16
Кислотне число, мг КОН/г	0,006	0,006
Зольність, %	0,004	0,005

Окрім цього застосовуються калій гідроксид, натрій гідроксид, 40% розчин перекису водню, мурашина кислота.

## 2.2. Методи дослідження речовин

Гомогенізація напівготових мастил проводиться на 3-валовій перетирочній машині, пропускаючи через неї чотири рази, використовуючи температуру 25 градусів Цельсія, при цьому відстань між валками була 0.03 міліметри.

Жирнокислий склад усієї сировини визначався хроматографічним методом за ГОСТ 30418-96.

Будова досліджуваних речовин оцінювалась за допомогою методу Інфра-Червоної спектроскопії у тонкій плівці на Фур'є. Застосовується спектрометр Vertex 70. Спектри інтерпретувались за допомогою програми OPUS 6.0.72.

Спектри ядерного магнітного резонансу були отримані за допомогою приладу Bruker AVANCE DRX-500, застосовуючи при цьому розчинники – дейтерований диметилсульфоксид або дейтерований хлороформ, а також тетраметилсилан. Аналіз <sup>1</sup>H ядерного магнітного резонансу проводився при

частоті 400 МГц. Накопичені сигнали інтерпретувались програмою SpinWorks 4.

Кількість подвійних зв'язків у речовинах визначались за одним числом по ГОСТ 2070-82. Кількість азоту – за ДСТУ ГОСТ 17444:2009. Стійкість речовини до окислення за ГОСТ 981-75, а також на ГОСТ 5734-76. Антикорозійний ефект речовин за ГОСТ 9.080-77.

Антикорозійні характеристики мастильних матеріалів оцінювались за методом, коли визначається швидкість корозії підшипників кочення, коли швидкість обертання підшипників становить 500хв-1 протягом 3 годин, використовуючи стенд «Дінакоротест». Формула визначення швидкості корозії:

$$i_k = \frac{2K}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E - \Delta I \cdot R_{ом}}$$

### **2.3. Висновки до розділу.**

Було проаналізовано методики дослідження речовин, а також характеристики вихідних речовин.

Будова досліджуваних речовин оцінювалась за допомогою методу Інфра-Червоної спектроскопії у тонкій плівці на Фур'є. Антикорозійні характеристики мастильних матеріалів оцінювались за методом, коли визначається швидкість корозії підшипників кочення, коли швидкість обертання підшипників становить 500хв-1 протягом 3 годин, використовуючи стенд «Дінакоротест». Жирнокислий склад усієї сировини визначався хроматографічним методом за ГОСТ 30418-96.



## РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ПРИСАДОК ДО ММ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛІЙ

### 3.1.1. Епоксидування тригліцеридів жирних кислот соняшникової олії

У літературних джерелах можна побачити, що кожна з методик епоксидування олії відрізняється від іншої за параметрами часу синтезу, а також температурою, крім того відрізняються за співвідношенням реагентів, що застосовуються.

Під час роботи була використана методика, яка дає можливість отримувати максимальний вихід продукту, при цьому витрати на процес будуть мінімальними.

В експерименті були застосовані очищена олія, мурашина кислота, а також перекис водню. Мольні співвідношення становили 1\5\2. Отож масові співвідношення склади 880\230\68, при цьому для синтезу використовувалось 114,7\30\8,9 грамів відповідно.

Синтез проводився за наступною методикою:

У тригорлий реактор, для оснащення якого застосовувались термометр, мішалка та зворотній холодильник, завантажуються олива, після чого додається кислота, а вся реакційна суміш охолоджується до 10 градусів Цельсія. Після того, як необхідної температури було досягнуто, із крапельної воронки додається перекис водню, при цьому необхідно повільно підвищувати температуру. Приблизна частота, з якою додається перекис – одна-дві краплі на хвилину. Додавати перекис необхідно одну годину. Після того, як ці процеси закінчені, реакційна суміш витримується ще три години за температури 45 градусів Цельсію.

Після усіх цих процесів реакційна суміш охолоджується до кімнатної температури, після чого на воронці відділяється HCOOH. Для того, щоб покращити подальше розділення, до реакційної суміші слід додати 45

мілілітрів гексану перед процесом промивки. Зразки реакційної суміші по 150 мілілітрів промиваються 10% водним розчином карбонату натрію до лужного рН, після чого відділяється на воронці.

Після того, як проведений процес нейтралізації, реакційна суміш промивається одним літром води за три заходи, до моменту, коли рН стане рівним 7, та знову відділяється на воронці. Промита та відділена суміш залишається сушитись на 16 годин у присутності  $\text{CaCl}_2$ .

Від осушеної суміші відділяється твердий залишок за допомогою фільтрації або фугування при 7000 оборотах на хвилину, та відганяється гексан.

Зразок віддається на спектр.

Завдяки цьому із зазначеної раніше кількості реагентів вийшло отримати готовий продукт.

Під час проведеного дослідження було виявлено багато важливих деталей проведення синтезу.

Вплив на зміну концентрації пероксиду водню, а також мурашиної кислоти при тому, коли проходить процес отримання епоксиду олії, проводиться за температури 50 градусів Цельсію, протягом 3 годин. У всіх трьох компонентах системи залишалася сталою кількістю молю олії, при цьому змінними були вміст кислоти, або вміст перекису водню в суміші.

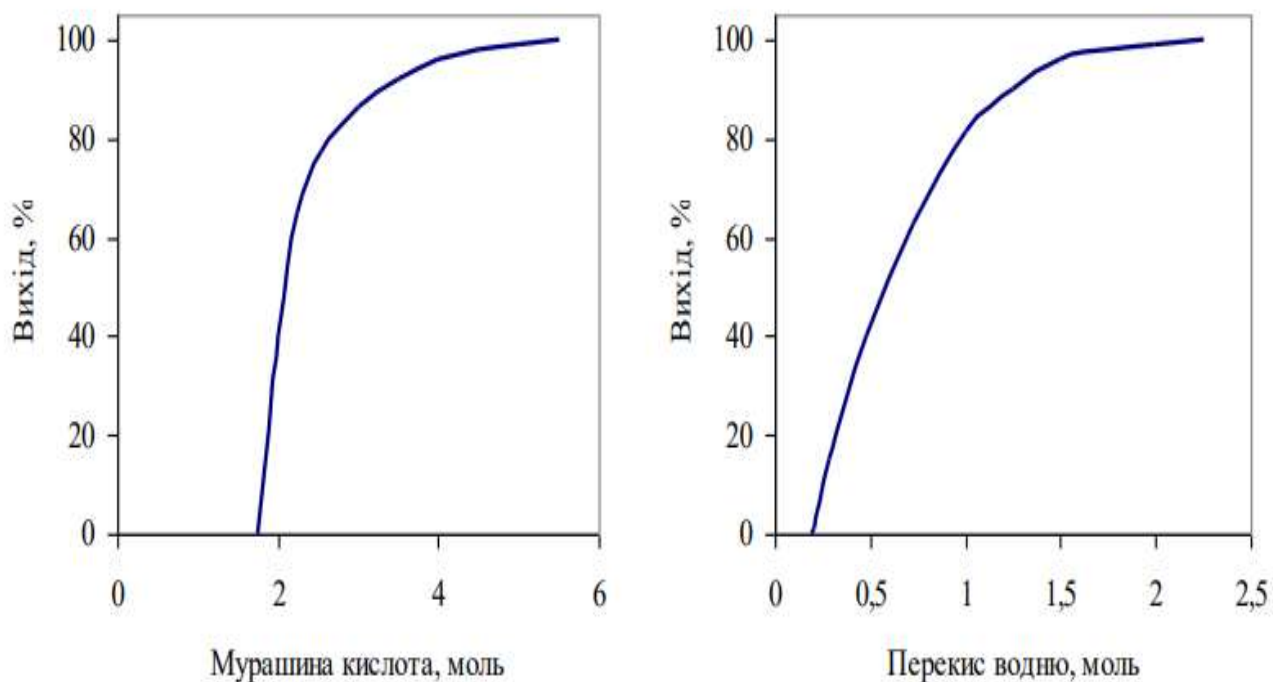


Рис. 3.1. Залежність виходу епоксиду від вмісту реагентів на один моль олії

Є сенс у тому, щоб не змінювати співвідношення реагентів, так як, якщо зменшити чи збільшити кількість пероксиду водню, або мурашиної кислоти, то ми не побачимо суттєвих змін при подовженні синтезу.

Оптимальна температура для проведення реакції була виявлена при веденні синтезів за сталого співвідношення реагентів. Час синтезів становив три години.

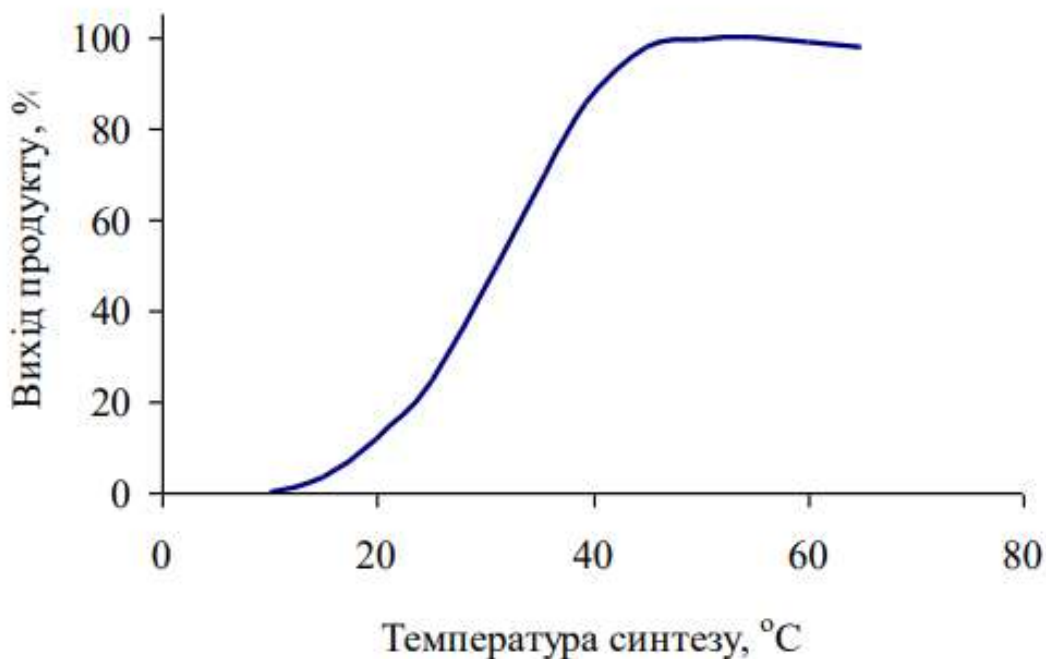


Рис. 3.2. Вихід епоксидованої олії від температурного режиму синтезу

Із результатів можна побачити, що не потрібно підіймати температуру процесу вище 50 градусів Цельсію, так як реакційна суміш починає інтенсивно саморозігріватись, а це у свою чергу унеможливорює термоконтроль. Якщо ж опустити температуру нижче 50 градусів Цельсію, то зменшується вихід продукту.

По цій же причині необхідно додавати пероксид водню за низької температури, а вже після цього підігрівати суміш та проводити основний процес. Якщо температуру опустити нижче 10 градусів Цельсію, то реакція взагалі проходити не буде.

Окрім того, якщо підвищити температуру, то вихід основного продукту зменшиться через те, що буде відбуватись процес його гідролізу, а також ацилування епоксидних кілець.

Щоб виявити оптимальний час проведення процесу, було проведено декілька синтезів, де час процесу був несталим, при цьому співвідношення речовин не змінювались, як і температура, що становила 45 градусів Цельсія.

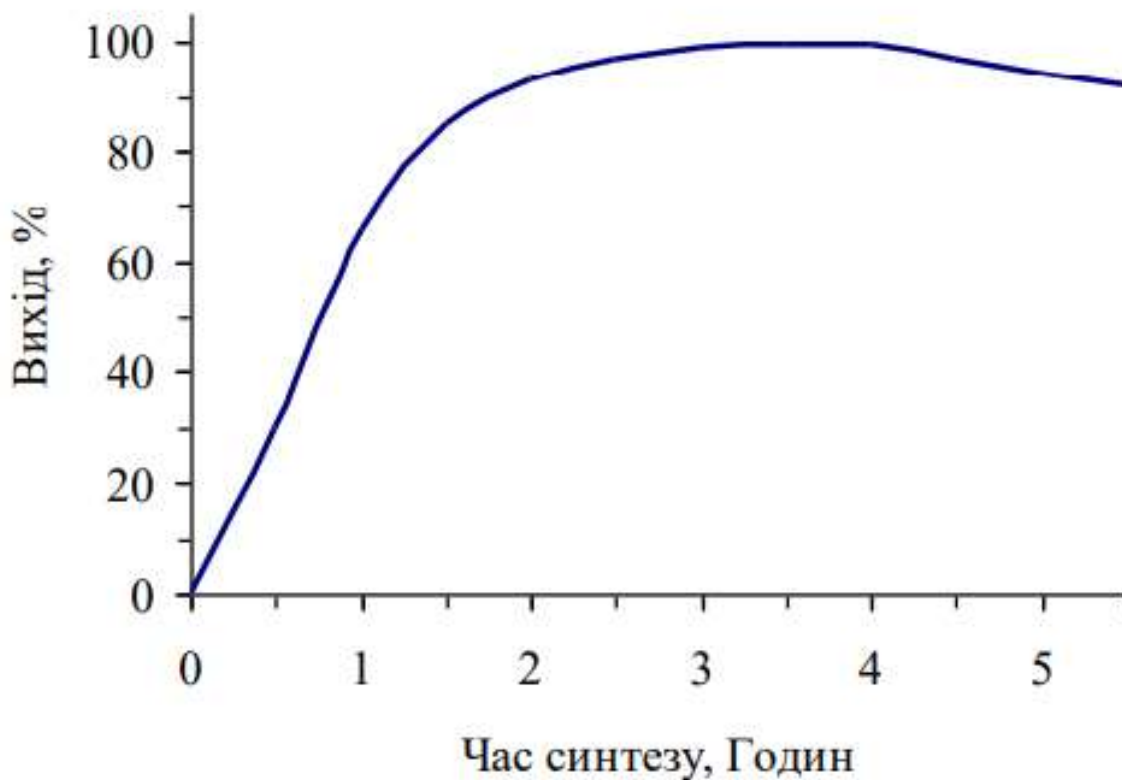


Рис. 3.3. Вихід основного продукту від часу синтезу

Проаналізувавши результати синтезу, прийшли до висновку, що вони співпадають з результатами, які можна отримати з літературних джерел. Оптимальний час синтезу для наданих речовин та параметрів – три, три з половиною години. Синтез можна зробити довшим, але якщо процес відбуватиметься більше чотирьох годин, то розпочнеться процес гідролізу, а також розкриття епоксидних кілець, так як середовище для продукта буде досить агресивним. Це призведе до того, що основний продукт буде втрачено.

Одразу після синтезу необхідно відділити надлишкову кислоту. Цей процес дозволить знизити витрати під час процесу нейтралізації, а також спростити цей процес.

Під час того, як продукт почав виділятися, можна додавати розчинник до суміші у співвідношенні 45 мілілітрів розчинника на 100 грамів вихідного продукту. Застосовувати для розведення можна будь-який розчинник, який не розчиняється у воді, проте змішується з органічними речовинами (наприклад, гексан). Якщо не розводити вихідний продукт, то процес розділення йтиме доволі повільно, так як реакційне середовище матиме досить високу в'язкість. Якщо ж у подальшому фільтрувати речовину, то цей процес майже не йтиме (5мл\годину), так як забиваються фільтри. Потрібно зазначити, що розчинник можливо регенерувати та застосовувати у подальших процесах.

Процеси нейтралізації та промивки водою можна проводити по різному, головне дотримуватись умови того, що рН середовища має змінюватись.

Після того, як процеси промивання та осушування для того, щоб відділити тверду фазу від розчину, були закінчені, було проведено фугування при 7000 обертах на хвилину протягом 15 хвилин. Фугування на нижчих обертах не дає бажаного результату, навіть якщо операцію подовжити до однієї години.

Після закінчення процесу фугування від суміші відганяється розчинник, застосовуючи вакуум водострумного насосу, відділяючи при цьому готовий продукт.



його час зумовлюються тим, які структурні особливості, а також фізико-хімічні властивості притаманні аміну.

У тому разі, якщо процес синтезу проходить без застосування каталізатору, після того, як реакція пройшла, зворотній холодильник замінюється на прямий, при цьому залишок вихідного аміну відганяється.

Якщо ж каталізатор застосовувався при синтезі, а вихідний амін при цьому твердий, то після проведення реакції амідуювання, реакційна суміш заливається  $\text{CCl}_4$  та відмивається від каталізатора, а також від надлишку аміну до того, коли рН становитиме 7. Розчин сушиться над  $\text{CaCl}_2$ , після чого відганяється  $\text{CCl}_4$ . При цьому відношення епоксидованої олії до  $\text{CCl}_4$  до води складало 20 мл до 50 мл до 3x25мл.

Через те, що аміни, які були використані, мають відмінну структуру, хімічні будови та методики синтезу амідамінів різняться між собою. Умови отримання амідамінів залежать не лише від реакційних здатностей вихідних речовин, а ще й від того, які фізико-хімічні властивості вони мали. Окрім цього, для всіх сполук були виявлені оптимальна температура, а також тривалість синтезу.

Речовина 3.1. До 20 грамів епоксидованої олії додається 5.7 грамів моноетаноламіну, після чого суміш витримується при температурі 60 градусів Цельсія протягом 5 годин. Після синтезу за допомогою вакуумного водострумного насоса відганяється амін, а також в атмосфері азоту відганяється гліцерин.



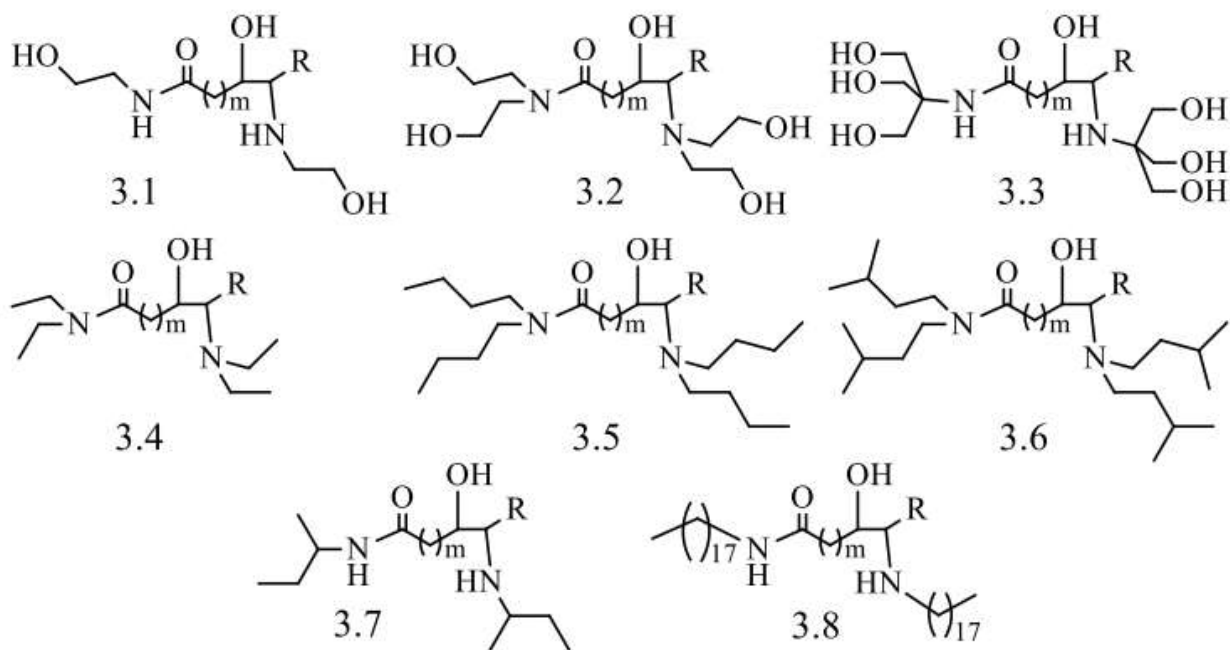


Рис. 3.2. Формули отриманих амідамінів ВЖК олій

Речовина 3.2. отримана так само, як і перша, проте амідуючим агентом виступав діетаноламін, а температура процесу була 100 градусів Цельсію, час процесу – 7 годин.

Речовина 3.3. До ЕО додавався трисамінометан, а також КОН, суміш витримувалась при температурі 130 градусів Цельсію 7 годин.

Речовина 3.4. До ЕО додавали діетиламін, а також КОН, суміш витримувалась при температурі 65 градусів Цельсію 9 годин.

Речовина 3.5. Отримана, як і перша речовина, проте амідуючим агентом виступав дибутиламін, температура процесу – 135 градусів Цельсію, час процесу – 12 годин.

Речовина 3.6. Отримана, як і перша речовина, але амідуючим агентом виступав 3,3-метилдібутиламін, температура процесу – 150 градусів Цельсію, час процесу – 14 годин.

Речовина 3.7. Отримана так само, як речовина 3.4, але амідуючим агентом виступав вторбутиламін, температура процесу – 65 градусів Цельсію, час процесу – 6 годин.

Речовина 3.8. отримана, як речовина 3.3, проте амідуючим агентом виступав октодециламін. Температура процесу – 160 градусів Цельсію, час процесу – 12 годин.

Під час проведення процесів виявилось, що амідкування похідними етилендіаміну утворює з ЕО полімерні сполуки. При цьому процес полімеризації ЕО проходить у той же час, що й інші процеси.

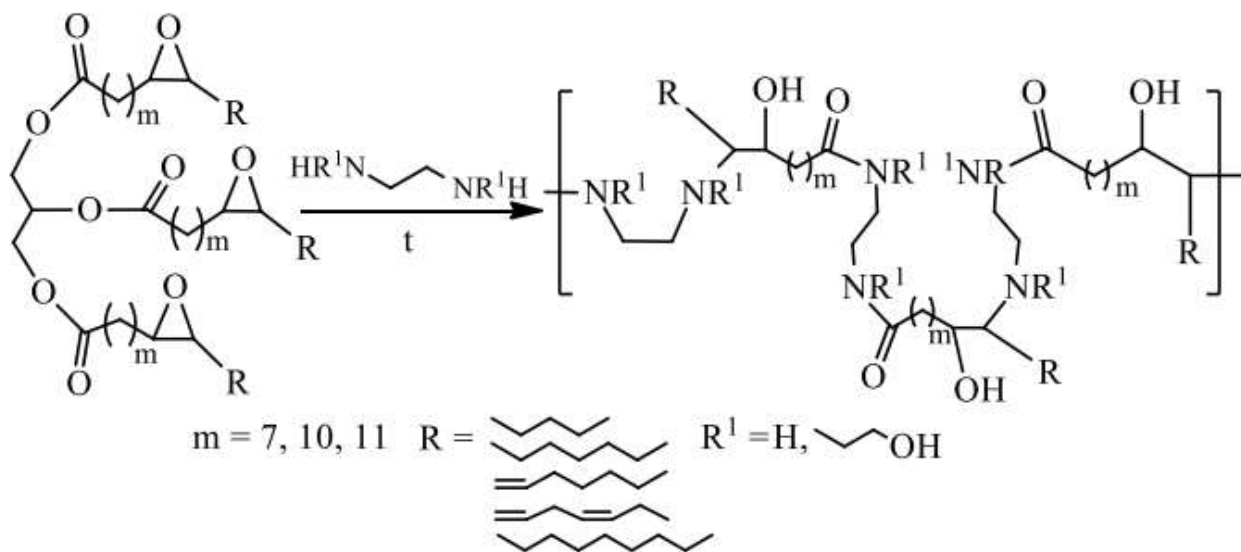


Рис. 3.3. Процес полімеризації ЕО

У результаті цього процесу на виході маємо сполуки, які мають високу в'язкість та густину, при цьому погано розчиняються у воді, а також в органічних розчинниках, так як мають великий розмір молекул.

Через перелік причин, що зазначені вище, введення такого продукту в експлуатацію як мастильний матеріал не можливе, тому доводиться відмовлятися від його використання.

Умови, що зазначені в наступній таблиці – це оптимальні умови для проведення синтезу речовин, так як, якщо знижувати температуру процесу синтезу, то реакція з амінами йти не буде, якщо ж знизити час синтезу, то зменшаться і виходи речовини.

## Умови проведення процесу, виходи продукту

№	Амін що використовувався в синтезі	Ката-ліза-тор	Умови синтезу		Вихід, % мас.
			Темпера-тура, °С	Тривалі-сть, годин	
3.1	Моноетаноламін	-	60	5	100
3.2	Діетаноламін	-	85	5	98,6
3.3	Трис(гідроксиметил)амінометан	КОН	130	7	96,3
	Трис(гідроксиметил)амінометан	-	140	8	98,1
3.4	Діетиламін	КОН	60	9	99,0
3.5	Дібутиламін	-	135	12	99,6
	Дібутиламін	КОН	110	8	100
3.6	3,3'-метил-дібутиламін	-	150	14	98,9
	3,3'-метил-дібутиламін	КОН	140	12	86,2
3.7	втор-Бутиламін	КОН	65	6	95,5
3.8	Октадециламін	-	160	12	98,0
	Октадециламін	КОН	140	8	98,4
* Мольне співвідношення епоксидована олія / амін / каталізатор в усіх синтезах становило 1 / 9,1 / 0,1					

**3.1.3. Будова отриманих амінних похідних олії та її доведення**

На інфра-червоному спектрі смужки  $2920, 2855 \text{ см}^{-1}$  – це валентні коливання  $-\text{CH}_2-$ , та  $-\text{CH}_3-$ , смужки  $1460$  та  $720 \text{ см}^{-1}$  – це деформаційні коливання  $-\text{CH}_2-$ .  $1640 \text{ см}^{-1}$  – валентні коливання  $\text{N-C=O}$  групи,  $1555$  та  $1055 \text{ см}^{-1}$  – деформаційні коливання таких груп. Ці смужки є підтвердженням того, що амід утворюються.

Окрім цього, є підтвердження тому, що проходить реакція з карбонільними фрагментами: зникають смуги 1745 та 1160  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають C=O естерам.

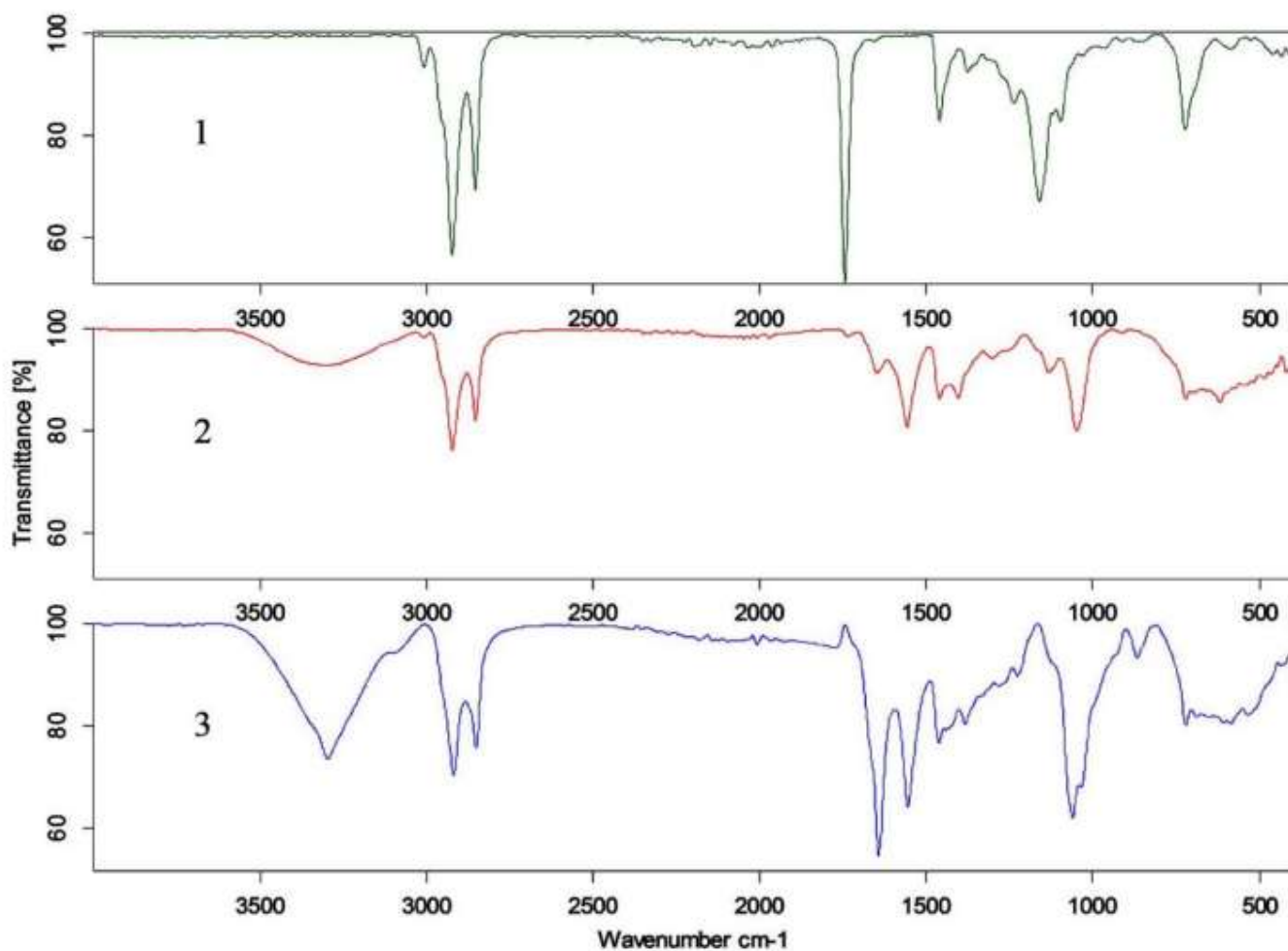


Рис. 3.4. ІЧ спектри ЕО, моноетаноламіну та 1-метилпропіламіну

## Будова отриманих амінів

Сполука	Характеристика			
	ІЧ-спек	Вміст, %		
		Азоту		Епокси- дів
		теор.	факт.	
ЕО	2923, 2855, 1461, 722 (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1744, 1160 (O-C=O).	0,0	0,0	9,8358
3.1	2920, 2856, 1459, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1642, 1555, 1056 (N-C=O); 3293 (-OH).	7,4	7,1	0,0
3.2	2919, 2853, 1460, 719, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1640, 1557, 1053 (N-C=O); 3301 (- OH).	6,1	5,9	0,0
3.3	2922, 2856, 1461, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1643, 1552, 1055 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,7	5,5	0,0
3.4	2921, 2855, 1459, 718, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1638, 1553, 1057 (N-C=O); 3296 (-OH).	6,9	6,9	0,0
3.5	2918, 2855, 1461, 722, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1647, 1559, 1051 (N-C=O); 3299 (-OH).	5,5	5,3	0,0
3.6	2921, 2855, 1467, 721, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1639, 1556, 1052 (N-C=O); 3300 (-OH).	5,0	5,1	0,0
3.7	2919, 2854, 1463, 719, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1641, 1554, 1054 (N-C=O); 3302 (-OH).	6,9	6,7	0,0
3.8	2922, 2856, 1461, 720, (-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ); 1644, 1558, 1057 (N-C=O); 3305 (-OH).	3,7	3,4	0,0

### **3.1.4. Властивості синтезованих речовин та присадок до ММ**

Отримані речовини є твердими речовинами, або ж маслоподібними, мають забарвлення від світло жовтого до коричневого. Окрім цього по різному розчиняються у воді. З усіх речовин, у воді розчиняються лише перша та сьома речовини.

Основним напрямком, у якому була зроблена робота, стало виготовлення ПММ на основі сировини, яку можна відновити. Якби речовини, що надані вище, мали позитивні результати у випробовуваннях їхніх експлуатаційних властивостей, то вони могли б бути такими продуктами. Окрім того нам відомо те, що заміщені аміни застосовуються як антиокислювальні та антикорозійні присадки.

Мастильні матеріали були виготовлені за загальноприйнятими технологіями отримання мастил, які містять у собі літійові мила ЖК. Технологія включає в собі наступні стадії:

- Синтез літійових мил ЖК у базово оливовому середовищі;
- Зневоднення отриманої суміші;
- Термомеханічна обробка суміші з її подальшим охолодженням;
- введення амідамінів;
- гомогенізація готового мастила.

Отримані мастила були досліджені на антикорозійні, а також антиокиснювальні властивості. Корозійна дія проводилась при температурі 100 градусів Цельсію протягом 3 годин, антиокислювальні випробування за температури 120 градусів Цельсію за 10 годин. Ці умови є досить жорсткими для мастил, при цьому 120 градусів Цельсію є найвищою межею для використання літійових мастил.

## Антикорозійні та антиокиснювальні властивості мастил

Мастило із введеним зраз- ком №	Корозійна дія на сталь за ГОСТ 9.080	Корозійна дія на мідь за ГОСТ 9.080	Приріст кислотного числа, мг КОН/г за ГОСТ 5734
Літол-24 (без присадок)	витримує	витримує	4,2
3.1	витримує	витримує	0,10
3.2	витримує	витримує	1,45
3.3	витримує	витримує	2,15
3.4	витримує	витримує	1,52
3.5	витримує	витримує	1,61
3.6	витримує	витримує	2,70
3.7	витримує	витримує	1,34
3.8	витримує	витримує	1,46
* усі зразки вводили в мастило у кількості 2,5 % мас			

Отримані результати дають змогу дійти до деяких важливих висновків, що стосуються захисних властивостей отриманих амідамінів.

Якби були наявні у замісниках функціональні групи (гідроксилів, наприклад) мали вплив, то властивості речовин повинні були б зміщуватись до більшої чи меншої сторони відносно кожного з продуктів, що не мають таких груп. Проте результати цієї закономірності не підтвердили.

Як видно із результатів випробовувань, антиокиснювальні та антикорозійні властивості компонентів покращились після введення в них амідамінів, при цьому їхні об'ємні та механічні властивості залишились незмінними.

Таблиця 3.4

## Експлуатаційні властивості амідамінів у мастиолах

Найменування показника, одиниці виміру	Метод випробування	Значення показників		
		Литол-24 (товарний)	Мастило із зразком	
			3.1	3.7
Межа міцності: - 20 °С, Па - 80 °С, Па	ГОСТ 7143 метод Б	850 380	800 350	805 365
Температура краплепадіння, °С	ГОСТ 6793	198	200	200
Критичне навантаження (Рк), Н	ГОСТ 9490	657	688	696
Пенетрація за 25 °С, мм·10 <sup>-1</sup> (з перемішуванням): 60 подвійних тактів (Р <sub>1</sub> ) 1000 подвійних тактів (Р <sub>2</sub> ) ΔР	ГОСТ 5346 метод В	235 262 27	246 270 24	245 271 26
Приріст кислотного числа (120 °С, 10 ч.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,24	0,18	0,20
Корозійна дія на мідь	ГОСТ 9.080	Витримує	Витримує	Витримує
Захисні властивості в динамічних умовах. Швидкість корозії, мм/рік	Дінакоротест	2,6·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	1,9·10 <sup>-4</sup>

Усе це дає можливість стверджувати, що синтезовані ПАР можна застосовувати у якості функціональної присадки до ММ.



### 3.2.1. Отримання сечовинного мастила на основі олії

Через те, що відсутня можливість провести амідкування ацигліцеридів олії лише за рахунок того, щоб підняти температуру процесу, та через те, що луги дають недостатньо каталітичної дії, увага була зосереджена на застосуванні третбутилату калію.

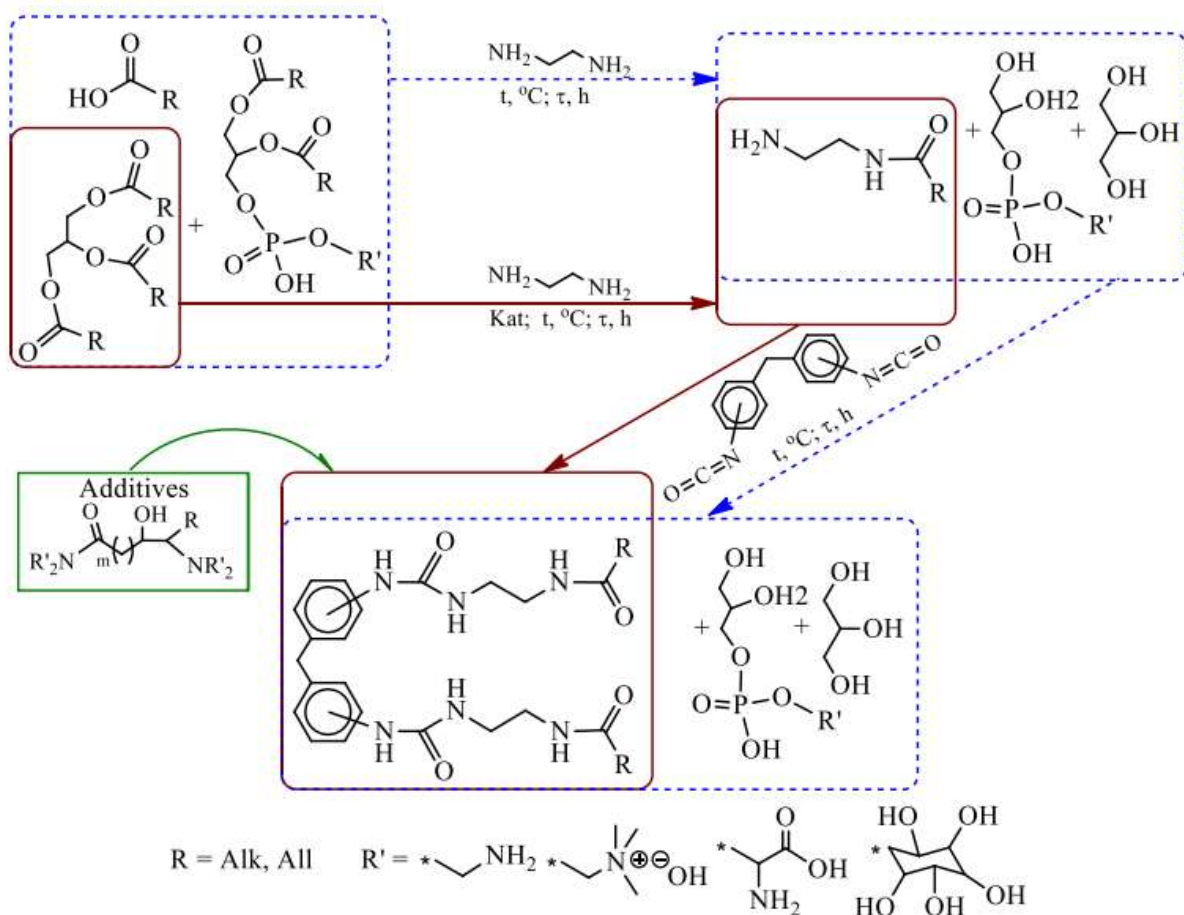


Рис. 3.5. Отримання сечовинного мастила на рослинній основі

Для того, щоб вивчити процес каталітичної дії третбутилату калію, було досліджено вплив температури, кількості каталізатору та тривалості синтезів на процес амідкування олії.

Амідкування проводилось за загальновідомою методикою: у реактор завантажується розрахована кількість олії, а також амін, піднімається температура до наданої, після чого додається каталізатор. Мольні співвідношення олії до аміну склали 1\3,1. З моменту додавання каталізатору

вважалося, що реакція починалась. Після початку реакції уся реакційна суміш перемішувалась за заданої температури деяку кількість часу.

Після того, як процес було завершено, вакуумом відганявся амін від реакційної суміші. Після того, як амін було відігнано, суміш видмивалась від каталізатору та гліцерину. Отримані продукти сушилися під вакуумом. Завдяки інфра-червоним спектрам можна було проконтролювати те, як проходила реакція, проби суміші відбирались та аналізувались [105].

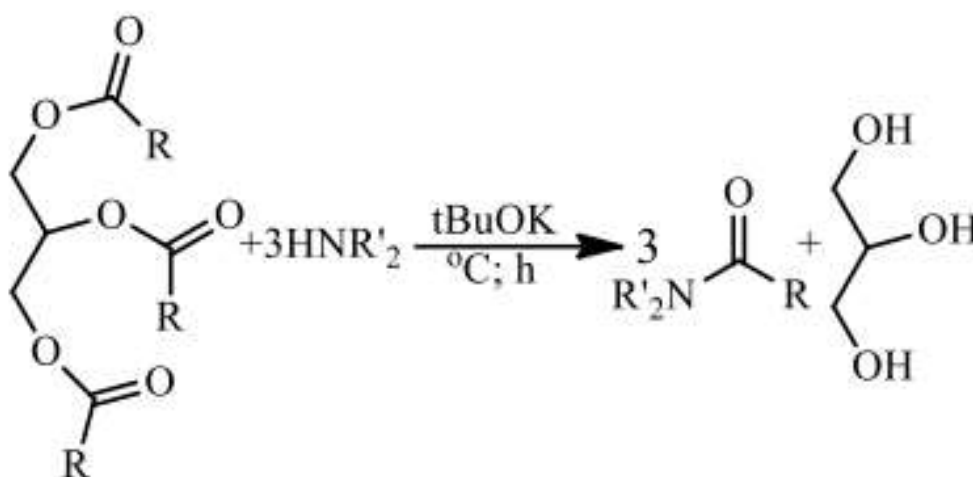


Рис. 3.6. Амідування тригліцеридів олій

Вихід аміду під час реакції визначався за тим, як змінювалась концентрація аміну у пробах, що відбирались по ходу реакції, за допомогою титрування соляною кислотою у втор-пропанолі, за присутності бромфенілового синього індикатора [106].

З літератури можна зазначити, що для задовільного виходу продукту реакція зі зворотнім аміном у присутності луку проводиться при температурі 100-150 градусів Цельсію [60]. Проте, через дію третбутилату калію при такій температурі синтез проходив дуже швидко. Це зводило до мінімуму шанси на те, щоб виявити основні умови для проведення реакції, тому дослідження проводилось за нижчих температур.

Вплив кількості каталізатора на вихід продукту визначався завдяки тому, що проводилось декілька синтезів при температурі 60 градусів Цельсію, що загалом тривали 6 годин, при цьому змінювався вміст каталізатора.

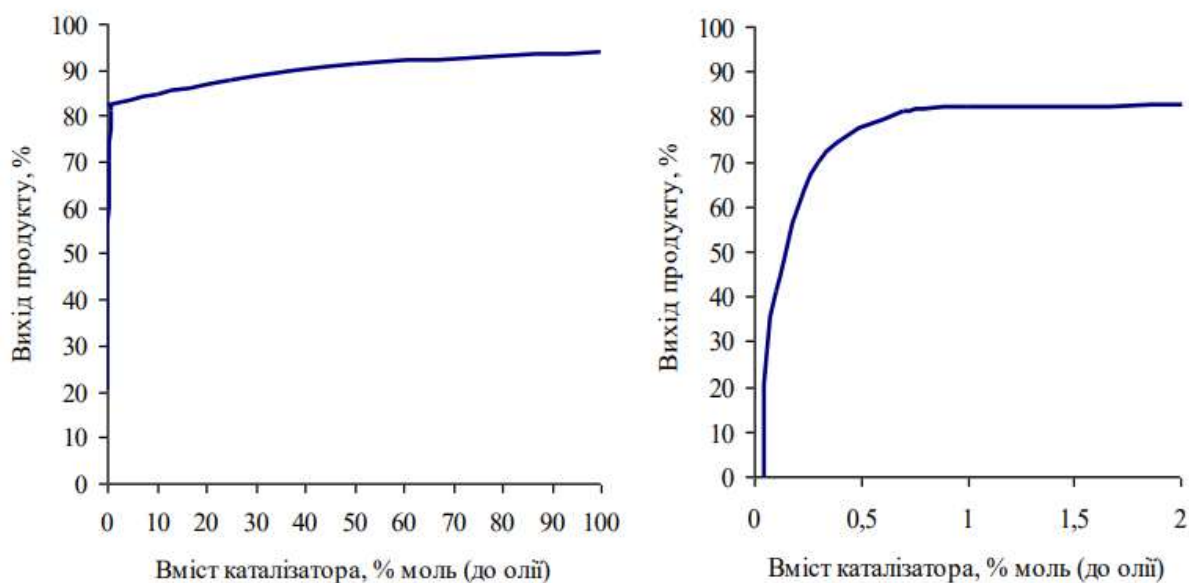


Рис. 3.7. Вихід продукту реакції амідування олії від кількості третбутилату калію при температурі 60 градусів Цельсію

Із результатів помітно, що вихід продукту зростає в інтервалах 0,1 до 1 мольного відсотка каталізатору. Якщо збільшувати кількість каталізатору у подальшому, то результати не будуть такими ж ефективними, тому це не є доцільним. Використовуючи отримані результати, обрана концентрація каталізатора 1% моль. Мольне співвідношення олії до аміну та до каталізатора становить 1 до 3,1 до 0,01.

Наступними дослідженнями стало вивчення того, як температура впливає на реакцію амідування. Так як температурний режим такого процесу залежить від будови аміну, то для дослідження було використано диетаноламін, етилендіамін та дибутиламін. Реакції проходили протягом 6 годин.

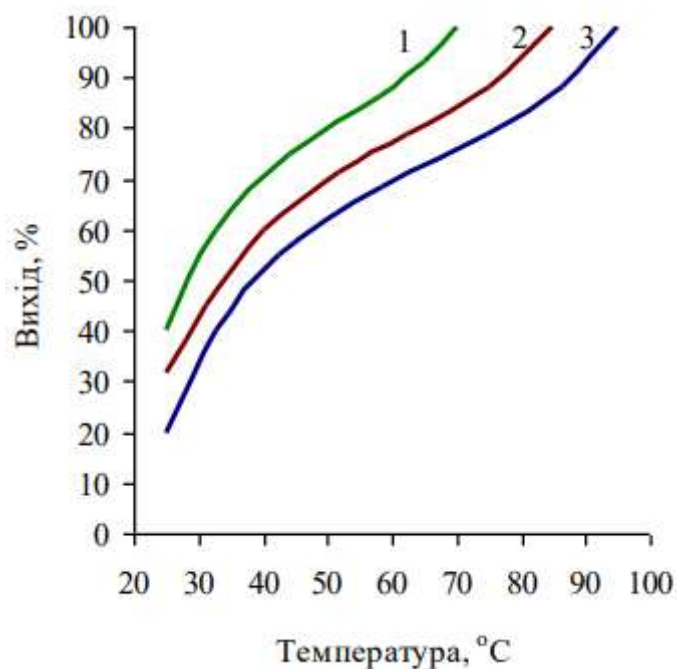


Рис. 3.8. Вплив температури на вихід амідів ріпакової олії. 1 – ДЕА, 2 – ЕДА, 3 – ДБА

Із результатів видно, що застосовуючи третбутилат калію, процес амідкування може проходити за кімнатної температури. Проте вихід продукту за шість годин синтезу становить не вище 40%, а якщо використовувати ДБА, то 20%. Найоптимальніший варіант із використанням третбутилату калію з таким рядом амінів – 60-95 градусів Цельсія. Слід відзначити, що за даними, що надані в літературних джерелах, реакція у присутності луку чи без каталізатору у такому інтервалі температур не проходить, або ж вихід продукту досить низький [58-61].

Отримані дані засвідчують той факт, що *t*BuOK може каталізувати реакції амідкування за кімнатних температур, проте час такого синтезу зростатиме до 10 годин та вище, а це може збільшити витрату сировини.

Якщо ж відносно несильно підвищити температуру, то час проведення синтезу знижується в декілька разів. Це дає можливість обирати температуру

для синтезу самостійно, у залежності від того, яка задача поставлена для амідування.

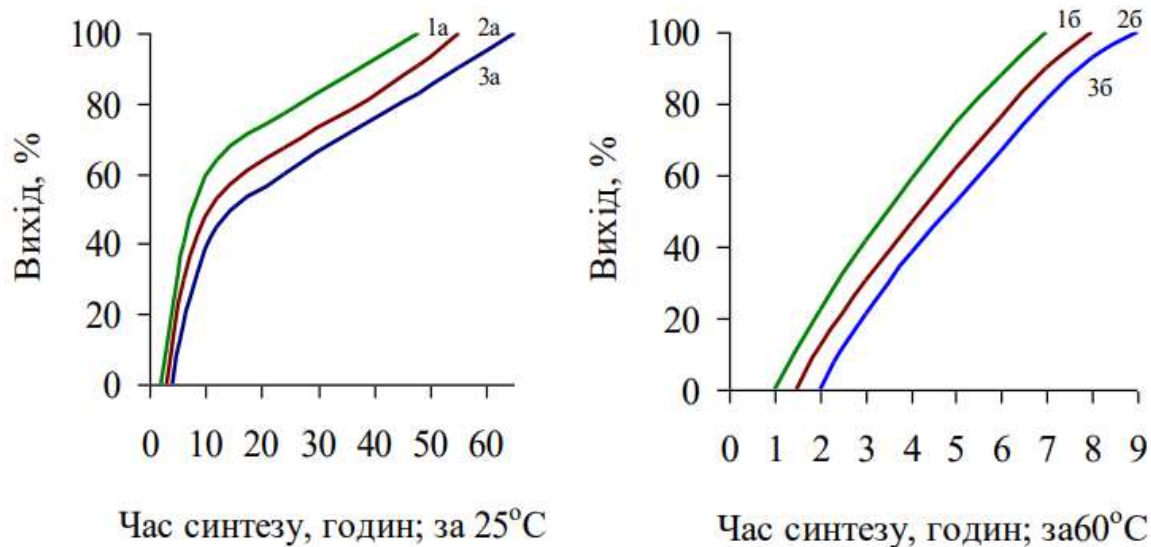


Рис. 3.9. Залежність виходу аміду ріпакової олії від часу реакції з різними амінами у присутності третбутилату калію

При температурі 25 градусів Цельсію: 1a – ДЕА, 2a – ЕДА, 3a – ДБА.

При температурі 60 градусів Цельсію: 1a – ДЕА, 2a – ЕДА, 3a – ДБА.

Окрім цього, застосування фосфатидного концентрату дає більші перспективи з боку підвищення експлуатаційних властивостей готового продукту. Амідовані етилендіаміном мастильні матеріали було застосовано для отримання полісечовинних мастил.

### 3.2.2. Отримання полісечовинних мастил

Сечовинні мастила було отримано у дві стадії.

Синтез амінних напівпродуктів було проведено за методиками амідування олії етилендіаміном [107].

Фізичні властивості моноаміноамідів жирних кислот: мастилоподібна речовина коричневого кольору, добре розчиняється у спиртах, частково розчинна у воді, нерозчинна у гексані та ізооктані.

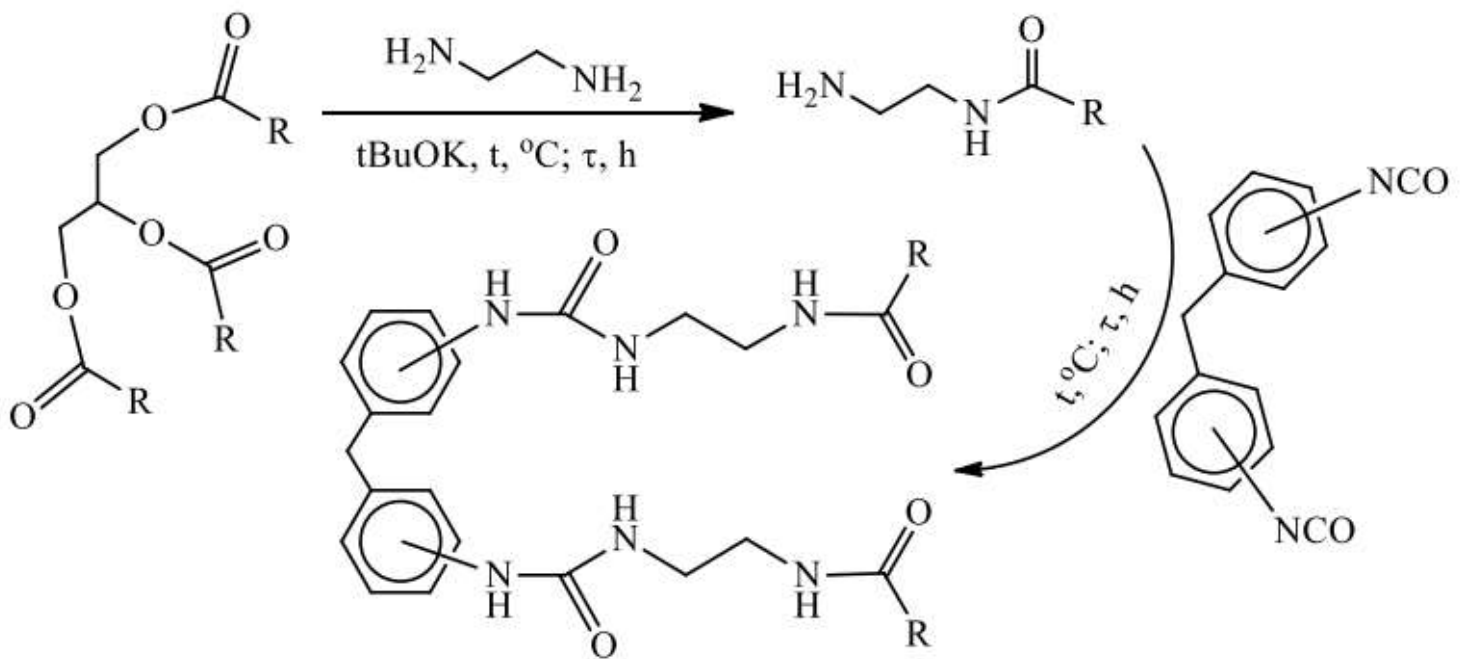


Рис. 3.10. Отримання загусника сечовинних мастил

Сечовинні мастила було отримано за допомогою застосування поліізоціанату. Ця речовина представляє собою в'язку рідину коричневого кольору, має характерний запах.

Для отримання мастила було приготовано декілька окремих розчинів поліізоціанату та моноаміноамідів жирних кислот у співвідношенні 1 до 2,5 моль у нафтовій оливі. Вони були підігріті до 70 градусів Цельсію та змішувались у реакторі, що був обладнаний обігрівом та пристроєм для перемішування. Утворена суспензія нагрівалась до 150 градусів Цельсію та витримувалась 30 хвилин. Після цього отриману речовину охолодили до 20 градусів Цельсію, додавали присадки та проводили гомогенізацію.

Для того, щоб покращити властивості речовини, додавалась присадка Етерол-10S ТУ У 20.5-03563790-015:2016 1,5% маси. Захисна властивість була покращена введенням амідамінів, що описані вище.

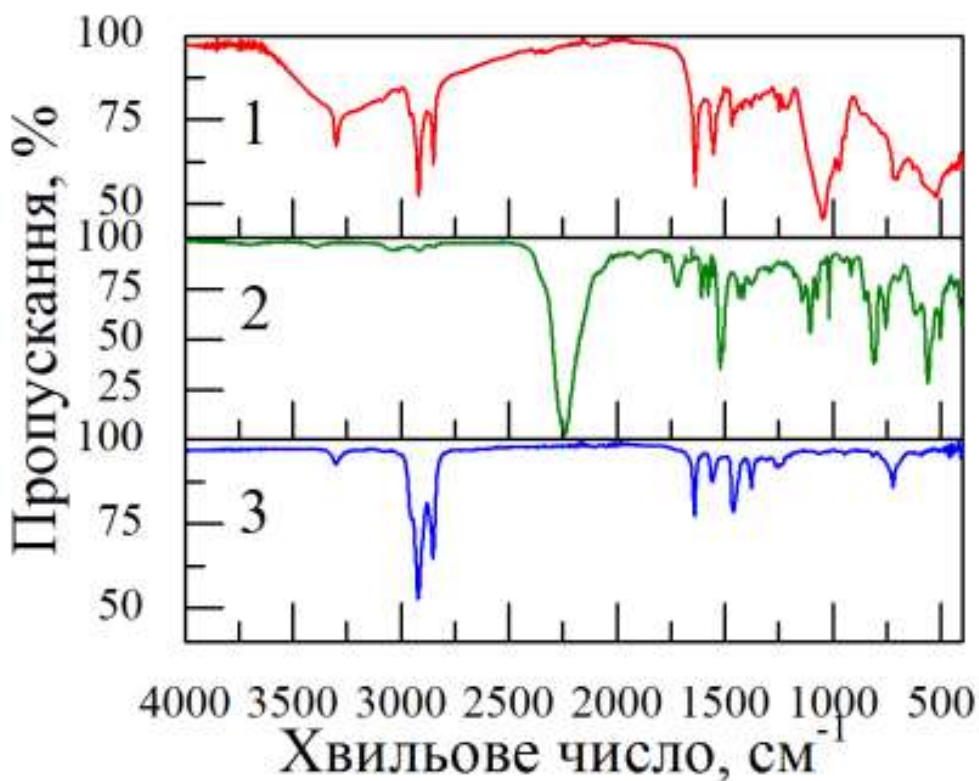


Рис. 3.11. ІЧ-спектри мастила та речовин для його отримання:

1- МАЖК

2- ПЦ

3- Сечовинне мастило

Групам N=C=O поліізіціанату властиві коливання 2280-2230  $\text{cm}^{-1}$ . Для моноаміноамідів жирних кислот властиві коливання NH-групи 3295  $\text{cm}^{-1}$ [105].

### 3.2.3. Використання амідамінів олій для мастильного матеріалу на основі олії

Для того, щоб перевірити захисні властивості амідамінів, вони вводяться до отриманих сечовинних мастил у кількості 1-3% від маси до початку стадії гомогенізації.

Антиокисні властивості було визначено за ГОСТ 5734-76, дослідивши як змінювалось кислотне число після того, як мастило піддавали термічній обробці при 120 градусах Цельсію на мідній пластинці. Час експерименту склав 10 годин. Так як під час окислення мастил відбувається утворення

речовин кислотного типу, то за їхньою кількістю можливо оцінити захисну властивість присадки. Кращими вважають такі зразки, у яких приріст кислотного числа найменший.

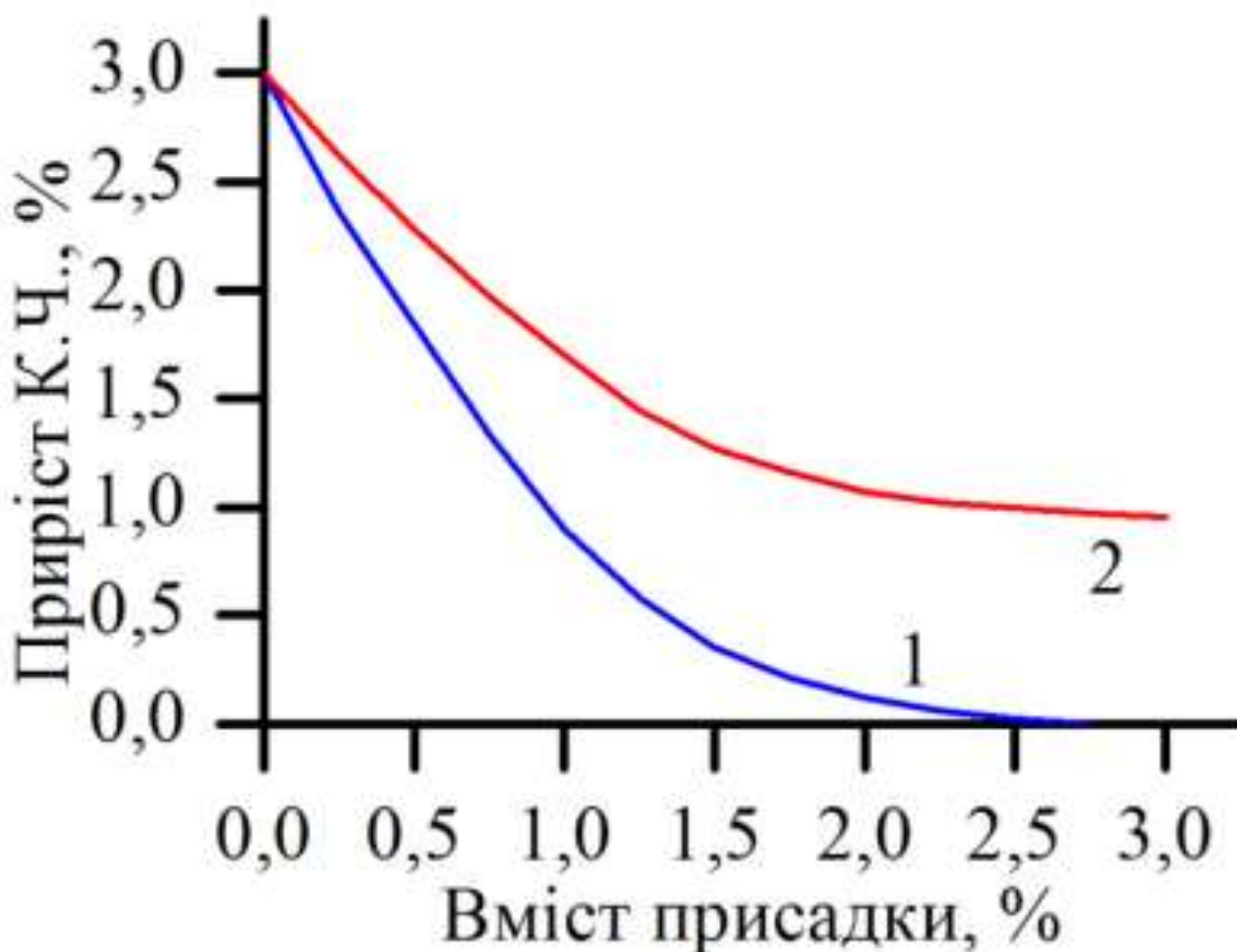


Рис. 3.12. Антиокисна властивість зразків із вмістами 1 – моноетаноламіну, 2 – 1-метилпропіламіну

Як можна помітити на результатах, найбільшу антиокисну властивість присадка має, інтервал концентрації якої 1,25 – 2,0%. Якщо вводити присадку у більшій кількості, то це майже не дає ніяких змін до властивостей мастила.

Антикорозійна властивість мастил досліджувалась за ГОСТ 9.080-77, із застосуванням сталевих та мідних пластин. Через особливу структуру загусника сечовинні мастила самі можуть проявляти антикорозійну дію. Тому усі зразки мали задовільний показник проти корозії.



Для того, щоб можна було визначити верхню температурну межу використання сечовинного мастила було застосовано методику дериватографічного аналізу. Він базується на замірі маси, одночасно з ентальпією досліджуваного матеріалу [108].

На кривій, яку отримали з термограваметричного аналізу, початкова ділянка засвідчує, що мастило високостійке до термічної обробки. Лише після того, як досягнуто температуру 300 градусів Цельсія, можна спостерігати, як крива стає вертикальною. Це свідчить про те, що розпочався інтенсивний хімічний розпад.

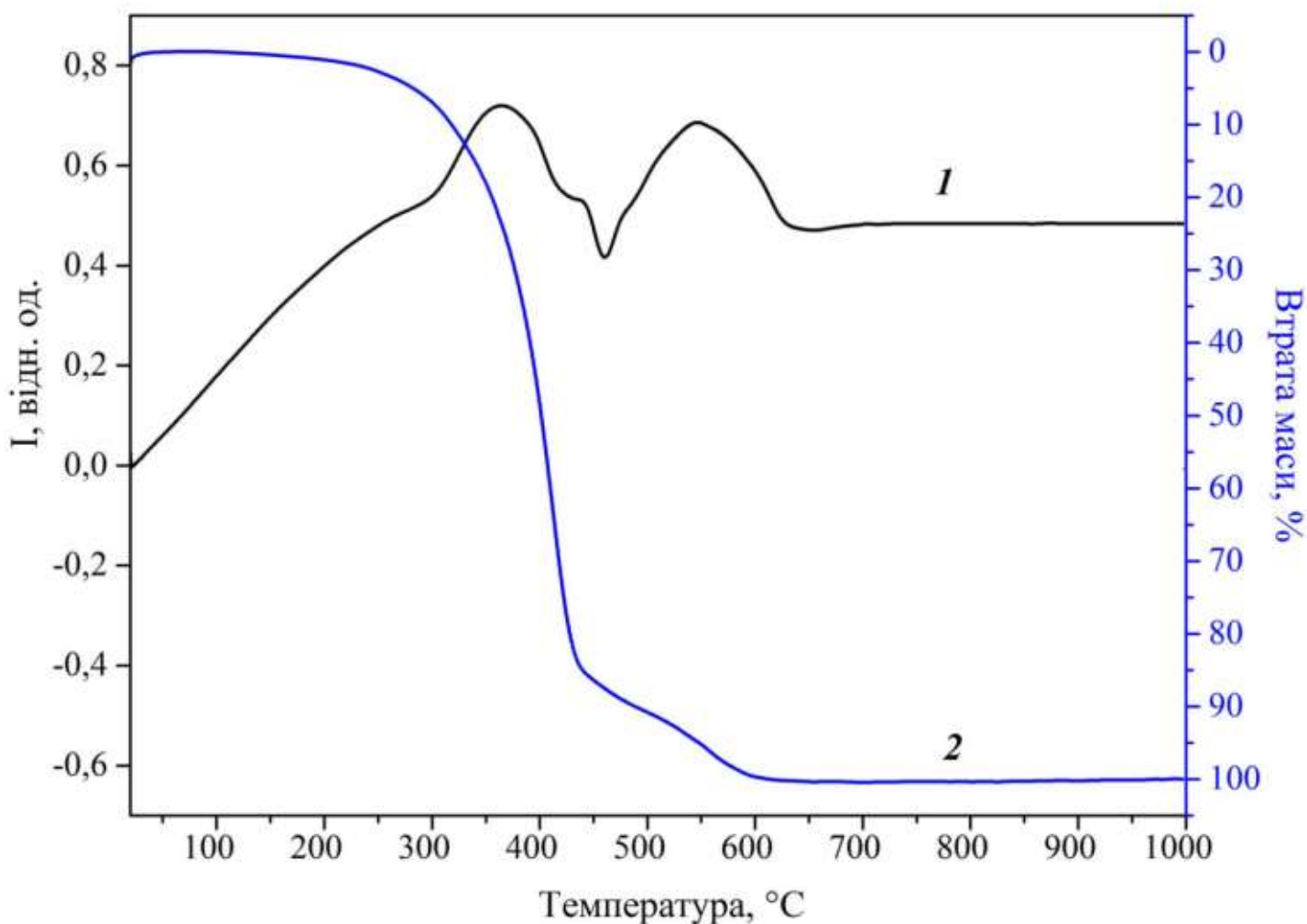


Рис. 3.13. Дериватограма сеч. мастила: 1 – диф. термічн. аналіз, 2- термограваметричний аналіз

### **3.3. Висновки до розділу**

На основі продуктів реакції етилендіаміну з оліями одержано полісечовинне мастило шляхом проведення конденсації з полізоціанатом. В якості захисних присадок в мастилі використано одержані амідаміни олій.

Методом амідування фосфатидного концентрату етилендіаміном та подальшою реакцією з полізоціанатом одержано полісечовинні мастило. Доведено, що досліджуване сечовинне мастило за своїми захисними та протизношувальними властивостями не поступаються промисловим зразкам порівняння і може використовуватися в умовах підвищених температур та навантажень без введення додаткових функціональних присадок.

## **РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

### **4.1. Основні положення.**

Для підприємств хімічного сектору дуже важливим є враховувати вплив речовин на навколишнє середовище. Він може поширюватись на гідросферу, атмосферу та літосферу.

Істотна загроза здоров'ю та безпеці місцевого населення пов'язана з підприємствами з виробництва продуктів переробки олій та частіше ці загрози виникають на етапі експлуатації. До них можна віднести:

- Раптові вибухи та пожежі, що можуть бути великих масштабів та мати серйозні наслідки;
- Випадкові витоки реагентів та сировини під час технологічних процесів;
- Витоки готової продукції при транспортуванні за межами технологічних ліній.

### **4.2. Вплив на атмосферу**

Під час виробництва біо ПММ шляхом переестерифікації рослинної олії з попереднім етапом екстрагування ліпідів використовуються різні види розчинників, що є леткими а небезпечними для людини та навколишнього середовища у разі перевищення їх гранично допустимої концентрації в повітрі робочої зони.

Оцінка величини викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря здійснюється відповідно до ГОСТ17.2.3.02 чинного законодавства в галузі охорони атмосферного повітря.

### **4.3. Вплив на гідросферу**

У будь-якому процесі виробництва наявний етап із застосуванням води в якості реагенту чи речовини яка забезпечує промивання технологічного обладнання. Під час лабораторного дослідження також утворюється деяка кількість стічних вод, що можуть містити в собі залишки реагуючих речовин.

Тому розробка заходів утилізації чи додаткової очистки води та повторне направлення її у якості теплоносія для опалення чи рідини для промивки обладнання забезпечить раціональне використання водних ресурсів та зменшить вплив на навколишнє середовище.

Негативний вплив на гідросферу можливий також при транспортуванні товарної продукції. Згідно ДСТУ 8606-1:2015 при попаданні розливів нафтопродуктів в стічні води необхідно провести їх аналіз на вміст шкідливих домішок. Для екологічної безпеки існує встановлена норма вмісту забруднень у стоках -0,1 мг / л. Охорона поверхневих та стічних вод від забруднення здійснюється відповідно до ДСТУ 8606-1 та СанПіН 4630.

Це відновлюваний продукт, відносно екологічно безпечний, має досить швидкий час біорозкладання, а також він добре асимілюється біосистемою. Є речовини, що отримуються після хімічної трансформації олій. Їх називають олеохімічними продуктами. За своїми експлуатаційними властивості вони схожі до своїх нафтохімічних аналогів та починають на сьогодні замінювати їхню велику частину.

#### **4.4. Олеохімічні продукти та їхній вплив на екологію**

Світова промисловість вже доволі довго націлена на розвиток саме олеохімічного напрямку, при цьому зважаючи на статистику споживання олій. Перш за все розвиток олеохімічного напрямку стосується виготовлення біопалива і біоповерхневоактивних речовин(біоПАР). Чільне місце серед таких займають азотовмісні похідні від вищих жирних кислот. Їх дуже широко використовують завдяки тому, що азотовмісні похідні вищих жирних кислот мають специфічні властивості.

Наприклад, вони здатні підвищувати адгезію, також мають фрикційні властивості у деяких процесах(наприклад прядіння, кручення у ткацтві, тощо), у виробництві пластмас вони виступають пластифікаторами, також емульгаторамистабілізаторами дисперсних систем, можуть виступати інгібіторами корозії, а також присадками до паливно мастильних матеріалів.

#### **4.5. Висновки до розділу**

Виробництво альтернативних ПММ сприяє раціональному використанню відходів навколишнього середовища, зменшенню кількості викидів парникових газів за рахунок використання його в якості фактору росту біомаси. Та попри це, сама переробка біомаси включає застосування хімічних речовин, що завдають вплив навколишньому середовищу.

У розділі розглянуто основні напрямки впливу виробництва біопалива з біомаси водоростей та описано варіанти мінімізації впливу.

Розраховано концентрацію забруднюючих речовин – метанол, етанол, петролейний ефір, що використовуються під час процесу екстракції ліпідів з урахуванням їх сумарного впливу на атмосферу.

## **РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ**

### **5.1. Організація робочого місця**

Організацію робочого місця регулюють за вимогами ДСТУ 8604:2015. Експеримент проводився в лабораторії, площа якої становила 50 м<sup>2</sup>, у перерахунку на людину це становить 5 квадратних метрів, що є відповідним до вимог стандарту.

### **5.2. Організація робочого місця**

Організація робочого місця регулюється вимогам ДСТУ 8604:2015 «Дизайн і ергономіка. Робоче місце для виконання робіт у положенні сидячи. Загальні ергономічні вимоги» [1] та ДБН В.2.2-28:2010 «Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення» [2] тощо.

Виконання експерименту проводили у лабораторії 111, що розташована в 12 навчальному корпусі Національного авіаційного університету. Згідно планування загальна площа робочого місця лабораторії становить 45 м<sup>2</sup>, що в перерахунку на одну людину становить 4,5 - 6 м<sup>2</sup> та відповідає вимогам стандарту.

Робоче місце лаборанта хімічної лабораторії має загальні розміри: ширина 120 см, висота столу 70 см, що дозволяє комфортно працювати стоячи та сидячи. Стільці стаціонарні, без спинок на чотирьох ніжках. Для виконання сидячої роботи є некомфортним з точки зору навантаження спини та швидкого втомлення працюючого. Доцільніше використовувати стільці з регулюванням висоти та невеликою спинкою для зменшення навантаження на опорний апарат.

### **5.3. Мікроклімат виробничих приміщень**

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 [4] роботи, що виконувались під час проведення експерименту можна віднести до категорії Ia, температура повітря 22- 24 °С, відносна вологість 60-40%. Мікроклімат робочої зони під час

виконання роботи мав температуру 20 °С та вологість 40%, що лягає в нормові межі.

#### **5.4. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони**

При роботі з небезпечними речовинами можливе потрапляння їх в дихальні шляхи під час процесу екстракції та на шкіру при проведенні зважувальних робіт.

#### **5.5. Освітлення**

Освітлення лабораторії представлене природним освітленням (вікна у кількості 4 шт.), а також штучним - 12 люмінесцентних ламп. Витяжні шафа оснащена додатковим освітленням, що забезпечує кращі умови для виконання та спостереження роботи.

#### **5.6. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук**

Шум у приміщенні лабораторії де проводилось виконання дослідної роботи може бути зумовлений роботою витяжної системи та роботою експериментальних установок. Даний вид шуму можна віднести до переривчастих у яких рівень шуму змінюється ступінчасто на і більше при вимірюваннях на часовій характеристиці «повільно» шумоміра по шкалі «А», при цьому довжина інтервалів, під час яких рівень залишається сталим, становить 1 с і більше.

#### **5.7. Виробничі випромінювання**

Робота проводилась без використання приладів, що можуть задавати рентгенівське випромінювання. Серед наявних приладів у навчальній лабораторії Національного авіаційного університету даних приладів виявлено не було.

## 5.8. Небезпека ураження електричним струмом

Електротравми можуть виникати у працівників на робочому місці при недотриманні ним правил поведінки з електроприладами. Електрична мережа живлення у лабораторії має напругу 220 В та представлена у вигляді розеток, що забезпечують безпечне користування електричною енергією. Кожна лабораторія містить електролічильник із запобіжниками, що запобігає виникненню перенавантаження мережі та створення короткого замикання.

## 5.9. Розрахунок ступеня шкідливої дії кількох шкідливих речовин в повітрі робочої зони

Відповідно до міждержавного стандарту ГОСТ 12.1.007-76 ССБП. «Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки» шкідливі речовини за ступенем дії на організм поділяються на 4 класи небезпеки. Під час проведення досліджень використовували речовини, що належать до третього та четвертого класу небезпеки. За наявності в повітрі робочої зони декількох шкідливих речовин односпрямованої дії, ступінь їх шкідливої дії визначається таким чином:

$$q = \frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ГДК_n}, \quad 0$$

де  $C_1, C_2, \dots, C_n$  - концентрації викидів з джерела кожної речовини, мг/м<sup>3</sup>; ГДК<sub>1</sub>, ГДК<sub>2</sub>, ..., ГДК<sub>n</sub> - максимальні разові граничнодопустимі концентрації відповідних джерел.

Розрахуємо концентрацію забруднюючих речовин у повітрі робочої зони з використанням невеликих об'ємів:

$$\begin{aligned} q &= \frac{C_{\text{метанол}}}{ГДК_{\text{метанол}}} + \frac{C_{\text{етанол}}}{ГДК_{\text{етанол}}} + \frac{C_{\text{петролейний ефір}}}{ГДК_{\text{петролейний ефір}}} = \\ &= \frac{0,00125}{5} + \frac{0,00043}{100} + \dots + \frac{0,0027}{60} = 0,0002993 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \end{aligned}$$



Отримане значення значно  $\leq 1$ , а отже можна сказати, що дана суміш речовин не шкідлива.

#### **5.10. Висновки до розділу**

Умови праці в хімічній лабораторії відповідають нормам встановленим за нормативними документами. Було проведено аналіз виробничих факторів впливу - аналіз умов праці, вплив шкідливих речовин, освітлення, вплив шуму та вібрацій, а також електробезпека.

Запропоновано заходи зменшення забруднення повітря виробничого приміщення, а також шуму під час роботи з урахуванням впливу небезпечних речовин, що використанні у роботі.

## ВИСНОВКИ

У дипломній роботі проаналізовано вирішення завдання отримання нових ММ різних призначень на основі біологічної сировини.

1. Проаналізовано метод одержання амідамінів ВЖК олій, поєднавши реакцію амінолізу з реакцією амідування в один процес. Показано процес, при якому застосування амінів із збільшенням довжини замісника температуру та час синтезу необхідно підвищувати на 5-15 градусів Цельсією та 30хв – 1.5год відповідно.

2. З отриманих результатів досліджень встановлено, що отримані присадки у складі ММ покращують антикорозійні та антиокислювальні властивості у 2 рази та не поступаються своїм промисловим аналогам.

3. Завдяки продуктам реакції етилендіаміну з оліями отримано сечовинне мастило як наслідок процесу проведення конденсації з проліізоціанатом. У ролі захисних присадок до мастила виступили отримані амідаміни олій. Отримане мастило пройшло випробування експлуатаційних властивостей, у результаті чого було зроблено висновок, що ці мастила не поступаються своїм промисловим аналогам та можуть замінити існуючі мастила.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ковальов В.М. Альтернативний источник сырьѣ для ПАВ/ В.М.Ковальов, С.Шкваренина, М.Кралик и др.// Хімічна промисловість України.- 2007, №3 (80).- С.10-13.
2. Річний звіт НАК «Нафтогаз України» за 2017 рік, [WWW документ], URL – [www.naftogaz.com/files/Zvity/NAK\\_AnRep2017-UA.pdf](http://www.naftogaz.com/files/Zvity/NAK_AnRep2017-UA.pdf) (16 травня 2018).
3. Стрій Л.О. Маркетинговий аналіз ринку мастильних матеріалів України / Стрій Л.О., Гаврилюк А.Г.// Матеріали І Міжнародної науковопрактичної інтернет-конференції «Формування потенціалу економічного розвитку промислових підприємств» (Одеський національний політехнічний університет). – Одеса, ОНПУ, 2015 – С. 66-68
4. Кириченко В.В. Якісні мастильні біоматеріали з технічних олій. Стан і перспективи переробки/ В.В.Кириченко, О.М.Полумбрик, В.І.Кириченко // Хімічна промисловість України.– 2008, №3(86). – С. 9–18.
5. Pop G.S. Disperse systems based on vegetal phosphatides/ G.S. Pop, Ju.S. Vodachivskiy, V.I. Bilenka// Катализ и нефтехимия.– 2013, №22.– С.19- 26.
6. Бодачівська Л.Ю. Трансформація олій і фосфатидів та перспективні напрямки використання синтезованих продуктів / Л.Ю. Бодачівська, Г.С. Поп, О.Є. Донець // Матеріали наукової конференції „Біологічні ресурси і новітні біотехнології виробництва біопалив”. – Київ. – 2014. – С.59-63.
7. Пат. на винахід №102182 України, МПК (2013.01) С10М113/00; С10М125/30; С10М133/00. Мастило для вузлів тертя промислового обладнання /Г.С.Поп, Л.В. Железний, Л.Ю.Бодачівська, М.В.Курбатова // ІБОНХ НАН України. Заявка а 2012 004179 від 04.04.2012. Опубл. 10.10.2012, Бюл. №19.
8. Патент на корисну модель № 116423 України «Спосіб синтезу бутилових естерів жирних кислот»/ Зубенко С.О., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Яковенко А.В., Коновалов С.В.// ІБОНХ НАН України. Заявка від 25.05.2017.

9. Зубенко С. Вплив подовження вуглецевого ланцюга спиртової групи естерів на властивості біодизельного палива/ С. Зубенко, М. Охріменко, С. Коновалов, Л. Патриляк, А. Яковенко // Проблеми хімотології. Зб. Наукових праць. – К.: Центр учбової літератури.– 2017. – С. 45-47.

10. Preparation of potassium butylate with potassium hydroxide and nbutyl alcohol for using in triglyceride transesterification process, Zubenko S.O., Konovalov S.V., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Катализ и нефтехимия, № 26

11. Пат. на винахід №92699 України МПК (2009), C23F11/00. Інгібітор корозії//Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю., Кравець С.В./ ІБОНХ НАН України // Опубл. 25.11.2010. Бюл.№22.

12. Пат. на винахід №91469, Поп Г.С., Процишин В.Т., Бодачівська Л.Ю./ ІБОНХ НАН України // Консерваційна олива.- Опубл.26.07.2010. Бюл.№14.

13. Пат. РФ №2320403, МПК7 B01F 17/14 (22, 34), C09K 8/035. Эмульгатор-стабилизатор инвертных эмульсий и способ получения его активной основы/ В.П.Кухарь, Г.С. Поп, В.М. Кучеровский// Заявл. 29.12.2006. Опубл. 27.03.2008. Бюл.№9.

14. Pop G. Les émulsions inverses écologiques de sûreté à la base végétative/ 5e Congres mondial de l`emulsion // Abstracts.-Lyon - France.– 4-A 216.– P.286.

15. Поп Г.С. Колоїдно-хімічні важелі керування властивостями полегшених інвертних дисперсій/ Г.С.Поп, В.І.Біленька.– Катализ и нефтехимия.– 2007, № 15.– С.112–116.

16. Food and Agricultural Policy Research Institute, FAPRI-MU Report #02 – 2018 – 26 p.

17. The United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service Office of Global Analysis. March 2019. – 39 p.

18. OECD/Food and Agriculture Organization of the United Nations (2018), Agricultural Outlook 2018-2027. 50 p.

19. Статистичний щорічник України за 2019 рік – К.: Держкомстат України, 2020. – 305 с.

20. Основні економічні показники розвитку сільськогосподарських підприємств за 2019 р. – К.: Держкомстат України, 2020. – 127 с.
21. Foreign Agricultural Service, USDA. Global Agricultural Information Network. Ukraine Oilseeds and Products Annual, 2016. – 54 p.
22. Чехова І.В. Функціонування ринку соняшнику в Україні. – Вісник аграрної науки. – 2015, №1. – 71-75.
23. Перетворення сільського господарства України на рушійну силу економічного зростання. Стратегія розвитку сектору зернових та олійних культур. На замовлення Американської торгівельної палати в Україні та Європейської бізнес-асоціації. – BE Berlin Economics GmbH. All rights reserved. – 2012. – P. 45.
24. Brümmer B. The impact of market and policy instability on price transmission between wheat and flour in Ukraine. European Review of Agricultural Economics/ B.Brümmer, S.von Cramon-Taubadel, S. Zorya//.– 2009, V.36.– P. 203-230.
25. Евдокимов А. Ю. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, Л. Н. Багдасаров. – М. : ЦНИИТЭИМС, 1995. – 35 с.
26. Сіренко Г. О. Дослідження рослинних олив у якості мастильних матеріалів / Г. О. Сіренко, О. Л. Сав'як // Полімерний журнал НАН України. – 2006. – № 28(1). – С. 69-78.
27. Тютюнников Б. Н., Бухштаб З. И., Гладкий Ф. Ф. и др., Химия жиров. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос, 1992. – 448 с.
28. Erhan S.Z. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants / S.Z. Erhan, J.M. Perez. – Eds.AOCS Press, IL. – 2002. – 385 p.
29. Stepina Vaclav. Lubricants and special fluids / V.Stepina, V. Vesely. – Amsterdam; London; New York; Tokio, 1992. – 700 p.
30. Фукс И. Г. Экологические аспекты использования топлив и смазочных материалов растительного и животного происхождения/ И.Г. Фукс,

А.Ю. Евдокимов, А. А. Джамалов // Химия и технология топлив и масел. – М. : Химия, 1992. – № 6. – С. 36-38.

31. Поп Г.С. Інвестиційно, екологічно й економічно привабливі технології використання побічних продуктів від очистки рослинних олій/ Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.Л. Вечерік//Зб. праць міжнар. конф. "Сотрудничество для решения проблемы отходов".– Харків.– 2004.– С.147–150.

32. Арутюнян Н.С. Фосфолипиды растительных масел /Н.С.Арутюнян, Е.П.Корнена// Москва: Агропромиздат.– 1986.

33. Терещук Л.В. Фосфолипиды в производстве новых видов эмульсионных продуктов // Проблемы и перспективы здорового питания: Сб. науч. трудов. – Кемерово: Кемеровский технол. институт пищевой пром-ти.- 2000.– С. 52–53.

34. Демидов І.М. Дослідження механізму антиоксидантного впливу соняшникового фосфатидного концентрату на окиснення соняшникової олії /І.М. Демидов, А.О. Крамаренко. – Харчова промисловість.– Київ: НУХТ, 2010, №9.– С.7–11.

35. Демидов И. Н. Фосфолипиды, как ингибиторы окисления масел/ И.Н. Демидов, А.А. Крамаренко. – Вестник Национального технического университета «ХПИ».– Харьков: НТУ «ХПИ».– 2008, № 3.– С.66–71.

36. Б.Ф. Петров, А.А. Ермолаев Инновационные технологии переработки жировых отходов и низкосортных рыбных жиров // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7 – С. 148-150. 37. Gupta V.K., Tuohy M.G., Kubicek C.P. et al., Bioenergy research: advances and applications, Waltham, Elsevier; 2014.

38. Kjellin M., Johansson I., Surfactants from renewable resources, West Sussex, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 336. 39. Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Донець О.Є., Матеріали V Всеукр. з'їзду екологів з міжнар. участю, Вінниця, 2015, 192.

40. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А. Смазочные материалы в техносфере и биосфере.– Киев: Атика-Н.– 2012.– 290 с.
41. Паронян В. Технология жиров и жирозаменителей, М., ДеЛи принт, 2006 с. 760.
42. Kansedo J., Lee K. T., Bhatia S., Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. Biomass and bioenergy, 2009, 33(2), 271—276.
43. Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup> Catsbysis communication, 2007, 8(12), 2159—2165.
44. Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Сафронов О.И., Катализ и нефтехимия, 2016, (25), 62-68.
45. Patil T. A., Amidation of lanolin and Amidation of Vegetable Oils for Rust Preventive Coatings Application, International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. 2016, 6(1), 504-512
46. Поп Г.С., Бодачевский Ю.С., Сафронов О.И., / Синтез і властивості алканоламідів вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії // Катализ и нефтехимия, 2016, (25), 62-68
47. Emad A. Jaffar Al-Mulla, Wan Md. Zin Wan Yunus, Nor Azowa Bt Ibrahim, Mohd Zaki A. Rahman, Enzymatic Synthesis of Palm Olein-based Fatty Thiohydroxamic Acids, J. Oleo Sci., 2010, 59(5), 157-160.
48. Мельник А.П., Чумак О.П., Малик С.Г., Хусанов А.Е., Исследование взаимодействия гидроксиэтилэтилендиамина с подсолнечным маслом Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2015, 6(76), 44-49.
49. Поп Г.С. Побочные продукты очистки растительных масел – эффективное сырье для получения ПАВ многофункционального назначения/ Г.С.Поп// Сб. работ 1X Межд-го симпозиума «Дни ПАВ и косметики-2010».– Киев: ООО «НТЦ «ВНИИХИМПРОЕКТ».–2010.– С.1- 8.

50. Осенко М. Олії та жири: склад, методи одержання, якість / М. Осенко, А. Українець, Усаток С. та ін. // Харчова і переробна промисловість. — 2004, № 5.— С.17-18.

51. Пономарьов П. Х. Потенційна небезпечність швидкої їжі // Вісник Львівської комерційної академії. Наукова періодика України.— 2009.— Вип. 10.

52. Мельник А.П. Получение моно-, диацилглицеринов и этаноламидов амидированием масел. Получение. Применение. / Мельник А.П. Матвеева Т.В., Папченко В.Ю.// Монографія. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing.— 2013. – 273 с.

53. Мельник А.П. Дослідження одержання кисень-, азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. та ін.// Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”.— 2012, № 18. – С. 85–88.

54. Мельник А.П. Investigations of several surface-active properties of alkylimidazoline salts / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. и др.// Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2013, № 5/6 (65) – С. 36 – 39.

55. Мельник А.П. Отримання поверхнево-активних моно- та діацилглицеринів амідуванням лляної олії / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. и др. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2013, № 2/6 (62) – С. 21 – 24.

56. Папченко В.Ю. Дослідження одержання поверхнево-активних циклічних азотовмісних органічних речовин / Мельник А.П., Матвеева Т.В., Папченко В.Ю. та ін. // Вісник національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2015. – № 7 (1116). – С. 51–57.

57. Папченко В.Ю. Исследование кинетики получения глицерина / Папченко В.Ю. // Международная научно-практическая конференция «Наука



и цивилизация». — Шеффилд: «Наука и образование», 2015.— Том 14. — С. 64 – 66.

58. Папченко В.Ю. Научные основы технологии диэтаноламидов жирных кислот/ Папченко В.Ю.//Материалы X Международной научнопрактической конф. «Перспективные научные исследования – 2014». – София: Бялград-БГ ООД.– 2014. – Т. 42. – С.27 – 29.

59. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev.– 2007 – № 107.– P. 2411-2502.

60. Adewuyi A. Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil gliricidia sepium/ A. Adewuyi et al.– J.Surfact Deterg.– 2012.– Vol.15.– P.89-96.

61. Корнеева И.Э. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла/ И.Э. Корнеева, Л.В.Зорина, Х.С.Шихалиев.– Воронежский ГУ, Сер.: Химия, биология, фармацевтика.– 2013, №2.– С.39-40.

62. Emad A. Difatty Acyl Urea from Corn Oil: Synthesis and Characterization/ Fatty Acyl Urea from Corn Oil: Synthesis and Characterization// Emad A. Jaffar Al-Mulla, Wan Md. Zin Wan Yunus, Nor Azowa Bt Ibrahim and Mohd Zaki A. Rahman// J. Oleo Sci.– 2010.– V.59, (5).– P. 157-160.

63. Бодачівська Л.Ю. Трансамідування фосфатидного концентрату високомолекулярними первинними амінами.- Катализ и нефтехимия.– 2009, №17. – С.84-90.

64. Поп Г.С. Трансамідування олій і фосфатидів – перспективний шлях синтезу екобезпечних речовин комплексної дії.- Тези доповідей XXII Укр. конф. з орг. хімії. – Ужгород.–2010 (20-25 вересня). – С.54.

65. Fainerman V.B. Surfactants: Chemistry, Interfacial properties, applications/ V.B. Fainerman, D.Mobius, R.Miller (Eds.).– Elsevier.–2001.– 661 p.

66. Rudnick L. Lubricant additives chemistry and application. second edition. – New York: CRC Press, 2010. – 777 p.

67. Поп Г.С. Оливорозчинні емульгатори-стабілізатори на базі вищих жирних кислот олій для нафтогазової галузі / Г.С. Поп, Ю.С. Бодачівський, О.Є. Донець // Нафтогазова галузь України. – 2014. – № 5. – С. 32-38.

68. О'Брайен Р. 4. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды. — СПб.: Профессия, 2007. — 752 с

69. Сверн Д., в сб.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 7, М., 1956, с. 476-544.

70. Малиновский М.С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961 с.62-79.

71. Biermann U, Friedt W, Lang S, Luhs W, Machmuller G, Metzger J O, Klaas M R, Schafer H J and Schneider M P, New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew Chem Int.*, 2000, (39), P. 2206-2224.

72. Dinda S, Patwardhan A.V., Goud V.V. and Pradhan N.C., Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Biores Technol.*, 2008, (99), P. 3737-3744.

73. Derawi D., Salimon J., Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid., *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(4), P. 1440-1448 76. Salimon J., Salih N., Yousif E. Synthesis, Characterization and Physicochemical Propeties of Oleic Acid Ether Derivatives as Biolubricants Basestocks *J. Oleo Sci.*, 2011, 60(12), P. 613-618

74. Tayde Saurabh., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of vegetable oils: a review., *International Journal of Advanced Engineering Technology.*, IJAET/Vol.II/ Issue IV/October-December, 2011// P. 491-501

75. Sun S., Li P., Bi. Y., Xiao F. Enzymatic Epoxidation of Soybean Oil Using Ionic Liquid as Reaction Media. *J. Oleo Sci.*, 2014, 63(4), P. 383-390.

76. Weimin L., Xiabo W., Bio-lubricants derived from waste cooking oil with improved oxidation stability and low temperature properties *J. Oleo Sci.*, 2015, 64 (4), P. 367-374

77. Rudnick L., *Lubricant Additives Chemistry and Application*. Second Edition, New York, CRC Press, 2010, 777. 81. Brajendra K. Sharma<sup>a,b</sup>, Atanu Adhvaryu<sup>a,b</sup>, Zengshe Li<sup>a</sup>, Sevim Z. Erhana, / *Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications*// *JAOCS*, Vol. 83, no. 2 (2006).

78. Arukali Sammaiah, Korlipara Venkata Padmaja and Rachapudi Badari Narayna Prasad / *Synthesis of Epoxy Jatropha Oil and its Evaluation for Lubricant Properties* // *J.Oleo Sci.* 63, (6) 637-643 (2014)

79. Giraud F., Lode C., Padniez F., Crepin D., Le Pape P., Le Borgne M. *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*, 2008, v. 18, № 6, p. 1820-1824. 85. Jumat Salimon, Nadia Salih, Emad Yousif/ *Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties of Oleic Acid Ether Derivatives as Biolubricant Basestocks* // *J.Oleo Sci.* 60, (12) 613-618 (2011)

80. Dai H, Yang L, Lin B, Wang C, Shi G (2009) Synthesis and characterization of the different soy-based polyols by ring-opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1, 2-ethanediol and 1,2-propanediol. *J Am Oil Chem Soc* 86:261 – 267

81. Yebo Li, Xiaolan Luo, Shengjun Hu., *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2015. pp.19-44 88. Pan X, Webster DC (2012) New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings. *ChemSusChem* 5:419 – 429

82. Caillol S, Desroches M, Boutevin G, Loubat C, Auvergne R, Boutevin B (2012) Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. *Eur J Lipid Sci Tech* 114:1447 – 1459 90. Monteavaro LL, da Silva EO, Costa AP, Samios D, Gerbase AE, Petzhold CL (2005) Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *J Am Oil Chem Soc* 82:365 – 371 83. Guo A, Cho Y, Petrović ZS (2000) Structure and

properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *J Polym Sci Polym Chem* 38:3900 – 3910

83. Guo Y, Hardesty JH, Mannari VM, Massingill JL Jr (2007) Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid. *J Am Oil Chem Soc* 84:929 – 935

84. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол, *Композитный мир*, 2006, 4(07), С. 20-24

85. А.Х. Мохаммед, Е.Я. Борисова, В.В. Егорова, А.В. Крылов, Н.Ю. Борисова; Региоселективность раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола этилендиаминами в различных средах. *Вестник МИТХТ*, 2011, т.6, №5? с.140-142.

86. Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav. Organocatalysis in synthesis and reactions of epoxides and aziridines *RSC Advances*, 2013, (29), 11311-11904

87. B. Dahlke\*, S. Hellbardt, M. Paetow, W.H. Zech Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils *JAOCS*, Vol. 72, no. 3 (1995) 349- 353

88. Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R., NLGI Spokesman. 1992, 56 (9), 12-358 – 16-362.

89. Процишин В.Т., Картун І.М., Дослідження захисних властивостей інгібіторів корозії Нафтова і газова промисловість. 2011. (2), 35-37.

90. Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С.Федорів. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів. *Фізика і хімія твердого тіла* Т.10, №2 (2009) С 332-346

91. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. -4-е изд. Пер с англ./ под ред. В.Ф.Травеня. - М.: химия, 1991. - пер.изд.: Великобритания, 1986. - 448с. с.335-339

92. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 648-651.

93. Use of renewable raw materials with special emphasis on chemical industry / A.Jering, J.Günther, A.Raschka et al. / ETC/SCP.– 2010, report 1.– P.1.

94. Троцький В.П. Глушіння свердловин ПГС гелевими розчинами на основі фосфатидно-аміачних солей / В.П. Троцький, І.Г. Зезекало // Нафтова і газова промисловість.– 1995.– № 4.– С. 45–47.

95. Поп Г.С. Синтез поверхнево-активних речовин переамідуванням олій та відходів від їх виробництва / Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Білокопитов Ю.В. //Матеріали XV міжнародної науково-практичної конференції молодих учених і студентів „Політ. Сучасні проблеми науки”. – Київ.–Національний авіаційний університет.– 2015.– С.70-71.

96. Поп Г.С. Трансамідування жирних кислот та тригліцеридів олій оксиетильованими етилендіамінами/ Г.С.Поп, Л.Ю.Бодачівська, Р.І. Мала //Катализ и нефтехимия.-2009, №17.- С.78-83.

97. Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. // Под ред. Школьников В.М. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: ИЦ «Техинформ». – 1999. – 596 с.

98. Ищук Ю.Л. Состав, структура и свойства пластичных смазок. Киев, 1996. 516.

99. Brannen C.G., Brimstrum L.C., Swaken E.A. Substituted ureas as grease thickeners. NLGI Spokesman. 1954. 18. 8-13.

100. 2017 NLGI Lubricating Grease Production Survey. 2018. 30.

101. Никишина З.М., Бутовец В.В., Лендьел И.В., Страшенко М.Я. Высокотемпературные полимочевинные смазки. ХТТМ. 1987. 4. 12-14.

102. Bodachivskyi Iu., Pop G. Synthesis of functional compounds and materials from biolipids. International Conference on Organic Synthesis, BOS 2016 (Balticum Organicum Syntheticum): Abstract Book (Riga, July 3-6 2016). Riga, 2016. 47.

103. Garti N., Sato K. Crystallization processes in fats and lipid systems. – New York: Marcel Dekker Inc, 2001. – 533 p.

104. Заявка на винахід № а201600404, МПК-2015: С10L 1/19, С11В 3/12 Спосіб підготовки сировини для одержання біодизельного палива. Зубенко

С.О., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г., Яковенко А.В., Коновалов С.В., Сушко Н.М. від 18.01.2016.

105. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. Куплетская Н. Эпштейн Л., М., Мир, 1965. -218с.

106. Сиггя, С. Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. / Пер. с англ. Москва: Химия. 1983. - 672 с.

107. Поп Г.С., Л.Ю.Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування // Катализ и нефтехимия. – 2012, № 21. – С. 104-109.

108. Пименова Л.Н. Термография. Методические указания. // Томский государственный архитектурно-строительный университет - Томск, 2005. - 21с.

109. Железний, Л.В. (2016). Особливості синтезу уреатних тиксотропних систем. Український хімічний журнал, 82 (12), 117–122. 120.  
Meza, A. (2016, November – December). Guidelines for Selecting High-temperature Lubricants. Machinery Lubrication, 28–32.