

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время закапывается и сжигается огромное количество растительных отходов сельскохозяйственного производства, в частности, верхних побегов картофеля *Solanum tuberosum* и чешуй лука *Allium cepa* L, из которых в результате физико-химических и химических превращений можно выделить ценные вещества: каротиноиды, флавоноиды, хлорофиллы, алкалоиды.

Выделенные продукты могут использоваться как в качестве источника красящих пигментов, так и биологически активных веществ (БАВ), ингибиторов и сорбентов, поэтому поиск рациональных путей выделения и использования их является актуальным. Следует подчеркнуть, что несмотря на малый выход органических соединений из растительного сырья невелик и колеблется (1-7%), обозначенная проблема, с учетом замкнутого цикла потребления и расхода всех задействованных продуктов, экономически выгодна и требует своего решения.

Цель работы

Целью работы настоящего исследования является:

- Выделение концентрата органических веществ из растительного сырья.
- Разделение, очистка, получение индивидуальных соединений из концентрата.
- Исследование поведения выделенных продуктов в реакции гидрирования.
- Изучение возможностей использования полученных продуктов в некоторых отраслях хозяйственной деятельности.

Научная новизна

- Научно обоснован и разработан комплексный подход получения и применения выделенных органических соединений из отходов растительного происхождения.
- Впервые разработан процесс гидрирования непредельных растительных компонентов, найдены оптимальные условия гидрирования. Установлено, что на Pt/с и Ni-Ренея соланидин не вступает в реакцию, на Pd/с получено гидропроизводное соланидина.

- Установлено оптимальное соотношение между компонентами экстрагента, обеспечивающего максимум извлечения концентрата БАВ из растительного сырья.
- Исследован процесс сорбции органических красителей на новом сорбенте из сырья растительного происхождения. Оценены термодинамические характеристики адсорбции.

Практическая значимость работы

Разработаны технические условия на опытные партии концентрата красящих веществ. Разработан и утвержден технологический регламент производства технического концентрата красящих веществ из растительного сырья для Уфимской косметической фирмы «Чародейка». Разработана технологическая схема извлечения концентрата БАВ из растительного сырья. Продукты концентрата могут быть рекомендованы для производства текстильных красителей. Получен и предложен дешевый и доступный сорбент с размерами пор 15-200 Å, который может быть использован для очистки сточных вод процессов крашения.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались:

- на Международной научно-практической конференции «Сервис большого города», посвященной 425-летию г. Уфы, май, 1999 г., г. Уфа;
- на II Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» «Химия-99», май, 1999 г., г. Иваново;
- на XII Международной конференции по производству и применению химических реактивов и реагентов «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» «Реактив-99», сентябрь, 1999 г., Уфа - Москва;
- на республиканской научно-практической конференции молодых ученых «Молодые ученые - новому тысячелетию», 2000 г., г. Уфа;

- на XIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» «Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии» «Реактив – 2000», 2000 г., г. Тула.

- некоторые элементы данной разработки были представлены на Специализированной выставке «Предприниматель – 2000», ноябрь, 2000 г., г. Уфа

- на научной конференции молодых ученых, аспирантов: «Молодые ученые – юбилею УТИС», май, 2001 г., г. Уфа.

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 5 статей и тезисы 6 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 111 страницах машинописного текста и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, список литературы (126 наименований).

Основное содержание работы.

В первой главе приведен обзор литературного материала по получению сырьевых продуктов для тонкого органического синтеза из растительного сырья и обусловлена актуальность проблемы.

Обсуждены важнейшие способы и технологические схемы выделения отдельных компонентов и концентрата суммы компонентов как из природного растительного сырья, так и отходов сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности. Особое внимание уделено экстракции из твердой фазы применительно к растительному сырью.

Приведены методы изучения физико-химических свойств экстрактов и сорбентов, получаемых в результате вторичной переработки отходов экстракции.

Рассмотрены реакции гидрирования соединений с неопределенными связями, а также отдельных представителей этого класса: каротиноидов,

флавоноидов, хлорофиллов, соланина, типы применяемых катализаторов, селективность процесса.

С химической и экономической точки зрения обоснованы преимущества выделения индивидуальных биологически активных соединений, красителей, сорбентов из растительного сырья, а также возможные рецептуры и составы на их основе.

Отмечено, что в отечественной промышленности отсутствуют глубокие и систематические исследования в области комплексной переработки растительного сырья в направлении выделения из него индивидуальных соединений с определенными свойствами, а также технологии, позволяющие использовать в качестве сырья отходы сельскохозяйственного производства, в связи с этим данное исследование должно восполнить этот пробел.

Глава 1 завершается постановкой конкретных задач исследования.

Во второй главе в соответствии с поставленными задачами определены объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовались верхние побеги *Solanum tuberosum* в свежем и сухом виде и чешуя *Allium cepa* L.

В третьей главе изложены результаты исследовательских работ и их обсуждение.

Изучено влияние природы растворителя на процесс экстракции из растительного сырья.

Найденная зависимость природы растворителя на выход экстрагируемых веществ показала (табл. 1), что выход продуктов экстракции увеличивается при переходе от неполярных к полярным растворителям.

Максимальный выход (табл. 1) экстрактивных продуктов из чешуи *Allium cepa* L. достигался водой, а из верхних побегов *Solanum tuberosum* – метанолом и этанолом.

Экспериментальные результаты показали, что выход экстрактивных веществ при температуре кипения их спиртовых растворов ниже, чем при 50°C (табл. 2). Во всех случаях максимальный выход продуктов наблюдается в 50%-ных

водных растворах изопропилового спирта. Повышение температуры водной экстракции наоборот увеличивает общий выход растительного вещества (табл. 2).

Таблица 1.

Однократная экстракция веществ из растительного сырья растворителями различной природы (весовое соотношение сырье : растворитель 1:10, температура 50°C)

П/п	исходное сырье	растворитель	концентрация растворителя	выход продукта, % масс.	агрегатное состояние	цвет
1	2	3	4	5	6	7
1	чешуя <i>Allium cepa L</i>	бензол	99,9	0,6	смола	зеленый
2		бутил ацетат	99,8	2,2	порошок	темно-зеленый
3		уксусная кислота	100	2,6	порошок	темно-коричневый
4		этанол	96	4,6	порошок	коричневый
5		изопропанол	100	2,79	порошок	темно-желтый
6		вода	100	5,69	порошок	коричневого
7	верхние побеги <i>Solanum tuberosum</i>	бензол	99,9	0,8	смола	темно-коричневый
8		бутил ацетат	99,8	0,93	смола	коричнево-зеленый
9		уксусная кислота	100	1,3	смола	темно-зелено-коричневый
10		изопропанол	100	1,82	порошок	темно-коричневый
11		этанол	96	1,97		
12		метанол	100	2,03	порошок	темно-коричневый
13	вода	100	3,7			
14	чешуя <i>Allium cepa L</i>	водный раствор изопропанола	100	2,68	порошок	темно-коричневый
15			88	2,84		
16			70	3,18		
17			50	4,01		
18			40	3,62		
19			20	2,93		

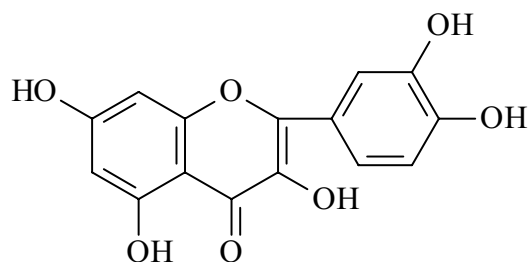
Влияние температуры на выход продукта экстракции
чешуи *Allium cepa L.* при различных температурах

природа растворителя	концентрация, %	температура, °С	выход вещества, %
1	2	3	4
вода	100	100	7,91
изопропанол	20	81,73	4,42
	40	80,88	4,76
	50	80,50	6,47
	70	80,12	5,53
	88	80,74	3,66
	100	82,25	3,32

Методом тонкослойной хроматографии в спиртовых и водных экстрактах, полученных соответственно при температуре 30 и 100°С, показано, что на хроматограммах присутствует по одному интенсивному пятну, но их значения R_f существенно отличаются друг от друга.

После упаривания водного экстракта чешуи *Allium cepa L.* выделен продукт коричневого цвета с выходом 9% (масс.) от загруженного сырья. Перекристаллизацией из спирта получен продукт желтого цвета с температурой плавления 315°С. Масс-спектрометрическим анализом установлена молекулярная масса равная 302.

Совокупностью химико-физических и химических превращений установлена формула данного соединения соответствующая приведенной структуре:



Из спиртового экстракта чешуи *Allium cepa* L был выделен глюкозид кверцетина с температурой плавления 182°C.

Более сложным по составу является спиртовой экстракт верхних побегов *Solanum tuberosum*. Методом тонкослойной хроматографии в системе изооктан – этилацетат – этанол в его составе обнаружено пять основных компонентов. Идентификацией данных компонентов с помощью предполагаемых индивидуальных соединений удалось установить, что они принадлежат к группе хлорофиллов (α - и β -хлорофиллы) и каротиноидов (каротин и ксантофилл). Пятый компонент соланин на тонкослойной хроматографии проявляется лишь только после обработки раствором треххлористой сурьмы в виде интенсивного малинового пятна. Используя различную растворимость в растворителях удалось разделить все пять компонентов на индивидуальные соединения. Установлено, что ксантофилл не растворяется в бензине и петролейном эфире и на основании этого свойства он легко и количественно экстрагируется из водно-спиртового раствора остальных компонентов.

Методом тонкослойной хроматографии на примере экстрактов верхних побегов *Solanum tuberosum* было установлено, что состав экстрактов меняется в зависимости от применяемого экстрагента.

В водных и водно-спиртовых экстрактах не удалось обнаружить присутствующих в верхних побегах *Solanum tuberosum* хлорофилла и алкалоида соланина. Однако, последний почти в чистом виде присутствовал в экстракте 3-х %-ной уксусной кислоты, из которого он был выделен, строение его было подтверждено наличием интенсивной полосы поглощения в ИК-спектре гидроксильной группы (3420 см^{-1}), двойной связи (1640 см^{-1}) и широкой полосы валентных колебаний группы С-ОН ($1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$), характерная для алкалоидов.

Для удобства идентификации соланина масс-спектрометрически его гидролизвали до соланидина. В масс-спектрах соланидина присутствуют молекулярный пик с $m/z = 397$ и диагностические пики алкалоидов группы соланидина с m/z 150 (100%) и 204, соответствующие фрагментам:



Установив структуры выделенных из пентозанового сырья соединений (схема 1), можно констатировать, что в их структуре обязательно присутствует одна или несколько двойных связей.

Исходя из этого изучено их поведение в реакции гидрирования. Гидрирование протекало в мягких условиях: без давления водорода, при невысоких температурах в присутствии подходящего растворителя. В качестве катализаторов были испытаны Ni-Ренея, Pd и Pt на угле. Однако, восстановление хлорофилла и соланидина практически на этих катализаторах не проходило, и только после применения специально полученного платинового катализатора удалось провести реакции их гидрирования.

Анализ кинетических кривых восстановления α - и β -хлорофиллов (рис. 1) показал, что гидрирование для α -хлорофилла идет двухступенчато, а β -хлорофилла трехступенчато, причем и в том и другом случае реакции последовательные.

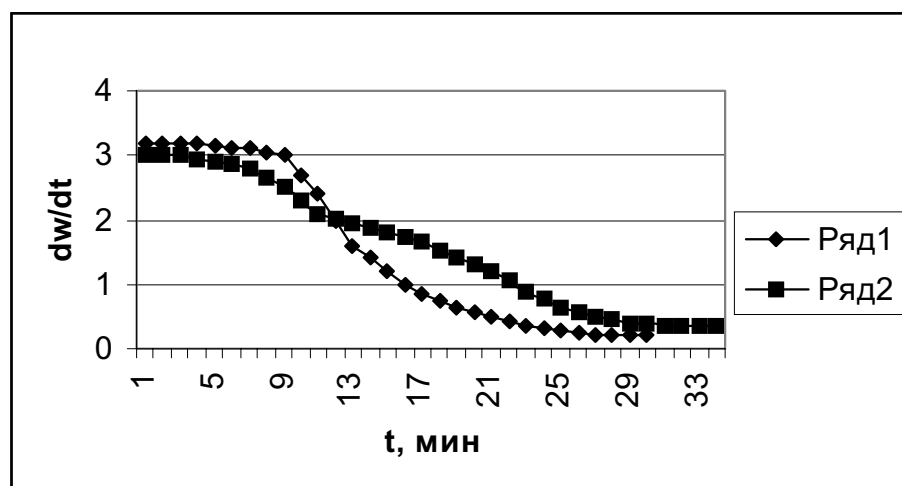


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления α - и β -хлорофиллов.

Ряд 1 – для α -хлорофилла; ряд 2 – для β -хлорофилла.

Выделены и установлено строение продуктов на каждой ступени реакции восстановления α - и β -хлорофиллов (схема 2).

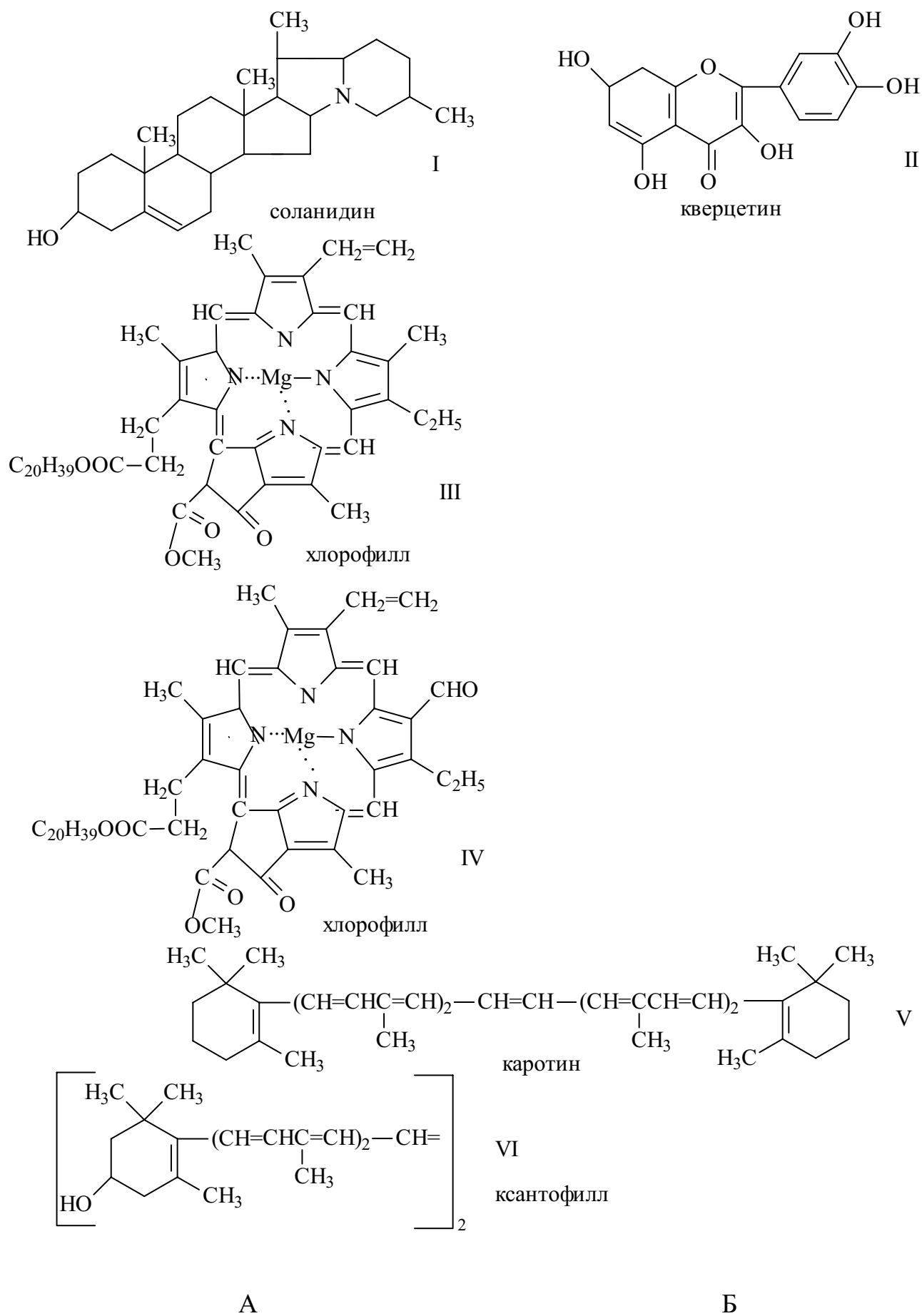


Схема 1. Структура выделенных из верхних побегов *Solanum tuberosum* (А) и чешуи лука *Allium cepa* L (Б).

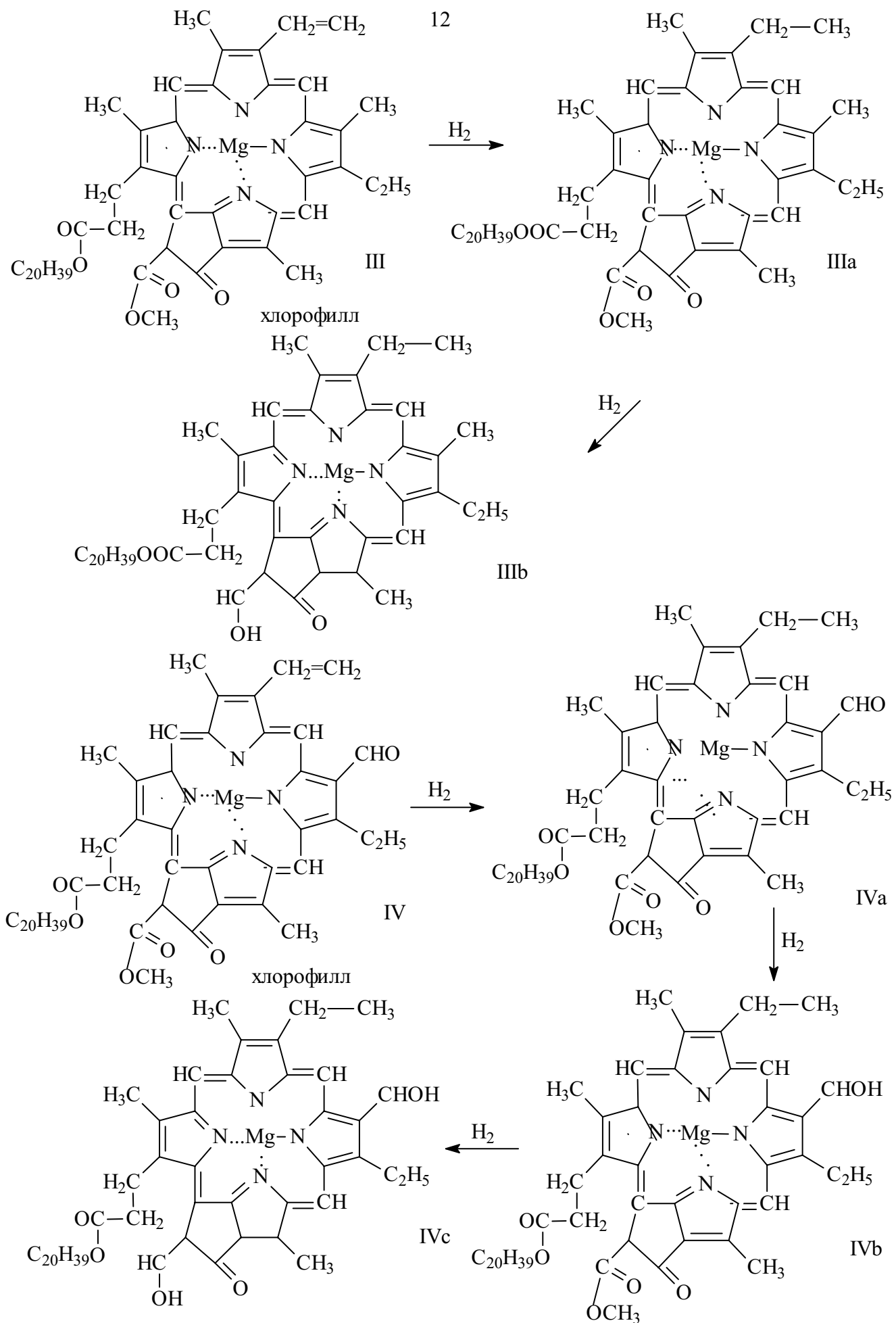
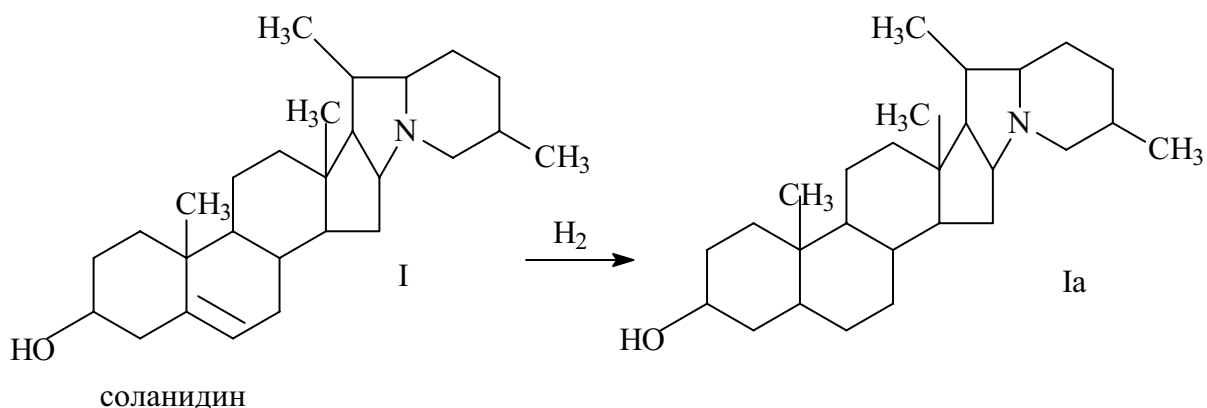


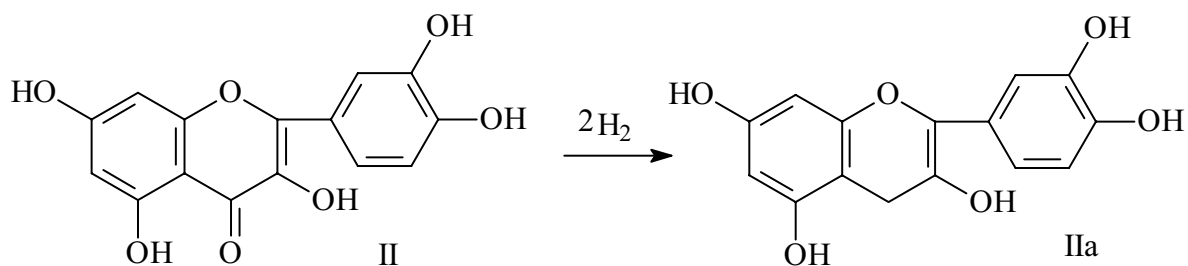
Схема 2. Реакции восстановления α - и β -хлорофиллов.

По сравнению с хлорофиллом восстановление соланидина протекало легко и однозначно с образованием полностью гидрированной структуры:



Количество поглощенного водорода находилось в полном соответствии с теоретически рассчитанным. Соединения I и Ia были изучены в качестве бактерицидов против сульфатвосстанавливающих бактерий. Оказалось, что изменения происходящие в структуре соланидина никоим образом не оказывают какого-то либо существенного влияния на бактерицидную активность обоих реагентов.

Использование для восстановления кверцетина платины и палладия на угле не дает никакого эффекта, также как и повышение температуры. Однако, при 50°C удается с большим трудом на Ni-Ренея восстановить C=O группу до CH с образованием цианидина:

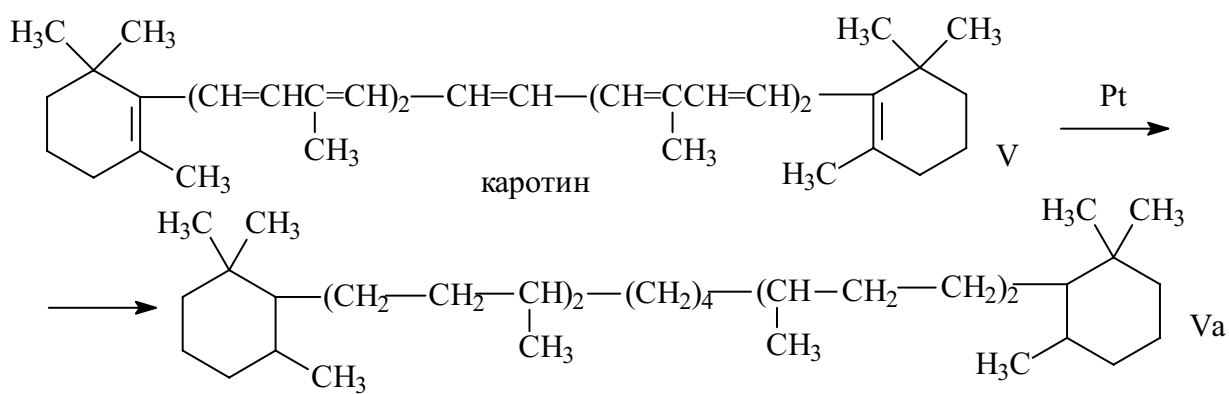


кверцетин

Выход продукта при этом незначительный и колеблется от 5 до 15% в зависимости от условий проведения реакции.

Наиболее легко по сравнению с остальными вышеперечисленными соединениями на катализаторах различной природы, но неоднозначно происходит восстановление каротиноидов и ксантофилла.

Установлен порядок присоединения водорода по двойным связям каротиноида и ксантофилла в мягких условиях гидрирования в зависимости от природы катализатора и количества поглощенного водорода (схема 3). Восстановление каротина на платиновом катализаторе до полного поглощения водорода протекает с образованием полностью гидрированной структуры:



Увеличение количества поглощенного водорода приводит к трудноразделимой смеси углеводородов, так как наряду с присоединением водорода по двойным связям наблюдалась дополнительно миграция двойной связи, а также изомеризация алкильных групп.

Установлено, что аналогично каротину происходит гидрирование ксантофилла, но скорости гидрирования последнего несколько ниже, чем у каротина.

Рассмотрена зависимость глубины окраски каротина и ксантофилла в зависимости от количества поглощенного водорода при гидрировании сопряженных двойных связей.

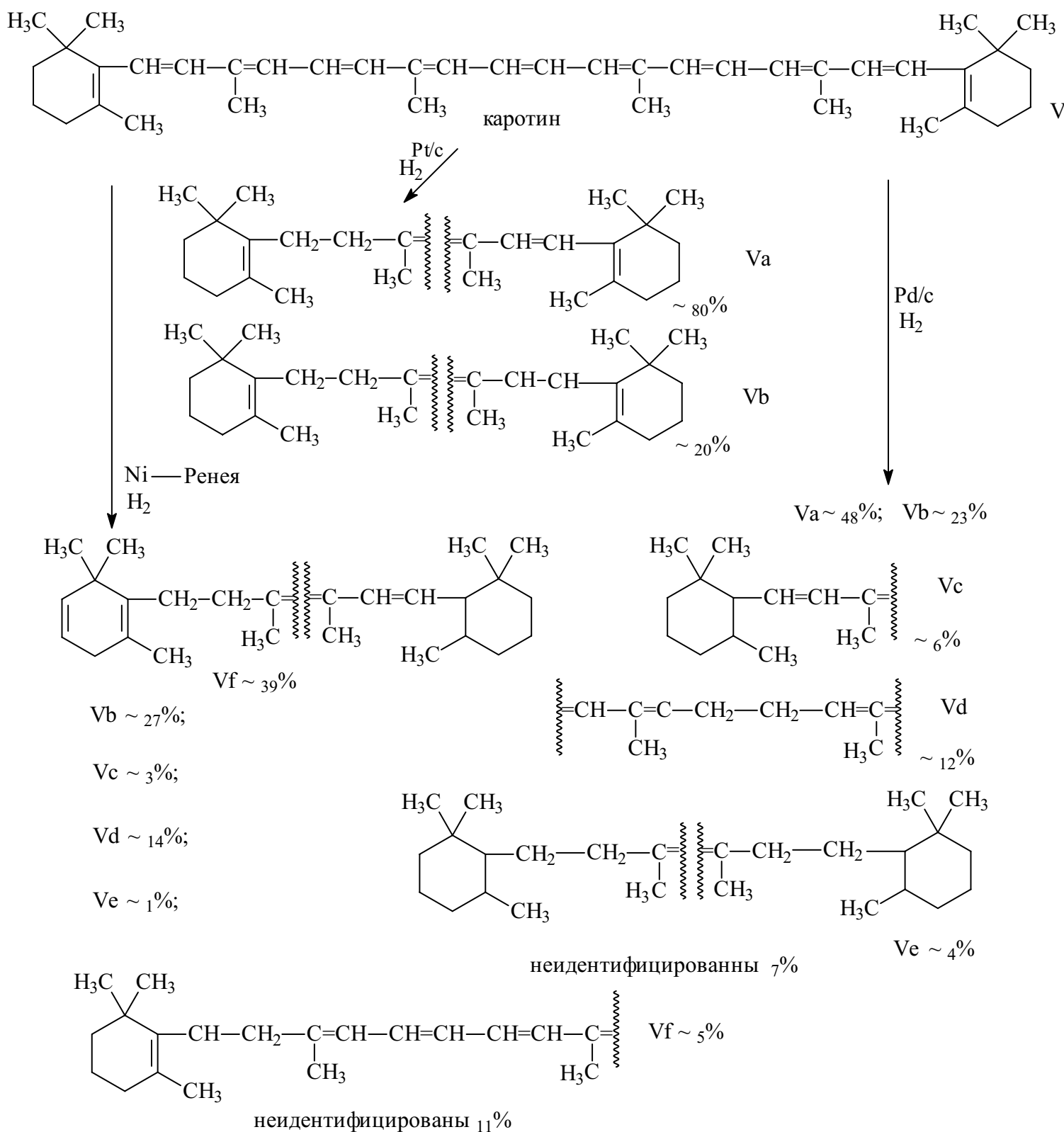


Схема 3. Влияние природы катализатора на выход продуктов гидрирования каротина (1 моль H₂).

В четвертой главе разработана технология получения углеродных сорбентов из отходов сырья, оставшегося после экстракции органических веществ, исследована их сорбционная способность и термодинамика процесса адсорбции органических красителей. Исследования проводились со следующими красителями: прямой чисто-голубой, кислотный синий 2К, хромоген черный специальный ЕТОО.

Изменение массы полученного сорбента представлено в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость выхода сорбента от температуры и времени отжига

τ, мин	20	30	40	60	90	120	150	180	210	240	360	480	600
температура 200°С													
ВЫХОД, %	30,2	29,6	27,9	26,5	24,3	20,1	17,6	15,4	14,7	13,6	13,0	11	11
температура 350°С													
ВЫХОД, %	28,0	27,5	26,0	24,5	22,0	18,5	15,4	13,5	13,0	12,0	12,0	10	10
температура 500°С													
ВЫХОД, %	24,7	24,5	23,0	22,2	16,2	14,7	14,5	12,0	11,7	10,7	9,7	9,0	9,0
температура 700°С													
ВЫХОД, %	16,7	15,5	13,2	11,0	8,5	8,4	8,0	7,7	7,5	7,5	7,4	7,3	7,3

Установлено, что количество крупных пор сорбента уменьшаются по мере повышения температуры карбонизации (табл. 4). Однако, в общем картина распределения пор в интервале температур карбонизации 350-700°С сильно не меняется. Из приведенных в таблице 5 данных следует, что с повышением температуры карбонизации увеличивается удельная поверхность.

Распределение пор сорбента в зависимости от температуры карбонизации
(время карбонизации 1 час)

350°C		500°C		700°C	
R _i , Å	V _i , %	R _i , Å	V _i , %	R _i , Å	V _i , %
17,70	47,490	15,06	50,45	17,85	52,79
54,54	0,68	58,32	13,83	54,86	17,71
76,05	7,27	96,32	7,92	98,27	7,44
104,08	11,62	145,54	10,67	141,75	11,60
183,98	12,26	206,12	17,13	233,94	10,46
225,21	20,68				

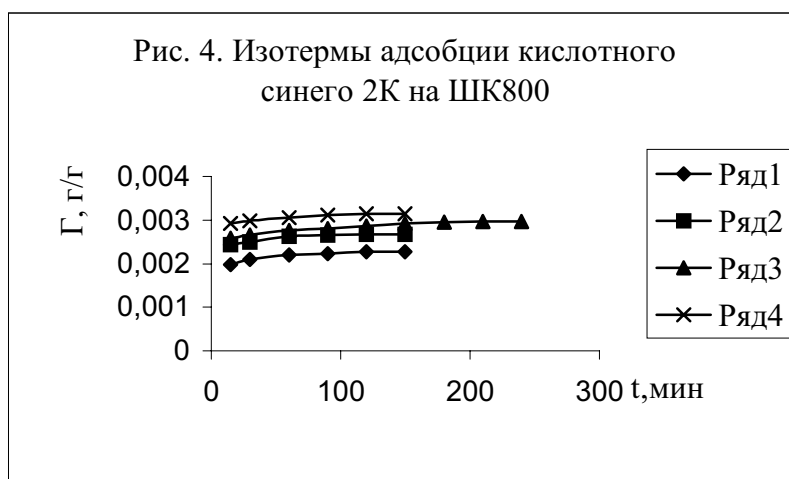
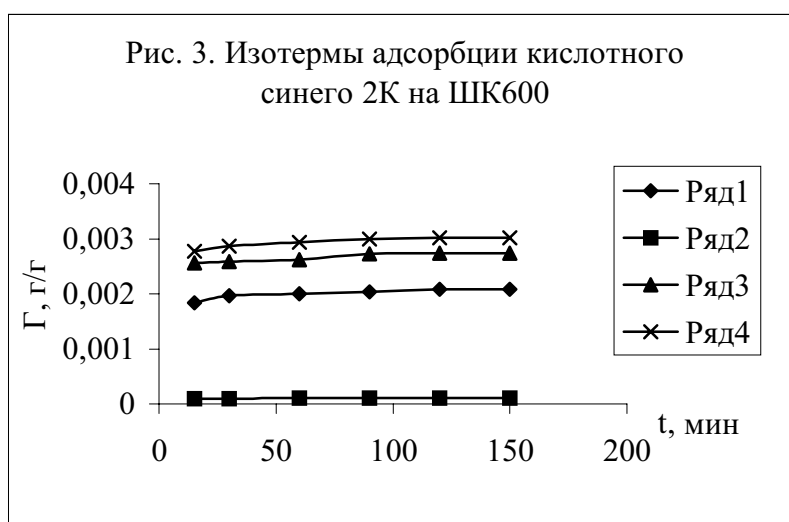
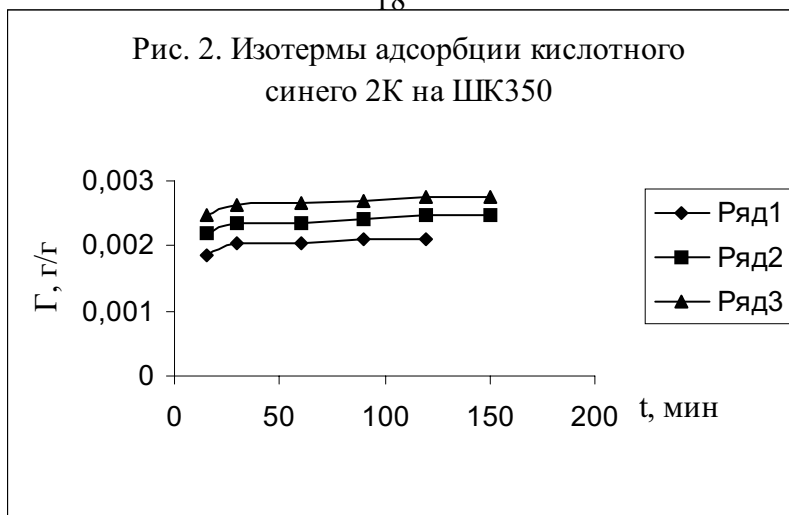
Таблица 5

Удельная поверхность шрота карбонизированного (ШК) при различных температурах

температура карбонизации, °С	350	500	600	700	800
удельная поверхность, м ² /г	0,5	0,8	0,8	1,1	1,3

Изучены спектрофотометрические характеристики растворов красителей. Спектры красителей в видимой области имеют максимальное поглощение на длине волны $\lambda=540$ нм. По калибровочным кривым зависимости оптической плотности от концентрации раствора получены удельные коэффициенты поглощения, которые оказались равными для кислотного синего 2К и хромогена черного специального ЕТОО 25,0 л/(г*см), а для прямого чисто-голубого 20,8 л/(г*см).

Изотермы адсорбции на примере красителя кислотного синего 2К шротом карбонизированным при температурах: 350, 600 и 800 °С (ШК350, ШК600, ШК800) приведены на рисунках 2, 3 и 4.



Ряд 1 – адсорбцию проводили при 20 °С, ряд 2 – при 30 °С, ряд 3 – при 40 °С, ряд 4 – при 50 °С.

Изотермы адсорбции имеют классический вид и описываются уравнением Ленгмюра: $\Gamma = \Gamma_{\infty} * ((k * c) / (k * c + 1))$ (1)

Преобразованное уравнение Ленгмюра имеет вид: $1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} + 1/(\Gamma * k * c)$ (2)

Из приведенного уравнения (2) зависимость $1/\Gamma - f(1/c)$ представляет собой прямую линию не проходящую через начало координат с тангенсом угла наклона $\text{tg } \alpha = 1/(k * \Gamma)$. (3)

Преобразуя уравнение (3) получили константы Ленгмюра, значения которых приведены в таблице 6.

Таблица 6

Константы Ленгмюра при различных температурах адсорбции красителя
кислотного синего 2К на сорбенте ШК600

№ п/п	температура адсорбции, °С	$\Gamma * 10^{-3}$, г/г	к, л/г
1	20	2,08	24,0385
2	30	2,52	19,8410
3	40	2,74	18,2478
4	50	3,02	17,1866

Как видно из таблицы 6, величина константы Ленгмюра с ростом температуры уменьшается.

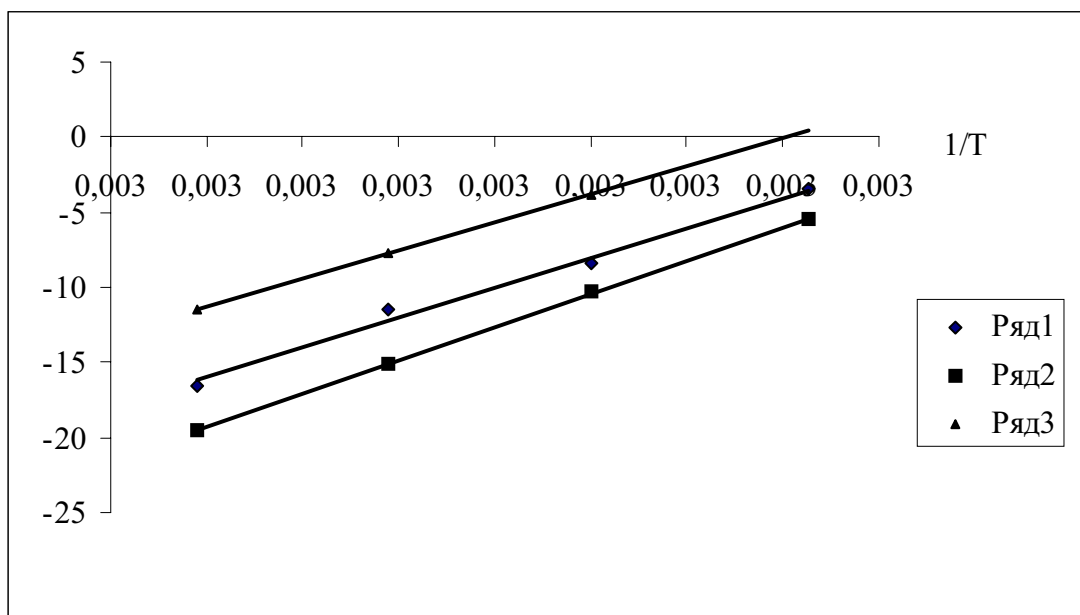
По известным уравнениям (4), (5), (6) рассчитаны термодинамические параметры процесса адсорбции:

$$K_p = (C_0 - C_i) / C_i \quad (4)$$

$$-\Delta\mu = R * T * \ln K_p \quad (5)$$

$$-\Delta\mu = \Delta H * T * \Delta S \quad (6).$$

Энтальпия процесса адсорбции ΔH рассчитана графически по тангенсу угла наклона в координатах $\Delta\mu/T - f(1/T)$ (рис. 5). Термодинамические параметры адсорбции приведены в таблице 7.

Рис. 5. Зависимость $\Delta\mu/T$ от $1/T$.

Ряд 1 – ШК350, ряд 2 – ШК600, ряд 3 – ШК800.

Таблица 7

Термодинамические параметры процесса адсорбции

№ п/п	адсорбент	Т, °С	$\Delta\mu$, дж/моль	ΔH , дж/моль	ΔS , дж/(моль*К)
1	ШК350	30	1162,10	37339,51	0,000356
		40	2425,75		0,000731
		50	3711,25		0,0011
2	ШК600	20	1025,50	39658,54	4,13E-05
		30	2537,14		0,0001
		40	3583,85		0,000139
		50	5329,49		0,000204
3	ШК800	20	1626,15	44780,49	7,24E-05
		30	3130,88		0,000137
		40	4732,56		0,000204
		50	6302,87		0,000267

Из приведенных в таблице 7 данных следует, что сродство красителя к адсорбенту уменьшается, а энтропия увеличивается с ростом температуры.

Значения энтальпии свидетельствуют о том, что между красителем кислотным синим 2К и адсорбентами ШК350, ШК600 и ШК800 происходит взаимодействие за счет водородных связей.

В пятой главе описана технологическая схема получения концентрата БАВ из растительного сырья (рис. 6). В технологическую схему не включены стадии подготовки растительного сырья и переработки. Эти стадии включают в себя сушку сырья и получение травяной муки, и должно осуществляться в местах выращивания *Solanum tuberosum* (*Allium cepa* L.). Насыпной вес высушенной зеленой массы 40 г/л; измельченной надземной части *Solanum tuberosum* 80 г/л; травяной муки 267 г/л. Из приведенных данных видно, что экономически целесообразно перевозить сырье в виде травяной муки. Однако, из-за трудностей связанных с технологией обработки травяной муки целесообразно применять измельченную надземную часть *Solanum tuberosum* ($l=7-10$ мм).

Экстракцию органических веществ рекомендуется проводить по периодической схеме в горизонтальном экстракторе 1. Экстрактор представляет собой емкостной аппарат с внутренним вращающимся перфорированным барабаном, снабженный рубашкой для обогрева и обратным холодильником. Расчетное количество измельченного сырья из бункера 3 загружается в барабан экстрактора 1 через боковой люк. После загрузки сырья люк закрывается и в экстрактор 1 самотеком заливается расчетное количество растворителя из аппарата E-1, затем барабан приводится во вращение и в рубашку экстрактора подается пар. Экстракцию проводят при температуре кипения растворителя в течении 45 минут, после чего обогрев аппарата 1 отключается, и экстракт насосом H-1 подается на фильтр 2. После фильтрации экстракт собирается в сборнике E-2. На оставшийся остаток измельченного сырья загружается вторая порция растворителя и процесс экстрагирования повторяется. Аналогично проводятся третья и четвертая стадии экстракции, время экстрагирования на которых составляет 30 минут. Все экстракты собираются в емкость E-2.

Из сборника *E-2* водно-спиртовой экстракт БАВ насосом *H-3* через кожухо-трубный теплообменник *X-1*, где происходит охлаждение до 25-35 °С, подается на центрифугу *4* для отделения нерастворимых балластных веществ. Очищенный водно-спиртовой экстракт БАВ самотеком собирается в емкость *E-4*, из которой насосом *H-4* подается в куб *7*, где спирт испаряется в виде водного азеотропа. Пары проходят по центральной части колонны *6*, конденсируются и охлаждаются в холодильнике *X-2*, затем собираются в емкости *E-3* и используются для приготовления растворителя в смесителе *E-1*.

Водный экстракт БАВ собирается в емкости *E-5* и далее насосом *H-6* загружается в отгонный куб *9*, обогреваемый 3-х атмосферным паром. Избыток воды из экстракта БАВ отгоняется при остаточном давлении 200-300 мм. рт. ст. Пары воды проходят каплеотбойную колонну *8*, конденсируются и охлаждаются в теплообменнике *X-3* и собираются в емкости *E-6*. Водный конденсат из емкости *E-6* с помощью вакуума используется для промывки центрифуги *4*. Сконцентрированный до определенной плотности экстракт является концентратом красящих веществ и готов к применению в качестве красителя.

Шрот по окончании экстрагирования и концентраты балластных веществ после центрифугирования собираются в бункере *5*, откуда подаются в сушилку *10*. Пары спирта и воды конденсируются и охлаждаются в холодильнике *X-4* и собираются в емкости *E-7*. Водно-спиртовой раствор из емкости *E-7*, после анализа направляется на приготовление растворителя в смесителе *E-1*. Высушенный шрот используется для получения адсорбента.

ВЫВОДЫ

1. Из местных сортов *Allium cepa L* выделен концентрат органических веществ, содержащий 80% флавоноидов, из *Solanum tuberosum* концентрат органических веществ, содержащий 10% соланина, 49% хлорофилла и 43% каротиноидов. Общий выход концентрата при использовании полярных растворителей составляет 3-7%, а неполярных – не более 1%.

2. Изучено гидрирование каротиноидов, соланина, флавоноида, хлорофиллов на платиновом, палладиевом и никеле Ренея катализаторах молекулярным водородом. Показано, что на Pt/c и Ni-Ренея соланин не вступает в реакцию, на Pd/c получен продукт гидрирования с выходом 60%. На катализаторе Pt/c получен продукт гидрирования всех непредельных связей каротина с 25 %-ным выходом.
3. Определены условия экстракции водным раствором спирта органических веществ из *Allium cepa L* и *Solanum tuberosum*. Максимальный выход концентрата достигается при температуре 80,5°C; соотношение сырье – растворитель 1:15. Эти данные были подтверждены на пилотной установке производительностью 10 т/год.
4. Разработана ресурсосберегающая технология получения красящих веществ из *Allium cepa L* и *Solanum tuberosum* на селективном сорбенте, полученном при температуре отжига 200-350°C, времени отжига 0,5-1,0 час, с размером пор 15-200 Å из пентозансодержащих отходов после выделения концентрата органических соединений.
5. Установлено, что в процессе гидрирования каротина цветность продукта меняется в зависимости от количества поглощенного водорода. Составлена таблица зависимости количества поглощенного водорода от длины волны λ продукта гидрирования для выделения красящего пигмента определенного цвета.
6. Разработаны и утверждены технические условия ТУ 2458-001-05157074-99 на опытные партии концентрата из растительного сырья и регламент на получение технического концентрата из растительного сырья для внедрения на Уфимской косметической фирме и наработке опытной партии концентрата в количестве 1800 кг.
7. Установлено, что экстракт *Solanum tuberosum* проявляет достаточно высокую ингибирующую коррозионную активность в пластовой воде Арланского месторождения в дозе 100 мг/л (степень защиты 90%) рекомендуется в качестве основы (с низкой себестоимостью) для производства

ингибиторов коррозии стали. Разработаны методические указания по подкраске шампуней; по крашению натуральных и полиамидных видов волокон техническим концентратом. Данные материалы используются при чтении лекций по специальности “Технология полимерных материалов и отделочного производства”.

**Основные результаты диссертационной работы опубликованы в
следующих статьях и тезисах докладов:**

1. Хабибуллин Р. Р., Марушина Н. М., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.), Денисенко Т. В. Проблемы рационального использования красителей. // Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. «Сервис большого города», посвященной 425-летию г. Уфы. – Уфа: РИО УТИС, 1999. – с.100-102.
2. Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.), Хабибуллин Р. Р., Денисенко Т. В. Выделение и применение пигментов из растительных отходов. // Тез. докл. II Междунар. науч.-технич. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии» «Химия-99», г. Иваново, май, 1999 г.
3. Хабибуллин Р. Р., Марушина Н. М., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.), Денисенко Т. В. Некоторые особенности получения природных красителей из отходов сельскохозяйственной продукции. // Тез. докл. XII Междунар. конф. По производству и применению хим. реактивов и реагентов – Уфа: ГИНТЛ. «Реактив-99», 1999. – с.158-159.
4. Хабибуллин Р. Р., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.) Изыскание условий выделения алкалоидов *Solanum tuberosum*. // Тез. докл. XIII Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2000» - Тула, 2000. – с. 159.
5. Хабибуллин Р. Р., Марушина Н. М., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.) Истоки и становление анилинокрасочной промышленности в России. // Тез. докл. XIII Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив – 2000» - Тула, 2000. – с. 303.
6. Алексеева Л.Н. (Короткова Л. Н.) Изыскание рациональных путей использования сельскохозяйственных отходов. // Сб. науч. статей республиканской науч.- практич. конф. Молодых ученых «Молодые ученые – новому тысячелетию». – Уфа, 2000. – с. 214-218.
7. Хабибуллин Р.Р., Алексеева Л.Н. (Короткова Л. Н.), Марушина Н.М. Сравнительное исследование алкалоидов соланина и чаконина местного картофеля. // Материалы XIII Междунар. науч.- технич. конф. «Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» «Реактив – 2000» - Тула, 2000. – с. 111-113.
8. Хабибуллин Р. Р., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.), Денисенко Т. В. Современная технология получения природных красителей в сфере малого предпринимательства. // Материалы науч.- практич. конф. «Малое предпринимательство Башкортостана. Проблемы и перспективы развития». Уфа, 2000. – с. 306-310.

9. Хабибуллин Р. Р., Алексеева Л. Н. (Короткова Л. Н.), Марушина Н. М. Создание технологии производства продуктов малотоннажной химии в сфере малого предпринимательства. // Материалы науч.- практич. конф. «Малое предпринимательство Башкортостана. Проблемы и перспективы развития». Уфа, 2000. – с. 317-318.
10. Алексеева Л.Н. (Короткова Л. Н.) Некоторые аспекты сушки растительного сорбента. // Сб. науч. статей науч. конф. молодых ученых, аспирантов «Молодые ученые – юбилею УТИС» - Уфа, 2001. – с.
11. Короткова Л. Н., Хабибуллин Р. Р., Денисенко Т. В. Получение и применение сорбента из пентозансодержащего сырья. // Башкир. хим. журн.- Уфа, - 2002. – Т.9. – вып. 5. с. 33-35.