

Таблица 4 – Содержание бенз[а]пирена (мкг/кг) в масложировых продуктах

Название образца	Содержание бенз[а]пирена, мкг/кг				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Майонезы	0,5	0,6	5,1	3,6	5,4
Маргарины	0,6	1,9	4,2	6,6	4,8
Спреды	0,8	3,4	1,2	2,0	0,6
Масло рапсовое пищевое	0,8	1,4	13,2	8,0	24,0
Масло подсолнечное	от 0,9 до 30,0				

Результаты наших исследований позволяют сделать несколько выводов:

1. Для анализа бенз[а]пирена успешно используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором.
2. Достоверное количественное определение возможно только при условии применения внутреннего стандарта.
3. Положительные результаты необходимо подтверждать на газовом хроматомасс-спектрометре.
4. Необходимо проведение мониторинга содержания бенз[а]пирена в растительных маслах и жирах, а также масложиродержащих продуктах для контроля безопасности этой группы пищевых продуктов.

Список литературы: 1. Guillén, M. D., Sopelana P., Partearroyo M. A.. Food as a source of polycyclic aromatic carcinogens // Rev. Environ. Health.–1997.–Vol.12.–P. 133–146. 2. Dennis, M. J., Massey R. C., Cripps G., Venn I., Howarth N., Lee G. Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products. // Food Addit. Contam. – 1991.–Vol. 8.–P. 517–530. 3. Lacoste F. Undesirable Compounds And Contaminants In Fats And Oils In Fats And Oils Processing And Utilization // French Institute for Fats and Oils PESSAC, France AOCS/IUPAC Workshop, 6-8 December 2004 –Tunis. 4. PAH and Benzo (a) pyrene in Food Products. Publication of SGS. REFERENCE NUMBER: 039/05. DATE: SEP 2005. 5. COMMISSION REGULATION (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. 6. Guillén M. D., Sopelana P., Partearroyo M. A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial liquid smoke flavorings of different compositions by gas chromatography-mass spectrometry. // J. Agric. Food Chem.–2000.–Vol. 48.–P.126–131. 7. Howard, J. W., Teague R. T., White Jr., R. H., Fry B. E. Extraction and estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods. I. General method. // J. AOAC –1996.–Vol. 49.–P.595–611. 8. García Falcón M. S., González Amigo S., Lage Yusty M. A., Simal Lozano J. Determination of benzo(a)pyrene in some Spanish commercial smoked products by HPLC-FL. // Food Addit. Contam. –1999.–Vol. 16.–P. 9–14.

Поступила в редколлегию 12.11.2008

УДК 622.324; 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, **Я.І СЕНИШИН** ДК “Укргазвидобування”, **КРАМАРЕВ С.О., МАТВЄЄВА Т.В.**, канд. техн. наук

ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ОЛІЄЖИРОВОЇ ТА ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ В ПОВЕРХНЕВОАКТИВНІ РЕЧОВИНИ ТА ПАЛИВА

Розглянуті шляхи отримання поверхнево-активних речовин та вуглеводнів з відновлюваної речовини. Розроблені технології отримання інгібіторів корозії дизельного палива та низки реагентів для нафтогазової та інших галузей.

Prospect ways of hydrocarbon production from sustainable and mineral raw materials are considered. Elaborated are technologies of surface active hydrocarbon derivatives production for oil-gas industry.

Олієжирова сировина широко використовується для одержання реагентів різного призначення, зокрема у нафтогазовій галузі: інгібіторів корозії, гідратуутворення, солей парафіновідкладень, піноутворення, емульгування, адгезії, в'язкості, водоприпливу, фільтрації, а також як піноутворювачі, гідрофобізатори чи гідрофілізатори, очищувальні засоби. Такі реагенти використовують при бурінні та і видобуванні газу чи нафти. Більшість з цих реагентів імпортного походження і тільки деякі з них виробляють в Україні. Одна з причин такої ситуації зумовлена відсутністю сировинної бази та дефіцитом енергоносіїв, зокрема природного газу. Сировиною для одержання таких продуктів може бути вітчизняна відновлювальна і мінеральна сировина. Упродовж ряду років проводяться дослідження хімічних перетворень рослинних олій з отриманням азотовмісних, фосфоро- і кисеньвмісних речовин [1, 2], які як поверхнево-активні речовини проявляють інгібуючі, піноутворюючі, миючі, очищувальні та інші властивості. Також відомо, що метан і інші компоненти природного газу можна одержати синтетичним шляхом. Розробка технології одержання і застосування таких продуктів – актуальна проблема.

Враховуючи актуальність, мета роботи полягає у визначенні сировинної бази і шляхів розробки технологій одержання поверхнево активних речовин, вуглеводневих продуктів, їх похідних, придатних для застосування в нафтогазовій та інших галузях.

Як сировинна база для одержання ряду вказаних продуктів можуть бути використані олійні культури, обсяги переробки яких переробними підприємствами України за 2003-2007 роки змінювались наступним чином:

рік	сировина, тонн					
	соняшник	соя	ріпак	льон	рижій	разом
2003	2734527	18888	5439	1254	715	2760823
2004	2843508	26109	41630	4805	639	2916689
2005	2934710	92301	52874	4424	80	6014904
2006	4380723	33798	42300	7038	0	4463859
2007	4530874	53951	48578	5353	0	4638756

За ці ж роки вироблено олії 1222145 т, 1232744 т і 1245197 т, відповідно. За прогнозами, найбільшими темпами зростатиме виробництво ріпаку (до 500000 т). Крім того, у 2003 р. одержано 2762 т фосфатидного концентрату, а у 2004 р. – 4097 т. Органічними відходами цих виробництв є 16,7 % лушпиння. Якщо переважна частина олій застосовується у харчовій промисловості, то фосфатидний концентрат – в дуже незначних обсягах. Сьогодні олію в Україні виробляють 20 заводів і 6–8 з них одержують фосфатидні концентрати. Крім цього, передбачається пуск нових виробництв потужністю ≈ 500 т/добу з переробки соняшнику і тропічних олій. У Росії у 2003 р. вироблено 986000 т олій, у 2004 р. – 1164102 т і у 2005 р. – 1220464 т.

Результатами попередніх досліджень [1, 2] показана можливість одержання азото-фосфоро-кисеньвмісних речовин при хімічних перетвореннях олієжирової сировини. Отримані продукти виявляють захисну дію, як інгібітори корозії, піногасні властивості, впливають на проникність води і в'язкість водних розчинів, а також можуть використовуватись в змащувальних композиціях та як гідрофобізатори. Крім того, відомо, що речовини таких класів виявляють бактерицидну дію. Враховуючи це, розроблено технологічну схему одержання азото-фосфоро-кисеньвмісних продуктів із олієжирової сировини, яка приведена на рисунку. Згідно зі схемою олієжирову

сировину, а при необхідності і розчинник, завантажують в реактор, який обладнаний мішалкою, оболонкою, патрубками для введення сировини і реагентів та виведення продуктів реакції, і здійснюють процес синтезу при заданих умовах. В одержаних продуктах визначають фізико-хімічні показники згідно з технічними вимогами, наприклад до інгібіторів корозії чи проти пінних засобів.

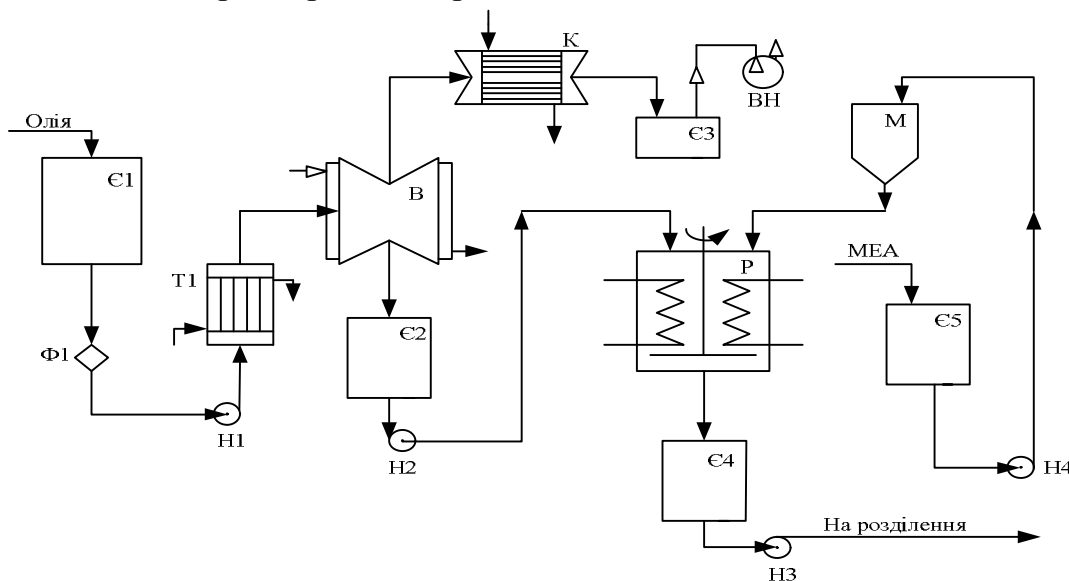


Рис. Технологічна схема одержання інгібіторів корозії і дизельного пального.

Є1, Є5 – ємності олієжирової сировини і реагенту, відповідно; Т1, В, К, Є2, Є3, ВН – обладнання типової установки сушіння (використовується тільки при необхідності); Р – реактор; М – мірник; Є4 – приймальна ємність продукту; Н1-Н4 – насоси.

Наприклад, встановлено, що швидкість корозії, і відповідно захисний ефект ЗЕ, симбатно змінюються зі ступенем перетворення СП сировини:

СП, %	13	25	38	44	47	52
ЗЕ, %	21	44	70	75	88	90

Це може бути використано як при виробництві, так і при застосуванні. Це дає змогу як керувати технологічним процесом отримання продукту, так і одержувати продукти із заданими властивостями, наприклад піноутворюючими чи піногасними.

Ще одним перспективним напрямком використання олієжирової сировини є одержання дизельного палива (біопалива, біодизеля) з олієжирової сировини. В розвинених країнах таке джерело достатньо розвивається з 1996-1997 рр., про що свідчать існуючі нормативні документи і відпрацьовані фізико-хімічні показники палива у ряді держав (таблиця).

Одержання дизельного палива з олієжирової сировини може здійснюватись за схемами:

олії → виділення жирних кислот → етерифікація → рафінація → дизельне пальне;
 олії → алкоголіз → рафінація → дизельне пальне.

Одержання пального за останнім шляхом можна здійснювати на установці, технологічна схема якої показана на рис. Основні характеристики одержаного пального за однією зі схем знаходяться на рівні закордонних продуктів, що видно з таких показників на основі: соняшникової олії (густина 0,878 г/см³, в'язкість 6,2 мм²/с, температура спалаху ≈ 100 °С, сліди вологи, 50 % википає до 323 °С, 96 % википає до 345 °С) і соєвої олії (густина 0,877 г/см³, в'язкість 6,1 мм²/с, температура спалаху ≈ 100 °С, сліди вологи, 50 % википає до 324 °С, 96 % википає до 332 °С).

Крім того, за схемою перетворень жирні кислоти → амоноліз → гідрування → вищі аміни → КПАР можна одержувати катіоноактивні ПАР, і зокрема інгібітори корозії. Інгібітори корозії і інші поверхневоактивні реагенти для газовидобувної галузі також легко одержують за схемою: олії чи інша олієжирова сировина → амідування.

Іншим джерелом в нашій державі може стати розвинене виробництво етанолу, що дозволить використовувати не тільки потенціал більше 100 цукропереробних заводів, але й спиртові заводи та відновлювану вітчизняну сировину: зерно злакових рослин, мелясу та картоплю, тобто ту сировину, яка вміщує крохмаль чи цукор. До таких, зокрема, відносяться деревина і відходи її переробки. Відомо, що етанол може частково чи повністю замінювати бензин. При цьому додавання 20 % етанолу до бензину не потребує змін у двигунах, використання суміші 45 % низькооктанового бензину з 55 % водного етанолу зумовлює зменшення пального до 25 % за рахунок того, що 3 % етанолу збільшують на 1–1,5 одиниці октанове число бензину. Такі дані стали основою того, що ще 20 років тому в США вироблялось до 115 млн дал етанолу, який у вигляді 10 % міцелярної дисперсії з бензином під назвою “газохол” використовується як пальне. У Франції за рахунок такої міцелярної системи зменшено витрати нафти на 1,5 млн т. З цією метою у Бразилії вироблялось понад 240 млн дал етанолу. Для запобігання розшаруванню дисперсії бензину з 95,5 % водним етанолом застосовують розгалужені спирти чи ароматичні вуглеводні. Як спирти можуть бути використані кубові спирти етанолового виробництва – продукти сивушних масел. Виробництво етанолу може не тільки зменшити споживання пального, але й замінити такий небезпечний реагент газодобувної галузі, як метанол – інгібітор гідратуутворення. Для цього можна використовувати як етанол, так і головну фракцію. Після спеціальної обробки головна фракція проявляє не тільки протигідратні властивості, але й протикорозійні. При випробуванні інгібіторів гідратуутворення на основі цієї сировини в умовах ГПУ “Харківгазвидобування” одержані достатньо обнадійливі результати. Крім того, етанол може стати сировинною базою виробництва цілого ряду продуктів, які сьогодні одержують з природного газу і нафти, наприклад за схемами:

етанол → дегідратація → етилен → полімеризація → поліетилен;

етилен → алюмоорганічний синтез → вищі жирні алканоли → АПАР;

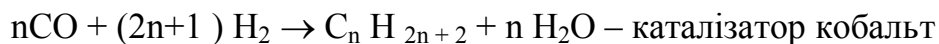
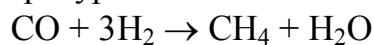
етилен → окислення → оксид етилену → оксиетилювання алканолів → НПАР.

В Україні існує ряд підприємств, які можуть здійснювати дегідратацію, полімеризацію, оксиетилювання, етерифікацію, алкоголіз, гідрування, амоноліз, рафінацію та інші технологічні процеси. На основі цих підходів розроблені нові піноутворювачі, піногасники, інгібітори корозії і гідратуутворення: Інко, Піносіл, Інгідрат. Сьогодні світові втрати металу від корозії оцінюються величиною 25–30 млрд \$, а щорічне зростання виробництва інгібіторів корозії, наприклад у США – 5–7 млн \$. Ці та інші витрати потребують значних витрат енергії. Десятикратне підвищення, в зв’язку зі зменшенням запасів, цін на нафту за останні 10–20 років змушує розвивати альтернативні джерела енергії. Необхідно підкреслити і те, що світові запаси нафти у тепловому еквіваленті оцінюються величиною $\approx 0,5-1 \cdot 10^2$ млрд т, а вугілля – $\approx 2,5-5 \cdot 10^3$ млрд т, що передбачає їх виснаження через ≈ 50 р. і ≈ 500 р., відповідно [3–5]. За цими ж прогнозами виснаження природного газу і ядерного палива може наступити через ≈ 55 р ≈ 200 р. відповідно.

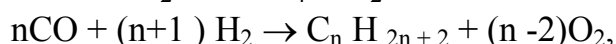
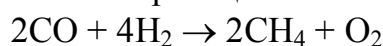
Таблиця - Фізико-хімічні показники дизельних біопалив різних країн

Показник і одиниця виміру	США, ASTM PS 121-99 D6751 2003 а 07. 1999	Австрія ON C1191 07. 1997	Чехія CSN 65 6507 09. 1997	Франція Jornal Officiael 09. 1997	Італія UNI 10635 04. 1997	Швеція SS 155436 11. 1996	Німеччина DIN V 51606 09. 1994
Густина при 15 °С, г/см ³	-	0,85-0,89	0,87-0,89	0,87-0,90	0,86-0,90	0,87-0,90	0,875-0,90
В'язкість кінем. При 40°С, мм ² /с	1,9-6,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0
Температура спалаху, °С	≥100	≥100	≥110	≥100	≥100	≥100	≥110
Температура фільтрування літо/зима, °С	-	0/-15	-5/-8	-	-	-5	0/-10/-20
Температура застигання літо/зима, °С	-	-	-	≤-10	≤0/≤-15	-	-
Загальна сірка, % мас.	≤0,05	≤0,02	≤0,02	-	≤0,01	≤0,001	≤0,01
Відкладення (по Кодрадсону) 100 %, % мас.	≤0,05	≤0,05	≤0,05	-	-	-	≤0,05
Коксування 10 %-го залишку, % мас.	-	-	-	-	≤0,3	≤0,5	-
Цетанове число	≥40	≥49	≥48	≥49	-	≥48	≥49
Зольність, % мас.	≤0,02	≤0,02	≤0,02	-	0,01	≤0,01	≤0,01
Вміст води, мг/кг	≤500	-	≤500	≤200	≤700	≤300	≤300
Загальні забруднення, мг/кг	-	-	≤24	-	-	≤20	≤20
Кислотність, мг КОН/г	≤0,8	≤0,8	≤0,5	≤0,5	≤0,5	≤0,6	≤0,5
Йодне число, гJ ₂ /100 г	-	≤120	-	≤115	-	≤125	≤115
Метанол, % мас.	≤0,2	≤0,2	-	≤0,1	≤0,2	≤0,2	≤0,3
Вміст ефірів, % мас.	≥96,5	-	-	≥96,5	≥98	≥98	-
Моноацилгліцерини, % мас.	≤0,8	-	-	≤0,8	≤0,8	≤0,8	≤0,8
Діацилгліцерини, % мас.	≤0,2	-	-	≤0,2	≤0,2	≤0,1	≤0,1
Триацилгліцерини, % мас.	≤0,2	-	-	≤0,2	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Вільний гліцерин, % мас.	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,05	≤0,02	≤0,02
Загальний гліцерин, % мас.	≤0,24	≤0,24	≤0,24	≤0,25	-	-	≤0,25
Фосфор, мг/кг	-	≤20	≤20	≤10	≤10	≤10	≤10
Вміст луку (Na+K), мг/кг	-	-	≤10	≤5	-	≤10	-
Корозія на Сu пластині, при 50°С	-	-	<1	-	-	-	<1
Відбір, 95 %, °С	-	-	-	<360	<360-	-	-

Тому ще одним альтернативним вітчизняним джерелом вуглеводневої сировини може стати вугілля, деревина та інша відновлювальна рослинна сировина [5-7], з якої на основі процесу газифікації за схемою $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, що протікає при підвищених температурах 700–1100 °С упродовж короткого часу та синтезу Фішера-Тропша, можна одержувати вуглеводні парафінового ряду враховуючи протікання при температурі 200–320 °С і тиску 1,5–3 МПа, наприклад, таких реакцій



чи таких реакцій



які можуть приводити до утворення кисеньвмісних продуктів. Синтез вуглеводнів і їх похідних є незворотними реакціями. Під час синтезу вуглеводнів виділяється велика кількість 165–205 кДж тепла на кожен утворену групу CH_2 , що можна використовувати для одержання водяної пари чи гарячої води. Після конденсації утворюється рідка фаза вуглеводнів і продуктів їх перетворень та газова фаза летких вуглеводнів, які можна використовувати як заміник природного газу. За фракційним складом рідка фаза – це суміш гомологів нижчих вуглеводнів, бензину, дизельного пального, м'яких і твердих парафінів. Синтез можна скеровувати на одержання вуглеводнів ізоструктури з більшим октановим числом, лінійних 1-алкенів чи селективно нижчих алкенів чи навіть ароматичних вуглеводнів. Необхідно відзначити те, що у Німеччині до 1945 р. було широко розвинуте виробництво CO і H_2 , одержувана з них суміш вуглеводнів називалась когазином (Kohle- Gas-Bensin), а бензинова фракція – синтином. Сьогодні таке виробництво існує в Південній Африці – ПАР. Якщо з рідкою фазою провести процес газифікації, наприклад з повітряним чи пароповітряним дуттям при температурах 500–1100 °С з використанням каталізатора (Ni , $Ni-Al_2O_3$) чи без нього, то утворюється газ, до складу якого входять насичені і ненасичені вуглеводні CO , CO_2 і N_2 [6-8] з більшою чи меншою концентрацією водню, насичених і ненасичених вуглеводнів в залежності від технології фірми, % об:

Гейм: температура 500–700 °С H_2 –1-7, CH_4 - 24-26, C_2 17-20, CO - 3-6, CO_2 – 2-4, N_2 –22-50, ККД 92-95;

Дайтон-Фабера: температура 730–900 °С H_2 –1,5-112, CH_4 - 7,6-10,8, C_2 6,6-15,9, CO - 5,5-11,5, CO_2 – 3,6-6,1, N_2 –55-62, ККД 79-82;

Копер-Гаше: температура 850–1100 °С H_2 –8-20, CH_4 - 5-20, C_2 0,5-4, CO - 7-10, CO_2 – 2-4, N_2 –37-48, ККД 46-65;

ОНИА-Геги: температура 800–900 °С H_2 –39-48, CH_4 - 14,5 - 23, C_2 1,7-5, CO - 16-25, CO_2 –9-14, N_2 –3-10, каталізатор $Ni-Al_2O_3$, ККД 45-60;

Теплота горіння утворених газів коливається в межах $8,4\text{--}26,4 \cdot 10^3$ кДж/нм³. Як видно при газифікації, в основному утворюються високооктанові газу. Реакцію газифікації здійснюють в пустотілому реакторі, або реакторі з носієм, або в реакторі з каталізатором. Дослідження газифікації гептану в пустотілому реакторі впродовж 0,75 с і температурах T 700–800 °С свідчать про утворення газу з октановим числом ОЧ більше 90 [7]:

$T, ^\circ C$	газ, % мас.	конденсат, % мас.	кокс, % мас.	втрати, % мас.	ОЧ
700	81,6	17,2	0,2	1	88,4
750	89	10,4	0,1	0,5	97,2
800	91,8	7,6	0,1	0,5	97,9

Такі й аналогічні технології можуть бути використані як автономні джерела паливного газу, в тому числі і в двигунах внутрішнього згоряння [8, 9]. Крім того, можна прогнозувати те, що подібні технології придатні не тільки для переробки вказаної сировини, але й для переробки міських відходів з забезпеченням паливним газом окремих будинків чи мікрорайонів. Усе це може забезпечити економічну незалежність, економію енергоресурсів, зміну інфраструктури комунального господарства, покращення екологічного та соціального стану держави.

Висновки

1. На основі олієжирової сировини і алканолів розроблена технологія виробництва поверхнево активних речовин, зокрема інгібіторів корозії і гідратуутворення, диспергаторів і антидиспергаторів, дизельного пального як альтернативи пальному з нафти.

2. Сьогодні в Україні існують джерела сировини, які можуть бути використані для одержання поверхнево-активних речовин, вуглеводнів і похідних вуглеводнів без використання продуктів переробки нафти і природного газу.

3. Олієжирова сировина, етанол, існуючі потужності їх виробництва можуть стати основою вітчизняного виробництва імпортованих хімічних продуктів для нафтогазової і інших галузей.

4. З використанням процесу газифікації вугілля, деревини, іншої рослинної сировини, міських відходів можна одержувати паливний газ, альтернативний природному газу.

Список літератури: 1. Мельник А.П. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів/ А.П. Мельник, Т.В. Матвєєва // Вісник Харківського політехнічного університету.- Харків: ХДПУ, 1999. – Вип.33. – С.46-48. 2. Мельник А.П. Технологія отримання моноетаноламідів із олій і жирів. /А.П. Мельник, Т.В. Матвєєва // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2002. – №2, Ч.1. – 89-93. 3. Александров А.П. Наука и жизнь. 1982. – №12. 4. Rev. Energ. – 1979. – V.29. – №309. – P. 553. 5. 9-та Світова енергетична конференція, N-J, 1974. – P.13. 6. Паушкин Я.М. Производство олефисодержащих горючих газов / Я.М. Паушкин, Т.П. Вишнякова. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – С. 236. 7. Горлов Е. Г. Химия твердого топлива – М., 1979. – №6. – С. 47. 8. Henkel H. I., et. al. Simens Forsch. –1973. – В. 2. – №1. – P. 56.9. Пат. ФРГ № 2306026, № 2310995.

Поступила в редколлегию 17.09.08.

664.34.002

Т.Т. НОСЕНКО, канд. біол. наук, Національний університет харчових технологій, Київ.

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЙ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВИХ БІЛКІВ ІЗ ШРОТІВ ОЛІЙНИХ КУЛЬТУР

В статті проаналізовано технології одержання білкових продуктів із шротів олійного насіння. Наведено експериментальні підтвердження впливу якості шроту на кількісний вихід білкових ізолятів, показано, що оптимальна температура для екстрагування білків зі шроту залежить від природи розчинника. Автором наведені експериментальні дані про вплив протеолітичних ферментів на кількісний вихід білкових ізолятів зі шроту та на їх технологічні властивості. Зроблено висновок про високі технологічні властивості білків олійного насіння та про можливість їх регулювання.