

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”

О.М. ГЕТМАНЦЕВ, асп., НТУ “ХПІ”

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ АМІНОМОДИФІКОВАНОГО ВОСКУ

Визначено характеристики бджолиного воску. Досліджено реакцію взаємодії діетаноламіну з бджолиним воском при мольному відношенні реагентів 1:1 і температурах 483, 503 та 523 К впродовж двох годин.

Определены характеристики пчелиного воска. Исследована реакция взаимодействия диетаноламина с пчелиным воском при мольном отношении реагентов 1:1 и температурах 483, 503 и 523 К в течение двух часов.

The features and characteristics of beeswax have been determined. The interaction reaction of beeswax with diethanolamine at molar ratio of reagents as 1:1 at the temperature points 483, 503 and 513K during two hours has been investigated.

При видобуванні олій та жирів до них потрапляють різні супутні речовини, зокрема воски, концентрація яких в рослинних оліях досягає 3 – 4 %, а в жирах наземних тварин їх кількість менша [1].

Згідно існуючих технологій переробки оліє-жирової сировини воски виділяють вентеризацією чи іншими способами [1, 2]. Одержані продукти, що є сумішшю восків з триацилгліцеридами (ТАГ) є відходами виробництва олій. Характеристики таких восків приведено в табл. 1

Таблиця 1. Характеристики восків

Воск	Концентрація, % мас.		ЧО, мг КОН/г	КЧ, мг КОН/г	Температура топлення, К
	воски	ТАГ			
Після вентеризації [3]	40 - 50	50 - 60	175 - 185	6,0 – 12,0	318 - 331
Після очищення [3]	98 - 99	1 - 2	150 - 165	4,0 – 7,0	340 - 345
Бджолиний [1]	94 – 97	–	91 – 97	7,0-20,0	333 - 369

Такі характеристики восків зумовлюють їх застосування в медицині, косметології машинобудуванні [1, 2] Разом з цим воски можуть бути сировиною для одержання поверхнево-активних речовин, що на сьогодні мало відомо. Тому дослідження перетворення восків в інші речовини є актуальною задачею.

Виходячи з актуальності, метою цього дослідження є вивчення кінетики взаємодії діетаноламіну (ДЕА) з воском. Об'єктом дослідження – реакція амідування діетаноламіном бджолиного воску, як моделі рослинних восків при підвищених температурах.

В дослідженні використано бджолиний віск з наступними характеристиками: вміст води – 0,54 %, молекулярна маса (ММ) – 701,3 г/моль,

ефірне число – 81 мг КОН/г, кислотне число – 10,1 мг КОН/г, температура топлення – 345 К.

Реакцію амідування воску ДЕА досліджено за змінами концентрації аміну в реакторі ідеального змішування, який обладнано обігрівальним елементом, автоматичним підтриманням температури з похибкою $\pm 0,2$ °С, шляхом відбирання зразків реакційних мас через заданий проміжок часу при температурах 483, 503 та 523 К. Поточні концентрації вихідного аміну визначено титруванням зразків реакційних мас 0,1 Н соляною кислотою [4]. Концентрації аміну, який вступив у реакцію перераховано у ступінь його перетворення в амід.

Раніше [5] досліджено амідування воску при температурах до 473 К. При цьому встановлено, що хоча концентрація аміну зменшується з часом реакції, але ступінь його перетворення досягає не більше 70 % мас.

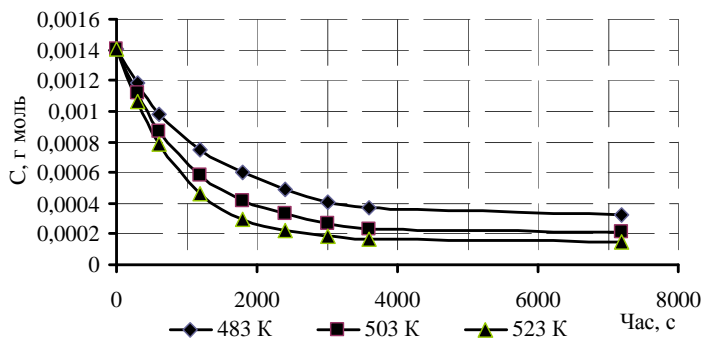


Рис. 1 – Зміни концентрації ДЕА, С в залежності від часу і температури

503 К до 523 К. Разом з тим, при кожній температурі настає час (≈ 4000 с), після якого концентрація аміну практично не зменшується.

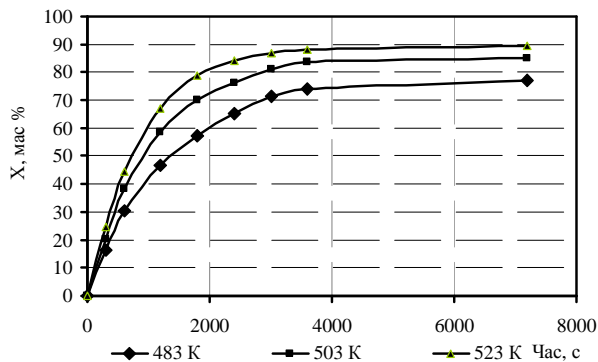


Рис. 2 – Залежності ступеня перетворення (X, мас %) діетаноламіну в реакції з восками від температури і часу реакції

через 3000 с ступінь перетворення при 483 К досягає ~ 70 % мас., то при температурі 503 К і 523 К ~ 80 % мас. і ~ 87 % мас., відповідно. Максимальний ступінь перетворення досягнуто при температурі 523 К через 7200 с реакції, який складає – 89,5 % мас. Подальше збільшення температури при МВ 1 : 1 зумовлює тільки більш швидке перетворення аміну в амід на початковій стадії реакції та не впливає на максимальний ступінь перетворення впродовж заданого часу [5].

Вивчення зміни концентрації аміну з часом свідчить про те, що підвищення температури зумовлює суттєве зменшення його концентрації (рис. 1). При цьому перехід від температури 483 К до температури 503 К забезпечує більш швидке зменшення аміну, ніж при переході від температури

Ступінь перетворення аміну в амід (рис. 2) плавно зростає впродовж ~ 1 години протікання реакції при всіх досліджених температурах. Подальше збільшення часу реакції до 2 годин не призводить до суттєвої зміни ступеня перетворення, підвищуючи його всього на 2 – 3 % мас. В той же час збільшення температури на 20 °С зумовлює суттєве збільшення ступеня перетворення. Так, якщо

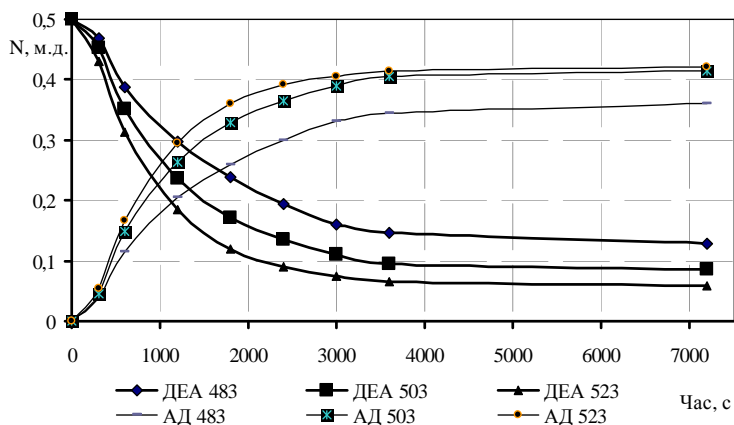


Рис. 3 – Залежність мольної частки ДЕА та аміду від часу протікання реакції концентрації ДЕА, АД вказує на те, що амін практично витрачається на утворення аміду, так як залежність (рис. 4) характеризується кутом нахилу 45°.

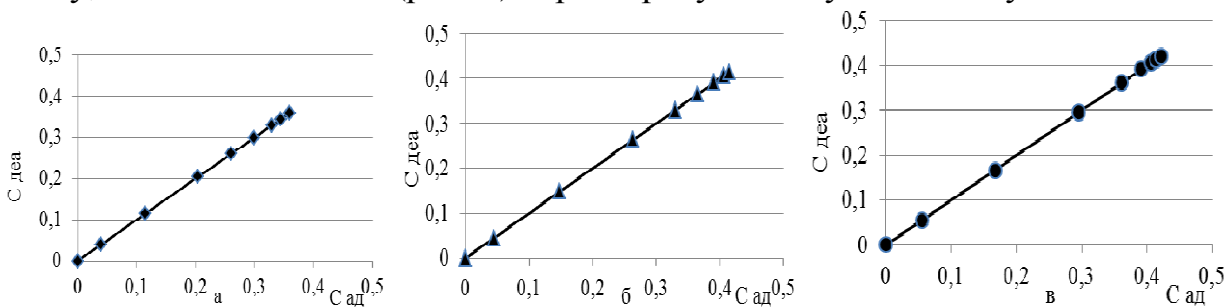
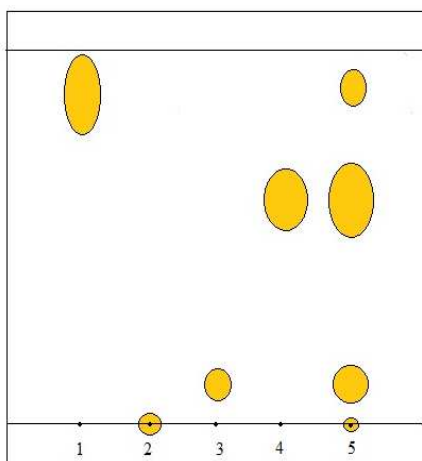


Рис. 4 – Співставлення концентрацій ДЕА і АД при температурі 483 К (а), 503 К (б), 523 К (в)



1 – воск, 2 – ДЕА, 3 – АД, 4 – ВЖС, 5 – реакційна суміш

Рис. 5 – Тонкошарова хроматографія реакційної маси в порівнянні з речовинами-свідками

перевірено згідно [7] відповідність змін концентрації ДЕА кінетичним рівнянням першого і другого порядку (рис б). Співставлення коефіцієнтів апроксимації R^2 вказує на те, що зникнення діетаноламіну в реакції з воском підпорядковується законам, які характерні для реакції другого порядку, оскільки в цьому випадку величина $R^2 = 0,99$ (рис. 4 б) більша ніж величина $R^2 = 0,93 - 0,97$ (рис. 4 а)

Для оцінки істинних констант швидкостей реакції та термодинамічних параметрів поточні концентрації ДЕА та діетаноламіду (АД) перераховано у мольні частки (N), зміни яких з часом по кожному компоненту наведено на рис.3. Співставлення змін

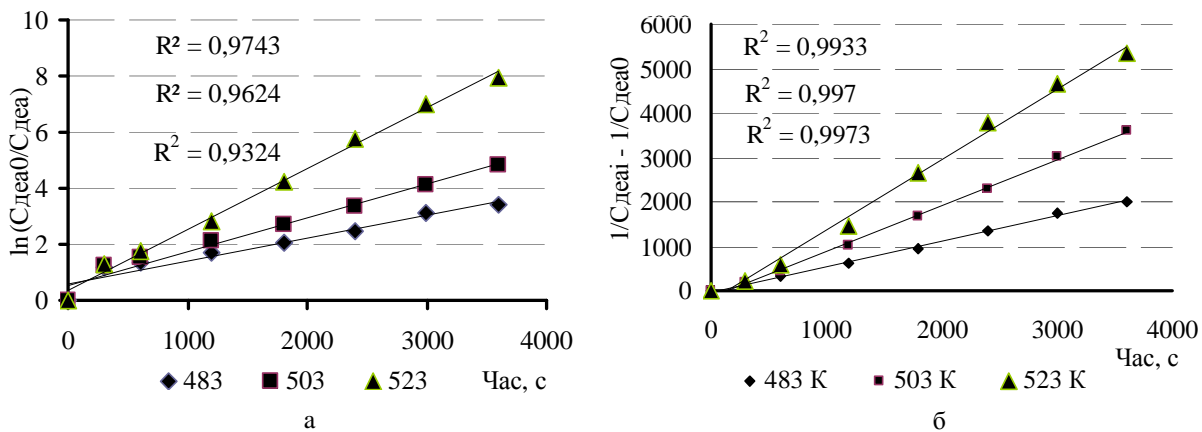


Рис. 6 – Анаморфози кінетичних залежностей для реакцій першого (а) і другого (б) порядку

За даними рис. 6 б виходячи з кутів нахилу прямих визначено константи швидкості реакції (табл. 2). На основі знайдених констант швидкостей реакції згідно [7] розраховано (табл. 2) енергію активації (ΔE_a), ентальпію (ΔH_a), ентропію (ΔS_a) активації. Величина ΔS_a свідчить про те, що перехідний стан є більш упорядкований, ніж вихідний, а амідування протікає, як бімолекулярна реакція з відповідними стеричними вимогами.

Таблиця 2. Константи швидкості та термодинамічні параметри для реакції взаємодії воску з діетаноламіном

Температура а (Т), К	Константи швидкості реакції, $k \cdot 10^{-2}, c^{-1}$.	ΔE_a , кДж/моль	ΔH_a , кДж/моль	ΔS_a , Дж/моль·К	k_0
483	6,15	41,74	5,48	-205,65	1366,22
503	8,45				
523	15.70				

Висновки:

1. Встановлено, що при підвищених температурах ступінь перетворення діетаноламіну і утворення діетаноламиду жирних кислот досягає ~ 90 %
2. Показано, що максимальний ступінь перетворення аміну в амід досягається через ~ 1 – 1,5 год.
3. Доказано, що реакція амідування воску за витратами діетаноламіну підпорядковується закономірностям реакції другого порядку.
4. Визначені константи швидкості реакції в інтервалі температур 483 – 523 К та оцінено енергію активації, ентальпію та ентропію активації реакції амідування.

Список літератури: 1. *Ивановский Л.В.* Энциклопедия восков. Воски и их важнейшие свойства. – Ленинград, 1956. – С. 17 – 35. 2 *Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзолкин В.В.* и др. Высшие жирные спирты. – Москва, 1970. – С. 48 - 52. 3. *Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. Янова А.И.* и др. Технология переработки жиров. – М.: Пищепромиздат, 1998. – 452 с. 4. *Мельник А.П., Папченко В.Ю., Гетманцев А.М.* Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – № 10. - С. 28 – 32. 5. *Мельник А.П., Гетманцев А.М.* Дослідження реакції амідування бджолиного воску // Вісник ХДПУ. 2009. Вип. 33.- С. 46-48. 6. *Б.Н. Тютюнников, Ф.Ф. Гладкий, З.И. Бухитаб, А.П. Мельник* Химия жиров - 3-е изд., перераб.

и доп. - М. : Колос, 1992. - 448 с. 7. *Піх З.Г.* Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Навч. посіб. – Львів: НУ “Львівська політехніка”, 2002. – С.214 - 234.

Поступила в редколлегию 14.03.2011

УДК 66.061.34

А.А. САВУС, зам. председателя правления АО «Стома», г. Харьков

С.Н. МОЛЬЧЕНКО, инженер, НТУ «ХПИ»

И.Н. ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖИРОВ ИЗ ОТРАБОТАННОГО АДСОРБЕНТА ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В статье приведены результаты исследований извлечения жиров из отработанных адсорбентов производства пищевых растительных масел абсолютным этиловым спиртом. Получена математическая модель этого процесса.

В статті наведено результати досліджень вилучення жирів із відпрацьованих адсорбентів виробництва харчових рослинних олій за допомогою абсолютного етилового спирту. Отримана математична модель цього процесу.

In the article the results of researches of adsorbent exhaust extraction of fat food production plant oils using absolute ethyl alcohol. Received the mathematical model of the process.

Одной из важнейших и актуальных задач стоящих сегодня перед масложировой отраслью пищевой промышленности является рациональное использование отходов, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В ходе рафинации масел и жиров, а именно после адсорбционной их очистки, образуется заметное количество отработанного адсорбента (отбельной глины). Этот отработанный адсорбент содержит в своем составе от 30% до 50% жиров. Жир, содержащийся в отработанном сорбенте, сегодня безвозвратно теряется, но кроме этого такой сорбент часто загорается как на самом предприятии, так и на свалке, куда его сегодня отправляют. При этом предприятие платит деньги за утилизацию этого отхода.

Такое положение представляется нетерпимым, т.к. содержащийся в отработанном сорбенте жир можно извлечь и направить на техническое (а, возможно, и на пищевое) применение. Обезжиренный сорбент, возможно, будет пригоден к повторному использованию и, во всяком случае, пригоден для технического применения, например, он может входить в состав шихты при производстве кирпича, бетонных смесей и т.д.

Сама идея извлечения жира из сорбента далеко не нова. Однако, использование для извлечения жира (масла) из сорбента этилового спирта до сих пор не исследовалось. Этиловый спирт был выбран в качестве экстрагента потому, что раствор жира в спирте – готовая сырьевая смесь для получения этиловых эфиров жирных кислот. Эти эфиры могут найти себе разнообразное применение, но прежде всего в качестве «биодизеля». Использование этиловых эфиров жирных кислот имеет целый ряд преимуществ по сравнению с