

2. Кузнецова Л.М. Дослідження впливу кількості етанолу на температуру плавлення отриманих фракцій пальмової олії / [П.Ф. Петік, І.М. Демидов, В.Ю. Папченко, Л.М. Кузнецова] // Східно-європейський журнал передових технологій – Харків, 2013. – № 3/6 (63) – С. 33 – 35.
3. Кузнецова Л.М. Фракціонування пальмової олії / Л.М. Кузнецова, П.Ф. Петік, І.М. Демидов, В.Ю. Папченко // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції [«Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей»], 22 – 23 березня 2012 м. Київ – К.: НУХТ, 2012. – С. 85.
4. Кузнецова Л.Н. Новое в технологии фракционирования пальмового масла / Л.Н. Кузнецова, В.Ю. Папченко, И.Н. Демидов // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції [«Образование и наука та на XXI век – 2012»], 17–25 октомври 2012 г. – София: «Бял ГРАД БГ» ООД 17, 2012. – Том 37. Лекарство. Химия и химически технологии. – С. 68 – 71.
5. Дифференциально сканирующие калориметры QDSC. Руководство пользователя. – 57 с.
6. Бондарь А.П. Математическое моделирование в химической технологии / А.П. Бондарь. – Киев: Вища школа, 1973. – 280 с.

УДК 665.1.09

КІНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЖИРІВ ВОДНО-СПИРТОВИМИ РОЗЧИНАМИ КАРБОНАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Мольченко С.М., аспірант, Демидов І.М., д-р техн. наук, професор,
Ведь В.Є., д-р техн. наук, професор

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

У статті наведено результати досліджень кінетики нейтралізації рослинних олій водно-спиртовими розчинами карбонату натрію і калію.

The article shows the results of research in the field of vegetable oils kinetics of neutralization using water-alcohol solution of sodium carbonate and potassium.

Ключові слова: кінетика, нейтралізація, карбонат натрію і калію, водно-спиртовий розчин.

Постановка проблеми у загальному вигляді

На сьогоднішній день безвідходні і маловідходні технології являють собою один із сучасних напрямків розвитку промислового виробництва. Виникнення цього напрямку обумовлено необхідністю запобігти шкідливому впливу відходів промисловості на довкілля.

Для видалення жирних кислот в олієжирової промисловості використовують традиційні технології лужної нейтралізації, що використовують як нейтралізуючий агент гідроксид натрію. Кількості відходів і втрат при лужній нейтралізації досить високі і визначаються захопленням нейтрального жиру в соапсток, який значно дешевший за олію, а також омиленням нейтрального жиру лугом [1, 2]. Тому створення ефективної технології нейтралізації, яка забезпечує отримання високоякісних нейтралізованих олій при малих значеннях відходів і втрат, є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і літератури

Аналіз останніх досліджень і публікацій показує, що, незважаючи на наявність праць і публікацій, спрямованих на вдосконалення технології нейтралізації олій та жирів [3–5], проблему пошуку нових перспективних шляхів щодо створення маловідходних і безвідходних технологій жирів не можна вважати вирішеною.

У попередніх дослідженнях [6,7] запропоновано технологію нейтралізації рослинних олій водно-спиртовими розчинами. Як нейтралізуючий реагент був обраний водно-спиртовий розчин карбонату калію і натрію в 60 % етиловому спирті. Було доведено, що застосування водно-спиртових розчинів карбонатів лужних металів забезпечує високу якість нейтралізованої олії ($KЧ \leq 0,2$ мг КОН/г), визначено раціональні умови процесу.

Мета дослідження

Метою роботи є дослідження кінетики процесу нейтралізації жирів водно-спиртовими розчинами карбонатів лужних металів.

Матеріали дослідження

Об'єктом дослідження було обрано нерафіновану соняшникову олію з кислотним числом 1,08 мг КОН/г і 0,94 мг КОН/г. Як нейтралізуючий агент – розчин карбонату калію в 60 % етиловому

спирті концентрацією 0,04 моль/л і розчин карбонату натрію в 60 % етиловому спирті з концентрацією 0,05 моль/л.

Реакцію нейтралізації проводили на експериментальній установці в лабораторних умовах. Процес проводили в реакторі з мішалкою при інтенсивному перемішуванні. Олію нагрівали до заданої температури, не припиняючи перемішування, вносили розраховану кількість водно-спиртового розчину карбонату калію або натрію. Під час реакції відбирали проби, поміщали в охолоджені колби і відразу заморожували. У цьому випадку реакція нейтралізації практично миттєво зупинялася і ходом її в часі на час зважування та аналізу можна знехтувати.

Кислотне число нейтралізованої олії визначали за методикою [8]. За кислотним числом визначали концентрацію жирних кислот у суміші.

Нейтралізація жирних кислот олій водно-спиртовими розчинами карбонатів натрію та калію відбувається спочатку з високою швидкістю, а потім ця швидкість знижується. Характер кривих зміни концентрації жирних кислот у процесі нейтралізації водно-спиртовим розчином карбонату калію при різних температурах представлений на рис. 1.

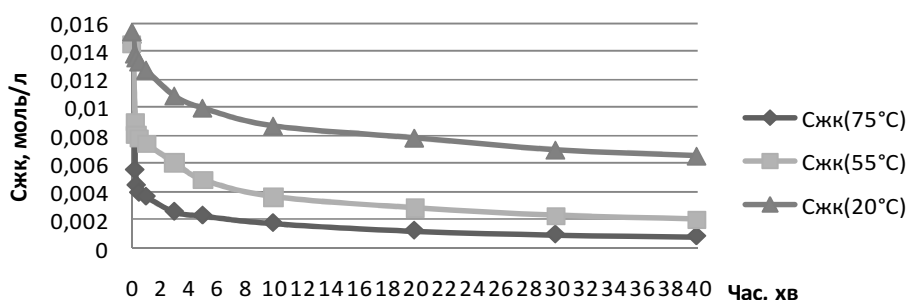


Рис. 1 – Зміна концентрації жирних кислот під час нейтралізації водно-спиртовим розчином K₂CO₃

Характер кривих зміни концентрації жирних кислот у процесі нейтралізації водно-спиртовим розчином карбонату натрію при різних температурах представлений на рис. 2.

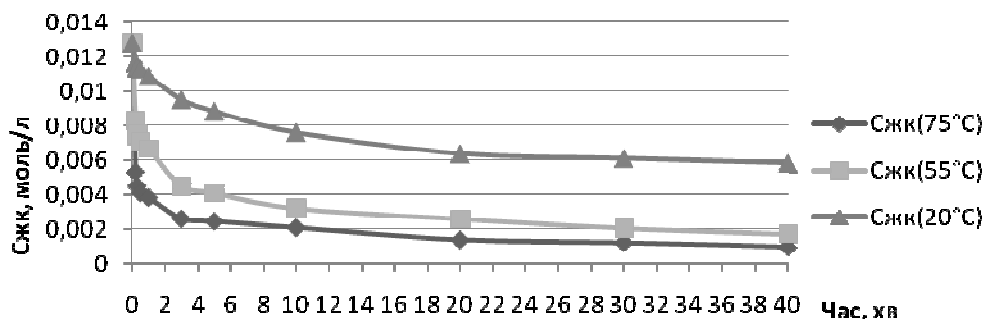
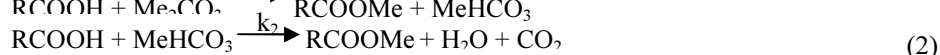


Рис. 2 – Зміна концентрації жирних кислот під час нейтралізації водно-спиртовим розчином Na₂CO₃

Оскільки нейтралізація жирних кислот розчином Me₂CO₃ може бути представлена у вигляді схеми [9]:



де Me – калій або натрій, то дослідження кінетики реакції нейтралізації жирних кислот вивчали для обох реакцій. Відомо, що у водних розчинах реакції (1) і (2) відбуваються послідовно і лише на короткій відстані перебігу цих реакцій при малих концентраціях MeCO₃, обидві реакції відбуваються паралельно. Тому для визначення констант обох реакцій вибирали відповідні частини кінетичних кривих (рис. 1–2).

Щоб вивчити швидкість витрачання карбонатів натрію і калію за реакцією (1), процес проводили при температурах 20, 55, і 75 °С. Попередні досліди показали, що при таких температурах швидкість за реак-

цією (2) у багато разів менша, ніж за реакцією (1), і тому практично не заважають вивченню процесу окремо.

Для визначення витрачання карбонатів натрію і калію застосовували методику, описану в [10]. За фенолфталеїном визначали вміст карбонатів натрію і калію, а за метилоранжем – гідрокарбонатів натрію і калію. Отримані результати свідчать про те, що карбонат натрію і калію витрачаються до 0,3 хв. Це дозволяє нам вважати, що далі йде реакція (2).

За рівнянням (3) [11,12]:

$$\frac{1}{c_i} - \frac{1}{c_0} = k_i \cdot \tau \quad (3)$$

де c_0 та c_i – початкова та поточна концентрація жирних кислот, моль/л;

k_i – константа швидкості реакції, моль/(л·с);

τ – тривалість реакції, с.

Константи швидкості визначили по реакціях (1) і (2) при різних температурах для натрію:

$k_1 = 9,03$ л/моль·с при $t = 75^\circ\text{C}$; $k_1 = 3,31$ л/моль·с при $t = 55^\circ\text{C}$; $k_1 = 0,56$ л/моль·с при $t = 20^\circ\text{C}$;

$k_2 = 0,43$ л/моль·с при $t = 75^\circ\text{C}$; $k_2 = 0,26$ л/моль·с при $t = 55^\circ\text{C}$; $k_2 = 0,06$ л/моль·с при $t = 20^\circ\text{C}$;

та відповідно для калію:

$k_1 = 9,03$ л/моль·с при $t = 75^\circ\text{C}$; $k_1 = 3,31$ л/моль·с при $t = 55^\circ\text{C}$; $k_1 = 0,58$ л/моль·с при $t = 20^\circ\text{C}$;

$k_2 = 0,50$ л/моль·с при $t = 75^\circ\text{C}$; $k_2 = 0,24$ л/моль·с при $t = 55^\circ\text{C}$; $k_2 = 0,07$ л/моль·с при $t = 20^\circ\text{C}$.

Для перевірки правильності вибору нами часток кінетичних кривих (рис. 1–2) при визначенні констант швидкостей реакції з гідрокарбонатами лужних металів була проведена реакція нейтралізації жирних кислот олії з гідрокарбонатом калію при $t = 55^\circ\text{C}$ і визначена константа швидкості реакції $k = 0,25$ л/моль·с. Близькі за значенням результати свідчать про гарну збіжність результатів експерименту.

Як залежності константи швидкості реакції від температури приймаємо рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$

де k_0 – предекспоненціальний множник, що залежить від фізико-хімічних властивостей реакційної системи; E – енергія активації, Дж/моль; T – температура реакції, К; R – універсальна газова постійна.

Таким чином, відповідно до знайдених енергії активації і предекспоненціального множника константи швидкості для реакції нейтралізації жирних кислот олій водно-спиртовим розчином карбонату натрію можуть бути визначені за рівняннями:

$k_1 = 1,3 \cdot 10^8 \exp(-43534/RT)$; $k_2 = 1,45 \cdot 10^5 \exp(-30175/RT)$;

та відповідно константи швидкості для реакції з водно-спиртовим розчином карбонату калію:

$k_1 = 1,4 \cdot 10^8 \exp(-43677/RT)$; $k_2 = 2,4 \cdot 10^5 \exp(-31552/RT)$.

Висновки. Проведені нами дослідження дають підставу стверджувати, що жирні кислоти олії можуть бути нейтралізовані водно-спиртовими розчинами карбонатів лужних металів на значну глибину, причому із збільшенням температури глибина процесу зростає.

Визначено кінетичні параметри процесу нейтралізації жирних кислот (константи швидкості реакцій, енергія активації та предекспонент) карбонатами лужних металів, що стане у пригоді при конструюванні реакторів-нейтралізаторів для цього процесу.

Література

1. Калашева Н.А. Нормативы отходов и потерь при щелочной рафинации масел и жиров и причины, влияющие на их величину / Н.А. Калашева, А.Г. Анисимова, Е.М. Азнаурьян // Масложировая промышленность. – 1998. – № 1. – С. 10–13.
2. Арутюнян Н.С. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.А. Нестерова. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
3. Бабушкин А.Ф. Обоснование и разработка технологии рафинации подсолнечных масел с применением силиката натрия и физико-химических воздействий: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.06 / Бабушкин Алексей Федорович. – Краснодар, 1999. – 24 с.
4. Киншаков К.Д. Совершенствование технологии нейтрализации свободных жирных кислот подсолнечного масла / К.Д. Киншаков, О.С. Восканян, А.Ю. Кривова, О.Н. Беляева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2011. – № 11. – С. 20–22.
5. Петік І.П. Технологія лужної нейтралізації жирів в системі вода-гліцерин-етанол: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.18.06 / Петік Ігор Павлович. – Х., 2013. – 20 с.
6. Мольченко С.М. Використання водно-спиртового розчину кальцинованої соди для нейтралізації соняшникової олії / Мольченко С.М., Бродюк, І.С., Демидов І.М. // Вісник Національного технічного університету «Харківського політехнічного інституту». – Х.: НТУ «ХПІ». 2013. – № 55 (1028). – С. 80–85.

7. Мольченко С.Н. Нейтрализация растительных масел водно-спиртовым раствором карбоната калия / Мольченко С.Н., Демидов И.Н. // Современный научный вестник. – Белгород: Руснаучкнига. – 2014. – № 7 (203). – С. 90–95.
8. ДСТУ ISO 660: 2009. Жири тваринні та рослинні й олії. Метод визначення кислотного числа та кислотності (ISO 660: 1996, IDT).
9. Моргунов А.Н. Выбор и расчет аппаратов для нейтрализации окисленного парафина водным раствором Na_2CO_3 / А.Н. Моргунов, М.А. Никитин, А.А. Перченко // Масложировая промышленность. – 1977. – № 8. – С. 20–23.
10. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М: Химия, 1971. – Т. 2. – 456 с.
11. Лейдлер К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер; пер. с англ. И.Н. Белецкой, Н.Ф. Казанской. – М.: Мир, 1966. – 350 с.
12. Шмид Р. Неформальная кинетика / Р. Шмид, В.Н. Сапунов; пер. с англ. З.Е. Самойловой. – М: Мир, 1985. – 264 с.

УДК 664.36

КУПАЖІ ОЛІЙ – ДЖЕРЕЛО ПОЛІНЕНАСИЧЕНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

Матвєєва Т.В., канд. техн. наук, доцент, Федякіна З.П.
Український науково-дослідний інститут олій та жирів НААН України, м. Харків

Купажування олій з метою одержання композицій, оптимізованих за жирнокислотним складом, один із сучасних напрямків олійно-жирової галузі. В даній роботі встановлено фізико-хімічні характеристики, жирнокислотний склад та біологічну цінність обраних для купажування вітчизняних олій. За розробленою математичною моделлю в програмному пакеті MatCad розраховано суміші (купажі) олій. Визначено жирнокислотний склад одержаних купажів.

Obtaining of compositions with balanced fatty acid composition by blending is one of the modern directions in «oils and fats» branch. Physical and chemical characteristics, fatty acid composition and biology value have been established for domestic oils which have been chosen for blending. With created mathematical in Math-CAD software have been calculated blends of oils. Fatty acid composition of obtained blends have been determined.

Ключові слова: олії, купажі, поліненасичені жирні кислоти ω -6 та ω -3, мононенасичені жирні кислоти, незамінні жирні кислоти, жирнокислотний склад.

Постановка проблеми

Олії з доісторичного часу застосовуються людиною в харчуванні. Наприклад, оливкова олія є найбільш давньою олією, що використовується мешканцями Середземномор'я, Єгипту, Іспанії та Африки. Ця олія слугувала предметом торгівлі та широкого попиту в багатьох країнах. У харчуванні слов'янських народів переважали такі олії як лляна, конопляна, соєва, хрестоцвітних. В XIX ст. Російська імперія була основним виробником лляної та конопляної олій, однак у деяких регіонах країни переважали і олії хрестоцвітних – суріпна, гірчична, рижієва. Сьогодні основною олією українців, білорусів та росіян є соняшникова олія, а суріпна, гірчична, рижієва або лляна з'являються на нашому ринку як «нові види» олій [1].

Всі олії на 99,0 – 99,5 % складаються з тригліцеридів, а тому мають велику калорійність. Але цим біологічна цінність олій не обмежується. В тридцять роки минулого століття стало відомо, що в оліях містяться необхідні для життя людини речовини, які в організмі не виробляються, але мають великий вплив на його (організм) стан. Ці сполуки – жирні кислоти з двома або більшим числом ненасичених зв'язків у молекулі – лінолева кислота (18 атомів вуглецю та 2 подвійних зв'язки) й ліноленова (18 атомів вуглецю та 3 подвійних зв'язки), які ще називають незамінними або есенціальними. Незамінні жирні кислоти є вихідним будівельним матеріалом для клітинних мембран та біосинтезу речовин – посередників, що регулюють обмінні процеси (простагландинів і лейкотриєнів). Мембрани, у свою чергу, впорядковують всі процеси обміну речовин та енергії в організмі. Недостатність в організмі есенціальних жирних кислот може призвести до затримання росту та розвитку у дітей; пригнічення репродуктивної функції у дорослих; порушення проникності шкіри; дерматитів [1].