

УДК 678.643

А.А. Королёв, канд. техн. наук

Черниговский национальный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ГЛИЦЕРИНА**О.О. Корольов**, канд. техн. наук

Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССУ ЕТЕРИФИКАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ**Aleksandr Korolev**, PhD in Technical Sciences

Chernigov National University of Technology, Chernigov, Ukraine

INTENSIFICATION OF THE ESTERIFICATION OF GLYCEROL

Изучена каталитическая активность ряда ацетатов и хлоридов двухвалентных металлов – магния, цинка, кобальта, кальция, марганца в реакции этерификации глицерина жирными кислотами при температуре 433 К. Реакции проводили без атмосферы инертных газов. Наибольшую активность проявили соли магния и цинка. Добавки в реакционную массу небольших количеств растворителя диметилсульфоксида на 25 % увеличивает скорость реакции. Применения катализатора и добавки растворителя позволяет уменьшить время проведения реакции в 2 раза.

Ключевые слова: этерификация, катализатор, глицерин.

Вивчено каталітичну активність деяких ацетатів і хлоридів двовалентних металів – магнію, цинку, кобальту, кальцію, марганцю в реакції етерифікації гліцерину жирними кислотами при температурі 433 К. Реакції проводили без атмосфери інертних газів. Найбільшу активність виявили солі магнію і цинку. Добавки в реакційну масу невеликих кількостей розчинника диметилсульфоксиду на 25 % збільшує швидкість реакції. Застосування катализатора і добавки розчинника дозволяє зменшити час проведення реакції в 2 рази.

Ключові слова: етерифікація, катализатор, гліцерин.

Catalytic activity of row of acetates and chlorides of bivalent metals is studied - magnesium, zinc, cobalt, calcium, manganese in the reaction of esterification of glycerin fat acids at a temperature 433 K. Reactions were conducted without the atmosphere of rare gases. Most activity was shown by salts of magnesium and zinc. Additions in reactionary mass of small amounts of solvent of dimethyl sulfoxide (DMSO) on 25 % increases speed of reaction. Applications of catalyst and addition of solvent time of realization of reaction allows to decrease in 2 times.

Key words: esterification, catalyst, glycerin.

Постановка проблемы. В пищевой технологии необходимое условие длительной и надежной эксплуатации оборудования – эффективная защита от коррозии, обусловленной повышенными температурами, влажностью, контактом с химически и биологически активными средами (кисломолочными продуктами, пищевыми кислотами, солью, штаммами различных микроорганизмов и т. д.).

Лакокрасочные покрытия, среди прочих методов, являются одним из наиболее массовых средств защиты от коррозии оборудования, находящегося в различных условиях эксплуатации. Для сохранения защитного действия лакокрасочных покрытий актуальна разработка эффективных модифицирующих добавок, содержащих ингибиторы коррозии или пассиваторы, повышающие защитное действие покрытий и продлевающих срок их службы.

Одними из направлений модифицирования лакокрасочных материалов, пищевых продуктов и косметических товаров является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), различающихся как природой гидрофильного центра, так и строением гидрофобного радикала.

Сложные эфиры на основе полиспиртов и жирных кислот являются неиногенными ПАВ и в ряде случаев проявляют ингибирующую активность [1]; активными ингибиторами коррозии являются липиды и сложные эфиры на основе глицерина – фосфолипиды высших жирных кислот [2–4].

Анализ последних достижений и публикаций. Сложные эфиры на основе глицерина находят применение в пищевой технологии (эмульгаторы, ПАВ), косметических товарах (кремы, гели, шампуни), лакокрасочной промышленности (алкидные лаки, краски, эмали).

Реакция кислот с полиспиртами протекает при повышенной температуре и в присутствии катализатора. В монографии [5] приводится перечень катализаторов этерификации: органические и неорганические кислоты, амины, металлы и их соли, различные металлоорганические и элементоорганические соединения.

В промышленных условиях при получении алкидных лакокрасочных материалов при температуре 513...533 К в качестве катализаторов используются оксиды кальция и свинца [6] в инертной среде.

Получение эмульгаторов для маргариновой и других производств проводится этерификацией глицерина высшими жирными кислотами при температуре 483...493 К в присутствии оксида кальция и также в инертной среде [7; 8].

Оксиды двухвалентных металлов – магния, цинка, кальция и др. в виде тонкого слоя на подложке из оксида алюминия предложено использовать в технологии по переэтерификации рапсового масла глицерином при температурах до 513 К [9].

В ряде патентов и публикаций при получении сложных полиэфиров предлагается использование в качестве катализаторов солей двухвалентных металлов: цинка, магния, кальция и др., например [10].

Представляет интерес изучить возможность использования в процессе этерификации глицерина жирными кислотами доступных и нетоксичных солей двухвалентных металлов, растворимых в спиртовых средах, например, ацетатов и хлоридов.

Выделение не решенных ранее частей общей проблемы. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что процесс ацилирования глицерина проводится при достаточно высоких температурах и в присутствии инертного газа. Для получения глицеридов при более низких температурах (433...453 К) следует выяснить возможность использование катализаторов ряда доступных и нетоксичных солей органических и неорганических кислот. Их применение известно по реакции полиэтерификации в процессе получения полиэтилентерфталата. Снижение температуры позволит избежать осмоление и потемнение продуктов реакции и проводить реакцию без инертного газа.

Цель статьи. Основной целью этой работы является интенсификация процесса этерификации глицерина жирными кислотами и снижение температуры реакции, уменьшение времени синтеза, проведение реакции без использования инертного газа в присутствии катализаторов ряда ацетатов и хлоридов двухвалентных металлов.

Изложение основного материала. Исходными веществами для синтеза были каприловая (октановая) кислота с температурой кипения 512 К и глицерин (1,2,3-пропантриол) с температурой кипения 563 К при мольном соотношении 2:1.

В качестве катализаторов использованы *Mg, Ca, Zn, Co, Mn* ацетаты и *Mg, Zn, Co* хлориды. Количество катализатора 6 ммоль/моль кислоты при расчете на безводную соль. Краткая характеристика исследованных катализаторов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика катализаторов

№ п/п	Формула	Температура плавления $T_{пл}$, К	Растворимость	
			вода	этанол
1	$(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$	разлагается при нагревании	+	м.р.
2	$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	413	+	м.р.
3	$(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$	353	+	+
4	$(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$	353	+	+
5	$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	508 (безводный)	+	+
6	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	360	+	+
7	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	423	+	+
8	$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$	591 (безводный)	+	+

Реакция проводилась как в расплаве, так и в присутствии добавок растворителей диметилформамида (ДМФО) и диметилсульфоксида (ДМСО) в количестве 5 % от реакционной массы. ДМСО является важным биполярным апротонным растворителем. Он менее токсичен, чем другие представители этой группы, такие как диметилформа-мид, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон, ГМФТА. Благодаря своей сильной рас-творяющей способности, ДМСО часто используется как растворитель в химических реакциях с участием неорганических солей.

Кислотные свойства ДМСО выражены слабо, поэтому он стал важным растворите-лем в химии карбоанионов. Из-за высокой температуры кипения ДМСО крайне мед-ленно испаряется при нормальном атмосферном давлении, это делает его очень удоб-ным растворителем для проведения реакций при нагревании.

Реакция проводилась при температуре 433 К. Скорость реакции определяли по из-менению концентрации *COOH*-групп в пробах реакционной массы методом титрования раствором щелочи, полученные данные использовались для расчета степени превраще-ния *P* (%). Эффективность действия катализаторов оценивали по степени превращения *P* через промежутки времени τ , рассчитывая значения коэффициента активности $Ka = P/\tau$. Показателем активности катализатора является также полное время реакции до достижения показателя $P = 93...95\%$.

Экспериментальные и расчетные данные первой серии опытов с использованием ацетатов (табл. 1, пп. 1–5) и хлоридов (табл. 1, пп. 6–8) двухвалентных металлов пред-ставлены на рис. 1–4.

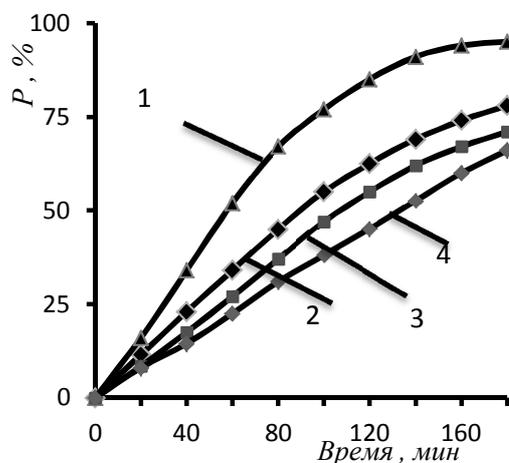


Рис. 1. Зависимость выхода глицерилкаприлата от времени реакции с катализаторами – ацетатами: 1 – Zn; 2 – Mg; 3 – Co; 4 – без катализатора

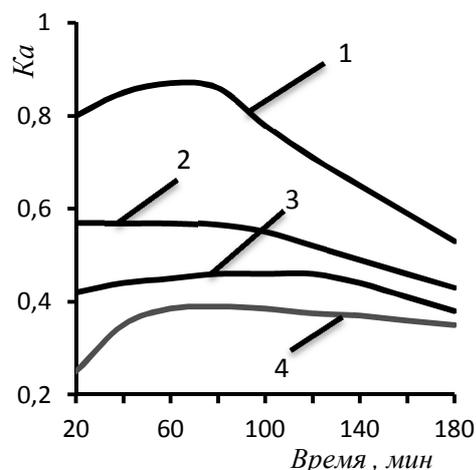


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности Ka от времени реакции с катализаторами – ацетатами: 1 – Zn; 2 – Mg; 3 – Co; 4 – без катализатора

На рис. 1–4 показаны данные только для трех ацетатов, т. к. показатели активности *Ca*, *Co* и *Mn* ацетатов близки (табл. 2).

По графикам зависимостей видно, что наиболее высокие скорости реакции наблю-даются в интервале 60–90 мин.

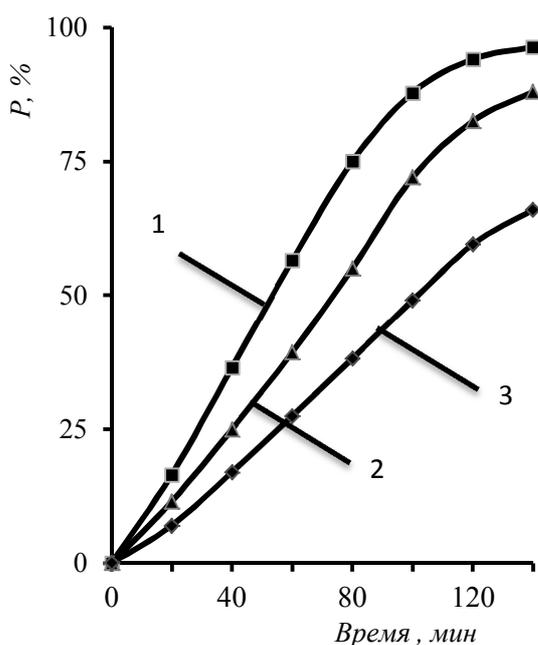


Рис. 3. Зависимость выхода глицерилкаприлата от времени реакции с катализаторами – хлоридами: 1 – Mg; 2 – Zn; 3 – Co

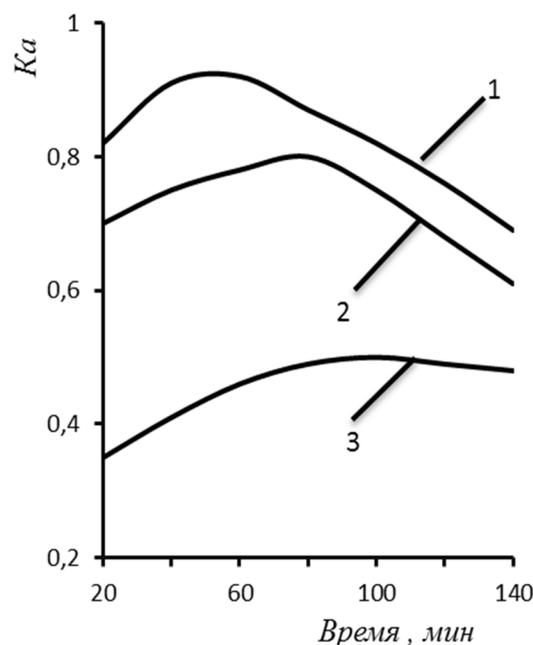


Рис. 4. Зависимость коэффициента активности Ka от времени реакции с катализаторами – хлоридами: 1 – Mg; 2 – Zn; 3 – Co

В табл. 2 представлены характеристики исследованных систем по коэффициенту активности Ka через 80 минут реакции. Степень превращения P оценивалась через 120 минут, т. к. скорость практически всех реакций достигала максимального значения.

Таблица 2

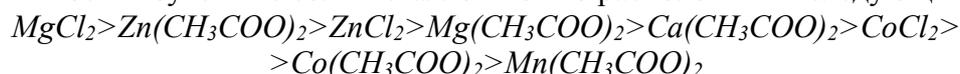
Показатели активности катализаторов

Показатели	Ацетаты					Хлориды			Без катализатора
	Mg	Zn	Ca	Co	Mn	Mg	Zn	Co	
Ka	0,56	0,84	0,46	0,46	0,45	0,87	0,80	0,49	0,40
P, %	62,5	85,0	57,0	66,0	55,0	93,0	81,5	59,5	45,0

Анализ показателей восьми представленных катализаторов позволяет выделить из них три лидера, которые распределяются в следующем порядке: Mg хлорид > Zn ацетат > Zn хлорид. По времени окончания синтеза Mg хлорид имеет наилучший показатель – 2 часа, для Zn ацетата и хлорида – 2,5 часа. Общее время в известных реакциях и в наших исследованиях достигает 3,5–4,5 часов для достижения выхода на уровне 93–95 % при отсутствии или малой активности катализатора. Mg ацетат показывает среднюю активность, увеличивая скорость реакции на 40 %. Ca, Co, Mn ацетаты малоактивны: Ca и Co ацетаты повышают скорость реакции на 20 %, Mn ацетат – на 10 %.

Сравнение активности Mg, Zn, Co ацетатов и хлоридов показывает, что если для Zn и Co разница кислотного остатка небольшая (4...6 %), то Mg хлорид активнее Mg ацетата на 50 %.

По активности изученные соли металлов можно расположить в следующий ряд:



Полученные глицерилкаприлаты используются для дальнейших синтезов, поэтому, желательно, чтобы они не содержали твердых примесей или не были значительно окрашены вследствие окисления.

Гицидилкаприлат – вязкая жидкость светло-желтого цвета. При использовании *Zn* ацетата образуется глицерид в виде непрозрачной мутной жидкости с белым осадком. Причиной может быть образование *Zn* комплекса, устойчивого при температуре реакции.

При использовании *Mg* и *Co* ацетатов и хлоридов продукты реакции не содержат осадка, но окрашены в темно-красный цвет. Желтый цвет без осадка имеет продукт, полученный с использованием *Zn* хлорида. Не окрашивают реакцию массу *Zn* хлорид, *Ca* и *Mn* ацетаты.

Во второй серии опытов было проверено влияние добавок растворителей ДМФА на активность *Mg*, *Zn*, *Ca*, *Co*, *Mn* ацетатов и ДМСО – для наиболее активных ацетатов *Mg* и *Zn*. Экспериментальные данные представлены на рис. 5–8 и в табл. 3, 4.

Таблица 3

Каталитическая активность ацетатов с добавками ДМФА

Показатель	τ , мин	Ацетаты		
		<i>Ca</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>
<i>Ka</i>	80	0,55	0,60	0,50
<i>P</i> , %	120	68,5	73,0	61,2

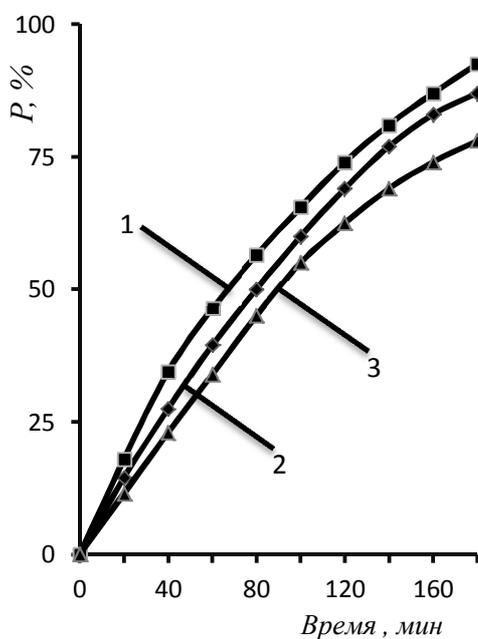


Рис. 5. Зависимость выхода глицерилкаприлата от времени реакции с катализатором *Mg* ацетатом с добавками: 1 – ДМСО; 2 – ДМФА; 3 – без добавки

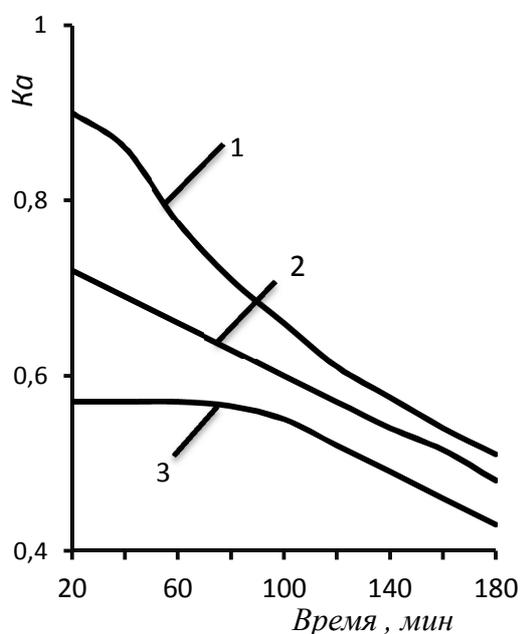


Рис. 6. Зависимость коэффициента активности *Ka* от времени реакции с катализатором *Mg* ацетатом с добавками: 1 – ДМСО; 2 – ДМФА; 3 – без добавки

Влияние ДМФА на активность ацетатов разнонаправлено. Наибольшее положительное влияние (на 30 %) ДМФА оказывает на активность *Co* ацетата. Другие ацетаты оказались активными в меньшей степени: увеличение скорости реакции на 20 % для *Ca* и *Mn* ацетатов и на 10 % для *Mg* ацетата. Следует отметить, что значительно снизилась активность *Zn* ацетата – на 25 %. В последнем случае весьма возможно образование малоактивного комплекса соли *Zn* с ДМФА.

Продукты реакции окрашены в темный цвет с *Mg*, *Zn*, *Co* ацетатами и не окрашены с *Ca* и *Mn* ацетатами. По каталитической активности *Ka* в присутствии ДМФА ацетаты можно расположить в следующий ряд: $Zn > Mg > Co > Ca > Mn$.

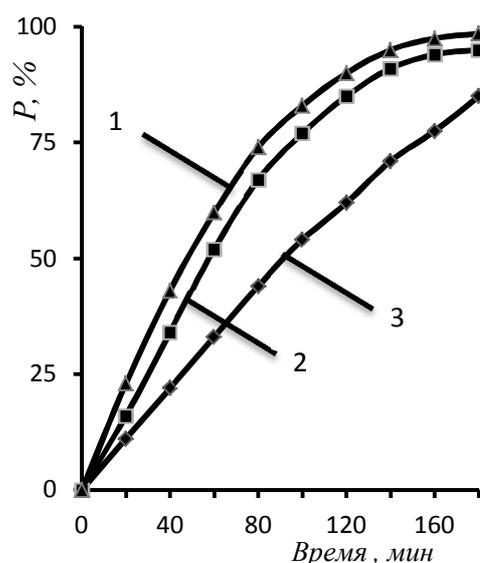


Рис. 7. Зависимость выхода глицерилкаприлата от времени реакции с катализатором Zn ацетатом с добавками: 1 – ДМСО; 2 – без добавки; 3 – ДМФА

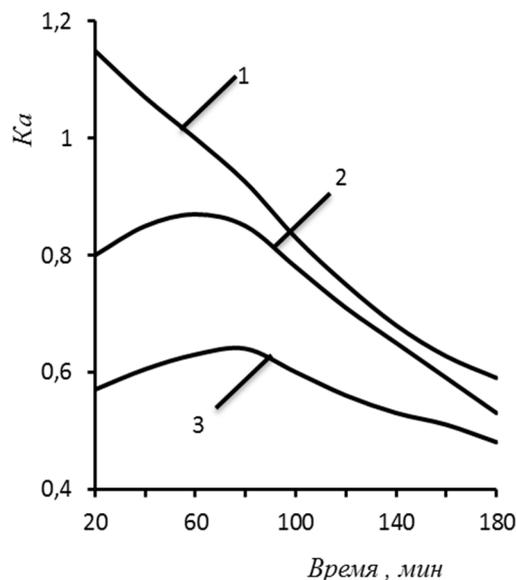


Рис. 8. Зависимость коэффициента активности Ka от времени реакции с катализатором Zn ацетатом с добавками: 1 – ДМСО; 2 – без добавки; 3 – ДМФА

Таблица 4

Активность ацетатов Mg и Zn в присутствии добавок

Добавки	Ацетаты			
	Mg		Zn	
	Ka	P, %	Ka	P, %
–	0,56	62,5	0,86	85,3
ДМФА	0,62	69,0	0,64	67,0
ДМСО	0,70	77,0	0,92	90,0

Сравнительный анализ результатов показывает, что при добавке ДМСО значительно (на 25 %) повышается активность Mg ацетата и в небольшой степени (~5 %) повышает активность Zn ацетата. В присутствии ДМСО проба с Zn ацетатом не окрашивается, но дает осадок; Mg ацетат окрашивается в более светлый красный цвет (по сравнению с ДМФА). В основном как ДМФА, так и ДМСО оказывают положительное влияние на активность Mg, Ca, Co, Mn ацетатов, хотя в разной степени (10...30 %), ухудшение наблюдается только для Zn ацетата в присутствии ДМФА, это хорошо видно на рис. 3.

Продукты реакции ДМСО имеют светло-желтую окраску для Zn ацетата и свето-красную для Mg ацетата. По активности с добавкой ДМСО Zn ацетат более активен, чем Mg ацетат.

Выводы и предложения. Изучена каталитическая активность солей двухвалентных металлов: Mg, Zn, Ca, Co, Mn ацетатов и Mn, Zn, Co хлоридов в синтезе глицерилкаприлата при температуре 433 К. Установлено, что группа катализаторов: Zn и Mg хлориды и Zn ацетат значительно увеличивают скорость этерификации и снижают общее время реакции в 2 раза.

Добавки растворителей ДМФА И ДМСО повышают активность катализаторов на 10–20 %. Для Zn ацетата добавка вызывала снижение активности на 25 %.

Использование ДМСО предпочтительно, т. к. наличие ДМФА придает темное окрашивание ряда конечных продуктов реакции.

Список использованных источников

1. Эффективность ингибиторов коррозии в зависимости от полярности масляной среды / К. М. Антипова и др. // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 516–518.

2. *Особливості* протикорозійного захисту інгібіторами на основі відходів переробки рослинної сировини / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко, І. Костенко, В. Челібієва // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів : в 2 т. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2008. – Т. 2, № 7. – С. 567–572.

3. *Корольов О. О.* Дослідження протикорозійних властивостей відходів хімічного та харчового виробництв / О. О. Корольов, О. І. Сиза, О. М. Савченко // Вісник ЧДТУ. – 2006. – № 26. – С. 123–128.

4. *Використання* природних органічних речовин групи ліпідів у протикорозійному захисті сталі / О. М. Савченко, О. О. Корольов, О. І. Сиза, В. Г. Бакалов // Вісник ЧДТУ. – 2005. – № 22. – С. 130–134.

5. *Омельченко С. И.* Сложные олигоэфиры и полимеры на их основе / С. И. Омельченко. – К. : Наукова думка, 1976. – 214 с.

6. *Сорокин М. Ф.* Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. – М. : Химия, 1981. – 448 с.

7. *Технология* переработки жиров / Н. С. Арутюнян, Е. А. Аришева, Л. И. Янова, И. И. Захарова, Н. Л. Меламед. – М. : Агропромиздат, 1985. – 368 с.

8. *Капкин В. Д.* Технология органического синтеза : учебник для техникумов / В. Д. Капкин, Г. А. Савинецкая, В. И. Чапурин. – М., 1987. – 400 с.

9. *Переэтерификация* рапсового масла глицерином на основных оксидах / Г. Н. Старух, С. И. Левицкая, Д. В. Шистка, В. В. Брей // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 194–199.

10. *Способ* получения полиэфира, содержащего карбоксильные группы : Заявка 62-240318 Япония: МКВ G 08 G 63/76, С 09 J 3/16 / Кусуда Тосиоки, Сато Тэцуо, Сигэмацу Садо, Хироока Коити, Танабэ Сусуму, Мисима Мотоко ; Ниппон госей кагаку когё к.к. – № 61 – 83907 ; заявл. 10.04.86 ; опубл. 21.10.87, Бюл. № 11. – 4 с.

UDC 620.179:534.6

Serhii Filonenko, Doctor of Technical Sciences

Tetiana Nimchenko, PhD in Technical Sciences

National Aviation University, Kyiv, Ukraine

SIMULATION OF ACOUSTIC EMISSION IN COMPOSITE MATERIAL MACHINING WITH REGARD TO ITS PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS

С.Ф. Філоненко, д-р техн. наук

Т.В. Німченко, канд. техн. наук

Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ АКУСТИЧНОЇ ЕМІСІЇ ПІД ЧАС ОБРОБЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ З УРАХУВАННЯМ ЙОГО ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

С.Ф. Филоненко, д-р техн. наук

Т.В. Нимченко, канд. техн. наук

Национальный авиационный университет, г. Киев, Украина

МОДЕЛИРОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С УЧЕТОМ ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Acoustic emission signal in the machining of composite material for the prevailing thermal activation mechanism of destruction of the surface layer with the change of the parameter, which coincides in size with the period of vibrations of the lattice atoms of the solid body, was simulated. It was shown that the resulting signal of the acoustic emission is a continuous signal of a strongly peaked shape. The regularities of changes in amplitude parameters of the acoustic emission with the change of the parameter, which coincides in size with the period of vibrations of the lattice atoms of the solid body, were determined.

Key words: acoustic emission, composite material, resulting signal, thermal activation model, amplitude, parameters, regularities, sensitivity, machining.