

Бахриддинова Н.М.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ХЛОПКОВОГО МАСЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ**

Бухара – 2018

Бахриддинова Н.М. Применение продуктов переработки хлопкового масла в производстве композиций для жирования кож/ Н.М. Бахриддинова. – Бухара: _____, 2018. – 70 с.

Монография посвящена изучению различных аспектов повышения качества и снижения себестоимости кожи за счёт применения для её жирования композиций, полученных на основе продуктов переработки хлопкового масла. Приведены современные сведения о состоянии технологии получения и применения жирующих кожу композиций. Показано значение эфиров жирных кислот для жирования кож. Изложены результаты исследования по получению композиций для жирования кож из этерификатов, синтезированных из отдельных фракций жирных кислот хлопкового соапстока с этиленгликолем и другими реагентами; приведены физико-химические показатели качества этерификатов и их композитных смесей, получаемых на основе жирных кислот хлопкового соапстока.

Настоящая монография предназначена для работников пищевой промышленности, сотрудников профессиональных учебных заведений, аспирантов и студентов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1.	СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЖИРУЮЩИХ КОЖУ КОМПОЗИЦИЙ	7
1.1.	Основные требования, предъявляемые к жирующим веществам	7
1.2.	Способы получения эфиров жирных кислот для жирования кож	15
1.3.	Оценка качества жирования кож	24
Глава 2.	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ СПИРТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ	28
2.1.	Этерификации отдельных фракций жирных кислот хлопкового соапстока с глицерином	28
2.2.	Синтез метиловых эфиров жирных кислот хлопкового соапстока	33
2.3.	Получение заменителя синтетического жира путем этирификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем.....	38
2.4.	Оптимизация процессов получения этерификатов из продуктов переработки хлопкового масла	42
Глава 3.	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА	50
3.1.	Заменители синтетических жиров, получаемые на основе ЖК ХС	50
3.2.	Натуральные композиции для жирования кож	54
Глава 4.	ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА	57
4.1\	Создание технологии получения композиций для жирования кож на основе заменителя синтезированного жира и продуктов переработки хлопкового масла	57
4.2.	Применение разработанных композиций при жировании кож различного назначения	59
4.3.	Экономический эффект от внедрения полученных композиций для жирования кож на основе продуктов переработки хлопкового масла	60
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	64
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	65

ВВЕДЕНИЕ

В условиях перехода Узбекистана к рыночным отношениям необходима коренная реконструкция действующих технологий в отраслях АПК, а именно замена устаревших технологий, являющихся основным источником загрязнения окружающей среды, обычно наиболее энергоёмких, требующих использования дефицитных не возобновляемых ресурсов, характеризующихся опасными отходами. [1,2].

В настоящее время проблема ресурсосбережения особенно важна для решения различных народнохозяйственных проблем, так из пищевых отходов можно вырабатывать белок, витамины, ферменты, минеральные элементы, пектин, органические кислоты, этиловый спирт, натуральные красители и экологически безопасные удобрения, биогаз. При производстве виноградных вин остаются виноградные выжимки (кожица, семена), гребни, дрожжевые осадки. Из выжимок экстрагируют сахара, органические кислоты, витамины и др. Экстракт используют для получения виннокаменной кислоты, спирта, уксуса, витамина Р, семена винограда - для получения виноградного масла и в качестве добавки к кофейным напиткам. Жом сахарной свеклы (80% от массы свеклы), меласса (около 4-4,5%) и фильтрационный осадок, которые используют как добавки в корм для животных, а также как сырьё для получения пищевого свекольного пектина. Меласса применяется для производства спирта, хлебопекарных дрожжей, молочной и лимонной кислот, глицерина; фильтрационный осадок - в качестве удобрения для кислых и торфяных почв. Пивная солодовая дробина применяется как компонент питательных сред для инкубирования микроорганизмов; водные экстракты солодовых ростков - стимуляторы биосинтеза ферментов, антибиотиков; пивные дрожжи - лечебные препараты, сырьё для получения белковых препаратов и витамина В₂. В Японии при изготовлении пищевых продуктов используют кости рыб, стебли конопли, кожуру цитрусовых, отруби, жмых, спиртовую барду и пивную дробину. В США при получении пищевых продуктов используют скорлупу орехов (миндаль), сахарную мелассу, чайные остатки, жмых, остатки теста и хлеба, подсырную сыворотку. Великобритания в производстве продуктов питания рационально использует шелуху какао бобов и кормовые белки из свекловичного жома. При технологической переработке плодов и овощей образуются очистки, выжимки, мезга, семена, косточки, плодоножки и др. Из выжимок моркови получают витаминные концентраты, каротин; свеклы - пищевые красители для киселей, безалкогольных напитков, яблок - пектин, этиловый спирт, яблочный порошок.

Активно проводятся разработки по комплексному использованию сырья и безотходной переработки образующихся вторичных ресурсов с применением микробиологической биотрансформации сырья, главным образом в направлении обогащения его белком, синтезируемым бактериями, дрожжами или грибами в целях получения кормов, кормовых и пищевых добавок.

Следует также отметить, что основным масличным сырьём в Центральной Азии, в том числе и в Узбекистане, являются семена хлопчатника. В настоящее время в Узбекистане успешно функционируют более 30 крупных масложировых предприятий, где преимущественно получают и перерабатывают хлопковое масло. При этом, наряду с получением пищевого масла, образуется ряд жиросодержащих отходов, рациональное использование которых сегодня требует своего рационального решения, в частности, для замены синтетических жиров к кожевенной промышленности.

Интенсивное развитие животноводства в Республике способствует расширению кожевенной промышленности, где в больших количествах для жирования кож используют импортные синтетические жирные кислоты, рыбий жир и другие масла, завозимые из-за рубежа по высокой цене. Следовательно, импортозамещение вышеуказанных жировых продуктов на местное сырьё, получаемое в частности и из вторичного сырья производства хлопкового масла, позволит значительно снизить себестоимость получаемой кожи и расширить ассортимент композиций, используемых для её жирования.

В настоящее время из-за отсутствия в стране производства синтетических жирных кислот (СЖК) из парафинов его завозят из-за рубежа, что существенно повышает себестоимость готовой продукции. Поэтому весьма актуальны разработки по замене импортного сырья на местное. С учётом того, что в Узбекистане успешно функционирует более 30 крупных масложировых предприятий, на которых ежегодно получают более 30 тыс. тонн жирных кислот (ЖК) из хлопкового соапстока (ХС), то становится ясной перспектива получения заменителей синтетических жиров на их основе.

Вопросами получения композиций для жирования кож из различного сырья растительного и животного происхождения занимаются Всероссийском научно-исследовательском институте жиров (ВНИИЖ), Институте химии растительных веществ АН РУз, Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности и в других научно-исследовательских организациях пищевой и легкой промышленности. В большинстве из них темы исследования направлены на применение в качестве компонентов в получаемых композициях готовых продуктов, выпускаемых

промышленностью. Часть работ посвящается совершенствованию технологий применения известных композиций при жировании и дублении кож различного вида. Вопросы технологии получения композиций для жирования кож из отходов переработки хлопкового масла изучены не полностью и в настоящих условиях требуют своего решения.

Таким образом, современное промышленное производство представляет собой открытую технологическую систему, в которую поступает непрерывный поток природных ресурсов (сырьё, вода, воздух.), а исходит двухструйный поток: готовая продукция и отходы. Превращение производственных отходов во вторичное сырьё - это наиболее радикальное решение экономических и экологических проблем различных отраслей промышленности. Речь идет о создании безотходных (малоотходных) ресурсосберегающих технологий, которые бы позволили максимально снизить расход дорогостоящего и не производимого в Республике сырья и улучшить экологическую обстановку региона.

Развитие представлений об окружающей среде и рациональном природопользовании, а также практические задачи по созданию и внедрению безотходных производств привели к необходимости сформулировать новое определение безотходной технологии, которое и было принято на семинаре Европейской экономической комиссии по малоотходной технологии (Ташкент, 1984 г.). Рекомендации ташкентского семинара рассмотрены и одобрены на заседании старших советников правительств ЕЭК по окружающей среде и направлены всем странам – участницам: *«Безотходная технология – это такой способ производства продукции (процесс, предприятие, территориально-производственный комплекс), при котором наиболее рационально и комплексно используются сырьё и энергия в цикле сырьевые ресурсы – производство – потребление – вторичные сырьевые ресурсы таким образом, что любые воздействия на окружающую среду не нарушают её нормального функционирования».*

К сожалению, полная реализация условий экологической безопасности в техносфере на данном этапе научно-технического прогресса практически не возможна, поэтому комплексные научно-практические исследования для решения данных проблем имеют огромную научную, социальную и экономическую значимость.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЖИРУЮЩИХ КОЖУ КОМПОЗИЦИЙ

1.1 Основные требования, предъявляемые к жирующим веществам

Технологический процесс жирования кож осуществляется с целью придания им полноту, мягкость, эластичность, хороший гриф, водостойкость, уменьшения усадки и др. Как показывает практика, эффект жирования кож зависит от природы и количества вводимых в них жирующих веществ и способа обработки.

Жирующие вещества подразделяют на три группы: природные; продукты модификации природных жиров и масел; продукты переработки нефти и синтетические жирующие вещества. Известны два основных способа жирования кож при помощи расплава жирующих веществ или их смесей и эмульсиями [2,3]. При эмульсионном жировании кож применяют в ряде случаев поверхностно-активные вещества (ПАВ). Причем, о пригодности жирующих веществ для жирования кож судят по ряду показателей: плотность, точка плавления или затвердевания, вязкость, температура каплепадения, кислотное число, число омыления, йодное число, эфирное число и др.

Природные жирующие материалы представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот (триглицериды) и подразделяются на животные жиры (табл.1.1) и растительные масла (табл.1.2).

В зависимости от того, какие жирные кислоты входят в состав жиров, последние при обычной температуре бывают твёрдыми, мягкими или жидкими (масла).

Животные жиры подразделяют на жиры наземных животных и жиры морских животных и рыб. Жиры наземных животных имеют главным образом твердую консистенцию и характеризуются высоким содержанием глицеридов насыщенных кислот (пальмитиновой, стеариновой) и незначительным содержанием глицеридов ненасыщенных кислот (олеиновой).

Жиры морских животных и рыб при нормальной температуре находятся в жидком состоянии и имеют цвет в зависимости от качества от светло-желтого до темно-коричневого. В их составе преобладают глицериды высоконепредельных жирных кислот (с четырьмя, пятью и шестью двойными связями).

Альтернативой твёрдым жирам являются жидкие растительные масла, характеризующиеся низким содержанием насыщенных и высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, жирорастворимых витаминов, отсутствием транс-изомеров жирных кислот.

Таблица 1.1.

Основные показатели животных жиров

Наименование показателя	Жир			Масло	
	свиной	говяжий	бараний	копытное	костное
Относительная плотность при температуре 15 ⁰ С, г/см ³	0,931-0,938	0,936-0,953	0,937-0,961	0,913-0,918	0,914-0,919
Температура, ⁰ С, не более :					
- плавления	Не ниже 36	42-49	44-55	2-3	-
- застывания	33-44	27-38	33-45	-	6-12
Число омыления, мг КОН/г	193-200	190-200	192-198	192-196	192-195
Кислотное число, мг КОН/г	5-25	3-12	7-25	2-10	-
Йодное число , % J ₂ /100 г	46-70	43-50	35-46	67-62	68-78
Массовая доля неомыляемых веществ, %	0,14-0,35	-	-	0,10-0,50	0,50

Таблица 1.2.

Основные показатели растительных масел

Наименование показателя	Масло				
	хлопковое	подсолнечное	соевое	пальмовое	пальмоядровое
Относительная плотность при температуре 15 ⁰ С, г/см ³	0,918-0,932	0,920-0,927	0,922-0,934	0,921-0,925	0,925-0,935
Температура, ⁰ С, не более :					
- плавления	10-16	-18...-20	-20...-23	27-36	25-30
- застывания	-2,5...-6,0	-16...-19	-15...-18	31-41	19-24
Число омыления, мг КОН/г	189-199	186-194	186-195	196-210	240-257
Вязкость при 20 ⁰ С, мПа·с	10-16	54,9-59,8	53,2-65,9	-	-
Йодное число, % J ₂ / 100	101-116	118-145	120-140	48-58	12-20
Коэффициент преломления при 40 ⁰ С	1,458-1,466	1,461-1,468	1,466-1,470	1,453-1,459	1,449-1,452

Жиры наземных животных (сало), применяемые в кожевенном производстве, предназначены для загущения жировых смесей, для жирового наполнения или импрегнирования следует применять сало с высокой точкой застывания. Если сало является непосредственно жирующими материалом, то для этой цели следует применять сало с низкой температурой застывания. Свиное сало- мазеобразная масса от белого до темно-коричневого цвета, говяжье сало- мазеобразная или твердая масса от белого до темно-желтого цвета, баранье сало- твердая масса белого цвета (свежее) с легким желтоватым оттенком, копытное сало- жидкая масса светло-желтого цвета, костное сало- мазеобразная масса светлая (после очистки) или бурая (неочищенное сало).

Применение животных жиров в кожевенной промышленности должно постоянно сокращаться, так как их следует использовать главным образом для пищевых целей.

Жир животный технический (ГОСТ 1045-73) –масса от матово-белого до темно-коричневого цвета (табл.1.3), получают из любых видов животного непищевого сырья вытапливанием, экстрагированием, центрифугированием или прессованием. Применяют для получения сульфатированных жиров, а также в производстве мыла.

Таблица 1.3.

**Основные показатели технического животного жира и
препарата ГМК**

Наименование показателя	Технический животный жир по сортам			Препарат ГМК
	I	II	III	
Массовая доля, %:				
- воды, не более	0,5	0,5	0,5	-
- нерастворимых в эфире веществ, не более	0,5	1,0	2,0	-
Температура застывания жирных кислот, °С, не ниже	38,0	35,0	32,0	-
Кислотное число, мг КОН/г	10	25	-	30-100
Число омыления, мг КОН	-	-	-	185
Йодное число, % J ₂ /100 г	-	-	-	40-50

Жирующий препарат ГМК (гудрон) получают при гидролизе животных жиров (говяжий и свиной) и отгонке более чистых светлых жирных кислот. Применяют до 20,0% в букете жиров при выработке юфти и кож для низа обуви. В последнем случае расход органичен, так как снижается прочность кож.

Ворвани или жиры морских млекопитающих и рыб относятся к техническим и представляют собой жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета (табл.1.4). Получают их вытапливанием, экстрагированием, прессованием или сепарированием жиросодержащего сырья морских млекопитающих и рыб. В зависимости от вида сырья технические жиры подразделяют на рыбий, ластоногих и белуги, усатых китов, зубатых китов, а также стеарин - твёрдая фракция жира, получаемая после холодной фильтрации жиров [7].

Для экстракционных жиров II сорта допускается кислотное число до 30,0 мг КОН/г. В техническом жире содержание антиокислителя йонола не должно превышать 0,12%.

В кожевенном производстве для жирования кож допускается использован ворвань с кислотным числом не более 25,0 мг КОН/г. При длительном хранении на кожах (чаще всего юфти), жированных ворванью, появляются с трудом удаляемые смолообразные пятна буровато-коричневого цвета от окисления непредельных жирных кислот. Для предотвращения их появления в жировую смесь вводят антиокислители. Потребление ворвани в кожевенном производстве должно ограничиваться, так как ее следует использовать в пищевых целях.

Тюленью ворвань добывают из мышечной ткани плавниковых млекопитающих-ластоногих (тюленей, морских собак, моржей). Тресковый печеночный жир получают из печени рыб семейства тресковых (трески, пикши, сайды, наваги, налима). Эти жиры применяются при жировом дублении кож (табл.1.5) в производстве замши [8].

Растительные масла представляют собой природные продукты, добываемые из семян и мякоти плодов различных растений. При нормальной температуре большинство из них находятся в жидком состоянии.

Таблица 1.4.

Основные показатели ворваней

Показатели	Виды жиров	Сорт		
		высший	I	II
Прозрачность *	Все виды, кроме стеарина	Прозрачный, опалесцирующий над отстоем	Может быть мутным	
Массовая доля неомыляемых, %, не более	Жир усатых китов и белужий	2,0	2,0	2,5
	Жир ластоногих	2,0	2,0	2,0
	Жир акул и ската	3,5	10,0	30,0
	Жир зубатых китов	28-40	28-40	28-40
	Рыбий жир	0,4	1,0	1,0
Массовая доля нежирных примесей и воды, %, не более	Жир усатых и зубатых китов	0,4	1,0	1,0
	Жир белужий и ластоногих	0,3	0,5	1,0
	Стеарин	-	2,0	3,0
Кислотное число, мг КОН/г	Жир рыбий и ластоногих	5,0	10,0	20,0
	Жир усатых китов	3,0	5,0	10,0
	Жир зубатых китов	3,0	4,0	6,0
	Стеарин	-	2,5	13,0
Йодное число, % J ₂ /100 г	Жир усатых китов и белужий	-	94-145	110-145
	Жир ластоногих	-	145-193	-
	Жир зубатых китов	-	62-92	-
	Стеарин	-	85-120	-
Число омыления, мг КОН	Жир усатых китов в белужий	-	175-225	-
	Жир ластоногих	-	158-200	-
	Жир зубатых китов	-	125-150	-
	Стеарин	-	175-200	-

Примечание: * Для жира зубатых китов при температуре 60⁰С, для остальных жиров - при температуре 40⁰С

Таблица 1.5.

**Основные показатели тюленьей ворвани и трескового
печеночного жира**

Показатели	Значения показателей			
	Тюленья ворвань		Тресковый жир	
	жир	жирные кислоты	жир	жирные кислоты
Плотность при 15 ⁰ С, г/см ²	0,910-0,935	-	0,920-0,940	-
Температура, ⁰ С:				
- застывания	-3,0...+3,0	15,5-19,0	0-10,0	13,0-24,0
- плавления	-	22,0-23,0	-	-
Число омыления, мг КОН	158-200	-	182-188	-
Йодное число, % J ₂ /100 г	145-193	196-201	150-175	165-170

При охлаждении касторового масла до температуры -4,0⁰С из него выделяется стеаринообразная твёрдая масса, при -12,0⁰С масло затвердевает. Содержание неомыляемых не более 1,0%, температура вспышки в закрытом тигле не менее 240⁰С, кипения - 265⁰С. Плотность его при температуре 0⁰С 0,947-0,970 г/см³ (табл.1.6).

Таблица 1.6.

Основные показатели технического касторового масла

Показатели	Масло		
	рафинированное		нерафинированное
	отбеленное	неотбеленное	
Прозрачность	Прозрачное		Допускается помутнение
Растворимость в равном объёме 96%-го С ₂ Н ₅ ОН	Полная		
Массовая доля, %, не более:			
- воды, летучих веществ	0,150	0,150-0,250	0,300
- нежирных примесей, золы	0,008	0,008-0,020	-
Кислотное число, мг КОН/г	1,6	1,6-3,0	5,0
Йодное число, % J ₂ /100 г	82-91	82-91	82-91
Температура застывания, ⁰ С, не более	-16	-16	-

Гарантийный срок хранения масла: рафинированного неотбеленного-12 мес; нерафинированного-14 сут. Применяется для получения ализаринового масла, а также в качестве пластификатора нитроэмалей и нитролаков при отделке кож. Жирные кислоты касторового масла (соапсток)-отходы масложирового производства - устойчивы к окислению, применяются при жировании кож для низа обуви, для повышения их плотности и прочности.

Масла льняное, хлопковое, оливковое, кукурузное (табл.1.7) имеют ограниченное применение в кожевенной промышленности [10].

Таблица 1.7.

Основные показатели качества растительных масел

Показатели	Масло			
	льняное	хлопковое	оливковое	кукурузное
Плотность при температуре 15 ⁰ С, кг/м ³	928-936	922-930	914-920	-
Массовая доля, %, не более:				
- воды и летучих веществ	0,05	-	-	-
- неомыляемых веществ	1,00	-	-	-
Число омыления, мг КОН	184-195	191-198	185-206	186-198
Йодное число, % J ₂ /100 г	175	101-116	49-85	111-133
Кислотное число, мг КОН/г	1,0 / 0,7*	-	-	5,0
Температура застывания, ⁰ С	-	-13....+12	3-10	-

*Примечание: * В числителе - для отбеленного масла, знаменателе - для нейтрализованного.*

Льняное масло используют главным образом для смазывания лицевой поверхности кож таннидного дубления, кукурузное масло - для жирования кож хромового дубления.

Для улучшения жирующей и эмульгирующей способности жирующие материалы модифицируют сульфатированием, сульфированием, гидрогенизацией, окислением [11-16].

Несмотря на такой большой ассортимент жирующих веществ на практике нуждаются во всё более эффективном реагенте, чаще композициях, получаемых из отдельных видов масел или жиров. Поиск рациональных жирующих веществ, в частности из дешёвого местного сырья, продолжается, изыскиваются новые способы их получения, модификации и комбинирования.

1.2. Способы получения эфиров жирных кислот для жирования кож

Синтетический жир для кожевенной промышленности [17] получают этерификацией этиленгликолем СЖК разных фракций: C_{10} - C_{16} (марка А); C_{10} - C_{16} и C_{10} - C_{23} в соотношении 7:3 (марка Б) и смеси C_{10} - C_{16} и C_{10} - C_{23} в соотношении 6:4 (марка В). Жир марки А - от желтого до светло-коричневого цвета, марок Б и В - от светло-коричневого до коричневого цвета. Содержание воды; значения кислотного и йодного число, числа омыления для жиров разных марок одинаковы и составляют, соответственно в % не более 1%, 25,0; 160,0 и 15,0 мг КОН.

Различаются эти жиры содержанием неомыляемых веществ (марка А-5%, Б -14%, В -10%) и температурой каплепадения (марка А-38⁰С; Б-40⁰С, В-43⁰С). Жиры марок А и Б используют в составе жировых смесей для жирования кож в производстве шевро и юфти. Жиры всех марок применяют при жировании кож для низа обуви различных способов дубления и юфти.

Синтетический жир [18] для кожевенной промышленности из кременчугского неочищенного парафина получают от светло-коричневого до коричневого цвета. Представляет собой продукт этерификации этиленгликолем технических смесей жирных кислот, получаемых окислением парафина. Применяется при жировании кож для низа обуви и юфти (табл. 1.8).

Таблица 1.8.

Основные показатели качества синтетического жира из кременчугского неочищенного парафина

Показатели	Значения показателей
Плотность при температуре 15 ⁰ С, кг/м ³	928-936
Массовая доля, %, не более:	
- воды	1,00
- неомыляемых веществ	35,00
Число омыления, мг КОН, не более	160
Йодное число, % J ₂ /100 г, не более	8,00
Кислотное число, мг КОН/г, не более	25,00

Синтетический жир для кожевенной промышленности [19] получают от светло-коричневого до коричневого цвета. Представляет собой

этерифицированные этиленгликолем технические смеси жирных кислот с числом атомов углерода от 10 до 22. Имеет меньшее содержание неомыляемых, чем жир и кременчугского парафина. Применяется при жировании кож для низа обуви и юфти (табл.1.9).

Таблица 1.9.

Основные показатели качества этерифицированных этиленгликолем технических смесей жирных кислот

Показатели	Значения показателей
Массовая доля, %, не более:	
- жира	100,0
- воды	3,0
- неомыляемых веществ	8,0-10,0
Число омыления, мг КОН, не более	165-185
Йодное число, % J ₂ /100 г, не более	5,0-8,0
Кислотное число, мг КОН/г, не более	15,0-20,0
Температура каплепадения, °С	37-38

Синтетический жир [20] для жирования юфти и кож для низа обуви получают однородный продукт от светло-коричневого до коричневого цвета, получаемый этерификацией этилгликолем смеси СЖК марок А и Б (табл.1.10).

Таблица 1.10.

Основные показатели качества этерифицированных этиленгликолем смеси СЖК технических марок А и Б

Показатели	Значения показателей
Массовая доля, %, не более:	
- воды	1,0
- неомыляемых веществ	15,0
Число омыления, мг КОН, не более	160
Йодное число, % J ₂ /100 г, не более	15,0
Кислотное число, мг КОН/г, не более	25,0
Температура каплепадения, °С	36-43

Синтетический жир гидросинж - 1 - паста светло-жёлтого цвета - продукт этерификации «мягких»* СЖК фракции C_{17} - C_{21} этиленгликолем. Температура каплепадения $36,5^{\circ}\text{C}$, кислотное число $15,2$ мг КОН/г; число омыления $190,5$ мг КОН; йодное число $4,5$ % J_2 /100 г; массовая доля неомыляемых веществ $7,0\%$ и воды - $0,1\%$. Рекомендуются использовать на полукожах хромового дубления для верха обуви [21].

Синтетический жир гидросинж - 2 - паста светло-желтого цвета, полученная на основе «мягких» СЖК фракций C_{21} - C_{25} и этиленгликоля. Температура каплепадения $45,3^{\circ}\text{C}$, кислотное число $5,8$ мг КОН/г; йодное число $6,0$ J_2 /100 г. Рекомендован для жирования кож для низа обуви и юфти. (*Под «мягким» СЖК подразумевается смесь СЖК нормального и изостроения с примесью до 8% дикарбоновых кислот) [22].

Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) - тёмно-коричневая жидкость, не застывающая при комнатной температуре. Это кубовые остатки, получаемые после этерификации жирных кислот в производстве алкиламидов и представляющие собой смесь метиловых эфиров и жирных кислот. Отличаются от других синтетических жиров высоким числом омыления, а также легче эмульгируются. Применяют при жировании кож для верха обуви. При этом содержание МЭЖК в жирующей смеси может быть доведено до $70,0\%$.

МЭЖК фракции C_{18} - C_{23} – мазеобразный продукт от светло-желтого до светло-коричневого цвета со слабым специфическим запахом. Вязкость заметно (в $3,0$ - $3,5$ раза) ниже вязкости соответствующих кислот.

Применяются для жирования кож хромового дубления, при этом возможно составление жирующей смеси только из синтетических жиров. Пригодны для жирования кож белого цвета.

Метилловые эфиры окисленные - твёрдый или мазеобразный продукт от светло-жёлтого до светло-коричневого цвета [24]. Его получают этерификацией высокомолекулярных СЖК фракции C_{18} - C_{23} метиловым спиртом с последующим окислением (табл.1.11). Применяются как составная часть жирующих для жирования кож для верха и низа обуви, а также юфти.

В препарате «Жирмес» [25] в качестве синтетического жирового вещества использованы метилловые эфиры СЖК ряда C_{10} - C_{25} (60 - 65%), в качестве алкиламида –этаноламиды синтетических карбоновых кислот ряда C_1 - C_4 ($0,5$ - 4%). В состав «Жирмес» также входят алкилфосфаты первичных жирных спиртов (5 - 25%) и вода (остальное). Температура затвердевания

препарата 34-36⁰С. «Жирмес» обладает лучшими жирующими свойствами, чем кожсинтон [26].

Таблица 1.11.

Основные показатели качества метиловых окисленных эфиров

Показатели	Значения показателей
Массовая доля, %, не более:	
- жира	95,0
- воды	1,5
- неомыляемых веществ	8,0
Число омыления, мг КОН, не более	165
Йодное число, % J ₂ /100 г, не более	15,0
Кислотное число, мг КОН/г, не более	50,0
Температура каплепадения, °С	38

Запатентован способ получения сложных эфиров жирных кислот с использованием, в частности, лауриновой и пальмитиновой кислот, а также спирта (метанола) в качестве исходных материалов. Способ предусматривает следующие этапы: уменьшение кислотного числа исходного материала, поступающего в слой катализатора, до значения, ниже кислотного числа исходной жирной кислоты; этерификацию исходных материалов в присутствии твёрдого материала путём проведения реакции взаимодействия жирной кислоты со спиртом без катализатора для частичной этерификации и последующей реакции этерификации в присутствии катализатора. Часть полученного сложного эфира возвращают в исходный материал, в результате снижается кислотное число последнего. Используемые реакторы с неподвижными слоями, оснащенные твёрдым катализатором, установлены поэтапно в проведения процесса в несколько стадий.

Известен неферментативный способ [28] получения сложного эфира жирной кислоты из жира или масла и спирта (метанола, этанола, пропанола). Способ предусматривает проведение реакции взаимодействия жира или масла со спиртом в присутствии растворителя в сверх или до критическом состоянии. Используемый растворитель выбирают из группы, включающей диоксид углерода и углеводороды с 1-12 атомами С. Может быть использованы также

такие растворители как пропан или бутан, пентан или гексан. Растворитель используют в количестве 0,100-300 моль в расчёте на 1 моль жира или масла. Соотношение спирта и жира (масла) составляет 3:400. Реакцию взаимодействия осуществляют также в присутствии катализатора из группы, включающей карбонат Na, бикарбонат Na, сульфат Ti и Al, а также соли, содержащие Ti, Zr и P. Используемое масло может быть представлено рапсовым, соевым, кокосовым, пальмовым, пальмоядровым, подсолнечным или другими видами масел.

Сложные метиловые эфиры жирных кислот получают также и из смесей триглицеридов и жирных кислот путём переэтерификации. Способ исключает разделение на какие-либо фазы на промежуточных этапах и предусматривает следующие этапы: приготовление раствора, содержащего жирные кислоты, триглицериды, спирт (метанол; этанол и их смеси), кислотный катализатор, соразтворитель; выдерживание раствора в течение времени, достаточного для осуществления процесса переэтерификации жирных кислот в присутствии кислотного катализатора; добавление основного катализатора для осуществления переэтерификации триглицеридов; выделение сложных эфиров из раствора. Молярное соотношение спирта и триглицеридов с 1/3 частью жирных кислот составляет 15:1-35:1 [29].

Известен способ [30] получения смеси сложного моноэфира, предусматривающий проведение реакции взаимодействия многоатомного спирта с триглицеридным маслом в присутствии катализатора при температуре 180-280⁰С в инертной газовой среде при давлении 0-3,4 МПа. Полученную смесь сложного моноэфира очищают путём нейтрализации катализатора, отделения излишнего количества многоатомного спирта и дезодорирования остаточного продукта, который затем подвергают обработке с целью удаления солей. Используемое триглицеридное масло выбирают из группы, включающей растительные масла, рыбий жир, животные жиры, масла из трансгенных растений, их производные или смеси. Растительное масло может быть представлено соевым, льняным, подсолнечным, кукурузным, рапсовым и другими видами. В качестве катализаторов используют соль щелочного или щелочноземельного металла моно- или дикарбоновой кислоты.

Предложен способ [31] получения сложного алкилового эфира жирной кислоты, предусматривающий использование катализатора при проведении реакции переэтерификации жира (масла) со спиртом. В качестве катализатора используют смешанный оксид металла, имеющего структуру перовскита. Оксид содержит ≥ 1 элемент из группы, включающей Ca, Sr и Ba ; и ≤ 1 элемент

из группы, включающей Ti, Mn, La. Предпочтительно используют катализаторы, дополнительно содержащие 1,0-10,0% соединений цезия (GS_2O , $GSCl$, C_3F , CS_2CO_3 и др.). Реакцию переэтерификации осуществляют в реакторе поточного типа с неподвижным слоем основы. Твёрдый, сформированный катализатор вводят в реактор и закрепляют его. Спирт (предпочтительно низший спирт с насыщенной линейной или разветвлённой основной цепью с 1-8 атомами С) используют в до- или сверхкритическом состоянии.

Разработан способ [32] получения сложных алкиловых эфиров, предусматривающий следующие этапы: подготовку источника растительного масла, содержащего свободные жирные кислоты или глицериды; подготовку метанола в количестве 1,0-5,0 эквивалентов; смешивание метанола и источника растительного масла в присутствии каталитической кислоты в количестве 0,0-0,5%; нагревание смеси до температуры в пределах от 80 до 200⁰С; поддержание давления в нагреваемой смеси на уровне 0,17-3,40 МПа; проведения реакции взаимодействия метанола, свободных жирных кислот и/или глицеридов с целью эффективного преобразования свободных жирных кислот и/или глицеридов в сложные алкиловые эфиры жирной кислоты; сбор сложных алкиловых эфиров. В процессе реакции взаимодействия осуществляют удаление побочного продукта (например, воды и глицерина), благодаря чему облегчается проведение реакции.

Создан эффективный способ [33] получения низших алкиловых эфиров жирных кислот из рапсового, кунжутного, соевого, кукурузного, подсолнечного, пальмового, кокосового и др. масел и низших спиртов в присутствии катализаторов-соединений K, Ca, Fe Zn (KOH , K_2O , K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, CaO , $CaCO_3$, ZnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$). При этом содержащиеся в маслах триглицериды подвергаются переэтерификации, а катализатор удаляют фильтрацией смеси или добавлением адсорбента- активированного угля, бентонита, диатомита и др.

Предлагается технология [34] получение сложных алкиловых (например, метилового) эфиров, являющихся биодизельным материалом, получаемых из источников растительных масел и животных жиров. Способ предусматривает следующие этапы: подготовку источника масла, содержащего свободные жирные кислоты или глицериды; подготовку источника глицерина, используемого в концентрации $\geq 0,3$ экв; обеспечение контакта источника глицерина и источника масла в течение интервала времени достаточного для эффективного преобразования свободных жирных кислот и глицеридов смесь моно и триглицеридов; подготовку спиртов в избыточном количестве в

пределах 1,0-10 экв; проведение реакции взаимодействия смеси глицеридов со спиртом с целью эффективного преобразования глицеридов в сложные алкиловые эфиры жирной кислоты 4 сбор полученных сложных эфиров. Используемый спирт выбирают из группы, включающей метанол, этанол, изопропанол, пропанол и бутанол. Предложен усовершенствованный способ [35] получения смазочных масел в присутствии высокоэффективного двойного катализатора, содержащего 2 металла и легко отделяемого от продукта для повторного использования. Один из металлов катализатора представлен Zn^{+2} а другой Fe^{+2} . Сосуществование Zn и Fe в активных узлах, связанных посредством циана - мостиков, обеспечивает эффективное преобразование исходного материала, содержащего жирные кислоты в сложные эфиры за 1 этап. Способ предусматривает следующие операции: растворение растительного масла или жира в спирте (С6-С8); смешивание полученного раствора с кат-ром и перемешивание массы при температуры 150-200⁰С; в течение 3-6 час; охлаждение реакционной смеси до 25⁰С; удаление кат-ра из реакционной смеси и спирта, не вступившего во взаимодействие с исходным материалом; отделение побочных продуктов глицерина путем добавления петролейного эфира и метанола с целью получения требуемого этерифицированного продукта. Растительное масло выбирают из группы, включающей кокосовое, подсолнечное, соевое, оливковое и другие виды масел.

В работе [36] предложен способ получения эфиров жирных кислот, широко используемых при производстве поверхностно-активных веществ, основанный на обработке семян растений (сои, рапса, гибискуса и др.) и плодов одноатомными спиртами, находящимися в сверх критическом состоянии под давлением >2 МПа и более 180⁰С. Процесс осуществляют в присутствии кат-ров гидроксидов и карбонатов щелочных металлов. Пример смесь до 5 мг семян гибискуса 1,81 г MeOH и 44 мг NaOH нагревают в воде при 50⁰С 1 ч, охлаждают до 20⁰С и получают <3 мг метиловых эфиров жирных кислот.

Разработан способ [37] получения эфиров низших алкилов жирных кислот с общей формулой; R^1CO-OR^2 , где R^1CO линейный или разветвленный насыщенный или ненасыщенный ацил с C_6-C_{22} , R^2 линейный или разветвленный алкил с C_1-C_4 , из не нейтрализованных жиров и масел заключается в этерификации технических триглицеридов с кислотным числом 1-50 в присутствии кислоты по Льюису с помощью низших спиртов и снижении при значениях кислотного числа до <2. Нейтрализованную смесь переэтерифицируют в присутствии гидроксида щелочи в виде спиртового раствора и низших спиртов при температуре 100-250⁰С и давлении 5,0-10,0 бар,

отделяют воду и высвободившийся глицерин, дальнейшей переэтерификации полученной переэтерифицированной смеси в присутствии щелочных алколятов при температуре 20-200⁰С и давлении 1,0-10,0 бар и отделении высвобождающегося при этом глицерина. Натуральные жиры и масла выбирают из пальмового масла, масла семян масличной пальмы, кокосового масла, говяжьего сала, подсолнечного и рапсового масел или их смесей.

Сложные эфиры жирных кислот получают и при реакции взаимодействия жиров и масел с одноатомным спиртом в условиях, при которых спирт находится в сверхкритическом состоянии. Реакционную смесь, содержащую реагенту, не вступившие в реакцию взаимодействия, и или промежуточные продукты, направляют повторно в реактор. Способ включает следующие этапы: внесение в реактор жиров и масел, а также одноатомного спирта; проведение реакции взаимодействия внесенных компонентов с целью получения реакционной смеси, удаление из реакционной смеси одноатомного спирта; разделение реакционной смеси; не содержащей спирта, на легкую жидкость, содержащую сложные эфиры жирных кислот, и тяжелую жидкую фракцию, содержащую глицерин; извлечение сложных эфиров жирных кислот из легкой жидкой фракции в которой остаются реагенты, не вступившие в реакцию взаимодействия [38].

Предложен способ [39] получения низших алкиловых сложных эфиров из жирных кислот и низших спиртов, предусматривающей следующие этапы: внесение легкого спирта в реактор с неподвижным слоем, содержащим слабо кислотный твердый катализатор, проведение реакции взаимодействия путем обеспечения контакта жирной кислоты с газообразным низкомолекулярным спиртом в противоточном режиме. Для осуществления способа может быть использовано несколько реакторов с неподвижными слоями катализатора. Используемые жирные кислоты является насыщенными или ненасыщенными кислотами получаемыми путем гидролиза натуральных растительных или животных жиров и масел. Растительные жиры и масла выбирают из группы включающей кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, соевое и другие виды масел. Могут быть также использованы органические кислоты в жидком виде, такие как дикарбоновые и трикарбоновые кислоты. Низкомолекулярные спирты предпочтительно, представлены спиртами с C₁₋₅, в частности моноалканами, такими как метанол, этанол и пропанол.

Для получения алкилового эфира жирной кислоты используют жиры и масла, содержащие глицерид жирной кислоты и /или жирную кислоту. Способ предусматривает создание условий для сосуществования спирта и или воды с

жирами и маслами и проведение реакции при температуре 100-370 °С и давлении 1-100 МПа с целью преобразования жирной кислоты в сложный алкиловый эфир жирной кислоты. Воду используют в количестве от 3 до 1000 молей и спирт - от 3 до 1000 молей в расчёте на 1 моль глицерида жирной кислоты, содержащегося в жире или масле. На 1 моль жирной кислоты приходится 1-300 молей спирта. Для проведения реакции используют спирты С-1-10 атомами С, предпочтительно низшие спирты с 1-5 атомами С, такие как метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и другие спирты [40].

Известна технология [41] получения низших алкиловых эфиров из находящихся широкое применение в промышленности биодоступных растворителей. Способ основан на реакции алкоголиза триглицеридов жирных кислот бобов сои и предусматривает осуществление многостадийного технологического процесса, в котором очищенные бобы нагревают при 65-150⁰С в течение 1-60 мин, с последующим частичным удалением масла из бобов, освобождением масла-сырца от фосфолипидов, отбеливанием его с помощью глин, этерификацией глицеридов жирных кислот реакцией с низшим спиртом преимущественно. MeOH, в присутствии щелочного катализатора (NaOH) до образования эфиров жирных спиртов и глицерина, отделением глицерина и окончательной очисткой эфиров от примесей многократной промывкой этерифицированных продуктов водой.

Предложен способ [42] получения состава с высоким содержанием моноглицеридов, используемых в пищевых продуктах, косметических средствах, эмульгаторах или смазочных средствах. Способ, не требующий использования дорогостоящего оборудования, предусматривает следующие этапы: проведение реакции взаимодействия глицерина с ≥ 1 видом ацилсодержащего соединения из группы, включающей жирную кислоту и сложный эфир глицерина, в присутствии катализатора, содержащего ≥ 1 металла из группы, включающей железо, кобальт, марганец в количестве 0,1-6,0 мг/кг; отгонку глицерина в присутствии катализатора. Количество воды в реакционной системе поддерживается на уровне 500-5000 мг/кг по достижении степени преобразования $\geq 90\%$ в процессе реакции глицерина с жирной кислотой.

Имеется множество способов и технологий получения и применения эфиров из жирных кислот соевого, подсолнечного, рапсового и других светлых масел, при этом жирные кислоты хлопкового масла и его продуктов переработки (соапстока и др.) в качестве исходного сырья для получения жирующих кожу веществ практически не изучены.

1.3. Оценка качества жирования кож

Показатели качества продукции - это количественные характеристики свойств продукции, обуславливающие её качество и рассматриваемые применительно к определенным условиям создания, эксплуатации или потребления последней. Стандартизированы единичный, комплексный, интегральный и базовый показатели качества продукции [43].

Единичный показатель качества характеризует только одно свойство изделия (например, толщину кожи, твердость резины). По данному показателю невозможно оценить качество изделия в целом и сравнить большинство видов материалов и изделий из них (особенно, кожу и обувь). На единичном показателе основана дифференциальная оценка качества материала и изделия по отдельным показателям (свойствам), доли дефектных изделий и т.д. Дифференциальную оценку можно использовать для самостоятельной и комплексной оценок качества материалов.

Комплексный показатель качества характеризует несколько свойств материала или изделия. Например, комплексный показатель гигиенических свойств кож для верха обуви учитывает её паро - и воздухопроницаемость, гигроскопичность, влагоотдачу.

Интегральный показатель качества отражает соответствие суммарного полезного эффекта от эксплуатации продукции и суммарных затрат на ее создание и эксплуатацию.

За базовый показатель обычно принимают требования стандарта.

Одним из основных показателей качества продукции обувных и кожевенных предприятий является сортность. Показатель используется не только для количественной оценки свойств продукции, входящих в состав ее качества, но и для оценки экономической деятельности предприятия при выпуске продукции разного качества (например, обуви I и II сортов). Кроме сортности в государственном стандарте имеются показатели и для оценки некоторых потребительских свойств (массы, гибкости, прочности и т.д.), но они учитываются в основном только при отнесении продукции к стандартной и нестандартной.

Существуют различные методы определения показателей качества материалов и изделий. При неправильном подборе жирующих веществ или технологии обработки кожи на её поверхности могут образоваться жировые налёты, которые значительно снижают их сорт и цену.

Жировые налёты – пятна, появляющиеся на коже при неправильном хранении и транспортировании и представляющие собой части жира шкуры с

высокой температурой плавления или жировых веществ, содержащих глицериды жирных твердых кислот. Их появлению способствует низкое рН кожи, действие бактерий и ферментов, наличие несвязанных солей металлов, излишняя влага в коже. температурные колебания при хранении. Жировые пятна трудно удаляются и ухудшают внешний вид кожи.

Закал – это непрожированные и непромытые участки на сыромяти. Существует закал местный, то есть на отдельных участках кожи и общий - по всей площади кожи. Места закала нужно размять на беляке вручную, промазать жиром и продолжить их проминку в барабане.

Для устранения вышеуказанных недостатков на практике используют ряд жиров и их продуктов переработки, которые регулируют отдельные свойства жированных кож. К их числу относятся: ализариновое масло, глицерин и т.п.

Ализариновое масло [44] жидкость желтовато-коричневого цвета, хорошо растворимая в воде (1:10), устойчивая в кислотах, щелочах и жесткой воде. Это продукт обработки касторового масла концентрированной серной кислотой, т.е. сульфатированное касторовое масло. Хранят ализариновое масло в складских помещениях в стальных бочках при температуре не ниже 10⁰С. Применяется в качестве эмульгатора в жировых смесях, а также в рабочих растворах покровных красок.

Ализариновое масло также применяют как вспомогательную добавку в отделочных составах для улучшения смачивания поверхности кожи, повышения растекаемости краски, пластификации.

Глицерин C₃H₅ (ОН)₃ мол масса 92,09-густая вязкая жидкость без запаха и цвета. Плотность при температуре 20⁰С 1,260 г/см³. Точка кипения 200⁰С. Растворим в воде, спирте, бензоле, сероуглероде, хлороформе, петролейном эфире, маслах и жирах. Сильно гигроскопичен, поэтому хранить его надо в хорошо закрытых сосудах. Применяется как пластификатор в покрывных композициях при отделке кожи [45].

В результате жирования кожа приобретает полноту, мягкость, эластичность, хороший гриф, водостойкость, уменьшается её усадка. Эффект жирования зависит от природы и количества вводимых в полуфабрикат жирующих веществ и способа жирования. Жирующие вещества подразделяют на три группы: природные; продукты модификации природных жиров и масел; продукты переработки нефти и синтетические жирующие вещества.

Существует два основных способа жирования влажного полуфабриката; расплавами жирующих веществ или их смесей и эмульсиями. При эмульсионном жировании применяют в ряде случаев ПАВ. О пригодности

жирующих веществ для жирования кож можно судить по ряду показателей: плотности, точке плавления или затвердевания, вязкости температуре каплепадения; кислотному, омыления, йодному, эфирному, родановому и ацетильному числам.

Жирующие материалы из лесохимического сырья являются продуктами переработки отходов древесины. Из всплывных масел пиролиза соответствующей обработкой получают пасту кожевенную ВЛХК (Ветлужского лесохимического комбината), жирамол ВЛХК, масло кожевенное ВЛХК. Представляют собой однородные пастообразные продукты темно-коричневого цвета. Гарантийный срок хранения 6 мес. со дня изготовления. Применяются в составе жирующей смеси для жирования юфти. Обладают сильными антисептическими свойствами, которые усиливаются добавкой креозотового масла. Применять в качестве антисептической добавки в жирующую смесь оксидифенил не требуется (табл.1.12) .

Таблица 1.12.

Основные показатели качества жирующих материалов из лесохимического сырья

Показатели	Значения показателей		
	жирамол ВЛХК	паста ВЛХК	масло ВЛХК
Массовая доля, %, не более			
- жира	65,0-75,0	65,0-75,0	-
- воды	20,0	20,0	5,0
- неомыляемых веществ	15,0	15,0	-
Кислотное число, мг КОН/г, не более	80	60	100
Число омыления, мг КОН, не более	100	70	110
Йодное число, % J ₂ /100 г, не более	100	100	100
Устойчивость 5%-ной эмульсии, ч, не менее	2	2	2

Талловое масло - коричневый мазеобразный продукт. Получат в результате обработки сульфатного мыла из лиственных пород древесины серной кислотой. Содержание в масле смоляных кислот- не более 12%, окисленных веществ-3-6%. Применяют в составе жировой смеси (не более 25%) с другими синтетическими жирами при жировании кож для низа обуви и

юфти [46]. Талловые жирные кислоты ПЛ - это жирнокислотная фракция, которая является головным продуктом при получении жирных кислот [47].

Анализ литературных источников по рациональному использованию различного сырья для производства жировых продуктов целевого назначения показал, что на современном этапе развития техники и технологии жирования кож основное внимание уделяется жирующим реагентам. К числу последних следуют также отнестись сложные эфиры, получаемые из жирных кислот растительного происхождения.

Следует отметить, что основным масличным сырьём в Центральной Азии, в том числе и в Узбекистане, являются семена хлопчатника. В Узбекистане ежегодно накапливается более 500 тыс. тонн хлопкового соапстока, однако из-за наличия госсипола данное сырьё не используется в производстве продуктов питания или кормов для животных. При этом использование соапстока весьма перспективно в производстве сырых или дистиллированных жирных кислот, используемых для получения различных жирующих кож веществ, что позволит значительно расширить ассортимент жирующих кож веществ и повысить её качество. Безусловно, при этом следует учитывать назначение кожи и её вид.

Учёными и ведущими специалистами кожевенного производства синтезирован ряд эфиров жирных кислот с различными физико-химическими показателями, при этом использованы глицерин, этиленгликоль, различные спирты и другие.

Переэтерификация жирных кислот с указанными соединениями происходит как в присутствии катализатора, так и без него при высоких температурах.

Следовательно, для получения жирующих кож эфиров из хлопкового соапстока необходима также оптимизация основных технологических параметров данного процесса.

В следующих главах монографии описаны технологии получения композиций для жирования кож из этерификатов, синтезированных из отдельных фракций жирных кислот хлопкового соапстока с этиленгликолем и другими реагентами; приведены физико-химические показатели качества этерификатов и их композитных смесей, получаемых на основе жирных кислот хлопкового соапстока.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ СПИРТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

2.1 Этерификация отдельных фракций жирных кислот хлопкового соапстока с глицерином

Масло–жировая промышленность Узбекистана ежегодно производит более 100,0 тыс тонн жирных кислот из соапстока – отхода щелочной рафинации хлопкового масла. Из жирных кислот получают различные продукты: масла, технический олеин и др.

Несмотря на значительное применение жирных кислот в отрасли имеются большие возможности, т.е. резервы их применения в новых областях экономики. Известно, что этерифицируя жирные кислоты глицерином можно получить смазывающие и жирующие основы (продукты) с различными физико-химическими и технологическими свойствами.

При этом, предварительно фракционируя или (ректифицируя) дистиллированные жирные кислоты на отдельные (насыщенную и ненасыщенную) фракции можно синтезировать смазывающие и жирующие основы целевого назначения [1].

Учитывая это, нами в лабораторных условиях проведена этерификация отдельных (жидкой и твердой) фракций жирных кислот, полученных из АООТ “Ургенч ёғ” с глицерином по схеме, представленной на рис.2.1.

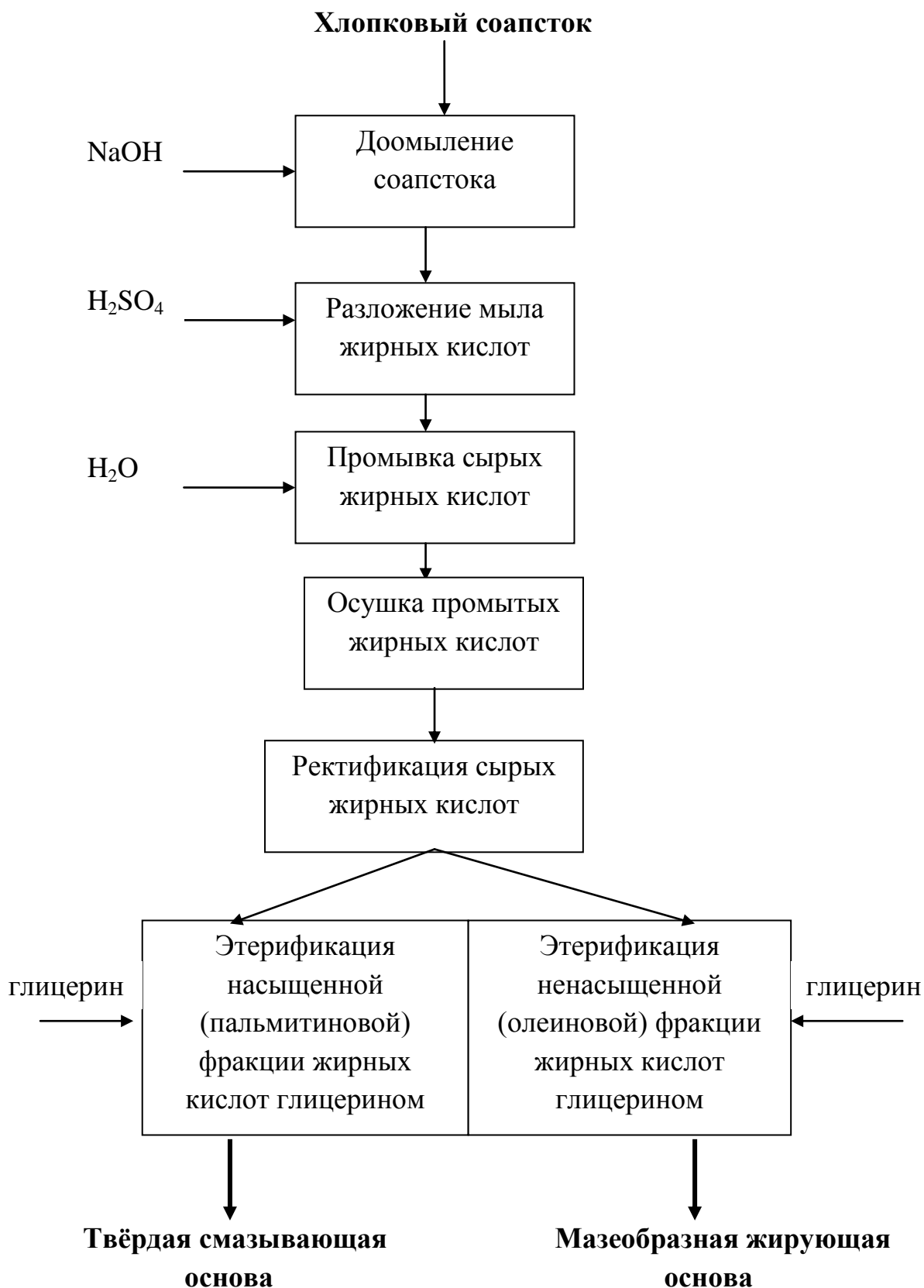


Рис. 2.1. Блок – схема синтеза твёрдой смазывающей и мазеобразной жирующей основ, получаемых методом этерификации (насыщенной и ненасыщенной) фракций сырых жирных кислот хлопкового соапстока

Для получения различных эфиров жирных кислот для жирования кож смонтирована лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 2.2.

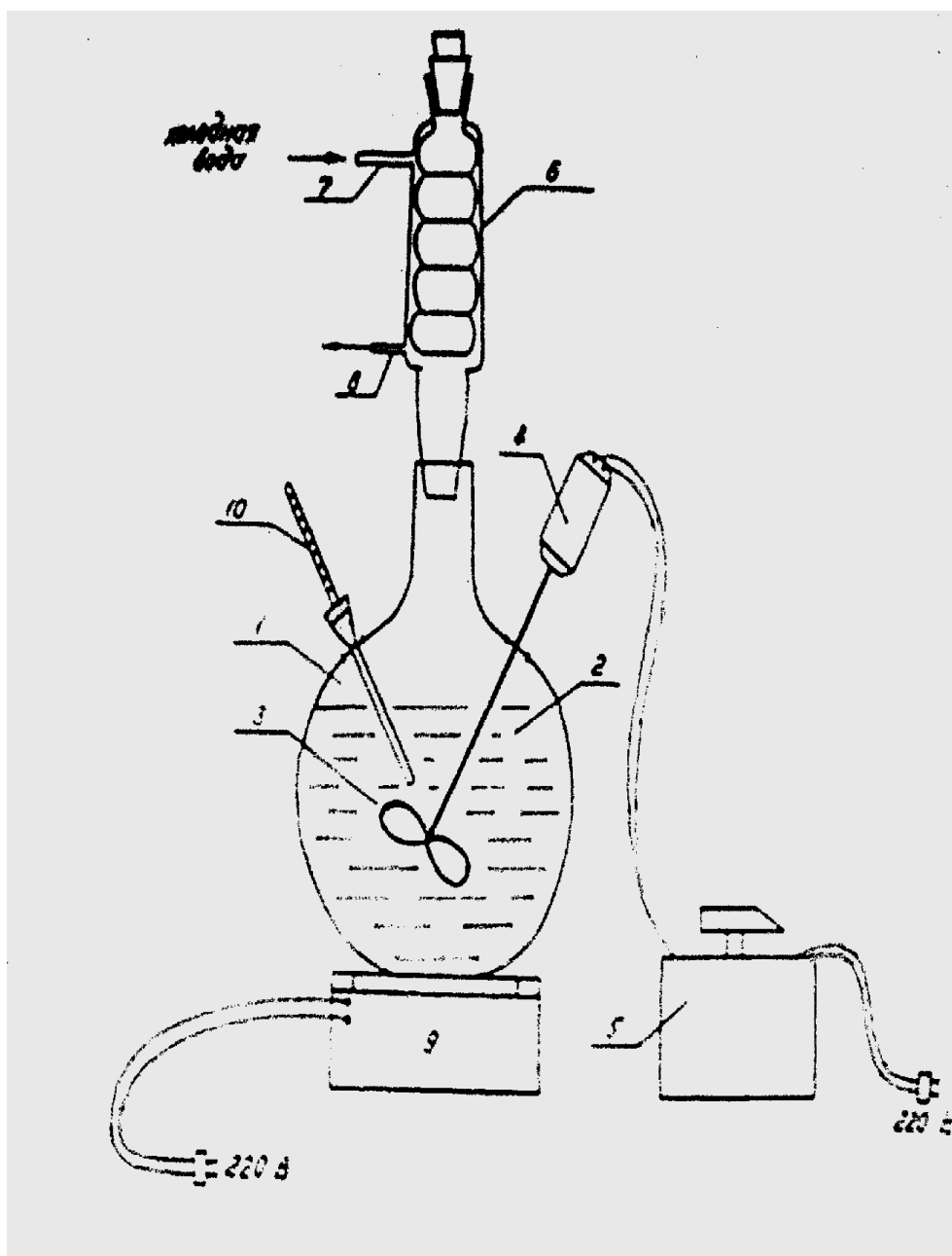


Рис. 2.2. Лабораторная установка для синтеза эфиров жирных кислот хлопкового сапостока

Данная установка состоит из: 1-круглодонной колбы; 2-схема жирных кислот с вторым реагентом; 3-мешалки; 4-двигателя; 5-ЛАТРа; 6-холодильника; 7- и 8- патрубков для ввода и вывода холодной воды; 9-электронагревателя; 10-термометра.

В данной установке синтез эфиров жирных кислот хлопкового соапстока производился следующим образом: в круглодонную колбу 1 ёмкостью в 500 мл загружали жирные кислоты и спирт (или другие реагенты) в исследуемом соотношении. При этом перемешивание смеси осуществляли с помощью мешалки 3, двигателя 4 и ЛАТРа 5. Причем обороты мешалки подбираются экспериментальным путем, регулируя с помощью ЛАТРа 5. Для возврата в колбу 1 испарившаяся часть эфира используется холодильника в, который охлаждается холодной водой через патрубки 7 и 8. Температуру процесса синтеза контролируем с помощью термометра 10 и регулируем с использованием электронагревателя 9. Синтезированные продукты (эфиры) сливаем в специальные стеклянные колбы со шлифом и далее, подвергаем их соответствующим анализом по требованиям стандартов. Для снижения отрицательного влияния некоторых эфиров на здоровье экспериментатора и пожароопасности действий лабораторная установка смонтирована под тягой в специальном шкафе.

В табл.2.1 представлены физико-химические и органолептические показатели насыщенной и ненасыщенной фракций дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока, подвергаемых этерификации глицерином.

Таблица 2.1.

**Показатели качества насыщенной и ненасыщенной фракций
дистиллированных жирных кислот хлопкового масла, разделенных
методом ректификации**

Показатели	Значения фракций жирных кислот	
	насыщенных	ненасыщенных
Внешний вид при 20 ⁰ С	Твёрдый однородный продукт от белого до светло-жёлтого цвета	Мазеобразная масса от светлого до светло-желтого цвета
Запах	Слабый специфический	Слабый специфический
Йодное число, г I ₂ /100г	48-77	105-115
Температура плавления, °С	45-53	15-26
Кислотное число, мг КОН/г	198-214	205-212
Эфирное число, мг КОН/г	0,4-2,6	0,5-2,7
Массовая доля неомыляемых веществ, %	2,5-3,6	1,6-3,4
Массовая доля воды, %	0,1-0,8	0,1-0,6
Чистота фракций, % масс	80-93	82-94

Из данных табл.2.1 видно, что насыщенная фракция дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока значительно отличается от ненасыщенной по внешнему виду, йодному числу, температуре плавления и массовой доли неомыляемых веществ. Остальные показатели: кислотное и эфирное числа, массовая доля воды и другие близки друг другу.

Известно множество способов этерификации жирных кислот с глицерином и другими спиртами. Так, например, в работе [3] предлагается термическую этерификацию жирных кислот со спиртами проводить в две стадии, без катализатора. Напротив, авторы работы [4] рекомендуют осуществлять данный процесс при низкой температуре и в присутствии катализатора $Zn+ZnO$.

Мы сочли необходимым сравнение двух способов при этерификации отдельных фракций сырых жирных кислот хлопкового соапстока с глицерином. При этом термическую этерификацию жирных кислот проводили на проточной лабораторной установке, которая состоит из двух горизонтальных этерификаторов. Причем, на выходе первого этерификатора температуру поддерживали в пределах $180-200^{\circ}C$, а на втором – $220-240^{\circ}C$. При этом, избыток глицерина в первом подогревателе равнялся 3, а во втором – 10. Давление в этерификаторах создавалось парами избыточного глицерина и соответствовало определенной температуре.

При температуре $220-240^{\circ}C$ и давлении $0,3-0,5$ МПа в течение 3-х часов степень этерификации жирных кислот с глицерином составил 95 - 96%.

Этерификацию отдельных фракций сырых жирных кислот хлопкового соапстока с глицерином изучали в присутствии катализатора ($Zn+ZnO.=1:1$) в количестве 0,1 % при температуре $170-200^{\circ}C$, в течение 3-х часов. При этом интенсивность перемешивания фаз поддерживалась в пределах 200-300 об/мин.

Сравнительные результаты вышеуказанных способов этерификации отдельных фракций сырых жирных кислот с глицерином представлены в табл.2.2.

Из данных табл. 2.2 следует, что из рассмотренных способов этерификации отдельных фракций сырых жирных кислот с глицерином более эффективным является процесс, осуществляемый в присутствии 0,1 % катализатора ($Zn+ZnO.=1:1$), где цвет получаемого продукта светло-желтый и его выход высокий (97,8-99,2%).

Таким образом, проводя этерификацию отдельных фракций сырых жирных кислот с глицерином в присутствии 0,1 % катализатора ($Zn+ZnO$) можно получить смазывающие и жирующие основы с высокими выходами (97,8-99,2%).

Таблица 2.2.

Этерификаты, полученные из отдельных фракций жирных кислот с глицерином различными способами (в течение 3-х ч)

Наименование показателей	Термическая этерификация		Этерификация в присутствии 0,1 % Zn+ZnO (1:1)	
	из НФ	из ННФ	из НФ	из ННФ
Цвет	Тёмно - жёлтый	Жёлтый	Светло-жёлтый	Светло-жёлтый
Кислотное число, мг КОН/г	4,16	3,67	2,55	1,84
Выход этерификата, %	95,1	96,0	97,8	99,2

*Примечание: *НФ – насыщенная фракция; ННФ – ненасыщенная фракция.*

2.2. Синтез метиловых эфиров жирных кислот хлопкового соапстока

Известно, что метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получают этерификацией синтетических жирных кислот (СЖК) с метанолом и используют при жировании кож для верха обуви.

В настоящее время из-за отсутствия в Узбекистане производства СЖК из парафинов его завозят из-за рубежа, по дорогой цене. Это сильно завышает себестоимость жирования кож и изготовления обуви на их основе. Известно, что для жирующих кожу реагентов, по требованиям стандарта йодное число ограничивается не более 25% J₂ /100г. Это говорит о том, что для получения этерификатов необходимо использовать насыщенные фракции ЖК ХС.

Исходя из этого, мы этерификацию насыщенной фракции ЖК ХС метиловым спиртом проводили при высокой температуре в две стадии (без применения катализатора). При этом соотношение насыщенной фракции ЖК ХС к метанолу поддерживали 2:1. Полученную смесь подавали в первый реактор, где её выдерживали при температуре 130⁰С, а давление 0,7-1,0 МПа в течение 3 часов. Далее, выводя методом отгонки реакционную воду и остаточный метанол, полученный «продукт» смешивали с эквимолярным количеством свежего метанола. Эту смесь нагревали во втором реакторе до температуры 130⁰С, при давлении 0,7÷1,0 МПа в течение 3 часов.

Далее, после отгонки неприсоединившегося метанола, полученный эфир насыщенной фракции ЖК ХС подвергали очистке 1%-ным водным

раствором едкого натра, затем определяли его физико-химические показатели (табл.2.3).

Таблица 2.3.

Физико-химические показатели известного (МЭ СЖК) и предлагаемого МЭ насыщенных ЖК ХС

Наименование показателей	Известный МЭ, полученный из СЖК (контроль)	МЭ, полученный из насыщенных ЖК ХС
Кислотное число, мг КОН/г	15,0-20,0	1,5-5,0
Эфирное число, мг КОН/г	165-185	180-187
Йодное число, % $J_2 / 100$	5-8	16-25
Температура плавления (каплепадения), °С	37-38	36-52
Массовая доля, %:		
- воды	1,0-3,0	0,5-1,0
- неомыляемых веществ	8,0-10,0	2,0-4,0

Установлено, что этерифицируя насыщенные ЖК ХС с метанолом (без катализатора) при высокой температуре (в две стадии) можно получить метиловый эфир (МЭ), который по своим основным физико-химическим показателям превосходит известный МЭ из СЖК. Так, например, в предлагаемом МЭ более широкий диапазон температуры плавления (36-52⁰С), меньше воды и неомыляемых веществ. Это особенно положительно влияет при жировании кож для верха обуви. Предлагаемый МЭ также можно использовать для жирования белых кож хромового дубления.

Известно, что этерификация ЖК ХС со спиртами является одним из основных направлений получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного назначения.

Учитывая вышеизложенное, нами на основе насыщенной фракции ЖК ХС методом этерификации получен МЭ. Этерификацию пальмитино-стеариновой (насыщенной) фракции ЖК ХС метанолом проводили по ранее описанному режиму (табл.2.4).

Из данных табл. 2.4 видно, что в процессе этерификации пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС метанолом оба показателя (кислотное и эфирное число) изменяется неодинаково. Так, например, для полученного МЭ пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС кислотное и эфирное число равны 1.4 и 187,0 мг КОН/г, соответственно.

При этом анализ полученных данных показывает, что реакция этерификации прошла до конца, т.е. до полного перехода насыщенных ЖК в их МЭ.

Таблица 2. 4.

Кислотные и эфирные числа пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС до и после ее этерификации с метанолом

Наименование продукта	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г
Пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС	201,5	0,7
Метилловый эфир пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС	1,4	187,0

В ходе синтеза МЭ мы искали возможности повышения его выхода путем удаления образующейся в ходе этерификации воды, которая азеотропно улетучиваясь, конденсируется в обратном холодильнике и постепенно накапливается в ловушке,. Это сдвигает равновесие реакции в сторону увеличения выхода эфира. Таким путем удалось увеличить выход МЭ пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС до 93%, против 56%. Полученный МЭ ЖК ХС представляет собой жидкость со специфическим запахом, хорошо растворимый во многих углеводородах.

С целью изучения строения молекул полученных МЭ были сняты ИК и ЯМР-спектры. На рис.2.3 показан ИК- спектр МЭ, полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС.

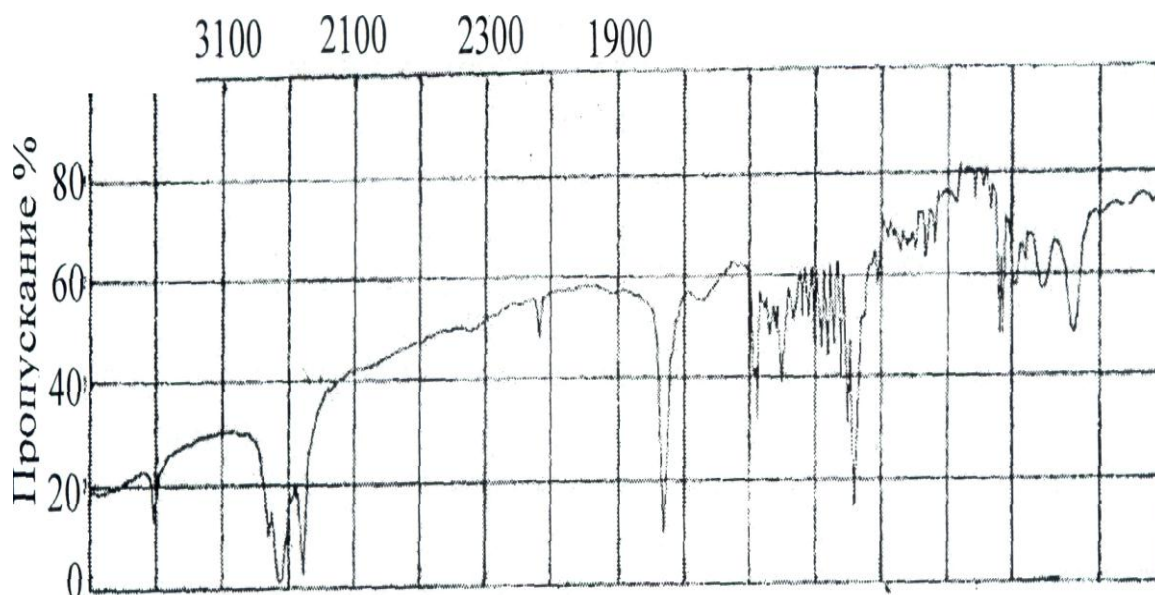


Рис. 2.3. ИК-спектр МЭ полученного из пальмитино-олеиновой фракции ЖК ХС

На спектре видны сильные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей: -C-H (3300 см^{-1}) и -C=C- (2138 см^{-1}). Полоса поглощения в области 1740 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи C=O , а область поглощения $2945\text{-}2985 \text{ см}^{-1}$ и 2882 см^{-1} — относятся, соответственно, к асимметричным и симметричным валентным колебаниям -CH_3 группы.

Симметричные и асимметричные валентные колебания эфирной группы -C-O-C- дают поглощения, соответственно, при 1050 см^{-1} и 1300 см^{-1} . Причем, асимметричные валентные колебания «эфирной полосы»

О

||

R-C-O-R^1 обнаруживаются более широко при 1173 см^{-1} . Поглощения в области 1462 см^{-1} и 1380 см^{-1} относятся к $\delta_{\text{ас}} \text{CH}_3$ и $\delta_{\text{с}} \text{CH}_3$. Группа $(\text{CH}_2)_2$ имеет полосу деформационных (ножничных) колебаний при 1460 см^{-1} , прикрываемую полосой $\delta_{\text{ас}} \text{CH}_3$. Маятниковые колебания $(\text{CH}_2)_2$ находятся при 758 см^{-1} и 795 см^{-1} . Здесь фрагмент $\text{-CH}_2\text{-C-CH-}$ имеет не очень сильную полосу поглощения при 1430 см^{-1} . Причем, обнаруживаются полосы поглощения в области $1300\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$, вызванные веерными, крутильными и маятниковыми колебаниями группы CH_2 . Все эти полосы слабее, чем основные. В этой области проявляются валентные колебания C-C и другие скелетные колебания, идентификация которых не имеет практического значения.

Анализ показал, что МЭ, полученный из пальмитино-олеиновой фракции ЖК ХС имеет температуру кипения ниже, чем температура кипения самих таких ЖК.

При реакции этерификации ЖК ХС метанолом во взаимодействие вступают псевдокислотные формы кислот и электроны C-N связи соседних α , β и далее метиловых групп, а также -OH -группы притягиваются карбонатным кислородом карбоксильной группы, смещая облако электронов по направлению к последнему, тем самым, увеличивая реакционную способность вышеуказанных групп.

К сожалению, активирование атомов водорода, особенно в α — и слабее β -метиленовых группах за счет притяжения электронов этих групп карбонильным кислородом карбоксильной группы, в нашем случае, не влияет на характер и выход продуктов реакции этерификации, так как при этом углеводородный радикал кислоты начиная с C_3 не оказывает существенного влияния на выход получаемых продуктов реакции. Также не замечается уменьшение выхода продукта с удлинением углеводородной цепи ЖК ХС.

Спектры ЯМР мы снимали на приборе Н-60 «НИТАСНІ» (Япония) с рабочей резонансной частотой 60 МГц. В качестве образцов использовали 10%-ные растворы исследуемого вещества в четыреххлористом углероде, а в качестве внутреннего эталона во всех случаях использовали гексаметилдисилосан (ГМДС). Температура исследуемых образцов поддерживалась при +34⁰С.

На рис.2.4 представлен ЯМР-спектр МЭ полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС.

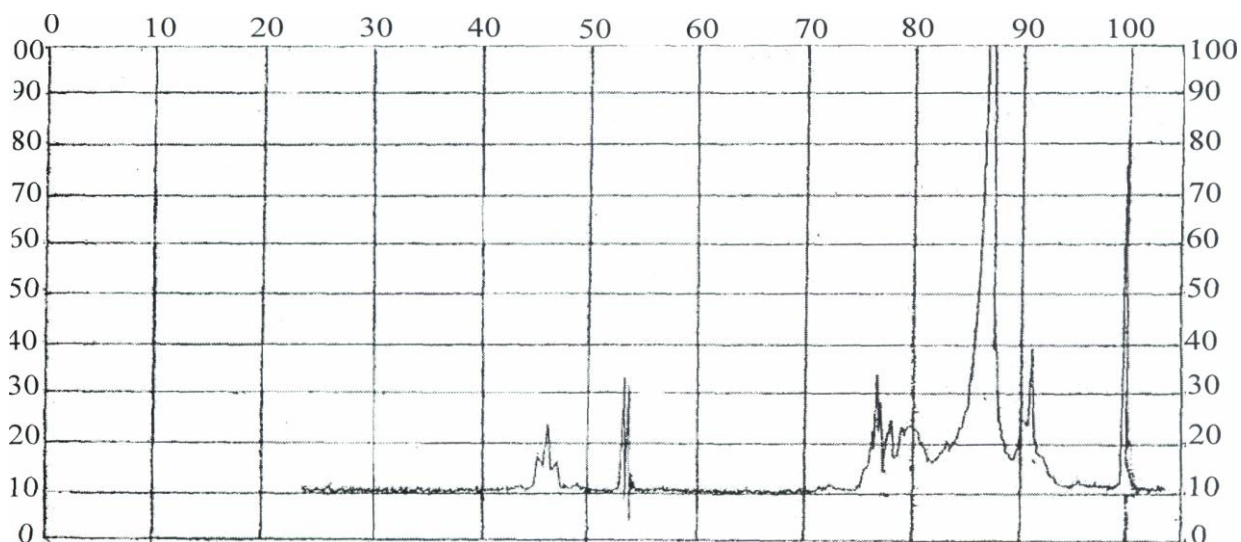


Рис.2.4. ЯМР-спектр МЭ, полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС

На основе анализа полученного спектра ЯМР МЭ, полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС (рис.3) можно сказать, что он состоит из ряда характерных линий (острый сигнал при 1,3 м.д.относится к метильной группе: триплет при 5,32 м.д.) Последний сигнал принадлежит двум олеиновым протонам (СН=СН), претерпевающим спин-спиновое взаимодействие с соседними метиленовыми группами.

ЯМР- спектр МЭ, полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС позволил, помимо подтверждения структуры соединения, определить распределение элементарной электронной плотности протонов, связанных со значениями химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, устанавливать конформацию и изучить состояние молекулы.

Таким образом, химические сдвиги, константы спин-спинового взаимодействия и интегрирования спектров ЯМР МЭ, полученного из пальмитино-стеариновой фракции ЖК ХС позволяет сделать заключение о соответствии данных спектров синтезированному этерификату.

2.3. Получение заменителя синтетического жира путем этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем

Расширение сфер применения кож требует совершенствования стадий их жирования и дубления с использованием более эффективных реагентов. В этом аспекте представляют интерес продукты, получаемые путем этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем.

Известно, что за рубежом для жирования кож различного назначения используют синтетические жиры, которые получают методом этерификации СЖК, с этиленгликолем. СЖК получают окислением твердого или смеси твердого и жидкого (не более 30% на смесь) нефтяных парафинов.

Этиленгликоль в Узбекистане производится на химических предприятиях и не представляет трудностей при его использовании в кожевенной промышленности.

В отличие от других ЖК, получаемых из светлых видов растительных масел (подсолнечное, соевое и т.п.) хлопковое- содержит остатки свободного и связанного госсипола, что проявляется в их цветности. Даже глубокая высокотемпературная дистилляция ЖК ХС под вакуумом не позволяет полностью извлечь госсипол и другие красящие пигменты (хлорофиллы и их производные).

Поэтому, при обработке кож для верхней и нижней части обуви присутствие в этерификате других красящих пигментов (типа госсипол и его производных) должно регламентироваться в пределах допустимых значений.

При получении жирующих веществ для кожевенной промышленности наряду с метиловым спиртом часто используют этиленгликоль, который содержит только первичные карбонильные группы, что придает получаемому этерификату специфические свойства.

Учитывая это, нами на основе этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем синтезирован заменитель синтетических жиров для жирования кож верхнего назначения.

Опыты по этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем проводили при температуре $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и присутствии 0,1 % катализатора $\text{Zn}+\text{ZnO}$ в соотношении 1:1. При этом, реакцию этерификации проводили с 30%-ным избытком этиленгликоля сверх теоретически рассчитанного в течение трех часов.

Полученные результаты представлены в табл.2.5.

Таблица 2.5.

Физико-химические показатели известного (по ГОСТ 11010-74) и предлагаемого заменителя синтетического жира, полученных методом этерификации из насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем

Наименование показателей	Известный синтетический жир по ГОСТ 11010-74 (контроль)	Предлагаемый заменитель синтетического жира
Кислотное число, мг КОН/г	15,0-2,05	1,5-5,0
Число омыления, мг КОН/г	150-160	145-160
Йодное число, % $J_2 / 100$	10-15	15-25
Температура плавления (каплепадения), °С	36-43	36-44
Массовая доля, %:		
- воды	0,5-1,0	0,4-0,7
- неомыляемых веществ	10-15	4-7

Из табл.2.5 видно, что методом этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем можно получить заменитель синтетического жира с физико-химическими показателями, превосходящий известного. Использование такого заменителя синтетического жира повышает качество жирования белых кож хромового дубления.

В табл.2.6 представлены сравнительные данные кислотных чисел ЖК ХС до и после этерификации.

Установлено, что этерификация отдельных (насыщенной и ненасыщенной) фракций ЖК ХС на катализаторе (Zn+ZnO равном 1:1) в количестве 0,1% с реагентами (метанол, этиленгликоль и глицерин) протекает с различной скоростью.

Более интенсивно этерифицируются ненасыщенные ЖК ХС, чем насыщенные. При этом, более активными реагентами этерификации оказался этиленгликоль.

По активности их можно расположить в следующей убывающей ряд:

этиленгликоль > метанол > глицерин

Безусловно, наряду с кислотным числом этерификатов, получаемых для жирования кож необходимо установить и другие не менее важные показатели (табл.2.7).

Таблица 2.6.

Изменения кислотных чисел ЖК ХС до и после их этерификации с различными реагентами

Вид фракций ЖК и ХС	Связуемый компонент	Количество катализатора (Zn+ZnO=1:1), %	Кислотное число, мг КОН	
			до этерификации	после этерификации
Ненасыщенная	Глицерин	0,10	212	2,8
Насыщенная	Глицерин	0,10	200	3,4
Ненасыщенная	Метанол	0,10	212	1,1
Насыщенная	Метанол	0,10	200	1,4
Ненасыщенная	Этиленгликол	0,10	212	1,0
Насыщенная	Этиленгликол	0,10	200	0,8

Установлено, что этерификаты, полученные из отдельных фракций ЖК ХС имеют качественные показатели, значительно отличающиеся между собой.

Так например, в этерификатах, полученных из ненасыщенных ЖК ХС йодное число составляет 106,4-106,5% J_2 , содержание неомыляемых веществ- 2,15÷2,18%, а из насыщенных- 96,7-97,4 % J_2 и 1,82-1,93% ,соответственно. Эти результаты подтверждаются и показателями числа омыления полученных этерификатов.

Сегодня масложировая промышленность выпускает сырые и дистиллированные ЖК ХС. Последние отличаются высоким качеством, имеют светлый вид и цвет, что даёт основание использовать их для получения заменителя синтетических жиров для жирования светлых кож.

Нами методом этерификации насыщенной фракции сырых ЖК ХС и ДЖК с этиленгликолем получены заменители синтетических жиров для жирования светлых и темных кож.

Таблица 2.7.

Физико-химические показатели этерификатов, полученных из отдельных фракций ЖК ХС с метанолом и этиленгликолем

Вид этерификации	Кислотное число,мг КОН/г	Выход этерификата,%	Йодное число,%	Содержание неомыляемых веществ,%	Число омыления, мг КОН/г
Этерификат, полученный из ненасыщенной фракции ЖК и ХС с метанолом	1,10	96,20	106,40	2,15	174,66
Этерификат, полученный из насыщенной фракции ЖК и ХС с метанолом	1,40	97,60	97,40	1,82	180,14
Этерификат, полученный из ненасыщенной фракции ЖК и ХС с этиленгликолем	1,00	96,40	106,50	2,18	177,42
Этерификат, полученный из насыщенной фракции ЖК и ХС с этиленгликолем	0,80	97,80	96,70	1,93	182,33

В табл.2.8 представлены физико-химические показатели полученных заменителей синтетического жира.

Таблица 2.8.

Физико-химические показатели полученных заменителей синтетического жира полученных из сырых ЖК и ДЖК

Наименование показателей	Заменители синтетического жира для жирования			
	светлых кож		темных кож	
	I	II	III	IV
Кислотное число, мг КОН/г	10÷12	12÷14	14÷20	18÷25
Число омыления, мг КОН/г	150÷185	150÷180	150÷175	155÷160
Йодное число, % J ₂ /100	5,5÷8,0	6,5÷8,0	7,0÷8,0	6,5÷8,5
Температура плавления, °С	36÷37	36÷38	36÷38	36÷43
Массовая доля, %:				
-воды	3,0	2,0	1,0	-
-неомыляемых веществ	10,0	15,0	25,0	-

Установлено, что при получении заменителей на основе ДЖК ХС можно получить продукт более светлого цвета и высокого качества. Эти заменители (обр. I и II) можно рекомендовать для жирования светлых кож. Из сырых ЖК ХС можно получить более темные заменители, которых можно использовать для обработки темных кож.

Следовательно можем сказать, что для жирования светлых кож целесообразно использовать этерификаты, получаемые из ДЖК, а для темных кож-этерификаты, получаемые из сырых ЖК ХС. Такой подход при организации данной технологии считается более экономичным и рентабельным.

2.4. Оптимизация процессов получения этерификатов из продуктов переработки хлопкового масла

Планирование эксперимента и оптимизация технологических режимов получения этерификатов из продуктов переработки хлопкового масла считается наиболее важной стадией разработки данной технологии.

Преимущество экстремального планирования эксперимента заключается в том, что на основе минимального количества опытов можно получить максимальное содержание информации о рассматриваемом процессе. При этом, получаемые математические модели, отражают основные закономерности, протекающие в данном объекте. Причем, такие математические описания достаточно адекватны в рассматриваемом диапазоне переменных параметров, хотя экстраполяция их значений возможно и из-за их пределами.

В качестве переменных факторов выбраны: X_1 – время этерификации, мин; X_2 – соотношение количества жирных кислот к метанолу; X_3 – температура, °С; X_4 – давление, МПа. При этом, критерием оптимизации выбран показатель эфирного числа этерификата (Y_1), мг КОН/г.

Для этерификата, получаемого из жирных кислот хлопкового соапстока с этиленгликолем выбраны следующие параметры: X_5 – температура, °С; X_6 – количество катализатора, %; X_7 – соотношение компонентов катализатора; X_8 – избыток этиленгликоля, %. При этом, в качестве критерия оптимизации данного процесса выбрано число омыления (Y_2), мг КОН/г (табл. 2.9).

Таблица 2.9.

Значения уровней и переменных факторов $X_1 \div X_8$

Переменные факторы	Основной уровень	Интервал варьирования	Нижний уровень, (-)	Верхний уровень, (+)
<i>При получении этерификата из ЖК с метанолом:</i>				
X_1 , мин	270	90	180	360
X_2 , (ЖК:М)	1: 1,5	0,5	1:1	1:2
X_3 , °С	115	15	100	130
X_4 , МПа	0,85	0,15	0,7	1,0
<i>При получении этерификата из ЖК с этиленгликолем:</i>				
X_5 , °С	165	15	150	180
X_6 , %	0,2	0,1	0,1	0,3
X_7	1:1,5	0,5	1:1	1:2
X_8 , %	20	10	10	30

Таблица 2.10.

Результаты опытов по получению этерификата из насыщенной фракции ЖК ХС с метанолом

Номер опыта	X_0^I	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_1X_2=X_3X_4$	$X_1X_3=X_2X_4$	$X_2X_3=X_1X_4$	y_1^I	y_1^{II}	\bar{y}_1	y_1
1	+	+	+	+	+	+	+	+	170	174	172	171,75
2	+	+	-	-	+	-	-	+	163	165	164	164,25
3	+	+	-	+	-	-	+	-	180	176	176	177,75
4	+	+	+	-	-	+	-	-	162	158	160	153,75
5	+	-	+	+	-	-	-	+	154	158	156	155,75
6	+	-	-	-	-	+	+	+	152	150	151	150,75
7	+	-	-	+	+	+	-	-	158	160	159	158,75
8	+	-	+	-	+	-	+	-	149	151	150	150,25
y_{1i}	161,25	7,25	-1,75	5,0	0,25	-0,75	1,5	-0,5				

Таблица 2.11.

Результаты опытов по получению этерификата из насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем

Номер опыта	X_0^I	X_5	X_6	X_7	X_8	$X_5 X_6 = X_7 X_8$	$X_5 X_7 = X_6 X_8$	$X_6 X_7 = X_5 X_8$	Y_2^I	Y_2^{II}	\bar{Y}_2	Y_2
1	+	+	+	+	+	+	+	+	172	170	171	171,00
2	+	+	-	-	+	-	-	+	184	180	182	182,00
3	+	+	-	+	-	-	+	-	172	172	173	171,50
4	+	+	+	-	-	+	-	-	175	177	176	176,00
5	+	-	+	+	-	-	-	+	172	168	170	170,00
6	+	-	-	-	-	+	+	+	169	165	167	165,50
7	+	-	-	+	+	+	-	-	171	167	169	167,50
8	+	-	+	-	+	-	+	-	181	179	180	178,50
Y_{2i}	173,5	2,0	0,75	-2,75	2,0	-2,75	-0,75	-1,0				

Опыты по этерификации ЖК ХС с метанолом, а также с этиленгликолем проводили согласно рандомизированной матрице, по двум параллельным пробам [48]. При этом насыщенная фракция ЖК ХС имела: кислотное число 210 мг КОН/г, эфирное число -1,2 мг/КОН/г, йодное число 22 г J₂/100, температуру плавления 48,5⁰С и массовую долю неомыляемых веществ 3,1%.

Полученные результаты представлены в табл. 2.10 и 2.11.

Данные табл. 2.10 и 2.11 обрабатывались в виде следующих уравнений регрессии: [92]:

$$Y_1 = B^I_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_4 X_4 + B_{1,2} X_{1,2} + B_{1,3} X_{1,3} + B_{1,4} X_{1,4} \dots \dots \dots \quad (2.1)$$

$$Y_2 = B^{II}_0 + B_5 X_5 + B_6 X_6 + B_7 X_7 + B_8 X_8 + B_{5,6} X_{5,6} + B_{5,7} X_{5,7} + B_{5,8} X_{5,8} \dots \dots \dots \quad (2.2)$$

где Y₁ и Y₂ критерии оптимизации, B^I₀ и B^{II}₀-свободные члены уравнений Y₁ и Y₂, соответственно; B_i-коэффициенты регрессионных уравнений Y₁ и Y₂, которые вычисляются по формуле:

$$B_i = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \bar{Y}_i}{N} \quad (2.3)$$

где: I, j-номера опыта и фактора; N- число опытов

В табл. 2.10 X^I₀ –нулевой член регрессионного уравнения Y₁;

Y^I₁ и Y^{II}₁ –результаты двух параллельных опытов Y₁ ;

Y₁ и Y₁-результаты среднего и расчётного значения Y₁, соответственно.

В табл.2.11 X^{II}₀-нулевой член регрессионного уравнения Y₂; Y^I₂ и Y^{II}₂-результаты двух параллельных опытов Y₂; Y₁ и Y₂-результаты среднего и расчётного значения Y₂, соответственно.

Полученные коэффициенты (B_i) регрессионных уравнений Y₁ и Y₂ имеют следующие значения:

$$Y_1 = 161,25 + 7,25X_1 - 1,75X_2 + 5X_3 - 0,25X_4 - 0,75X_1X_2 + 1,5X_1X_3 - 0,5X_2X_3 \dots \dots \quad (2.4)$$

$$Y_2 = 173,5 + 2X_5 + 0,75X_6 - 2,75X_7 + 2,0X_8 - 2,75X_5X_6 - 0,75X_5X_7 - 1,0X_6X_7 \dots \quad (2.5)$$

Дисперсию для каждого опыта мы определяли по формуле [94]:

$$S^2 \{y\} = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - y_i)^2}{n-1}; \quad (2.6)$$

где: Y-среднее арифметическое значение параметра оптимизации Y;

n-число параллельного опытов (n=2)

Расчитанные значения суммы дисперсий и критерий Кохрена для уравнений Y₁ и Y₂ представлены в табл. 2.12

Из табл. 2.12 видно, что для Y_1 и Y_2 $\sigma_{\text{экс}} < \sigma_{\text{табл}}$, который равен $\sigma_{\text{табл}}=0,6798$. Следовательно, за дисперсию опытов можно взять среднюю из дисперсий. При этом значимость коэффициентов уравнений регрессии Y_1 и Y_2 мы оценивали по критерию Стьюдента-Фишера (при степень свободы $\psi=8$ и уровень значимости $\alpha=0,95$).

Таблица 2.12.

Показатели дисперсии, критерия Стьюдента, остаточной дисперсии и критерия Фишера для уравнений Y_1 и Y_2

Показатели уравнений	Значения для уравнений:	
	Y_1	Y_2
$\sum Si^2 \{Y_4\}$	1,16	4,18
σ_4	0,431	0,478
$Si^2\{Y_4\}$	0,145	0,5225
$S^2\{B_4\}$	0,01813	0,0653
$S\{B_4\}$	0,135	0,26
B	0,3118	0,6
$\sum_{i=1}^8 S_{Ri}^2$	0,06137	2,42
f	1	1
$F^{\text{расч}}$	4,23	4,63
$F^{\text{табл}}$ при $\alpha=0,95$	5,31	5,31

Анализ данных табл.2.11 и 2.12 показывает, что для уравнений Y_1 и Y_2 значимыми являются следующие факторы:

$$Y_1=161,25+7,25X_1-1,75X_2+5,0X_3-0,75X_1X_2+1,5X_1X_3-0,5X_2X_3\dots \quad (2.7)$$

$$Y_2=173,5+2,0X_5-2,75X_7+2,0X_8-2,75X_5X_6-1,0X_6X_7\dots \quad (2.8)$$

По количественному вкладу в Y_1 исследованные параметры располагаются в следующий убывающий ряд: $X_1 > X_3 > X_2 > X_1X_3 > X_1X_2 > \dots$, а в Y_2 - $X_7 > X_5X_6 > X_5 > X_8 > X_6X_7$

С целью проверки адекватности полученных уравнений Y_1 и Y_2 истинной поверхности отклика мы рассчитываем остаточную дисперсию (S_R), критерий Фишера (F) и сравниваем его с табличными значениями [95]:

$$S_R^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - y_i); \quad (2.9)$$

где
$$S = \frac{\sum_{i=1}^N S_R^2}{f}; \quad (2.10)$$

$$f_R = W - K - 1; \quad (2.11)$$

К и f_R - число факторов и степеней свободы (в каждом случае $f_R = 3$)

Расчётное значение критерия Фишера определяем по формуле [93]:

$$F = \frac{S}{S^2 \{Y_\varphi\}}; \quad (2.12)$$

Анализ данных табл. 2.12 показывает, что табличный показатель критерия Фишера $F_{\text{табл}}=5,31$; а расчётные значения данного критерия для уравнений Y_1 и Y_2 малы. Следовательно, это говорит о том, что уравнения Y_1 и Y_2 отвечают истинной поверхности отклика.

При получении этерификата из ЖК с метанолом наибольшее значение эфирного числа достигнуто в опыте 3. Поэтому, нет нужды проводить «крутое восхождение». При получении этерификата из ЖК с этиленгликолем наилучшее значение числа омыления получены в опыте №2. Поэтому, нет необходимости проводить опыты более высокого порядка.

В табл.2.13 представлены оптимальные технологические режимы процессов получения этерификатов из ЖК ХС с метанолом и этиленгликолем. При этом этерификат, полученный на основе насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем был наименован заменителем синтетического жира, а с метанолом – метиловым эфиром насыщенной фракции ЖК ХС.

Таким образом, выявленные оптимальные технологические режимы получения этерификатов из ЖК с метанолом и этиленгликолем могут быть использованы в более укрупненных опытно-производственных условиях .

Впервые на основе насыщенных и ненасыщенных фракций жирных кислот хлопкового соапстока методом этерификации получены эфиры с использованием метанола, глицерина и этиленгликоля. 2. Полученные эфиры идентифицированы с использованием методов ИК –и ЯМР спектроскопии, а также другими современными физико-химическими методами исследования.

Таблица 2.13.

**Значения оптимальных технологических параметров процессов
этерификации отдельных фракций ЖК с метанолом и этиленгликолем**

Технологические параметры	Оптимальные значения переменных параметров при получении этерификата из ЖК с	
	метанолом	этиленгликолем
X ₁ , мин	360	-
X ₂ , (ЖК:М)	1:1	-
X ₃ , °С	130	-
X ₄ , МПа	0,7	-
X ₅ , °С	-	180
X ₆ , %	-	0,1
X ₇	-	1:1
X ₈ , %	-	30

Выявлено, что при получении реагентов для жирования кож из жирных кислот хлопкового соапстока методом этерификации целесообразно в качестве интенсивно связующего компонента использовать метанол и этиленгликоль.

Этерификаты, полученные из жирных кислот хлопкового соапстока и этиленгликоля имеют более высокие показатели качества жирования кож, чем этерификаты, полученные из жирных кислот с метанолом.

Этерификаты, полученные из насыщенной (пальмитино-стеариновой) фракции жирных кислот хлопкового соапстока считаются более эффективными реагентами для жирования кож, чем этерификаты, полученные из ненасыщенной (линолево-олеиновой) фракции жирных кислот хлопкового соапстока.

На основе экстремального планирования эксперимента по ПФЭ плану 2³ выявлены оптимальные технологические режимы получения этерификатов из отдельных фракции ЖК с метанолом (X₁=360 мин., X₂= 1:1, X₃=130⁰С, X₄=0,7 МПа) и с этиленгликолем (X₅= 180⁰С, X₆=0,1%, X₇=1:1, X₈=30%).

Глава 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

3.1. Заменители синтетических жиров, получаемые на основе ЖК ХС

Известно, что для жирования кож различного назначения используют в больших количествах синтетические жирующие вещества и жиры, которые получают на основе жирных кислот, выделенных окислением твердого или смеси твердого и жидкого (не более 30% на смесь) нефтяных парафинов [1].

Например, синтетический жир [2] получают этерификацией этиленгликолем синтетических жирных кислот (СЖК) разных фракций и используют для жирования кож для низа обуви и юфти. Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) получают этерификацией СЖК метанолом и используют при жировании кож для верха обуви [3].

Правительством Узбекистана принято постановление о необходимости импортозамещения ряда дорогостоящих товаров и реагентов, производство которых должно быть организовано на основе местного сырья.

Сегодня в ОАО «Ургенч ёғ» методом ректификации ЖК ХС получают ненасыщенную (линолево-олеиновую) и насыщенную (пальмито-стеариновую) фракции, которые могут быть использованы при получении таких заменителей (табл.3.1).

Из данных табл.3.1 следует, что ректификацией ЖК ХС можно получить их отдельные фракции, которые по своим физико-химическим показателям сильно отличаются друг от друга. На основе этих фракций можно получать жирующие продукты с требуемыми свойствами.

Как отмечалось выше, этерификация является основной реакцией синтеза жирующих продуктов. следовательно, подбор оптимальных условий её осуществления при использовании предлагаемых ЖК ХС и их отдельных фракций считается важной задачей. Следует отметить, что для жирующих кожоснов йодное число ограничивается не более 15% J_2 /100г, следовательно для этерификации необходимо использовать насыщенные фракции ЖК ХС.

Исходя из этого, нами этерификацию насыщенной фракции ЖК ХС метиловым спиртом проводили при высокой температуре в две стадии без применения катализатора. При этом соотношение насыщенной фракции ЖК ХС к метанолу поддерживали 2:1.

Таблица 3.1.

Основные физико-химические показатели ЖК ХС и их отдельных фракций

Наименование ЖК ХС и их фракций	Йодное число, г J ₂ / 100	Температура плавления (каплепадения), °С	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Массовая доля, %		Внешний вид ЖК ХС при 20 ⁰ С
					неомыляемых веществ	воды	
ЖК ХС (контроль)	110-112	19-30	201-203	0-0,1	2,1-3,9	0,2-0,6	Жидкая масса от светлого до светло-жёлтого цвета
Ненасыщенная фракция ЖК ХС	110-119	15-25	200-210	0,4-2,3	1,7-3,3	0,1-0,5	Мазеобразная масса от светлого до светло-жёлтого цвета
Насыщенная фракция ЖК ХС	16-25	36-52	197-212	0,5-2,5	2,6-3,5	0,2-0,9	Твёрдый однородный продукт от белого до светло-жёлтого цвета
Кубовый остаток ЖК ХС	80-110	0,5*	38-75	54-110	1,3-3,0**	1,1-3,2***	Однородная вязко-текучая масса тёмно-коричневого цвета****

Примечание: * – температура застывания при 5⁰С; ** - массовая доля золы 1,3-3,0%; ***- массовая доля легколетучих веществ и влаги 1,1-3,2%; **** – внешний вид при 50⁰С.

Полученную смесь подавали в первый аппарат, где её выдерживали при температуре 130⁰С, а давление 0,7-1,0 МПа в течение 3 часов. Далее, выводя методом отгонки реакционную воду и остаточный метанол, полученный «продукт» смешивали с эквимолярным количеством свежего метанола. Эту смесь нагревали во втором аппарате до температуры 130⁰С, при давлении 0,7÷1,0 Мпа в течение 3 часов. Далее, после отгонки неприсоединившегося метанола, полученный эфир насыщенной фракции ЖК ХС подвергали очистке 1%-ным водным раствором едкого натра, затем определяли его физико-химические показатели на основе стандартизованных методов анализа [5].

Результаты анализов представлены в табл.3.2.

Таблица 3.2.

Физико-химические показатели МЭЖК и предлагаемого заменителя, полученного из насыщенной фракции ЖК ХС (опыт)

Показатели	Значения	
	МЭЖК (контроль)	Заменитель (опыт)
Кислотное число, мг КОН/г	15,0-20,0	1,5-5,0
Эфирное число, мг КОН/г	165-185	180-187
Йодное число, % J ₂ / 100	5-8	16-25
Температура плавления (каплепадения), ⁰ С	37-38	36-52
Массовая доля, %:		
- воды	1,0-3,0	0,5-1,0
- неомыляемых веществ	8,0-10,0	2,0-4,0

Из табл.3.2 видно, что этерифицируя насыщенную фракцию ЖК ХС с метиловым спиртом (без катализатора) при высокой температуре (в две стадии) можно получить заменитель метилового эфира СЖК (МЭЖК), который по своим основным физико-химическим показателям превосходит известный. Так, например, в предлагаемом заменителе более широкий диапазон температуры каплепадения (36-52⁰С), меньше воды и неомыляемых веществ. Это особенно положительно влияет при жировании кож для верха обуви. Предлагаемый заменитель можно использовать и для жирования кож хромового дубления и белого цвета.

При получении синтетических жиров для кожевенной промышленности наряду с метиловым спиртом часто используют этиленгликоль, который содержит только первичные карбонильные группы и поэтому придает получаемому этерификату специфические свойства.

Учитывая это, нами на основе насыщенной фракции ЖК ХС и этиленгликоля этерифицированы ряд заменителей синтетических жиров для жирования кож. Опыты по этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем проводили при температуре $175 \pm 5^\circ\text{C}$ и присутствии 0,1 % катализатора $\text{Zn} + \text{ZnO}$ в соотношении 1:1. При этом, реакцию этерификации проводили с 30%-ным избытком гликоля сверх теоретически рассчитанного в течение 3-х часов (табл.3.3).

Таблица 3.3.

Физико-химические показатели известного синтетического жира (по ГОСТ 11010-74) и предлагаемого его заменителя

Показатели	Значения	
	синтетический жир по ГОСТ 11010-74 (контроль)	заменитель синтетического жира (опыт)
Кислотное число, мг КОН/г	15,0-25,0	1,5-5,0
Число омыления, мг КОН/г	150-160	145-160
Йодное число, % $\text{I}_2 / 100$	10-15	15-25
Температура плавления (каплепадения), $^\circ\text{C}$	36-43	36-54
Массовая доля, %:		
- воды	0,5-1,0	0,4-0,7
- неомыляемых веществ	10,0-15,0	4,0-7,0

Из данных табл. 3.3 следует, что методом этерификации насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем можно получить заменители синтетического жира, с превосходящими физико-химическими показателями, чем известный [2]. Безусловно, использование такого заменителя синтетического жира повышает качество жирования кож хромового дубления и белого цвета.

Таким образом, разработанные способы получения заменителей синтетических жиров на основе отдельных фракций жирных кислот

хлопкового соапстока отличаются своей экономичностью и качеством, по сравнению с известными аналогами. Предлагаемые заменители синтетических жиров могут быть использованы при жировании кож для низа и верха обуви, а также белой кожи.

3.2. Натуральные композиции для жирования кож

Жирование является одним из основных процессов обработки кож, где улучшаются их физико-химические, механические и другие показатели [1].

При этом немаловажную роль играет состав жирующей композиции, который в большинстве случаев подбирается исходя из имеющегося сырья и реагентов. Так, например, в РФ [2] жирующие композиции получают в основном из синтетических жиров, получаемых этерификацией синтетических жирных кислот (СЖК) этиленгликолем, рыбьего жира и технического сала.

Нами, на основе отдельных фракций жирных кислот хлопкового соапстока методом этерификации синтезированы заменители синтетического и рыбьего жира, которые используются в новых композициях для жирования кож. При этом вместо технического сала используется синтетический саломас, получаемый методом гидрогенизации хлопкового масла (табл.3.4).

Таблица 3.4.

Состав и содержание композиций для жирования кож

Состав жирующей композиции	Содержание композиции, % от общей массы смеси			
	известной (контроль)	предлагаемой		
		I	II	III
Синтетический жир	50,0	-	-	-
Рыбий жир	20,0	-	-	-
Техническое сало	20,0	-	10,0	-
Веретенное масло	10,0	10,0	10,0	10,0
Заменитель синтетического жира (ЗСЖ)	-	50,0	50,0	40,0
Линолево-олеиновая фракция (ЛОФХМ)	-	20,0	20,0	30,0
Технический саломас	-	20,0	10,0	20,0

Из данных табл. 3.4 видно, что в предлагаемых композициях не используются синтетический и рыбий жиры. Напротив, в основном применяются заменители этих жиров и технический саломас в различных соотношениях (образцы I – III).

Такой подход оправдывается тем, что для получения предлагаемых заменителей используется в основном отдельная пальмитино-стеариновая фракция жирных кислот хлопкового соапстока – отхода рафинации хлопкового масла.

Это сырьё сравнительно дешевле и для его переработки не требуется больших капитальных затрат. Технический саломас, получают методом гидрогенизации хлопкового масла на двух крупных масло-жировых предприятиях Узбекистана.

Следовательно, предлагаемые композиции для жирования кож по цене в 3-5 раза дешевле, чем импортные синтетические и рыбий жиры.

Кроме того, если учесть, что синтетические жиры получают из нефтяного сырья (парафина), то можно понять причину образования пятен на обработанных кожах после длительного хранения. Это вероятно связано с окислительными процессами и деструкцией применяемых жировых компонентов, а также присутствием сопутствующих парафину веществ.

Предлагаемые композиции были исследованы при жировании кож для обуви. При этом качественные показатели обработанных кож исследовали стандартными методами [3-5].

Результаты жирования кож известной и предлагаемой композиции представлены в табл.3.5.

Установлено, что при использовании предлагаемых композиций (образцы I-III) по сравнению с известными массовая доля влаги в коже уменьшается на $0,3 \div 0,7\%$ оксида хрома – на $0,1-0,3\%$, веществ, экстрагируемых органическими растворителями – на $0,41-0,48\%$, общих водовываемых веществ – на $0,3-0,5\%$.

Причем, массовая доля золы в кожах при использовании предлагаемых композиций повышается на $0,09-0,15\%$, остаточного количества жира после обработки пылью – на $0,5-1,12\%$. Число продуба по сравнению с известным снижается на $0,16-0,54\%$, а pH – на $0,1-0,3$.

При использовании предлагаемых композиций для жирования кож их гидротермическая устойчивость достигает во всех трех образцах 100% , а водопроницаемость после обработки кож пылью по сравнению с известным снижается на $0,04-0,09$ мл/см²·ч.

Таблица 3.5.

Результаты жирования кож с известной и предлагаемой композициями

Физико-химические показатели кожи	Значения показателей кож, обработанных следующими композициями			
	известной (контроль)	предлагаемой		
		I	II	III
Массовая доля, %:				
- влаги	15,25	14,90	14,70	14,50
- оксида хрома	0,83	0,82	0,80	0,81
- золы	2,65	2,74	2,77	2,80
- веществ, экстрагируемых органическими растворителями	23,55	23,14	23,10	23,07
- остаточного количества жира после обработки пылью	14,20	14,71	15,25	15,32
- общих водовываемых веществ	4,10	3,80	3,60	3,70
Число продуба, %	35,70	35,54	35,35	35,16
pH хлоркалевой вытяжки	5,30	5,00	5,10	5,20
Гигротермическая устойчивость	99,7	100,0	100,0	100,0
Водопроницаемость после обработки пылью, мл/см ² ·ч	0,80	0,76	0,74	0,71

Из трёх предлагаемых композиций для жирования кож наилучшим оказался третий образец, который по основным характеристикам превосходит первый и второй образец.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают эффективность предлагаемых композиций для жирования кож, где преимущественно используются местные продукты переработки жирных кислот хлопкового соапстока. Из исследованных композиций для жирования кож наилучшие результаты достигаются при использовании третьего образца.

ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

4.1. Создание технологии получения композиций для жирования кож на основе заменителя синтезированного жира и продуктов переработки хлопкового масла

Создание высоко эффективных композиций для жирования кож только на основе полученных этерификатов конечно недостаточно. Здесь целесообразно использовать и другие масла и жиры, которые направленно изменяют жирующие смачивающие, и другие свойства получаемой композиции.

По требованиям специалистов композиции для жирования кож должны иметь полифункциональные свойства:- придавать коже эластичность:-препятствовать проникновению влаги;-заполнять поры и придавать гладкость; -сохранять длительное время цвет кожи и его рисунок;-тормозить окисление непредельных органических веществ, содержащихся в коже и др.

Для обеспечения таких свойств разрабатываемая композиция должна состоять из множества жировых компонентов, сильно отличающихся по своим физико-химическим свойствам. При этом регулирование вышеуказанных характеристик можно осуществлять путем изменения соотношения содержания данных компонентов..Причем, основными физико-химическими показателями, определяющими свойства композиций для жирования кож являются:-кислотное число, определяемое в мг КОН/г;-число омыления, в мг КОН/г;-йодное число, в % $J_2/100$ г;-температура плавления в $^{\circ}\text{C}$;-содержание неомыляемых веществ, в %;-содержание воды и летучих веществ, в %.

Кроме вышеуказанных можно регламентировать цвет, запах и другие показатели композиции, которые в той или иной мере позволяют контролировать его качества и свойства. Безусловно, от выбора сырья и реагентов зависит качество получаемой композиции для жирования кож. При этом, для обработки светлой кожи необходима композиция с наименьшим содержанием красящих пигментов. На основе результатов исследований можем сформулировать основные требования к предлагаемым композициям для жирования кож из этерификатов ЖК ХС и на их основе разработать необходимые нормативно-технические документы (рис.4.1).

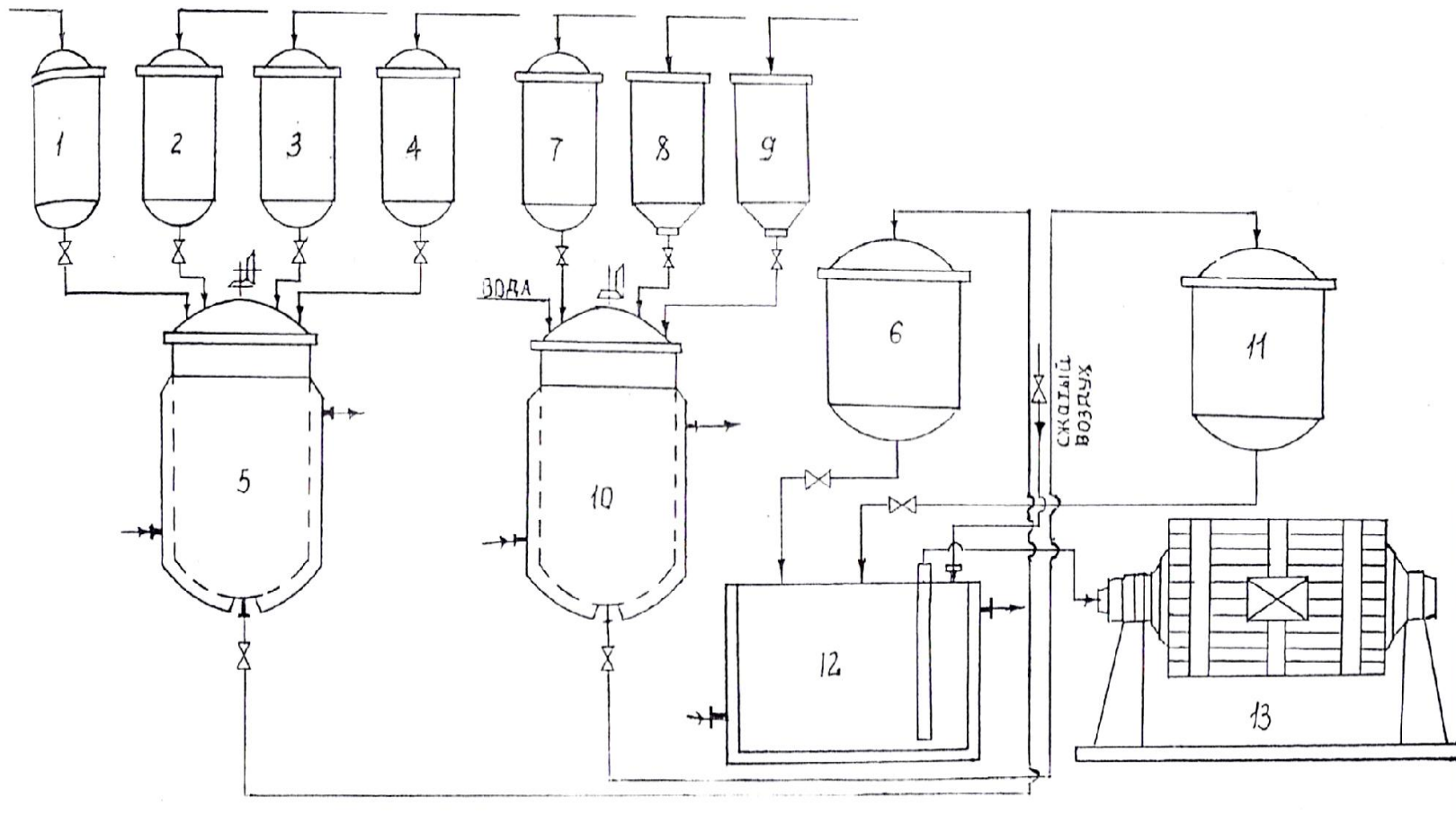


Рис. 4.1 Технологическая схема получения композиции для жирования кож различного назначения

На рис. 4.1 представлена технологическая схема получения композиции для жирования кож. Данная схема функционирует следующим образом: из сборника 1 веретенное масло подаётся в количестве 10% от массы получаемой композиции в реактор 5. Из ёмкости 2 заменитель синтетического жира (ЗСЖ) в количестве 50 % от массы получаемой композиции подаётся в реактор 5. Из сборника 3 линолево-олеиновая фракция хлопкового масла в количестве 20-30% от массы композиции поступает в реактор 5. Из ёмкости 4 технический саломас в количестве 10-20% от массы композиции подаётся в реактор 5. После перемешивания полученная смесь собирается в сборник 6 и далее, подаётся на обработку кож в установку 12. Из сборника 7 мочевины подаётся в реактор 10, куда также из сборника 8 поступает серная кислота (H_2SO_4) а из сборника 9-уротропин. После перемешивания при определенных условиях полученный наполнитель направляется в сборник 11, откуда подаётся в установку 12 для обработки кож. Далее обработанная по соответствующей технологии кожа направляется во вращающийся барабан, где осуществляется также его наполнение. Готовая кожа из барабана 12 направляется на хранение в склад.

На данной технологической линии нами были получены ряд композиции для жирования кож с использованием предлагаемых заменителя синтетического жира, линолево-олеиновой фракции хлопкового масла и технического саломаса, полученного путем гидрогенизации хлопкового масла.

Следовательно, предлагаемые композиции для жирования кож дешевле, чем импортные синтетические и рыбий жиры. Кроме того, если учесть, что синтетические жиры получают из нефтяного сырья (парафина), то можно понять причину образования пятен на обработанных кожах после длительного хранения. Это вероятно связано с окислительными процессами и деструкцией применяемых синтетических жировых компонентов, а также присутствием сопутствующих парафину сернистых соединений.

4.2. Применение разработанных композиции при жировании кож различного назначения

Известны работы [82,84] по получению синтетических жиров на основе продуктов нефтепереработки и применению их для жирования и дубления кож различного назначения. К сожалению, также жиры дорогие и их производство в Узбекистане отсутствует. Кроме того данные жиры получают из парафина, цена которого из года в год растет с повышением цены на нефть.

В отличие от других жирных кислот, получаемых из светлых видов растительных масел (подсолнечное, соевое и т.п.) хлопковое содержит остатки свободного и связанного госсипола, что проявляется в их цветности. Даже глубокая высокотемпературная их дистилляция под вакуумом не позволяет полностью извлечь госсипол и другие красящие пигменты (хлорофиллы и их производные).

Поэтому в зависимости от области применения жирных кислот их подвергают облагораживанию различными способами. В нашем случае получаемая жировая композиция будет использована при обработке кож для верхней и нижней части обуви. Следовательно, присутствие в нём других красящих пигментов (типа госсипол и его производных) должно регламентироваться в пределах допустимого значения.

Следует учесть, что для кожи верха обуви необходима композиция более светлого белого цвета, чем для низа обуви. Кроме того, температура плавления жировой композиции не должна быть ниже 36°C и выше 43°C .

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что разделяя жирные кислоты хлопкового соапстока на две (насыщенную и ненасыщенную) фракции, мы получаем основу для этерификации с этиленгликолем. Таким способом мы получаем различные по своим физико-химическим показателям продукты, которых можно использовать при получении заменителя синтетического жира и других. При этом, из насыщенной фракции дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока получается этерификат с использованием этиленгликоля более светлый, чем из сырого, в котором больше неомыляемых веществ и других сопутствующих жирным кислотам красящих компонентов. Причем, для обработки светлой кожи необходима композиция с наименьшим содержанием красящих пигментов.

4.3. Экономический эффект от внедрения полученных композиций для жирования кож на основе продуктов переработки хлопкового масла

Анализ экономической эффективности применения предлагаемых композиции для жирования кож считается необходимым этапом исследования по данной работе.

Нами, на основе данных, полученных из ОАО «Когон ёг- экстракция» при опытно-производственных испытаниях предлагаемых композиций для

жирования кож был рассчитан ожидаемый экономический эффект от их внедрения.

Результаты проведенных лабораторных и опытно-промышленных испытаний созданных композиции показали возможность их применения при жировании кож для верхней обуви .

Ожидаемый экономический эффект от внедрения данной разработки рассчитывался по следующей формуле:

$$\mathcal{E}=[(C_1-C_2) - E.K].A \quad (4.1)$$

где C_1 и C_2 - себестоимость композиции до и после внедрения , сум/т; E - нормативный коэффициент (по отрасли $E=0,15$); K - капитальные затраты, тыс. сум; A - годовой объем производства композиции для жирования кож, тыс.тонн.

Калькуляция расходов на получения 1 тн. композиции для жирования кож по известной и предлагаемой технологии представлена в табл.4.1.

Таблица 4.1.

Себестоимость получения 1 тн композиции для жирования кож известным и предлагаемым способами

Наименование затрат	Расходы при получении композиции, сум	
	до внедрения	после внедрения
1	2	3
I. Сырье	1450000	1000 000
Жирные кислоты хлопкового соапстока		650 000
Синтетические жирные кислоты (СЖК)	1100 000	-
Этиленгликоль	350 000	350 000
II. Теплоэнергетические расходы	150 000	150 000
2.1 Пар технический	80 000	80000
2.2 Электроэнергия	70 000	70000

1	2	3
III. Вспомогательные материалы	280 000	280 000
3.1 Катализатор	190 000	190 000
3.2 Фильтр ткан	90 000	90000
IV. Зарплата и начисления:	65000	65000
4.1 Зарплата	520 000	520 000
4.2 Начисления на з/п (25%)	13000	13000
V. Цеховые расходы	220 000	220 000
VI. Транспортные расходы	110 000	110 000
VII. Прочие расходы	75000	75000
VIII Внепроизводственные расходы	150 000	150 000
Полная себестоимость	2500 000 (C ₁)	205 0000 (C ₂)

Из данных табл.4.1.следует, что себестоимость до внедрения (C₁) равно 2500 000 сум, а после (C₂)- 205 0000сум.

При годовой производительности цеха (А) равной 100 тонн ожидаемый экономический эффект (Э) составит:

$$\text{Э}=[(2500 000- 205 0000)-0,15 \times 50000] \times 100=44 250 000 \text{ сум.}$$

Таким образом, ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемой композиции для жирования кож составит 44,25 млн. сум в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов комплексного теоретического и экспериментального исследования технологии получения композиции для жирования кож из продуктов переработки хлопкового масла, установлено, что для эффективного жирования кож целесообразно использовать композиции получаемые местных продуктов переработки хлопкового масла.

Определены оптимальные технологические режимы получения этерификатов из ЖК ХС с метанолом ($X_1=360$ мин., $X_2= 1:1$, $X_3=130^0\text{C}$, $X_4=0,7$ МПа) и с этиленгликолем ($X_5= 180^0\text{C}$, $X_6=0,1\%$, $X_7=1:1$, $X_8=30\%$).

Созданы композиции для жирования кож на основе применения этерификата, полученного с использованием насыщенной фракции ЖК ХС с этиленгликолем и установлены физико-химические показатели.

Разработана технология получения композиции для жирования кож с использованием этерификатов, получаемых из отдельных фракции ЖК ХС с этиленгликолем. Разработан технологический регламент для опытного производства предлагаемой композиции для жирования кож. (ТР-1/2011 БИТИ). Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии получения композиции для жирования кож в производство составит 44,25 млн. сум в год.

Следует отметить, что разработка новых технологий производства натуральных жировых композитных смесей из местного вторичного сырья масложировой отрасли пищевой промышленности для жирования кож весьма перспективна. Создание новых жировых продуктов требует расширения фундаментальных и прикладных исследований, привлечения внимания производителей и потребителей к данной продукции с целью повышения её качества и снижения себестоимости, что особенно важно в условиях жёсткой конкуренции рыночной экономики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- СЖК - синтетические жирные кислоты
ЖК - жирные кислоты
ХС - хлопковый soapstock
ГМК - гудрон
МЭ - метиловый эфир
ТАГ - триацилглицеролы
ПАВ - поверхностно-активные вещества
МЭЖК - метиловые эфиры жирных кислот
ГМДС - гексаметилдисилосан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана.- Ташкент: Узбекистан, 2009-48 с.
2. Справочник кожевника (сырье и материалы)/С.А.Афанасьева, Р.Я.Афонская, Н.С.Бернштейн и др. под ред. проф. К. М. Зурабяна - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984-384 с.
3. Зурабян К.М., Краснов Б.Я., Бернштейн М.М. Материаловедение изделий из кожи Учеб. для вузов. М.: Легпромбытиздат, 1988-416 с.
4. Баблюян В.П., Балберова Н.А., Еремина И.А. Справочник кожевника (отделка, контроль производства.- М.: Легпромбытиздат, 1987-256 с.
5. Товароведение пищевых продуктов. Учебник для вузов/ Кононенко И.Е., Ольшанская Н.З., Дмитриева А.Б. 3-е изд. доп. и перераб. М.: Экономика, 1983-424 с.
6. Козин Н.И. Химия и товароведение пищевых жиров. М.: Госторгиздат – изд. II, доп и пер. 1949-583 с.
7. Гуменный Н.А., Рыбалченко В.В. Материалы для обуви и кожгалантерейных изделий. Киев, 1982-125 с.
8. Цветков П. Технология обувного и галантерейного производства. София, 1982-216 с.
9. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учёту производства в масло- жировой промышленности. Под общ. ред. проф. Ржехина В.П. и др. Л.: ВНИИЖ, 1967-т. I, 585 с.
10. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. Изд. II, пер. и доп. М.: Пищевая промышленность, 1974-448 с.
11. Кожгалантерейная промышленность/ Справочник. М. Легпромиздат, 1985-275 с.
12. Краснов Б.Я. Материалы для изделий из кожи М.: 1981-247 с.
13. Краснов Б.Я. Материаловедение обувного производства. М.: 1983-515 с.
14. Пожидаев Н., Гуменный Н.А. Лабораторный практикум по материаловедению изделий из кожи М.: 1976-317 с.
15. Шварц А.С., Гвоздев Ю.М. Химическая технология изделий из кожи. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1986-422 с.

16. Бузов Б.А., Модестова Т.А., Алыменкова Н.Д. Материаловедение швейного производства. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1986-278 с.
17. Зурабян К.М., Байдакова Л.И. Отделка кож. М.: Пищевая и легкая промышленность, 1984-254 с.
18. Зыбин Ю.П., Авилов А.А., Гвоздев Ю.М. и др. Материаловедение изделий из кожи. М.: Легкая промышленность, 1968-316 с.
19. Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. Текстильное материаловедение М.: 1985-158 с.
20. Полуэктова В.Д., Михеева Е.Я., Лейнов Я.Н. Новые материалы для верха и подкладка обуви/обувная промышленность, 1982, вып.2, с.64-68.
21. Полуэктова В.Д., Михеева Е.Я., Лейнов Я.Н. Расширение ассортимента и улучшение качества обуви за счет использования новых текстильных материалов// Обувная промышленность, 1984, вып.4, с.46-55.
22. Булатов Г.П. Исследование распределения физических параметров хромовых кож.// Кожевно-обувная промышленность, 1980, №7, с. 56-58.
23. Каспарьянц С.А. Товароведение и технология первичной обработки кожевенного сырья. Учебник для средн. спец. учебн. заведения легкой промышленности. М.: Легкая индустрия, 1977-217 с.
24. Никифоров Г.И. Товароведение кожевенного сырья, шубных и меховых овчин. М.: Экономика, 1974, 240 с.
25. Новиков В.С., Тимохин Н.А. Переработка кожевенного сырья по новой технологии. М.: Легкая индустрия, 1970-197 с.
26. Химия и технология кожи и меха/Под ред. И.П.Страхова М.: Легкая индустрия, 1970-632 с.
27. Способ получения кожного эфира жирной кислоты. Process for producing afatty acid ester: Пат 7271275 США, МПК С 11 С1/00 (2006 01) Као Corp, Katayama Takanaby, Tatsumi Nabuhiro, Tabata. Osamu . 101962486; Заявк 13.10.2004 Оpubл.18.09 2007 Гриф. 14.10.2003 № 2003-353225 (Япония); НПК 554/169 Анг.
28. Способ получения сложного эфира жирной кислоты Method of producing afatty acid ester: Пат 7193097 США МКП С 11 С 1/00 (2006.01) Као Corp. Tatsumi Nabuhiro, Katayama Takanaby, Tabata Osamu № 10/899076; Заявл. 27.07.2004; Оpubл. 20.03.2007 Приор 07.08.2003 № 2003-288477 (Япония) МПК 554/167 Англ.

29. Способ получения сложных метиловых эфиров жирных кислот из смеси триглицеридов и жирных кислот. Single-phase process for production affaty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids: Пат.6642399 США, МПК C11 C1/00, C 11 C 3/00 Brooke David Gevin №10/199359; Заявл. 22.07.2002; Оpubл.04.11.2003; НПК 554/167 Англ.
30. Способ получения сложных эфиров жирной кислоты пропиленгликоля. Methods for the preparation of propylene glycol fatty acid esters: Пат 6723863 США МПК C11 C1/00 Archer Doniels-Midland Co Lee Inmor Poppe George. № 10/213434 Заявл. 07.08.2002 Оpubл. 20.04.2004; НПК 554/168 Англ.
31. Способ получения сложного алкилового эфира жирной кислоты Processes for produgipo alkyl ester offaty acid: Пат 6960672 США МПК C11 с 3/00 Reio International Inc. Nakayama Masahide, Tsuto Keiichi, Hirano Takenor, Sakai Tsutomu, Kavashima Ayato, Kitagava Hirohisa № 10/473252; Заявл. 20.03.2002; Оpubл. 01.11.2005; Приор 30.03.2001, № 2001 97889 (Япония); НПК 554/169 Англ.
32. Способ получения сложных алкиловых эфиров при воздействии давлением. Method of making alkyl esters using pressure: Пат 6768015 США, МПК C11 C1/00 Stepan Co Luxem Franz J, Troy William M. №10/639382 Заявл. 12.08.2003; Оpubл. 27.07.2004; НПК 554/169 Англ.
33. Способ получения низших алкиловых эфиров жирных кислот из жиров и масел Method of producing fatty acid lower alkyl-ester from fat and oil: Пат. 6090959 США, МПК C11 C3/00 Lon ford Devolopment Ltd, Hirano Takenori, Tsuto Keiichi. № 09/146166; Заявл. 03.09.1998, Оpubл. 18.07.2000; НПК 554/169 Англ.
34. Способ получения сложных алкиловых эфиров с использованием глицерина Method of ma king alkyl esters using glycerin: Пат. 7087771 США, МПК C11 C 1/00 Biosourse America Inc, Luxem Fran J., Galan te Jenifer Heydinger, Tray William M., Bernhardt Randal J № 10/953327; Заявл. 29.09.2004, Оpubл.08.08.2006; НПК 554/157 Англ.
35. Усовершенствованный способ получения смазочных масел с использованием кат-ра, содержащего металла An impraved process for the preparation of lubricants by using double metal cyanid catalysts: Заявка 1733788 ЕПВ, МПК B01 J 27/26 (2006.01), C11 C3/00 (2006.01) Council of Scientific Ind Research, Davbha Srinivas Srivas tava Rajendra, Ratnasa my Payl (Maiwald Patentanwolts GmbH Elisenhof Elisentrasse 380335 Minchen

- (ДЕ)№ 060110665; Заявл. 30.05.2006; Оpubл. 20.12. 2006; Приор 16.16.2005, № ДЕ 15612005 (Индия) Англ.
- 36.Способ получения эфиров жирных кислот из семян или фруктов Method for preparing fatty acid esters from seeds or fruits.Пат. 6570030 США МПК C11 C1/00 Sumitoma Chemical Co, Ltd, Goto Fumisato, Sasaki Toshio № 10/014591; Заявл. 14.12.2001; Оpubл. 27.05.2003; НПК 554/167.Англ.
- 37.Способ получение эфиров жирных кислот из нейтрализованных жиров и масел.Verfahren zur Herstellung von fettsaureestern aus nicht entsauerten Eetten und Olen:Заявка 10154365 Германия МПК C11 C 3/10 Coping Deutshland GmBH Co KG Both Sabine, Friesenhagen Lothov Schleper Bernard Gu tsche Bernard Lott Glaudius, Schoffler Nicole Pekzev Christian №10154365.4: Заявл. 06.11.2001 Оpubл. 15.05.2003 Нем
- 38.Способ получения сложных эфиров жирных кислот и утановка для его осуществления Method and apparatus for preparing fatty acid esters Заявка 1298192 ЕПВ, МПК C11 C3/00 C 07 C67/03 Sumitomo Chemical Co Ltd, Goto Fumisato Sasaki Tashio Takagi Katsuyu Ki (Vassius Partnev Siebertstra sse 4 № 01130903.6; Заявл. 28.12.2001; Оpubл. 02.04.2003; Приор 28.09.2001 № 2001 30.02.900 (Япония) Англ.
- 39.Способ получения низших алкиловых сложных эфиров жирных кислот Process for producing lower alkyl fatty esters Пат.6509487 США МПК C11 C3/00 Као Copp, Tatsumi Nobuhiro, Katayuma Takanobu Tabata Osamu, Mimura Taku Fukuoka Noriaki, Yamamoto Katsutoshi № 09/989409 Заявл. 21.11.2001; Оpubл. 21.01.2003; Приор 22.11.2000; №2000 355377 (Япония); МПК 554/167 Англ.
- 40.Способ получение состава сложного алкилового эфира жирной кислоты. Process for producing fatty acid alkyl ester composition Заявка 1512738 ЕПВ, МПК C11 C 3/00 Kyoto Lionford Development Ltd, Saka Shiro (Leson, Thomas Jahannes Alois Dipl- hg Tidtke Buhling Kinned Partner GbR ТВК Patent, Bavarianing 480336 Munchen (DE) №203736183.9; Заявл. 12.06.2003; Оpubл. 09.03.2005; Приор. 13.06.2002 № 2002173225 (Япония) Англ.
- 41.Способ получения низших алкиловых эфиров из растительных масел Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil: Пат. В127560 США МПК C11 C1/00 West Central (Cooperative, Stidham W.D Seaman D.U Danzer M.F. №209/223623; Заявл. 29.12.1998, Оpubл. С 3.10.2000, НПК 554/167 Англ.

42. Способ получения состава содержащего моноглицериды /Process for producing monoglyceride containing composition Заявка 1659167 ЕПВ МПК C11 C3/02 (1968:09) B01 J 23/745 (1995.01) Kao Corp Sawada Hiroki Hashimoto Jira Mino Haruya Mayda Toshit sugu (HoFFMANN ETTLE Patent und Rechtsanwalte Arabellastrasse 4 81925 Munchen (DE) № 04736001:1; Заявл. 03.06.2004; Оpubл. 24.05.2006 Приор 06.062003 № 2003162065 (Япония) Англ.
43. ГОСТ 15467-79 Технические условия на показатели качества продукции . Москва: Стандарты, 1979 -11 с.
44. Краснов Б.Я. , Бериштейн М.М. , Гвоздев Ю.М. Комплексная оценка качества обувных материалов . Москва: Легкая и пищевая промышленность , 1979-58 с.
45. Михеева Е.Я., Беляев Л.С. Современные методы оценки качества обуви и обувных материалов Москва: Легкая и пищевая промышленность 1989-211 с.
46. Щербаков В.В. , Колита А.Н., Сипаров Г.В. Комплексная оценка формы устойчивости обуви . / Изв.вузов Технология Легкой промышленности 1980-№4, С.54-56; 1980 №5 . С. 67-69.
47. Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. Текстильное материаловедение Москва 1985-216 с.
48. Эргашева Д.К., Абдурахимов С.А. Математическое моделирование процесса рафинации хлопкового масла // Узб.Хим.Ж.-Т., 2006.-№4.- с.44-45.

**Список
опубликованных по теме монографии работ**

1. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Заменители синтетических жиров, получаемые на основе жирных кислот хлопкового соапстока// Химия и химическая технология.- 2010.- №1.- С.24-26.
2. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Натуральные композиции для жирования кож // Химия и химическая технология.- 2010.- №2.- С.66-67.
3. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Эффективная технология получения композиции для жирования кож на основе продуктов переработки хлопкового масла // Композиционные материалы.- 2010.- №2.- С.57-59.
4. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Этерификация жирных кислот глицерином перспективный способ получения смазывающих и жирующих основ. Сборник Трудов респ. науч. техн. конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана».- Бухара.- 2009.- С.115-118.
5. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Продукты переработки хлопкового масла ценное сырье для получения композиции жирования кож. Тезисы докладов VII Международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств».- Могилев (РБ).- 2009.- С. 254-255.
6. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Исследование жирования кож с использованием композиции из различных этерификатов. «Ишлаб чиқаришни модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жихозлаш, инновациялар, иқтисодий самарали усуллар ва ноанъанавий ечимлар» мавзусидаги II Республика илмий ва илмий техник анжумани материаллари.- Фарғона, 2010.-138-139 б.
7. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Полуфункциональные композиции для жирования и дубления кож “Рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқаришда инновацияларнинг роли” Республика илмий амалий анжумани Материаллари тўплами 1-қисм. – Наманган, 2010.- 93-94 б.
8. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Этерификаты жирных кислот хлопкового соапстока ценные реагенты для жирования кож.

Сборник статей XI Всероссийской научно-инновационной конференции «Теоретические знания в практические дела» (с международным участием) часть 1.- Омск, 2010.- С. 3.

9. Бахриддинова Н.М., Темирова М.И. Значение процесса жирования для качественной отделки кож. Тезисы докладов Респуб. научно - практ. конференции «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений».- Бухара, 2010.- С.61.

10. Бахриддинова Н.М. Синтез и свойства реагентов для жирования кож. Тезисы докладов Респуб. научно-практ. конференции. «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений».- Бухара, 2010.- С.37-38.

11. Рустамов Б., Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. Разработка требований к композициям для жирования кож из этерификатов жирных кислот. “Ёшлар ва мамалакатни инновацион ривожлантириш” мавзусида “Баркамол авлод йили”га бағишланган талабалар илмий-амалий анжумани. Мақолалар тўплами.- Бухоро,2010. -41-42 б.

12. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. , Исабаев И.Б. Заменители синтетических жиров, получаемые на основе продуктов переработки хлопкового масла. “Озиқ-овқат саноатида илғор технологиялар” Республика илмий-амалий анжумани, 1- қисм.- Бухоро, 2011. - 28-30 б.

13. Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А., Исабаев И.Б. Синтез реагентов для жирования кож из жирных кислот хлопкового соапстока Узбекистон// Кимё журнали.- №1.- 2011.- С.56-58.

14. Бахриддинова Н.М. , Абдурахимов С.А., Исабаев И.Б. Жирные кислоты хлопкового соапстока – ценное сырьё для получения жирующих композиций/ Научный журнал Министерства образования и науки Республики Казахстан «Поиск».- 2011.- №2.- С.36-38.

15. Рахмонов О.К., Абдурахимов С.А., Бахриддинова Н.М. Влияние ультразвука на сорбцию глинистыми адсорбентами сопутствующих парафину веществ. Материалы Междунар. научно-техн. конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья».- Ташкент,2011.- С. 323.

16. Аноров Р.А., Бахриддинова Н.М., Абдурахимов С.А. Композиции для жирования кож полученные использованием десорбированных парафинов. Материалы Междунар. научно-техн. конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья».- Ташкент,2011.- с. 322.

