
УДК 542.61+547.922.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ШЕРСТИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ЭКСТРАГИРУЕМОГО ЛАНОЛИНА

В. В. Черных, А. Т. Идрисова, С. Д. Кулманов

ТОО «Далафарм», г. Шу, Казахстан

Поступила в редакцию 28.07.2008 г.

Изучена зависимость выхода и кислотности получаемого полупродукта — жиропота — от давления и введения модификаторов (сorастворителей) при экстракции его из шерсти овцы (казахский меринос) сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО₂). Показано, что для повышения качества сырья для производства ланолина оптимальным является применение чистого СК-СО₂ при давлениях выше 50 МПа.

Ключевые слова: ланолин, жиропот, шерстяной воск, сверхкритический диоксид углерода, сорастворитель, кислотное число.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в косметике и фармации наряду с маслами и жирами широко применяются различные воски. Воски — группа родственных жирам веществ; с химической точки зрения они представляют собой сложные эфиры высших жирных кислот и, главным образом, одноатомных спиртов с высоким молекулярным весом, в отличие от жиров, являющихся сложными эфирами глицерина. Наряду с эфирами жирных кислот, воски содержат некоторые количества и других веществ: свободные жирные кислоты, спирты, углеводороды, красящие и пахучие вещества. Так как в состав восков входят главным образом насыщенные соединения, то в отличие от жиров они характеризуются большей стойкостью и трудно расщепляются.

К воскам относятся такие субстанции как пчелиный воск, спермацет, сперматовое масло, карнаубский воск и ланолин.

В очищенном виде безводный ланолин состоит главным образом из холестеринового и изохолестеринового эфиров высших жирных кислот. Он должен отвечать следующим техническим требованиям: температура каплепадения не ниже 34 °С; кислотное число не выше 4; содержание влаги не более 2%; реакция водной вытяжки — нейтральная; цвет — светло-желтый; консистенция — мазеобразная; запах — слабый, специфический.

Сырьем (полупродуктом) для получения ланолина является шерстяной воск (или жиропот, овечий пот, сырой ланолин), который является продуктом секреции кожных желез овец. Состоит из смеси жирных кислот, воскоподобных эфиров жирных кислот, холестерина, изохолестерина и церилового спирта, различных неомываемых веществ и загрязнителей. Представляет собой темно-бурую вязкую, почти не просвечивающую массу с неприятным запахом. В настоящее время в основном выделяется из промывных вод станций по обработке шерсти (ПОШ).

Существует несколько традиционных методов выделения жиропота: кислотный, экстракционный, известково-экстракционный, флотационный, сепарацион-

ный и флотационно-кислотный. Однако все они сопряжены с большими затратами воды, моющих средств и энергии и, как следствие, являются дорогостоящими и неэкономичными. Более перспективными в этом отношении могут оказаться методы, основанные на применении неводной экстракции, в частности, на использовании в качестве экстрагента сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂).

За последнее время опубликовано большое количество статей, посвященных экстракции жиропота из шерсти диоксидом углерода. Так, например, различные научные группы занимались изучением экстракции как в докритических, так и в субкритических и сверхкритических условиях [1 — 4]. Было изучено влияние различных модификаторов на процесс экстракции шерстяного жира [2 — 4]. Определены зависимости выхода жиропота от скорости потоков и количества СК-СО₂ [1, 3, 4]. Предпринимались попытки изучить влияние различных факторов на качественный и количественный состав получаемого жиропота [1, 2]. В результате был накоплен обширный экспериментальный материал и сделаны выводы о кинетике процесса выделения шерстяного жира.

О КИСЛОТНОСТИ ШЕРСТЯНОГО ЖИРА

Кислотность шерстяного жира обусловлена наличием в его составе свободных жирных кислот. При получении ланолина очень важно избавиться от этих нежелательных компонентов, так как их наличие способно вызывать аллергические реакции и раздражение кожи. По этой причине фармакопея выдвигает жесткие требования по качеству ланолина и его кислотному числу, которое определяется как количество гидроксида натрия (в мг), требующееся для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жиропота (ланолина). Оно не должно превышать 1, хотя и это значение считается довольно высоким и трактуется как недостаток. Поэтому для отдельных сортов, выпускаемых за рубежом и применяемых в офтальмологии, фармации и косметике, максимально допустимый предел его должен быть не выше 0,5.

На практике понижение кислотного числа сырого ланолина достигается обработкой растворами щелочей или карбонатами щелочных металлов. Естественно, что при этом происходит частичное расщепление (гидролиз) эфиров холестерина, которые являются основной составляющей ланолина. Подобные побочные процессы нежелательны, потому что приводят к снижению выхода и качества конечного продукта. К тому же использование сырья с высокими значениями кислотности неминуемо приведет к большему расходу щелочных агентов, дополнительным энергозатратам при сепарировании эмульсии, расходу воды для промывки сырого ланолина. Здесь просматривается закономерность: чем ниже кислотное число исходного жиропота, тем выше качество получаемого из него ланолина и ниже себестоимость переработки.

Исходя из всего вышеизложенного, перед нами стояла задача отработать оптимальные условия получения шерстяного жира с возможно более низким кислотным числом обработкой шерсти СК-СО₂ в качестве экстрагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент осуществлялся на экстракционной системе SFE-2×5LF-2-FMC50 производства компании «Thar Technologies».

Известная масса — 430 г необработанной шерсти помещалась в цилиндрический экстрактор объемом 5 л. После некоторого времени, необходимого для достижения заданных температуры и давления, поток растворителя проходил через

***Влияние условий обработки шерсти
в среде сверхкритического диоксида углерода на выход и качество экстрагируемого ланолина***

экстракционную емкость, экстрагируя жиропот. Пробы из приемника, нагретого до 50 °C, отбирались через 60 и 180 мин. Если это было необходимо, то растворитель отгонялся на роторном испарителе и определялся вес чистого экстракта.

Для определения кислотного числа в 50÷150 мл предварительно нейтрализованной смеси диэтилового эфира и этилового спирта (1:1 по объему) растворяли навеску жиропота (около 1 г), добавляли 0,3 мл раствора фенолфталеина и титровали при перемешивании раствором гидроокиси натрия (квалификации «ч.д.а.», 0,1 моль/л) в этиловом спирте до устойчивой розовой окраски фенолфталеина. Нейтрализацию растворителей проводили непосредственно перед использованием, для чего к 100 мл их смеси медленно прибавляли раствор гидроокиси натрия в присутствии 0,3 мл раствора фенолфталеина. Кислотное число (к.ч.) вычисляли по формуле

$$\text{к.ч.} = 40 V \cdot C/m,$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, ушедшего на титрование, мл; C — концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; m — величина навески жиропота, г.

Без модификатора (сопротивляемости) экстракцию проводили при давлениях СК- CO_2 в пределах 34÷55 МПа при 100 °C и скорости потока экстрагента 100 мл/мин.

В качестве модификатора (сопротивляемости) использовались гексан, этанол, изопропанол и ацетон (все вещества имели квалификацию «ч.д.а.»). В этом случае экстракцию проводили также при 100 °C и скорости потока экстрагента 100 мл/мин; давление во всех случаях равнялось 34 МПа.

После экстракции шерсть извлекалась, и оставшийся в ней жиропот экстрагировался в аппарате Сокслета (3-часовое кипячение с дихлорметаном). Выход жиропота рассчитывался по формуле

$$\eta(\%) = \frac{m}{(m + M)} \cdot 100, \quad (1)$$

где m — масса жиропота, полученного сверхкритической экстракцией; M — масса жиропота, полученного Сокслетом экстракцией.

Для определения кислотного числа жиропота, полученного суммарно на двух стадиях (60 и 180 мин), пробы объединялись, тщательно перемешивались, и точная навеска полученной смеси титровалась; эта величина приводится в последнем столбце таблицы.

Таблица

Результаты экспериментов по экстракции жиропота

Модификатор	P , МПа	60 мин		180 мин	
		η , %	к.ч., мг NaOH	η , %	к.ч., мг NaOH
гексан	34	62,3	24,7	75,8	20,4
изопропанол	34	68,1	40,2	100,0	36,6
этанол	34	49,4	48,7	100,0	36,6
ацетон	34	50,0	47,1	96,8	36,6
—	34	27,4	24,2	36,5	22,7
—	45	46,5	23,5	56,8	21,5
—	50	49,7	22,7	72,3	20,3
—	55	78,3	16,2	96,4	12,6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены в таблице. Как видно из таблицы, при давлении 34 МПа применение модификаторов позволяет проводить экстракцию с достаточно высокими выходами. Однако получающийся при этом жиропот имеет максимальное значение кислотного числа. Это, скорее всего, обусловлено возрастанием полярности растворителя при введении спиртов и ацетона, что влечет за собой повышение растворимости свободных жирных кислот как полярных соединений.

Иной эффект наблюдается при использовании гексана. В сравнении с экстракцией без сорасторовителя (при 34 МПа) его применение позволяет выделять жиропот с гораздо большим выходом при сравнимых значениях кислотных чисел. Гексан является неполярным соединением, и его добавление не должно повышать растворяющую способность СК-СО₂ по отношению к полярным веществам, как, например, это происходит в случае этанола, изопропанола и ацетона. Однако он увеличивает сродство СК-СО₂ к неполярным составляющим жиропота, чем, возможно, и объясняется наблюдаемый эффект. По-видимому, он аналогичен эффекту увеличения давления в опытах без сорасторовителя.

Зависимость растворимости шерстяного воска от давления изучена многими исследователями [1–4]. Гораздо более интересной в рамках данного исследования оказывается зависимость кислотного числа получаемого жиропота от давления (см. рис.). Как видно из графика, кислотное число плавно уменьшается вплоть до 48 МПа, после чего начинает резко снижаться до давления экстракции 55 МПа. К сожалению, нам не представляется возможным изучение данной зависимости при давлениях выше 60 МПа, так как эксперимент ограничен возможностями экстракционного оборудования. Остается не ясным, будет ли сохраняться подобная зависимость при более высоких давлениях. Хотя наиболее вероятным кажется

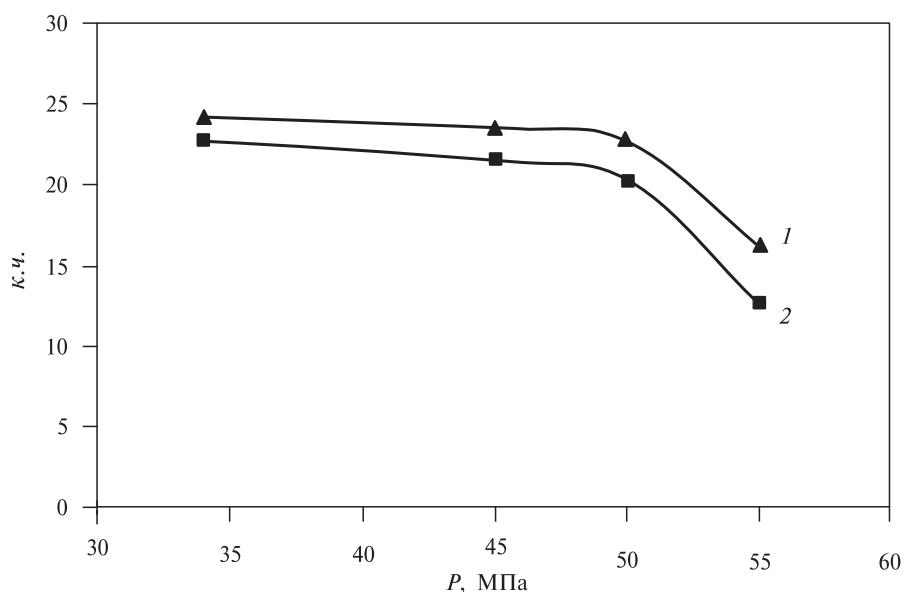


Рисунок. Зависимость кислотного числа жиропота от давления:

1 – 60 мин; 2 – 180 мин

***Влияние условий обработки шерсти
в среде сверхкритического диоксида углерода на выход и качество экстрагируемого ланолина***

ся предположение, что эта зависимость с увеличением давления выйдет на «плато», то есть кислотность получаемого жиропота достигнет какой-то постоянной величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены характеристики процесса экстракции жиропота в сверхкритических условиях диоксидом углерода с применением различных сорасторовителей при различных давлениях. Подтверждена обнаруженная ранее зависимость растворимости жиропота от давления экстракции. Найдено, что при постоянном давлении 34 МПа эффективность выделения шерстяного воска, значение кислотности которого не имеет значения, возрастает при использовании в качестве сорасторовителя этилового и изопропилового спиртов. Выявлена зависимость кислотности получаемого жиропота от давления. Найдено, что для получения шерстяного воска с минимальными значениями кислотности экстракцией чистым СК-СО₂ при температуре 100 °С предпочтительным является давление не ниже 55 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones F.W., Bateup B.O., Dixon D.R., Gray S.R. J. Supercrit. Fluids. 1997. Vol. 10. P. 105.
 2. Alzaga R., Pascual E., Erra P., Bayona J.M. Analytica Chimica Acta. 1999. Vol. 381. P. 39.
 3. Eychenne V., Sáiz S., Trabelsi E., Recasens F. J. Supercrit. Fluids. 2001. Vol. 21. P. 23.
 4. López-Mesas M., Christoe J., Carrillo F., Crespi M. J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 35. P. 235.
-

EFFECT OF CONDITIONS OF WOOL TREATMENT IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE ON YIELD AND QUALITY OF EXTRACTED LANOLINE

V. V. Chernykh, A. T. Idrisova, S. D. Kulmanov

«Dalapharm» Company, Shu, Republic of Kazakhstan

Effects of pressure and addition of modifiers (co-solvents) onto the yield and acidity of raw lanoline (wool wax) obtained by supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction from Kazakh merino wool are studied. It is demonstrated that the use of pure SC-CO₂ at pressures above 50 MPa is optimal to improve the quality of this semi-product.

Key words: lanoline, raw lanoline, wool wax, supercritical carbon dioxide, co-solvent, acidic number.
