

## ОСВЕТЛЕНИЕ ПЧЕЛИНОГО ВОСКА МЕТОДОМ ГИДРИРОВАНИЯ

Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Смирнов Е. П.

Афинеевский Андрей Владимирович, Прозоров Дмитрий Алексеевич, Никитин Кирилл Андреевич, Осадчая Татьяна Юрьевна, Смирнов Егор Павлович.

Лаборатория «Синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья», Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметьевский, 7, Иваново, Российская федерация, 153000.

E-mail: afineevskiy@mail.ru, prozorovda@mail.ru, kirillnikitin09@gmail.com, osadchayaty@gmail.com, smirnov12egor@mail.ru. ORCID 0000-0001-6933-5130, 0000-0002-1749-2828, 0000-0002-0969-7057, 0000-0003-0280-0960, 0009-0009-6911-8561.

*Предложен новый способ осветления пчелиного воска с помощью восстановления водородом ненасыщенных связей в присутствии катализатора. Жидкофазное гидрирование позволяет снизить количество сточных вод при осветлении воска за счёт отказа от использования углеводородных растворителей. Методика основана на том, что цвет в воске дают в основном сопряжённые  $\pi$ -связи между углеродами, а гидрирование является наиболее эффективным способом радикально снизить количество таких связей. Испытаны различные типы катализаторов: скелетный, массивный и нанесённый никелевый катализатор, в том числе полученные с применением механохимической активацией. Измерена кинетика поглощения водорода в ходе восстановления ненасыщенных углеродных связей. Определено общее количество поглощённого водорода на массу осветлённого воска. Достигнуто повышение степени осветления природного воска, с сохранением его температуры плавления, а также характерного запаха и прозрачности.*

**Ключевые слова:** гетерогенные катализаторы гидрирования, осветление пчелиного воска, гидрирование, восстановление водородом, переработка воска.

## LIGHTENING BEEWAX BY HYDROGENATION METHOD

Afineevsky A.V., Prozorov D. A., Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Smirnov E. P.

Afineevsky Andrey Vladimirovich, Prozorov Dmitry Alekseevich, Nikitin Kirill Andreevich, Osadchaya Tatyana Yuryevna, Smirnov Egor Pavlovich.

Laboratory of "Synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials", Ivanovo State University of Chemical Technology, ave. Sheremetyevo, 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000.

E-mail: afineevskiy@mail.ru, prozorovda@mail.ru, kirillnikitin09@gmail.com, osadchayaty@gmail.com, smirnov12egor@mail.ru. ORCID 0000-0001-6933-5130, 0000-0002-1749-2828, 0000-0002-0969-7057, 0000-0003-0280-0960, 0009-0009-6911-8561.

*A new method for clarifying beeswax by reducing unsaturated bonds with hydrogen in the presence of a catalyst has been proposed. Liquid-phase hydrogenation makes it possible to reduce the amount of waste water during wax clarification by eliminating the use of hydrocarbon solvents. The technique is based on the fact that the color in wax comes mainly from conjugated  $\pi$ -bonds between carbons, and hydrogenation is the most effective way to radically reduce the number of such bonds. Various types of catalysts were tested: skeletal, bulk and supported nickel catalyst, including those obtained using mechanochemical activation. The kinetics of hydrogen absorption during the reduction of unsaturated carbon bonds was measured. The total amount of absorbed hydrogen per mass of clarified wax was determined. An increase in the degree of clarification of natural wax has been achieved, while maintaining its melting point, as well as its characteristic odor and transparency.*

**Keywords:** heterogeneous hydrogenation catalysts, beeswax clarification, hydrogenation, hydrogen reduction, wax processing.

## АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Получаемые в промышленности пчелиные воска не всегда имеют светло жёлтый цвет. Светлый воск используется для реставрационных работ, производства медицинских препаратов (в т.ч. мази и пластыри), производства косметики и лосьонов с сохранением всех основных свойств пчелиного воска: температуры плавления, пластичности, запаха.

Все основные способы осветления воска сводятся к его фильтрации с последующим окислением, причём последнее ухудшает свойства воска, например, понижает его температуру плавления [1], увеличивает количество побочных неорганических веществ, которые необходимо удалять [2]. В качестве окислителей, обычно в настоящее время используют пероксид водорода, дихромат калия, перманганат калия, озон, кислород, хлор, различные кислоты, хлор. Причём, например, в способе с использованием пероксида водорода берут его 30% раствор в количестве ~5% от массы воска. Таким образом, основной недостаток заключается в большом расходе перекиси водорода и большом количестве сточных вод, содержащих сильные окислители. Также большинство способов осветления имеют общие недостатки, к которым можно отнести большие трудо- и время затраты (например, при вылёживании стружки воска на свету), экстремальные условия (например, повышенное давление), ухудшение свойств воска таких, как понижение температуры плавления, увеличение колкости воска, уменьшение прозрачности (увеличение мутности), также при обработке воска сильными окислителями происходит его частичная денатурализация, что сопровождается образованием сточных вод. Кроме того, к образованию токсичных сточных вод ведёт экстракция воска с использованием токсичных органических растворителей, например, трёххлористый углерод, нефрасы, бензины и др [3,4,5,6].

Известно, что ненасыщенные связи (в том числе двойные и сопряженные) смещают максимум поглощения квантов света в видимую область [7,12,13,14]. Действительно, при поглощении кванта света молекула вещества переходит в возбужденное состояние, при котором валентные электроны переходят на более высокий энергетический уровень [15,16]. В силу особенностей своего расположения наиболее подвижны электроны  $\pi$ -связи. Поэтому для перевода электронов  $\pi$ -связи на более высокий энергетический уровень требуются кванты света значительно меньшей вели-

ны, чем для электронов  $\sigma$ -связи. При этом наиболее подвижны  $\pi$ -электроны в молекулах органических соединений, имеющих сопряженные двойные связи [8]. Таким образом даже не полностью восстанавливая двойные связи, а лишь прерывая цепочку сопряжения, возможно полностью обесцветить соединение. Восстановление двойных связей  $>C=C<$  в мягких условиях (при низких температурах и с незначительным или отсутствующим избыточным давлением) удобнее всего осуществлять с помощью газообразного водорода на никельсодержащих катализаторах в жидкой фазе, при этом из-за запрета Вудворда - Хофмана [9] газообразный водород не способен взаимодействовать со связью  $>C=C<$  в отсутствие катализатора. Цвет воска определяется веществами, которые могут быть подвергнуты взаимодействию с водородом, при этом их количество по массе не превышает ~1%, остальные же вещества: мирицин (~79%), церин (~16%), церолеин (~4%), являются бесцветными и полностью не подвержены взаимодействию с водородом в мягких условиях.

На основании вышеизложенного было выдвинуто следующее предположение: возможно осветление воска, при сохранении его основных характеристик за счёт восстановления на катализаторах гидрирования двойных связей  $>C=C<$  в примесях, которые находятся в количествах менее 1%, но дают основную окраску. Этот способ должен помочь снизить токсичность сточных вод за счёт использования дистиллированной воды без дополнительного использования углеводородных растворителей. Целью данной статьи было проверить это утверждение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температура плавления воска определялась по ГОСТ Р 54377-2011 при давлении равном 1 атм. Запах и прозрачность (цветность) определялись по ГОСТ 21179-2000.

Для осветления брали воск пчелиный, полученный из тёмных сот, которые находились в расплодной части гнезда не менее двух лет. Этот воск соответствовал ГОСТ Р 54377-2011 и ГОСТ 21179-2000.

Осветление проводили следующим образом. Использовали закрытый термостатируемый реактор периодического действия (350 см<sup>3</sup>).

В реактор помещали катализатор гидрирования заданной массы (см. таблицу 1). Далее в реактор помещали дистиллированную воду заданным объёмом (см. таблицу 1). После этого герметизировали и термостатировали реактор. Затем насыщали газовую фазу водородом, включали пе-

ремешивание (60 Гц) и приводили систему в термодинамическое равновесие. После чего выключали перемешивание и помещали пчелиный воск заданной массы в жидкую фазу. Далее включали перемешивание (60 Гц). В ходе перемешивания измеряли количество поглощаемого водорода за прошедшее время от начала включения перемешивания, которое проводили не менее 30 минут. После прекращения перемешивания переносили содержимое реактора в центрифугу.

После отделения катализатора, охлаждали жидкую фазу с воском до 20°C. Далее отделяли выпавший воск фильтрацией и сушили с отгонкой под вакуумом остатков воды.

Для осветления использовали следующие катализаторы жидкофазного гидрирования. Скелетный никелевый катализатор – Ni<sub>skel</sub> (R<sub>7</sub>) и Ni<sub>skel</sub> (R<sub>15</sub>), со средним радиусом 7 и 15 мкм соответственно. Катализатор готовили по методу, указан-

ному в [10]. Способы получения катализаторов с применением механохимического синтеза подробно описаны в работе [11], фазовый состав: №2 Ni – 25%. Ni/NiO – 75%; №3 и №6 Ni – 20%, Co – 5%, SiO<sub>2</sub> – 75%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе процесса гидрирования измерялось количество поглощенного водорода, кинетика его поглощения показана на рис. 1. Если выдвинуть предположение, что чем больше поглотилось водорода, тем меньше будет веществ, дающих окраску воску, то наилучший результат достигается в варианте 6 (таблица 1).

Общее количество поглощённого водорода было сведено в таблицу 2. Также в неё была сведена информация о соответствии ГОСТ 21179-2000 и ГОСТ Р 54377-2011.

Таблица 1

Параметры процесса осветления воска  
Table 1. Parameters of the wax lightening process

#	Катализатор	Масса катализатора, г	Объём растворителя, см <sup>3</sup>	Температура опыта	Масса воска	Соотношение воск: жидкая фаза
1	Niskel (R <sub>7</sub> )	2,5	100	70	11,455	1 : 9
2	Ni/SiO <sub>2</sub>	2,0	100	76	12,064	1 : 8
3	NiCo/SiO <sub>2</sub>	1	100	75	11,311	1 : 9
4	Ni/NiO	6	100	72	11,6	1 : 9
5	Niskel (R <sub>15</sub> )	6,7	110	74	14,552	1 : 8
6	NiCo/SiO <sub>2</sub>	10	100	74	16,706	1 : 6

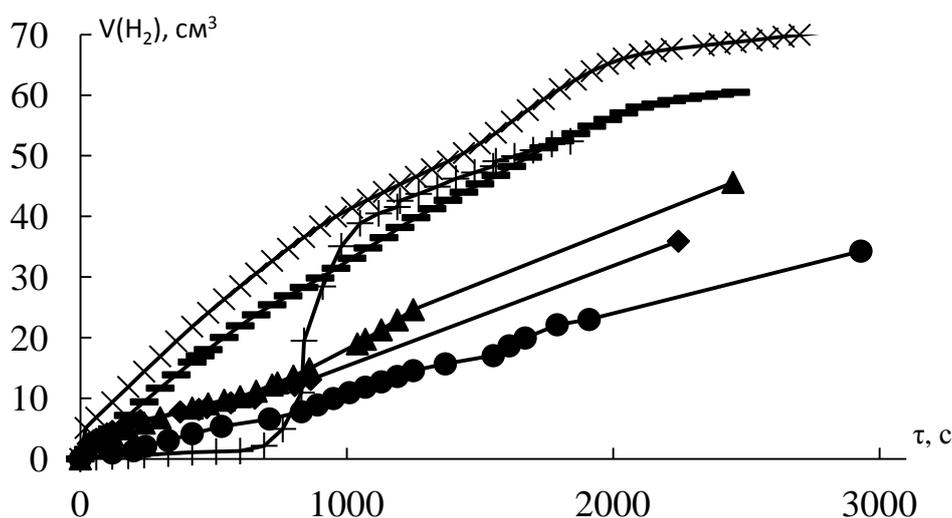


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения водорода в ходе осветления воска методом гидрирования, где V(H<sub>2</sub>) – объём поглощённого водорода (см<sup>3</sup>) за единицу времени (τ, с).

На графике ● – 1, ▲ – 2, ◆ – 3, + – 4, - – 5, X – 6 соответствуют вариантам осветления воска в таблице 1.

Fig. 1. Kinetic curves of hydrogen absorption during wax lightening by hydrogenation, where V(H<sub>2</sub>) is the volume of absorbed hydrogen (cm<sup>3</sup>) per unit time (τ, s). On the chart ● – 1, ▲ – 2, ◆ – 3, + – 4, - – 5, X – 6 correspond to the wax lightening options in Table 1.

Свойства осветленного воска  
Table 2. Properties of lightening wax

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Исходный воск	-		-			0	67,5±0,3	П
1	70	11,455	2,5	34	950	8	67,3±0,3	П
2	76	12,064	0,5	36	660	6	67,3±0,3	П
3	75	11,311	0,25	46	600	4	67,5±0,3	П
4	72	11,600	6	52	830	7	67,5±0,3	П
5	74	14,552	6,7	60	220	9	67,6±0,3	П
6	74	16,706	2,5	78	190	9	67,7±0,3	П

- 1 Температура осветления, °С. Параметр задавался условиями проведения переработки пчелиного воска;  
 2 Масса воска, подвергнутого осветлению. Параметр задавался условиями проведения переработки пчелиного воска;  
 3 Масса активного металла, г. Параметр задавался условиями проведения переработки пчелиного воска;  
 4 Общее количество поглощённого H<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>. Определение производилось волюмометрическим методом с помощью поверенных газовых бюреток непосредственно во время эксперимента;  
 5 Время поглощения первых 10 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, с. Определение производилось с помощью поверенного секундомера волюмометрическим методом непосредственно во время эксперимента;  
 6 Оценка осветления (от 0 до 10, где 10 – полное осветление). При этом шкала оценки линейная, а цвет должен соответствовать ГОСТ 21179-2000. Определение производилось методом, указанным в данных стандартах;  
 7 Температура плавления воска (определённая по ГОСТ Р 54377-2011 при давлении равном 1 атм.), °С. Определение производилось методом, указанным в ГОСТ Р 54377-2011;  
 8 Соответствие ГОСТ Р 54377-2011 и ГОСТ 21179-2000, где «П» означает полное соответствие пчелиному воску «пасечный», «Пр.» означает полное соответствие пчелиному воску «производственный», а «-» означает не соответствие как минимум одного из параметров для пчелиного воска (всех категорий). Определение производилось методами, указанными в данных стандартах.

Анализ полученных данных подтверждает выдвинутое предположение, что чем больше поглотилось водорода в ходе реакции гидрирования, тем выше качество получаемого воска. В работе получен комплекс кинетических данных позволяющих в дальнейшем проводить математическое моделирование процесса гидрирование сложных смесей ненасыщенных углеводородов. Во всех каталитических системах характер кинетических кривых был однотипен, наблюдаемый порядок реакции близок к 1,0 по акцентору водорода.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Предлагаемый способ позволяет осветлять воск в несколько раз лучше, чем существующие аналоги, при этом сохраняются неизменными (соответствуют ГОСТ Р 54377-2011 и ГОСТ 21179-

2000) такие характеристики, как температура плавления, колкость, характерный запах, пластичность. Кроме того, из растворителей используется только дистиллированная вода, что позволяет избежать попадания в сточные воды токсичных веществ (углеводородные растворители).

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Никитин М. К., Мельникова Е. П.** Химия в реставрации //Л.: Химия. – 1990. – С. 304.
2. **Репникова Л. В.** Пчелиный воск в апитерапии и косметологии //Апитерапия сегодня. – 2014. – С. 116-119.
3. **Кароматов И. Д., Халимова Д. Ж.** Пчелиный воск как лекарственное средство-обзор литературы //Биология и интегративная медицина. – 2020. – №. 6 (46). – С. 173-190.
4. **РусакOVA Т. М., Репникова Л. В., Мартынова В. М.** Стандартизация продуктов пчеловодства //Сборник научно-исследовательских работ по пчеловодству. 2005. С. 122
5. **Григорьев А. Я.** и др. Триботехнические характеристики смазочного материала на основе рапсового масла и пчелиного воска //Поликомтриб-2015. 2015. С. 206-206.

#### REFERENECES

1. **Nikitin M. K., Melnikova E. P.** Chemistry in restoration // L.: Chemistry. – 1990. – p. 304.
2. **Repnikova L. V.** Beeswax in apitherapy and cosmetology //Apitherapy today. - 2014. – pp. 116-119.3.
3. **Karamatov I. D., Halimova D. J.** Beeswax as a medicinal product-literature review //Biology and integrative medicine. – 2020. – №. 6 (46). – Pp. 173-190.
4. **Rusakova T. M., Repnikova L. V., Martynova V. M.** Standardization of bee products //Collection of scientific research papers on beekeeping. - 2005. – pp. 122
5. **Grigoriev A. Ya.** et al. Tribotechnical characteristics of a lubricant based on rapeseed oil and beeswax //polycomtrib-2015. – 2015. – PP. 206-206.

6. Сафиуллин Р. Р., Русакова Т. М. Исследование качества и безопасности пчелиного воска республики Татарстан // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. – 2011. – № 1. – С. 28-33.
7. Спектральные методы анализа органических соединений Брель А. К., Василькова Е.А., Ниязов Л.Н., Хайдаров А.А., Ахмедов В.Н. - Бухара: Издательство "Durdona", 2019. - 105 с.
8. Ким А. М. Органическая химия. – Сибирское университетское издательство, 2017. С. 844-844., Березин Б. Д., Березин Д. Б. Органическая химия // Москва. Юрайт. 2012. 767 с.
9. Лукин М. В., Афинеевский А. В. Влияние добавок гидроксида натрия на каталитическую активность частично дезактивированного скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в водно-органических средах // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 7. – С. 1089-1094.
10. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т.; под ред. Князева А.В., Казань:Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9.
11. Никелевые катализаторы гидрогенизации: морфология поверхности и текстурные свойства / Н.Е. Гордина, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров и др.; под ред. Н.Е. Гординой; Ивановский гос. химико-технологический ун-т, Науч. совет Российской акад. Наук по физ. химии. – Казань: Бук, 2022. – 332с. – Текст: непосредственный.
12. Натареев С.В., Захаров Д.Е., Шилов Н.М. Очистки воды от ионов тяжелых металлов в проточном емкостном аппарате. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* 2021. № 3 (67). С. 70-76. DOI:10.6060/snt.20216703.00010
13. Натареев С.В., Захаров Д.Е., Снигирев М.Ю. Исследование структуры катионита на основе древесных опилок и хитозана. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* 2022. № 3 (71). С. 67-71. DOI:10.6060/snt.20227103.0008
14. Блиничев В.Н., Постникова И.В., Воробьев С.В., Колобов М.Ю., Зуева Г.А. Интенсификация процесса разрушения поликомпонентных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 109-115. DOI:10.6060/ivkkt.20226501.6357.
15. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. Оценка степени покрытия при капсулировании зернистых материалов в псевдооживленном слое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 84-90. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5793.
16. Блиничев В.Н., Лабутин А.Н. и др. Проблемы разработки энерго- и ресурсосберегающих процессов, реакторных систем и оборудования интенсивного действия, моделирования и оптимального управления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 185-202. DOI:10.6060/ivkkt.20236607.6845j
6. Safiullin R. R., Rusakova T. M. Investigation of the quality and safety of beeswax of the republic of tatarstan // Bulletin of the Ryazan State Agrotechnological University named after PA Kostychev. - 2011. – No. 1. – pp. 28-33.
7. Spectral methods of analysis of organic compounds Brel A. K., Vasilkova E.A., Niyazov L.N., Khaidarov A.A., Akhmedov V.N. - Bukhara: Durdona Publishing House, 2019. - 105 p.
8. Kim A.M. Organic chemistry. – Siberian University Publishing House, 2017. pp. 844-844., Berezin B. D., Berezin D. B. Organic Chemistry // Moscow. Yurait. 2012. 767 p.
9. Lukin M. V., Afineevsky A.V. The effect of sodium hydroxide additives on the catalytic activity of partially deactivated skeletal nickel in the reactions of liquid-phase hydrogenation of sodium maleate in aqueous organic media // *Journal of Physical Chemistry.* - 2015. – Vol. 89. – No. 7. – pp. 1089-1094.
10. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Romyantsev R.N. Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions / Ivanovo State Chemical Technologist. univ.; ed. Knyazeva A.V., Kazan:Book. 2018. 316 p. ISBN 978-5-00118-185-9.
11. Nickel catalysts of hydrogenation: surface morphology and textural properties / N.E. Gordina, A.V. Afineevsky, D.A. Prozorov et al.; ed.N.E. Gordina; Ivanovo State University of Chemical Technology, Scientific. The Council of the Russian Academy of Sciences. Sciences in Physics . chemistry. – Kazan: Buk, 2022. – 332s. – Text: direct.
12. Natareev S.V., Zakharov D.E., Shilov N.M. Purification of water from heavy metal ions in a flow-through capacitive apparatus. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2021. N 3 (67). P. 70-76. DOI:10.6060/snt.20216703.00010
13. Natareev S.V., Zakharov D.E., Snigirev M.Yu. Study of the structure of the cation exchange resin based on sawdust and chitosan. *Modern high technologies. Regional application.* Ivanovo. 2022. N 3 (71). P. 67-71. DOI:10.6060/snt.20227103.0008
14. Blinichev V.N., Postnikova I.V., Vorobyev S.V., Kolobov M.Yu., Zueva G.A. Intensification of the process of destruction of polycomponent materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 1. P. 109-115. DOI: 10.6060/ ivkkt.20226 501. 6357.
15. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. Evaluation of coverage when encapsulating granular materials in a fluidized bed. News of higher educational institutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62, N 5. P. 84-90. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5793.
16. Blinichev V.N., Labutin A.N. et al. Problems of development of energy- and resource-saving processes, reactor systems and equipment of intensive action, modeling and optimal control. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 7. P. 185-202. DOI: 10.6060/ ivkkt. 20236607.6845j

Поступила в редакцию:20.05.2024  
Принята к опубликованию 10.07.2024

Received: 20.05.2024  
Accepted: 10.07.2024