

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАСЕЛ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Саттаров К.К. Email: Sattorov684@scientifictext.ru

*Саттаров Карим Каршиевич - кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой,
кафедра пищевых производств,
Гулистанский государственный университет,
г. Гулистан, Республика Узбекистан*

Аннотация: изучено влияние условий гидрогенизации масел на селективность процесса. Определены технологические параметры, обеспечивающие высокую степень селективности. Селективность гидрирования различных соединений в смесях объясняется различиями в их адсорбционной способности. В частности, адсорбционная способность снижается по мере уменьшения числа этиленовых связей в молекуле кислоты. В результате этого ацилы линоленовой кислоты вытесняют с каталитической поверхности ацилы линолевой кислоты и т.д. (конкурирующая адсорбция). Ацилы линолевой и полиненасыщенных кислот способны вытеснять с поверхности катализатора и хемосорбированный водород, что также способствует селективному гидрированию вследствие недостатка хемосорбированного водорода на катализаторе.

На селективность гидрирования оказывают влияние и технологические факторы. На основном этапе процесса, когда гидрирование протекает в кинетической области по отношению к глицеридам диненасыщенных кислот (диффузионная область по отношению к водороду), возможно повышение селективности гидрирования за счет возрастания температуры, увеличения количества и повышения активности катализатора, снижения давления водорода и интенсивности перемешивания. В области пониженных концентраций глицеридов диненасыщенных кислот, т.е. в условиях, когда скорость гидрирования лимитируется диффузией этих триглицеридов (диффузионная область по отношению к глицеридам диненасыщенных кислот), селективность гидрирования снижается с повышением температуры (так как скорость поверхностной реакции возрастает сильнее, чем скорость диффузии), повышается с интенсивностью перемешивания, снижается по мере увеличения давления водорода и активности катализатора.

Ключевые слова: гидрогенизация, условия, селективность, технологический, параметры.

INFLUENCE OF OIL HYDROGENIZATION CONDITIONS ON PROCESS SELECTIVITY Sattorov K.K.

*Sattorov Karim Karshievich - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department,
DEPARTMENT OF FOOD PRODUCTION,
GULISTAN STATE UNIVERSITY,
GULISTAN, REPUBLIC OF UZBEKISTAN*

Abstract: the effect of oil hydrogenation conditions on the selectivity of the process was studied. Certain process parameters providing a high degree of selectivity. The selectivity of hydrogenation of various compounds in mixtures is explained by differences in their adsorption capacity. In particular, the adsorption capacity decreases as the number of ethylene bonds in the acid molecule decreases. As a result, linolenic acid acyls displace linoleic acid acyls from the catalytic surface, etc. (competing adsorption). Acyl of linoleic and polyunsaturated acids can displace chemisorbed hydrogen from the surface of the catalyst, which also promotes selective hydrogenation due to the lack of chemisorbed hydrogen on the catalyst.

The hydrogenation selectivity is also influenced by technological factors. At the main stage of the process, when hydrogenation proceeds in the kinetic region with respect to glycerides of di-unsaturated acids (diffusion region with respect to hydrogen), it is possible to increase the hydrogenation selectivity due to an increase in temperature, an increase in the amount and increase of catalyst activity, a decrease in hydrogen pressure and mixing intensity. In the region of low concentrations of glycerides of unsaturated acids, that is, under conditions when the hydrogenation rate is limited by the diffusion of these triglycerides (diffusion region with respect to glycerides of unsaturated acids), the hydrogenation selectivity decreases with increasing temperature (as the surface reaction rate increases more than the diffusion rate), increases with the intensity of mixing, decreases with increasing hydrogen pressure and catalyst activity.

Keywords: hydrogenation, conditions, selectivity, process, parameters.

УДК 665.335

В химических процессах гидрогенизации масел и жиров участвует несколько веществ или смесь веществ, способных к различным превращениям, под селективностью понимаются преимущественное

протекание лишь одной из возможных реакций, превращение по одному из возможных направлений либо расход лишь одного из веществ [1, 2].

Ненасыщенные триглицериды большинства растительных масел и животных жиров образованы диненасыщенной линолевой кислотой (Л) и мононенасыщенной олеиновой кислотой (Ол) [3]. Селективность гидрирования таких масел и жиров выражается прежде всего в следующем:

преимущественное гидрирование триглицеридов линолевой кислоты в смесях с триглицеридами мононенасыщенных кислот (олеиновой кислоты и ее изомеров);

значительно более высокая скорость гидрирования триглицеридов линолевой кислоты по сравнению со скоростью гидрирования триглицеридов олеиновой и других мононенасыщенных кислот;

гидрирование только одной двойной связи в линолевой кислоте;

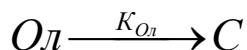
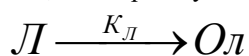
значительно более высокая скорость гидрирования триглицеридов цис-изомеров ненасыщенных жирных кислот в смеси с их транс-изомерами;

значительно более высокая скорость гидрирования триглицеридов диненасыщенных жирных кислот с сопряженными двойными связями по сравнению с их изомерами с изолированными двойными связями.

Экспериментально Установлено, что при раздельном гидрировании триглицеридов линолевой и олеиновой кислот скорость насыщения ацилов линолевой кислоты в зависимости от условий процесса в 2–10 раз превосходит скорость насыщения ацилов олеиновой кислоты [4]. В таких же условиях относительные скорости одновременного гидрирования ацилов линоленовой, линолевой и олеиновой кислот на никелевых катализаторах характеризуются величинами:

- олеиновая кислота 1
- линолевая кислота 20–50
- линоленовая кислота 30–100

Селективное гидрирование смесей триглицеридов линолевой и олеиновой кислот можно представить схемой, в которой буквой С обозначена стеариновая кислота [5].



В этой схеме k_L – удельная скорость гидрирования линолевой кислоты в смесях триглицеридов линолевой и олеиновой кислот (константа скорости реакции гидрирования линолевой кислоты). Обозначение $k_{Ол}$ относится к удельной скорости гидрирования олеиновой кислоты и обозначает константу скорости реакции гидрирования олеиновой кислоты.

При абсолютно селективном процессе гидрирование олеиновой кислоты и ее образовавшихся изомеров начинается только после завершения гидрирования линолевой кислоты в триглицеридах. Процесс протекает строго по последовательной схеме, $k_{Ол} = 0$ до тех пор, пока в гидрируемом сырье присутствуют триглицериды линолевой кислоты:



В промышленных условиях, за исключением особых случаев, гидрирование не проходит абсолютно селективно – параллельно с той или иной скоростью протекают обе реакции (табл.1). Чем выше селективность гидрирования, тем меньше константа скорости реакции превращения олеиновой кислоты, входящей в состав триглицеридов, в стеариновую.

Таблица 1. Изменение жирнокислотного состава хлопкового масла при селективном гидрировании на никель-медном катализаторе

ЙЧ, г I ₂ /100г	Жирнокислотный состав, %				Примечание
	18:2	18:1	18:0	16:0	
116,8	54,6	20,9	4,2	6,3	Селективное гидрирование триглицеридов линолевой кислоты
104,8	32,4	55,6	4,6	6,4	
85,6	12,9	73,6	7,1	6,4	
77,2	5,6	78,5	9,5	6,4	Переходная область гидрирования
72,6	3,2	78,0	12,4	6,4	
65,6	1,8	72,7	19,1	6,4	Гидрирование триглицеридов олеиновой кислоты и ее изомеров
57,3	0	66,6	27,1	6,3	
51,4	–	59,8	33,8	6,4	
46,1	–	53,6	40,0	6,4	
41,5	–	48,2	46,4	6,4	

Мерой селективности процесса служит коэффициент, численно равный отношению констант $k_L = k_{Ол}$ чем выше селективность процесса, тем больше значение этого коэффициента.

Более наглядным методом оценки селективности гидрирования является отношение прироста содержания мононенасыщенных кислот в триглицеридах гидрированного жира ($\Delta[Ол] = [Ол]_{кон} - [Ол]_0$) к величине, характеризующей снижение содержания диненасыщенных кислот ($\Delta[Л] = [Л]_0 - [Л]_{кон}$):

$$K_{Л} = \frac{\Delta[Ол]}{\Delta[Л]} \cdot 100$$

где $\Delta[Ол]$ – разница между конечным и начальным содержанием олеиновой кислоты в глицеридах гидрируемого сырья ($[Ол]_{кон}$ и $[Ол]_0$ соответственно); $\Delta[Л]$ – разница между начальным и конечным содержанием линолевой кислоты ($[Л]_0$ и $[Л]_{кон}$ соответственно).

Между кинетическим коэффициентом селективности $k_{Л} = k_{Ол}$ и концентрационным коэффициентом селективности $K_{Л}$ существует зависимость, представленная в табл. 2.

Таблица 2. Соотношение между кинетическим и концентрационным коэффициентами селективности гидрирования

Коэффициент	Значение коэффициента					
$k_{Л} = k_{Ол}, \%$	10	15	20	30	40	50
$K_{Л}, \%$	85	90	92	95	96	97

Снижение селективности гидрирования до уровня 85–90% приводит к существенному приросту содержания в глицеридах саломасов стеариновой кислоты при высоком остаточном содержании линолевой кислоты. Для подобных саломасов характерны следующие особенности:

- неоднородная кристаллизация при охлаждении до комнатной температуры;
- расслаивание на жидкую и мягкую застывшие фракции при хранении;
- повышенная температура плавления при относительно низкой твердости;
- салитый привкус застывшего жира и другие.

Следует различать селективность процесса и селективность химической реакции на катализаторе (селективность катализатора) [6]. Селективность катализатора определяется его пористой структурой и химическим составом [7].

Повышение давления водорода и интенсивности перемешивания, снижение температуры реакционной среды, снижение концентрации глицеридов линолевой кислоты и некоторые другие факторы уменьшают селективность процесса даже при использовании высокоселективных гидрирующих катализаторов.

Селективность процесса подчиняется ряду закономерностей [8]:

- на первых стадиях процесса гидрогенизации линолевая кислота, входящая в состав глицеридов, насыщается гораздо предпочтительнее олеиновой;
- при гидрировании глицеридов линолевой кислоты предпочтительнее насыщается двойная связь в положении $\Delta 12$ по сравнению с двойной связью в положении $\Delta 9$;
- при гидрировании глицеридов диеновых кислот с изолированными и сопряженными двойными связями предпочтительнее гидрируются кислоты с сопряженными двойными связями, поэтому, несмотря на непрерывное образование сопряженных изолинолевых кислот в процессе гидрирования, их количество в гидрогенизатах редко превышает 2–3%;
- при гидрировании пространственных изомеров предпочтительнее насыщаются цис–изомеры, чем транс–изомеры.

Селективность гидрирования различных соединений в смесях объясняется различиями в их адсорбционной способности. В частности, адсорбционная способность снижается по мере уменьшения числа этиленовых связей в молекуле кислоты. В результате этого ацилы линолевой кислоты вытесняют с каталитической поверхности ацилы линолевой кислоты и т. д. (конкурирующая адсорбция). Ацилы линолевой и полиненасыщенных кислот способны вытеснять с поверхности катализатора и хемосорбированный водород, что также способствует селективному гидрированию вследствие недостатка хемосорбированного водорода на катализаторе.

На селективность гидрирования оказывают влияние и технологические факторы. На основном этапе процесса, когда гидрирование протекает в кинетической области по отношению к глицеридам диненасыщенных кислот (диффузионная область по отношению к водороду), возможно повышение селективности гидрирования за счет возрастания температуры, увеличения количества и повышения активности катализатора, снижения давления водорода и интенсивности перемешивания. В области пониженных концентраций глицеридов диненасыщенных кислот, т.е. в условиях, когда скорость гидрирования лимитируется диффузией этих триглицеридов (диффузионная область по отношению к глицеридам диненасыщенных кислот), селективность гидрирования снижается с повышением температуры (так как скорость поверхностной реакции возрастает сильнее, чем скорость диффузии), повышается с интенсивностью перемешивания, снижается по мере увеличения давления водорода и активности катализатора.

Качественная характеристика влияния технологических факторов на селективность гидрирования ацилов линолевой кислоты приведена в табл. 3. Знаком (+) отмечено повышение, а знаком (–) – снижение селективности процесса по мере возрастания данного технологического параметра.

Таблица 3. Влияние технологических факторов на селективность гидрирования при повышении параметра

Воздействующий параметр процесса	Изменение селективности гидрирования	в
----------------------------------	--------------------------------------	---

	диффузионной области	
	но водороду	по глицеридам линолевой кислоты
Температура	+	–
Давление водорода	–	–
Интенсивность перемешивания	–	+
Активность катализатора	+	–
Концентрация катализатора в сырье	+	+

Таким образом, повышению селективности гидрирования способствует осуществление процесса в условиях, при которых гидрирование протекает в кинетической области по глицеридам диненасыщенных кислот и лимитируется переносом водорода к зоне реакции. Однако поскольку для повышения производительности гидрогенизационных установок необходимо улучшение гидродинамического режима реакторов, требуемую селективность гидрирования обеспечивают подбором катализатора, его количества и температуры процесса.

В табл. 4 показана зависимость селективности катализатора N-800 (фирмы Basf, Германия) при различных температурах гидрирования, а в табл. 5 приведены данные по селективности этого же катализатора при различной интенсивности барботажа водорода.

Таблица 4. Селективность катализатора “Нисосел-800” (N-800) при различных температурах гидрирования (хлопковое масло, 0,05% никеля, интенсивность барботажа водорода 180 м³/ч на тонну масла)

Показатель	Значение показателя				
	120	140	160	180	200
Температура, °С					
ИЧ саломаса, г I ₂ /100 г	86	81	79	81	77
Селективность:					
Кл, %	90	90	92	93	95
к _Л / к _{ОЛ}	15	15	17	20	30

Таблица 5. Селективность катализатора N-800 при различной интенсивности барботажа водорода (хлопковое масло, 0,05% никеля, 200°С)

Показатель	Значение показателя				
	15	30	60	120	180
Барботаж водорода, м ³ /ч на тонну масла					
ИЧ саломаса, г I ₂ /100 г	81	80	84	79	77
Селективность:					
Кл, %	97	97	96	96	95
к _Л / к _{ОЛ}	50	50	40	40	30

Данные табл. 4 и 5 показывают, что катализатор N-800 отличается высокой селективностью гидрирования даже в условиях интенсивного перемешивания и умеренных температур процесса.

При 180–220°С и избыточном давлении водорода до 0,2 МПа современные никелевые промышленные катализаторы обладают селективностью Кл = 92–98% в области высоких и средних концентраций диненасыщенных кислот в глицеридах. При концентрации линолевой кислоты ниже 15–17% селективность гидрирования колеблется в пределах 70–80%.

В целях повышения селективности гидрирования необходимо создавать катализаторы с широкими порами – диаметром более 2,5 нм. Широко распространенным приемом повышения селективности гидрирования является модификация катализатора путем его повторного использования. В табл. 6 приведены результаты гидрирования хлопкового масла на отработанном катализаторе N-800.

Таблица 6. Гидрирование хлопкового масла на отработанном катализаторе N-800 (200 °С, 0,1% никеля в масле)

Показатель	Значение показателя			
	99	95	89	80
ИЧ гидрогенизата, г I ₂ /100 г				
Селективность гидрирования, А _л , %	99	97	96	95
Прирост содержания стеариновой кислоты, %	0	0	3	3
Остаточное содержание линолевой кислоты, %	24	18	12	6

Анализ количественных показателей селективности гидрирования жиров позволяет сделать следующее **заключение**: чем выше селективность процесса, тем меньше прирост содержания ацилов стеариновой кислоты в триглицеридах саломаса при заданной глубине насыщения сырья.

Список литературы / References

1. Денисова С.А., Пилипенко Т.В. Пищевые жиры. М.: Экономика, 1998. 80 с.
2. Донченко Л.В. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания. М.: Пищепромиздат, 1999. 360 с.

3. *Скурихин И.М., Нечаев А.П.* Все о пище с точки зрения химика. М.: Высшая школа, 1991. 258 с.
4. *Мажидова Н.К. Кадиров Ю.К.* Исследование процесса гидрогенизации хлопкового масла на катализаторах нового поколения / Вестник "Всероссийский научно-исследовательский институт жиров", 2011. № 2.
5. *Арутюнян Н.С.* Технология переработки жиров. / Н.С. Арутюнян [и др.]. М.: Пищепромиздат, 1999. 452 с.
6. *Перкель Р.Л.* Исследование, разработка технологии и организация производства пищевых переэтерифицированных жиров / Диссертация доктора технических наук. Л.: ВНИИЖ, 1990. 60 с.
7. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства масложировой промышленности. Л.: Т. I-VI. Кн. 1-2, 1967-1989 гг.
8. *Ипатова Л.Г., Кочеткова А.А., Нечаев А.П.* Новые направления в создании функциональных жировых продуктов // Масложировая промышленность, 2006. № 4. 12-14 с.