

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАСЕЛ

Х.А.Абдашимова

студентка 3 го курса

Научный руководитель доктор технических

К.К.Саттаров

наук, доцент

Гулистанский государственный университет.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8128864>

В химических процессах гидрогенизации масел и жиров участвует несколько веществ или смесь веществ, способных к различным превращениям, под селективностью понимают 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 глицеридов линолевой кислоты в смесях с глицеридами мононенасыщенных кислот (олеиновой кислоты и ее изомеров);

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

гидрирование только одной двойной связи в линолевой кислоте;

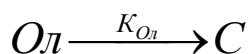
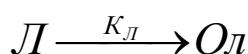
значительно более высокая скорость гидрирования глицеридов цис-изомеров ненасыщенных жирных кислот в смеси с их транс-изомерами;

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

Экспериментально установлено, что при раздельном гидрировании глицеридов линолевой и олеиновой кислот скорость насыщения ацилами линолевой кислоты в зависимости от условий процесса в 2-10 раз превосходит скорость насыщения ацилами олеиновой кислоты [4]. В таких же условиях относительные скорости одновременного гидрирования ацилами 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 глицеридов линолевой и олеиновой кислот (константа скорости реакции гидрирования линолевой кислоты). Обозначение K_{Ol} 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, $k_{\text{ол}} = 0$ до тех пор, пока в гидрируемом сырье присутствуют глицериды 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 глицеридов, в стеариновую.

Таблица 1.

Изменение жирнокислотного состава пхлопкового 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 глицеридов 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	
72,6	3,2	78,0	12,4	6,4	Переходная область гидрирования
65,6	1,8	72,7	19,1	6,4	
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	Гидрирование глицеридов олеиновой кислоты и ее изомеров
41,5	–	48,2	46,4	6,4	

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

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

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

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

Между кинетическим коэффициентом селективности $k_{\text{л}} = k_{\text{ол}}$ и концентрационным коэффициентом селективности $K_{\text{л}}$ существует зависимость, представленная в табл.2.

Таблица 2.

Соотношение между кинетическим и концентрационным коэффициентами селективности гидрирования

Коэффициент	Значение коэффициента					
$k_l = k_{ol}$, %	10	15	20	30	40	50
K_l , %	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;
- салистый 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 Δ12 по сравнению с двойной связью в положении Δ9;
- 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 линоленовой кислоты вытесняют с каталитической поверхности ацилы линолевой кислоты и т. д. (конкурирующая адсорбция). Ацилы линолевой и полиненасыщенных кислот способны вытеснить 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 поверхности 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 диффузационной области	
	по 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. 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:

- 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, технохимическому контролю и учету производства масложировой промышленности. -Л.: т. I-VI, кн.1-2, 1967-1989 гг.

8.Саттаров К. К., Мажидов К. Х. Оценка катализических свойств и характеристик некоторых металлов в технологии постадийной гидрогенизации растительных масел //Universum: технические науки. – 2022. – №. 3-6 (96). – С. 34-36.