

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОДСИСТЕМЫ ПРОЦЕССОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Суванова Ф.У.

*кандидат технических наук,
доцент, заведующая кафедрой «Химия»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан*

Исмоилова Х.Д.

*кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент кафедры «Химия»,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан*

Аннотация. В статье представлены результаты исследования процесса гидрогенизации хлопкового масла на медно-никелевом катализаторе. Для интенсификации данного процесса в гидрируемую среду добавляли цеолит, который, находясь во взвешенном состоянии отдельно от дисперсного катализатора, сорбирует вещества, приводящие к его дезактивации. В результате этого достигается существенное улучшение качественных показателей получаемого продукта.

Abstract. The article presents the results of a study of the hydrogenation of cottonseed oil on a copper-nickel catalyst. To intensify this process, zeolite was added to the hydrogenated medium, which, when suspended, separately from the dispersed catalyst adsorbs substances that lead to its deactivation. As a result of this, a significant improvement in the quality indicators of the resulting product is achieved

Ключевые слова: гидрогенизация, дисперсный катализатор, детоксикация, адсорбент, пальмитин, цеолит.

Key words: hydrogenation, dispersed catalyst, detoxification, adsorbent, palmitin, zeolite.

Ряд пищевых и технических отраслей народного хозяйства перерабатывает значительные количества твердых жиров. В этой связи большое значение имеет получение твердых жиров из жидких растительных и животных жиров. В основе отверждения жиров лежит процесс гидрогенизации, при котором в определенных условиях к ненасыщенным жирным кислотам растительных масел присоединяется водород по месту двойных связей.

В промышленности для гидрогенизации применяют хлопковое, подсолнечное, соевое и другие растительные масла, в которых содержатся в виде глицеридов олеиновая, линолевая, линоленовая и другие ненасыщенные жирные кислоты и в небольших количествах насыщенные кислоты.

Одним из основных методов получения твердых жиров является метод гидрогенизации, суть которого заключается в насыщении растительных масел водородом в присутствии катализатора. Получаемый продукт - саломас по своему назначению делится на два основных типа: саломас для пищевых целей и саломас технический, предназначенный для выработки различной промышленной продукции, в том числе стеарина.

Стеарин относится к продуктам переработки жиров и представляет собой смесь пальмитиновой и стеариновой кислот при соотношении 60:40.

Эти кислоты входят в состав практически всех триглицеридов растительных масел и животных жиров [1, с.343]. Часто стеариновая кислота встречается в животных жирах. Однако растительная стеариновая кислота тоже распространена. Она входит в состав какао-бобов, рыбьего и животного жира, пальмового, оливкового, льняного масла и других продуктов.

В зависимости от физико-химических показателей стеариновую кислоту разделяют на техническую и косметическую. Стеариновую кислоту проверяют на плотность, содержание основного вещества и другие параметры. Йодное число считается одним из показателей качества продукта: чем оно ниже, тем качественнее кислота этого вида. Качество стеариновой кислоты определяется следующими показателями: прозрачность, йодное число, температура застывания, кислотное число, число омыления, массовая доля влаги.

Стеариновая кислота является очень важным сырьевым компонентом для химической, в частности, резиновой и полимерной промышленности. Её используют в производстве каучуков, шин, различных полимерных композиций.

Стеариновая кислота применяется для приготовления раствора, который придает исходным компонентам густоту. Среди свойств стеариновой кислоты выделяются такие, как: увеличивает уровень твердости мыла; улучшает консистенцию кремов и других смесей; защищает эпидермис, создавая на кожном покрове тонкую пленку; защищает кожный покров от отрицательного воздействия температуры окружающей среды; используется в качестве смягчающего компонента при изготовлении горяче-смазочных смесей. Стеариновая кислота – прекрасный эмульгатор для формул «масло-в-воде».

Стеариновая кислота - один из наиболее распространенных косметических ингредиентов. Данное вещество используется в производстве различных продуктов по уходу за кожей и за волосами. Этот компонент включают практически во все виды гигиенической продукции, включая мыло, кремы, лосьоны, гели, средства для бритья. Содержание стеариновой косметики в продуктах гигиены варьирует: лосьоны – 2%; кремы 3-5%; твердые формулы и мыло – до 25%.

Один из самых распространенных способов использования стеариновой кислоты - мыловарение: она помогает продукту затвердевать и приобретать форму, обладает уникальными очищающими свойствами. Ингредиент действует как поверхностно-активное вещество (ПАВ), то есть элемент, который снижает поверхностное натяжение жирной пленки. Помимо прочего стеариновая кислота помогает диспергироваться смесям из воды и жиров. Присутствуя там в низких концентрациях, стеариновая кислота функционирует уже в качестве вспомогательного, а не основного активного ингредиента, несущего функцию очищения. В этом типе продуктов стеариновая кислота помогает предотвратить разделение жидкой косметики на слои – на жидкую и масляную основу. В результате продукты, содержащие стеариновую кислоту, требуют меньше встряхиваний перед использованием и остаются более эффективными при хранении в течение длительного периода времени [2, с.350].

Стеариновая кислота действует как поверхностно-активное вещество (ПАВ), то есть элемент, который снижает поверхностное натяжение жирной пленки.

Стеариновая кислота помогает диспергироваться смесям из воды и жиров. С этой целью данный ингредиент добавляют в формулы многих жидких косметических продуктов, предназначенных для ухода за кожей и волосами. Присутствуя там в низких концентрациях, стеариновая кислота функционирует уже в качестве вспомогательного, а не основного активного ингредиента, несущего функцию очищения. В этом типе их продуктов стеариновая кислота помогает предотвратить разделение жидкой косметики на слои – на жидкую и масляную основу. В результате продукты, содержащие стеариновую кислоту, являются более эффективными при хранении в течение длительного периода времени.

Стеариновую кислоту можно получать из животных и растительных жиров и масел. Как косметический ингредиент стеариновую кислоту в основном получают из животных жиров. Образцы животного жира, как правило, состоят приблизительно из 30 % стеариновой кислоты. В то же время большинство растительных масел содержат 5 % этого вещества, за исключением масел какао и ши: они содержат стеариновой кислоты в девять раз больше.

В настоящее время стеариновую кислоту путем гидрирования олеиновой кислоты, которая содержится в растительных маслах.

Основным промышленным методом получения стеариновой кислоты является процесс гидролиза жиров.

С увеличением спроса на твердые жиры и расширением их ассортимента создаются новые технологии получения гидрированных продуктов.

Основой для получения косметического стеарина является низкодный саломас, вырабатываемый путем гидрирования смесей животных жиров с хлопковым маслом, пальмового масла, хлопкового пальмитина и др. Однако в процессе высокотемпературного гидрирования хлопкового масла и его смеси с другими жирами (при 200÷240⁰С) образуются вещества, которые являются токсичными для применяемых катализаторов. Данные соединения, адсорбируются на поверхности катализатора, тем самым способствуют снижению его активности.

Удаление таких веществ из гидрируемой среды способствует ускорению процесса и позволяет получать продукты высокого качества.

Для удаления веществ, отравляющих катализатор, в гидрируемую среду вводится некоторое количество адсорбента, который адсорбирует эти вещества.

Материалы и методы исследования

В процессе исследования использованы следующие материалы:

- хлопковое масло, отвечающее требованию ТУ Уз 816-2001 изм. 2 (табл.1).
- NaOH отвечающий требованию ГОСТ 11078-78;

Таблица 1

Характеристика форпрессового хлопкового масла

Наименование показателя	Показатели
Кислотное число, мг КОН	2,6...4,0
Цветность, красных ед. при 35 желтых	10...20
Влажность, летучие вещества %	0,2...0,3
Механические примеси, %	0,2...0,4

Цветность хлопкового масла определяли с помощью тинтометра Ловибонда (метод АОСССс 13е-92) [3, с.78, 4, с.225].

В качестве адсорбента использовался цеолит типа NaX. В отличие от активированного угля, цеолиты являются гетерополярными ионными веществами. Цеолиты - кристаллические алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных элементов - минералы с чрезвычайно широкой сферой применения. **Цеолиты бывают природные и искусственные.**

Цеолиты являются ценнейшими в промышленности минералами, обладающие открытой каркасно-полостной структурой типа [(Si, Al)O₄], имеющей отрицательный заряд. Они отличаются высокой адсорбционной способностью, основанной на катионном обмене. Материал имеет пористую структуру. Отверстия на входе в поры обладают точно заданными размерами. Цеолиты имеют структуру трехмерного типа, создающую заданную систему каналов, обладающую уникальной способностью адсорбции обрабатываемой в исходное состояние, благодаря сложной структуре минерала и большому размеру внутренней поверхности.

Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов или полостей, обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. Такое строение цеолитов позволяет цеолитам избирательно сорбировать молекулы, например, галогенированных галогенов, компоненты сточных и питьевых вод, т.е. играть роль «молекулярных сит». В дегидратированном состоянии эти минералы сорбируют аммоний, спирт, нитраты и другие вещества. Размеры каналов достаточны для проникновения в них органических молекул и катионов, а суммарный объем их вместе с порами достигает 50%. Свойства цеолитов - распространенность, доступность, дешевизна, возможность неоднократного применения.

Ионообменная емкость цеолитов - одно из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Максимальная ионообменная емкость соответствует полному замещению одного иона другим во всех кристаллических позициях, что соответствует максимальной сорбционной способности цеолита.

В составе данного материала входят: алюминий, кремний, кислород, а также небольшой процент других химических элементов. Алюмосиликатные цеолиты можно представить в виде кремниевой решетки, где часть атомов Si⁴⁺ замещена атомами Al³⁺. Здесь указан формальный заряд атомов в решетке, что подразумевает двойной отрицательный заряд на атомах кислорода. При таком замещении для компенсации избыточного отрицательного заряда на атомах O необходимо, чтобы в порах цеолита находились катионы. Общая химическая формула цеолитов Me_{2/n}O • Al₂O₃ • xSiO₂ • yH₂O, где Me – катион щелочного металла, а n – его валентность. В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний.

Таким образом, первичной структурной единицей цеолитов является тетраэдр TO₄, где T – это многозарядные ионы, обычно Al⁺³ и Si⁺⁴.

Не менее важными характеристиками цеолитов служат размеры, геометрия и связность пор, что определяется топологией каркаса. Эти размеры задают ограничения на размер и форму молекул, способных проникать внутрь цеолита. Размер канала, или раскрытие поры характеризуется размером кольца – числом T атомов в минимальном замкнутом цикле связей. Так, цеолиты с каналами из 8 T атомов имеют раскрытие поры в 4 Å. Такие поры называют малыми. Циклы из 10 атомов имеют размер 5.5 Å, а из 12 атомов – 7.5 Å. Эти поры считаются, соответственно, средними и большими. Здесь приведены примерные размеры пор. Поры могут иметь разную степень эллиптичности и планарности. Встречаются поры и с нечетным числом T атомов, с кольцами из семи, девяти и 11 атомов. Некоторые цеолиты обладают сверхбольшими порами, циклы которых содержат 14 и даже 18 T атомов.

Размер каналов, характер их связности накладывают ограничение на размер и форму адсорбируемых молекул. На этом основано одно из применений цеолитов, их используют в качестве молекулярных сит. Даже если размер молекул или их форма различаются немного, то коэффициенты диффузии могут различаться в несколько раз, что может быть использовано для обогащения смеси одним из компонентов.

Цеолиты являются молекулярными ситами [5, с.40]. Они могут быть использованы для разделения веществ не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме поглощаемых молекул. Для того чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекулы адсорбата должен быть меньше размера входного окна.

Цеолиты обладают хорошими регенерационными способностями, выдерживают высокие температуры (до 600° С), устойчивы к воздействию агрессивных сред без видимых следов разрушения. Цеолиты признаны не токсичными, мутагенных действий не обнаружено, могут применяться без ограничений во всех областях народного хозяйства. Целенаправленное использование цеолитов в животноводстве и птицеводстве в качестве минеральной профилактической и лечебной добавок позволяет не только повысить продуктивность животных и птиц, но и обеспечить профилактику болезней.

Сродство цеолитов к ненасыщенным органическим соединениям, полярным молекулам и др. позволяет удалять из растворов сероорганические соединения, а из углеводов - кислородные. Преимущество цеолитов заключается в том, что с их помощью можно очищать большое количество веществ при малых концентрациях цеолитов. Цеолиты с диаметром пор от 3 до 15 Å способны сорбировать свободные жирные кислоты, воду, слизи,

фосфатиды, красящие, вкусовые и пахнущие вещества. Наиболее удовлетворительные результаты получены при применении цеолитов ряда X и Y с диаметром пор 8-9 Å.

Очистку масел и жиров можно производить в одном, двух и более адсорберах с использованием цеолитов типа X не зависимо от соотношения $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3$ [6, с.43]. В качестве регенерационного растворителя цеолитов можно использовать метанол, пропанол, гексан, серный эфир и др.

Результаты исследования

Для интенсификации процессов гидрогенизационного производства целесообразно использовать стратегию и методологию системного исследования технологических систем, состоящих из двух этапов: на первом проводится анализ качественных свойств технологической системы и на втором - его количественных показателей.

Определение цели, входа и выхода подсистем гидрогенизационного производства, а также критериев его функционирования выполняется на первом этапе исследования. На втором - индивидуально изучаются выделенные подсистемы рассматриваемого производства. Объединение параметров вокруг локальных целей составляет содержание задачи декомпозиции гидрогенизационного производства.

Системный анализ гидрогенизационных производств показал, что их структуры распадаются на ряд функциональных подсистем, обладающих завершенным целевым назначением. Состояние элементов подсистем или процессов непрерывно изменяются без изменения самой структуры технологической системы.

Системное исследование гидрогенизационного производства предусматривает многоуровневую структуризацию т.е. его горизонтальную и вертикальную декомпозицию. Расчленение гидрогенизационного производства по горизонтали осуществляется на участки, аппараты и т.п., по вертикали на процессы, подсистемы и т.д. В итоге, анализ сводится к разработке иерархической древовидной структуры элементов, находящихся во взаимосвязи друг с другом. Взаимодействие между элементами разрабатываемой иерархической структуры происходит только внутри каждой подсистемы данного уровня, в то время как между элементами данного уровня, входящими в другую функциональную подсистему, взаимодействия нет. Число уровней и элементов иерархической структуры гидрогенизационного производства определяется постановкой задачи исследования, свойствами и изученностью объекта, а также необходимой сложностью и достаточной точностью разрабатываемой модели

Стабильность функционирования подсистем гидрогенизации хлопкового масла невысокая, что прежде всего обусловлено низким качеством работы предыдущей подсистемы - его рафинации. Применяемые в масложировой промышленности дисперсные катализаторы гидрогенизации жиров обладают большой чувствительностью

очень чувствительны к сопутствующим хлопковому маслу веществам (свободные жирные кислоты, фосфатиды, мыла, влага, остатки госсипола и его производных, хлорофилла, металлов, серы, фосфора, хлора и многих других).

Кроме того, в процессе высокотемпературного гидрирования хлопкового масла и его смеси с другими жирами (при 200-240°C) образуются новые отравляющие катализатор соединения, удаление которых не только стабилизирует данный процесс, но и позволит повысить качество получаемых саломасов, особенно пищевого назначения.

Анализ математических моделей подсистемы процессов гидрогенизации хлопкового масла показывает, что введение в реакционную среду некоторого количества адсорбента позволяет частично предотвратить отравление катализатора. Это подтверждается результатами других исследований [7, с.12, 8, с.23, 9, с.67], где в качестве детоксикантов используют активированные глины, уголь, силикагель и т.п.

Однако, не все адсорбенты находят промышленное применение, т.к. большинство из них имеют высокую маслосмолкость, изомеризующую способность и свойства по образованию сопряженных связей.

Цеолиты, благодаря наличию в них развитой поверхности, а также особому характеру пор могут быть использованы для таких целей. Например, CaX и NaX имеют диаметры входного окна, равные 0,8 мм и 0,9 мм, объемы элементарных ячеек, равные 0,306 см³/г и 0,322 см³/г, соответственно. Данные цеолиты способны сорбировать из хлопкового масла свободные жирные кислоты, вкусовые и одорирующие вещества. Причем, они не десорбируют эти вещества в ходе процесса гидрогенизации.

Для исключения влияния таких веществ были проведены опыты по гидрированию смесей хлопкового масла и пальмитина (1:4) на медно-никелевом катализаторе при соотношении компонентов 1:3 и температуре процесса 220- 240°C. В гидрируемую смесь в качестве детоксиканта добавляли цеолит NaX. Количество добавленного цеолита составляло 3% от веса катализатора. Полученные результаты представлены в табл 2.

Таблица 2

Показатели твердой основы косметического стеарина, полученного по известному и предлагаемому способам

Показатели твердой основы косметического стеарина	Основа косметического стеарина из пальмитина по ГОСТ 10-137-88	Основа косметического стеарина из смеси хлопкового масла и пальмитина (1:4)
---	--	---

Цвет при 15 – 20 °С	Светло-кремовый	Белый
Кислотное число, мг КОН /г	4,8	4,2
Температура плавления, °С	52,5	53,8
Йодное число, г J ₂ / 100 г	5,8	5,1
Содержание влаги и летучих веществ, %	0,28	0,20
Содержание никеля, мг/кг	18	16

Как видно из табл. 2 эффективность процесса получения жировой основы косметического стеарина существенно зависит от правильного подбора состава исходного сырья, т.е. от его жирнокислотного и триацилглицеридного состава, а также свойств детоксикантов, предотвращающих отравление гидрирующего катализатора.

Установлено, что гидрирование хлопкового пальмитина с содержанием суммы пальмитиновой (C_{16:0}) и стеариновой (C_{18:0}) кислот более 30% не рационально, т.к. для получения низкоiodных саломасов требуется в 1,5-2,0 раза больше времени, чем при гидрировании его смеси с хлопковым маслом при соотношении 4:1, а для индивидуального гидрирования хлопкового масла требуется в 2,5÷3,0 раза больше времени, чем для его смеси с хлопковым пальмитином при соотношении 1:4.

Для исследования влияния вводимого адсорбента на качественные показатели получаемого продукта были проведены опыты по гидрированию хлопкового масла на дисперсном медно-никелевом катализаторе при температуре процесса 220 – 240 °С. Количество добавленного цеолита составляло 3% от веса катализатора. Полученные результаты представлены в табл 3.

Таблица 3

Показатели саломасов, полученных на дисперсном никель-медном катализаторе с добавкой цеолита типа NaX

Время, мин.	Йодное число, %J ₂	Температура плавления, °С	Твердость, г/см	Жирнокислотный состав, %		
				нас.	ол.	лин.
60	77,5	32,0	160	36,5	34,5	29,0
120	73,3	34,0	250	37,1	39,4	23,5
180	69,0	37,5	300	37,6	43,6	18,8
240	65,0	39,5	380	38,0	48,7	13,3
300	61,1	41,0	550	38,5	52,5	9,0

Результаты показали, что с введением 3% цеолита NaX (св.вещество-каолинит) скорость гидрогенизации хлопкового масла увеличивается, соответственно повышается температура плавления и твердость гидрогенизатов. Используя данный способ были получены высокотвердые саломасы (с твердостью 600÷800 г/см), пригодные для использования в кондитерской промышленности.

На основе результатов исследования механических добавок в виде композиций детоксикантов при гидрировании масел и жиров возникла идея создания высокоэффективных дисперсных катализаторов на носителях. При этом, следовало учитывать адсорбционные свойства носителя и состав хлопкового масла, подвергаемого гидрогенизации.

Интенсификацию процесса гидрогенизации хлопкового масла и повышение качества получаемого саломаса можно объяснить тем, что введенный цеолит, находясь во взвешенном состоянии отдельно от дисперсного катализатора, сорбирует те вещества, которые приводят к его дезактивации.

Цеолит, притягивая к себе молекулы ненасыщенных жирных кислот по месту двойной связи, как бы активизирует их, а высокая изомеризирующая способность обусловлена его кислой средой. Частичное снижение селективности процесса можно объяснить тем, что цеолит, сорбируя в себе определенное количество водорода, как бы улучшает его доступ во внутренние слои масла и на поверхность гидрирующего катализатора.

Данный способ гидрирования растительных масел позволяет получать высокотвердые саломасы, сохраняя при этом активность катализатора.

Список литературы

1. рутонян Н.С., Корнена Е.П. и др. Технология переработки жиров.- М.: Пищепромиздат, 1998, 452 с.
2. O'Brien, R.D. et al., Modification of Fats and Oils via Chemical and Enzymatic Methods. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th ed., vol. 3, 556–579, Wiley Interscience, New York, 2005).
3. American Oil Chemists' Society. (1997). Official methods and recommended practices of the AOCS (5th ed.). Champaign: AOCS Press.

- уководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности.//Л.: ВНИИЖ, т.1, 1967,-585 с.
5. Суванова Ф.У. Синтетические цеолиты - эффективные детоксиканты каталитических процессов. // Neft va gaz jurnali, №3, 2007. - с. 40-42.
6. Суванова Ф.У. Использование детоксикантов в каталитических процессах //«Стратегия развития пищевой промышленности». Труды межвузовской научно-практической конференции преподавателей вузов, ученых, специалистов, аспирантов, студентов (Нижний Новгород, 24-25 апреля 2007г.) 2007. - с.42-45.
- бдурахимов С.А., Салимова М.Т. Интенсификация процесса гидрогенизации хлопкового масла. // Масложировая промышленность,-1987.-№5.-с.11-12.
- лияние активированного угля на гидрогенизацию хлопкового масла./ Мажидов К.Х., Абдурахимов С.А. и др.// Масложировая промышленность,-1979.-№10. - с. 23-24.
9. Абдурахимов С.А., Бахтияров С.Б., Салимов З.С., Латипов Б.Х., Тиллаева Г.У. Оценка степени осветления масла и избирательности адсорбента к сопутствующим триацилглицеринам веществам. // Узб. хим. журн.-1998, № 1.- с. 66 - 69.