

УДК 665.335.9.

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Саттаров К.К., к.т.н., доцент.

зав. каф. пищевых продуктов,

Абдурахимов Х.А., д.х.н., профессор каф. химии

Гулистанский государственный университет

г. Гулистан, Республика Узбекистан

Каталитическое гидрирование в настоящее время и в перспективе является основным промышленным процессом химической модификации природных растительных масел и жиров с целью получения пищевых саломасов для маргариновой и кондитерской продукции. При этом важным представляется усовершенствование технологии гидрировании жиров с использованием стационарных и дисперсных никельмедных катализаторов.

Основным сырьем для производства саломасов в Узбекистане является рафинированное хлопковое масло собственного производства. По этой причине в нашу задачу входило получение указанных выше саломасов именно из хлопкового масла. Гидрирование хлопкового масла в Узбекистане осуществляют на никель–медном карбонатном катализаторе собственного производства, который восстанавливается непосредственно в процессе гидрирования и используется многократно. По мере повторного использования активность этого катализатора постепенно снижается, но при этом возрастает селективность действия. Учитывая это, на второй стадии гидрирования мы использовали «отработанный» никель–медный катализатор Ташкентского масложиркомбината.

Типичная картина промышленного гидрирования хлопкового масла на отработанном порошкообразном никель–медном катализаторе при производительности батареи автоклавов примерно 6 т/ч (табл. 1). Как видно из таблицы, саломас с йодным числом 69–74, полученный при температуре гидрирования 160–180 °С, содержит 23–28% трансизомеров мононенасыщенных кислот (хроматографический метод анализа) и имеет твердость 220–320 г/см. Селективность процесса гидрирования до йодного числа 71–74 находится на уровне 92–94%.

Табл. 1. Связь между свойствами саломасов и глубиной его гидрирования на стационарном катализаторе

Скорость подачи масла в автоклав, т/ч	Объемная скорость подачи масла, ч ⁻¹	Й.ч. саломаса, % J ₂	T _{пл} , °С	Твердость, г/см	Селективность, %	Содержание транс-изомеров, %
Дисперсный катализатор						
6,0	–	69	34,4	320	86	23
6,2	–	71	32,0	280	92	25
6,4	–	74	31,6	220	94	28
Стационарный катализатор						
–	1,0	65	44	400	74,5	25
–	1,5	71	42	320	79,7	29
–	2,0	77	38	160	84,3	37

Для сравнения в этой же таблице приведены результаты гидрирования этого же хлопкового масла на тренированном стационарном никель–медь–алюминиевом катализаторе, промотированном родием. В этой случае саломасы с практически тем же йодным числом (65–75) содержали почти столько же трансизомеров и имели удовлетворительную твердость. Но селективность гидрирования была пониженной и поэтому саломасы имели неудовлетворительную, высокую температуру плавления.

Связь между глубиной гидрирования на стационарном катализаторе, селективностью процесса хорошо видна из табл.2.

Табл. 2. Связь между свойствами саломасов и глубиной его гидрирования на стационарном катализаторе

У _М , ч ⁻¹	Π ⁶⁰ _д	Жирнокислотный состав, %				Селективность, %	К.ч., мг КОН/г	T _{пл} , °С	Твердость, г/см	Содержание транс-изомеров, %
		C ⁰ ₁₄	C ¹ ₁₈	C ² ₁₈	Й.ч., % J ₂					
0,5	1,4522	54,4	34,2	12,4	50,9	68,5	0,7	53,7	753	43
1,0	1,4545	41,8	31,8	26,4	73,0	70,8	0,5	44,4	246	31
1,5	1,4568	30,4	27,5	42,1	96,5	82,2	0,3	36,5	180	17
2,0	1,4575	29,5	26,5	44,0	100,6	85,5	0,3	26,5	мазь	8

Как и следовало ожидать из предыдущих данных, на свежем стационарном катализаторе высокая селективность сохраняется только в том случае, когда саломасы имеют йодное число около 100. При

этом саломасы имеют низкую температуру плавления и малое содержание трансизомеров. Принципиально другие результаты были получены при частичном гидрировании хлопкового масла на стационарном, промотированном родием и ванадием, катализаторе (табл. 3) гидрирование проводили при температуре 180–200 °С, давлении 200–300 кПа и объемной скорости барботажа водорода $65 \pm 5 \text{ ч}^{-1}$. Объемная скорость подачи масла была выбрана несколько более высокой ($3\text{--}4 \text{ ч}^{-1}$), чтобы получить незастывающие саломасы с низким содержанием трансизомеров. Как видно из табл. 3, на этом катализаторе были получены саломасы с йодным числом 85–100, содержавшие не более 8% трансмононенасыщенных кислот. Далее один из саломасов (№ 2) с йодным числом 95 гидрировали на отработанном никель–медном катализаторе при расчетной скорости подачи масла в автоклав 7,4–8,7 т/ч.

Табл. 3. Последовательное гидрирование хлопкового масла на стационарном (промотированном родием и ванадием) и дисперсном катализаторе в камеральных условиях

Объемная скорость подачи масла, ч^{-1}	Скорость подачи масла в автоклав, т/ч	Й.ч., % J_2	Селективность, %	Прирост содержания трансизомеров, %	$T_{\text{пл}}$, °С	Твердость, г/см
Стационарный катализатор						
4,0 (№1)	–	100	–	5,6	–	–
3,6 (№2)	–	95	–	6,9	–	мазь
3,2 (№3)	–	85	–	8,3	27	80
Дисперсный катализатор (саломас №2)						
–	7,4	66	94	15	38	550
–	8,1	70	96	11	34	480
–	8,7	72	99	8	33	320

Гидрирование производили при концентрации никеля в масле 0,05–0,1%, температуре 170–200 °С и близком к атмосферному давлению водорода. Как показано в табл. 3, в этих условиях были обеспечены селективность процесса на уровне $96 \pm 3\%$ и накопление трансизомеров на уровне $11 \pm 3\%$.

Теоретически при снижении йодного числа масла на 25–34 единицы содержание трансизомеров должно возрасти на 7–22%, в нашем опыте прирост трансизомеров был меньше, что объясняет-

ся недостижением равновесного образования трансизомеров при такой высокой скорости гидрирования. Однако полученные саломасы при температуре плавления 33–34 °С имели очень хорошую твердость (320–480 г/см), а саломас с температурой плавления 38 °С по твердости удовлетворял требованиям кондитерского производства.

Серия аналогичных опытов последовательного гидрирования была проведена и с использованием в качестве форконтакта стационарного катализатора, промотированного ванадием и палладием. При этом были также получены саломасы, вполне удовлетворяющие требованиям маргариновой и кондитерской промышленности. Были предприняты также попытки вместо порошкообразного катализатора использовать стационарный катализатор. Иначе говоря, получить пищевой саломас последовательны гидрированием хлопкового масла сначала на активном стационарном катализаторе, а затем на отработанном, весьма малоактивном стационарном катализаторе.

Типичный пример подобного гидрирования показан в табл. 4. В этом случае гидрирование с большой скоростью до йодного числа 95 проводили на свежем катализаторе, промотированном родием и ванадием, а конечную стадию гидрирования проводили с меньшей в 1,5–2,0 раза скоростью на тренированном стационарном катализаторе, промотированном палладием и ванадием.

Табл. 4. Последовательное гидрирование хлопкового масла на двух стационарных катализаторах

Объемная скорость подачи масла, ч ⁻¹	Й.ч., % J ₂	T _{пл} , °С	Твердость саломас, г/см	Селективность, %	Прирост содержания транс-изомеров, %
Свежий катализатор, промотированный родием и ванадием					
3,6 (№2)	35	–	мазь	–	6,9
Тренированный катализатор, промотированный палладием и ванадием					
1,8	67	34	550	96	8,3
2,2	71	32	420	98	14,3
2,8	74	31	280	98	16

Из табл. 4 видно, что и таким способом удалось получить пищевой саломас с температурой плавления 31–36 °С и твердостью 280–550 г/см при селективности процесса порядка 98 %. Следует, однако, подчеркнуть, что подбор второго катализатора является крайне сложным делом и технология тренировки стационарного катализа-

тора еще не отработана. То есть подбор катализатора носит случайный характер. Из этого следует, что в настоящее время наиболее перспективной является предлагаемая нами схема последовательного гидрирования на стационарном и дисперсном катализаторах.

Таким образом, исследованы и разработаны новые модификации стационарных сплавных никель-медь-алюминиевых катализаторов с добавкой ванадия (0,5–2,5%), родия (0,5%) и палладия (0,05%) в процессе форконтантного гидрирования хлопкового масла. Показано, что наименьшее содержание трансизомеризованных кислот в саломасах достигается при содержании 1,5% ванадия в стационарном промотированном катализаторе.

Исследована и впервые разработана непрерывная технология форконтантного гидрирования хлопкового масла на стационарных и порошкообразных никель-медных катализаторах. Установлено, что рекомендованная технология позволяет значительно повысить производительность гидрогенизационных установок и сокращает содержание транс-изомеризированных жирных кислот в саломасах. Это обеспечивает повышение физиологической и пищевой ценности маргариновой продукции на основе пищевых саломасов.

Изучено влияние технологических режимов (температура, давление, скорость подачи масла и водорода) гидрирования хлопкового масла на новых модификациях стационарных никель-медь-алюминиевых промотированных катализаторах. На основе полученных результатов установлены технологические параметры получения пищевых и кондитерских саломасов сочетанием стационарных и суспендированных катализаторов.