

УДК 665.335.9.094.1

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Суванова ФаёзаУсмановна - кандидат технических наук, профессор,
e-mail: doc.fayoza@mail.ru

Каршинский инженерно-экономический институт, г. Карши, Узбекистан

***Аннотация.** Процесс гидрирования растительных масел протекает при температуре выше 200 °С. С целью снижения температурного режима целесообразно осуществлять его в растворителе (мисцелле). В данной статье представлены результаты исследования химического состава и физико-химических свойств растворителей, применяемых в маслоэкстракционном производстве: экстракционного бензина и углеводородного растворителя. Результаты исследования процесса гидрирования хлопкового масла в растворителях показали, что природа растворителя существенно не влияет на закономерности самого процесса.*

Заметно увеличилась скорость и селективность процесса в углеводородном растворителе, что свидетельствует об уменьшении токсикации гидрирующего катализатора сераорганическими соединениями, содержащимися в растворителе в меньшем количестве по сравнению с экстракционным бензином.

***Ключевые слова:** мисцелла, растворитель, экстракционный бензин, процесс гидрогенизации, детоксикация, активность и селективность катализатора, йодное число, твердость гидрогенизата.*

УДК 665.335.9.094.1

O‘SIMLIK MOYLARINING GIDROGENLANISH JARAYONIGA ERITUVCHI TARKIBINING TA‘SIRI

Suvanova FayozaUsmanovna - texnika fanlari nomzodi, professor,
e-mail: doc.fayoza@mail.ru

Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti, Qarshi sh., O‘zbekiston

***Аннотация.** O‘simlik moylarini gidrogenlash jarayoni 200 °C dan yuqori haroratlarda sodir bo‘ladi. Haroratni pasaytirish uchun uni erituvchida (мисцеллада) o‘tkazish tavsiya etiladi. Ushbu maqolada yog‘ekstraksiya sanoatida ishlatiladigan erituvchilar: ekstraksiya benzini va uglevodorodli erituvchilarning kimyoviy tarkibi va fizik-kimyoviy xususiyatlarini o‘rganish natijalari keltirilgan. Paxta yog‘ini erituvchilarda gidrogenlash jarayonini o‘rganish natijalari shuni ko‘rsatdiki, erituvchining tabiati jarayonning qonuniyatlariga sezilarli ta‘sir ko‘rsatmaydi.*

Jarayonning tezligi va selektivligi uglevodorodli erituvchida sezilarli darajada oshadi, bu ekstraksiya benzinigа nisbatan erituvchi tarkibidagi organosulfat birikmalari kamroq miqdorda bo‘lib, gidrogenlash katalizatorining zaharlanishi pasayganligini ko‘rsatadi.

***Калит so‘zlar:** miscella, erituvchi, ekstraksiya benzini, gidrogenlash jarayoni, detoksikasiya, katalizator faolligi va selektivligi, yod soni, gidrogenlash mahsulotining qattiqligi.*

УДК 665.335.9.094.1

INFLUENCE OF SOLVENT COMPOSITION ON THE PROCESS OF HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS

Suvanova Fayoza Usmanovna - Candidate of Technical Sciences, professor
e-mail: doc.fayoza@mail.ru

Karshi engineering-economics institute, Karshi, Uzbekistan

Abstract. *The process of hydrogenation of vegetable oils occurs at temperatures above 200°C. In order to reduce the temperature, it is advisable to carry it out in a solvent (miscella). This article presents the results of a study of the chemical composition and physicochemical properties of solvents used in oil extraction production: extraction gasoline and hydrocarbon solvent. The results of a study of the process of hydrogenation of cottonseed oil in solvents showed that the nature of the solvent does not significantly affect the laws of the process itself.*

The speed and selectivity of the process in the hydrocarbon solvent increased noticeably, which indicates a decrease in the toxicity of the hydrogenation catalyst by organosulfur compounds contained in the solvent in smaller quantities compared to extraction gasoline.

Keywords: *miscella, solvent, extraction gasoline, hydrogenation process, detoxification, catalyst activity and selectivity, iodine number, hydrogenation product hardness.*

Введение

Промышленная переработка жидких растительных масел, позволяющая расширить сферу их применения, связана с процессом гидрирования.

Гидрогенизация растительных масел - это процесс насыщения водородом углеводородных ацилов ненасыщенных жирных кислот жидких жиров в присутствии различных катализаторов. Конечным продуктом такой реакции являются гидрогенизаты - твердые жиры, имеющие другую консистенцию, высокую температуру плавления, йодное число и твердость. Полученные твердые жиры имеют пищевое и техническое назначение. Пищевые саломасы используют в производстве маргарина, из технического саломаса (гидрогенизата) получают глицерин, стеарин, пальмитин и т.д.

Процесс гидрирования триглицеридов протекает в определенных условиях: при высокой температуре – свыше 200 °С в присутствии катализатора. Наиболее перспективным направлением в технологии переработки масел и жиров с целью получения саломасов для различных отраслей промышленности является его гидрогенизация в растворителе [1].

Развитие технологии производства гидрогенизированных жиров из растительных масел связано со спецификой маслоэкстракционного производства. При получении масел экстракционным методом получают мисцеллу – смесь масла с органическим растворителем, которую можно подвергать гидрированию.

Применение органических растворителей позволяет снизить температуру процесса гидрогенизации, увеличить скорость насыщения, уменьшить потери сырья и готового продукта, при этом отсутствуют реакции расщепления и разложения, наблюдается низкий выход транс-кислот. Это объясняется тем, что применение растворителя позволяет уменьшить энергию связи гидрируемого соединения на поверхности катализатора и увеличивает скорость поступления к нему водорода [2].

Для гидрогенизации масел и жиров в качестве растворителей были использованы низшие спирты, этиловый эфир, ароматические углеводороды и высшие спирты [3, 4]. В ходе проведенных исследований было установлено, что высшие спирты и ароматические углеводороды являются менее эффективными растворителями для данного процесса. Для подбора наиболее эффективного растворителя при гидрировании растительных масел были исследованы абсолютный этанол, ацетон, диэтилкетон, метилэтилкетон, ароматические углеводороды и высшие спирты [5, 6].

При подборе наиболее эффективного растворителя для гидрогенизации необходимо учитывать предыдущие и последующие стадии и процессы переработки гидрируемых масел. Технология, учитывающая взаимную зависимость всех процессов переработки гидрируемого сырья рациональна с экономической точки зрения и в управлении. С этой точки зрения

наиболее перспективным является гидрирование растительных масел в растворителях, применяемых на маслоэкстракционных предприятиях [7].

Методы исследования

В качестве исходного сырья для гидрогенизации использовали рафинированную хлопковую мисцеллу, полученную на СП ОАО «Тошкент ёғ-мой комбинати».

Определение йодного числа мисцеллы и саломаса производили методом Вийса [8].

Температуру плавления гидрогенизаторов определяли методом поднятия жира в открытом капилляре [9].

Твердость саломаса определяли на твердомере Каминского [9].

Кислотное число гидрогенизата определяли спирто-эфирным методом [8].

Цвет саломаса устанавливали при помощи прибора ВНИИЖ-15 путем сравнения цвета охлажденного в определенных условиях саломаса со стеклянными эталонами [8].

Активность катализатора вычисляли по формуле [9]:

$$A = \frac{K}{V}, \quad (1)$$

где V – объем катализатора в реакторе, мл; K – константа скорости процесса гидрогенизации.

Содержание общей серы в растворителях и масляных мисцеллах определяли микрометодом с помощью катализатора –Ренея [9].

Результаты и обсуждение

Проведение процесса гидрирования растительных масел в мисцелле (растворителе) позволяет значительно снизить температуру реакции. Это в первую очередь положительно сказывается на качестве получаемого гидрогенизата, снижаются тепловые и энергетические затраты.

К сожалению, в растворителях, применяемых на маслоэкстракционных предприятиях, содержатся различные сопутствующие вещества, например, сероуглеродные, тиофеновые, сульфидные и дисульфидные соединения, которые, являясь каталитическими ядами, дезактивируют применяемые катализаторы гидрирования, что отрицательно сказывается на его активности и стабильности. Для предотвращения отравления катализатора в каталитическую среду необходимо вводить детоксиканты, поглощающие каталитические яды [10]. Подбор и применение наиболее эффективного детоксиканта для интенсификации процесса гидрогенизации хлопковой мисцеллы в углеводородном растворителе считается актуальной задачей и требует своевременного решения.

Для гидрогенизации хлопкового масла в мисцелле наиболее перспективным считается применение низкокипящего углеводородного растворителя. Исследование состава этого растворителя, показал, что он содержит такие сероорганические соединения как сероводородную, элементарную и меркаптановую серу, сероуглеродные, дисульфидные, тиофеновые и сульфидные соединения.

В табл. 1 представлен углеводородный состав известного и предлагаемого растворителей, используемых при получении хлопковой мисцеллы.

Из табл.1 видно, что в предлагаемом растворителе основную часть углеводородов составляют легкокипящие фракции, которые могут быть полностью удалены при низкой температуре. Содержание более тяжелых фракций углеводородов в предлагаемом растворителе намного меньше, чем в известном экстракционном бензине. Количество ароматических углеводородов в растворителе значительно меньше, чем в традиционном экстракционном бензине.

Таблица 1

Углеводородный состав применяемого маслоэкстракционного и углеводородного растворителей

Углеводороды	Содержание углеводородов, % масс					
	в экстракционном бензине*			в углеводородном растворителе		
	в летучей фракции	в нелетучем остатке	всего	в летучей фракции	в нелетучем остатке	всего
2,3- диметилбутан -2-метилпентан	16,8	4,0	20,8	18,9	3,1	22,0
3-метилпентан	23,1	7,8	30,9	27,3	5,8	33,1
н-гексан	37,7	33,3	71,0	42,8	30,1	72,9
2,2-диметилпентан 2,4-диметилпентан	5,6	9,6	15,2	14,5	10,5	25,0
Метилциклопентан -2-метилгексан	13,6	21,4	35	8,2	28,9	37,1
3,3диметилпентан- 2,3 диметилпентан	1,6	7,3	8,9	0,88	6,3	7,2
Циклогексан	1,0	9,4	10,4	0,7	8,2	8,9
3-метилгексан	0,6	1,6	2,2	0,1	1,1	1,2
н-гептан	следы	5,6	5,6	следы	1,4	1,4

Примечание:* данные показатели экстракционного бензина использованы для сравнения из работы [7].

Основные физико-химические показатели применяемого экстракционного бензина и углеводородного растворителя представлены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химический состав экстрабензина (ЭБ) и углеводородного растворителя (УР)

Наименование показателя	Единица измерения	Значение	
		ЭБ	УР
Плотность, при 20 °С	г/см ³	0,715	0,668
Фракционный состав:			
-температура начала перегонки	°С	70	56
-температура перегонки 98-% образца	°С	95	70
Массовая доля ароматических углеводородов	%	4,1	1,88
Содержание водорастворимых компонентов	%	отс.	отс.
Содержание механических примесей и воды	%	отс.	отс.

Из табл. 2 видно, что физико-химические показатели углеводородного растворителя несколько отличаются от показателей экстракционного бензина, применяемого в маслоэкстракционном производстве, и он может использоваться как растворитель для насыщения жидких масел.

С целью исследования влияния природы растворителя на кинетику процесса насыщения растительных масел водородом, были проведены опыты по гидрированию хлопкового масла в низкокипящем углеводородном растворителе в колонном реакторе «струевым» методом. В качестве стационарного контакта использовали сплавной никель-медь-молибден-родий-алюминиевый катализатор [10].

В табл. 3 представлены результаты гидрогенизации хлопкового масла в экстракционном бензине и углеводородном растворителе (концентрация мисцеллы составила 50%) различных условиях.

Таблица 3

Показатели процесса гидрогенизации хлопкового масла в различных растворителях (50%-ной мисцелле)

Условия эксперимента			Йодное число саломаса, %J ₂	Температура плавления, саломаса, °С	Твердость саломаса, г/см при 15°С	Селективность, S %
Температура, °С	Давление, кПа	Объёмная скорость подачи мисцеллы,				
Экстракционный бензин						
70	300	2,0	71,0	37,0	185	81,3
80	300	2,0	69,2	38,8	188	82,3
90	300	2,0	65,5	39,0	200	85,0
90	200	2,0	70,8	36,3	200	88,0
90	400	2,0	65,8	40,5	195	73,1
90	400	1,5	55,2	50,2	365	75,5
90	300	2,5	57,7	45,2	265	85,1
90	200	1,5	77,8	35,5	187	87,6
Углеводородный растворитель						
70	300	2,0	70,0	37,4	190	88,5
80	300	2,0	68,5	39,3	226	89,3
90	200	2,0	63,5	39,8	232	85,5
90	400	2,0	70,7	36,5	190	89,2
90	400	2,0	62,8	41,0	235	75,5
90	300	1,5	50,4	49,5	375	77,9
90	200	2,5	58,7	44,6	280	88,1
90	300	1,5	75,6	34,7	218	88,9

Из табл.3 видно, что изменение природы растворителя, т.е. переход от традиционного экстракционного бензина к углеводородному растворителю с низкой температурой кипения приводит к заметному увеличению глубины гидрирования (скорости процесса). При этом повышается температура плавления и твердость полученных саломасов, что также коррелируется с показателем селективности процесса гидрогенизации 50%-ной хлопковой мисцеллы (S).

Заключение

В ходе проведенных исследований установлен углеводородный состав и физико-химические показатели растворителей, применяемых на маслоэкстракционных предприятиях республики с целью изучения возможности их применения при гидрогенизации растительных (например, хлопковых) масел в мисцелле. Применение углеводородного растворителя способствует увеличению скорости гидрирования, а также положительно сказывается на селективности процесса.

Литература

- [1] Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Янова А.И. и др. Технология переработки жиров. Учебник. 2-е изд. М. Пищепромиздат, - 1998. - 451с.
- [2] Глушенкова А.И., Маркман А.Л. Гидрогенизация жиров. //Ташкент: Фан, 1979.-144 с.
- [3] Губанов К.Л., Баденов Е.Б., Гинзбург М.А. Гидрогенизация жиров в растворителях на стационарных катализаторах. В тематически сборнике научных трудов, Алма-Ата, 1989, с.32-34.
- [4] Hydrogenation reactions in SC solvents. S. Zgarni, E. Ramírez, A. Larrayoz, F. Recasens. [The Journal of Supercritical Fluids](#). October 2018.46(3):322-328.
- [5] Ashraful, A. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Fattah, I. M. R.; Imtenan, S.; Shahir, S. A.; Mobarak, H. M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy Convers. Manage.* 2014, 80, 202– 228, DOI: 10.1016/j.enconman.2014.01.037
- [6] Berenblyum, A. S.; Danyushevsky, V. Y.; Kuznetsov, P. S.; Katsman, E. A.; Shamsiev, R. S. Catalytic methods for the manufacturing of high-production volume chemicals from vegetable oils and fats (review). *Pet. Chem.* 2016, 56, 663– 671.
- [7] Аvezов Н.Э. Интенсификация процесса экстрагирования хлопкового масла с использованием низкокипящих углеводородов.// Автореф. На соискание ученой степени канд.техн.наук. Ташкент,2003.
- [8] Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности.//Л.: ВНИИЖ, т.1, 1967,-585 с.
Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров.// Л.: ВНИИЖ, т.Ш,1970, -752 с.
- [9] А.С. №1088185, 1983. Катализатор для гидрирования растительных масел и жиров. //Суванова Ф.У., Абдурахимов С.А., Кадилов Ю. «Не подлежит опубликованию в открытой печати».