

Переэтерификация растительные масла на стационарных неподвижных катализаторах.

А.Ш.Хасанова

Бухарский инженерно-технологический институт.

Аннотация. Изучено технология переэтерификации хлопкового масла с использованием гетерогенных неподвижных каталитических систем на установках с реактором колонного типа. Установлена связь между изменениями, происходящими на поверхности катализатора и снижением его активности в реакции переэтерификации хлопкового масла метанолом. В результате тестирования образца катализатора было показано, что в ходе первого 50-ти часового тестирования в реакции переэтерификации в присутствии $BaAl_{12}O_{19}$ конверсия хлопкового масла стабильно снижалась с 98 до 78 %.

Ключевые слова: Технология переэтерификации, хлопковое масло, стационарные катализаторы, условия и режимы, процессы конверсии, продукты модификации.

Введение. В последнее время в направлениях каталитической модификации масел и жиров большое значение приобретает технология переэтерификации [1,2]. Переэтерификация представляет собой изменение положения ацилов жирных кислот внутри триглицеридов [3,4] и между молекулами триглицеридов масел и жиров [5,6]. В первом случае в качестве сырья используют один вид жирового сырья, а во втором случае применяют двух и более видов жировых источников. Каталитический процесс переэтерификации осуществляется с использованием различных видов катализаторов [7-9]. В зависимости от природы переэтерифицируемого жира и используемого катализатора технология переэтерификации осуществляется в гомогенных [10,12] и гетерогенных [12,13] средах. В условиях гетерогенного катализатора технология переэтерификации осуществляют с использованием неподвижных сплавных стационарных или суспендированных катализаторов. Процесс осуществляют с применением каталитической установки, основная часть которой состоит из колонного реактора, внутри которой расположен гетерогенный катализатор. Процесс переэтерификации проводят при относительно высоких температурах под давлением различного значения. Такая технология переэтерификации приводит к структурным изменениям внутри молекул используемого растительного масла.

В республике значительное внимание уделяется на производства хлопкового масла, переработкой масличной культуры возделываемых в

местных почвенно-климатических условиях. В связи вышеизложенными большой научный и практический интерес представляет изучение процессов гетерогенной переэтерификации хлопкового масла, в особенности, установление происходящих явлений в структуре этого вида растительного масла.

Цель работы направлена на изучение технологии переэтерификации хлопкового масла с использованием гетерогенных неподвижных каталитических систем на установках с реактором колонного типа.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования в технологии гетерогенной переэтерификации использованы растительное хлопковое масло и сплавные катализаторы на основе оксидов некоторых металлов периодической системы качественные показатели и физико-химическая характеристика использованного хлопкового масла приведена в табл.1.

Таблица 1.

**Органолептические и физико-химические показатели масла
хлопкового рафинированного**

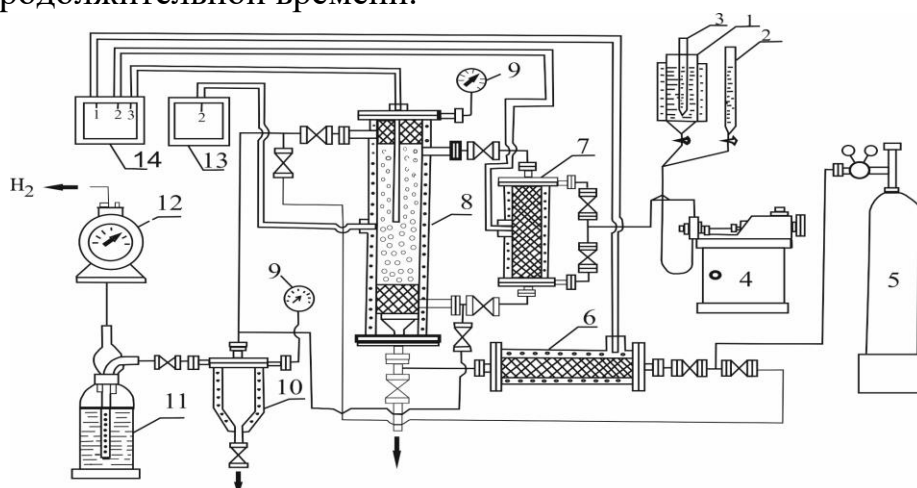
Показатель	Характеристика рафинированного хлопкового масла по ГОСТ 8988-2002	Характеристика исследуемого образца
Прозрачность	Допускается легкое помутнение	Легкое помутнение
Запах и вкус	Свойственный хлопковому маслу, без посторонних запахов	Свойственный хлопковому маслу, без посторонних
Кислотное число, мг КОН/г	0,40	0,20
Массовая доля нежировых примесей, %, не более	Отсутствие	Отсутствие
Массовая доля фосфоросодержащих веществ, %, не более: в пересчете на стеароолеолецитин	20 0,05	Отсутствие Отсутствие

Массовая доля влаги и летучих веществ, %	Отсутствие	0,30
Температура вспышки экстракционного масла, °С, не ниже	225	240
Перекисное число, $\frac{1}{2}$ ммоль акт. кислорода/кг	10,0	6,0
Цветное число, мг $I_2/100г$	Не нормируется	10,0

Исследования по гетерогенной переэтерификации проведены на установке, технологическая схема которой приведена на рис.1.

Методы исследования. Анализ оценка качественных показателей хлопкового масла осуществлялось с использованием современных методов физико-химического исследования [14,15].

Гетерогенные катализаторы подвергались на структурные анализы и каталитические свойства. В технологии переэтерификации неподвижные катализаторы использованы как в свежем, так и в отработанном, то есть регенированном виде регенерация катализатора осуществлялось предварительной переэтерификацией. При этом через активный слой катализатора попускался определенное количество растительного масла в течение продолжительной времени.



1. емкость для сырья; 2. мерник для сырья; 3. термометр; 4. насос дозатор; 5. баллон; 6. подогреватель; 7. подогреватель сырья; 8. трубчатый реактор;

9. манометры; 10. сепаратор–сборник; 11. каплеотделитель; 12. счетчик; 13. потенциометр ПСР–108; 14. потенциометр ПСИ–09

Рис.2. Схема лабораторной установки для переэтерификации

Основной частью установки является трубчатый реактор внутренним диаметром 18 мм и высотой 650 мм. Реактор имеет нижнюю и верхнюю крышки. На верхней крышке закреплен карман термопары. Реактор снабжен электрообогревом.

Установка помещена в кабину, фасаде которой имеются вентили точной регулировки, манометры, счетчик расхода газа. Подогрев сырья и газа осуществляется с помощью электрообогревателей. Регулировка и контроль температуры подогревателя газа осуществляется при помощи потенциометров, а регулировка температуры масла подогревателя – с помощью автотрансформатора.

Температура реактора измерялась и поддерживалась постоянной (с колебанием $\pm 2^{\circ}\text{C}$) при помощи потенциометров ПСИ–09 и ПСР–08.

Сырье дозирующим насосом подается в подогреватель и далее поступает в нижнюю часть реактора.

Объем сырья, поданного в реактор, отсчитывается по снижению уровня жидкости в мернике. Газ из баллона через редуктор и вентиль точной регулировки подается в подогреватель и далее через барботер поступает в нижнюю часть реактора.

Переэтерифицированный продукт и избыточный газ поступают в сепаратор–сборник, откуда продукт периодически сливают в приемник, а водород через капле отделитель и счетчик выпускается в атмосферу.

100 мл готового катализатора с размером зерен 3–5 мм загружают в среднюю часть реактора. Под и над слоем катализатора помещают инертную насадку (битый фарфор) размером 5х5 мм, служащую термопробкой. Общая высота загрузки катализатора составляла 450 мм.

Катализатор, загруженный в реактор, сушили газом при 120°C до полного удаления влаги.

Среди большого разнообразия гетерогенных систем большой интерес вызывают катализаторы представляющие собой оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Активность катализаторов связывают с основной силой оксидов.

В направлении разработки гетерогенных катализаторов переэтерификации проводилось сравнение структурных и каталитических свойств в реакции переэтерификации хлопкового масла метанолом смешанных двойных оксидов на основе М-Mg-O ($M = \text{Y, La}$); М-La-O ($M = \text{Sr, Ba}$); и гексаалюминатов М-Al-O ($M = \text{Sr, Ba}$). Исследования каталитических

свойств проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре 200 и 280 °С, и давлении 2,0 и 3,0 МПа метанола.

В результатов исследований было показано, что активность катализаторов уменьшается в ряду: $\text{Sr-La-O}^{750} > \text{Ba-La-O}^{750} > \text{La-Mg-O}^{750} \geq \text{Y-Mg-O}^{750} > \text{Ba-Al-O}^{1200} > \text{Ba-Al-O}^{700} > \text{Sr-Al-O}^{1200} > \text{Sr-Al-O}^{700}$.

Для дальнейших исследований стабильности были выбраны две каталитические системы, содержащие барий – Ba-La-O и Ba-Al-O . Образец Ba-Al-O после термической обработки при 1200°С представлял собой гексаалюминат со структурой магнитооблюмбита. Образец Ba-La-O , прокаленный при 750°С, в основном содержал фазу оксида лантана. Конверсия хлопкового масла в присутствии катализатор Ba-La-O в первые 30 часов (при 280°С и давлении 3,0 МПа и скорости подачи масла 8 мл/ч) эксперимента составляла 99 %, однако, после 30 часов конверсия стала снижаться и после 50 часов достигла 25 %. Конверсия в присутствии катализатора Ba-Al-O была ниже (81 %) и в течении первых 9 часов эксперимента снижалась до ~ 26 %, после чего значение конверсии оставалось стабильным в течение 40 часов (рис.2). Таким образом катализатор $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, оказался более стабильным, чем смешанный оксид Ba-La-O .

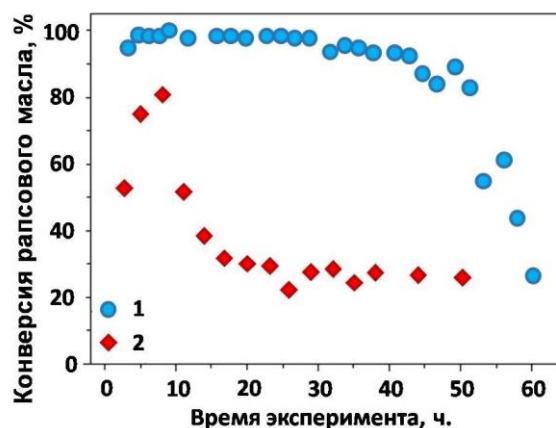


Рисунок 2. Конверсия хлопкового масла при переэтерификации в присутствии Ba-La-O (1) и Ba-Al-O (2) катализаторах при $T = 200$ °С, $P_{\text{MeOH}} = 2,0$ МПа, $LHSV_{\text{масло}} = 2$ ч⁻¹.

Однако не была установлена связь между изменениями, происходящими на поверхности катализатора Ba-Al-O , и снижением его активности в реакции переэтерификации хлопкового масла метанолом.

Исследование гексаалюмината бария ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) в реакции переэтерификации хлопкового масла метанолом было проведено в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при 230°С и давлении метанола 3 МПа. Катализатор тестировался дважды в течение 50 часов.

После первого эксперимента катализатор был промыт ацетоном, а затем прокален при 700°C в атмосфере воздуха в течении часа и повторно испытан. При расчете конверсии хлопкового масла принималось, что в результате реакции переэтерификации жирнокислотные остатки, входящие в состав триглицеридов, полностью превращаются в метиловые эфиры, а количеством образующихся моно- и диглицеридов можно пренебречь (рис 3.).

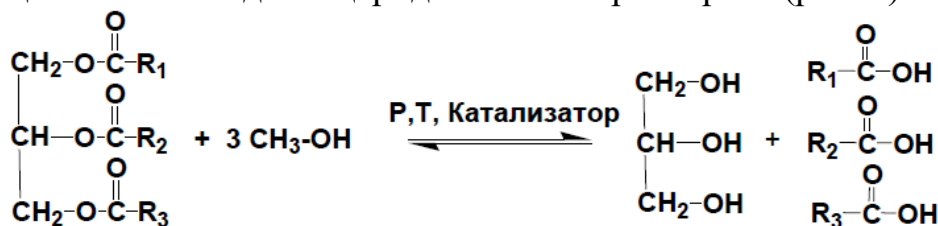


Рисунок 3. Схема протекания реакции переэтерификации триглицеридов хлопкового масла.

В результате тестирования образца катализатора $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ было показано, что в ходе первого 50-ти часового тестирования в реакции переэтерификации в присутствии $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ конверсия хлопкового масла стабильно снижалась с 98 до 78 % (рис 4). После проведения исследований катализатор был извлечен из реактора, промыт ацетоном и прокален в атмосфере воздуха при атмосферном давлении и 700 °C. В результате повторного испытания при тех же условиях реакции конверсия хлопкового масла оставалась стабильной и находилась в диапазоне от 73 до 76 % (рис.4).

Как видно, регенерация катализатора не привела к восстановлению активности, однако, при повторном 50-ти часовом испытании активность оставалась стабильной в ходе всего эксперимента.

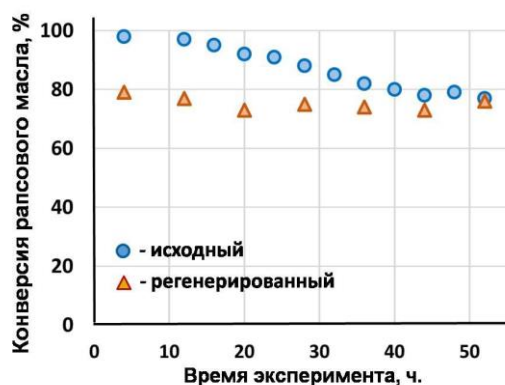


Рисунок 4. Конверсия хлопкового масла в присутствии катализатора $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ при $T = 230^\circ\text{C}$, $P_{\text{MeOH}} = 3,0 \text{ МПа}$, $V_{\text{хлопковое масло}}/V_{\text{MeOH}} = 2,12$.

Таким образом в процессе переэтерификации хлопкового масла конверсия сырья, уровень которого достигает до от 78- до-98%, в зависимости от повторности использования гетерогенного катализатора.

Выводы: Установлены основные закономерности конверсии хлопкового масла при переэтерификации сырья в присутствии различных катализаторах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнорре Д.Г. Биоорганическая химия: Учебное пособие / Д.Г. Кнорре, Т.С. Годовикова, Д. Мызина, О.С. Федорова. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2011. – 480 с.
2. Нечаев А.П. (а) Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. / под ред. А.П. Нечаева. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
3. Перкель Р.Л. и др. Каталитическая переэтерификация масел и жиров / Р.Л. Перкель, Н.Л. Меламуд, Н.Ф. Васильев, Г.Н. Каспаров, А.П. Нечаев // *Масложировая промышленность*. – 1982. - № 9. – С. 30-34.
4. Рабинович Л.М. Гидрогенизация и переэтерификация жиров. –СПб.: ИД «Профессия», 2013. – 240 с.
5. Тютюнников Б.Н. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1974. – 360 с.
6. Окара, Л.И. Управление жирнокислотным составом и потребительскими свойствами растительных масел-смесей путем оптимизации рецептур / Л.И. Окара, К.Г. Земляк, Т.К. Каленик // *Масложировая промышленность* - 2009. - №2. - С.8-10.
7. Тырсин, Ю.А. Регулируемая энзиматическая трансэтерификация жиров для пищевой промышленности / Ю.А.Тырсин, С.А. Шеламова // *Материалы XI Всероссийского конгресса диетологов и нутрициологов «Питание и здоровье»*, М., 30 ноября-2 декабря 2009 г. - С. 165.
8. Шеламова, С.А. Научно-практические аспекты технологии модификации растительных масел для жировых продуктов с функциональными свойствами: автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.18.06 / Шеламова Светлана Алексеевна - М., 2012. -52 с.
9. Повышение качества модифицированных жиров методами переэтерификации / У.Х. Джурраев [и др.] // *Масложировая промышленность*. - 2012.- №2.-С.24-26.
10. Руководство по методам исследования, техно-химическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности. - Л.: ВНИИЖ, Т.П, 1965.-419 с.
11. Рабинович, Л.И. Переэтерификация жиров для повышения качества и биологической ценности маргариновой продукции / Л.И. Рабинович // *Масложировая промышленность*. - 2002. - № 1.-с. 20-21
12. Мазалова, Л.М. Методы модификаций специализированных жиров / Л. М. Мазалова // *Пищевая промышленность*. - 2006. - № 9. - С. 66.
13. Рабинович, Л.М. Научные принципы получения пищевых жиров с минимальным содержанием транс-изомеров / Л.М. Рабинович // *Масла и жиры*. 2007.-№8.С. 16-20.

14. *А.Т.Олтиев. Прогноз развития технологии модификации жиров. Развитие науки и технологий научно-технический журнал. 2020. №7, С.212-215.*
15. *А.Т.Олтиев, Г.Н.Бафоева, Ш.Ш.Бакоева. Исследование содержания транс-кислот в смесях переэтерифицируемых жиров и саломасах полученном из хлопкового пальмитина. International Journal of Innovative Research in Computer and Communication Engineering, Volume 9, Issue 9, September 2021, P.9791- 9796.*
16. *Qayumov Q. N. KICHIK SHAHARLAR INFRASTRUKTURASIDA IJTIMOIIY SIYOSATNI RIVOJLANTIRISHNING USTUVOR JIHATLARI //ILMIY AXBOROTNOMA. – 2021. – С. 75.*
17. *.Nozimjonovich K. K. et al. THE SOCIAL PROBLEM OF VIOLENCE AGAINST WOMEN IN SMALL TOWNS OF UZBEKISTAN AND WOMEN IN THEM //International Journal of Early Childhood Special Education. – 2022. – T. 14. – №. 3.*