

Ю. Л. ШЕЛУДЯКОВ, Ф. Х. ХАБИУЛЛИН, К. А. ЖУБАНОВ, А. Г. ТОМИЛОВ, С. ГИМАДИ

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА НА СТАЦИОНАРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

На основе механизмов гомогенного гидрирования и изомеризации составлена компьютерная модель гидрирования хлопкового масла с учетом параллельно протекающих реакций. Эта модель адекватно описывает экспериментальные результаты, полученные на проточной установке, на стационарном Ni-Al-Cr-Ti катализаторе и помогает найти оптимальные условия проведения процесса.

Гидрирование растительных масел широко применяется в разных странах для производства маргарина, мыла, стеарина, глицерина, смазок и т.д. Трудности гидрирования растительных масел обусловлены переменным составом сырья и жесткими требованиями к получаемым продуктам.

Промышленное получение гидрированных жиров осуществляется как в аппаратах периодического действия на суспенсивированных мелкодисперсных катализаторах, так и на стационарных катализаторах в аппаратах колонного типа в потоке. В последнем случае существенную роль играют технологические параметры. Активности разных катализаторов сравнивают при одних и тех же условиях, которые могут быть совсем не оптимальными для каких-то из них.

Целью данной работы являлось создание относительно простой, но адекватной модели, которая

помогала бы находить оптимальные условия сложного процесса, и сопоставление ее с реальным процессом гидрирования хлопкового масла на Ni-Al-Cr-Ti катализаторе. Предполагалось, что моделирование позволит более детально и быстро проанализировать процесс, сэкономив при этом время и реагенты.

Природные растительные масла – это сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Состав хлопкового масла приведен в таблице. При гидрировании уменьшается число кратных связей, при этом возможны перемещение двойной связи по цепи, изомеризация, гидролиз и переэтерификация.

Для моделирования были использованы механизмы гомогенного гидрирования и изомеризации, потому что они хорошо изучены на молекулярном уровне [1–3]. Вероятнее всего, эти же механизмы реализуются и на гетерогенных катализаторах, где

Физико-химические характеристики саломасов, полученных при гидрировании хлопкового масла на Ni-Cr-Ti-Al катализаторе.  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $V_{\text{H}_2} = 120 \text{ ч}^{-1}$

V <sub>M</sub> , ч <sup>-1</sup>	Й Ч, % J <sub>2</sub>	T пл, °C	К Ч, КОН мг	Жирнокислотный состав					S*, %
				C <sub>18</sub> 2=	C <sub>18</sub> =	C <sub>18</sub> 0	C <sub>16</sub> 0	C <sub>14</sub> 0	
0,5	45,6	50,3	0,49	4,5	42,6	25,6	26,3	1,0	49,3
0,85	64,5	42,5	0,48	11,1	48,2	13,2	26,6	0,9	71,7
1,10	71,0	40,4	0,44	18,3	45,6	9,0	26,3	0,8	78,2
1,50	80,5	36,4	0,42	28,5	38,2	5,9	26,5	0,9	82,1
Исх. масло	106,4	-	0,39	51,4	19,5	1,8	26,5	0,8	-

\* S – селективность гидрирования по соотношению линолевой и стеариновой кислот.  $S = (\Delta C_{\text{лин}} - \Delta C_{\text{стеар}}) / \Delta C_{\text{лин}} \cdot 100\%$ .

каждый поверхностный атом твердого катализатора можно представить как металлокомплекс, у которого роль одного или нескольких лигандов выполняет кристаллическая решетка.

Попытки использовать кинетические модели для гидрирования непредельных соединений уже применялись на примере селективного гидрирования и изомеризации ацетиленовых соединений до этиленовых [4]. В данном случае система реакций сложнее и включает: а) гидрирование, б) перемещение двойной связи и в) *цис-транс*-изомеризацию. Эти реакции должны включать окислительное присоединение водорода, поэтому протекают на низкозарядных или нульвалентных комплексах металлов ( $M^0$ ).

Из литературы известно, что при гидрировании происходят также реакции гидролиза и переэтерификации. Эти реакции протекают на кислотно-основных катализаторах, в качестве которых могут выступать высокозарядные ионы и оксиды металлов ( $M^{n+}$ ). Так как гидрирование хлопкового масла проводилось на металлическом катализаторе, вклад подобных реакций мал, и они в модель не включались.

Различные схемы механизмов гомогенного гидрирования и изомеризации приведены в работе [3]. Нами выбрана схема, приведенная на рис. 1.

Исходной формой катализатора в модели принята МН. Она образуется или в момент реакции, или до реакции при насыщении катализатора водородом. Эта гидридная форма катализатора вступает в реакцию с непредельным соединением с образованием сигма-комплекса (через пи-комплекс). После образования сигма-комплекса двойная связь превращается в одинарную, и становится возможным вращение фрагментов молекулы вокруг этой

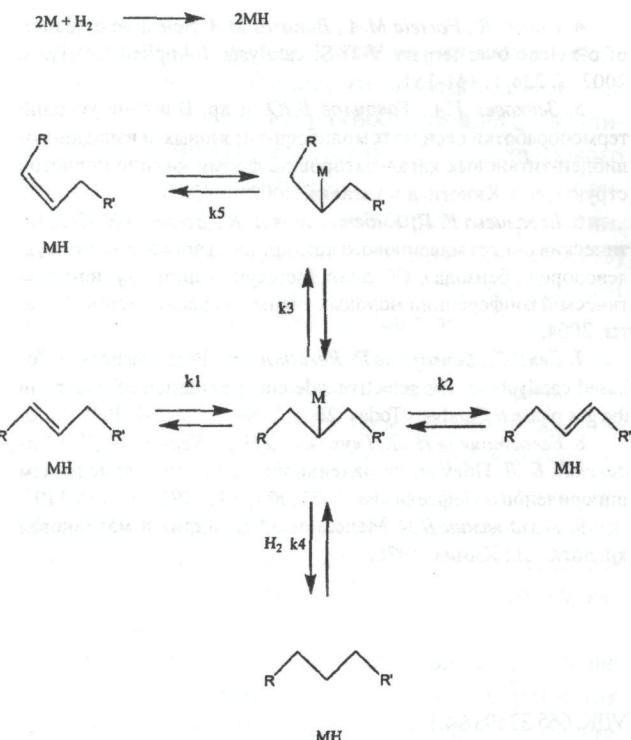


Рис. 1. Схемы реакций, протекающих при гидрировании на металлических центрах  $M^0$

связи ( $k_3$ ). Сигма-комплекс также может обратимо распасться с отщеплением атома Н от одного из ближайших атомов углерода с образованием исходной молекулы или молекулы с перенесенной двойной связью, а также с образованием *цис-транс*-изомеров. При взаимодействии сигма-комплекса с еще одной молекулой водорода образуется продукт с насыщенной связью и регенерируется исходная форма катализатора.

Так как хлопковое масло содержит свыше 50% линолевой кислоты с двумя двойными связями, то в модель наряду с приведенными выше реакциями были введены стадии гидрирования ее до олеиновой кислоты. Кроме того, были введены относительные константы скоростей, оцененные на основе термодинамических данных [7].

В соответствии с термодинамикой наиболее вероятным направлением является полное гидрирование до предельных жиров. Следовательно, константа  $k_4$  много больше константы  $k_{-4}$ . Для реакций перемещения двойной связи вероятности протекания одинаковые (их термодинамические потенциалы отличаются незначительно, если двойная связь не концевая и не сопряженная). Соответственно константы скорости их равны ( $k_1 = k_2$ ). Для реакций

чис-транс-изомеризации ситуация аналогичная. Термодинамические потенциалы примерно равны, как и константы скорости прямой и обратной реакции.

Было принято, что в сложном триглицериде (хлопковом масле) каждая двойная связь реагирует независимо от других связей. Каждый доступный атом никеля является активным центром. Число активных центров пропорционально массе катализатора. Соотношение компонентов определяли на основе данных об объемных скоростях их подачи в реальных экспериментах. Время контакта масла с катализатором устанавливали по объемной скорости подачи масла.

Гидрирование хлопкового масла проводилось в установке колонного типа [5] в потоке на стационарном катализаторе. 60 мл катализаторного сплава загружали в трубчатый реактор и проводили выщелачивание 10%-ным водным раствором щелочи и алюминия до удаления из сплава 10% алюминия. Глубина выщелачивания контролировалась газовым счетчиком ГСБ-400. После выделения рассчитанного объема водорода катализатор отмывали от щелочи и алюминатов дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и сушили в токе водорода при 120 °C. Характеристики полученных саломасов определялись по методикам ВНИИЖ [6].

Так как объем катализатора равен 60 мл, поток водорода – 120 ч<sup>-1</sup>, поток масла – 0,50–1,65 ч<sup>-1</sup>, то количество водорода, прошедшего через реактор за час, 7200 мл, или 0,32 моля. Количество хлопкового масла, прошедшего через реактор за час, от 33 мл = 27 г = 0,03 моля до 99 мл = 90 г = 0,1 моля. (МВ масла принято 900 = C17 \* 3 + глицерин + кислотные остатки\*3, 714+ 42 + 132.) В исходном масле около 50% линолевой кислоты с двумя двойными связями и 20% олеиновой кислоты с одной двойной связью (см. таблицу). Следовательно, на каждую молекулу масла приходится примерно 1,2 двойных связи.

Таким образом, водорода примерно в 2,7–8,9 раза больше. Его хватит на полное гидрирование всех двойных связей, если время контакта будет достаточно большим. В таблице приведены экспериментальные данные гидрирования хлопкового масла.

Как видно из таблицы, увеличение скорости потока масла (соответственно уменьшение времени контакта с катализатором) благоприятно для процесса. Чем меньше глубина гидрирования исходной линолевой кислоты, тем выше селективность. Как

и предполагалось, доля реакций гидролиза незначительна.

Для привязки к реальному времени и реальным концентрациям были использованы результаты экспериментов с Ni-Ti-Cr-Al катализатором. Предварительные оценочные константы были исправлены при решении обратной задачи для известных опытных концентраций (см. таблицу), чтобы теоретическая модель максимально соответствовала экспериментальным данным. Времена контакта рассчитаны из объемной скорости подачи масла.

При решении обратной задачи были получены следующие константы равновесия и скорости для кинетической модели:

$2 M + H_2 = 2 MH$	$K = 0.7090$
$MH + RC4H6R' = MRC4H7R'$	$K = 3.410$
$MRC4H7R' + H_2 = MH + RC4H8R'$	$K = 694000$
$MH + RC4H8R' = MRC4H9R'$	$K = 0.7100$
$MRC4H9R' + H_2 = MH + RC4H10R'$	$K = 351.5$
$MRC4H9R' = MH + RC4H8R'-trans$	$K = 1.579$
$MRC4H9R' = MH + RC4H8R'-position$	$K = 8.059$

На рис. 2 приведены конверсионные кривые, полученные на основе модели (сплошные линии), и экспериментальные точки, взятые из таблицы для разных времен контакта (скоростей потока масла). Как видно из этого рисунка, данная модель вполне адекватно описывает процесс при изменении потока масла при температуре 180 °C.

С увеличением времени контакта концентрация линолевой кислоты уменьшается, олеиновой кислоты проходит через максимум, а стеариновой кислоты возрастает. Из рис. 2 видно, что при росте времени контакта, скорости потока и давления водорода

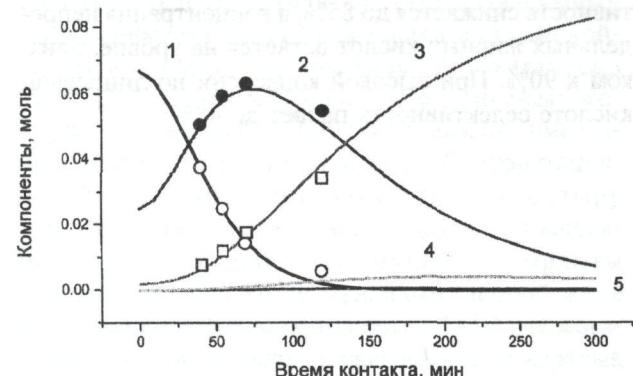


Рис. 2. Конверсионные кривые гидрирования хлопкового масла.  $V_{H_2} = 120 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Точки на кривых концентрации компонентов соответствуют временем контакта, указанным в таблице. 1 – линолевая кислота; 2 – олеиновая кислота; 3 – стеариновая кислота; 4 – транс-изомеры; 5 – позиционные изомеры

да будет образовываться преимущественно стеариновая кислота. Таким образом, регулируя время контакта, можно контролировать глубину гидрирования и селективность. Оптимальное время контакта не должно выходить за максимум концентрации олеиновой кислоты. Для выбора оптимального времени контакта (определенного скоростью потока масла при постоянной скорости потока водорода) на рис. 3 приведены зависимости селективности, конверсии линолевой кислоты и доли кислот с одной непредельной связью.

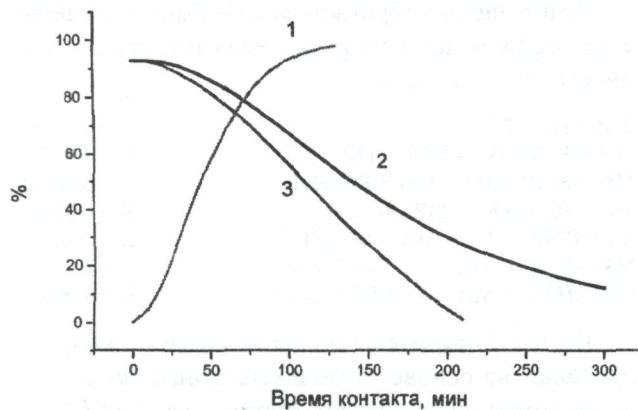


Рис. 3. Зависимость степени конверсии линолевой кислоты (1), олеиновой кислоты и всех ее изомеров (2) и селективности (3) от времени контакта с катализатором

Из рис. 3 видно, что селективность уменьшается при увеличении времени контакта. Повысить селективность (до 90%) на данном катализаторе можно, увеличив объемную скорость потока масла на 40–50%, при этом конверсия линолевой кислоты не будет превышать 20%. При конверсии 50% селективность снижается до 85%, а концентрация непредельных жирных кислот остается на уровне, близком к 90%. При высокой конверсии по линолевой кислоте селективность падает до 40%.

Таким образом, оптимальное время контакта следует искать в замкнутом треугольнике, составленном тремя кривыми (см. рис. 3), выбирая такую конверсию, при которой концентрация непредельных кислот высока, а продукты по физико-химическим свойствам соответствуют стандартным саломасам технического назначения.

Работа выполнена по гранту МНТЦ К-197.

#### Литература

- James B.R. Homogeneous hydrogenation // Adv. Organometal Chem. 1979. V.17. P. 319.
- Davies N.R. The isomerization of olefins catalyzed by palladium and other transition-metal complexes // Rev. Pure Appl. Chem. 1967. V.17. P. 3.
- Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 47-90.
- Шелудяков Ю.Л., Пак А.М., Картононжкина О.И. Исследование кинетики гидрирования ацетиленовых соединений до этиленовых методом химического моделирования // Изв. МН-АН РК. Сер. хим. 1998. №4. С. 37-41.
- Сокольский Д.В., Мазин Е.П., Жубанов К.А. Исследование стационарных палладиевых катализаторов гидрогенизации жиров // Прикл. хим. 1969. №6. С. 1270-1274.
- Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Л.: ВНИИЖ, 1964. Т.4. 495 с.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

#### Резюме

Гомогенді гидрлеу және изомерлеу механизмдері негізінде параллель жүргөтін реакцияларды есепке ала отырып макта майын гидрлеудің компьютерлік моделі құрылды. Бұл модель Ni-Al-Cr-Ti стационарлы катализаторында ағынды кондырығыда алынған эксперимент нәтижелерін сипаттайтын және үрдіс жүргізуін тиімді жағдайларын аныктауға көмектеседі.

Институт новых химических технологий и материалов,  
г. Алматы

Поступила 19.12.2005.