

/Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Касенова Б.А.; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9

6. Предпатент 22040 РК. Способ получения α -олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Курбангалиева Г.В.; опубл. 15.12.2009, Бюл. №12

7. Заключение по заявке №2009/0306.1 от 06.01.2010 на выдачу инновационного патента РК. Способ получения альфа-олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Нурлыбаев И.Н.

8. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К. Добавки при синтезе длинноцепных α -олефинов термическим крекингом парафинов // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2009. № 3. –С.120- 127.

COMPOSITION OF TECHNICAL PARAFFIN'S THERMAL CRACKING PRODUCTS

R.K. Nurbayeva, D.K. Zhambakin, K.A. Kadirbekov, S.R. Konuspayev

Paraffin's thermal cracking in a continuous mode is done. The construction of thermal cracking's setup is developed, which is allowed to give laminar way to a turbulent stream of steams of paraffin. We found radical forming additives that raise yield of fractions of long-chained α -olefines. Optimum conditions of recombination of formed radicals, leading to formation of long-chained α -olefines are found. On the basis of the developed method, the construction of the pilot setup, which allows making enough quantities of olefines for working out synthesises on its basis, is created.

ТЕХНИКАЛЫҚ ПАРАФИННИҢ ТЕРМИЯЛЫҚ КРЕКИНГ ӨНІМДЕРІНІҢ ҚҰРАМЫ

Р.К. Нурбаева, Д.К. Жамбакин, К.А. Кадирбеков, С.Р. Конуспаев

Үздіксіз режимде парафиндердің термиялық крекингісі жүргізілді. Парафиндер буының турбулентті ағымына ламинарлықты беретін термиялық крекинг қондырғысының конструкциясы жасалды. А-олефиндер фракцияларының шығымын арттыратын радикал түзгіш қоспалар алынды. Ұзынтізбекті α -олефиндер түзілуіне әкелетін, түзілген радикалдар рекомбинациясының оптималды жағдайлары табылды. Жасалған әдіс бойынша α -олефиндер негізінде синтездер жасау үшін ірі мөлшерде α -олефиндерді алуға мүмкіндік беретін пилотты қондырғының конструкциясы жасалды.

УДК 541.128

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ПАЛЛАДИЕВОМ И НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.С. Афанасьева, А.Б. Ауезов, А.К. Коканбаев

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы

В данной статье описаны сравнительные характеристики процессов гидрирования рапсового и соевого масел на никелевом и палладиевом катализаторах при одинаковом давлении и различных температурах. Получена зависимость скорости гидрирования льняного масла от размеров частиц палладиевого катализатора. Приведены преимущества палладиевого катализатора.

В пищевой промышленности одним из важнейших процессов является получение жировых основ, которые используются для производства маргарина и кулинарных жиров. В ряде случаев необходимо уменьшить степень ненасыщенности различных жиров и масел, чтобы повысить точки плавления и увеличить химическую стабильность. Основным методом модифицирования природных растительных масел в жировые основы является селективное гидрирование триглицеридов ненасыщенных кислот.

В настоящее время в промышленности гидрирование растительных масел проводят на никелевых катализаторах при температурах 200-230°C в реакторах периодического действия при постоянном перемешивании или при непрерывном процессе в серии сообщающихся реакторов. Однако, при таких условиях никель может реагировать с компонентами жиров, образуя жирорастворимые соли, которые могут отравлять пищевой продукт.

Первые сведения о токсичности никеля были получены более ста лет назад в Страсбургском Фармакологическом институте /1/, где указывается на тот факт, что никель и его соли могут вызвать токсическое влияние на почки, сердце, репродуктивную функцию и иммунитет. Более поздние исследования показывают, что никель и его соли являются канцерогенами, реагируя с ДНК и связываясь с ее фосфатными группами. /1/

Существует также экономический аспект, который выступает против использования никелевого катализатора. На данный момент в Казахстане при гидрировании растительных масел применяется никелевый катализатор зарубежного производства, что в значительной степени повышает стоимость процесса. Таким образом, возникает необходимость замены никелевого катализатора на более дешевый и безопасный для здоровья человека его аналог.

Одним из альтернативных замен никелевому катализатору может быть катализатор на основе палладия. Первые исследования по использованию палладиевого катализатора проведены в работах /2/ и /3/. Д.В. Сокольским, К.А. Жубановым и его коллегами так же было исследовано гидрирование с использованием палладиевого катализатора на подложке из окиси алюминия /4/. Последующие исследования были направлены на сокращение количества процентного содержания палладия в катализаторах и изучение его активности на различных носителях /5-8/.

Нами было разработано несколько низкопроцентных катализаторов на основе палладия. В качестве носителя использовался карбонат магния, модифицирующими добавками служили элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. У разработанных катализаторов имеется ряд преимуществ. Во-первых, палладий является гораздо инертнее и, следовательно, безопаснее для организма человека, чем никель. Во-вторых, он в тысячи раз эффективнее, следовательно, для процесса гидрирования его необходимо в тысячи раз меньше. И, в-третьих, палладиевый катализатор гораздо легче отделить от гидрогенизированного жира – он способен оседать под действием гравитационных сил. Никелевый катализатор, в свою очередь, будучи мелкодисперсным, находится во взвешенном состоянии в гидрогенизированном саломасе, и его очень трудно отделить от готового продукта, что значительно поднимает стоимость процесса гидрирования и создает опасность попадания никеля в маргарин и кулинарные жиры.

Ниже представлена сравнительная характеристика действия никелевого катализатора «Pticat-10», который на данный момент используется в Казахстане в процессе гидрирования, и разработанного нами 1% палладиевого катализатора, нанесенного на карбонат магния при различных температурах (Таблицы 1 и 2). В качестве исследуемых масел были взяты рапсовое масло компании «Масло-Дел» и соевое масло компании «ВИТА». Процесс гидрирования проводился в реакторе периодического типа, при постоянном перемешивании и давлении 0,4 МПа.

Таблица 1 – Сравнительные данные по гидрированию рапсового масла на палладиевом и никелевом катализаторах

t°С	1% Pd катализатор			Никелевый катализатор		
	Максимальная скорость, см ³ /мин	Продолжительность, мин	Общее количество поглощенного H ₂ , см ³	Максимальная скорость, см ³ /мин	Продолжительность, мин	Общее количество поглощенного H ₂ , см ³
70	15,5	63	512	Реакция не идет	Реакция не идет	Реакция не идет
90	8,7	110	511	Реакция не идет	Реакция не идет	Реакция не идет
110	13,2	43	514/504	Реакция не идет	Реакция не идет	Реакция не идет
130	14,4	145	509/509	10,4	81	512
150	20,3	61	514/515	23,1	26	513

Таблица 2 – Сравнительные данные по гидрированию соевого масла на палладиевом и никелевом катализаторах

t°С	1% Pd катализатор			Никелевый катализатор		
	Максимальная скорость, см ³ /мин	Продолжительность, мин	Общее количество поглощенного H ₂ , см ³	Максимальная скорость, см ³ /мин	Продолжительность, мин	Общее количество поглощенного H ₂ , см ³
70	19,8	185	903	Реакция не идет	Реакция не идет	Реакция не идет
90	37,0	145	902	Реакция не идет	Реакция не идет	Реакция не идет
110	50,0	116	902	10,1	250	910
120	69,0	96	901	13,0	270	894
130	63,0	83	903	28,0	76	905
140	72,0	95	901	35,0	48	906
150	88,0	98	901	48,0	44	905

Как можно видеть из приведенных выше таблиц (1 и 2), палладиевый катализатор позволяет практически в 2 раза снизить температуру процесса гидрирования растительных масел. Используемый в настоящее время в Казахстане никелевый катализатор «Pricat-10» проявляет активность, начиная с температуры 130°С и выше. В саломасах, полученных с применением катализатора «Pricat-10» содержание стеариновой кислоты в 1,5-2 раза больше, по сравнению с палладиевым катализатором. В результате чего, саломасы, полученные на никелевом катализаторе, имеют более высокую температуру каплепадения, но при этом низкую твердость, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к гидрогенизированным продуктам. Палладиевый катализатор обеспечивает требуемую твердость, что связано с низким содержанием в составе саломаса линолевой кислоты и практическим отсутствием линоленовой кислоты, что говорит о высокой селективности палладиевого катализатора /9/. Тем не менее, при использовании палладиевого катализатора образуется значительно больше транс-изомеров, что характерно для высокоселективных катализаторов. Содержание транс-изомеров в саломасе снижается по мере уменьшения температуры процесса гидрирования. Таким образом, согласно классификации катализаторов гидрирования растительных масел, приведенной в монографии Р.О'Брайена /9/ никелевый катализатор «Pricat-10» относится к умеренно селективным катализаторам, а

палладиевый катализатор – к высокоселективным.

Помимо сравнительного гидрирования, была также изучена зависимость скорости гидрирования от размеров частиц палладиевого катализатора на примере льняного масла компании «Масло-Дел». Реакции проводились при температуре 150 °С и давлении 0,7 МПа. На рисунке 1 представлен график зависимости скорости гидрирования от среднего количества поглощенного водорода при различных размерах частиц палладиевого катализатора.

Исходя из полученного графика, можно сделать вывод, что скорость процесса гидрирования находится в обратной зависимости от размера частиц катализатора.

Таким образом, палладиевый катализатор имеет следующие преимущества:

- Палладий не реагирует с конечными продуктами и, следовательно, не отравляет готовый пищевой продукт;
- На палладиевых катализаторах можно проводить процесс гидрирования при более низких температурах, что дает возможность сократить содержание транс-изомеров, а также вредных для организма человека вторичных продуктов термального разложения масел и жиров;
- Разработанный палладиевый катализатор является низкопроцентным и регенерируемым.

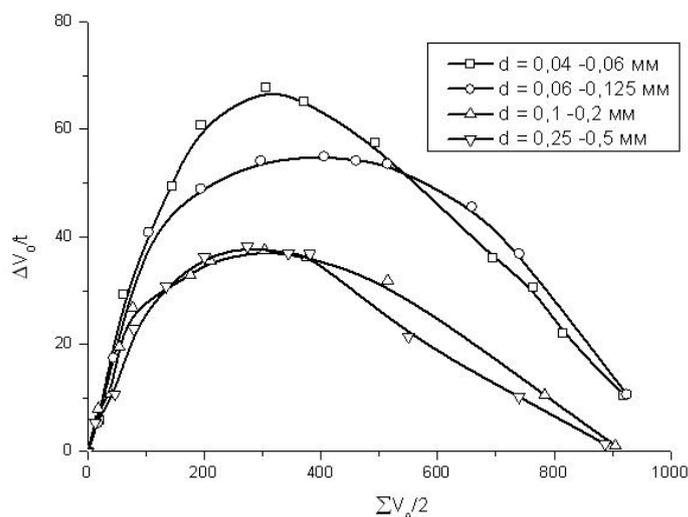


Рисунок 1 – Зависимость скорости гидрирования от среднего количества поглощенного водорода при различных размерах частиц палладиевого катализатора.

Литература

1. Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1993., с. 270-303
2. Zajcew M. The hydrogenation of fatty oils with palladium catalyst. III. Hydrogenation of fatty oils for shortening stock. J. Am. Oil Chem. Soc, 1959, 37, с. 11-14
3. Zajcew M. The Hydrogenation of Fatty Oils. VI. Hydrogenation for Margarine with Palladium Catalysts. J. Am. Oil Chem. Soc, 1962, 39, с. 301-304
4. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата, Наука, 1962
5. Ahmad M., Priestly T. M., Winterbottom J.M. Palladium-catalyzed hydrogenation of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 1979, с. 56,
6. Hsu N., Diosady L.L., Rubin L.J. Catalytic behavior of palladium in the hydrogenation of edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 1988, 65, (3), 349
7. Cizmeci M., Musavi A., Tekin A. Comparison of two palladium catalyst on different supports during hydrogenation. J. Am. Oil Chem. Soc, 2006, 83 (12), с. 1063
8. Ray, J.D. Behavior of Hydrogenation Catalysts. I. Hydrogenation of Soybean Oil with

Palladium. J. Am. Oil Chem. Soc. (1985), 62(8), с. 1213

9. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. Пер. с англ. 2-го изд. С-Пб: Профессия, 2007

ӨСІМДІК МАЙЛАРЫН ПАЛЛАДИЙ ЖӘНЕ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА САЛЫСТЫРМАЛЫ ГИДРЛЕУ

А.С. Афанасьева, Ә.Б. Әуезов, Ә.Қ. Қоқанбаев

Бұл мақалада рапс және соя майларын палладий және никель катализаторларында бірдей қысым мен температурада гидрлеу процесінің салыстырмалы сипаттамасы қарастырылған. Палладий катализаторының басымдылығы көрсетілген.

COMPARATIVE HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS ON PALLADIUM AND NICKEL CATALYSTS

A.S. Afanasyeva, A.B. Auyezov, A.K. Kokanbayev

This article contains comparative characteristics of rapeseed and soybean oils hydrogenation on nickel and palladium catalysts under the same pressure and different temperatures. The function of hydrogenation rate from particle size for flax oil is shown. Palladium catalyst advantages are provided.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ С-Н СВЯЗИ В АЛКАНАХ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КИНЕТИЧЕСКИМ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

И.А. Шлыгина, Л.А. Шокорова, Ж.Х. Ташмухамбетова, К.А. Жубанов

НИИ новых химических технологий и материалов при Каз НУ им. аль-Фараби,

Активация С-Н связи в присутствии комплекса Fe (III), иммобилизованного на поливинилпирролидоновую матрицу, исследована с помощью кинетического и квантовохимического методов для процесса окисления n-декана кислородом воздуха. В приближении полуэмпирического метода РМЗ установлено, что активация СН-связи осуществляется в большей степени, когда в координационную сферу Fe(3+) входят два кольца поливинилпирролидона. Это соответствует полученным кинетическим результатам.

Для разработки способов получения кислородсодержащих соединений в качестве катализаторов используют металлокомплексные соединения, закрепленные на растворимых полимерах. Такие системы имеют определенные преимущества – процесс окисления алканов идет при невысоких температурах и давлениях, окисление осуществляется за счет кислорода воздуха. Катализатор легко отделяется от продуктов реакции при использовании двухфазных систем, осаждения, мембранной фильтрации и др.

В настоящей работе приведены данные о каталитической активности комплексов железа (III) в реакции окисления n-декана кислородом в растворе ацетонитрила. В качестве растворимого полимера использовали поливинилпирролидон. Это водорастворимый полимер, который обладает как гидрофильными (в области нахождения гетероатомов пирролидовых колец), так и липофильными (в области углеводородной цепи) участками. Это обуславливает возможность сближения липофильных и гидрофильных реагентов в одном реакционном объеме. Пирролидоновые фрагменты за счет неподеленных пар атомов