

Күнбағыс майын платина және никель катализаторларымен салыстырмалы гидрлеу

^{1,2}Тоштай Қ. *, ¹Әуезов Ә.Б.,
³Жанте К.

¹Әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Ғылыми-технологиялық паркі,
Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық
университеті, Химиялық инженерия
ғылыми-білім беру орталығы,
Алматы, Қазақстан

³Лион қоршаған орта және катализ
институты, Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

Бұл мақалада диатомитке отырғызылған платина катализаторы (1,0 масс.% Pt/D) коллоидтық адсорбция әдісімен синтезделініп алынды. Катализатордың характеристикалары рентгенді фазалық анализ, азот адсорбциясы (БЭТ), сканерлеуші электрондық және трансмиссионды электрондық микроскопия әдістерімен анықталды. Платина катализаторының активтілігі 0,5 МПа сутегі қысымында, 90°С-тан 130°С температура аралығында күнбағыс майын гидрлеу арқылы анықталды және өндірістік Ni катализаторымен салыстырылды. Йод саны 72-86 аралығына жеткенде барлық гидрлеу реакциялары тоқтатылды. Зерттеу нәтижелері Pt/D катализаторының Ni катализаторымен салыстырғанда, төмен температурада жоғары активті және селективті болып келетінін көрсетті. Гидрленген өнімдердің балқу температурасы және қатты триглицеридтердің мөлшері сияқты кейбір физикалық сипаттамалары зерттелді.

Түйін сөздер: гидрлеу; күнбағыс майы; Pt/диатомит катализаторы; активтілік; селективтілік; цис-транс изомерлену.

Comparative hydrogenation of the sunflower oil on platinum and nickel catalysts

^{1,2}Toshtay K. *, ¹Auyezov A.B.,
³Geantet C.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Scientific Technology Park,
Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University, School of
Chemical Engineering, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Research on Catalysis and
Environment of Lyon, Lyon, France

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

The paper considers the diatomite-supported platinum catalyst (1.0 wt% Pt/D) synthesized using colloid adsorption method. The catalyst was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption (BET), scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The activity of the platinum catalyst was investigated by sunflower hydrogenation at 0.5 MPa hydrogen pressure at temperature range from 90°C to 130°C and compared to a commercial Ni catalyst. All of the hydrogenation reactions were terminated at iodine value between approximately 72-86. The results demonstrated that Pt/diatomite catalyst exhibited the highest activity and selectivity at low temperature than the Ni catalyst in hydrogenation processes. Physical characteristics of hydrogenated products such as melting point and solid fat content were also examined.

Keywords: hydrogenation; sunflower oil; Pt/diatomite catalyst; activity; selectivity; *cis-trans* isomerization.

Сравнительное гидрирование подсолнечного масла на платиновом и никелевом катализаторах

^{1,2}Тоштай К. *, ¹Ауезов А.Б.,
³Жанте К.

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Научно-технологический
парк, Алматы, Казахстан

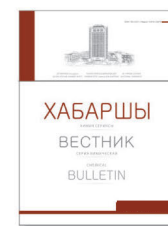
²Казахстанско-Британский технический
университет, Научно-образовательный
центр химической инженерии,
Алматы, Казахстан

³Институт катализа и окружающей среды,
Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

Рассматриваемый в данной статье 1% масс. Pt/D платиновый катализатор получен методом коллоидной адсорбции на диатомите. Характеристики катализатора определены с использованием методов рентгенофазового анализа, адсорбции азота (БЭТ), сканирующей электронной и трансмиссионной электронной микроскопии. Активность платинового катализатора была изучена в сравнении с промышленным никелевым катализатором в реакции гидрирования подсолнечного масла при давлении водорода 0,5 МПа и температуре 90-130°С. Реакция проводилась до достижения значения йодного числа, равному 72-86. Результаты исследований показали, что платиновый катализатор по сравнению с никелевым катализатором при низких температурах проявляет более высокую активность и селективность. Определены также температура плавления и содержание твердых триглицеридов в продуктах реакции.

Ключевые слова: гидрогенизация; подсолнечное масло; Pt/диатомит катализатор; активность; селективность; цис-транс изомеризация.



Күнбағыс майын платина және никель катализаторларымен салыстырмалы гидрлеу

^{1,2}Тоштай Қ. *, ¹Әуезов Ә.Б., ³Жанте К.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Ғылыми-технологиялық паркі, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Химиялық инженерия ғылыми-білім беру орталығы, Алматы, Қазақстан

³Лион қоршаған орта және катализ институты, Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

1. Кіріспе

Өсімдік майларын каталитикалық жартылай гидрлеу, майлардың тотығуға қабілеттілігін және термиялық тұрақтылығын арттыра отырып, майларды өңдеудегі бірден бір универсалды әдіс болып табылады. Осы әдіс арқылы шортенинг, маргарин, спред, аспаздық майларды алады [1].

Қазіргі уақытта май өндірісінде гидрлеудің негізгі катализаторлары никель негізіндегі (Pricat-9910, Nysosel 222, SP-10, т.б) катализаторлар кеңінен қолданылып келеді. Процесс 180-230°C температурада және сутектің қысымы 1-5 атм. жағдайында жүргізіледі [2]. Никель мен оның қосылыстары аллергенді және канцерогенді әсерге ие бола тұра, өнімнен толық шығып кетпейді, гидрлеуден кейін оны фильтрлеп бөліп алудың қымбат операцияларын талап етеді. Сонымен қатар, пайдаланылған никель катализаторларын залалсыздандыруда қиындықтар туындайды. Ең бастысы, алынған өнімде көп мөлшерде транс изомерлер түзіледі [3].

Метаболикалық және эпидемиологиялық зерттеулер көрсеткендей, май қышқылдарының транс изомерлері біздің ағзамызда қорытылмайды. Олардың организмде жинақталуы қандағы тығыздығы төмен липопротейін мен тығыздығы жоғары липопротейіннің қалыпты ара қатынасына әсер етіп, қан құрамындағы жалпы холестериннің мөлшерін жоғарылатады, иммунитетті төмендетеді, жасуша мембраналарының, ферменттерінің қалыпты қызметін бұзады. Олардың әсерінен жүрек қан тамыр аурулары мен диабеттің пайда болуына себепші болады [4-7].

Тамақ өнеркәсібінде өсімдік майларын жартылай гидрленгенде, саломаста моно қаныққан триглицеридтер көбірек болып, транс изомерлердің үлесі белгіленген

мөлшерден аспауы керек. Сондықтан, гидрленген май өнімдері құрамындағы, транс изомерлерге байланысты әр мемлекеттердің денсаулық сақтау органдары баса назар аударып, оның стандартты мөлшерін бекітті [8,9].

Никельге альтернатив ретінде, өтпелі металдар Mo, W, Rh, Ir, Ru, Os, Ti, Re, Fe, Co, Pd, Pt, Cu және Ag негізіндегі катализаторлармен май гидрлеу әдістемесі белгілі. Кейінгі кездері көптеген зерттеушілер, осылардың ішінен қос байланысты гидрлеу процесінде, белсенділігі бойынша никель катализаторларынан асып түсетін, транс изомерлерді аз түзетін тасымалдағышқа отырғызылған Pd, Pt, Rh және биметалдық нанобөлшектер негізіндегі нано құрылымданған каталитикалық системаны зерттеді және осы аталған катализаторлардың тасымалдағышы ретінде көбінесе кизельгур, меншікті беттік ауданы дамыған көміртекті материялдар, Al₂O₃ және мезокеуекті материалдар (SBA-15, MCM-41) қолданылды [10-12].

Соңғы он жылдықта электрокатализ, мембраналық реактор технологиясы және жоғары критикалық жағдайда гидрлеу әдістері арқылы, гидрленген май өнімінің құрамындағы транс изомерлердің мөлшерін, айтарлықтай төмендететін жолдары қарастырылды [13,14].

Бұл зерттеу жұмысы отандық шикізат, диатомитті (Д) тасымалдағыш ретінде қолдану арқылы, 1,0 масс% Pt отырғызылған ұнтақ Pt/Д катализаторлары синтезделініп, оны күнбағыс майын гидрлеуге қолдану арқылы, платина катализаторының каталитикалық активтілігі және селективтілігін зерттеуге арналады. Сондай-ақ, алынған өнімдердегі май қышқылдарының құрамы, транс изомерлердің мөлшері, қаттылық дәрежесі және балқу температурасы өнеркәсіптік никелді катализаторымен (Pricat-9910) салыстырылды.

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Материалдар

Бұл жұмыста катализатор тасымалдағышы ретінде Ақтөбе облысының Мұғалжар кен орнының диатомиті, гидрлеуге тазартып ағартылған «Слобода» маркалы күнбағыс майы (ААҚ «ЭФКО», Россия) қолданылды.

2.2 Катализаторды дайындау әдістемесі

Платинаның монодисперстік коллоидтық бөлшектерін дайындау үшін хлорсутекті платина қышқылына $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, дистілденген су және поливинил спиртін белгілі қатынасын қостық, платинаны тотықсыздандыру үшін, натрий боргидридi ($NaBH_4$) қолданылды. Алынған платинаның золін адсорбциялық әдіспен өңделген диатомитке сіңдіре отырып 1,0% -дық платина катализаторы (1,0% Pt/Д) дайындалды. Катализатор тасымалдағышы ретінде қолданылған диатомитті өңдеу, [15,16] жұмыстарда толық қарастырылған.

2.3 Катализатордың физика-химиялық сипаттамасы

Синтезделген катализатордың рентген-фазалық анализін ұзын толқынды сәулеленуді CuK_α ($\lambda=1,5417\text{Å}$) пайдалана отырып, D8 Advance A25 (Bruker, Германия) дифрактометрінде жасалды. Дифрактограманың тіркеу режимі 40 кВ және 35 мА. Катализатордың меншікті беттік ауданы БЭТ әдістемесімен, кеуектердің жалпы көлемі және олардың размерлері бойынша таралымын Баррет-Джойнер-Халенд (БДХ) әдістемесіне сәйкес, азоттың төменгі температуралық (77К) сорбциясының Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, FL, АҚШ) анализаторынан алынған мәндері бойынша анықтадық. Тасымалдағыш пен катализатордың структурасы және морфологиялық құрылымы 5 кВ-тық үдемелі кернеулікте сканерлеуші электрондық микроскоптың (СЭМ) көмегімен (Hitachi-SU8010, Жапония) анықталды. Катализатордағы платина бөлшектерінің орналасуын және оның размерлерін жоғары дәлдікте жарықтандырылған (ТЕМ) трансмиссионды электронды микроскоп (JEM-2010, JEOL, Жапония) арқылы, 200 кВ-тық үдемелі кернеулікте және кристалдық торды 0,14 нм дәлдікте жүзеге асырдық.

2.4 Күнбағыс майын каталитикалық гидрлеу

Күнбағыс майын гидрлеу көлемі 100 мл-лік Parr 4848 (Parr Instrument Co., Moline, IL, АҚШ) периодтық реакторында жүргізілді. Алдын ала фракциясы 5 мкм-ден кіші ұнтақталған 0,06 г катализатордың өлшендісін және 60мл ағартылған күнбағыс майы реакторға жүктелді. Реакторды азотпен 3 рет үрлегеннен кейін, реакциялық қоспа қыздырылды. Керекті температураға жеткеннен кейін, реактордан азотты сутегі арқылы ығыстырып шығарып, қажетті қысымды және араластыруды іске қосып, гидрлеу реакциясын бастадық. Йодтық саны 72-86 болатын өнім алуға керекті сутегі көлемі жұтылғанда тәжірибені аяқтадық. Гидрлеу процесі аяқталғаннан кейін катализатор алынған үлгілерден центрифугалау әдісімен бөлініп алынды.

Белгілі уақыт аралығындағы сутектің жұтылу жылдамдығы келесі формула бойынша анықталды:

$$v = (V_c - V_0) \cdot K / (t_c - t_0)$$

$$v = \Delta V_c \cdot K / \Delta t$$

Мұндағы: V_c және V_0 – жұтылған сутектің сәйкесінше бастапқы және соңғы көлемі (мл), ΔV_c – әрбір уақыт аралығындағы жұтылған сутектің көлемі, K – жүйедегі қысымға тәуелді коэффициент, Δt – уақыт аралығы (мин).

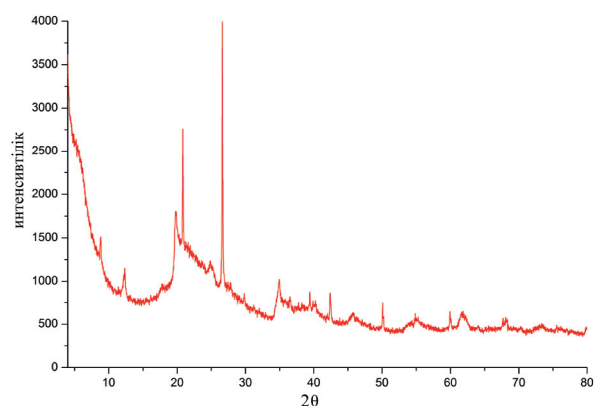
2.5 Май қышқылдарының құрамы

Анализделінетін майдың бастапқы және гидрленген өнімдегі май қышқылдарының құрамы жалынды-ионизациялық детекторлы капиллярлы газ хроматографта ГХ-1000 («Хромос», Россия) ГОСТ Р 52677-2006 әдістемесі арқылы анықталды [17]. CP-Sil88 капиллярлы колонкалы (100 м·0,25 мм·0,20 мкм) камераның (пештің) температурасы (100°C) – 4 мин, 100-170°C (5°C/мин) – 20 мин, сосын 240°C-та – 18 мин, зерттелінетін үлгінің жалпы ұсталынатын жұмыс уақыты 70 мин. Тасымалдаушы газ ретінде гелий қолданылады.

Йод саны ГОСТ Р ИСО 3961-2010 әдістемесі [18] және рефрактометр арқылы (ГОСТ Р 51445-99) 50°C – тағы сыну көрсеткіші бойынша анықталды [19]. Гидрленіп алынған саломастың балқу температурасы ГОСТ Р 52179-2003 ашық капиллярлық түтікті әдісін пайдалану арқылы анықталды [20]. Гидрленіп алынған өнімдегі, қатты триглицеридтің массалық үлесі «Minispec PC 120, Bruker» ядро магниттік резонанс (ЯМР) әдісімен (ГОСТ Р 53158-2008), 0-50°C температура аралығында анықталды [21].

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

1,0% Pt/Д катализаторының дифрактограммасы 1-суретте көрсетілген. Жақсы кристалданған кварцтың аздаған мөлшерінің болуы, рентген дифрактограммасында қайта шағылған «Гало» ($2\theta=26,28^\circ$; JCPDS карта №:46-1045) пикті береді, кремнезём үшін «Гало» пик центрі $2\theta=21,0^\circ$; осы бұрыштағы кристалдардың размерлері 0,3-0,5 нм аралығындағы болып келетін аморфты кремний оксидін сипаттайды. Тасымалдағышқа отырғызылған активті металдың мөлшері аз болуы себепті, дифрактограммдан платинаның пиктері байқалмайды.



1-сурет – 1,0% Pt/Д катализаторының дифрактограммасы

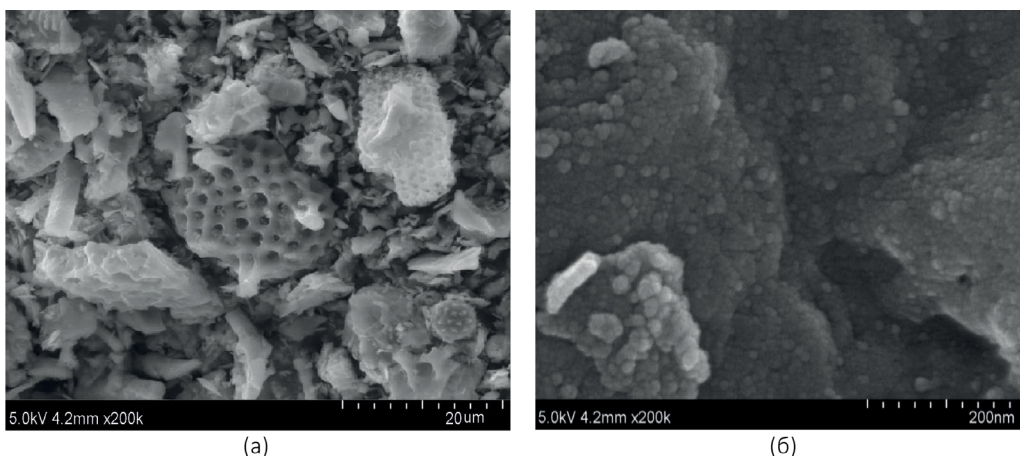
Бастапқы диатомит (2а-сурет) және диатомитке отырғызылған платина катализаторының (2б-сурет) СЭМ микрофотографиясындағы беттер текстурасының арасындағы үлкен айырмашылық көрініп тұр. Өңделген диатомиттың СЭМ фотосуретінен, микрокеуектердегі қатты скелеттер және бос кеуектерді анық көруге болады.

1,0% Pt/Д катализаторындағы түзілген кристалдардың размері шамамен 1-2 мкм блок-формалы болады. Синтезделген катализатордың морфологиясы өңделген диатомиттен мүлдем басқаша болады, диатомиттың алғашқы структурасы толық бұзылып, жаңа кристалдық форма түзілгенін көруге болады.

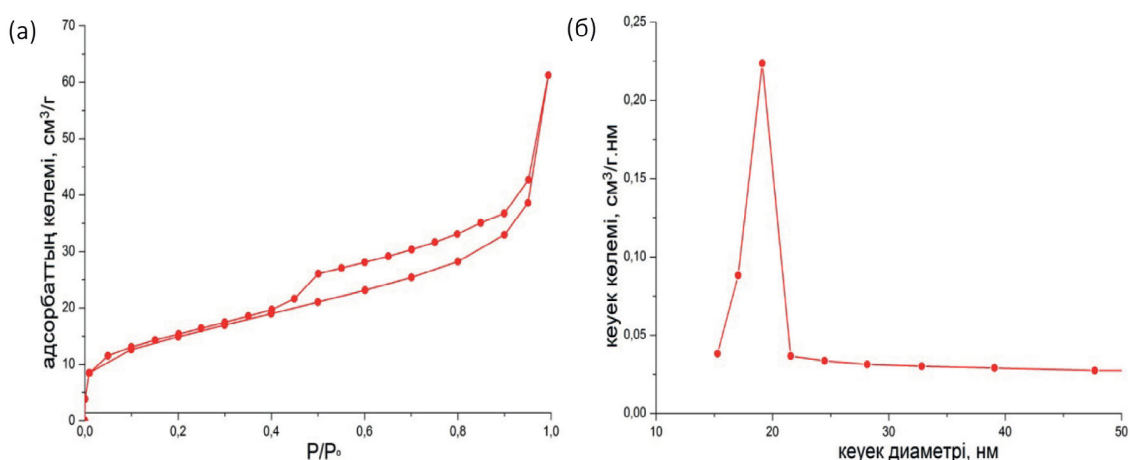
1,0% Pt/Д катализаторының кеуек системасы, IUPAC классификациясы бойынша адсорбция-десорбция изотермасының II-типіне және H3 типтегі гистерезиске (3а-сурет) сәйкес келіп [22], меншікті беттік ауданы 45,84 м²/г, кеуектердің көлемі сәйкесінше 0,08 см³/г. Яғни, зерттелінген катализатор макрокеуекті денелердегі моно және поликабатты адсорбцияларға тән сипатты береді.

БДХ әдістемесі арқылы кеуектердің размерлері бойынша таралымының дифференциалдық қисығынан (3б-сурет), кеуектердің орташа диаметрі 19,15 нм екенін көруге болады.

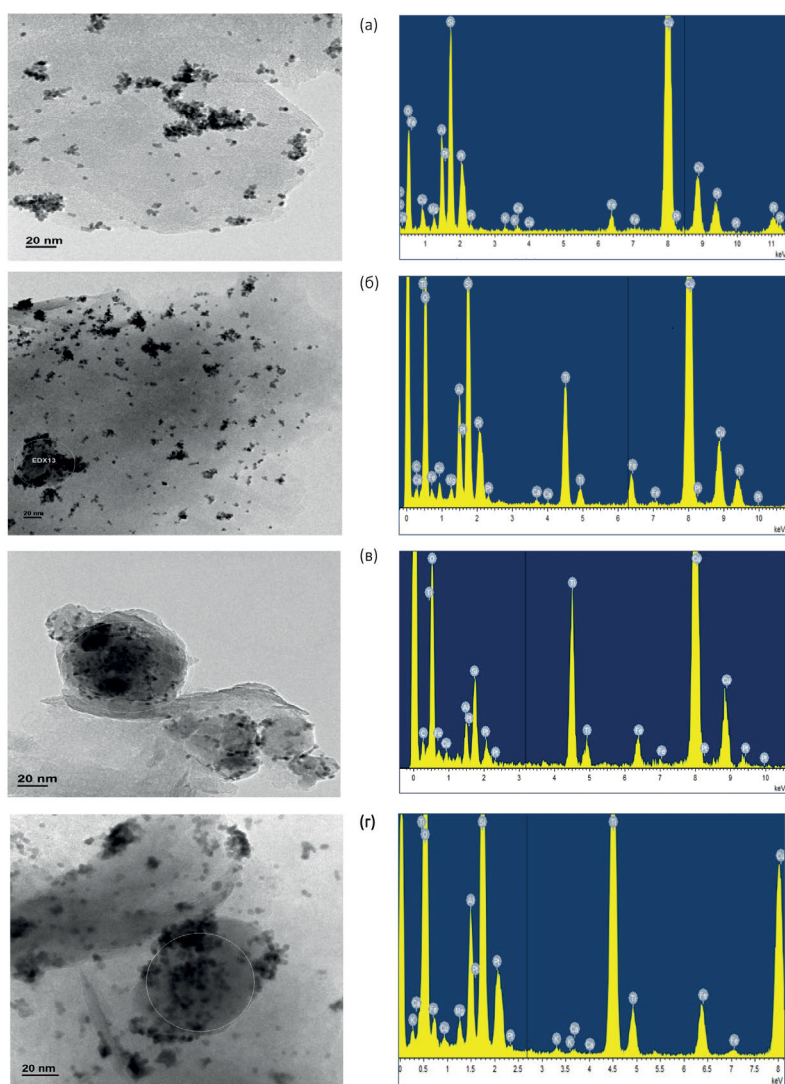
Платинаның өңделген диатомитке отырғызылған ТЭМ фотосуреттері және сәйкес энергодисперсионды спектроскопия (ЭДС) мәліметтері 4-суретте келтірілген. ТЭМ фотосуретінен платина бөлшектерінің дисперстік фазада сфералық формаға жақын екені айқын көрініп тұр. Сонымен қатар, ТЭМ фотографиясына сәйкес ЭДС спектрлері арқылы анықталған элементтік анализ нәтижелерінен, диатомиттің құрамына кіретін әр оксидтердің ішінен Al₂O₃ (4а), SiO₂ (4б) және TiO₂ (4в және 4г) беттерінде, платина нанобөлшектерінің жақсы таралып орналасқаны анықталды. Платина бөлшектерінің тасымалдағыш бетінде размерлері бойынша таралуын, бірнеше ТЭМ фотографиясына статистикалық есептеу жүргізгенде, бөлшектердің размері 2-10 нм аралығында екені, бірақ 3-6 нм аралығындағы бөлшектердің үлесі басым болып келетіні анықталды.



2-сурет – Өңделген диатомит (а) және 1,0% Pt/Д катализаторының (б) СЭМ фотосуреті



3-сурет – (а) Азоттың адсорбция-десорбция изотермасы және (б) кеуектер размерлері бойынша таралымының дифференциалдық қисығы



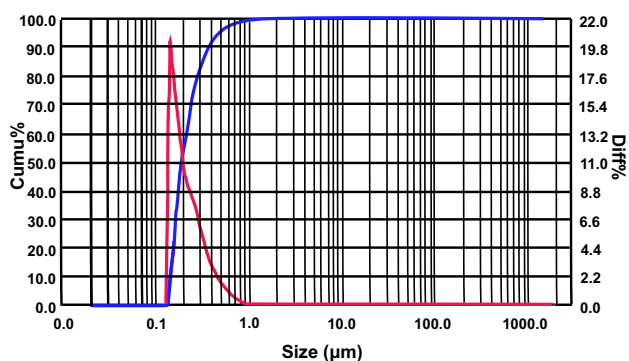
4-сурет – 1,0% Pt/D катализаторының ТЭМ фотосуреттері және ЭДС спектрлері

Катализаторларды гидрлеу процесі жүріп болғаннан кейін, майдан көп жағдайда пластинкалы фильтрлерде сүзу арқылы бөліп алынады. Бұл кезде фильтрлеу тұнба қабаты арқылы өтеді, сұйықтықтың тұнба қабаты арқылы сүзілуі, қолданылған тасымалдағыштың (адсорбенттің) фильтрлегіш қасиетін береді, ол негізінен тасымалдағыштың кіші бөлшектерінің дисперстілігі, формасы және кеуектілігімен анықталады. 1,0% Pt/D катализаторының гранулометрлік құрамы лазерлік дифракция әдісімен анықталған зерттеу нәтижесі 5-суретте келтірілді.

5-Суреттен 1,0% Pt/D катализаторының өлшемі: 0,10-1,40 мкм аралығындағы бөлшектері түзілетіні және бөлшектердің негізгі бөлігінің радиустары 0,14-0,55 мкм аралығында болатыны анықталды. Яғни, көрсетілген анализ нәтижесінен катализатор үлгісінің ұсақ дисперсті фракциясының үлесі басым болуынан, катализаторды гидрленген май құрамынан фильтрлеп бөліп алу процесі кезінде, тұнба қабаты тығыз түрде қалыңдай түседі. Бұндай

жағдайда тасымалдағыштың ұсақ дисперсті фракциясының болуынан фильтрлеу жылдамдығы елеулі нашарлай түсуі мүмкін. Сол себепті диатомитті катализатор тасымалдағышы ретінде өндірісте қолдану үшін, фильтрлегіш қондырғыларды дамыту қажеттілігі туындайды.

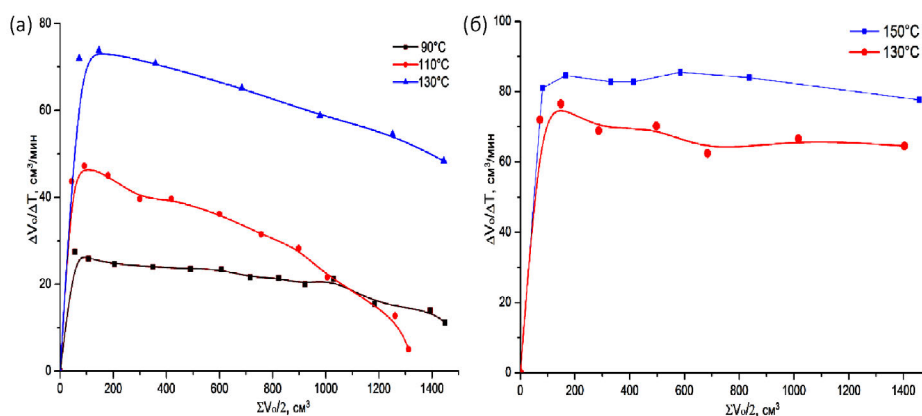
Сұйық фазалы каталитикалық гидрлеу – тағамдық майларды өңдегенде жүргізілетін ең маңызды және күрделі химиялық реакция. Табиғи өсімдік майларында, қанықпаған май қышқылдары цис изомер формасы түрінде болып келеді [23]. Гидрлеу процесі кезінде, цис қанықпаған май қышқылдары транс конфигурацияға ауысып, нәтижесінде транс майлар түзіледі. Гидрлеу өнімдері (саломастар) параллель жүретін бірнеше реакциялардың (қос байланыстардың қанығуы, цис-транс изомерлену, қос байланыстардың жылжуы) нәтижесінен түзілетін өте күрделі қоспа. Осы жұмыста гидрлеуге ағартылған және иіссіздендірілген күнбағыс майы қолданылды. Алынған майдың жалпы сипаттамасы 1-кестеде көрсетілген.



5-сурет – 1,0% Pt/Д катализаторының өлшемдері бойынша таралуының дифференциалдық (1) және интегралдық қисықтары (2), $t=25^{\circ}\text{C}$

1-Кесте – Күнбағыс майының құрамы және оның физика-химиялық қасиеті

Параметрлер	Мәндері
Пероксид саны (мг-экв / кг)	0,935
Қышқыл саны (мг КОН/г)	0,23
Сабындану саны (мг КОН/г)	190,89
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650
Йод саны, г I ₂ /100г	133,68
Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	
S14:0 миристин қышқылы	0,11
S16:0 пальмитин қышқылы	6,90
S18:0 стеарин қышқылы	4,0
S18:1 олеин қышқылының цис-изомері	21,16
S18:1 олеин қышқылының транс-изомері	0,21
S18:2 линоль қышқылының цис-изомері	65,71
S18:2 линоль қышқылының транс-изомері	0,83
S20:0 арахин қышқылы	0,24
S22:0 беган қышқылы	0,58



6-сурет – 1,0 % Pt/Д (а) және Ni катализаторымен (б) әр температурадағы күнбағыс майын гидрлеу процесінің кинетикалық қисығы

Синтезделініп алынған 1,0% Pt/Д катализаторының активтілігін, никель (Pricat-9910) катализаторымен салыстыра отырып, әртүрлі температурада, 0,5 МПа сутегі қысымында күнбағыс майын гидрлеу процесіне қолдану арқылы анықталды. Катализатормен майдың ара қатынасы 1:1000-ға тең, тұрақты араластыру жылдамдығы: 800 айн/мин. Күнбағыс майын әртүрлі температурадағы гидрлеудің кинетикалық қисықтары 6 а,б-суреттерде көрсетілді.

6а-суретте 0,5 МПа сутегі қысымында температураны арттырған сайын 1,0% Pt/Д катализаторның активтілігі есетіні көрсетілді. Реакциялық температураны арттыру, реакцияның жылдамдығын жоғарылатуға әкеліп соқтырады. Кинетикалық қисықтан, платина катализаторының, 90°C-та күнбағыс майын гидрлеуде реакция жылдамдығы бірқалыпты екенін көруге болады. 110°C және 130°C-та, 800 мл сутегі жұтылғаннан кейін, реакция жылдамдықтарының төмендеуі байқалады. Бұл температура артқанда, катализатор бетіндегі сутегі

концентрациясының төмендеуі салдарынан, диффузиялық тежелу болғанда орын алады [24]. Май өндірісіндегі қолданылып жүрген никель катализаторымен гидрлеу реакциясы 150-180°C аралығында жүзеге асатыны белгілі. 6б-суретте никель катализаторы тек 130°C-тан жоғары температурада ғана активтілік көрсетеді.

Алынған саломастың сапасын анықтауда май қышқылының триглицеридтерінің мөлшері және қатынасы, сондай-ақ, транс изомерлердің мөлшері маңызды роль атқарады. 2 және 3-кестелерде гидрленген күнбағыс майы үлгілеріндегі май қышқылдарының құрамы келтірілген.

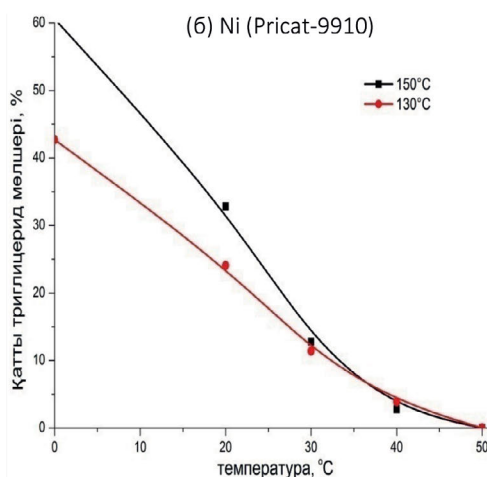
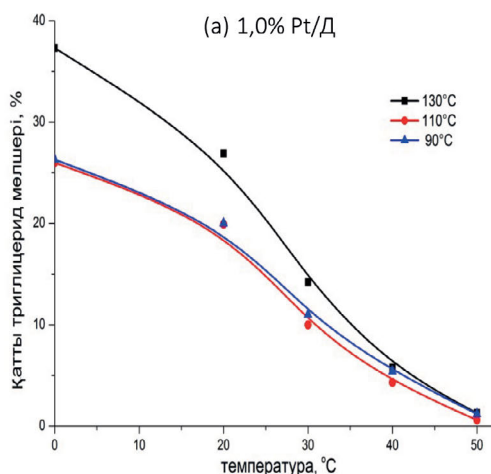
Хроматографиялық анализ нәтижелеріне негізделіп, платина катализаторынан (2-кесте) алынған өнімдегі транс изомерлердің мөлшерінің айтарлықтай төмен екенін көреміз. Реакциялық температураны жоғарылату маңызды кинетикалық эффектіге-реакцияның жылдамдығын арттыруға әкеліп соқтырады. Температура жоғарылаған сайын транс изомерлер мөлшері артады, сонымен бірге процесстің селективтілігі төмендейді [25].

2-Кесте – Күнбағыс майын 1,0% Pt/Д катализаторымен гидрленгеннен кейінгі май қышқылының құрамы

Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	Күнбағыс майы	90°C	110°C	130°C
C14:0	0,11	0,07	0,08	0,07
C16:0	6,90	6,81	6,80	6,87
C18:0	4,00	23,85	23,27	22,20
C18:1c	21,16	38,04	36,75	38,44
C18:1t	0,21	4,84	5,33	8,83
C18:2c	65,71	24,08	27,74	20,66
C18:2t	0,83	0,84	1,15	1,02
C20:0	0,24	0,32	0,29	0,32
C22:0	0,58	0,74	0,78	0,72
Странс изомер (%)	1,04	5,68	6,48	9,85
Йод саны, г I ₂ /100г	133,68	80,19	86,50	79,18
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650	1,4581	1,4590	1,4583
Балқу температурасы (°C)	-16,3	45,0	45,7	45,2

3-Кесте – Күнбағыс майын Ni катализаторымен гидрленгеннен кейінгі май қышқылының құрамы

Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	Күнбағыс майы	130°C	150°C
C14:0	0,11	0,08	0,05
C16:0	6,90	7,55	8,04
C18:0	4,00	15,81	16,53
C18:1c	21,16	41,54	43,85
C18:1t	0,21	14,94	21,05
C18:2c	65,71	15,83	8,80
C18:2t	0,83	2,53	2,07
C20:0	0,24	0,31	0,31
C22:0	0,58	0,78	0,73
Странс изомер (%)	1,04	17,47	23,12
Йод саны, г I ₂ /100г	133,68	80,90	72,3
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650	1,4575	1,45
Балқу температурасы (°C)	-16,3	47,0	48,5



7-сурет – Гидрленген өнімнің құрамындағы қатты триглицеридтер мөлшерінің температураға тәуелділік диаграммасы

Платина катализаторын қолдану гидрлеу процесін төмен температурада (90°C) жүргізуге мүмкіндік беруімен қатар, май қышқылдарының цис-изомериясына қарай неғұрлым жоғары селективті болып келеді және алынған өнімдегі май қышқылдарының термиялық ыдырауын төмендетеді. Температураны 130-дан 90°C-қа төмендеткен сайын транс изомерлердің мөлшері 9,85%-дан 5,68%-ға дейін төмендейтіні анықталды. Ал никель катализаторымен (3-кесте) алынған өнімнің құрамында транс изомерлердің жалпы мөлшері 17,5%-дан 23,1%-ға дейін артады, бұл алынған мәндер көптеген зерттеу топтарының нәтижелерімен сәйкес келеді [26, 27]. Қазіргі уақытта май өндірісіндегі қолданылып жүрген катализатордың (Pricat маркалы) құрамындағы никель

22%-ды құрайды. Авторлардың зерттеу жұмыстарында [28], никель катализаторы жоғары температурада ғана майды гидрлейтіндіктен, никель майдың компоненттерімен әрекеттесіп тұз түзіліп, өнімінің улылығына алып келетіні дәлелденді. 2 және 3-кестеден анықталған май қышқылының құрамын салыстыра отырып, никель катализаторына қарағанда, платина катализаторымен гидрлеу, алынған өнімдегі транс изомерлер мөлшерін 2-3 есе төмендетуге мүмкіндік береді және салмастағы транс изомер мөлшері, Кедендік одақтың май өнімдері Технологиялық регламентінің (ТР КО 024/2011) талабына сай келеді.

Әртүрлі температурадағы қатты май фазасының мөлшері (қатты триглицерид) эмульсиялық өнімдер

өндірісіндегі майлардың маңызды көрсеткіші және өнімнің физикалық, иілгіштік және тағы басқа реологиялық қасиетін сипаттайды [29]. 7-суретте ЯМР анализаторында анықталған, платина және никель катализаторымен гидрленген өнімдегі қатты триглицеридтердің массалық үлесі көрсетілген.

Келтірілген мәндерден 0-ден 20°C диапазонында Ni – катализаторымен алынған саломастың (8б-сурет) басым бөлігі балқуы жоғары фракциялардан тұратынын көруге болады. Йодтық саны 79,2-ге тең, 130°C-та платина катализаторымен (8а-сурет) гидрленген саломастың құрамында, 20°C температурада қатты фракция мөлшері 26,9% болса, ал йодтық сандары 86,5 (110°C) және 80,2 (110°C)-тағы алынған саломастарда 20,0%-ты құрайды. Сондықтан, платина катализаторымен алынған саломастар «ГОСТ Р 52179-2003 маргариндер, аспаздық майлар және кондитерлік өндірісі» стандартына сәйкес келеді.

4. Қорытынды

Зерттеу жұмыстары нәтижесінде бөлшектердің размері 2-10 нм аралығындағы, жоғары селективті диатомитке отырғызылған төмен пайызды (1,0%) платина катализаторы

синтезделініп алынды. Платина катализаторының күнбағыс майын гидрлеуде никель катализаторымен салыстырғанда, активтілігі мен селективтілігі жоғары болып келеді. Сондай-ақ гидрленіп алынған өнімдегі май қышқылдарының құрамы және транс изомерлердің мөлшеріне процесс температурасының әсері зерттелді. Платина катализаторы никель катализаторына қарағанда, күнбағыс майын гидрлеу процесін төменірек температурада жүргізуге, транс изомерлер мөлшерін күрт төмендетуге және майлардың термиялық ыдырауының алдын алуға мүмкіндік береді.

Алғыстар

Авторлар 4229ГФ/4 «Отандық минералды шикізаттан алынған әр түрлі тасымалдағыштарды пайдаланып өсімдік майларын гидрлеу процесінде транс-изомерлердің түзілуін азайтатын, төмен пайызды бифункционалды палладий катализаторларын әзірлеу» жобасы аясында финанстық көмек көрсеткені үшін ҚР білім және ғылым министрлігіне өз алғысын білдіреді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 O'Brien R.D. Fats and oils: formulating and processing for applications. – New York: CRC Press, 2008.
- 2 Albright L.F. Mechanism of hydrogenation of triglycerides // Journal of the American Oil Chemists Society. – 1963. – Vol. 40. – P. 16-29.
- 3 Нибоер Э. Токсичность соединений никеля / Нибоер Эверт, Россетто Франко Е., Менон К.Р. // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – М.: Мир, 1993. – С. 270-303
- 4 Dariush M., Martijn B.K., Alberto A., Meir J.S., Walter C.W. Trans fatty acids and cardiovascular disease // New England Journal of Medicine. – 2006. – Vol. 354. – P. 1601-1613.
- 5 Bendtsen N.T., Christensen R., Barteles E.M., Astrup A. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies // European Journal of Clinical Nutrition. – 2011. – Vol. 65. – P. 773-783.
- 6 Mensink R.P., Zock P.L., Kester A.D., Katan M.B. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials // American Journal of Clinical Nutrition. – 2003. – Vol. 77. – P. 1146-1155.
- 7 Lin J., Zhang S.M., Cook N.R. Dietary fat and fatty acids and risk of colorectal cancer in women // American Journal of Epidemiology. – 2004. – Vol. 160. – P. 1011-1022.
- 8 U.S. food and drug administration. FDA cuts trans fat in processed foods 2015. (Accessed June 16, 2015, at (<http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm372915.htm>))
- 9 Brownell K.D., Pomeroy J.L. The trans-fat ban-food regulation and long-term health // New England Journal of Medicine. – 2014. – Vol. 370. – P. 1773-1775.
- 10 Nasima C., Safia H., Khaled B. Conjugated linoleic acid formation via heterogeneous hydrogenation/isomerization of safflower oil over mesostructured catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 387. – P. 75-86.
- 11 Hajime I., Daigo I., Satoshi M., Atsushi Y., Akira I. Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 62. – P. 1-5.
- 12 McArdle S., Girish S., Leahy J. J., Curtin T. Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Vol. 351. – P. 179-187.
- 13 List G.R., Warner K., Pintauro P., Gil M. Low-trans shortening and spread fats produced by electrochemical hydrogenation // Journal of the American oil chemists Society. – 2007. – Vol. 84. – P. 497-501.
- 14 Santana A., Larrayoz M.A., Ramirez E., Nistal J., Recasens F. Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: kinetics and selectivities // Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 41. – P. 391-403.

- 15 Toshtay K., Auyezov A.B., Bizhanov Zh.A., Yerallyeva A.T., Toktasinov S.K., Kudaibergen B., Nurakyshev A. Effect of catalyst preparation on the selective hydrogenation of vegetable oil over low Percentage Pd/diatomite catalysts // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2015. – Vol. 17. – P. 33-39.
- 16 Құдайберген Б., Әуезов Ә.Б., Тоштай Қ., Ералиева А.Т., Бижанов Ж.Ә., Тоқтасынов С.К. Активтелген диатомитпен рапс майын тазарту // ҚР ҰҒА-ның хабарлары, химия және химия технология сериясы. – 2015. – № 1. – Б. 39-46.
- 17 ГОСТ Р 52677-2006. Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот. – Введ. 27.02.2007 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2006.
- 18 ГОСТ Р ИСО 3961-2010. Жиры и масла животные и растительные. Определение йодного числа. – Введ. 30.11.2010. – М.: Стандинформ, 2012.
- 19 ГОСТ Р 51445-99. Жиры и масла животные. Метод определения показателя преломления. – Введ. 22.12.1999 до 01.07.2014. – М.: Стандинформ, 2008.
- 20 ГОСТ Р 52179-2003. Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля. – Введ. 29.12.2003 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2010.
- 21 ГОСТ Р 53158-2008. Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерно-магнитного резонанса. – Введ. 18.12.2008 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2009.
- 22 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Siemieniewska T., Rouquerol J. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity // Journal of Pure and Applied Chemistry. – 1985. –Vol. 57. – P. 603-619.
- 23 List G.R., King J.W. Hydrogenation of fats and oils: Theory and practice. Academic Press and AOCS Press. – 2011. – P. 420.
- 24 Coenen J.W.E. Catalytic hydrogenation of fatty oils // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1986. – Vol. 25. – P. 43-52.
- 25 Ray J. Behavior of hydrogenation catalysts. I. Hydrogenation of soybean oil with palladium // Journal of the American oil chemists Society. – 1985. – Vol. 62. – P. 1213-1217.
- 26 Emilio A.C., Beatriz C., Irene S., Unai I.V. Selective hydrogenation of sunflower oil over Ni catalysts // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 33. – P. 80-89.
- 27 Babae Z., Nikoopour H., Safaar H.A. Comparison of commercial nickel catalysts effects on hydrogenation of soybean oil // World Applied Sciences Journal. – 2007. – Vol. 2. – P. 621-626.
- 28 Savchenko V.I., Makaryan I.A. Palladium Catalyst for the Production of Pure Margarine // Platinum Metals Review. – 1999. –Vol. 43. – P. 74-82.
- 29 Rao R., Sankar K.U., Sambaiha K., Lokesh B.R. Differential scanning calorimetric studies on structured lipids from coconut oil triglycerides containing stearic acid // European Food Research and Technology. – 2001. – Vol. 212. – P. 334-343.

References

- 1 O'Brien RD (2008) Fats and oils: formulating and processing for applications, 3rd edition. CRC Press, New York, USA. P.766. ISBN 9781420061666
- 2 Albright LF (1963) J Am Oil Chem Soc 40:16-29. <https://doi.org/10.1007/BF02632593>
- 3 Niboer E, Rossetto FE, Menan KR (1993) Some issues of toxicity of metal ions [Nekotoryye voprosy toksichnosti ionov metallov] in Toxicity of nickel compounds, in concepts of metal ion toxicity [Toksichnost' soyedineniy nikelya], ed. by Niboer E. MIR, Moscow, Russia. P.270-303. (In Russian)
- 4 Dariush M, Martijn BK, Alberto A, Meir JS, Walter CWN (2006) Eng J Med 354:1601-1613. <https://doi.org/10.1056/NEJMra054035>
- 5 Bendsen NT, Christensen R, Barteles EM, Astrup, A (2011) Eur J Clin Nutr 65:773-783. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2011.34>
- 6 Mensink RP, Zock PL, Kester AD, Katan MB (2003) Am J Clin Nut 77:1146-1155.
- 7 Lin J, Zhang SM, Cook NR (2004) Am J Epidemiol 160:1011-1022. <http://doi.org/10.1093/aje/kwh319>
- 8 US Food and Drug Administration. FDA Cuts Trans Fat in Processed Foods 2015. (Accessed June 16, 2015, at <http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm372915.htm>)
- 9 Brownell KD, Pomeranz JL (2014) New Engl J Med 370:1773-1775. <https://doi.org/10.1056/NEJMp1314072>
- 10 Nasima C, Safia H, Khaled B (2010) Appl Catal A-Gen 387:75-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.006>
- 11 Hajime I, Daigo I, Satoshi M, Atsushi Y, Akira I (2015) Catal Commun 62:1-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.025>
- 12 McArdle S, Girish S, Leahy JJ, Curtin T (2011) J Mol Catal A-Chem 351:179-187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.004>
- 13 List GR, Warner K, Pintauro P, Gil M (2007) J Am Oil Chem Soc 84:497-501. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1063-3>
- 14 Santana A, Larrayoz MA, Ramirez E, Nistal J (2007) J Supercrit Fluid 41:391-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.009>
- 15 Toshtay K, Auyezov AB, Bizhanov ZhA, Yerallyeva AT, Toktasinov SK, Kudaibergen B, Nurakyshev A (2015) Eurasian Chem Tech J 17:33-39. <http://dx.doi.org/10.18321/ectj192>

- 16 Kudaibergen B, Auyezov AB, Toshtai K, Yeraliyeva AT, Bizhanov Zha, Toktasinov SK (2015) News of the NAS of RK. Series chemistry and technology [KR UĜA-nıñ xabarları, ximıya jäne ximıya texnologıya serıyası] 1:39-46. (In Kazakh). ISSN 22245286.
- 17 GOST R 52677-2006 (2006) Vegetable oils, animals fats and products of their processing. Methods for determination of the contend of trans fatty acid isomers. Accepted in 27.02.2007, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 18 GOST R ISO 3961-2010 (2010) Animal and vegetable fats and oils. Determination of iodine value. Accepted in 30.11.2010. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 19 GOST R 51445-99 (2008) Animal fats and oils. Method for determination of refractive index. Accepted in 22.12.1999, cancelled in 01.07.2014. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 20 GOST R 52179-2003 (2010) Margarines, cooking fats, fats for confectionery, baking and dairy industry. Sampling rules and methods of control. Accepted in 29.12.2003, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 21 GOST R 53158-2008 (2009) Animal and vegetable fats and oils and their derivates. Determination of solid fat content. Pulsed nuclear magnetic resonance method. Accepted in 18.12.2008, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 22 Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscow L, Pierotti RA, Siemieniowska T, Rouquerol J (1985) J Pure Appl Chem 57:603-619. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
- 23 List GR, King JW (2011) List G. R., King J. W. Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice. AOCS Press, Urbana, IL 61803-7190 USA. P.420. ISBN 9781893997936
- 24 Coenen J, W E (1986) Ind Eng Chem Fund 25:43-52. <https://doi.org/10.1021/i100021a006>
- 25 Ray J (1985) J Am Oil Chem Soc 62:1213-1217. <https://doi.org/10.1007/BF02541830>
- 26 Emilio AC, Beatriz C, Irene S, Unai IV (2016) Korean J Chem Eng 33:80-89. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0095-x>
- 27 Babae Z, Nikoopour H, Safafar H (2007) World Applied Sciences Journal 2:621-626.
- 28 Savchenko VI, Makaryan IA (1999) Platin Met Rev 43:74-82.
- 29 Rao R, Sankar KU, Sambaiah K, Lokesh BR (2001) Eur Food Res Technol 212:334-343. <https://doi.org/10.1007/s002170000254>