

Действительный член АН Казахской ССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и Л. С. МЕЛЕХИНА

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Вопрос о влиянии температуры на скорость гидрирования жиров представляет значительный интерес как для теории, так и для практики. Гидрогенизация жиров на скелетном никелевом катализаторе проводилась в области высоких температур (1, 2). Интересно было выяснить температурную зависимость гидрогенизации жиров в области низких температур. Работами последних лет установлено, что скелетный никелевый катализатор при гидрировании многих органических соединений проявляет наибольшую активность при температуре порядка 60—70°.

Для выяснения температурной зависимости скорости гидрирования жиров было проведено гидрирование масел различной степени насыщенности — хлопкового и льняного в растворителях неполярного и слабополярного типа: бензоле, толуоле, ксилоле и др. при температурах от 10 до 80°. Для сравнения были проведены опыты и по гидрированию масел без растворителя при температурах 50 и 80°. Гидрирование масел проводилось в каталитической утке по ранее описанной методике (3). Интенсивность встряхивания утки составляла 600—800 односторонних качаний в минуту и обеспечивала протекание реакции в кинетической области (4). В качестве запорной жидкости для водорода нами была использована довольно подвижная смесь из 1 части толуола и 2 частей масла. Масло перед гидрированием очищалось обычным методом щелочной рафинации. Гидрирование проводилось в присутствии никелевого катализатора, полученного выщелачиванием 33% Ni—Al-сплава раствором NaOH и промытого последовательно водой, спиртом и тем растворителем, в котором проводилось гидрирование. Перед гидрированием катализатор донасыщался водородом в течение 20 мин.

Было найдено, что скорость гидрирования масел в растворителях при температурах порядка 10—80° гораздо выше, чем скорость гидрирования масел без растворителей при тех же температурах.

Результаты опытов по гидрированию хлопкового масла в различных растворителях приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Влияние различных растворителей на скорость гидрирования хлопкового масла (масла 18,4 г, растворителя 35 мл; катализатор из 1 г сплава; температура 50°)

№ опыта	Растворитель	Начальн. скорость в мл/мин.	Продолжит. полу-гидрирования, в мин.	Продолжит. поглощ. 600 мл H <sub>2</sub> в мин.	Продолжит. опыта, в мин.	Общ. колич. поглощен. H <sub>2</sub> в мл	Т. пл. са-ломаса, в °
132	Без растворителя	6,5	—	94,0	183	850,2	37—38
116	Ксилол . . . . .	25,2	151,5	52,7	152	982,0	40,0
115	Бензол . . . . .	36,6	44,9	21,7	184	1334,5	54—55
113	Толуол . . . . .	44,5	35,6	16,8	170	1389,0	—

Из таблицы видно, что при температуре 50° скорость гидрирования хлопкового масла в ксилоле, бензоле и толуоле выше, чем без растворителя, соответственно, в 1,8, 4,3 и 5,6 раза.

Рис. 1 показывает ход поглощения водорода во времени при гидрировании хлопкового масла в различных растворителях.

Исследование температурной зависимости гидрирования масла в бензоле показало, что скорость гидрирования растет с повышением температуры до 30° и при дальнейшем нагревании масла начинает снижаться. Повышение температуры от 10 до 30° увеличивает скорость гидрирования почти в 5 раз. Повышение температуры до 40 и 50° ведет к снижению скорости. В отличие от этого скорость гидрирования масел в толуоле непрерывно растет до температуры 60—70°. Повышение температуры до 80° уже несколько снижает скорость гидрирования (рис. 2). Таким образом, наибольшее значение скорости гидрирования масел в бензоле приходится на 30—40°, в толуоле на 60—70°. Было выяснено, что максимум скорости гидрирования не зависит от характера масла и его степени ненасыщенности, а зависит от природы растворителя.

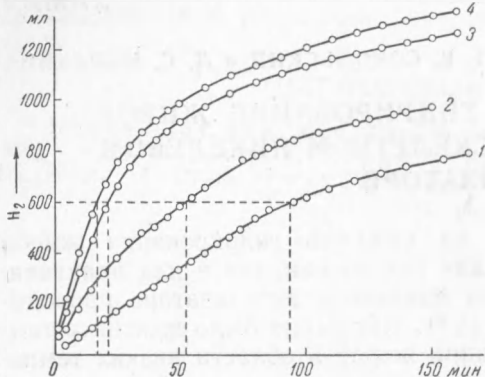


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного водорода от времени поглощения при гидрировании хлопкового масла при температуре 50° на катализаторе из 1 г сплава (0,3312 г Ni). 1—без растворителя, 2—в ксилоле, 3—в бензоле, 4—в толуоле

рирования не зависит от характера масла и его степени ненасыщенности, а зависит от природы растворителя.

Следовательно, изменение температурного коэффициента не подчиняется уравнению Аррениуса. Это, возможно, связано с недостатком водорода на поверхности скелетного никелевого катализатора. Очевидно, растворитель влияет на прочность связи водорода с катализатором и прежде всего на прочность связи водорода, адсорбированного на его поверхности. Как видно, одни растворители (например толуол) удерживают его прочнее, другие (например бензол) — слабее. При температурах выше 30° в бензоле и выше 70° в толуоле катализатор быстрее «утомляется», чем при более низких температурах, что, видимо, связано с его частичным депротонированием, т. е. извлечением из него растворенного водорода, входящего в структуру скелетного никеля (5, 6).

В дальнейшем исследовалось влияние на скорость гидрирования масел количества катализатора, концентрации масла, интенсивности перемешивания. Были найдены оптимальные условия приготовления катализатора, при которых он проявляет наибольшую активность при гидрировании масел в растворителях.

Исследования показали, что скорость реакции растет пропорционально количеству катализатора. На рис. 3 изображена зависимость скорости гидрирования масла в растворителе от количества катализатора при

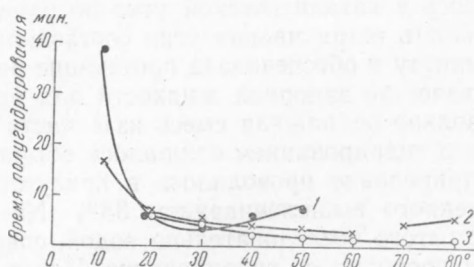


Рис. 2. Температурная зависимость скорости гидрирования льняного масла в бензоле (1) и в толуоле (2) на катализаторе из 2 г сплава и хлопкового масла в толуоле (3) на катализаторе из 1 г сплава. Льняного масла 1,86 г, хлопкового масла 1,84 г, растворителя 35 мл

различных температурах. Наибольшее возрастание скорости с ростом количества катализатора имеет место для температур, при которых скорость гидрирования масла достигает наибольшего значения. Пропорциональность скорости реакции количеству катализатора указывает на протекание реакции в кинетической области (7).

Было замечено, что с увеличением количества катализатора и с ростом температуры гидрирования при равном количестве поглощенного маслом водорода снижается температура плавления саломаса, а следовательно, изменяется направление процесса в сторону наибольшей селективности. Данное явление связывается нами с изменением степени участия в реакции различных форм химически неравновесного водорода, растворенного и поверхностно адсорбированного. Мы предполагаем, что с повышением температуры гидрирования и с увеличением количества катализатора степень участия в реакции растворенного водорода будет возрастать.

Для различных количеств катализатора в интервале температур 30—50° кажущаяся энергия активации остается величиной постоянной, равной приблизительно 9000 кал/моль.

При температурах, соответствующих наибольшему значению скорости гидрирования, масло быстрее насыщается, если его концентрация в растворителе равна 1:1 и 1:2. Изменение концентрации масла в сторону уменьшения или увеличения вышеуказанного отношения с растворителем влечет за собой снижение скорости.

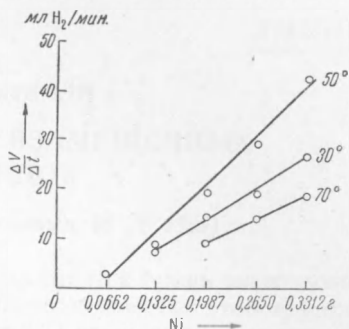


Рис. 3. Влияние количества катализатора на скорость гидрирования масла при различных температурах

Поступило  
2 II 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баг, Т. П. Егупов, Д. Ф. Волокитин, Маслобойно-жировое дело, 4, 16, (1933); 12, 32 (1934).
- <sup>2</sup> Н. В. Венгерова, Е. А. Гастева, Вопросы гидрогенизации жиров, 1937.
- <sup>3</sup> Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ДАН, 73, № 5, 949 (1950).
- <sup>4</sup> Д. В. Сокольский, Л. А. Бувалкина, ДАН, 73, № 3, 503 (1950).
- <sup>5</sup> Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН, 74, № 5 (1950); 76, № 4 (1951).
- <sup>6</sup> Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 659 (1951); 2, 145 (1951).
- <sup>7</sup> С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрогенизации жиров, 1948.