

# ХИМИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

# И МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128

## ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДЕГИДРОИЗОФИТОЛА НА СУСПЕНДИРОВАННЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

КУЛАЖАНОВ К.С., д.х.н., ОМАРКУЛОВ Т.О., д.х.н., КОЗЫБАЕВ А.К. к.х.н.  
АО «Алматинский технологический университет»

Обсуждены основные закономерности влияния природы носителя, растворителя и модифицирующих добавок на активность и селективность суспендированных и стационарных палладиевых катализаторов при гидрировании дегидроизофитола в изофитол, а также разработаны эффективные каталитические системы для изученной реакции, обеспечивающие 98-99%-ный выход целевого продукта.

**В** настоящее время витамины широко используются в пищевой промышленности [1,2]. Содержание витаминов в продуктах питания позволяет значительно повысить их физиологическую активность, энергетические, питательные, вкусовые и другие качества, активно влияющие на различные процессы жизнедеятельности человека.

Известно, что для увеличения выпуска продукции витаминной промышленности необходимо интенсифицировать процесс производства витаминов, т.е. увеличить съём продукции с единицы объёма аппарата за счёт модернизации технологии. Одним из решающих факторов интенсификации указанной отрасли производства является разработка и внедрение селективных, активных суспендированных и стационарных катализаторов для гидрогенизации [3,4]. Такие разработки дают возможность при минимальных дополнительных затратах резко увеличить производительность имеющего оборудования, снизить энергоёмкость и материалоемкость производства, улучшить экологию и повысить качество выпускаемой продукции.

Процессу гидрогенизации дегидроизофитола (3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-ол-3, ацетиленовый спирт  $C_{20}$ ) в изофитол (3,7,11,15-тетраметилгексадецен-1-ол-3) уделяется значительное внимание [3-5]. Это связано с тем, что изофитол является ценным полупродуктом

в промышленном синтезе витамина "Е" [1,3-5]. На Болоховском витаминном заводе данный процесс осуществляется с использованием автоклавного метода гидрирования в присутствии катализатора Линдлера (5-7% Pd/CaCO<sub>3</sub>, отравленный ацетатом свинца и хинолином). Выход изофитола не превышает 90-92%.

Целью настоящей работы является обобщение основных закономерностей селективного гидрирования дегидроизофитола в изофитол на суспендированных и стационарных палладиевых катализаторах и разработки эффективных каталитических систем для этого процесса. Данная работа начиналась под руководством и личным участием академика НАН РК, директора ИОКЭ НАН РК Д.В. Сокольского.

Из наших экспериментальных данных следует, что гидрирование образовавшейся двойной связи дегидроизофитола идет со значительно большей скоростью, чем тройной [4,5]. При гидрировании дегидроизофитола между удельной активностью катализатора (Pd - чернь) и давлением водорода (0,5-8,0 мПа) имеет место линейная зависимость и удельная активность катализатора возрастает от 2,0 до 11,5 ммоль/с.г Pd. Порядок реакции по водороду близок к первому ( $n=0,8$ ). С дальнейшим повышением давления водороду от 8,0 до 10,0 мПа порядок реакции по водороду уменьшается до нулевого и "предельное" давление достигается при 8,0 мПа. Аналогичные закономерности установлены при гидрировании дегидроизофитола в присутствии 0,8Pd/ZnO и Pd/CaCO<sub>3</sub>, т.е. порядок реакции и  $R_{H_2}$  мало зависят от природы носителя. Кажущаяся энергия активации реакции в зависимости от катализатора и давления водорода колеблется в пределах 18,0-31,2 КДж/моль (0,8Pd/ZnO, Pd/CaCO<sub>3</sub>) и 14,2-17,5 КДж/моль.

На основании установленных кинетических закономерностей и значений энергии активации можно утверждать, что гидрирование дегидроизофитола в присутствии 0,5% Pd/ CaCO<sub>3</sub>, ZnO, лимитируется, в основном, активацией водорода в случае Pd-черни – активацией неопределенного соединения (по классификации Д.В.Сокольского).

Согласно полученным данным (табл.1), по избирательности насыщения тройной связи дегидроизофитола в изофитол исследованные катализаторы располагаются в следующий ряд: Pd-черни < Pd/NaX < Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> < Pd/C < Pd/BaSO<sub>4</sub> < Pd/MgCO<sub>3</sub> < Pd/MgO < Pd/ZnO ≤ Pd/CaCO<sub>3</sub>.

**Таблица 1. Гидрирование дегидроизофитола на Pd/носитель - катализаторах (0,01г) в этаноле при 303 и 2,0 мПа.**

№	Катализатор	Состав катализатора, %			Селективность процесса, Собщ. (по выходу изофитола)
		C≡C	C=C	C – C	
1	Pd – чернь	33,0	31,0	36,0	46,3
2	0,5% Pd/C	32,0	34,0	34,0	50,0
3	0,75% Pd/ШАС	25,0	53,0	22,0	70,6
4	0,5% Pd/ШН-2	20,0	55,0	25,0	68,7
5	0,5% Pd/NaX	18,0	57,0	25,0	68,7
6	0,5% Pd/BaSO <sub>4</sub>	23,0	59,0	18,0	76,6
7	0,5% Pd/MgO	23,0	57,0	20,0	74,1
8	0,5% Pd/MgCO <sub>3</sub>	20,0	59,0	21,0	73,4
9	0,5% PdZnO	10,0	74,0	16,0	82,2
10	0,5% PdCaCO <sub>3</sub>	9,0	78,0	13,0	85,7

Из этих данных следует, что нанесенные палладиевые катализаторы обладают большей селективностью (на 15-20%), чем Pd-чернь. При этом установлено, что носители основного характера заметно повышают избирательность процесса (на 10-15%). По результатам этих исследований в качестве селективных катализаторов для гидрирования дегидроизофитола в изофитол были выбраны 0,5% Pd/ZnO и CaCO<sub>3</sub>, которые показали наибольшую избирательность в изученной реакции.

Реакция гидрирования дегидроизофитола в исследуемых растворителях (метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, изопропенол, гексанол, гексан, диоксан, вода, ДМФА) протекает с разной селективностью [4,5]. Если учесть, что взаимодействие молекул спирта с поверхностными атомами катализатора приводит к уменьшению количества слабоадсорбированного водорода, то становится понятным, почему в спиртах селективность выше (80-95%), чем в диоксане и гексане (66-72%). Поскольку диоксан привычен к ослаблению C≡C связи, что, в свою очередь, ослабляет связь Me≡C и тем самым приближает «деформированную» связь к двойной, для гидрирования, которой необходим водород с повышенной энергией связи, поэтому в диоксане селективность процесса наименьшая (66-67%).

Наиболее высокая селективность в ДМФА (89-95%), по-видимому, обусловлена его основными свойствами, которые приводят к укреплению энергии связи Me–H, что способствует повышению избирательности процесса. Следует отметить, что дальнейшие исследования проводились в присутствии этанола. Данный выбор был обоснован тем, что в промышленности процесс гидрирования дегидроизофитола ведут в присутствии указанного растворителя.

Из литературных данных известно, что для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов несложного строения (ДМЭК, бутиндиол) применяются, в основном палладиевые и медные катализаторы, модифицированные катионами Cd<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> Zn<sup>2+</sup> аммиаком и органическими основаниями (хинамин, амины, при этом всего винилкарбины составляют 98-99%). Поэтому нами было изучено влияние модифицирующих добавок на избирательность гидрирования дегидроизофитола в присутствии 0,5% Pd/ZnO и CaCO<sub>3</sub> - катализаторов в этаноле.

Из наших данных следует, что при добавлении ацетатов Cd Pb Zn активность 0,5% Pd/ZnO и CaCO<sub>3</sub>-катализатора значительно падает, а селективность процесса гидрирования в изофитол не превышает 88,4-92,8%.

**Таблица 2. Гидрирование дегидроизофитола ( $1,78 \cdot 10^{-2}$ г-мом) на модифицированном 0,5%  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  и  $\text{CaCO}_3$ -катализаторе (0,01г) при 2,0 МПа и 303К в этаноле (25см)**

№	Модифицирующая добавка	Оптимальное содержание модификатора к весу кг.,%	Состав катализатора, %			Селективность процесса, %
			$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$	
1	Ацетат Zn	1,0	7,7	85,8	6,9	91,4
2	Ацетат Cd	0,25	4,8	84,2	11,0	84,4
3	Ацетат Pb	1,0	6,3	87,0	6,7	92,8
4	$\text{LiI}$	30,0	-	98,8	1,2	98,8
5	KI	20,0	-	98,5	1,5	98,5
6	NaI	10,0	-	96,7	3,3	96,7
7	$\text{MgI}_2$	8,0	-	94,0	6,0	94,0
8	$\text{ZnI}_2$	1,0	-	91,6	8,4	91,6
9	$\text{CdI}_2$	0,4	-	90,7	9,3	91,0
10	$\text{I}_2$	3,0	-	93,4	6,6	93,4

Это, по-видимому, связано с тем, что сложная молекула изофитола хуже вытесняется катионами цинка, кадмия и свинца, чем ДМВК (винилкарбинолы несложного строения). При этом нами показано, что увеличение выхода изофитола до 98-99% достигается за счет модифицирования 0,5%  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  и  $\text{CaCO}_3$  иодидами щелочных металлов. По избирательности насыщения тройной связи дегидроизофитола исследованные добавки располагаются в ряд:  $\text{LiI} > \text{KI} > \text{NaI} > \text{MgI}_2 > \text{I}_2 > \text{Ацетат Pb} > \text{ZnI}_2 \geq \text{Ацетат Zn} \geq \text{CdI}_2 \geq \text{CdI}_2$ . Такие закономерности установлены при гидрировании дегидроизофитола 0,5%  $\text{Pd}/\text{ZnO}$ . Из установленных закономерностей следует, что анионы йода показывают наилучшую селективность (98-99%) только в том случае, когда связанные с ним катионы специфически не адсорбируются. Это обусловлено тем, что при специфической адсорбции катионов, вероятно, появляются новые активные центры с другими (энергетическими и адсорбционными) характеристиками, что может заметно снизить избирательность процесса. Также отметим, что при модифицировании стационарного 0,5%  $\text{Pd}/\text{ZnO}$  катализатора йодистым калием в оптимальных условиях ведения процесса выход изофитола составляет 96-98%.

Согласно взглядам Р.Пирсона, прочные адсорбционные координационные соединения образуются в том случае, если реагенты характеризуются одинаковой склонностью к  $\pi$ -взаимодействию. Учитывая это и основываясь на других данных, Д.В Сокольский сформировал правило модифицирования, согласно которому эффект модифицирования определяется степенью подобия  $\pi$ -свойств адсорбата и адсорбента [3]. При этом было выделено три условные группы модифицирующих соединений. Исследованные нами катионы и анионы

йода относятся к первой группе модифицирующих соединений, т.е. к сильно модифицирующим веществам. Отметим, что внутри этой группы модифицирующая способность соединений должна нарастать с увеличением их способности к  $\pi$ -взаимодействию, которая симбатна поляризации этих веществ.

Принимая во внимание правило модифицирования и учитывая высокую  $\pi$ -способность палладия, мы ожидали наилучшего эффекта модифицирования при гидрировании дегидроизофитола от анионов йода (7,23-поляризуемость), тем от катионов  $\text{Ed}$  (0,05),  $\text{Zn}$  (0,28),  $\text{Pb}$  (3,19), что было подтверждено полученными экспериментальными данными.

Из изложенного и данных физико-химических исследований [4. 5] следует, что ослабление донорных свойств палладия и перераспределение протонных центров носителя в пользу апротонных способствуют избирательному насыщению тройной связи в молекуле дегидроизофитола. Следовательно, введение аниона йода в катализатор уменьшает кислотные центры носителя. Это свидетельствует о том, что подавление кислотных центров носителя является одним из необходимых условий для подбора и приготовления селективных катализаторов в реакции гидрирования дегидроизофитола в изофитол.

Таким образом на основании изложенного можно закончить, что модифицирование нанесенных палладиевых катализаторов анионами йода ведет к повышению селективности процесса как за счет изменения донорных свойств палладия, так и за счет дезактивации наиболее активных центров катализатора.

Р.С. статья посвящается к столетию рождения нашего учителя Героя Социалистического труда, академика НАН РК Д.В. Соколского и к этой дате в АТУ учреждена его стипендия отличникам учебы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шнайман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищепромиздат, 1973. -438с.
2. Сокольский Д.В. Гидрирование в раст-ворах. Алма-Ата: Наука, 1979. -364с.
3. Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сейтжанов А.Ф., Джемилев У.М. Влияние строения ацетиленовых спиртов на селективность их гидрирования в присутствии палладиевых катализаторов. //Вестник КазНПУ им.Абая МОН РК, Алматы, 2007, №1(II). -С.12-16.
4. Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш. Селективное гидрирование полупродуктов синтеза витамина «Е» в протоке //Вестник КазНУ им.Аль-Фараби МОН РК, Алматы, 2005, №3 (39), -С.115-120.

#### ТҰЖЫРЫМ

Қажетті өнімнің 98-99% шығымын беретін зерттелген реакция үшін тиімді катализатор жасаған және дегидроизофитолді изофитолға сутектендірудегі суспенделген және стационарлық палладий катализаторының белсенділігімен талғамдығына тасымалдаушы, еріткіш және модификаторлар табиғатының тигізетін әсерінің негізгі заңдылықтары талданған.

#### RESUME

Discussed the main regularities of the effect nature of the carrier, solvent and modifying agents on the activity and selectivity of the suspended and fixed palladium catalysts in the hydrogenation dehydroisophytol in isophytol, and develop an effective catalytic system for studying the reaction provides 98-99% yield of target product.

УДК 664. 035

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МАСЛЯНОГО ЭКСТРАКТА АМАРАНТА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

УАЖАНОВА Р.У. к.т.н.

АО «Алматинский технологический университет»

**В данной статье показано, что разработанная технология позволяет получить масляный экстракт амаранта, устойчивый к окислению и имеющий высокую физиологическую ценность, что позволяет рекомендовать его в качестве продукта для функционального питания. А также обоснованы особенности жирнокислотного состава триглицеридов масла из семян амаранта и присутствие в нем большого количества антиоксидантов различной природы, которые обуславливают более высокую стойкость этого масла к окислительной порче по сравнению с подсолнечным.**

**О**сновным потребительским свойством пищевых продуктов является их сохраняемость.

Учитывая это, исследовали влияние разработанных технологических режимов на стойкость масел к окислению в процессе хранения.

Высокое содержание токоферолов в масле амаранта говорит о высокой стойкости его к окислению. Эти соединения, являясь природными антиоксидантами, сдерживают антиокислительную деструкцию липидов, препятствуя свободнорадикальному процессу окисления. Поскольку в масляном экстракте амаранта преобладающая часть токоферолов представлена  $\beta$ - и  $\gamma$ -токоферолами (70-80% от суммы) в отличие от традиционного подсолнечного, в котором их содержание не превышает 5 - 10% и основная доля приходится на  $\alpha$ -токоферолы, оно может широко использоваться не только в питании как полноценный продукт с Е - витаминной активностью, но и в виде добавок для повышения физиологической ценности и стабилизации других растительных масел и животных жиров при хранении, повышая их устойчивость к окислению, для производства витаминизированных парфюмерно-косметических фитоизделий, в медицине для профилактики и лечения ряда заболеваний (сердечно-сосудистые, кожные и др.).

Витамин Е в масляной форме представляет собой ( $R_1R_1R$ ) – альфа-токоферола ацетат, показывающий более высокую активность по сравнению с тем же количеством чистой синтетической масляной формы витамина Е. Содержание витамина Е в 1 г – 1360 МЕ. Витамин Е ацетат 950 NS - диспергированный в желатине порошок, специально разработан для фармацевтической промышленности и производства БАД, содержание витамина Е - около 950 МЕ в 1 г порошка. Исследователи различных стран пришли к выводу что с целью снижения риска заболеваний его суточная доза должна составлять не менее 100 мг в день.

В связи с разработанной технологией по получению масляного экстракта амаранта изучали витаминную активность.