

**ЕРІТКІШ ҚАТЫСЫНДА «ҚАРСЫ АҒЫС» ӘДІСІМЕН СТАЦИОНАРЛЫ  
КАТАЛИЗАТОРДА ӨСІМДІК МАЙЛАРЫН ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДА  
ГИДРЛЕУ**

**Қажетті реактивтер:**

Майларды гидрлеу реакциясы үшін:

1. Күнбағыс майы
2. Изопропил спирті
3. Ni-Ti-Al балқымаларының стационарлы катализаторлары

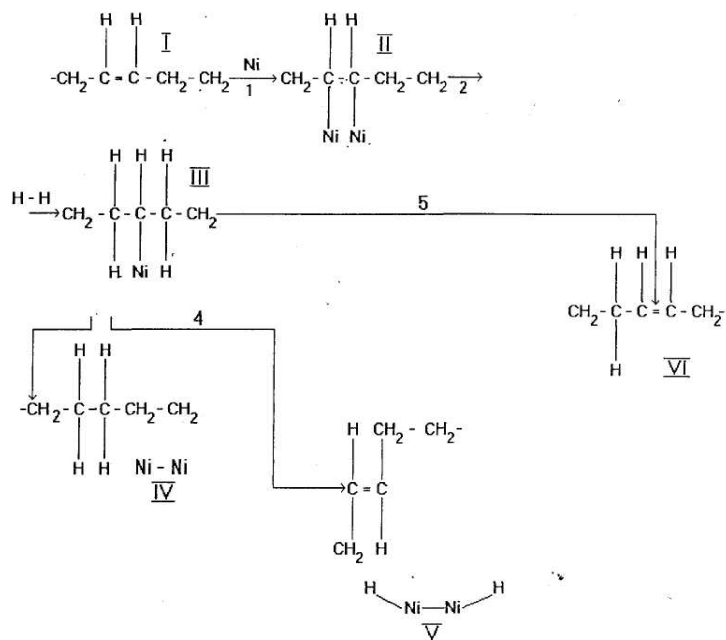
Анализ үшін:

1. Күнбағыс майы және саломас
2. Этил спирті
3. 0,1 н КОН, 0,5н КОН спиртті ертінділері
4. Фенолфталеин индикаторы
5. 0,1 н HCl
6. 0,2 н HCl
7. 0,1 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ертіндісі
8. 10%-ті KI ертіндісі
9. 1%-ті крахмал ертіндісі

**Теориялық бөлімі.** Өнеркәсіпте қанықпаған органикалық қосылыстарды каталитикалық гидрлеу, оның ішінде майларды гидрлеу кеңінен қолданылады.

Қанықпаған қосылыстарды гидрлеу бос молекулалық сутекпен, неболмаса құрамында сутек көп болатын заттармен жүзеге асырады. Қанықпаған қосылыстарды - байланысқан сутекпен гидрлеу процесі өте маңызды. Бұл процестің негізі - дегидрлеу және гидрлеу реакцияларын қосарлана жүргізуде жатыр. Қосарланып бірге жүретін реакциялар энергетикалық және өзара бірімен бірі байланысты болғандықтан, процесті төмен температурада жүргізуге болады.

Гидрленген майларды алуда негізгі шикізаттар: құрамында бір, екі, үш қос байланыстары бар және негізінен 18 көміртек атомдарынан тұратын қанықпаған қышқылдары бар олеин -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; линоль -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{CH}=\text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; линолен -  $\text{CH}_3\text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}$  мақта, соя, күнбағыс сияқты өсімдік майлары болып табылады. Майлардың гидрогенизация процесінде бір уақытта осы аталған қышқылдар қанығады, яғни қышқыл неғұрлым қанықпаса, соғұрлым процесс күрделі жүреді. Қазіргі уақытта майлардың гидрогенизация процесінің күрделі механизмін А.А.Баландиннің каталитикалық гидрогенизация теориясына сүйеніп түсіндіруге болады. Бұл теорияға сәйкес майлардың қос байланысының гидрогенизациясы келесі жолмен жүзеге асырылады:



Бастапқы затпен сутек (1-ші позиция) катализатордың активті орталықтарына адсорбцияланады (дублет), яғни адсорбция екі типті дублетте жүзеге асады, олар тек қана металл атомдары арасындағы арақашықтықпен ерекшеленеді (2-ші позиция). Реагенттің катализатордың активті орталықтармен әрекеттесуі Н-Н, С=С байланыстардың әлсіреуіне әкеледі де, олардың әрекеттесуіне мүмкіндік болады. Бұл әрекеттесу жартылай гидрленген түрдің (3-ші позиция) түзілуі арқылы өтеді, яғни бұл кезде қос байланыстағы бір көміртек атомы қанығады да, екінші көміртек атомы катализатормен байланыс түзеді. Осыдан әрі жартылай гидрленген түр екінші сутек атомын қосып алып қаныққан байланысқа айналады (4-ші позиция). Бірақта жартылай гидрленген түр – тұрақсыз қосылыс, сондықтан кейбір жағдайда сутекті бөліп ыдырау және қанықпаған байланыс түзу жылдамдығы гидрлеу жылдамдығынан артық болуы мүмкін. Жартылай гидрленген түр ыдырағанда тек қана бастапқы зат емес, сонымен бірге қозғалмалы қос байланысты (позициялық изомеризация) және әртүрлі геометриялық изомеризациялы (цис-транс-изомерлер) өнімдер түзіледі. Бұл жартылай гидрленген түрдегі гидрленетін көміртекті байланыстың ұзындығының бір байланыстың өлшеміне дейін (1,34-тен 1,54 Å) артуымен түсіндіріледі. Сондай-ақ майлардың құймалы катализаторларда гидрогенизациясы

изомеризацияның үш түрімен жүреді: май - қышқылды радикалдардың геометриялық изомеризациясы, радикалдарда қос байланыстың миграциясы және глицеридті изомеризация (перезтерификация). Майлардың перезтерификациясы – бұл глицеридті молекуламен май - қышқылды радикалдардың арасындағы алмасудың жүруі. Табиғи ортада бұл процесс баяу жүреді. Ағаш рет Видьде бөлме температурасында үшстеаринмен үшпальмитинді араластырғанда, біраз уақыттан кейін қоспада аралас үшглицеридті, яғни пальмито-стеариннің пайда болғанын байқаған. Осыдан үшглицерид молекулалары арасында май – қышқылды радикалдардың алмасуының үздіксіз процесі жүреді, яғни үшглицеридтің перезтерификациясы.

Май – қышқылды радикалдардың қайта таралуының практикалық маңызы зор, өйткені бұл процестің көмегімен өсімдік және жануар текті жеке майлардан немесе олардың қоспасынан құрамында қанықпаған май қышқылдарының транс-изомері жоқ, физиологиялық активтілігі жоғары созылмалы қасиеті бар тамақ өнеркәсібіне қажетті майлар алуға болады. Осындай жолмен алынған майлар (саломас деп те атайды) – маргарин, комбимайлар, салаттық, кепетін майлар өндірісінде бағалы өнім болып табылады. Перезтерификацияның бірнеше түрлері бар:

1. Бір молекула ішінде май-қышқылды радикалдардың ауысуы (молекулаішілік перезтерификация):

2. Әртүрлі глицеридтер молекулалары арасындағы радикалдардың алмасуы (молекулааралық перезтерификация):

Кесте – 1 Май қышқылдарының құрамы

Май атаулары	Қышқылдардың глицеридтері, %				Қату °С	Иод саны
	стеарин	пальмитин	олеин	линоль		
Мақта	2,0	21,0	30-35	40-45	+3	101-121
Соя	4,4	-2,4-6,8	32-35	51-57	-18	114-138
Күнбағыс	9,0	-	39,0	47,2	-	127-136
Зығыр	-	8-10	15-20	15-30	-22	170-185
Мал	24-29	27-29	43-44	2-5	+34	38-47
Қой	25-30	26-27	36-43	3-4	+44	31-46
Шошқа	15	25	50	10	+32	44-46
Сыыр	1-6	12-17	27-24	1-3	+29	28-47

Май өңдеу өнеркәсібінде молекулааралық перезтерификация ерекше орын алады, өйткені бұл процесс нәтижесінде майдың физикалық және химиялық қасиеті шұғыл өзгереді. Гидрлеу кезінде қанықпаған байланысқа сутектің қосылуы ғана жүрмейді, сонымен бірге транс-изомерлердің, қос байланыстың миграциясының түзілуіне әкелетін геометриялық изомеризация жүреді. Қос байланыстың миграциясы негізінен бастапқы жағдайынан бір метиленді топтың солға немесе оңға ығысуымен өтеді.

Диенді қышқылдар үшін қос байланыстардың миграциясы жақындасуға жүріп, нәтижесінде қосарланған жүйелер түзеді. Катализатор неғұрлым жақсы гидрлесе, соғұрлым қос байланыстың миграциясы жоғары дәрежеде жүреді. Майлардың гидрогенизациясы кезінде изоқышқылдардың түзілуі - майдың биологиялық құндылығына және құрылымымен қасиетінің қалыптасуына ерекше әсер етеді. Гидрленген өнімнің қаттылығы – изо-олеин қышқылының мөлшеріне және олардың глицерид фракцияларының арасында таралу сипатына байланысты. Линольды қышқылдың радикалын гидрлегенде қышқылдың транс-изомері, оның ішінде транс-олеиннің түзілуінің сызба-нұсқасын Б.Н.Тютюнников және И.В.Богдан ұсынған. Катализатордың активті орталығына линольды қышқылдың радикалы хемосорбцияланғанда, оның қос байланысының поляризациясы және активтелінуі жүріп, нәтижесінде бұл байланыстағы бір көміртек атомы қанығады (яғни жартылай гидрлену фазасы өтеді):

Одан әрі қос байланыстың екінші көміртек атомы қанығып, нәтижесінде цис-олеин қышқылы түзіледі:

Осыдан цис-олеин қышқылының радикалы қос байланыстың орынының өзгеруінсіз гидрленеді. А.А.Баландин бойынша жартылай гидрлеу өнімінің ыдырау жылдамдығы оның қанығу жылдамдығынан жоғары болады. Бұл ыдырау сол және оң жақтағы зарядталған көміртек атомынан протонды үзу арқылы жүреді. Жартылай гидрлеу өнімін тұрақтандырғанда протонның үзілуі есебінен құрылымды қышқыл түзілуі керек:

Линольды қышқылдың радикалын гидрлегенде аралық өнім – конъюгирленген диендердің түзілуі арқылы түсіндіруге болады. Мұнда қос байланыс транс-конфигурациялы түрде болуы мүмкін. Бұл кезде алдымен цис-қос байланыстар қанығып олеин қышқылының транс-изомерлерін түзеді, мұнда қос байланыс 9-10 немесе 12-13 ерекшеленетін жағдайда болады:

Бұл сызба-нұсқа линольды қышқылдың радикалдары қанығу барысында жылдам транс-олеин қышқылдары түзілетінін түсіндіреді, сонымен бірге молекуласында цис-және транс-конфигурация бар линольды қышқылдың конъюгирленген изомерлері аралық өнімдер ретінде алынады. Транс-изомерлердің мөлшері процестің температурасы, катализатордың активтілігі артқанда өседі.

**Майларды гидрлеу механизміне және кинетикасына әртүрлі факторлардың әсері.** Майларды гидрлеу процесіне жаңа катализаторларды жасаумен бірге әртүрлі факторлардың әсері кеңінен зерттелген. Мұндай факторларға температура, еріткіш табиғаты, сутек қысымы, катализатор құрамымен мөлшері, бастапқы затпен еріткіш арақатынасы, шикізатты жіберу жылдамдығы жатады. Ең алғаш рет майларды еріткіш қатысында гидрлеуді С.А.Фокин жүзеге асырған. Еріткіш қолдану процесті ерекше жылдамдатады, мұның себебі катализатор бетіне әрекеттесуші заттардың және реакция өнімінің және катализатор бетінен еркін диффузиясымен түсіндіріледі. Сонымен бірге еріткіш процестің активтендіру энергиясын төмендетеді. Мәселен еріткіш қатысынсыз палладий және платина-палладий қарасында активтендіру энергиясы – 12-20 ккал/моль болса, еріткіш қатысында – 5 – 8 ккал/моль құрайды. Яғни еріткіш қатысында реакция қанықпаған қосылыстың активациясымен

Гидрленетін заттың және реакция өнімінің ерітіндімен катализатор бетінің арасында таралу коэффициентімен;

1. Сутекпен қанықпаған қосылыстың активтену және олардың катализатор бетінен бөліну жылдамдықтарының арақатынасымен;

2. Катализатор бетімен әрекеттесуші компоненттердің байланыс энергиясымен;

3. Сұйықта сутектің ерігіштігімен және оның беттік керілумен сұйықтың тұтқырлығына тәуелді газ-сұйық бөліну шекарасындағы диффузия жылдамдығымен;

4. Ерітіндіде иондардың немесе полярлі заттардың болуымен, олар өз кезегінде реакцияның жылдамдығын және талғамдылығын өзгертеді;

5. Еріткіштің адсорбциялану қабілетін арттырады.

Өсімдік майларын спирттер қатысында сутекпен қосарланып гидрлеу ерекше маңызды, өйткені еріткіш біркөзетте сутек доноры функциясын да атқарады. Осыдан майларды сутек доноры – еріткіш қатысында гидрлеу процестің температурасын төмендетуге және процесс барысында майдың физиологиялық бағалы компоненттерін сақтауға мүмкіндік береді.

Процестегі катализатордың ролі – адсорбция, сутек, қанықпаған қосылыстың активациясын және олардың одан әрі әрекеттесуін, қосылуын, содан кейін катализатор бетінен десорбциясын қамтамасыз етеді.

Этиленді қосылыстардың активтелген адсорбциясы үшін тордағы атомдар арасындағы оптимальды арақашықтық  $2,6 - 2,8 \text{ \AA}$  тең. Ал сутектің активтелген адсорбциясы үшін тордағы атомдар арасындағы арақашықтық  $3,5 - 3,8 \text{ \AA}$  болады. Атомдар арасында оптимальды арақашықтық бар металдар екі компоненттің активациясы үшін гидрлеудің активті катализаторлары болып табылады. Ең активті катализатор үшін энергетикалық тосқауыл реакцияның жылу эффектісінің жартысына тең. Майларды гидрлеу катализаторларын алғаш рет 1906 жылы Ресейде С.А.Фокин және Германияда Миренспен Сивеке ұсынып, осы катализаторлар негізінде алғашқы гидрогендеу зауыттары іске қосылған. Май өнеркәсібінде никель-алюминий құймасынан алюминийді сілтілеу арқылы алынған қаңқалы-никель катализаторы кеңінен қолданылады. Бұл катализаторда 1932 жылы ұсынған, ал бұрынғы Кеңес Одағында А.А. Баг, Т.П.Егунов, Д.В.Волокитин өндіріске қолданған. Ұсынылған катализаторды сілтімен өндегеннен кейін, онда едәуір мөлшерде –  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}_2$ ,  $\text{NiAl}$  металдық алюминий қалады, бұл өз кезегінде Реней катализаторынан ерекшелігін көрсетеді. Сондай-ақ никель-алюминий құймасынан алынған стационарлы катализатордың майларды және басқа органикалық қосылыстарды гидрлеу процесінде көптеген артықшылықтары бар:

1. Гидрлеу аппаратында тікелей катализаторды дайындаудың қарапайымдылығымен жылдамдығы;

2. Катализатор активтілігінің тұрақтылығы және жиі регенерацияның

қажетсіздігі;

3. Катализаторды алынған өнімнен бөлу қажет емес және никельдің жұмсалуды өте аз;

4. Процесс төмен температурада жүреді;

5. Катализатор жеңіл регенерацияланады, яғни құйманы сілтімен қайта өңдеу;

6. Регенерация кезінде майдың шығыны болмайды.

Бірақ ұнтақ түрінде қолданылатын катализатордан бұл катализатордың өнімділігі, тұрқтылығы төмен болғандықтан, никель катализаторының қасиетін әртүрлі жолдармен арттырады. Соның ішінде академиктер Д.В.Сокольский мен Қ.А.Жұбановтың пікірінше тиімді жолы никельды VIII – топтың және ауыспалы валентті металдармен промоторлау болып табылады. Бұл кезде катализатордың маңызды қасиеттері – активтілігі, селективтілігі, изомеризациялау қабілеті, тұрақтылығы және т.б. толығымен өзгереді. Промоторлаушы қосынды ретінде d – деңгейшелері толтырылмаған Mo, Ti, Cr, Ir, W, Re, Rh және т.б. ауыспалы валентті металдар қолданылды. Промоторлы қосындылар қатысындағы көп компонентті катализаторларда майлардың гидрлену жылдамдығы қаңқалы-никель катализаторымен салыстырғанда 1,5 – 1,7 есе артық болады. Катализаторға модифицирлеуші қосындыларды енгізгенде сутектің катализатор бетімен байланыс беріктігі жоғарлайды да, линольды және олеин қышқылдарының глицеридтерінің адсорбциялық қабілеттерінің айырмасы да артады. Линольды қышқылдың глицеридінің адсорбциялық қабілеті олеин қышқылының глицеридінен артық. Линольды қышқылдың глицеридінің адсорбциясы сутектен бос катализатор бетінде жүреді. Температура жоғарлағанда тепе-теңдік сутек мөлшерінің кему жағына ығысады да, линольды қышқылдың глицеридінің мөлшері артады. Сондықтан линольды және олеин қышқылдарының глицеридтерін гидрлеу үшін табиғаты әртүрлі сутектің активті түрі қажет. Линольды қышқылдың глицеридін гидрлеу - ионданған сутекпен, ал олеин қышқылының глицеридін молекулалық сутекпен жүзеге асырылады. Гидрлеу процесіндегі катализатордың активтілігі - сутектің катализатор бетімен жоғары байланыс энергиясымен байланысуымен анықталады. Сондықтан хром, молибден, титан, мыс сияқты промоторларды никельге қосқанда, олар мықты байланысқан сутек мөлшерін арттырады да, нәтижесінде катализатордың активтілігімен селективтілігі жоғарлайды. Майларды қосарлана гидрлеудің механизмі екі жолмен жүреді:

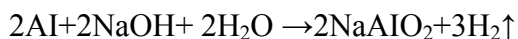
1. Сатылы, яғни алдын-ала изопропил спиртінің дегидрленуі, содан кейін катализатор бетінде сутектің хемосорбциясымен үшглицерид молекуласындағы қанықпаған байланыстың гидрленуі.

2. Аралық активтелген комплекстің түзілуі және оның гидрлеу өніміне ыдырауы.

**Жұмыстың мақсаты:** май - ерткіш қоспасының берілу жылдамдығының әсерін зерттеу, май - ерткіш арақатынасын және қарама қарсы ағынды әдісімен гидрлеу процесіндегі температураны анықтайды.

**Жұмысты орындау әдістемесі.** Жұмысты орындау келесі сатылардан тұрады: 1) стационарлы катализатор дайындау; 2) қондырғыны жинау және герметикалығын тексеру; 3) электролиз әдісімен сутек алу, тазалығын тексеру; 4) бастапқы затпен алынған өнімнің анализін жүргізу; 5) материалдық баланс құру және жұмыс нәтижелерін жазу.

**1. Стационарлы катализатор дайындау.** Құймалы стационарлы катализаторлар дайындау үшін бастапқы Ni-Ti-Al құймасын 2-3 мм мөлшерлі түйіршіктерге дейін ұсақтайды. Құйманың құрамынан 5-10% алюминийден арылту үшін, 10% сілті ретіндісімен өңдейді. Бұл реакция келесі теңдеумен беріледі:



Бөлініп шыққан сутегінің көлемі арқылы ерітілген алюминий мөлшерін, яғни құймадан алюминийдің сілтіленуі дәрежесін анықтайды. Алюминийдің берілген сілтілену дәрежесіндегі катализатор алу үшін бастапқы құйманың есептелген мөлшерін көлемі 250 мл Кельдаль колбасына салып, оған 10% NaOH (100мл) ертіндісін құяды. Алюминий еріген кездегі бөлінген сутегін градуирленген газометрге жиналады. Содан кейін катализаторды дистилденген сумен сілтімен натрий алюминатынан тазартып, OH<sup>-</sup> ионына теріс реакция көрсеткенше жуады. Жуылған катализаторды шыны колонкадан тұратын реакторға салып, 110-130<sup>0</sup>С температурада 4-5 сағат бойы сутек ағынында кептіреді. Қыздыруды бір қалыпты сутек ағынында (W=12-15 мл/мин) біртіндеп қосу қажет. Катализаторды кептірудің аяқталғанын сутектің реактордан шығатын жолындағы ылғалдың жойылуымен анықтайды.

**Қондырғыны жинау және герметикалығын тексеру.** Қарама қарсы ағынды әдіс арқылы майларды гидрлеу қондырғысының сызбанұсқасы 1-суретте көрсетілген.

Сутек газометрден (1) немесе электролизден катализатор салынған және электро қыздырғышқа қосылған колонкаға жіберіледі. Температура (3) латр (2) көмегімен тұрақтандырылады. Бастапқы май мен ерткіш қоспасын колонкаға жіберу үшін 50 мл сыйымдылықтағы бюретка қолданылады (6). Реактордың төменгі бөлігіндегі саломас жиналатын жинағыш (8) орнатылған. Тәжірибе аяқталған соң саломас кран (9) арқылы құрғақ стаканға бөлініп алынады.

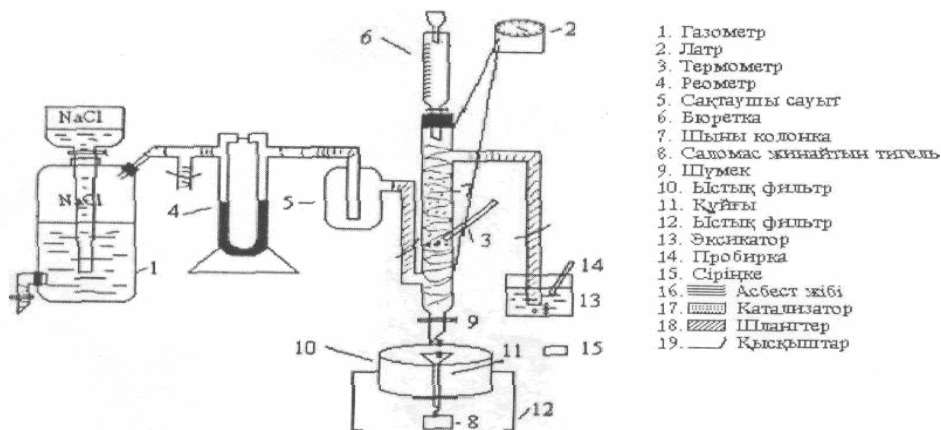
Процестің жүру жағдайы: шикізат – күнбағыс майы, ерткіш – изопропил спирті, тәжірибе температурасы 40-80<sup>0</sup>С, бастапқы шикізатпен – ерткіштің берілу жылдамдығы 0,5-1,0 мл/мин, бастапқы май мен ерткіш қатынасы 1:1, 1:3, 3:1 және т.б.

Берілген жүргізу жағдайлары бойынша эксперимент жоспары жасалады. Процестің қолайлы жағдайын таңдау мен есептеулер негізінде есептелген саломастың иод саны алынады.

Тәжірибе бастамас бұрын реакцияға 12-15 мл/мин жылдамдықта бірқалыпты түрде сутегі жіберіледі (тазалығына көз жеткізу керек). Сутек ағынының бірқалыпты жылдамдығын анықтаған соң, реакторды қыздыруды бастайды. Керекті температураға жеткенде май – ерткіш толтырылған (тәжірибеге дейін толтырылған) кранды белгілі бір жіберу жылдамдығына сәйкестеп, орнатып тәжірибені бастайды.

Тәжірибені аяқтаған соң, катализаторды сутек ағынында бөлме температурасына дейін салқындатады. Алынған саломасты еріткіштен арылту мақсатында 2 сағат кептіргіш шкафқа салып, содан кейін оны қатыру үшін салқын жерге қояды.

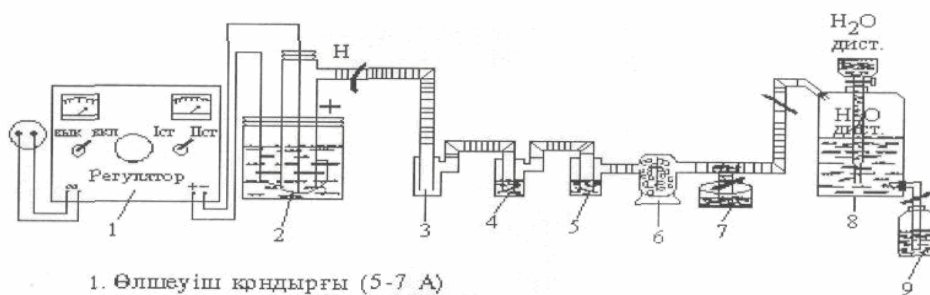
Стационарлы катализатор қатысында майларды гидрлеу



Сулы ертінділердің электролизі және сутегін алу. Сутегі никель электродтары орнатылған электролизерде электростатикалық жолмен алынады.

Электролизер (3-сурет) ішіне газ тығын (2) арқылы орнатылған түтік (3) салынған ыдыстан (1) тұрады. Тығын (2) арқылы сыртқы электрод (4) өтеді. Екінші электрод (5) ішкі түтіктің (3) ішінде орнатылған. Ол резенке тығын арқылы ішкі түтіктің мойнына бекітілген. Ішкі электрод ағын (5) ағын көзінің теріс полюсімен байланысқан, онда электролиз процесі кезінде сутегі бөлінеді. Сыртқы электрод (11) ағын көзінің оң полюсіне байланысқан, онда оттегі бөлінеді де атмосфераға шығарылады. Сондықтанда сыртқы цилиндрдің тығыны герметикалық тығыз жабылуы керек. Ішкі ыдыстың (3) төменгі бөлігінде сутегінің артық мөлшерін шығаруға арналған саңылау болуы шарт. Сондай-ақ бұл саңылау электролизерге қосылған прибордағы сутектің өтпеген бөлігін шығару үшін арналады. Бұл саңылаудың болмауы қоспаның қопарлыс беруіне әкеледі. Сыртқы ыдыс (1) жалпы көлемнің 2/3 бөлігіне дейін электролитпен толтырылады. Электролит ретінде 30-40 натрийгидроксидінің сулы ертіндісі пайдаланады. Электролизер ток көзіне түзеткіш арқылы теріс полюсі ішкі ыдыстағы (3) сутегі бөлінетін электродқа байланысатындай етіп жалғасады. Сутек алу (2 сурет) алынған сутегіні оттегі, күкірт және ылғалдан кептіру, тазалау жүйесінен өткізіледі.

2-сурет. Сутекті алу және тазарту



1. Өлшеуіш крондырғы (5-7 А)
2. Электролизер (30% NaOH еріт.)
3. Көбік есептеуші
4. Плюмбит
5. Пирагаллол
6. Тищенко сауыты ( $\text{CaCl}_2$ )
7. Экеикатор ( $\text{H}_2\text{O}$  дист.)
8. Газометр
9. Бутыл
10. ПППП - шлангтер
11. — қысқыштар

Бұл үшін оны плюмбит, пирогаллол ертінділері бар жуу склянкаларынан, кальций хлориді салынған колонкалардан өткізеді. Алынған сутегін қолданбас бұрын тазалығын тексереді.

**Саломастар мен бастапқы шикізатты анализдеу әдістері.** Майлардың сандық анализін жасауда түрлі триглицеридтер мен жеке май қышқылдарын қоса алғанда, элементарлы құрамдарының аз айырмасына байланысты элементарлы сандық анализ жүргізу мүмкін емес. Осыған байланысты т.н.саны мен константалары кең қолданыс табуа.

**Иод саны анықтау.** Иод саны - зерттелетін заттың 100г массасына қосылыса алатын галогенге (Cl, Br) эквивалентті иод массасының санын айтады. Иод саны иодтың проценттік мөлшерімен көрсетіледі. Майлардың иод санын дереу анықтау әдісі.

Көлемі 200-300 мл сыйымдылықтағы жақсы ысқылданған тығынды құрғақ склянкаға дәл өлшенген (0,08-0,12г) май өлшендісін 3мл диэтил эфирін және 25 мл 0,2н тұз қышқылды хлорлы иод ертіндісі құйылады. Араластырылғансоң қоспаны 5-10 минутқа қояды да, содан соң 10 мл 10% калий иодидінің ертіндісін және 50 мл су қосады. Бөлінген иодты 0,1 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ертіндісімен ашық қызғылт түске дейін титрлейді. Содан кейін 1мл 1% крахмал ертіндісін, 2-3 мл хлороформ қосып,



ертіндінің көк түсі жойылғанша титрлейді. Анықтауды бастапқы шикізатпен саломас қатысында (жұмысқа жұмсалған) және олардың қатысынсыз (бақылау тәжірибесі) жеке-жеке қатар жүргізеді. Қатты саломастардың иод санын анықтау үшін зерттелетін заттың өлшендісі салынған колбаға 6мл диэтил эфирін және 25 мл су қосылады. Иод санын мына формула бойынша анықтайды.

$$И.ч. = \frac{(a - б) \cdot 0,01269 \cdot 100}{в}$$

Мұндағы, а – бақылау тәжірибесіндегі 0,1н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, б – жұмысқа жұмсалған 0,1н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мөлшері, в – саломастың граммен алынған өлшендісі, 0,01269 – 0,1н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ертіндісінің 1мл эквивалентті, иодтың граммен мөлшері.

**Қышқылдық санын анықтау.** Майдың қышқылдығы бұл бір грамм майдағы бос қышқылдары байланыстыруға жұмсалатын күйдіргіш калийдің милиграммен алынған мөлшері. Жаңа және қыздырылған майлардың қышқылдық саны 12-ден аспауы керек. Егер қышқыл саны жоғары болса, бұл майдың қышқылдығын көрсетеді.

Көлемі 250 мл сиымдылықтағы Эленмейер колбаларына паралельді түрде саломасты немесе (1,5-2гр) бастапқы күнбағыс майын өлшейді. Майларды колбаларға қабырғасына тигізбей көлемі 2 мл пипеткалардың көмегімен тамызып, оларды өлшейді. Содан кейін, май өлшендісімен өлшенген колбаға этил спиртімен диэтил эфирінің (25 мл этил спирті+50мл диэтил эфирі) қоспасынан 25 мл құяды. Май ерігенше арластырады. Титрлеу үшін 0,1 н КОН спиртті ертіндісін пайдаланады. Индикатор ретінде фенолфталеинді қолданады.

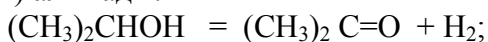
*Ескерту:* КОН спирттік ертіндісімен жұмыс істегенде оның концентрациясы тексеріледі. Бұл үшін 20 мл 0,1 н қымыздық қышқылының ертіндісін немесе 0,1н HCl алып, оған 2-3 тамшы фенолфталеин қосады да, 0,1 н КОН спирттік ертіндісімен ақшыл қызғылт түске боялғанша титрлейді. 0,1н КОН ертіндісіне енгізілетін түзету (0,0672) тең.

1. 0,1н КОН дайындау үшін (0,56г КОН+ 100мл спирт)
  2. Анализге қолданылатын эфир мен спирт нейтралды болуы қажет.
- Қышқылдық санды есептеу формуласы:

$$К.н. = \frac{a \cdot k \cdot 5,611}{e} в(мг),$$

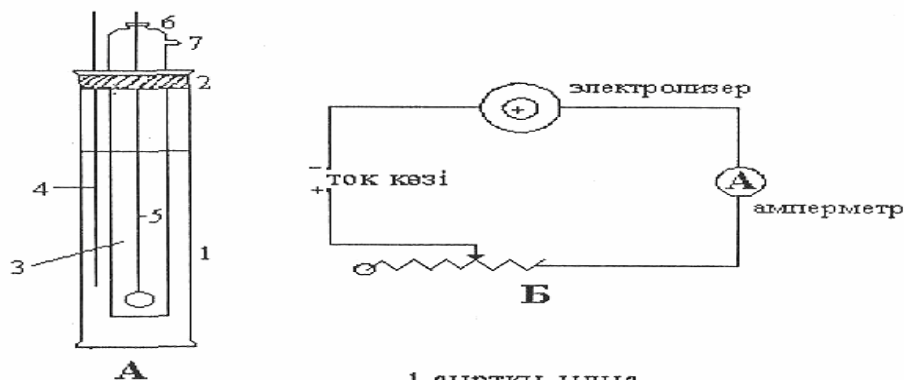
Мұндағы, а – титрлеуге жұмсалған 0,1 н КОН ертіндісінің мл-дегі мөлшері; к – қымыздық қышқылын HCl бойынша 0,1н КОН титрлеуіне қосымша; e-заттың граммен алынғандағы өлшендісі; 5,611 – мл-мен өрнектелген 0,1н КОН титрі.

**Гидрлеуге қажетті сутек және еріткіш көлемін есептеу.** Көлемі 10 мл күнбағыс майын гидрлеуге қажетті сутектің мөлшерін 1-кестеде берілген линольды және олеин қышқылдарының массалық үлесі арқылы есептеу керек. Есептеу кезінде линольды қышқыл құрамында екі, ал олеин қышқылында бір қос байланыстар бар екенін ескерген жөн. Күнбағыс майының тығыздығы арқылы 10 мл майдың массасын анықтау қажет. Содан кейін 10 мл күнбағыс майын және қанықпаған байланыстарды толық қанықтыруға жұмсалатын сутектің жалпы мөлшері есептелінеді. Қажетті сутекті алу үшін теориялық тұрғыда донордың мөлшерін есептеу керек. Донор ретінде изопропил спирті (d<sup>20</sup> = 0,790 г/см<sup>3</sup>) алынады:



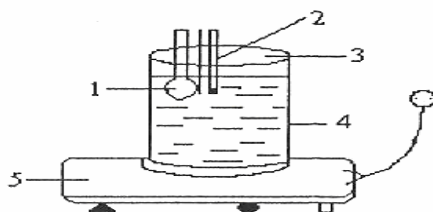
Гидрлеудің барлық тәжірибелерінде теориялық есептеуден 10-12 есе артық мөлшерде изопропил спирті алынады.

3-сурет. А-электролизер. Б-электролизерді ток көзіне қосатын схемасы



- 1-сыртқы ыдыс
- 2-қорқалы тығын
- 3-ішкі ыдыс
- 4-ішкі электрод
- 5-сыртқы электрод
- 6-резина тығын
- 7-патрубок

4-сурет. Балқу температурасын анықтау



- 1- шаригі бар пробирка
- 2- термометр
- 3- қорқалы тығын
- 4- стакан
- 5- электр плиткасы

### Бақылау сұрақтары

1. Өсімдік майларын гидрлеудің мақсаты не?
2. Қосарлана гидрлеу деген не?
3. Майлардың жалпы құрамы неден тұрады?
4. Майларды гидрлеудің күрделі механизмі қалай жүреді?
5. Үшглицеридтердің перестерификациясы деген не?
6. Қышқылдардың транс-изомерлерінің түзілуінің сызба-нұсқасы қандай?
7. Майларды гидрлеу механизміне әсер ететін факторлар?
8. Неліктен еріткіштер гидрогенизацияға оң әсер етеді?
9. Майларды гидрлеу катализаторлары қандай?
10. Промоторлардың алатын ролі қандай?
11. Стационарлы катализатордың артықшылықтары қандай?
12. Еріткіш әсері қандай факторлармен анықталады?
13. Өнеркәсіпте қандай катализаторлар кеңінен қолданылады, оның себебі не?

### Жартылай жабық тест тапсырмалары (Бос орынды толтырыңыз)

1. Қанықпаған қосылыстарды гидрлеу \_\_\_\_\_ сутек, неболмаса \_\_\_\_\_ сутек бар және сутекке \_\_\_\_\_ заттармен жүргізіледі.
2. Қосарланған гидрлеуде \_\_\_\_\_ және \_\_\_\_\_ реакциялары жүреді.
3. Спирттердің құрамындағы сутегімен майларды қосарлана гидрлеу процесі \_\_\_\_\_ гидрогенизация деп атайды.
4. Майлардың гидрогенизациясының күрделі механизмін \_\_\_\_\_ теориясымен түсіндіріледі.
5. Майлардың глицеридті молекулаларының арасында майқышқылды \_\_\_\_\_ алмасу жүреді.
6. Алғаш рет бөлме температурасында үшстеарин және үшпальмитинді араластырғанда аралас үшглицеридтер \_\_\_\_\_ алынады.
7. Майқышқылды \_\_\_\_\_ бір молекула ішінде ауысуын \_\_\_\_\_ деп атайды.
8. Әртүрлі глицеридтер молекулалары арасында \_\_\_\_\_ алмасуы \_\_\_\_\_ деп атайды.
9. Гидрлеу кезінде қос байланысқа \_\_\_\_\_ қосылуы ғана емес, сонымен бірге \_\_\_\_\_ изомеризация жүріп, нәтижесінде \_\_\_\_\_ түзіледі.
10. Қос байланыстың миграциясы \_\_\_\_\_ изомерлердің түзілуіне әкеледі.
11. Катализатордың активті орталығына линольды қышқылдың радикалы хемосорбцияланғанда қос байланыстың \_\_\_\_\_ және \_\_\_\_\_ жүреді.
12. Қос байланыстың екінші көміртек атомы қаныққанда \_\_\_\_\_ қышқылы түзіледі.
13. Майлардың гидрогенизациясын күймалы катализаторлар қатысында жүргізгенде үш түрлі изомеризация \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ өтеді.
14. Гидрленген өнімнің қаттылығы \_\_\_\_\_ қышқылының мөлшерімен және олардың \_\_\_\_\_ фракциялары таралу сипатымен анықталады.
15. Процестің температурасы, катализатордың активтілігі артқанда \_\_\_\_\_ мөлшері өседі.
16. Еріткіш қатысында майлардың гидрогенизациясын алғаш рет \_\_\_\_\_ жүзеге асырды.
17. Майлардың гидрогенизациясын еріткіш қатысында жүргізу процесінің \_\_\_\_\_ төмендетеді.
18. Еріткішті қолдану май сутекпен қанығу кезінде процесінің \_\_\_\_\_ сатысын өзгертеді.
19. Еріткіштерде реакция қанықпаған қосылыстың \_\_\_\_\_ лимиттенеді.
20. Еріткіштер ерітіндінің \_\_\_\_\_ төмендетеді және \_\_\_\_\_ катализатор \_\_\_\_\_ еркін келуін қамтамасыз етеді.
21. Сутекке донор ролін \_\_\_\_\_ атқарады.
22. Акцептор ролін \_\_\_\_\_ атқарады.
23. Еріткіш қатысында гидрлеуді жүргізу процесінің \_\_\_\_\_ төмендетуге және майдың \_\_\_\_\_ бағалы компонентін сақтауға мүмкіндік береді.
24. Аралас катализаторларды қолдану, оның \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ қасиеттерінен туындаған.
25. Никель катализаторының қасиетін жақсартудың жолы \_\_\_\_\_ және \_\_\_\_\_ металдармен \_\_\_\_\_ болып табылады.
26. Катализатордың құрылысы, құрамы гидрогенизацияның \_\_\_\_\_ ерекше әсер етеді.
27. Молекулалық сутекпен \_\_\_\_\_ қышқылдың глицеридтері гидрленеді.
28. Никельге қосылған хром, молибден, титан \_\_\_\_\_ сутектің мөлшерін арттырады.

29. Ионизирленген сутекпен \_\_\_\_\_ қышқылдың глицеридтері гидрленеді.
30. Модифицирлеуші қосындылар \_\_\_\_\_ бетпен \_\_\_\_\_ арттырады да, нәтижесінде \_\_\_\_\_ және \_\_\_\_\_ қышқылдардың \_\_\_\_\_ қабілетінің \_\_\_\_\_ артады.

### Тест тапсырмалары

1. Температура, катализатор активтілігі және жанасу ұзақтығы артқанда қандай изомерлер мөлшері өседі?
  - А. Цис-изомерлер
  - В. Транс-изомерлер
  - С. Цис- және транс-изомерлер
  - Д. Транс-конфигурациялар
  - Е. Цис-конфигурациялар
2. Катализатордың активті орталығында бастапқы затпен сутек адсорбцияланғанда қандай позиция түзіледі?
  - А. Позиция- III
  - В. Позиция – II
  - С. Позиция – I
  - Д. Позиция – IV
  - Е. Позициялық изомеризация
3. Майлар гидрогенизациясында түзілген жартылай гидрленген түр қандай?
  - А. Тұрақты
  - В. Аралық қосылыс
  - С. Активтелген комплекс
  - Д. Тұрақсыз
  - Е. Өте тұрақты
4. Жартылай гидрленген түр ыдырағанда гидрленетін көміртекті байланыстың ұзындығы бір байланыстың өлшеміне дейін қаншалықты артады?
  - А. 1,23 –тен 1,54  $A^0$  дейін
  - В. 1,32 –тен 1,65  $A^0$  дейін
  - С. 1,26 –дан 1,45  $A^0$  дейін
  - Д. 1,22-ден 1,36  $A^0$  дейін
  - Е. 1,34-тен 1,54  $A^0$  дейін
5. Майларды құймалы катализатор қатысында гидрогенизациясы изомеризацияның қанша түрімен жүреді?
  - А. 5
  - В. 2
  - С. 4
  - Д. 3
  - Е. 1
6. Үшглицеридтердің переэтерификациясының неше түрі бар?
  - А. 2
  - В. 3
  - С. 5
  - Д. 4
  - Е. 1
7. Алғаш рет еріткіш қатысында майлардың гидрогенизациясын кім жүзеге асырды?
  - А. А.А. Баландин
  - В. С.А. Фокин
  - С. Д.В. Сокольский
  - Д. Т.П. Егунов
  - Е. Д.В. Волокитин
8. Еріткіш қатысында майлардың гидрогенизациясын жүргізгенде процестің активтендіру энергиясы қалай өзгереді?

- A. Артады
  - B. Төмендейді
  - C. Артады, содан кейін төмендейді
  - D. Өзгермейді
  - E. Төмендейді, содан кейін артады
9. Еріткіш қатысында реакция қандай заттың активациясымен лимиттенеді?
- A. Сутектің
  - B. Еріткіштің
  - C. Қанықпаған қосылыстың
  - D. Сутек және еріткіш
  - E. Сутек және қанықпаған қосылыс
10. Сутек доноры – еріткіш гидрогенизация процесінің қандай параметріне әсер етеді?
- A. Қысымды төмендетеді
  - B. Температураны көтереді
  - C. Температураны төмендетеді
  - D. Ешқандай әсері жоқ
  - E. Сутек қысымын арттырады
11. Гидрогенизация процесінде катализатордың ролі қандай?
- A. Адсорбция
  - B. Сутектің активациясы
  - C. Қанықпаған қосылыстың активациясы
  - D. Десорбция
  - E. Аталған жауаптың бәрі дұрыс
12. Этиленді қосылыстардың активтелген адсорбциясы үшін катализатор торындағы атомдардың арасындағы оптимальды арақашықтық қандай?
- A.  $1,8 - 2,3 \text{ \AA}^0$
  - B.  $2,1 - 3,1 \text{ \AA}^0$
  - C.  $2,2 - 5,6 \text{ \AA}^0$
  - D.  $2,5 - 2,8 \text{ \AA}^0$
  - E.  $2,6 - 2,8 \text{ \AA}^0$
13. Активті катализатор үшін энергетикалық тосқауыл шамасы неге тең?
- A. Реакция жылу эффектісінің жартысына тең
  - B. Реакция жылу эффектісіне тең
  - C. Реакция жылу эффектісінің үштен бір бөлігіне тең
  - D. Байланыс энергиясының жартысына тең
  - E. Адсорбциондық потенциал шамасына тең
14. Модифицирленген катализаторларда қандай өзгеріс болады?
- A. Еріген сутектің түрлерінің арақатынасы
  - B. Адсорбцияланған сутектің түрлерінің арақатынасы
  - C. Қос байланыстардың орыны
  - D. Глицеридтердің адсорбциялану қабілеті
  - E. Мықты байланысқан сутек мөлшері кемиді
15. Модифицирлеуші қосынды катализатордың қандай қасиетін өзгертеді?
- A. Активтілігін
  - B. Селективтілігін
  - C. Тұрақтылығын
  - D. Изомерлеу қабілетін
  - E. Аталған қасиеттің бәрі
16. Катализатордың активті орталығында линольды қышқылдың радикалы хемосорбцияланғанда қос байланыс қандай өзгеріске ұшырайды?
- A. Поляризациясы және активациясы
  - B. Поляризациясы және дезактивациясы

- С. Деполяризациясы және дезактивациясы
- Д. Ешқандай өзгеріс болмайды
- Е. Қос байланыс миграциясы және активациясы

17. Майларды гидрлеуде катализатордың құрылысы және құрамы, оның қандай қасиетіне ерекше әсер етеді?

- А. Активтілігіне
- В. Тұрақтылығына
- С. Селективтілігіне
- Д. Изомерлеу қабілетіне
- Е. Аталған қасиеттің бәріне

18. Академик Д.В. Сокольскийдің пікірінше майларды селективті гидрлеудің анықтаушы факторлары не?

- А. Құрамында көп қос байланысы бар қанықпаған қышқылдардың катализатор бетінде күшті сорбциясы
- В. Катализатор қасиеті
- С. Сутек диффузиясы, катализатор бетінің сутекпен жабылуы
- Д. Аталған жауаптар
- Е. Үздіксіз араластыру

19. Майларды қосарлана гидрлеудің неше механизмі бар?

- А. 3
- В. 4
- С. 2
- Д. 7
- Е. 5

20. Жартылай гидрленген түр екінші сутек атомын қосып алып қаныққан байланыстың түзілуі қай позицияда жүреді?

- А. Позиция – 3
- В. Позиция – 2
- С. Позиция – 1
- Д. Позиция – 4
- Е. Позиция – 1 және 4

## Есептер

1. Массалық үлесі 90 тең массасы 1 т қос суперфосфат алу үшін массалық үлесі 80 фосфориттің жұмсалыу коэффициентін есептеңіз? Жауабы: 0,495.
2. Егерде өнімнің шығымы 85 болса массасы 60 кг пириттен 96 күкірт қышқылының қанша массасын алуға болады? Жауабы: 1,55 кг.
3. Егерде 10 тәулікте 3 мың тонна аммиак өндірілсе, онда биіктігі 14 м, диаметрі 140 см аммиак синтезі колоннасының интенсивтілігімен өнімділігін есептеңіз? Жауабы: 300 т/тәу., 13,45 т/тәу.
4. Егерде сұйық өнімдегі заттардың массалық үлесі төмендегідей: бензол – 0,65, хлорбензол – 0,32, дихлорбензол – 0,025, үшхлорбензол – 0,005 тең болса, 1 т хлорбензол өндірісіндегі хлоратордың материалдық балансын есептеңіз? Техникалық бензолдағы бензолдың массалық үлесі – 0,975, ал хлордың техникалық хлордағы массалық үлесі – 0,98 тең.

## Әдебиеттер

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. М., Пищепромиздат. 1974.
2. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии Л., Госхимиздат, 1959.
3. Сокольский Д.В., Жубанов К.А. Гидрирование растительных жиров. Алма-Ата, Наука, 1972.
4. Глушенкова А.И., Маркман А.Л. Гидрогенизация растительных масел. "Фан" Уз.ССР, 1979.
5. Руководство по методам исследования и теххимическому контролю и учету в масложировой промышленности. Т.1 - 4. М., 1969. Елович С.Ю.,