

Kinetická štúdia hydrogenácie slnečnicového oleja

ADRIANA ČELKOVÁ – PETER ŠIMON – ŠTEFAN SCHMIDT – PAVOL BOHOV

Súhrn. V práci sa sledoval vplyv distribúcie vodíka a pôsobenia ultrazvukovej energie na heterogénne katalyzovanú hydrogenáciu slnečnicového oleja. Hlavným zámerom bolo sledovať vplyvy na rýchlosť adičnej reakcie a priebeh sprievodných izomerizačných reakcií. Porovnávajú sa katalytické účinky dvoch niklových katalyzátorov domácej i zahraničnej výroby.

V predchádzajúcich prácach sme sa zamerali na štúdium vplyvu distribúcie vodíka [1] a účinku ultrazvukového žiarenia [2] na rýchlosť heterogénne katalyzovanej hydrogenácie olivového oleja bohatého na monoénovú kyselinu olejovú (75 hm. %). Zostavili sme program na výpočet rýchlostných konštánt pre adičnú reakciu a reakciu tvorby geometrických izomérov acylov nenasýtených mastných kyselín (MK) viazaných v triacylglyceroloch (TAG) (*cis-trans*-izomerizácia). Konceptne na tieto dve práce nadväzuje štúdia o hydrogenácii slnečnicového oleja s dominujúcou kyselinou linolovou (9-*cis*, 12-*cis*-oktadekadiénovou) (66 hm. %).

Uvedenie do problematiky hydrogenácie rastlinných jedých olejov a aplikácie ultrazvuku v tomto procese sa dostatočne preberá v príspevkoch [1, 2]. Na detailnejšie štúdium heterogénne katalyzovanej hydrogenácie TAG odpovúčame [3, 4]. Teoretické základy sonochémie podávajú napr. [5, 6].

Predmetom nášho príspevku je štúdium vplyvu rôznych spôsobov distribúcie vodíka a ožarovania reakčnej suspenzie ultrazvukom na rýchlosť adičnej reakcie a rozsah geometrickej izomerizácie dvojitych väzieb nenasýtených MK slnečnicového oleja.

Ing. Adriana Čelková, Ing. Štefan Schmidt, CSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Ing. Peter Šimon, CSc., Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Ing. Pavol Bohov, CSc., Výskumný ústav gerontológie, 901 01 Malacky.

Materiál a metódy

Hydrogenovali sme rafinovaný slnečnicový olej zo š. p. Palma, Bratislava, ktorý sme skladovali pri teplote $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Základné chemické charakteristiky: číslo kyslosti (ČK), jódové číslo podľa Hanuša (JČ) a číslo zmydelnenia (ČZ) sme stanovili podľa ČSN 58 0101 [7-9]. Obsah mydla sme stanovili podľa ON 58 0102 [10]. Hmotnostné zastúpenie látok obsahujúcich fosfor sme stanovili podľa ČSN 58 0103 [11].

Na katalyzovanie reakcie sme použili dva druhy komerčných niklových katalyzátorov: domácej produkcie, STZ (STZ, Ústí nad Labem) a holandský výrobok, NYSEL DM3 (Harshaw Chemie, de Meern, Holandsko).

Obsah niklu v katalyzátoroch (gravimetricky) a ich aktivitu sme stanovili podľa normy [12, 13].

Sklené hydrogenačné reaktory sa podrobne opisujú a znázorňujú samostatne i v zapojení s regulačnými prístrojmi a ultrazvukovou kmitavou sústavou v [1] a [2].

Vo vzorkách hydrogenovaných olejov odoberaných v určitých časových intervaloch volených podľa rýchlosti poklesu jódového čísla zisteného pomocou indexu lomu meraného pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ z vopred vypočítanej závislosti JČ od indexu lomu (n_D^{60}) sme po odfiltrovaní katalyzátora analyticky stanovili JČ podľa Hanuša, po konverzii na metylestery podľa metódy Christophersonovej a Glassa [14] zastúpenie jednotlivých masných kyselín rozdeľovacou plynovou chromatografiou na náplňovej kolóne (Hewlett-Packard, 7620 A) a na kapilárnej kolóne (Carlo Erba, Fractovap 4160) za podmienok uvedených v [15] a obsah *trans*-izomérov nenasýtených masných kyselín IR spektroskopiou podľa metódy Cd 14-61 [16] na prístroji SEPCORD 71 IR (DDR).

Podmienky hydrogenácií:

hmotnosť oleja	200 g
množstvo niklového katalyzátora	0,1 % Ni na hmotnosť oleja
teplota	$180 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
prietok vodíka	$135\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$

Výsledky a diskusia

Rafinovaný slnečnicový olej charakterizujú tieto chemické parametre: jódové číslo podľa Hanuša 130,8 g I_2 /100 g oleja, číslo kyslosti = 0,08 mg KOH/g oleja, číslo zmydelnenia = 196 mg KOH/g oleja, stopový obsah vody

a množstvo látok obsahujúcich fosfor = 0,17 hm. % (v prepočte na stearo-oleolecitín).

Zloženie mastných kyselín pôvodného slnečnicového oleja vyjadrené v hm. % bolo takéto: kyselina palmitová – 6,6, kyselina stearová – 3,3, kyselina olejová – 24,2, kyselina linolová 65,9.

Niklové katalyzátory charakterizovali tieto parametre:

katalyzátor STZ: aktivita 55 °C, obsah Ni 13,5 %,

katalyzátor NYSEL: aktivita 66 °C, obsah Ni 25,2 %.

Aktivita katalyzátorov sa počas experimentálnej práce nemenila, paralelným opakovaním hydrogenácií sme získali takmer zhodné výsledky v celom časovom priebehu reakcie. Vzorky sme odoberali priebežne v množstve 4-5 ml suspenzie a po odstránení katalyzátora sme vo filtráte stanovili JČ, zloženie mastných kyselín a obsah *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín vyjadrených ako trielaidín.

Objemový prietok vodíka 135 l.h⁻¹ sme zvolili na základe poznatkov získaných z hydrogenácii olivového oleja (JČ = 85,2 % I₂) pri rôznych objemových prietokoch vodíka [1]. Predpokladali sme, že hydrogenácie nenasýtenejšieho slnečnicového oleja (JČ = 130,8 % I₂) by mohli pri tomto prietoku prebiehať dostatočne rýchlo.

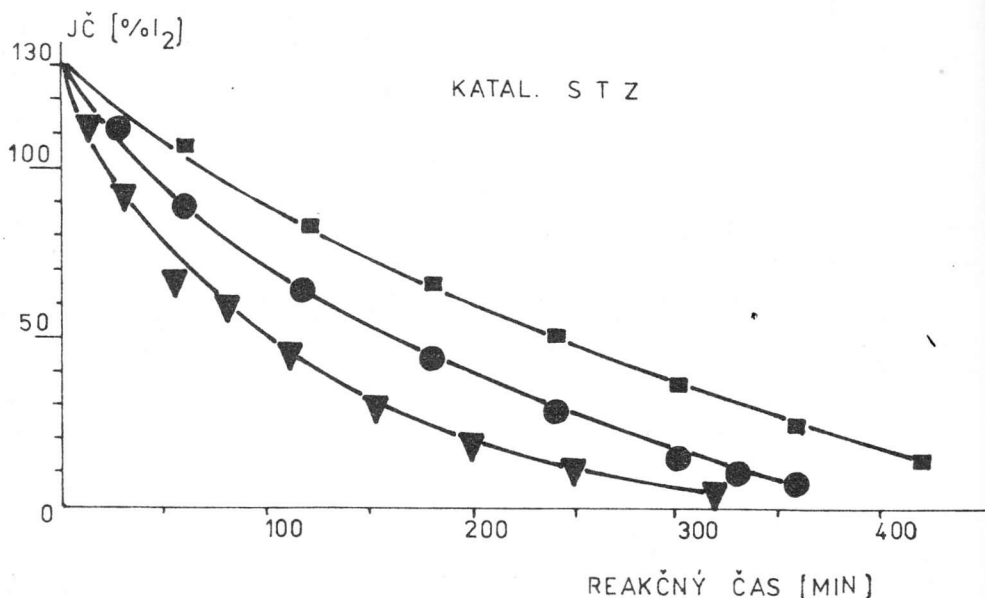
Obrázky 1 a 2 ilustrujú kinetickú závislosť nasycovania dvojitych väzieb nenasýtených mastných kyselín slnečnicového oleja vodíkom vyjadrenú ako JČ = $f(\tau)$.

V reaktore s jemnou disperziou vodíka prebieha adičná reakcia najrýchlejšie, zároveň sa zvýrazňuje rozdiel v aktivitách oboch použitých katalyzátorov v porovnaní s hydrogenáciou oleja s prevládajúcim zastúpením monoénovou olejovou kyselinou [1, 2]. Príčinou je prítomnosť reaktívnejšieho diénového systému.

V reaktore s hrubou disperziou vodíka prebieha reakcia najpomalšie a jej rýchlosť limituje rýchlosť transportných dejov, ktoré sú súčasťou fyzikálnych a fyzikálnochemických procesov uplatňujúcich sa pri heterogénne katalyzovaných reakciách.

Účinok ultrazvuku je pri oboch použitých katalyzátoroch výrazný, ale pôsobenie ultrazvukového žiarenia nevyvoláva v sústave urýchlenie adičnej reakcie do takmer miery, ako je to v prípade reaktora modelujúceho jemnú disperziu vodíka. Pozitívne účinky ultrazvuku si vysvetľujeme okrem kavitácie jemnejším dispergovaním vodíka v oleji, čím sa zväčšuje styčná plocha medzi fázami a povrch, cez ktorý môže difundovať a rozpúšťať sa v oleji väčšie množstvo plynu. Zároveň sa predlžil zdržný čas vodíka v suspenzii v dôsledku protismerného pôsobenia vyžarovaného ultrazvuku.

Tvorba geometrických izomérov (obr. 3) bola pri jemnej disperzii vodíka (t.j. pri rýchlej adícii) menej rozsiahla (maximálne 42 % TI s katalyzátorom



Obr. 1 Závislosť jódového čísla hydrogenovaného slnečnicového oleja od času reakcie (hmotnosť 200 g oleja, koncentrácia katalyzátora STZ 0,1 % Ni/olej, teplota 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹).

▼ – jemná disperzia vodíka, ● – ultrazvuk, ■ – hrubá disperzia vodíka.

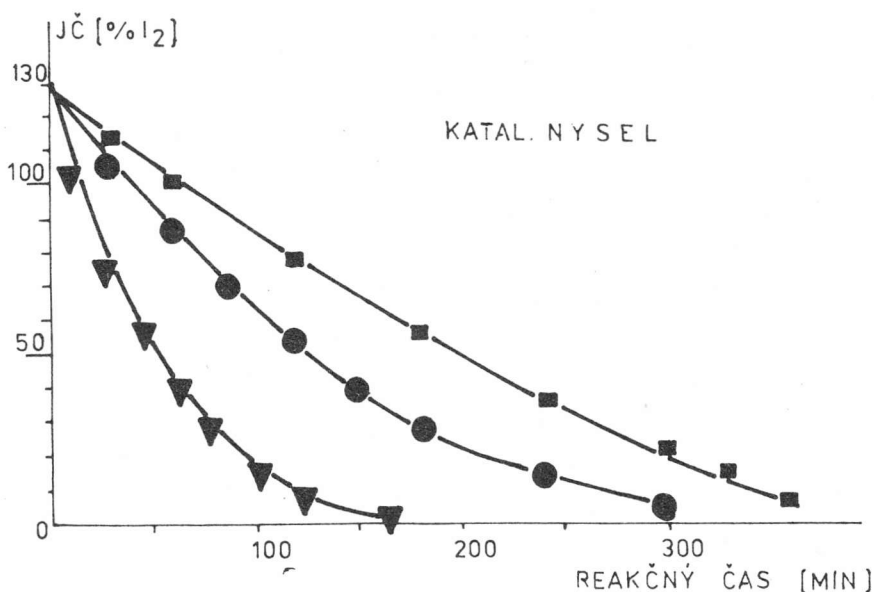
Fig. 1 Dependence of iodine value of hydrogenated sunflower oil on the reaction time (oil weight 200 g, concentration of catalyst STZ 0.1 % Ni/oil, temperature 180 °C, hydrogen flow 135 l.h⁻¹).

▼ – fine hydrogen dispersion, ● – ultrasound, ■ – coarse hydrogen dispersion.

NYSEL a 45 % TI s katalyzátorom STZ) ako pri hrubej disperzii plynu (47 % TI NYSEL, 53 % TI STZ), pričom vyššiu izomerizačnú aktivitu preukázal katalyzátor STZ.

Ultrazvuk neovplyvnil rozsah geometrickej izomerizácie, podľa urýchlenia adičnej reakcie sa maximálna koncentrácia geometrických izomérov blížila k hodnotám analyzovaným v ostatných študovaných prípadoch. Maximum geometrických izomérov sme pozorovali pri JČ 60 až 70. V porovnaní s monoénovým typom oleja došlo k posunu maxima obsahu *trans*-izomérov smerom k vyšším hodnotám JČ. Tento posun spôsobuje väčší počet rôznych kombinácií *cis-trans*-izomérov v polyénových systémoch. Kým z kyseliny olejovej (9-*cis*-oktadecénovej) vzniká iba 1 typ geometrického izoméru 9-*trans*, z kyseliny linolovej (9-*cis*, 12-*cis*-oktadecadiénovej) môžu vzniknúť 3 typy geometrických izomérov (9-*cis*, 12-*trans*; 9-*trans*, 12-*cis*; 9-*trans*, 12-*trans*).

Z hľadiska zastúpenia polohových izomérov kyseliny oktadecénovej, analyzovaných vo vzorkách s najvyšším obsahom *trans*-izomérov, pozoroval sa za-

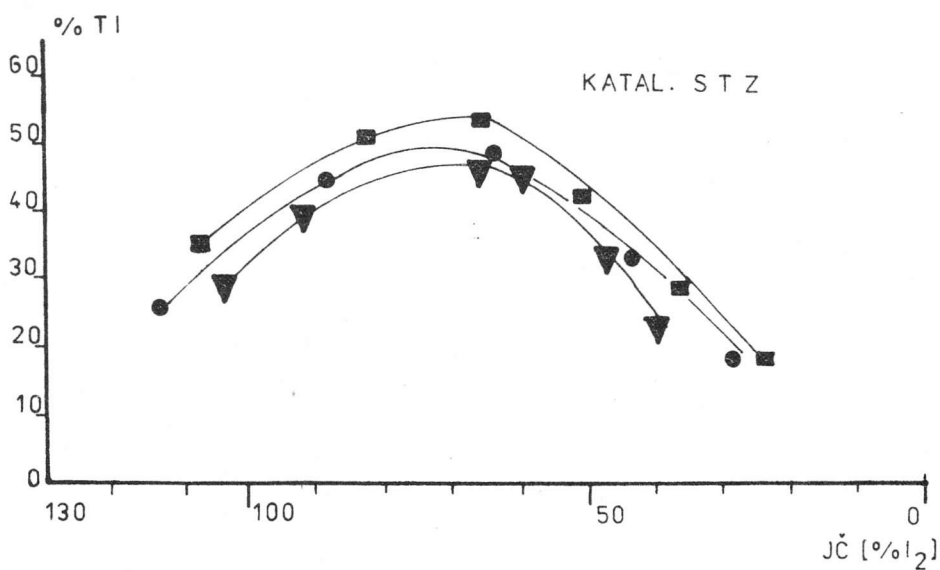
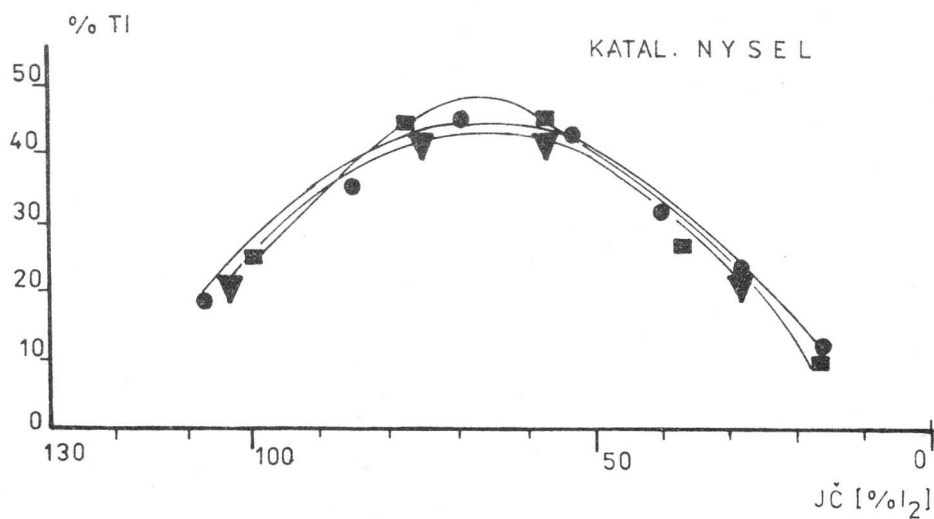


Obr. 2. Závislosť jódového čísla hydrogenovaného slnečnicového oleja od času reakcie (hmotnosť 200 g oleja, koncentrácia katalyzátora NYSEL DM3 0,1 % Ni/olej, teplota 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹). Vysvetlivky ako v obrázku 1.

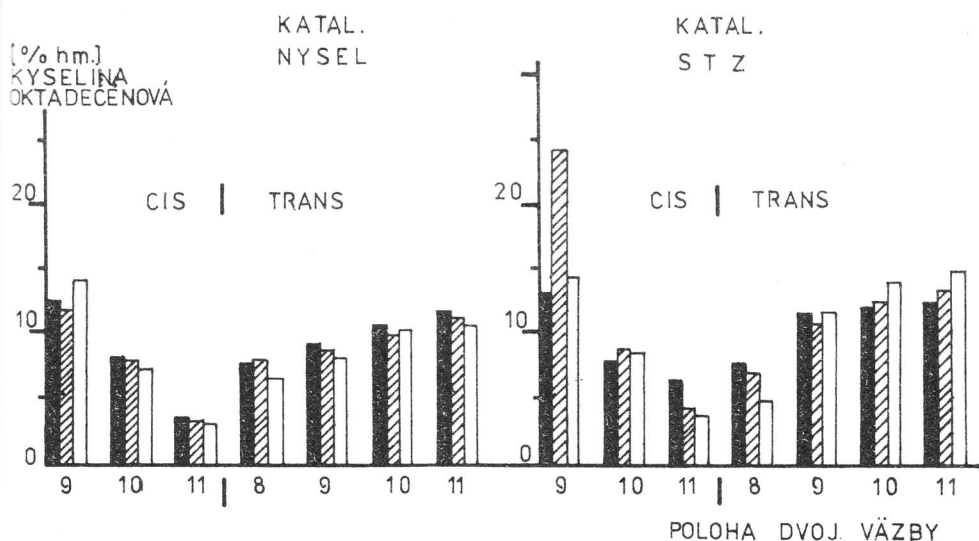
Fig. 2. Dependence of iodine value of hydrogenated sunflower oil on the reaction time (oil weight 200 g, concentration of catalyst NYSEL DM3 0.1 % Ni/oil, temperature 180 °C, hydrogen flow 135 l.h⁻¹). For explanations see Fig. 1.

ujímavý jav (obr. 4). Kým v olivovom oleji hydrogenovanom vo všetkých typoch reaktorov v prítomnosti katalyzátora STZ dominoval v *trans*-frakcii 9-*trans*-izomér a pri použití katalyzátora NYSEL 8-*trans*-izomér [2], vo vzorkách hydrogenovaného slnečnicového oleja sa z identifikovaných *trans*-zlučenín zhodne pri použití oboch typov katalyzátorov vyskytoval v najvyššom množstve 11-*trans*-izomér, ktorý vznikol pravdepodobne izomerizáciou dvojitej väzby pôvodne v polohe 12. Koncentrácie polohových *trans*-izomérov vykázali vzostupný trend s posunom polohy dvojitej väzby smerom k metylovému koncu uhlíkového reťazca. V *cis*-frakcii polohových izomérov dominoval 9-*cis*-izomér a v najvyšších koncentráciách sa vyskytoval vo vzorkách hydrogenovaných v reaktore s jemnou disperziou vodíka. Sumárne sa 9-*cis* a 9-*trans*-izoméry vyskytujú vo vyššej koncentrácii ako 11-*cis* a 11-*trans*-izoméry, čo dovoľuje vyjadriť domnienku o vyššej reaktivite dvojitej väzby v polohe 12.

Odlišnosti v zastúpení jednotlivých polohových *cis*-izomérov a *trans*-izomérov kyseliny oktadecénovej v monoénovom type oleja (olivový) v porovnaní



Obr. 3. Tvorba geometrických izomérov slnečnicového oleja (200 g oleja, 0.1 % Ni/olej, 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹) počas jeho hydrogenácie. Vysvetlivky ako v obrázku 1.
 Fig. 3. Formation of geometrical isomers in sunflower oil (200 g oil, Ni/oil, 180 °C, hydrogen flow 135 l.h⁻¹) during hydrogenation. For explanations see Fig. 1.



Obr. 4. Distribúcia polohových izomérov kyseliny oktadecénovej hydrogenovaného slnečnicového oleja (200 g oleja, 0,1 % Ni/olej, 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹). ■ – hrubá disperzia vodíka (JČ = 57,6, NYSEL; JČ = 65,0, STZ katal.), ▨ – ultrazvuk (JČ = 54,0, NYSEL; JČ = 63,4, STZ katal.), □ – jemná disperzia vodíka (JČ = 57,6, NYSEL; JČ = 65,7, STZ katal.).

Fig. 4. Distribution of positional isomers of octadecenoic acid in hydrogenated sunflower oil (200 g oil, 0,1 % Ni/oil, 180 °C, hydrogen flow 135 l.h⁻¹). ■ – coarse hydrogen dispersion (IV = 57,6, NYSEL; IV = 65,0, STZ catal.), ▨ – ultrasound (IV = 54,0, NYSEL; IV = 63,4, STZ catal.), □ – fine hydrogen dispersion (IV = 57,6, NYSEL; IV = 65,7, STZ catal.).

s diénovým (slnečnicový olej) si vysvetľujeme rôznou izomerizačnou schopnosťou dvojítých väzieb v určitých polohách v reťazci mastnej kyseliny.

Nepozorovali sme nijaké mimoriadne účinky ultrazvuku, čo sa týka distribúcie polohových *cis*-izomérov a *trans*-izomérov.

Vplyv jednotlivých typov distribúcií vodíka na rýchlosť adičnej reakcie a rozsah geometrickej izomerizácie sme vyhodnotili pomocou výpočtového programu zostaveného na našom pracovisku a vyjadrili rýchlostnými konštantami jednotlivých reakcií. Výsledky sú v tabuľke 1.

Z tabuľky vyplýva, že rýchlosť adičnej reakcie je v systéme s jemnou disperziou vodíka v porovnaní s hrubou disperziou plynu rádovo vyššia. Najvyšší účinok ultrazvuku sa zaznamenal pre suspenziu s katalyzátorom NYSEL 3,3-násobne rýchlejšia adícia v porovnaní s hrubou disperziou vodíka.

Tabuľka 1. Miera aktivít hydrogenačných katalyzátorov pre adičnú a izomerizačnú reakciu pri hydrogenácii slnečnicového oleja (hmotnosť oleja 200 g, koncentrácia katalyzátora 0,1 % Ni/olej, teplota 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹)

Table 1. Activity measures of hydrogenation catalysts for the addition and isomerization reactions of sunflower oil (oil weight 200 g, catalyst concentration 0.1% Ni/oil, temperature 180 °C, hydrogen flow 135 l.h⁻¹)

Disperzia vodíka ¹	Katalyzátor ²	Miera rýchlosti adície vodíka ³	Miera rýchlosti geom. izomerizácie ⁴
hrubá disperzia ⁵	STZ	7,5	11,0
hrubá disperzia ⁵	NYSEL	4,5	7,4
ultrazvuk ⁶	STZ	12,7	7,4
ultrazvuk ⁶	NYSEL	14,9	5,3
jemná disperzia ⁷	STZ	31,9	5,6
jemná disperzia ⁷	NYSEL	72,1	2,5

¹Hydrogen dispersion; ²Catalyst; ³Measure of hydrogen addition rate; ⁴Measure of geometrical isomerization rate; ⁵Coarse dispersion; ⁶Ultrasound; ⁷Fine dispersion.

Izomerizácie prebiehali v najväčšom rozsahu zostupne v systéme s hrubou disperziou H₂, s ultrazvukom a najmenší rozsah sa zaznamenal v systéme s jemnou disperziou vodíka. Výraznejší izomerizačný účinok preukázal katalyzátor STZ.

Autori ďakujú V. Grmanovej za technickú pomoc.

Literatúra

1. ČELKOVÁ, A. – KAVULIAK, B. – SCHMIDT, Š.: Vplyv distribúcie vodíka na hydrogenáciu oleja monoénového typu. Bull. Potravn. Výsk. 27(7), 1988, č. 3–4, s. 431–438.
2. ČELKOVÁ, A. – SCHMIDT, Š. – BOHOV, P.: Sonochemické účinky ultrazvuku na hydrogenáciu olivového oleja. Bull. Potravn. Výsk. (v tlači).
3. ZAJÍC, J. – FORMAN, L. – POKORNÝ, J.: Technologie tuků. 2. vyd. Praha, SNTL 1977, 265 s.
4. POKORNÝ, J. a kol.: Technologie tuků. Praha, SNTL 1986, 450 s.
5. BLITZ, J.: Ultrasonics: Methods and Application. London, Butterworths 1971, 151 s.
6. LORIMER, J. P. – MASON, T. J., Chem. Soc. Rev., 16, 1987, s. 239–274.
7. ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení čísla kyselosti. 1965.
8. ČSN 50 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení jódového čísla podle Hanuše. 1965.
9. ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení čísla zmydelnění. 1965.

10. ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení mýdla v olejích a emulgátorech. 1968.
11. ON 58 0103. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení hmotnostního podílu látek obsahujících fosfor. 1985.
12. ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení niklu vázkově. 1968.
13. ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení aktivity katalyzátoru. 1968.
14. CHRISTOPHERSON, W. S. – GLASS, R. L.: Preparation of Milk Fat. Methyl Esters by Alcoholysis in an Essentially Nonalcoholic Solution J. Dairy Sci., 52, 1969, č. 8, s. 1289-1290.
15. ČELKOVÁ, A.: Vplyv technologických podmienok na hydrogenáciu rastlinných olejov. (Kandidátska dizertácia.) Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1988, 141 s.
16. AOCS, Official and Tentative Methods of Analysis. Vol. 1. 3rd ed. Champaign, American Oil Chemists' Society 1979, 344 s.

Do redakcie došlo 13. 6. 1989.

Кинетическое исследование гидрогенизации подсолнечного масла

Резюме

В работе наблюдалось за влиянием распределения водорода и действия ультразвуковой энергии на гетероген катализированную гидрогенизацию подсолнечного масла. Основной целью было исследовать влияние на скорость реакции присоединения и ход приводящих изомеризационных реакций. В работе сравнены каталитические действия двух никелевых катализаторов домашнего и иностранного производства.

A kinetic study on hydrogenation of sunflower oil

Summary

The influence of hydrogen distribution and the effect of ultrasound energy on heterogeneously catalyzed hydrogenation of sunflower oils has been investigated. The main goal was to study the influences on the rate of the addition reaction and the side isomerization reactions. The catalytic effects of two nickel catalysts of home and foreign provenience have been compared.