

Sonochemické účinky ultrazvuku na hydrogenáciu olivového oleja

ADRIANA ČELKOVÁ – ŠTEFAN SCHMIDT – PAVOL BOHOV

Súhrn. Práca študuje vplyv ultrazvuku na rýchlosť heterogénne katalyzovanej hydrogenácie olivového oleja so zreteľom na saturáciu nenasýtených väzieb triacylglycerolov vodíkom, na ich geometrickú izomerizáciu a na charakter vzniknutých izomérov. Účinok ultrazvuku sa sledoval pri rôznych reakčných podmienkach a za použitia dvoch typov komerčných niklových katalyzátorov domácej i zahraničnej výroby. V najpriaznivejšom prípade sme zistili až trojnásobné urýchlenie saturácie dvojitých väzieb vodíkom účinkom ultrazvuku.

V Československu je v súčasnosti zatiaľ jediným spôsobom výroby tuhých zložiek zásad emulgovaných tukov a šorteningov katalycká hydrogenácia jedlých rastlinných olejov. Hlavným cieľom hydrogenácie je nasýtením časti dvojitých väzieb nenasýtených mastných kyselín (najmä polyénových) zvýšiť oxidačnú stabilitu olejov a získať produkt s vhodnými konzistenčnými vlastnosťami. Reakcia prebieha v heterogénnom systéme medzi kvapalnými nenasýtenými triacylglycerolmi a plynným vodíkom, za spolupôsobenia tuhého niklového katalyzátora suspendovaného v oleji. Na jeho povrchu a v jeho póroch dochádza k nasycovaniu dvojitých väzieb acylov nenasýtených mastných kyselín viazaných v triacylglyceroloch vodíkom a v závislosti od reakčných podmienok viac alebo menej ku geometrickej a polohovej izomerácii. Výsledným produktom katalytickej hydrogenácie olejov je rôznorodá zmes triacylglycerolov obsahujúcich pestrú paletu rozličných izomerizovaných zvyškov mastných kyselín.

Hydrogenačná reakcia je v technológii spracovania rastlinných olejov často úzkym miestom a jej intenzifikácia by nesporne bola ekonomickým prínosom. Všeobecne možno urýchliť priebeh chemických reakcií zvýšením re-

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

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

akčnej teploty. Pri hydrogenácii jedlých olejov sa zvyčajne používa teplota 180 °C, pretože pri teplotách 220 °C a vyšších vznikajú polymérne zlúčeniny a degradačné produkty. Navyše sa pri teplote 220 °C pozorovalo zníženie reakčnej rýchlosti [1]. Tlak plynu vplýva na rýchlosť hydrogenácie nepriamo zvýšením koncentrácie vodíka rozpusteného v oleji. Ďalším dôležitým faktorom ovplyvňujúcim rýchlosť heterogénnej hydrogenácie rastlinných olejov je katalyzátor, najmä jeho aktivita, selektivita [2] a odolnosť proti otrave katalyzátorovými jedmi [3, 4]. Inou možnosťou urýchlenia tejto reakcie je kontinuálna zacia procesu, no táto technológia sa celosvetovo využíva len ojedinele. Atraktívnym a netradičným technologickým prístupom je aplikácia ultrazvuku.

V širšom rozsahu našiel ultrazvuk (UZ) uplatnenie najmä v organickej chémii, a to vďaka urýchleniu priebehu chemických reakcií, vysokým výťažkom hlavných produktov a možnosti znížiť reakčnú teplotu na laboratórnu [5]. Pôvod týchto zmien sa ešte doteraz nepodarilo celkom objasniť. Jedným z rozhodujúcich činiteľov je pravdepodobne kavitácia, ktorá vzniká pri šírení UZ vln kvapalným prostredím. V rytme ultrazvukových akustických vln s frekvenciou vyššou ako 16 kHz prúdiacich cez kvapalinu dochádza k striedavému zriedovaniu a stláčaniu kvapaliny. Vo fáze zriedovania pri dostatočujúcom podtlaku presiahne vzdialenosť medzi molekulami kritickú hodnotu nevyhnutnú na zachovanie kompaktnosti kvapaliny, naruší sa jej celistvosť a utvoria sa kavitačné bubliny. Vo fáze stláčania (kompresie) kavitačné bubliny implodujú za generovania „horúcich miest“ s teplotou okolo 3000 K, tlakom 30 MPa a nanosekundovej životnosti [6]. Účinky UZ kavitácií možno analogizovať so zábleskovou pyrolýzou, fotochémiou, rádiolýzou a ostatnými vysokoenergetickými procesmi [7].

Tvorbu kavitácií ovplyvňujú viaceré faktory: frekvencia ultrazvuku, použitie rozpúšťadiel, teplota, obsah a tlak plynu, intenzita UZ a i. Vznik kavitácií podporuje prítomnosť rozptýlených tuhých častíc. Vzhľadom na to sa dá v heterogénnom hydrogenačnom systéme očakávať pozitívny účinok UZ na priebeh saturačnej reakcie.

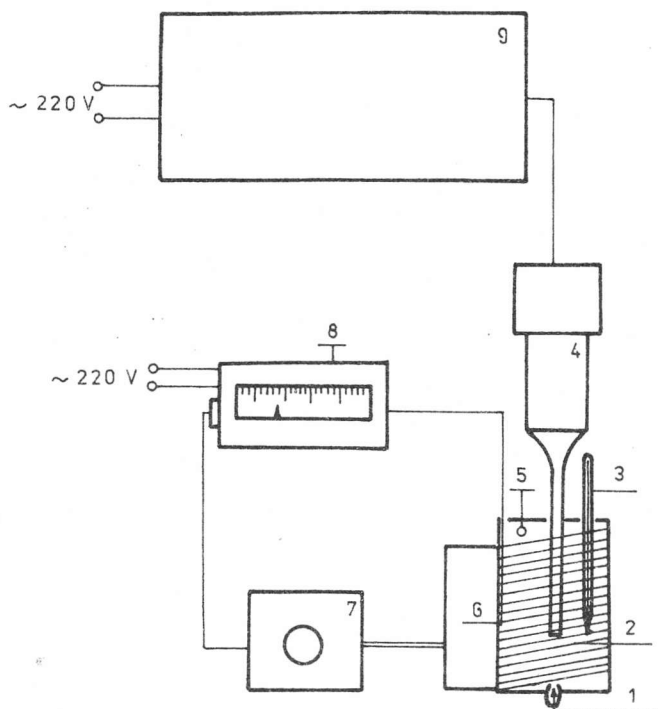
Snahou a cieľom našej práce bolo v laboratórnych podmienkach sledovať účinok ultrazvukovej energie na rýchlosť katalytickej hydrogenácie olivového oleja a jej vplyv na tvorbu *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín.

Materiál a metódy

Hydrogenovali sme rafinovaný olivový olej z PTZ Nelahozeves, ktorý sme skladovali pri teplote +5 °C. Základné chemické charakteristiky: číslo kyslosti (ČK), jódové číslo podľa Hanuša (JČ) a číslo zmydelnenia (ČZ) sme

stanovili podľa ČSN 58 0101 [8-10]. Obsah vody a mydla sme stanovili podľa ON 58 0102 [11]. Hmotnostný podiel látok obsahujúcich fosfor sme určili podľa ČSN 58 0103 [12].

Reakcie katalyzovali dva druhy niklových katalyzátorov: domáci katalyzátor vyrobený v STZ Ústí nad Labem (označený STZ) a zahraničný NYSEL DM 3 vyrobený holandskou firmou Harshaw Chemie BV de Meern. Obsah niklu (gravimericky) a aktivitu katalyzátorov sme stanovili podľa normy [13, 14].



Obr. 1 Schéma ultrazvukového hydrogenačného zariadenia.

Legenda k obr. 1:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 1 – prívod vodíka | 5 – odvod vodíka |
| 2 – ohrevný kantalový drôt | 6 – Fe-ko termočlánok |
| 3 – ortuťový zábrus, teplomer | 7 – regulač. autotransformátor |
| 4 – ultrazvuková kmitavá sústava | 8 – regulátor Zeparis |
| | 9 – ultrazvuk. generátor |

Fig. 1 Scheme of ultrasonic hydrogenation apparatus.

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1 – hydrogen inlet | 5 – hydrogen outlet |
| 2 – heater | 6 – thermocouple |
| 3 – thermometer | 7 – regulating transformer |
| 4 – ultrasonic tool | 8 – temperature controller |
| | 9 – ultrasonic generator |

Hydrogenačná aparátúra pozostávala zo skleného reaktora s užitočnou náplňou 220 g oleja. Vodík sa zavádzal do reakčnej suspenzie rúrkou s vnútorným priemerom 3 mm, umiestnenou v dne reaktora. Na ohrev a reguláciu teploty sme použili prístroj ZEPARIS (ČSSR). Pri aplikácii ultrazvuku sme cez manžetu zo silikónovej gumeny do reaktora z hornej časti zasunuli a tesne upevnili ultrazvukový nástroj napojený na ultrazvukový generátor UG 630 TA (Vráble, ČSSR). Schéma ultrazvukového hydrogenačného zariadenia je na obr. 1.

Zloženie mastných kyselín vo vzorkách hydrogenovaného olivového oleja sme po konverzii na metylestery analyzovali metódou rozdeľovacej plynovej chromatografie na náplňovej kolóne (Hewlett Packard 7620A) a na kapilárnej kolóne (Carlo Erba Fractovap 4160) za podmienok uvedených v práci [15]. Obsah *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín sme stanovili IČ spektroskopiou na prístroji SPECORD 71 IR (DDR) podľa metód Cd 14-61 v metódach odporúčaných AOCS [16].

Podmienky hydrogenácií boli rovnaké ako v predchádzajúcej práci [17]. Vzorky hydrogenovaného olivového oleja sme odoberali v určitých časových intervaloch zvolených na základe priebežného stanovenia nenasýtenosti oleja meraním indexu lomu.

Výsledky a diskusia

Rafinovaný olivový olej charakterizujú tieto chemické parametre: JČ podľa Hanuša 85,2 % I_2 , ČK = 0,1 mg KOH.g⁻¹ oleja, ČZ = 199,6 mg KOH.g⁻¹ oleja, stopový obsah vody a množstvo látok obsahujúcich fosfor 0,085 % (ako stearooleocitín). Zloženie mastných kyselín v hmotnostných % bolo: kyselina palmitová – 9,1 %, kys. stearová – 2,4 %, kys. olejová – 78,7 %, kys. linoľová – 9,8 %.

Použité niklové katalyzátory mali základné charakteristiky: katalyzátor STZ: aktivita 55 °C, obsah Ni = 13,4 %, katalyzátor NYSEL DM3: aktivita 66 °C, obsah Ni = 25,2 %.

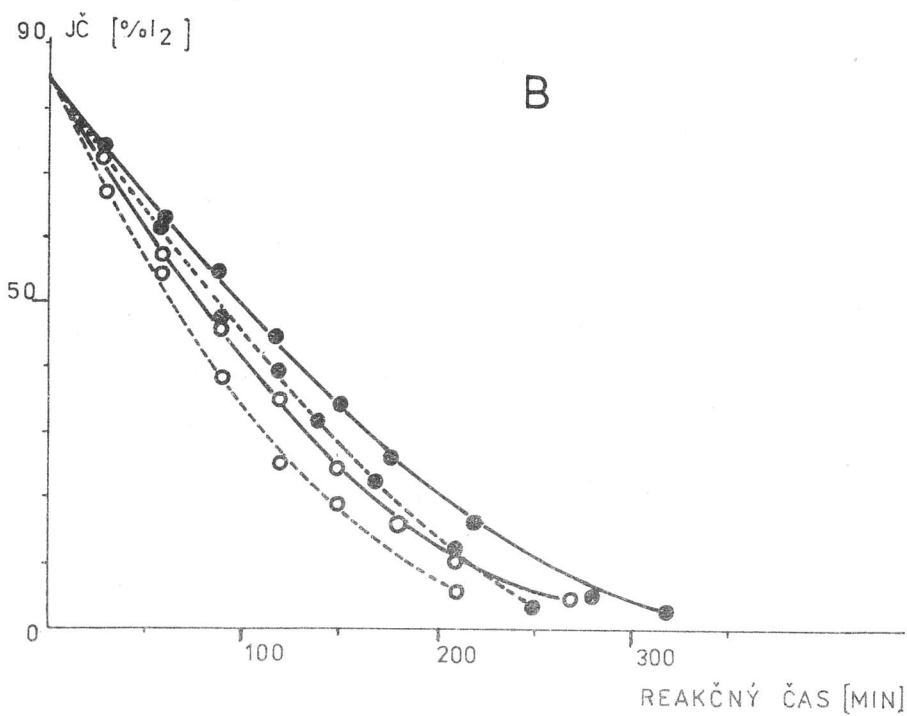
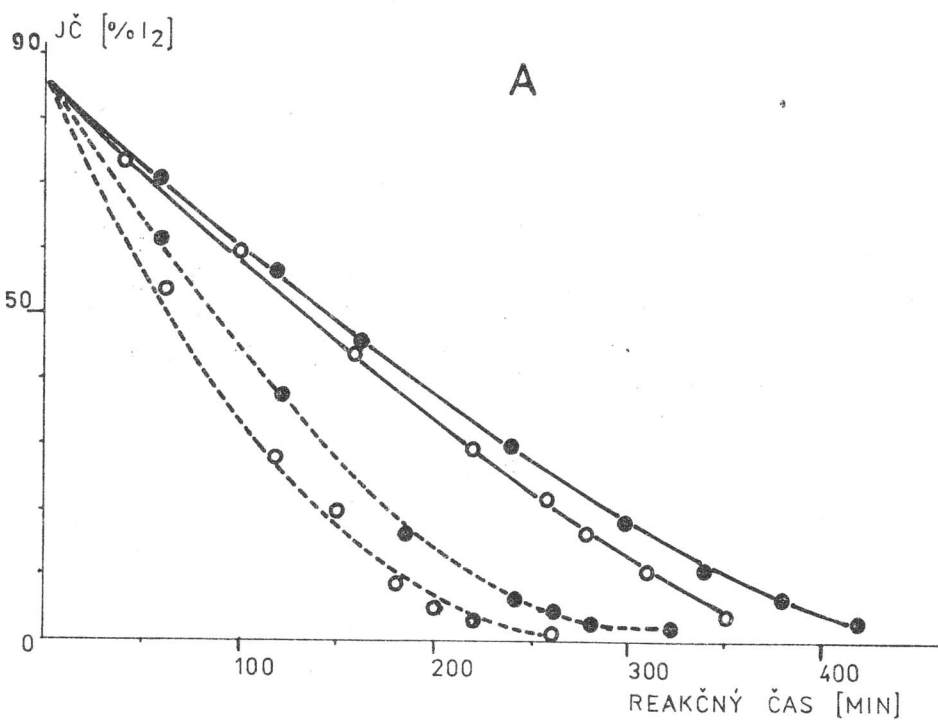
Aktivita katalyzátorov sa v priebehu experimentu nemenila, paralelným opakovaním hydrogenácií sme získali takmer zhodné výsledky v celom časovom priebehu reakcií. Vo vzorkách odoberaných priebežne v množstve 4-5 ml sme po odfiltrovaní katalyzátora stanovili JČ, zastúpenie mastných kyselín a obsah *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín vyjadrených ako triela-idín.

Neexponenciálny priebeh kinetickej závislosti hydrogenácie olivového

oleja vyjadrený poklesom JC oleja od času reakcie (obr. 2) signalizoval, že faktorom limitujúcim rýchlosť saturačnej reakcie boli difuzivita a transportné deje uplatňujúce sa pri heterogénnej katalýze. Zdokonalenie obtekania zŕn katalyzátora plynom a zlepšenie kontaktu s kvapalnou fázou, t.j. lepší transport hmoty, sa nepodarilo zabezpečiť ani zvýšením veľkosti objemového prietoku plynu na takmer dvojnásobok pôvodného (zo 75 na 135 l.h⁻¹). Naopak, zvýšenie prietoku plynu malo negatívny účinok na urýchlenie saturačnej reakcie hydrogenácií pri použití ultrazvuku. Túto skutočnosť si vysvetľujeme tak, že pri menšej prietokovej rýchlosti sa veľké bubliny vodíka postupujúce v protismere k vyžarovanému ultrazvukovému vlneniu rovnomerne a kontinuálne dostávali do oblasti jeho pôsobenia a rozdrobili sa na veľký počet malých bublín, ktorých celkový povrch bol väčší, ako mali pôvodné bubliny. Tým sa zväčšila plocha, cez ktorú mohlo difundovať a následne sa rozpúšťať v oleji väčšie množstvo vodíka. Navyše intenzívne ultrazvukové žiarenie strhávalo v smere vyžarovania malé bublinky vodíka, a tým predĺžilo ich zdržný čas v oleji, čo opäť pozitívne ovplyvnilo koncentráciu vodíka schopného zúčastniť sa na reakcii. Pri zvýšení prietokovej rýchlosti plynu sa jeho tok stal turbulentnejším, zintenzívnilo sa síce premiešavanie reakčnej suspenzie, no väčšia časť bublín pretekajúceho vodíka bez zadržania a „rozdrobenia“ unikla z reakčného systému.

Účinok UZ sme zhodnotili porovnaním rýchlostných konštánt reakcie nasycovania dvojitych väzieb triacylglycerolov vodíkom spôsobom uvedeným v tabuľke 1. Hodnoty príslušných rýchlostných konštánt sme vypočítali pomocou výpočtového programu s pracovným názvom OPTIM 3, vychádzajúceho z kinetického modelu hydrogenácie kyseliny olejovej, ako to uvádzajú Horiuti-Polanyi [18]. Z údajov uvedených v tabuľke je evidentné, že maximálne pozitívny účinok ultrazvuku vzhľadom na rýchlosť saturačnej reakcie sa dosiahol pri hydrogenácii katalyzovanej katalyzátorom NYSEL DM3 pri prietokovej rýchlosti plynu 75 l.h⁻¹ (trojnásobné urýchlenie hydrogenácie vplyvom ultrazvuku). O niečo nižší účinok ultrazvuku sme pozorovali pri použití domáceho katalyzátora STZ (dvojnásobný). V študovaných prípadoch sa v najväčšej miere uplatnil disperzný účinok ultrazvuku. Rýchlosť satureovania dvojitych väzieb nenасыtených triacylglycerolov vodíkom sa zvýšila aj kavitáciou a intenzívnejším premiešavaním (zdokonalením vzájomného kontaktu ragujúcich zložiek).

Pri prietoku 135 l.h⁻¹ nebol pre oba použité katalyzátory účinok ultrazvuku taký výrazný ako pri prietoku 75 l.h⁻¹ z dôvodov, ktoré sme spomenuli. V našej práci dosiahnuté pozitívne výsledky týkajúce sa účinku ultrazvuku na rýchlosť heterogénnej hydrogenácie rastlinných olejov nie sú také vynikajúce, ako udávajú skromné literárne pramene pre kontinuálnu a diskontinuálnu hydrogenáciu sójového oleja v prítomnosti niklového a Cu-Cr katalyzátorov



s aplikovaním ultrazvuku [19, 20]. Výsledky uvedené v týchto prácach podľa nášho názoru však nemožno vždy považovať za korektné, napr. určité zvýšenie rýchlosti hydrogenácie s aplikáciou ultrazvuku bolo spôsobené nekontrolovateľným vzrastom teploty v reakčnej komôrke [19] a autori práce [20] nesprávne zhodnotili vplyv ultrazvuku na rýchlosť hydrogenácie porovnaním svojou podstatou odlišných technologických procesov: kontinuálneho a diskontinuálneho. Naše výsledky sa dajú porovnať s doteraz najnovšími publikovanými údajmi získanými pre diskontinuálne ultrazvukové a bezultrazvukové hydrogenácie sójového oleja v prítomnosti niklového katalyzátora [21]. Autori pre ne uvádzajú priemerne päťnásobné urýchlenie hydrogenácie pôsobením ultrazvuku. Pre rôzne sledované tlaky vodíka však zaznamenali rôzne reakčné rýchlosti.

V tabuľke sú okrem rýchlostí saturačnej reakcie udané aj rýchlosti geometrickej izomerizácie prebiehajúcej na dvojitych väzbách triacylglycerolov a sumy štvorcov odchýliek (V) medzi nameranými a teoretickými hodnotami nenasýtenosti hydrogenovaných olejov (udaných jódovým číslom podľa Hanuša) a koncentráciou *trans* dvojitych väzieb acylov nenasýtených mastných kyselín. Z porovnania týchto údajov vyplýva, že z hľadiska rýchlosti saturácie nenasýtených väzieb vodíkom je aktívnejší katalyzátor NYSEL, z hľadiska geometrickej izomerizácie katalyzátor STZ. Ultrazvukom sa mierne potlačila tvorba *trans*-izomérov ako následok rýchlejšej hydrogenácie, čo je v súlade s pozorovaniami zníženia rýchlostí izomerizačných reakcií pri urýchlení reakcie saturovania nenasýteností vodíkom. Maximálna koncentrácia *trans*-izomérov v rozmedzí 35–50 % vyjadrených ako trielaidín sa zaznamenala pri

Obr. 2 Závislosť jódového čísla (JČ) hydrogenovaného olivového oleja od času reakcie.
Podmienky: 0.1 % Ni/200 g oleja, 180 °C, prietok vodíka:
A – 75 l.h⁻¹
B – 135 l.h⁻¹

Legenda k obr. 2:

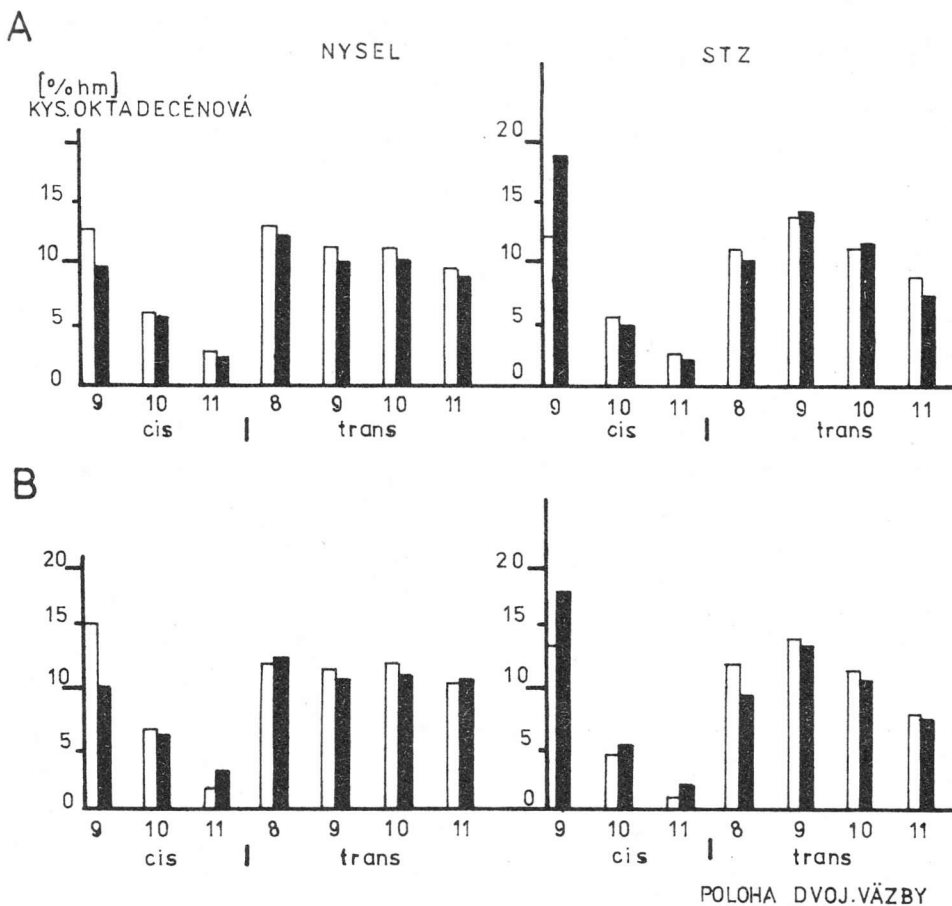
NYSEL	katalyzátor:	STZ
o — — —	s ultrazvukom	— — — ●
o — — —	bez ultrazvuku	———— ●

Fig. 2 Dependence of iodine value (JČ) of hydrogenated olive oil on reaction time
JČ – iodine value, temperature 180 °C, 0.1 % by wt Ni/oil
A – hydrogen flow – rate 75 l.h⁻¹
B – hydrogen flow – rate 135 l.h⁻¹
catalyst

NYSEL		STZ
o — — —	ultrasonic	— — — ●
o — — —	non-ultrasonic	———— ●

Tabuľka 1. Vplyv ultrazvuku na rýchlosť hydrogenácie olivového oleja
Table 1. The influence of ultrasound on the hydrogenation rate of olive oil.

Ultrazvuk ¹	Katalyzátor ²	prietok H ₂ ³ [l.h ⁻¹]	V	Rýchlosť saturácie ⁴ γ [min ⁻¹]	Rýchlosť izomerácie ⁵ [min ⁻¹]	Vplyv ultrazvuku na rýchlosť saturácie ⁶
–	STZ	75	5,12.10 ⁻³	5,14 . 10 ⁻⁴	93,1	2,2
+	STZ	75	2,05.10 ⁻³	1,13 . 10 ⁻³	56,9	
–	NYSEL	75	5,61.10 ⁻³	6,36 . 10 ⁻⁴	93,4	3,2
+	NYSEL	75	4,12.10 ⁻³	2,07 . 10 ⁻³	53,5	
–	STZ	135	6,42.10 ⁻³	9,11 . 10 ⁻⁴	67,6	4,5
+	STZ	135	2,42.10 ⁻³	1,13 . 10 ⁻³	56,9	



Obr. 3 Závislosť polohy dvojitej väzby cis a trans izomérov kyseliny oktadecénovej v hydrogenovanom olivovom oleji s maximálnym obsahom trans izomérov. Podmienky reakcií: 0.1 % hm. Ni/200 g oleja, 180 °C, prietok vodíka: A – 75 l.h⁻¹, B – 135 l.h⁻¹.

Fig. 3 Dependence of double bond position of cis-and trans- octadecenoic fatty acid isomers present in hydrogenated olive oil with maximum trans isomers level. Reaction conditions: 0.1% Ni by wt/200 g of oil, temperature 180 °C, hydrogen flow – rate A – 75 l.h⁻¹, B – 135 l.h⁻¹

Legenda k obrázku č. 3: – hydrogenácia bez ultrazvuku
 – hydrogenácia s ultrazvukom
 – non – ultrasonic hydrogenation – ultrasonic hydrogenation

Tabuľka k obrázku č. 3: Table to figure 3:

katalyzátor ¹	ultrazvuk ²	prietok vodíka ³ l.h ⁻¹	jódové číslo ⁴ % I ₂	% trans izomérov ⁵
NYSEL	—	75	60.2	44.3
NYSEL	+	75	54.1	50.2
STZ	—	75	56.9	41.5
STZ	+	75	62.4	38.4
NYSEL	—	135	62.1	42.0
NYSEL	+	135	54.3	41.6
STZ	—	135	55.3	41.0
STZ	+	135	57.6	37.0

¹Catalyst; ²ultrasound; ³hydrogen flow-rate l.h⁻¹; ⁴iodine value [% I₂]; ⁵trans isomers content [% tricladin]

hodnotách jódových čísel 55-62 % I₂ a výlučne k nej prispievali *trans*-izoméry kyseliny olejovej. Z polohových *trans*-izomérov kyseliny oktadecénovej (obr. 3) dominoval 9-*trans* izomér pri použití katalyzátora STZ na rozdiel od *trans*-izoméru s dvojitou väzbou v polohe 8, ktorý prevládal vo frakcii *trans*-izomérov hydrogenovaného olivového oleja pri použití katalyzátora NYSEL. V *cis*-frakcii polohových izomérov bol v maximálnej koncentrácii zastúpený 9-*cis*-izomér, a to aj pri celkovom hodnotení zastúpenia polohových izomérov bez ohľadu na geometriu dvojitej väzby.

Za pomoc pri konštrukcii ultrazvukového zariadenia autori ďakujú J. Hanzlíkovi a P. Čelkovi, pracovníkom VÚMA, Nové Mesto nad Váhom a za technickú pomoc V. Grmanovej a Ing. D. El-kovi.

Literatúra

1. BERN, L. – HELL, M. – SCHÖÖN, N. H., J. Am. Oil. Chem., Soc., 52, 1975, č. 10, s. 391.
2. COENEN, J. W. E., Rev. Ital. Sostanze Grasse, 58, 1981, č. 9, s. 445.
3. KLIMMEK, H., J. Am. Oil. Chem. Soc., 61, 1984, č. 2, s. 200.
4. KOMAN, V. – PROKAJ, J. – SCHMIDT, Š., Bull. PV, 22(2), 1983, č. 4, s. 239.
5. TOMA, Š. – KALISKÁ, V., Chem. Listy, 79, 1985, č. 6, s. 578.
6. LORIMER, V. P. – MASON, T. J., Chem. Soc. Rev., 16, 1987, s. 239.
7. SUSLICK, K. S. – GOODALE, J. W. – SCHUBERT, P. F. – WANG, H. H., J. Am. Chem. Soc., 105, 1983, č. 8, s. 5781.
8. ČSN 580101: Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení čísla kyselosti, 1965.
9. ČSN 500101: Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení jódového čísla podle Hanuše, 1965.
10. ČSN 580101: Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení čísla zmydlení, 1965.
11. ON 580102: Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení mýdla v olejích a emulgátorech, 1968.

12. ČSN 580103: Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení hmotnostního podílu látek obsahujících fosfor, 1985.
13. ON 580102: Provozní metody zkoušení olejin, tuků a olejů. Stanovení niklu vážkově, 1968.
14. ON 580102: Provozní metody zkoušení olejin, tuků a olejů. Stanovení aktivity katalyzátoru, 1968.
15. ČELKOVÁ, A.: Vplyv technologických podmienok na hydrogenáciu rastlinných olejov. (Kandidátska dizertácia.) Bratislava 1988. – Chemickotechnologická fakulta SVŠT.
16. American Oil Chemist's Society Official and Tentative Methods of Analysis. Vol. I, 3rd ed. Champaign, American Oil Chemists's Society 1981.
17. ČELKOVÁ, A. – SCHMIDT, Š. – KAVULIAK, B., Bull. PV 27 (7). 1988, š. 3–4, s. 431–438
18. EMKEN, E. A. – DUTTON, H. V.: Geometrical and Positional Fatty Acid Isomers. Champaign, American Oil Chemists's Society 1979, 344 s.
19. MOULTON, K. V. M. – KORITALA, S. – FRANKEL, E. N., J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1983, č. 7, s. 1257.
20. MOULTON, K. V. M. – KORITALA, S. – WARNER, K. – FRANKEL, E. N., J. Am. Oil Chem. Soc., 64, 1987, č. 4, s. 542.
21. COVEY, E. J. – MUKA NA WA M. – WAN, P. J., J. Am. Oil Chem. Soc., 65, 1988, č. 4, s. 525.

Do redakcie došlo 9. 2. 1989.

Сонохимические действия ультразвука на гидрогенизацию оливкового масла

Резюме

Работа исследует влияние ультразвука на скорость гетерогенной катализированной гидрогенизации оливкового масла по отношению к сатурации ненасыщенных связей триацилглицеролов водородом на их геометрическую изомеризацию и на характер возникнувших изомеров. Авторы наблюдали за действием ультразвука при различных реакционных условиях и при применении двух типов коммерческих никелевых катализаторов домашнего и иностранного производства. В самом положительном случае авторы заметили 3-кратное ускорение сатурации двойных связей водородом действием ультразвука.

Sonochemical effects of ultrasound on hydrogenation of olive oil

Summary

The influence of ultrasound on the rate of the heterogeneously catalyzed hydrogenation of olive oil with respect to the saturation of the unsaturated triacylglycerol bonds with hydrogen, on their geometrical isomerization and on the character of the isomers formed have been investigated. The effect of ultrasound has been studied under different reaction conditions and under the use of two types of commercial nickel catalysts of home and foreign provenience. In the most favourable case, up to 3-fold acceleration of the saturation of double bonds with hydrogen under the effect of ultrasound has been observed.