

Vplyv distribúcie vodíka na hydrogenáciu oleja monoénového typu

ADRIANA ČELKOVÁ – BRANISLAV KAVULIAK – ŠTEFAN SCHMIDT

Súhrn. V práci sme sledovali vplyv distribúcie vodíka na rýchlosť hydrogenácie a tvorbu *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín olivového oleja v dvoch vsádzkových reaktoroch s rôznym spôsobom zavedenia vodíka do reakčnej masy. V definovaných podmienkach laboratórnych hydrogenácií s použitím dvoch komerčných niklových katalyzátorov sme sledovali zmeny jódového čísla od času reakcie, zastúpenie jednotlivých mastných kyselín a vznik ich *trans*-izomérov.

Za inak rovnakých reakčných podmienok má spôsob distribúcie vodíka a veľkosť jeho prietoku značný vplyv nielen na rýchlosť hydrogenácie, ale ovplyvňuje aj poriadok reakcie (so znížením rýchlosti prietoku vodíka a zhoršením jeho disperzie klesol poriadok reakcie, riadiacim dejom sa stali difúzivita a prenos hmoty). Rýchlu hydrogenačnú reakciu charakterizoval celkove nižší obsah *trans*-izomérov

Parciálna katalytická hydrogenácia jedlých olejov a tukov je u nás zatiaľ jediným spôsobom výroby tuhých zložiek násad pre emulgované tuky a šorteniny. Použitie týchto výrobkov v ľudskej výžive je mnohostranné; okrem priameho konzumu o vitamíny A a E obohatených nátierok (napr. dietetické margaríny Hera, Juno a Dukát) sa špeciálne pripravené stužené oleje používajú v mnohých ďalších odboroch potravinárskeho priemyslu.

Hydrogenácia, resp. stužovanie je chemický spôsob modifikácie tukov, pričom výsledný produkt vykazuje zvýšenú oxidačnú a chuťovú stabilitu. Príčinou je zmena štruktúry a zloženia mastných kyselín (MK) a tak isto aj triacylglycerolových molekúl. Základné teoretické a technologické poznatky o parciálnej katalytickej hydrogenácii (PKH) jedlých olejov a tukov uvádzajú monografie [1, 2].

Z chemického hľadiska je PKH saturácia dvojitého väzieb acylov nenasýtených mastných kyselín v triacylglyceroloch (TAG) vodíkom za prítomnosti

katalyzátora, zvýšenej teploty a miernom pretlaku. Ide o heterogénnu reakciu prebiehajúcu v trojfázovom systéme, ktorý pozostáva z tuhého katalyzátora, kvapalného oleja a plynného vodíka. Okrem teploty a tlaku, ktoré sú zásadnými faktormi ovplyvňujúcimi priebeh chemických reakcií, každá z týchto troch fáz sa zúčastňuje na ovplyvnení rýchlosti hydrogenácie – vodík svojou koncentráciou (tlakom), čistotou, spôsobom zavedenia do reakčnej suspenzie, olej nenasýtenosťou, obsahom látok pôsobiacich ako inhibítory a katalyzátorové jedy (sírne zlúčeniny, fosfolipidy, MK, mydlá, farbivá) a katalyzátor typom a koncentráciou aktívneho kovu, ako aj vlastnosťami nosiča [3-6].

Mimoriadny význam má pri PKH prenos hmoty medzi fázami, pretože vo veľkej miere determinuje skutočné koncentrácie reaktantov blízko povrchu katalyzátora a tie potom určujú rýchlosť reakcie [7, 8]. Na to, aby sa vodík dispergovaný v podobe bubliniek dostal k povrchu katalyzátora, musí sa rozpustiť v oleji. Hypoteticky bublinky plynu, prúdiace masou oleja turbulentným tokom, sú obklopené nepohyblivou vrstvičkou oleja, ktorú musí rozpustený vodík prekonať molekulovou difúziou. Rovnakým transportným dejom prechádza vodík cez nepohyblivú vrstvičku oleja, ktorá obklopuje aj čiastočku katalyzátora, adsorbuje sa na jeho povrchu ako atomárny vodík a môže reagovať s nenasýtenými TAG molekulami. Difúzny transport cez dva nepohyblivé olejové filmy vyžaduje koncentračné gradienty úmerné rýchlosti transportu, ktorá sa rovná rýchlosti hydrogenácie. Zvýšenie intenzity premiešavania má za následok jemnejšiu disperziu bublín vodíka v oleji, zväčšuje sa styčná plocha, cez ktorú vodík difunduje, požadovaný gradient bude menší a v súlade s tým bude vyššia koncentrácia vodíka. Vysoká koncentrácia rozpusteného vodíka v blízkosti katalyzátora sa prejaví vysokým pokrytím jeho povrchu adsorbovaným vodíkom, čo bude mať za následok, že akákoľvek MK normálne naviazaná na povrchu katalyzátora jednou väzbou (t.j. dvoma atómami C) sa saturuje na nasýtenejšiu, resp. nasýtenú MK. Vtedy prebieha rýchla hydrogenačná reakcia. Naopak, keď je pokrytie povrchu katalyzátora vodíkom malé, dochádza ku konfiguračným zmenám dvojitych väzieb z pôvodnej *cis*-formy nenasýtenej MK na zodpovedajúci *trans*-izomér a k posunu dvojitej väzby na iné miesto v reťazci acylu nenasýtenej MK. Schémy reakcií vedúcich k tvorbe rôznych izomérov a produktov hydrogenácie podrobnejšie uvádza [9].

Cieľom tejto práce bolo charakterizovať vplyv dvoch zvolených spôsobov distribúcie vodíka na rýchlosť hydrogenácie olivového oleja. Kvôli komplexnejšiemu pohľadu sme sledovali aj tvorbu *trans*-izomérov nenasýtených MK v triacylglyceroloch stuženého olivového oleja.

Materiál a metódy

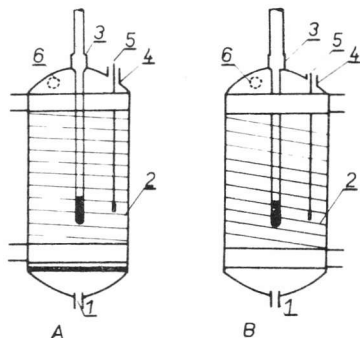
Na modelové hydrogenácie sme použili rafinovaný olivový olej dodaný z Povltavských tukových závodov Nelahozeves. Olej sme skladovali pri teplote $+ 5^{\circ}\text{C}$. Základné chemické charakteristiky: číslo kyslosti (ČK), jódové číslo podľa Hanuša (JČ) a číslo zmydelnenia (ČZ) sme stanovili podľa ČSN 58 0101 [10]. Obsah vody (destilačne s xylénom) a mydla sme stanovili podľa ON 58 0102 [11]. Hmotnostný podiel látok obsahujúcich fosfor sme určili podľa ČSN 58 0130 [12].

Na katalýzu hydrogenačných reakcií sme použili dva druhy komerčných niklových katalyzátorov, tuzemský katalyzátor vyrobený v STZ Ústí nad Labem a holandský katalyzátor Nysel DM3 firmy Harshaw. Obsah niklu (gravimetricky) a aktivitu katalyzátorov sme stanovili podľa normy [11].

Na štúdium distribučných javov sme zhotovili a použili dva špeciálne hydrogenačné sklené autoklávy. V prvom z nich sa vodík dispergoval cez sintrovú výplň dna (veľkosť pórov $6,4\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$). V druhom reaktore sa vodík zavádzal do reakčnej suspenzie trubicou vnútorného priemeru 3 mm. Na reguláciu teploty sme použili prístroj Zeparis (ČSSR). Schéma oboch typov použitých sklených reaktorov je na obrázku 1.

Obr. 1. Hydrogenačný reaktor so sintrovým dnom veľkosti pórov $6,4\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ (A) a reaktor s trubicou vnútorného priemeru 3 mm (B). 1 – vstup vodíka, 2 – ohrevný kontaktný drôt, 3 – teplomer, 4 – vzorkovací otvor, 5 – termočlánok Fe-Ko, 6 – výstup vodíka.

Fig. 1. Hydrogenation reactor with sintered bottom, pore diameter $6,4\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ (A) and reactor with pipe inter diameter 3 mm (B). 1 – hydrogen inlet, 2 – warming contact wire, 3 – thermometer, 4 – sampling gap, 5 – thermocouple Fe-Ko, 6 – hydrogen outlet.



Zastúpenie MK vo vzorkách hydrogenovaného olivového oleja sme po konverzii na metylestery analyzovali metódou rozdeľovacej plynovej chromatografie (HP 7620 A) za podmienok uvedených v [13]. Obsah *trans*-izomérov nenasýtených MK sme stanovili IČ spektroskopiou na prístroji Specord 71 IR (NDR), podľa metódy Cd 14-61 v [14].

Podmienky hydrogenácií:

| | |
|--------------------------|--|
| hmotnosť oleja | 200 g, |
| množstvo Ni katalyzátora | 0,1 % Ni na hmotnosť oleja, |
| teplota | $180 \pm 1^{\circ}\text{C}$, |
| prietok vodíka | 75, resp. $135\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$. |

Vzorky parciálne hydrogenovaného olivového oleja sme odoberali v pravidelných časových intervaloch bez zrušenia reakčných podmienok.

Výsledky a diskusia

Použitý rafinovaný olivový olej charakterizujú tieto chemické parametre: JČ podľa Hanuša $85,2 \text{ g I}_2 \cdot 100^{-1} \text{ g oleja}$, ČK = $0,1 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1} \text{ oleja}$, ČZ = $199,6 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1} \text{ oleja}$, stopový obsah vody a obsah látok obsahujúcich fosfor = $0,085 \%$ (v prepočte na stearooleocitín). Zastúpenie mastných kyselín pôvodného olivového oleja v hmotnostných % bolo takéto: kyselina palmitová – $9,1 \%$, kyselina stearová – $2,4 \%$, kyselina olejová – $78,7 \%$ a kyselina linolová – $9,8 \%$. Sledované dva druhy niklových katalyzátorov mali tieto základné charakteristiky:

katalyzátor STZ : aktivita 55°C , obsah Ni = $13,0 \%$,

katalyzátor Nysel: aktivita 66°C , obsah Ni = $25,0 \%$.

Aktivita oboch použitých katalyzátorov sa v priebehu experimentálnej práce nemenila a paralelným opakovaním hydrogenácií sme zaznamenali takmer zhodné výsledky v celom časovom priebehu reakcie. Vzorky sme odoberali priebežne v množstve $4\text{--}5 \text{ cm}^3$ a po odfiltrovaní katalyzátora sme stanovili JČ, zloženie MK a % *trans*-izomérov nenasýtených MK vyjadrených ako trielaidín. Zo získaných údajov sme zostrojili závislosti znázornené na obrázku 2.

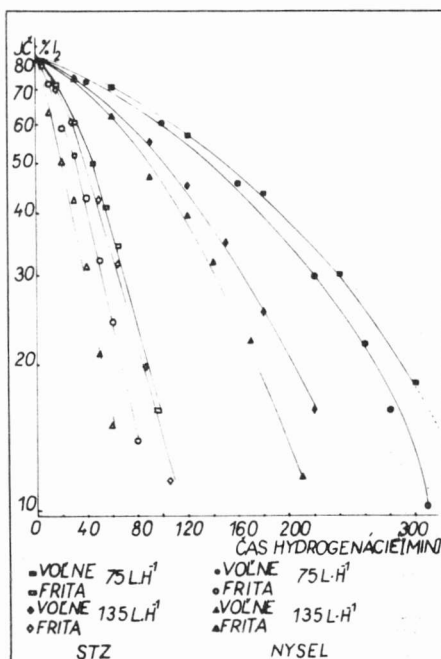
Pri oboch druhoch Ni katalyzátora a pri oboch objemových prietokoch H_2 pri použití reaktora s fritou je zrejmy lineárny pokles JČ od času hydrogenácie, čo je v súlade s predpokladanou kinetickou rovnicou pseudoprvého poriadku. Odklon od linearity v počiatočnej fáze reakcie predstavuje pravdepodobne tzv. indukčnú periódu [15]. Jej hlavnou príčinou je aktivácia katalyzátora v počiatočnom štádiu reakcie.

Pri zavedení H_2 do reakčnej suspenzie vo forme veľkých bublín cez otvor prírodnej trubice bola pravdepodobne faktorom limitujúcim rýchlosť reakcie koncentrácia (dostupnosť) rozpusteného vodíka. Tento predpoklad potvrdzuje znížená rýchlosť reakcie a tvar závislosti $\log \text{JČ} = f(t)$. Zistili sme, že časy potrebné na dosiahnutie minimálneho JČ (5% I_2) boli zhodne pri oboch katalyzátoroch v reaktore s trubicou pri prietoku $135 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ približne o 100 minút kratšie ako pri $V = 75 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. V reaktore s distribúciou vodíka cez fritu sa minimálne JČ získalo pri oboch prietokoch za približne rovnaký čas. Možno teda zhrnúť, že pri ostatne spomenutom reaktore nemala veľkosť prietoku vodíka zásadný vplyv na rýchlosť reakcie.

Obrázok 3 znázorňuje typický priebeh zmien obsahu MK počas hydrogenácie. V tomto prípade sme použili katalyzátor Nysel DM3 a prietok vodíku v reaktore s fritou bol nastavený na hodnotu 75 l.h^{-1} . Obsah kyseliny palmitovej (hexadekánovej, 16:0) sa prirodzene nemenil, kým množstvo kyseliny ole-

Obr. 2. Závislosť log JČ od času hydrogenácie olivového oleja. Reakčné podmienky: 200 g oleja, 0,1 % Ni, 180°C .

Fig. 2. Dependence log IN (iodine number) on hydrogenation time of olive oil. Reaction conditions: 200 g oil, 0.1% Ni, 180°C . (¹Iodine number; ²Hydrogenation time; ³Free; ⁴Sintered glass – frit.)

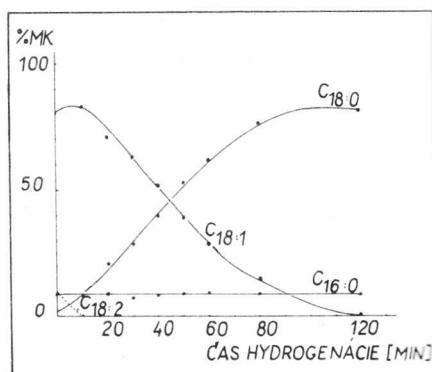


jovej (oktadecénovej, 18:1) po dosiahnutí maxima exponenciálne klesalo. V súlade s týmto poklesom narastal obsah kyseliny stearovej (oktadekánovej, 18:0). Kyselina linolová (oktadekadiénová, 18:2) zreagovala prakticky v prvých minútach hydrogenácie. Obdobné závislosti sme získali pri všetkých laboratórnych hydrogenáciách olivového oleja.

Veľmi dôležitým ukazovateľom biologickej hodnoty hydrogenovaných rastlinných olejov je obsah nenasýtených MK so zmenenou geometriou (*cis-trans*) dvojitych väzieb. Na porovnanie izomerizačných schopností katalyzátorov a reakčných podmienok, pri ktorých vznikajú *trans*-formy acylov MK, sme zobrazili závislosť % *trans*-izomérov od hodnoty JČ (obr. 4 a 5). Z priebehu jednotlivých kriviek je zrejmé, že so vzrastajúcou reakčnou rýchlosťou klesá obsah, resp. znižuje sa tvorba *trans*-izomérov nenasýtených MK. Tento poznatok je v súlade s literárnymi údajmi [1, 16]. Po dosiahnutí stavu, keď v reakčnom systéme bolo zhruba 55-60 % kyseliny olejovej, bola táto závislosť pri všetkých sledovaných podmienkach takmer rovnaká.

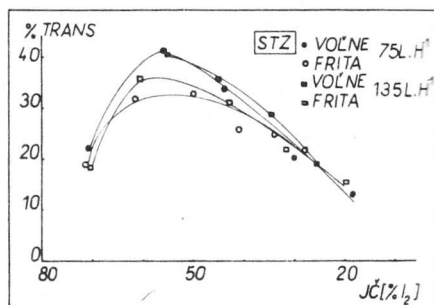
Obr. 3. Zmeny v zastúpení mastných kyselín počas hydrogenácie olivového oleja. Katalyzátor Nysel, vodík 75 l.h⁻¹, frit. Reakčné podmienky ako pri obr. 2.

Fig. 3. Changes in distribution of fatty acids during hydrogenation of olive oil. Catalyst Nysel, hydrogen 75 l.h⁻¹, frit. Reaction conditions as in Fig. 2. (¹% of fatty acids; ²Hydrogenation time.)



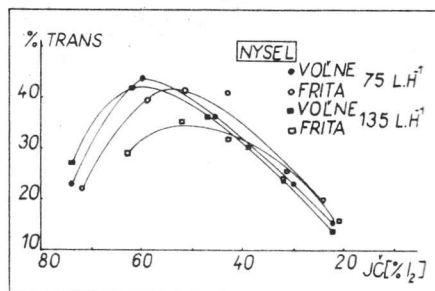
Obr. 4. Závislosť obsahu *trans*-izomérov nenásýtených MK olivového oleja od jódového čísla. Katalyzátor STZ. Reakčné podmienky ako pri obr. 2.

Fig. 4. Dependence of *trans* isomers content of unsaturated fatty acids of olive oil on iodine number. Catalyst STZ. Reaction conditions as in Fig. 2. (¹Free; ²Frit; ³Iodine number.)



Obr. 5. Závislosť obsahu *trans*-izomérov nenásýtených MK olivového oleja od jódového čísla. Katalyzátor Nysel DM3. Reakčné podmienky ako pri obr. 2.

Fig. 5. Dependence of *trans* isomers of unsaturated fatty acids of olive oil on iodine number. Catalyst Nysel DM3. Reaction conditions as in Fig. 2. (For 1-3 see Fig. 4.)



Záver

Zo získaných výsledkov kinetických meraní hydrogenácií olivového oleja v sklenených reaktoroch, zostrojených špeciálne na sledovanie vplyvu spôsobu distribúcie vodíka na rýchlosť hydrogenácie a tvorby izomérnych MK pri dvoch prietokoch vodíka a za použitia dvoch druhov Ni katalyzátorov, možno zhrnúť tieto závery:

1. Potvrdil sa predpoklad, že hydrogenácia bude prebiehať rýchlejšie v autokláve s jemnou disperziou vodíka (reaktor s fritou). Jemnou disperziou H_2 na drobné bublinky sa dosiahlo zväčšenie styčnej plochy medzi reagujúcimi zložkami a reakciu bolo možné opísať kinetickou rovnicou 1. poriadku. Pri tomto type distribúcie zvýšením veľkosti prietoku H_2 zo 75 na 135 l.h^{-1} sa reakcia neurýchlila, v oboch prípadoch bol čas dosiahnutia minimálneho JČ pre jednotlivé katalyzátory v podstate rovnaký; pre STZ katalyzátor bol dlhší v dôsledku jeho nižšej aktivity v porovnaní s katalyzátorom Nysel. Tento poznatok má význam pre voľbu podmienok PKH a ich optimalizáciu.

2. Pri sledovaní tvorby izomérnych MK sme zistili, že v reaktore s fritou vznikajú v dôsledku rýchlejšieho priebehu hydrogenácie v menšom množstve (v priemere o 6 %) a maximum dosahujú v čase kratšom ako v reaktore s trubicou. Zaujímavé je zistenie, že bez ohľadu na typ katalyzátora a veľkosť prietoku plynu sa maximálne množstvo *trans* MK vytvorilo pri JČ 50 v reaktore s fritou a pri JČ 60 v reaktore s trubicou.

3. Ukázalo sa ďalej, že nielen z hľadiska rýchlosti reakcie, ale aj z hľadiska tvorby menšieho obsahu *trans*-izomérov nenasýtených MK je výhodnejší reaktor so zabudovanou fritou, teda systém s jemnou disperziou vodíka. Na druhej strane, špeciálne na sledovanie izomerizačných reakcií prebiehajúcich počas PKH rastlinných olejov je mimoriadne vhodné používať reaktor s trubicou.

Za odbornú pomoc autori ďakujú Prof. Ing. J. Zajícovi, DrSc.

Literatúra

- [1] PATTERSON, H.B.W., Hydrogenation of Fats and Oils. London-New York, Applied Science Publ. 1983.
- [2] ULLRICH, L., Chémia a technológia jedlých tukov a olejov. Bratislava, SVTL 1963.
- [3] KLIMMEK, H., J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1984, č. 2, s. 200.
- [4] KOMAN, V. – PROKAJ, J. – SCHMIDT, Š., Bull. PV, 22, 1983, č. 4, s. 239.
- [5] ABRAHAM, V. – MAN, J.M., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, 1986, č. 9, s. 1185.
- [6] BECKMAN, H.J., J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1983, č. 2, s. 282.
- [7] COENEN, J.W.E., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 1976, č. 6, s. 382.
- [8] ZAJÍC, J. – VACKOVÁ, E. – BAREŠ, M., Niektoré kinetické aspekty hydrogenácie tukov. In: 22. seminár z technológie a analytiky tukov, Bílsko, 1983, s. 107.
- [9] LARSON, R., J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1983, č. 2, s. 275.
- [10] ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. 1965.
- [11] ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. 1968.
- [12] ČSN 58 0103. Metody zkoušení tuků a olejů. 1985.
- [13] SCHMIDT, Š., Zmeny štruktúr a vlastností lipidov vo vybraných technologických procesoch výroby jedlých tukov. [Kandidátska dizertácia]. Bratislava, 1986, 169 s. Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1986, s. 169.

- [14] American Oil Chemists' Society Official and Tentative Methods of Analysis, Cd 14-61. 3rd ed. Champaign, AOCS 1981.
- [15] STEFANOVIC, S. – PRICE, R.H. – ALBRIGHT, L.F., Fette Seifen Anstrichm., 80, 1978, č. 12, s. 464.
- [16] ČELKOVÁ, A., Izomerizačné javy pri hydrogenácii nenasýtených mastných kyselín. Kandidátske minimum. Bratislava, Chemicko-technologická fakulta SVŠT 1986, 67 s.

Влияние распределения водорода на гидрогенизацию масла моноэнового типа.

Резюме

Работа занимается исследованием влияния распределения водорода на скорость гидрогенизации и на образование транс изомеров ненасыщенных жирных кислот оливкового масла в двух загрузочных реакторах с различным способом введения водорода в реакционную массу. В определенных условиях лабораторных гидрогенизаций с применением двух коммерческих никелевых катализаторов были исследованы изменения иодного числа в зависимости от времени реакции, состав отдельных жирных кислот и возникновение *транс*-изомеров.

В этих самых реакционных условиях оказывает способ распределения водорода и величина его объемной скорости значительное влияние не только на скорость гидрогенизации но тоже на порядок реакции (с понижением объемной скорости водорода и ухудшением его дисперсии понизился порядок реакции, руководящим процессом стали диффузия и транспорт массы). Гидрогенизацию с высокой скоростью характеризует в общем низшее содержание *транс*-изомеров.

Effects of hydrogen distribution on monoene oil

Summary

In this paper, the effects of the hydrogen distribution on hydrogenation rate as well as on the formation of *trans* isomers of unsaturated olive oil fatty acids in two batch reactors with different modes of hydrogenation of reaction mass were investigated. The changes of iodine number independence on reaction time, the occurrence of respective fatty acids, and formation of their *trans* isomers were studied under the defined conditions of laboratory hydrogenation using two commercial Ni-catalysts.

Under constant reaction conditions, the way of hydrogen distribution and the rate of its flow showed strong influence not only on hydrogenation rate, but also on order of the reaction (by decreasing the flow rate of hydrogen and worsening its dispersion, the order of the reaction decreased diffusivity and mass transfer became rate determining steps). Rapid hydrogenation reaction was characterised by general lower content of *trans*-isomers.