

Účinnosť hydrogenačných katalyzátorov

ADRIANA ČELKOVÁ—ŠTEFAN SCHMIDT

Súhrn. V príspevku porovnávame účinnosť československých a zahraničných niklových katalyzátorov určených na hydrogenáciu jedlých olejov a tukov. Zistili sme veľké rozdiely v aktivite skúšaných katalyzátorov z hľadiska rýchlosti saturácie dvojitého väzby vodíkom a rozsahu geometrickej izomerizácie nenasýtených mastných kyselín. Zlá akosť domácich hydrogenačných katalyzátorov neumožňuje plne zhodnotiť našu základnú olejninu repku a zdôrazňuje nevyhnutnosť urýchleného riešenia nízkej úrovne riadenia stužovacieho procesu v priemyselnej praxi.

Priebeh parciálnej hydrogenácie triacylglycerolov katalyzovanej heterogénym katalyzátorom posudzovaný buď z hľadiska reakcie saturovania nenasýtených väzieb mastných kyselín vodíkom, buď z hľadiska preferencie izomerizačných reakcií prebiehajúcich na týchto väzbách, závisí od reakčných podmienok. Pojem reakčné podmienky zahŕňa na jednej strane fyzikálne (technologické) parametre, ako sú teplota a tlak plynu, resp. jeho disperzia. V súčasnosti zabezpečenie ich konštantnosti nepredstavuje nijaký problém.

Na druhej strane sú to parametre súvisiace s akosťou, zložením a množstvom reaktantov a katalyzátora. Vysoká čistota vodíka a oleja v zmysle odstránenia látok potláčajúcich účinnosť katalyzátora, ako sú fosfolipidy, voľné mastné kyseliny, mydlá, voda, niektoré plyny a farbivá, docieli sa dodržaním pracovnej a technologickej disciplíny pri elektrolýze vody a výrobe polorafinády. Dokonca i problém inhibičného účinku tioglukozinolátov prítomných v repkových semenách na aktivitu hydrogenačného katalyzátora sa podarilo vyriešiť vyšľachtením nových kultivarov repky olejnej s nízkym obsahom sírnych zlúčenín (menej ako 3 mg v prepočte na 3-butenylizotiokyanát v grame odtučnenej a bezvodej repkovej múčky) [1].

Ing. Adriana Čelková, CSc., Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 842 26 Bratislava.

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

Najpálčivejší problém v technológii hydrogenácie triacylglycerolov, ktorý na Slovensku pretrváva už roky, je problém akosti a účinnosti hydrogenačného katalyzátora.

Spomedzi viacerých typov kovov vhodných na heterogénnu hydrogenáciu triacylglycerolov v priemyselnom meradle sa vybral práve nikel kvôli: a) dostupnosti, b) nízkej cene a c) inertnej povahe oproti oleju [2]. Monopolným výrobcom jediného druhu niklového katalyzátora určeného na hydrogenáciu tukov a olejov v ČSFR sú Severočeské tukové závody, Ústí nad Labem.

Katalyzátor sa vyrába zo zmesi chloridu nikelnatého, síranu nikelnatého a kremeliny. Zmes sa po kalcinácii a pražení kalcinovaného sedimentu redukuje vodíkom za zvýšenej teploty na stupeň redukcie 30 až 50 a napokon sa pasivuje vysokostuženým tukom. Pasivovaná hustá suspenzia sa formuje do tvaru vločiek. Obsah niklu v katalyzátore sa pohybuje okolo hodnoty 13 hm. %.

V našom príspevku porovnávame účinnosť československých a zahraničných Ni-katalyzátorov z hľadiska rýchlosti hydrogenácie a rozsahu geometrickej izomerizácie a diskutujeme možné príčiny nevyhovujúcej akosti československých katalyzátorov.

Materiál a metódy

Hydrogenovali sme podzemnicový olej (Palma, š. p., Bratislava) s piatimi niklovými katalyzátormi vyrobenými v STZ Ústí nad Labem a štyrmi druhmi zahraničných Ni-katalyzátorov (Nysosel 325, Nysel DM 3, Harcat DM 2 — Harshaw, Holandsko a Pricat 9908, Unichema Int.) v sklenom reaktore [3]. Ako distribútor vodíka slúžilo sintrové dno reaktora s pórmí veľkosti 6,4—15 μm .

Reakčné podmienky sme upravili na základe výsledkov testovania rýchlostí hydrogenácií katalyzovaných vysokoaktívnymi zahraničnými katalyzátormi pridávanými v rôznych koncentráciách takto:

hmotnosť oleja	200 g
koncentrácia katalyzátora	0,025 % Ni/olej
teplota	180 °C
prietok vodíka	135 l. h ⁻¹

Podzemnicový olej sme charakterizovali jódovým číslom (JČ) podľa Hanuša a číslom kyslosti (ČK) podľa ČSN 58 0101 [4, 5].

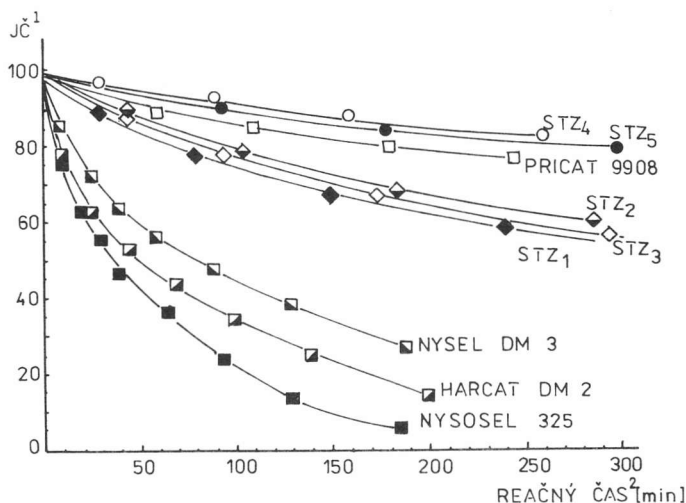
Vzorky hydrogenovaných olejov odoberaných počas hydrogenácií v množstve 5 ml sme po odfiltrovaní katalyzátora charakterizovali JČ a obsahom *trans*-izomérov [6]. Obsah niklu v katalyzátoroch sme stanovili gravimetricky podľa normy [7].

Výsledky a diskusia

Východiskový podzemnicový olej mal tieto analytické parametre: $J\check{C} = 99,1 \%$ I_2 a $\check{C}K = 0,1 \text{ mg KOH/g oleja}$. Niklové katalyzátory sme charakterizovali obsahom niklu: $STZ_1 = 12,2 \%$, $STZ_2 = 13,6 \%$, $STZ_3 = 13,7 \%$, $STZ_4 = 14,2 \%$, $STZ_5 = 16,7 \%$, Nysosel 325 = 21,7 %, Harcat DM 2 = 20,7 %, Nysel DM 3 = 25,0 % a Pricat 9908 = 20,0 hm. % niklu.

Z údajov a našich predchádzajúcich experimentálnych skúseností vyplynulo, že zahraničné katalyzátory sa vyznačujú oveľa vyšším a konštantným obsahom Ni v rozmedzí 20 až 25 hm. % a reprodukovateľnosťou svojich vlastností. Koncentrácia Ni v československých katalyzátoroch je výrazne nižšia a vzhľadom na to, že ide o ten istý druh katalyzátora, značne varíruje. Stupeň redukcie, ktorý má významný vplyv na aktivitu a selektivitu katalyzátora, sme kvôli nedostupnosti chemikálií na jeho stanovenie neurčili. Podľa osobnej informácie je stupeň redukcie v zahraničných katalyzátoroch vyšší ako v československom výrobku (napr. Pricat 9908 má stupeň redukcie 70) [8].

Výsledky kinetického štúdia hydrogenácie podzemnicového oleja uvádza obr. 1. Zo závislosti $J\check{C}$ od času reakcie katalyzovanej rôznymi typmi niklových



Obr. 1. Rýchlosť hydrogenácie podzemnicového oleja (200 g oleja, 0,025 % Ni, 180 °C, prietok vodíka 135 l.h⁻¹) katalyzovanej rôznymi typmi niklových heterogénnych katalyzátorov.

Fig. 1. Hydrogenation rate of groundnut oil (200 g oil, 0.025% Ni, 180 °C, flow rate of hydrogen 135 l h⁻¹) catalyzed by various types of Ni heterogeneous catalysts. (¹ Iodine number; ² Reaction time.)

katalyzátorov domácej a zahraničnej výroby jednoznačne vyplýva, že rýchlosť saturovania násobných väzieb nenasýtených mastných kyselín triacylglycerolov vodíkom prebieha rýchlejšie pri použití zahraničných výrobkov. Výnimku tvorí katalyzátor Pricat 9908, do ktorého je zámerne zakomponovaná sírna zložka spôsobujúca čiastočnú otravu katalyzátora kvôli zvýšeniu obsahu *trans*-izomérov v hydrogenovanom produkte. To má za následok zlepšenie jeho konzistencie (t. j. pri zachovaní vysokého JČ 70—80 % I₂ je požadovaná teplota topenia 32—36 °C tukových násad pre výrobu šorteningov a margarínov dôsledkom rozsiahlej geometrickej izomerizácie dvojitych väzieb).

Najaktívnejším zo študovaných katalyzátorov bol Nysosel 325. Pri jeho použití sa dosiahlo JČ 70—80 za 10—15 minút, po trojhodinovej reakcii JČ pokleslo na hodnotu 6. Pri katalyzátoroch Harcat DM 2 a Nysel DM 3 sa JČ 70—80 dosiahlo maximálne do pol hodiny.

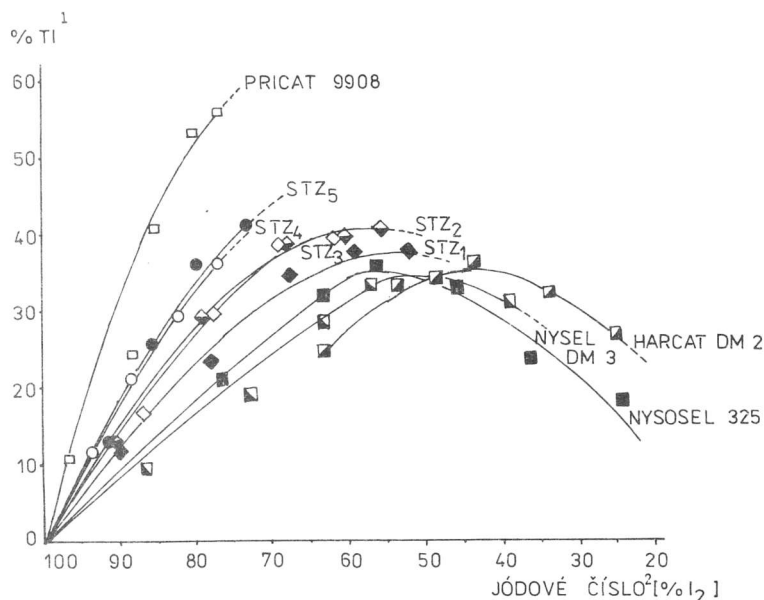
Nízka aktivita bola charakteristická pre všetky študované čs. katalyzátory. Najaktívnejší bol katalyzátor označený STZ₁ (je zaujímavé, že práve tento katalyzátor mal najnižší obsah niklu), pri ktorom sa JČ 70—80 dosiahlo za 70—130 min. Pri ostatných katalyzátoroch bol tento časový interval širší a jeho krajné hodnoty ešte vyššie.

Čo sa týka tvorby *trans*-izomérov (TI) nenasýtených mastných kyselín (obr. 2) pri zahraničných katalyzátoroch ich maximálne koncentrácie nadobudli hodnotu 36 % (ako trielaidín). Pri katalyzátore Pricat 9908 sa stanovila najvyššia koncentrácia *trans*-izomérov 56 %, no táto hodnota ešte nie je maximálna, ako je to zrejme z priebehu krivky obsahu *trans*-izomérov v závislosti od stupňa saturácie nenasýtených väzieb vodíkom. O príčine vysokej *trans*-izomerizačnej schopnosti tohto katalyzátora sme sa zmienili už skôr.

Obsahy *trans*-izomérov stanovené vo vzorkách hydrogenovaných čs. Ni-katalyzátormi nezodpovedajú vždy ich maximálne dosiahnuteľnej koncentrácii. Z časových dôvodov nebolo možné a ani účelné predlžovať reakčné časy. Zo získaných výsledkov vyplýva, že čs. katalyzátory sú izomerizačne aktívnejšie, no nie také aktívne ako Pricat 9908.

Odlišnosti v aktivite československých a zahraničných Ni-katalyzátorov uvažované z hľadiska saturácie dvojitych väzieb vodíkom i z hľadiska geometrickej izomerizácie si vysvetľujeme odlišným spôsobom ich výroby, čistotou a druhom použitých surovín a typom používaných nosičov.

Možno konštatovať, že zahraničné nosiče sú oproti československým jemnejšie (pravdepodobne sa viac používajú syntetické materiály), no so zachovaním dobrej filtrovateľnosti, s úzkym intervalom distribúcie veľkosti častíc, prípadne sa kombinujú viaceré typy nosičov (napr. katalyzátor Harcat DM 2 obsahoval aj aktívne uhlie). Takéto katalyzátory tvoria s olejom jemné disperzie s veľkou reakčnou plochou, čím sa vytvára predpoklad pre rýchlu saturačnú reakciu.



Obr. 2. Izomerizačné schopnosti rôznych typov domácich a zahraničných heterogénnych niklových katalyzátorov (200 g podzemnicového oleja, 0,025 % Ni, 180 °C, prietok vodíka 135 l · h⁻¹).
 Fig. 2. Isomeric ability of various types of both inland and foreign heterogeneous Ni catalysts (200 g groundnut oil, 0.025 % Ni, 180 °C, flow rate of hydrogen 135 l h⁻¹). (¹ *trans*-Isomer; ² Iodine number.)

Pri použití čs. katalyzátorov nenastáva takáto suspenzia, pozorujú sa značne veľké, pravdepodobne zosintrované zrná katalyzátora. Riešením by mohlo byť starostlivejšie preosievanie praženého medziproduktu pred redukciou vodíkom, aby sa dosiahla rovnaká distribúcia veľkostí častíc.

Je zrejmé, že použitie vysokoaktívnych a selektívnych zahraničných katalyzátorov by bolo z hľadiska technológie a ekonomiky procesu (rýchlosť reakcie, spotreba katalyzátora a energie) výhodné, no zároveň devízovo nezávládne.

Ak chceme, aby sme vyrábali čo najhospodárnejšie a pritom produkty vysoko akostné, treba riešiť problém heterogénneho hydrogenačného katalyzátora. Jediným východiskom je vyvinutie spoločného úsilia výrobcu a výskumných pracovísk na zdokonalenie výroby heterogénneho katalyzátora na báze Ni prípadne zmesi Ni s inými kovmi alebo alternovanie heterogénnej katalýzy homogénou.

Literatúra

1. MAN DE, J. M.—POGORZELSKA, E.—MAN DE, L., J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1983, č. 3, s. 558.
2. GRAY, J. I.—RUSSELL, L. F., J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 1979, č. 3, s. 36.
3. ČELKOVÁ, A.—KAVULIAK, B.—SCHMIDT, Š., Bull. Potravn. Výsk., 27 (7), 1988, č. 3—4, s. 431.
4. ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení jodového čísla podle Hanuše. 1965.
5. ČSN 58 0101. Metody zkoušení tuků a olejů. Stanovení čísla kyselosti. 1965.
6. American Oil Chemists' Society Official and Tentative Methods of Analysis Vol. 1.3. ed. Champaign, American Oil Chemists' Society 1981.
7. ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení niklu vážkově. 1968.
8. DĚDEK, J. (VÚTP Ústí nad Labem), osobná informácia.

Do redakcie došlo 29. 3. 1990

Эффективность действия катализаторов гидрогенизации

Резюме

В статье сравнивается эффективность действия чехословацких и зарубежных никелевых катализаторов, направленных на гидрогенизацию пищевых масел и жиров. Мы обнаружили большое различие в активности испытанных катализаторов с точки зрения скорости сатурации двойных связей водородом и диапазона геометрической изомеризации ненасыщенных жирных кислот. Плохое качество отечественных катализаторов гидрогенизации не дает возможность полностью использовать наш основной источник масла рапс и подчеркивает потребность ускоренного решения низкого уровня управления процессом гидрогенизации в промышленности.

Efficiency of hydrogenation catalysts

Summary

In this paper, the efficiencies of Czechoslovak and foreign nickel catalysts used for hydrogenation of edible oils and fats are compared. The high differences were determined in activity of tested catalysts considering the saturation rate of double bonds by means of hydrogen, as well as the range of geometric isomerization of unsaturated fatty acids. Bad quality of inland hydrogenation catalysts does not allow to utilize our basic oil-plant (rape-seed) as well as possible. Therefore, it is necessary to dispatch the solution of a low level of hardening control in our industrial practice.