

## Stanovenie obsahu niklu v sústave olej-niklový katalyzátor na kremeline

ADRIANA ČELKOVÁ – ŠTEFAN SCHMIDT

**Súhrn.** V práci je vypracovaná a overená metóda stanovenia obsahu Ni v suspenzii rastlinný olej-niklový hydrogenačný katalyzátor na kremeline chelatometrickou titráciou. Analytická metóda je jednoduchá, dostatočne presná, na materiál a prístroje nenáročná. Nájde využitie nielen pri štúdiu procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie v laboratórnych podmienkach, ale i pri riadení stužovacieho procesu v priemyselných podmienkach tukových závodov.

Priemyselná výroba jedlých stužených tukov hydrogenáciou rastlinných jedlých olejov vyžaduje prítomnosť katalyzátora. Podstatou heterogénnej katalytickej hydrogenácie olejov je saturovanie dvojitych väzieb acylov nenasýtených mastných kyselín viazaných v triacylglyceroloch (kvapalné skupenstvo) plynným vodíkom za účasti tuhého katalyzátora [1]. Pevný katalyzátor znižuje aktivačnú energiu hydrogenačnej reakcie, čím urýchľuje jej priebeh.

V priemysle najrozšírenejším typom katalyzátora je niklový prášok (resp. zmes Ni-NiO), ktorý je z dôvodu zväčšenia reakčnej plochy zakotvený na poréznom nosiči, obvykle kremeline. Na stabilizáciu pyforického niklového prášku, zvýšenie ochrany Ni pred oxidáciou a kvôli ľahšej manipulácii sa katalyzátor upravuje (pasivuje) a formuje do tvaru granúl alebo vločiek.

Akosť priemyselne, resp. laboratórne pripravených Ni-katalyzátorov charakterizujú tieto parametre:

- aktivita (normatívne udávanou teplotou topenia v °C štandardného oleja hydrogenovaného za štandardných podmienok v štandardnom reaktore [2],
- selektivita (prednostné a postupné saturovanie nenasýtených väzieb vodíkom na nasýtenejšie až nasýtené [3, 4],
- obsah kovu [5],
- stupeň redukcie [6].

---

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

Pri štúdiu vplyvu reakčných podmienok na priebeh katalytickej hydrogenácie rastlinných olejov a sledovaní kinetiky reakcie [7] sa vynoril problém stanovenia obsahu niklu v reakčnej suspenzii s olejom. Pretože normovaná metóda sa zaoberá stanovením obsahu niklu iba priamo v katalyzátore a nedala sa použiť v systéme olej–katalyzátor, vypracovali sme novú metódu bez nároku na špeciálne inštrumentálne vybavenie. Vychádzali sme pritom z ojedinelej práce japonských autorov [8], ktorí navrhli skoncentrovať nikel extrakčným postupom. V našich podmienkach nebola obdobná metóda doteraz vypracovaná.

### **Materiál a chemikálie**

Ako modelový rastlinný olej sme použili priemyselne dezodorizovaný slnečnicový olej (Palma, š. p., Bratislava) a komerčný niklový katalyzátor Nysel DM 3 (Harshaw Chemie BV de Meern, Holandsko). Katalyzátor mal výrobcom deklarovaný obsah niklu 25 % hm. a používali sme ho v koncentrácii 0,1 % hm. v prepočte na nikel.

Na prípravu činidiel sme použili tieto chemikálie čistoty p. a.: chelatón 3 (0,01 M roztok v redestilovanej  $H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,25 M roztok v redestilovanej vode), ktorého presnú koncentráciu sme stanovili gravimetricky zrážaním dimetylglyoximom [5]. Ďalej sme použili koncentrovanú  $HCl$ , rozpúšťadlo  $CCl_4$  a zmesný indikátor murexid s chloridom sodným v hmotnostnom pomere 1 : 1.

### **Pracovný postup**

Na analytických váhach sme odvážili približne 30 g suspenzie oleja s niklovým katalyzátorom a zmes vniesli do kónickej banky. Vzorku sme zaliali 10 ml konc.  $HCl$ , prikryli hodinovým sklíčkom a na variči zahrievali do úplného rozloženia katalyzátora (vznik zeleného sfarbenia). Po ochladnutí sme zmes preniesli do oddeľovacieho lievika, banku dôkladne prepláchli horúcou redestilovanou vodou a tento podiel pripojili k časti v oddeľovacom lieviku. Olejovú fázu sme extrahovali  $3 \times 30$  ml chloridu uhličitého a spodnú vrstvu starostlivo odpustili. Vrchnú vodnú fázu sme prefiltrovali do 100 ml odmernej banky, filter opatrne premyli redestilovanou vodou a doplnili po značku. Na

stanovenie sme pipetovali 20 ml roztoku, pridali malé množstvo indikátora a titrovali roztokom chelatónu 3 zo žltého do čisto fialového zafarbenia.

Výpočet. Titer chelatónu 3 ( $T$ ), ekvivalentný gramom Ni zodpovedajúcim jednému ml titračného roztoku sme vypočítali podľa vzťahu:

$$T = M_{\text{Ni}} c_{\text{chel.}} \frac{1}{1000};$$

$$\text{percentuálny obsah Ni} \quad \text{Ni} = \frac{V \times T \times K}{m} \times 100 \%$$

kde  $M_{\text{Ni}}$  je molekulová hmotnosť Ni,  $c_{\text{chel.}}$  – presná koncentrácia roztoku chelatónu 3 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ),  $V$  – spotreba chelatónu 3 v ml,  $K$  – prepočítavací koeficient na celý objem zásobného roztoku,  $m$  – hmotnosť suspenzie v gramoch.

### Výsledky a diskusia

Niklový katalyzátor Nysel DM 3 fy Harshaw má šošovkovitý tvar priemeru 5–6 mm. Jednotlivé granuly katalyzátora sa navzájom líšia nielen veľkosťou a hmotnosťou, ale pravdepodobne aj koncentráciou niklu. Napriek tomu sme volili zahraničný katalyzátor predovšetkým kvôli výrazne vyššej homogenite vo všetkých parametroch v porovnaní s tuzemským materiálom. V ňom normatívnou metódou stanovený percentuálny obsah niklu [5] sa nepatrne líšil od výrobcom udanej hodnoty (25 % hm.) a predstavoval 25,2 % hm. Tento údaj je však priemernou hodnotou náhodne vybraných súborov granúl a nedá sa s analytickou presnosťou vzťahovať na celú vyrobenú šaržu katalyzátora.

Z uvedeného dôvodu sme posudzovali presnosť vypracovaného analytického postupu metódou štandardného prídavku definovaného roztoku síranu nikelnatého. Konkrétne sme presnosť overovali titráciou vzoriek pripravených prídavkom 10 ml vodného roztoku  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  koncentrácie 0,0255 M k 30 g rafinovaného slnečnicového oleja. Postup úpravy vzorky a stanovenie obsahu Ni bol rovnaký ako pri použití komerčného katalyzátora. Získané výsledky spolu so štatistickým vyhodnotením [9] uvádza tabuľka 1.

Na základe údajov z tabuľky 1 možno jednoznačne prisúdiť veľmi dobrú presnosť navrhnutého postupu stanovenia niklu v modelovej matrici olej–roztok niklovej skalice.

V ďalšej časti práce sme aplikovali navrhovanú analytickú metódu na stanovenie koncentrácie Ni v suspenzii olej–komerčný Ni katalyzátor. Takáto matrica je už bežná v pokusných i priemyselných podmienkach a získané vý-

Tabuľka 1. Obsah niklu a presnosť metódy stanovenia Ni v matrici olej–štandardný roztok  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 Table 1. Ni-content and accuracy of method for Ni determination in oil–standard solution  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  matrix

Stanovenie <sup>1</sup>	A	B	C	D	E
Presný obsah Ni <sup>2</sup> ( $\times 10^{-2}$ g)	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Obsah Ni titračne <sup>3</sup> ( $\times 10^{-2}$ g)	2,952	2,996	3,054	2,992	3,018
Diferencia $\epsilon^4$ ( $\times 10^{-2}$ )	+0,048	+0,004	−0,054	+0,008	−0,018
Rel. chyba $\delta^5$ [%]	1,6	0,13	1,8	0,27	0,6

<sup>1</sup>Determination; <sup>2</sup>Exact Ni-content; <sup>3</sup>Ni-content by titration; <sup>4</sup>Differentiation  $\epsilon$ ; <sup>5</sup>Relative deviation  $\delta$ .

Tabuľka 2. Obsah niklu a presnosť metódy stanovenia niklu v suspenzii olej–niklový katalyzátor na kremeline  
 Table 2. Ni-content and accuracy of method for Ni determination in suspension oil–Ni catalyst on silica

Stanovenie <sup>1</sup>	A	B	C	D	E	F
Presný obsah Ni <sup>2</sup> ( $\times 10^{-2}$ g)	3,011	3,002	3,001	3,000	3,000	2,996
Obsah Ni titračne <sup>3</sup> ( $\times 10^{-2}$ g)	2,683	2,798	2,703	2,830	2,644	2,801
Diferencia $\epsilon^4$ ( $\times 10^{-2}$ )	+0,328	+0,204	+0,298	+0,170	−0,356	+0,195
Rel. chyba $\delta^5$ [%]	10,9	6,8	9,9	5,7	11,9	6,5

For explanations see Table 1.

sledky stanovenia obsahu Ni majú najmä z praktického hľadiska veľký význam. Pri výpočte skutočného obsahu Ni sme vychádzali nie z deklarovaného 25 % obsahu Ni v katalyzátore, ale z hodnoty stanovenej v našom laboratóriu. V zmysle prvého odstavca časti Výsledky a diskusia nejde o presnú koncentráciu niklu v suspenzii s olejom, pretože obsah Ni v jednotlivých súboroch granul katalyzátora nepatrne kolíše. Výsledky takto zameraného experimentu udáva tabuľka 2.

Z porovnania výsledkov v tabuľkách sú zrejmé predpokladané vyššie hodnoty relatívnych chýb v obsahu Ni v suspenzii olej–Ni katalyzátor oproti systému olej–štandardný roztok síranu nikelnatého. Vzhľadom na nízku, iba 0,1 % koncentráciu Ni v suspenzii a zákonitú chybu spôsobenú nerovnomernou distribúciou Ni v granulách katalyzátora považujeme výsledky uvedené v tabuľke 2 za veľmi dobré a dostatočne zhodné so skutočnou koncentráciou Ni. Navrhnutá a overená metóda stanovenia obsahu Ni môže takto poskytnúť užitočnú informáciu nielen v oblasti základného a aplikovaného výskumu, ale zaiste nájde uplatnenie aj v priemyselnej praxi pri optimalizácii stužovacieho režimu v tukových závodoch.

Záverom možno zhrnúť, že prezentovaná metóda stanovenia koncentrácie niklu v suspenzii olej–niklový katalyzátor je dostatočne presná, materiálovo a časovo náročná, nevyžaduje použitie špeciálnych chemikálií a zvláštnej prístrojovej techniky. Metóda môže poskytnúť aj dôležité informácie o účinnosti miešania v hydrogenačných reaktoroch.

Za technickú pomoc autori ďakujú V. Grmanovej.

## Literatúra

1. ULLRICH, L.: *Chémia a technológia jedlých tukov a olejov*. Bratislava, SVTL 1963, 435 s.
2. ON 58 0102. Provozní metody zkoušení olejnin, tuků a olejů. Stanovení aktivity katalyzátoru. 1968.
3. COENEN, J. W. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 1976, č. 6, s. 382.
4. PURI, P. S. – de MAN, J. M., *Fette Seifen Anstrichm.*, 85, 1983, č. 3, s. 99.
5. ILAVSKÁ, E. – KOMAN, V.: *Chémia a technológia tukov*. Návoďy na základné laboratórne cvičenia. Bratislava, ES SVŠT 1977, 87 s.
6. ZAJÍC, J. – VRZÁČEK, J. – BAREŠ, M.: *Příručka pro cvičení z chemie a technologie tuků a detergentů*. 3. preprac. vyd. Praha, SNTL 1981, 122 s.
7. ČELKOVÁ, A.: *Vplyv technologických podmienok na hydrogenáciu rastlinných olejov*. Kandidátska dizertácia. Bratislava, 3, 1988, s. 141. SVŠT, Chemickotechnologická fakulta.
8. KOHYIAMA, M. – MURAYAMA, T. – NILYA, I. – MATSUMOTO, T., *Yukagaku*, 35, 1986, č. 8, s. 653.
9. PECHOČ, V.: *Vyhodnocování měření a početní metody v chemickém inženýrství*. 2. preprac. vyd. Praha, SNTL 1981, 288 s.

Определение содержания никеля в системе масло–никелевый катализатор на кремнеземе

## Резюме

В работе разработанный и проверенный метод определения содержания никеля в суспензии растительное масло–никелевый гидрогенизационный катализатор на кремнеземе хелатометрически титрованием. Аналитический метод простой, достаточ-

но точный, и нетребовательный к материалу и приборам. Находит применение не только при изучении процесса парциальной каталитической гидрогенизации в лабораторных условиях но тоже при управлении процесса гидрогенизации в промышленных условиях.

### **Ni-content determination in oil-nickel catalyst system on silica**

#### **Summary**

The work presents an elaborated and verified method for Ni-content determination in suspension plant oil-nickel catalyst on silica by chelatometric titration. The analytical method is simple, sufficiently precise and undemanding for materials and apparatus. It could be used not only for study of partial catalytic hydrogenation process in laboratory scale, but as well for hydrogenation process control in industrial conditions.