

Hydrierung des "00" Rapsöls

Ing. Jaromír Dědek, CSc.

Fettindustrie - Konzern

Forschungsinstitut der Fettindustrie - Arbeitsstelle für  
Fette und Öle

Žukovova 100

400 29 Ústí nad Labem

ČSSR

### 1. Hydrierung in Laborbedingungen

Das Öl in Qualität "00", das zur Hydrierung verwendet wurde, wurde in der Refinationsabteilung des VEB STZ in Ústí/Labem entnommen. Seine Charakteristik ist in der Tabelle No 1 enthalten. Hier sind auch die Parameter des Rapsöls der Qualität "0" angeführt. Dieses Öl wurde zum Vermischen mit Öl "00" benutzt. Als Vergleichsstoff würde Sonnenblumenöl verwendet.

Die Versuche wurden in einem 5-Liter Autoklav mit 2-Liter Ansatzfüllung bei der Temperatur 180°C, Wasserstoffdruck 0,15 MPa und Rührgeschwindigkeit des Schraubensrührens ausgeführt. Wasserstoff wurde durch eine Röhre zum Boden des Autoklaves eingeführt.

Zur Hydrierung wurde ein, in VEB STZ Ústí/Labem erzeugter Katalysator benutzt. Der Nickelgehalt dieses Kontakts war 14,3 % und die Aktivität 58 (nach dem Tschechoslowakischen Standart).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gemessen worden und durch Jodzahlsenkung ausgedrückt. Zur Quantifikation wurde die Geschwindigkeitskonstante errechnet.

In der Abb. No 1 sind die Kurven dargestellt, bei welchen die Jodzahlsenkung in Abhängigkeit von der Zeit definiert ist. In Tabelle No 2 sind die Werte der

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Jodzahlsenkung angegeben, die unter Voraussetzung, dass die Reaktion durch die erste Ordnung gerichtet wird, gültig sind.

Von diesen Reaktionen kann man deduzieren, dass das "00" Öl praktisch mit gleicher Geschwindigkeit hydriert wird, wie Sonnenblumenöl. Es ist auch möglich, dass das Öl "00" bei der Konzentration 0,05 % Ni im Reaktionsgemisch schneller hydriert wird, als das Öl der Qualität "00" allein bei der Konzentration 0,100 % Ni.

Bei der Konzentration 0,100 % Ni ist die Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung des Öls "00" fast 300-mal höher, als die Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung des Öls "0". Bei der Konzentration 0,05 % Ni im Reaktionsgemisch sinkt sie schon auf 2,6 faches. Die Hydrierungsgeschwindigkeit des Öls der Qualität "0" mit 0,05 % Ni Gehalt ist gleich wie die Hydrierungsgeschwindigkeit des Öls "00" mit Ni Gehalt 0,03 % im Reaktionsgemisch. Nachdem wir zu dieser Feststellung gekommen sind, haben wir uns auf die Erklärung des Einflusses der Konzentration der Natürlichen, in Öl enthalten, katalytischen Gifte auf die Hydrierungsgeschwindigkeit konzentriert.

Wir haben die Schwefelkonzentration, die in der Form von VTO und ITC vorhanden ist, auf verschiedene Werte durch Vermischen der Öle der Qualität "0" und "00" eingestellt und danach eine Serie von Modellhydrierungsversuchen durchgeführt.

Die Hydrierung ist bei zwei Konzentrationsniveaus - 0,05 % und 0,100 % Ni - durchgeführt worden. Wir haben die Ergebnisse ausgewertet in ähnlicher Weise wie in vorgehendem Fall mit einzigem Unterschied. Wir haben die Resultate durch Auswertung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Jodzahlsenkung auf der Schwefelkonzentration im Öl ergänzt. Diese Ergebnisse sind in Abbildungen No 2 und No 3 dokumentiert.

Wie ersichtlich, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Jodzahlsenkung  $k$  von der Schwefel-

Konzentration ist logarithmisch gestaltet und richtet sich nach der allgemeinen empirischen Gleichung

$$-\log k = A + B \cdot C_S^{-1}$$

wo:  $k$  - Geschwindigkeitskonstante der Jodzahlsenkung  
 $C_S$  - Schwefelkonzentration in mol S.g<sup>-1</sup>, die nach Baltes festgestellt wurde  
 $A, B$  - empirische Koeffiziente.

In unserem Fall, das heisst bei der Katalysator, welcher in VEB STZ hergestellt wurde, nehmen die Koeffiziente folgende Werte an:

$$\begin{array}{lll} 0,100 \% \text{ Ni} & A = 3,06 & B = 7,5 \cdot 10^{-8} \\ 0,050 \% \text{ Ni} & A = 3,08 & B = 8,0 \cdot 10^{-9} \end{array}$$

Wenn wir die allen erreichten Resultate zusammenfassen, kommen wir zu folgendem Ergebniss:

Als Grundfaktor ist der Einfluss des Schwefelgehaltes in hydriertem Rohstoff anzunehmen. Schon bei geringen Konzentrationen kommt es zu einer ausgeprägten Verlangsamung der Reaktion, die besonders bei niedrigen Konzentrationen des Katalysators eintreten, was auch aus der Abbildung No 2 hervorgeht. Bei der Konzentration 0,050 % Ni in dem Reaktionsgemisch ist die Schwefelkonzentration im ganzen Messbereich ausreichend und fähig fast alles aktive Katalysator zu vergiften. Deshalb ist auch die Abhängigkeit  $-\log k$  von dem umgekehrten Wert der Schwefelkonzentration fast linear mit sehr geringer Rechtlinie.

Bei der Konzentration 0,100 % Ni im Reaktionsgemisch kommt es zur gründlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Schwefelkonzentrationen im Öl (s. Abb. 3).

Es ist offenbar, dass ein Teil der Katalysatormenge zur Liquidation des Schwefels in der Rolle des Katalysatorgifts unermesslich geopfert werden muss. Erst der übriggebliebene Anteil des unergifteten Katalysators steht für den eigenen Hydrierungsprozess zur Verfügung.

## 2. Hydrierung in Betriebsbedingungen

Im Februar 1986 wurde im VEB STZ Ústí/Labem 1.500 Tonnen Rapsöls "00" verarbeitet. Der Schwefelgehalt, das in diesem Öl nach Baltes festgestellt wurde, betrug  $1,9 \mu\text{g/g}$  Öl.

Die ganze Menge wurde in der Hydrieranlage des VEB STZ der Hydrierung unterworfen. Diese Anlage ist zur Produktion der gehärteten Fette vorbehalten. Es wurde ein gewöhnliches Sortiment der gehärteten Fette hergestellt, das heißt die Fette mit Deklaration  $34/36^{\circ}\text{C}$  und auch partial hydriertes Öl für Herstellung des flüssiges Shortenings.

Das Rapsöl der Qualität "00" wurde bei Hydrierung mit einem Öl der Qualität "0" verglichen. Im Verlauf der Prozesse wurden Proben entnommen und gleichzeitig wurde die Jodzahl bei diesen Proben ermittelt. In der Tabelle No 3 sind die analytischen Resultate angeführt.

Die Hydrierung verlief in Gegenwart von STZ Katalysator mit 14,3 % Ni Gehalt. Die Aktivität war 61 nach dem tschechoslowakischen Standard.

Den abgenutzten Katalysator konnte man wegen den technologischen Bedingungen in dem angeführten Hydrierwerk keineswegs als Standardstoff betrachten. Aus diesem Grunde wurde der Nickelgehalt im Reaktionsgemisch durchlaufend analytisch kontrolliert. In entsprechenden Abbildungen sind die Werte für frische und abgenutzte Katalysatoren getrennt angeführt.

Die Abbildung No 4 und No 5 enthält alle Jodzahlwerte im ganzen Umfang der Hydrierversuche. Auf der Abbildung No 4 nur eine Kurve für das Öl "O" aufgetragen, während in der anderen die Abhängigkeiten der Hydrierung des Öls "OO" charakterisieren.

Wie es aus dieser Abbildung ersichtlich ist, verläuft am schnellsten jene Reaktion, die in Gegenwart von 1,17 % Ni, welches ausschließlich aus gebrauchten Katalysator herkommt. In diesem Falle kommt es zu höchsten Enthalt unter allen Versuchen, in welchen das Öl der Qualität "OO" angewandt wurde.

Am langsamsten verlief die Hydrierung des Öls von Qualität "O", obzwar die Gesamtkonzentration und die Konzentration des aus frischem Katalysator stammenden Nickel die höchste Summe erreicht hat.

In allen Fällen bildet sich infolge der niedrigeren Anfangstemperatur ein gewisses Anlaufgebiet, weil das Erhitzen des Autoklaveninhalts eine bestimmte Zeit benötigt und die Reaktion erst bei einer bestimmten Temperatur ansetzen kann.

Auf der Abb. No 5 wurden, wie auf der Abb. No 4 ähnliche Abhängigkeiten, jedoch nur für das Öl "O" dokumentiert.

Wir bemühten uns um die möglichst gleiche Reaktionsbedingungen, betreffend zum Beispiel im Einhalten der Nickelkonzentration im Reaktionsgemisch, was uns mit Rücksicht auf die umstandrtigen Eigenschaften des abgenutzten Katalysators grosse Schwierigkeiten gebracht hat.

Trotzdem ist es sichtlich, dass die Hydrierung unter ähnlichen, bei den auf den Abb. No 4 angeführten Bedingungen, beträchtlich langsamer verlief.

Das Unetrschied in der Reaktionsgeschwindigkeit ist auch durch Auslösung der Reaktionswärme charakterisiert. Zwei Kurven auf der Abb. No. 6 dokumentieren die Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von der Hydrierzeit. Weil wir Betriebsreaktor mit einer Annäherung als ein adiabatisches System betrachten können, kommt es bei der Fetthydsierung zur Erhöhung Reaktionstemperatur.

Die Erhöhung von einem gewissen Wert (130 - 150°C) ist nicht mehr durch Dampferhitzen bestimmt. Hier handelt sich um Funktion der Reaktionswärme, die im exothermischen Prozess ausgelöst wird. Je schneller dieser Prozess ist, desto steiler ist der Temperaturgradient. Es ist daher logisch, dass im Falle, wenn der "00" Öl hydriert wird, kommt der Ausstieg der Reaktionstemperatur mit grösserer Intensität als bei der Hydrierung von Rapsöl der Qualität "0".

	Rapsöl "0"	Rapsöl "00"	Sonnenblumen- öl
Jodzahl	115,0	114,1	131,1
Säurezahl	0,25	0,73	0,39
Verseifungszahl	189,7	177,4	177,0
Unverseifbarer Anteil	0,62	0,70	0,80
Fosfor (%)	0,0007	0,0064	-
Schwefel ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	14,0	2,9	-
Seife (%)	-	-	-

Tab. No 1 Parameter der hydrierten Öle

	Konzentration Ni (%)	k ( $\text{min}^{-1}$ )
Rapsöl "0"	0,10	$1,27 \cdot 10^{-3}$
	0,05	$5,91 \cdot 10^{-4}$
Rapsöl "00"	0,10	$3,54 \cdot 10^{-1}$
	0,05	$1,52 \cdot 10^{-3}$
	0,03	$5,92 \cdot 10^{-4}$
Sonnenblumenöl	0,05	$1,73 \cdot 10^{-3}$

Tab. No 2 Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Jodzahlenkung für verschiedene Modelversuche

I.V.

Abb. No 1: Abhängigkeit der Jodzahl von der Reaktionszeit

- 0,05 % N1 STZ; Sonnenblumenöl  
 ● 0,1 % N1 STZ; "0" Rapsöl  
 ◐ 0,05 % N1 STZ; "0" Rapsöl  
 ◑ 0,1 % N1 STZ; "00" Rapsöl  
 ◒ 0,05 % N1 STZ; "00" Rapsöl  
 ◓ 0,03 % N1 STZ; "00" Rapsöl

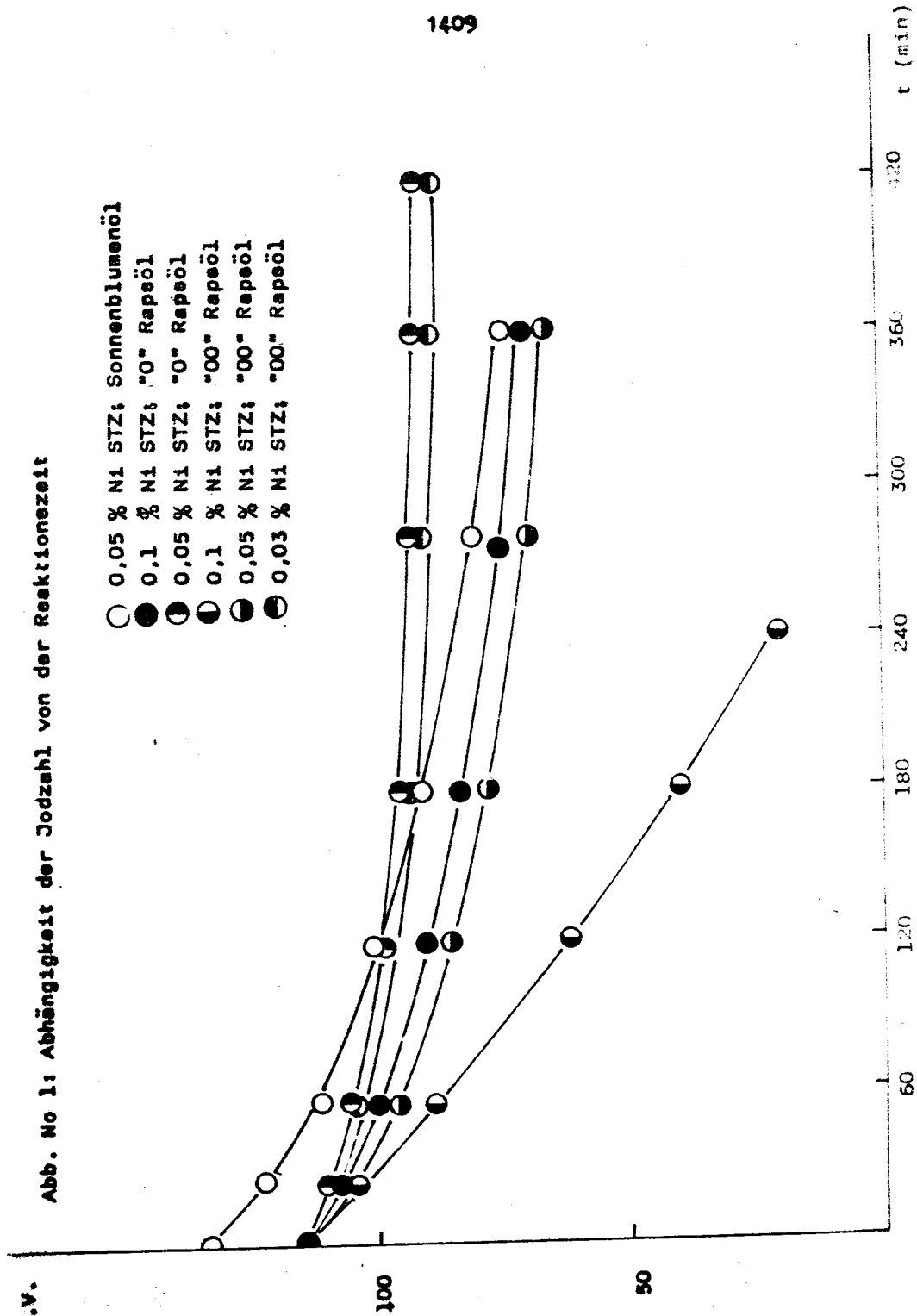




Abb. No 2: Abhängigkeit der Jodzahl von der Reaktionszeit (Katalysator STZ 0,1 % N1  
im Reaktionsgemisch)

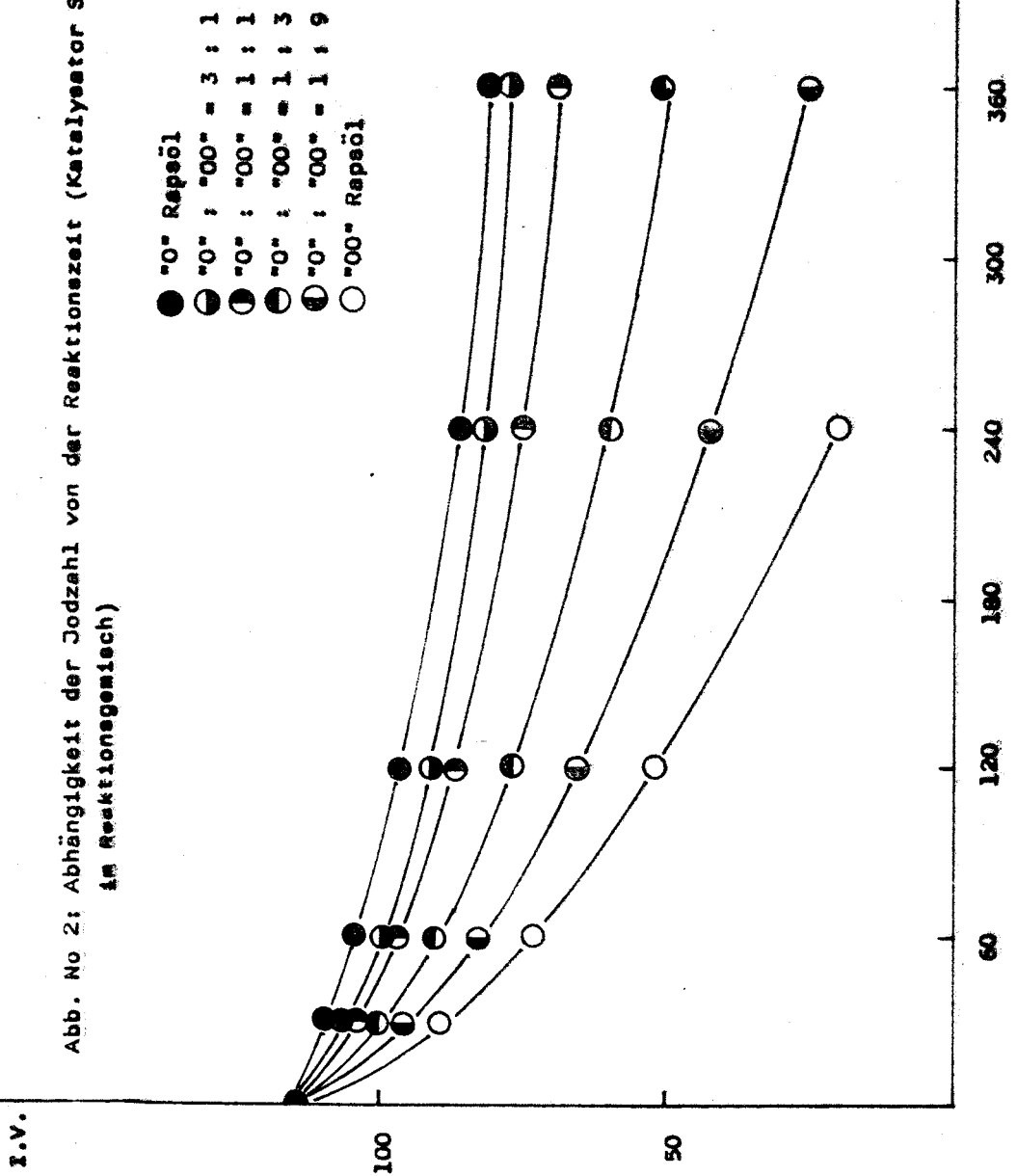


Abb. No 3: Abhängigkeit - log k von MolarKonzentration des Schwefels

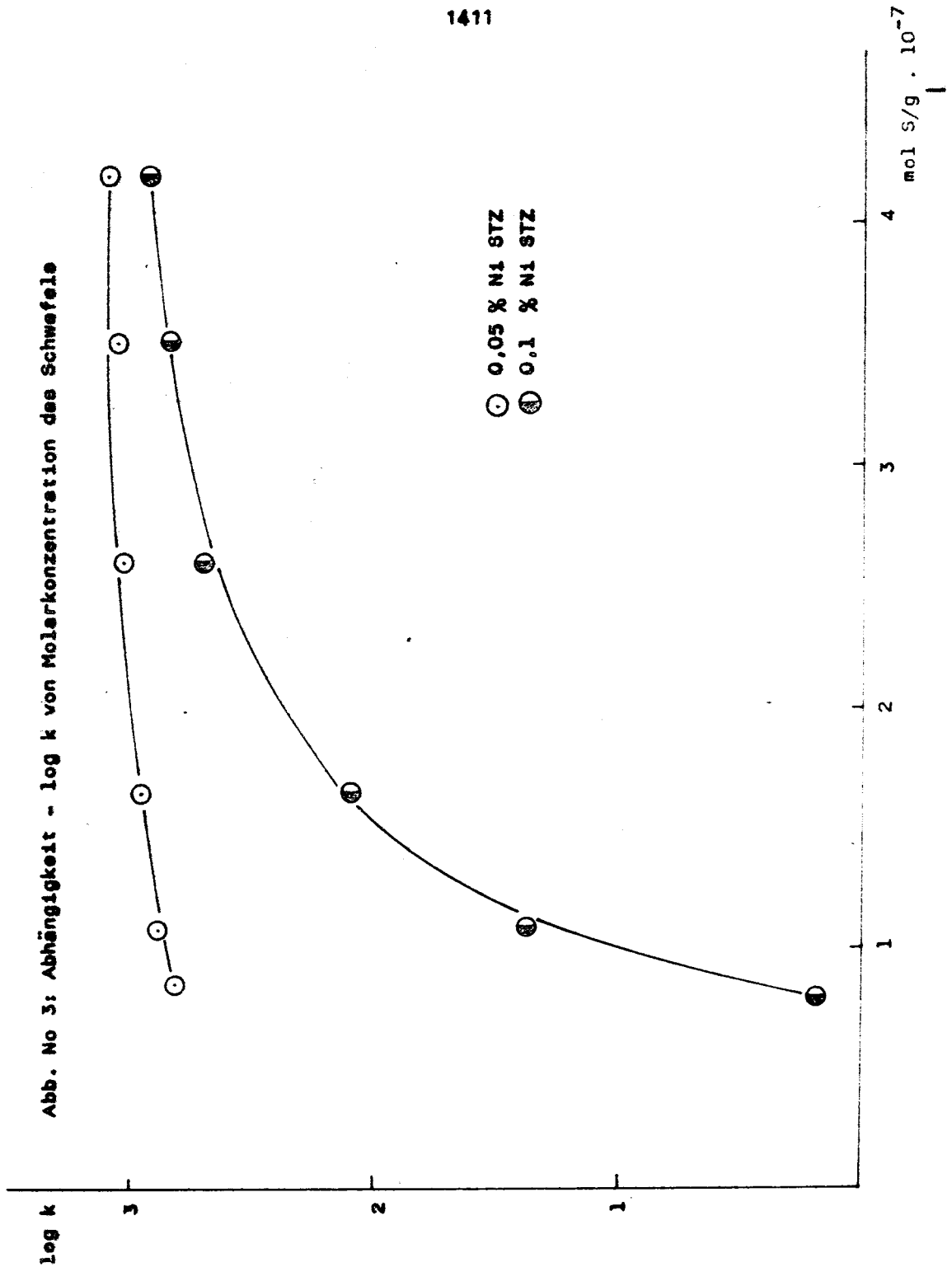


Abb. No 4: Abhängigkeit der Jodzahsenkung von Reaktionszeit in Betriebsbedingungen

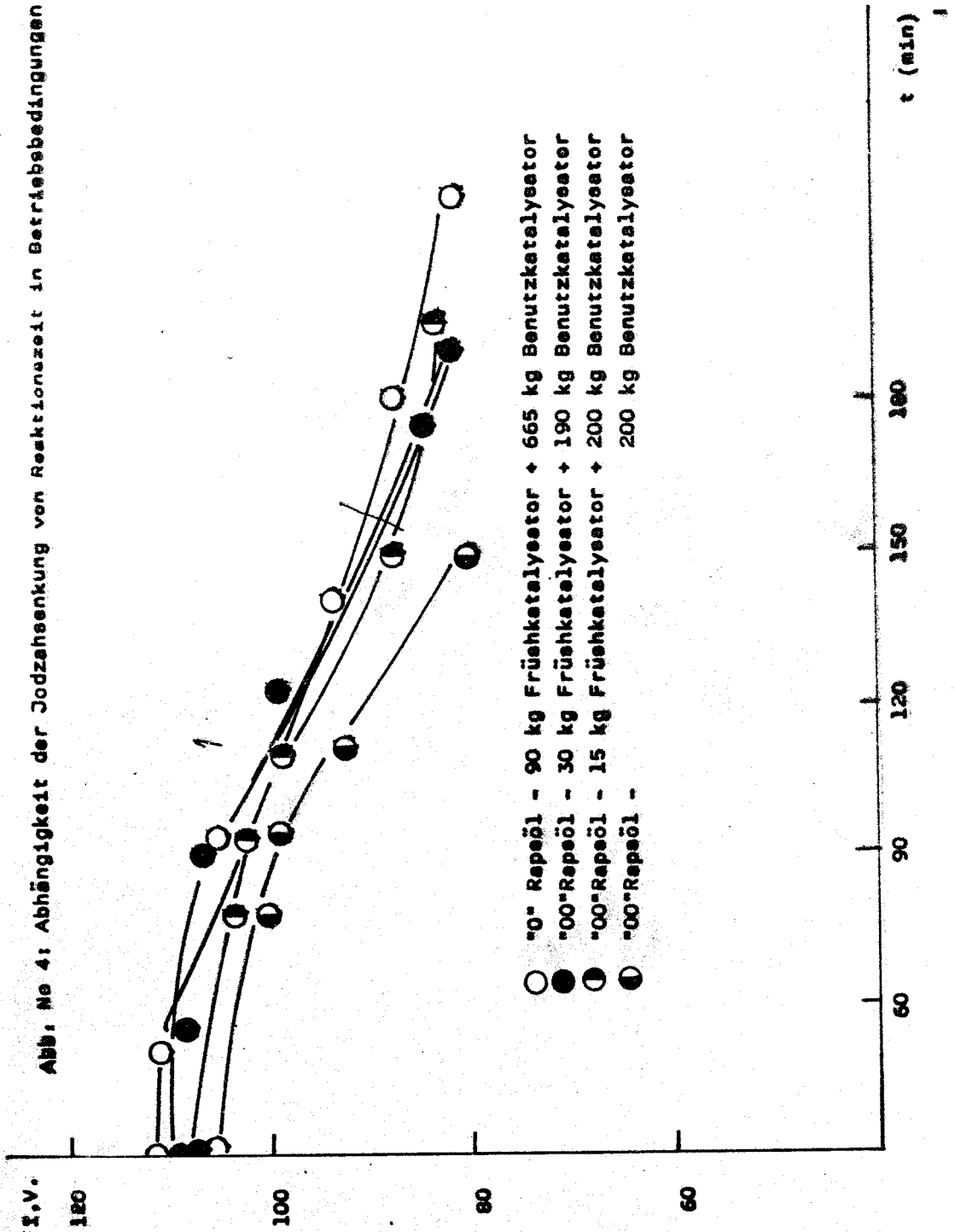
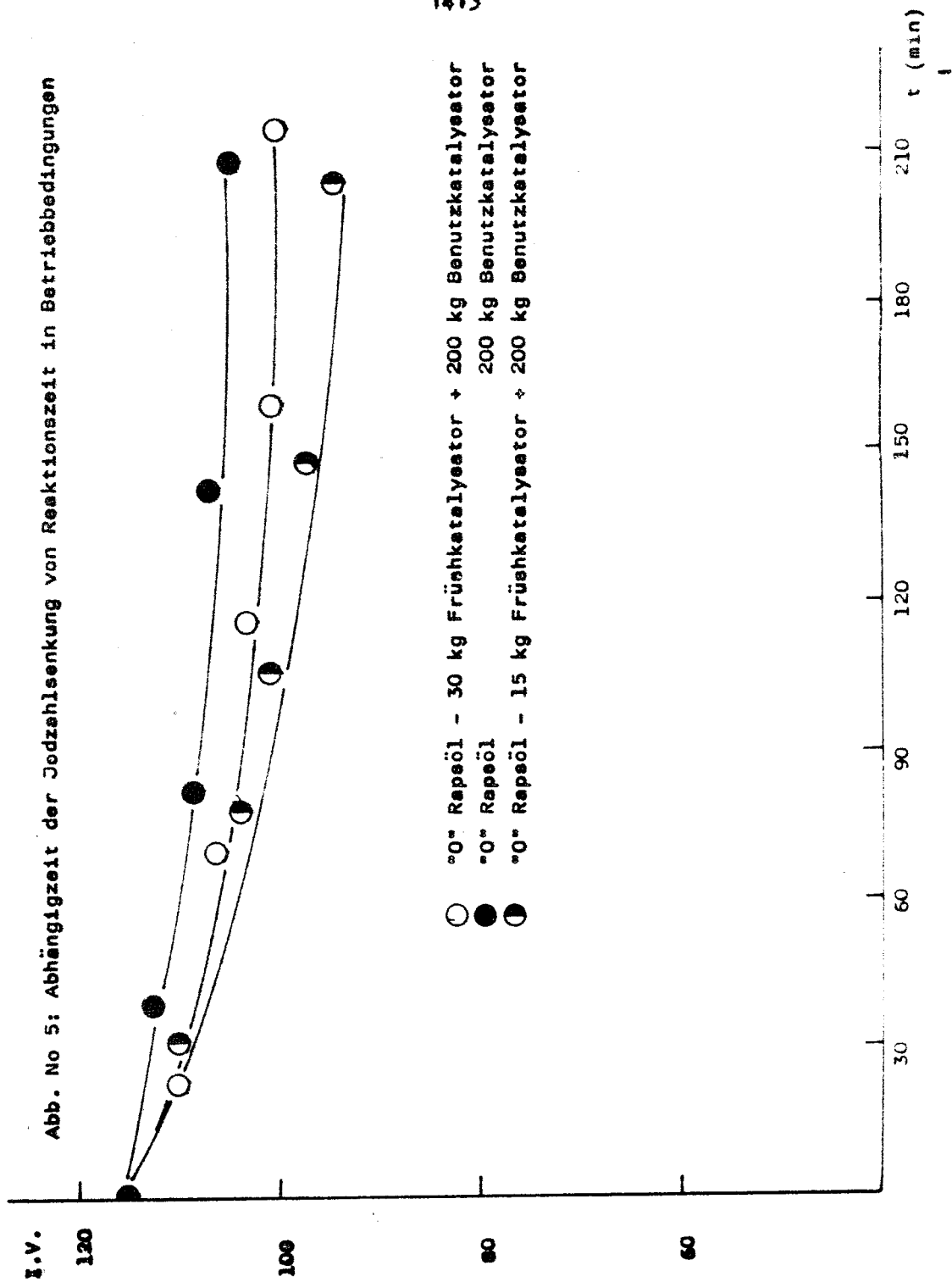


Abb. No 5: Abhängigkeit der Jodzahlenkung von Reaktionszeit in Betriebsbedingungen



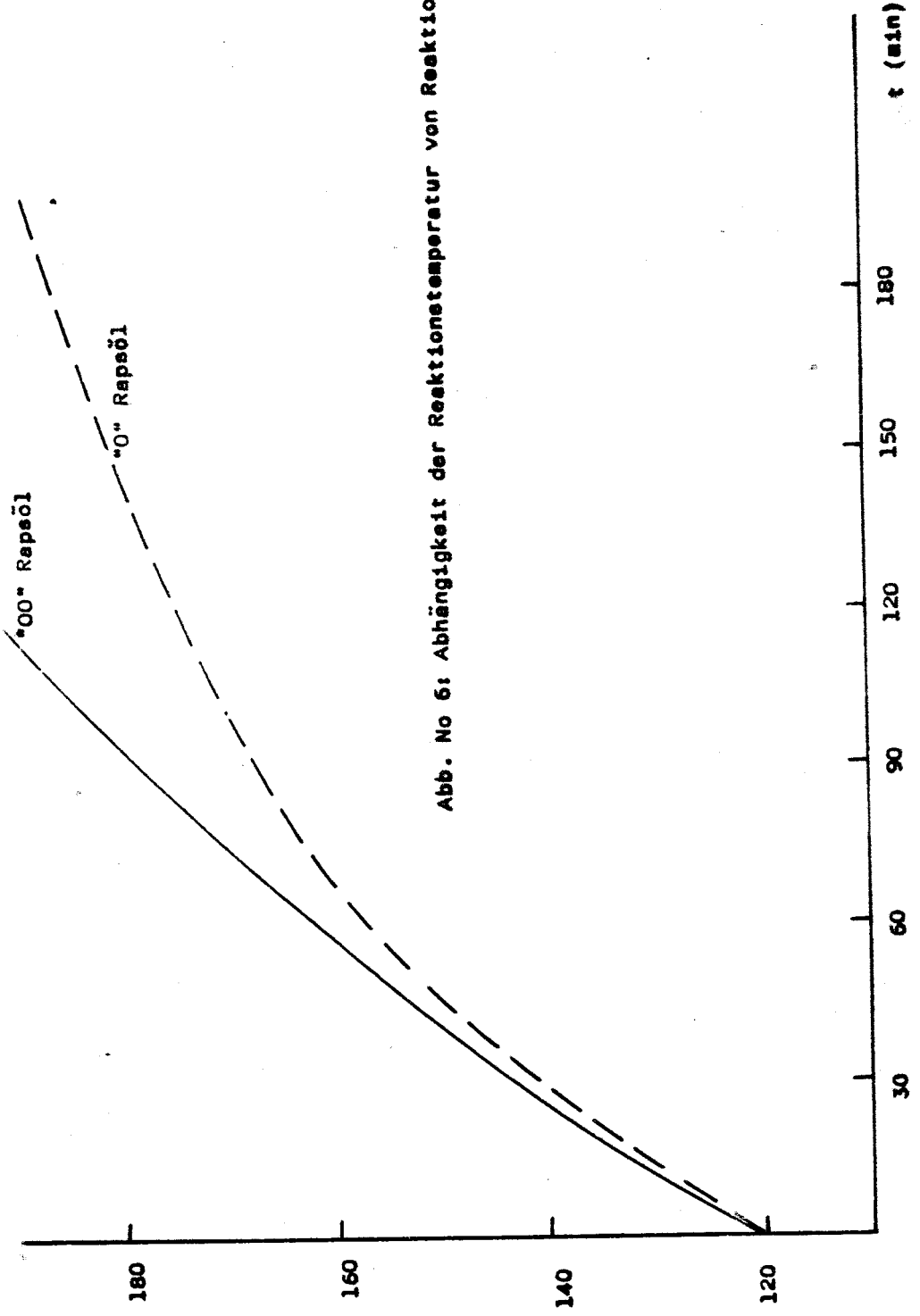


Abb. No 6: Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von Reaktionszeit