

Nový numerický spôsob určovania aktivity priemyselných katalyzátorov hydrogenácie triacylglycerolov

VÁCLAV KOMAN — IVAN RAIS — MÁRIA CSICSAYOVÁ
— JAROSLAV SLÁDEK

Súhrn. V článku sa uvádza výpočtový spôsob určovania aktivity priemyselného katalyzátora PKH triacylglycerolov numerickou hodnotou, ktorá sa nachádza v intervale $< 0, 1 >$. Vypracovaný je algoritmus a jeho realizácia v strojovom kóde programovateľného minipočítača TI-58/59. Podstatou postupu je výpočet pseudorýchlostnej konštanty PKH, ktorá sa získala použitím vzoriek s meraným priemyselným katalyzátorom v pomere k pseudorýchlostnej konštante štandardného katalyzátora. Vstupnými hodnotami pre výpočet sú rýchlo a presne experimentálne stanoviteľné veličiny, ako je index lomu ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) príp. jódové číslo. Spôsob i podmienky určovania relatívnej aktivity hydrogenačných katalyzátorov opísaným spôsobom je možné dobre aplikovať v priemyselnej praxi.

Najvýznamnejšími vlastnosťami heterogénnych katalyzátorov, ktoré sa uplatňujú v procese parciálnej katalytickej hydrogenácie rastlinných triacylglycerolov, sú aktivita a selektivita. Oba podmieňujú priebeh hydrogenačnej reakcie (rýchlosť), i vlastnosti výsledného produktu (zmeny chemických, fyzikálnych a biologických vlastností).

Otázky selektivity i spôsoby jej určovania boli podrobnejšie opísané napr. v [1].

Na určovanie aktivity hydrogenačného katalyzátora triacylglycerolov je v súčasnosti viacero spôsobov. Normou B-84-0-53 (JAM č. 11 — tuky) predpísaný, ale relatívne najmenej objektívny je postup, pri ktorom sa aktivita vyjadruje hodnotou teploty topenia vzorky repkového oleja, stuženého za štandardných podmienok v laboratórnom reaktore; tieto hodnoty sú skreslené prí-

Doc. Ing. Václav Koman, DrSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Ing. Ivan Rais, Mária Csicsayová, prom. mat., Ústav výpočtovej techniky vysokých škôl pri UK, Mlynská dolina, 842 43 Bratislava.

Ing. Jaroslav Sládek, CSc., o. p. Palma, Febr. víťazstva 76, 836 04 Bratislava.

tomnosťou polohových a geometrických *trans*-izomérov a tiež aj tým, že teplota topenia vo vzorke hydrogenovanej so starším katalyzátorom sa už nedá namerať.

Objektívnejšia je Lefebueova—Baltesova metóda spočívajúca vo vyjadrení spotrebovaného množstva vodíka v danom časovom úseku [2]. Tento spôsob bol overený a modifikovaný i na podmienky nášho pracoviska [3]. Je zbavený artefaktov *trans*-izomérov.

Zjednodušený a rýchly spôsob určovania aktivity hydrogenačného katalyzátora „indexovaním“ uviedol Dafler [4]. Podstatou postupu je nameranie niekoľkých hodnôt indexov lomov v určitých časových intervaloch PKH a potom odčítanie hľadanej hodnoty aktivity z diagramu indexu lomu (60°C) v závislosti od koncentrácie katalyzátora.

Prepracovanú metódu určovania aktivity katalyzátora pomocou indexu lomu, vypracovaný príslušný výpočtový program s názvom CATACT (katalyzátorová aktivita) v jazyku FORTRAN pre číslicový počítač Siemens 4004/150, sme uviedli v jednej z našich prác roku 1976 [5]. Nový numerický spôsob určovania aktivity, prístup k jeho tvorbe, odvodenie a overenie sú podrobne zhrnuté v [6]. Jeho podstatou je matematický model, ktorý dovoľuje definovať aktivitu sledovaného katalyzátora hodnotou „relatívnej aktivity“, t. zn. aktivity vyjadrenej pomerom pseudorýchlostných konštánt m_B/m_A , ktoré sa namerajú vo vzorkách stuženín s meraným katalyzátorom (B) a katalyzátorom, ktorý sa zvolil za štandard (A).

Výhodou uvedeného spôsobu určovania relatívnej aktivity je, že rozsah hodnôt aktivít má interval $< 0, 1 >$. Podľa toho hodnoty aktivít smerom k 1, 0 reprezentujú aktivity vyššie a naopak. Potrebným experimentálnym —vstupným údajom na určenie relatívnej aktivity príslušného katalyzátora môže byť iba taká jednoducho a rýchlo nameraná veličina, ako je index lomu (60°C), prípadne jódové číslo. Opisovaný spôsob určovania katalyzátorovej aktivity je bez nevýhody, ktorú majú všetky doteraz používané metódy, t. j. že nie sú navzájom prevoditeľné. Preto bol spôsob vyjadrovania katalyzátorov numerickou hodnotou „relatívna aktivita“ zabudovaný do prv vypracovaného matematického modelu i jeho simulačného programu v jazyku SIKOS s pracovným názvom HYDOPT (optimalizácia hydrogenácie) [7, 8].

Predmetom tohto oznámenia je opis algoritmu a jeho programová interpretácia v strojovom kóde programovateľného minipočítača TI-58/59, dovoľujúca rýchly, presný a dostupný spôsob určovania relatívnej aktivity hydrogenačných katalyzátorov v podmienkach priemyselnej praxe, t. j. bez potreby veľkého číslicového počítača, resp. bez potreby uvedených veľkých programových systémov.

Experimentálna časť

Podkladom pre určovanie numerickej hodnoty relatívnej aktivity ε_m priemyselného hydrogenačného katalyzátora triacylglycerolov sú vzťahy pre výpočet pseudorýchlostných konštánt m , získaných z meraní za použitia štandardného katalyzátora A a meraného katalyzátora B, t. j.:

$$m_A = (n_0 - n)/(\ln \tau_0 - \ln \tau), \quad (1)$$

$$m_B = -6,5159 \cdot 10^{-3} \log w - 7,493 \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_m = m_B/m_A, \quad (3)$$

kde m_A a m_B sú rýchlostné konštanty získané z meraní štandardného a meraného katalyzátora.

V prípade, že ako experimentálnu hodnotu máme k dispozícii jódové číslo v časoch τ_0 a τ príslušného varu PKH, na výpočet sa potom použijú v programe výrazy (4 a 5)

$$\varepsilon = \ln(1 - \alpha \varepsilon_m)/(1 - \alpha), \quad (4)$$

kde

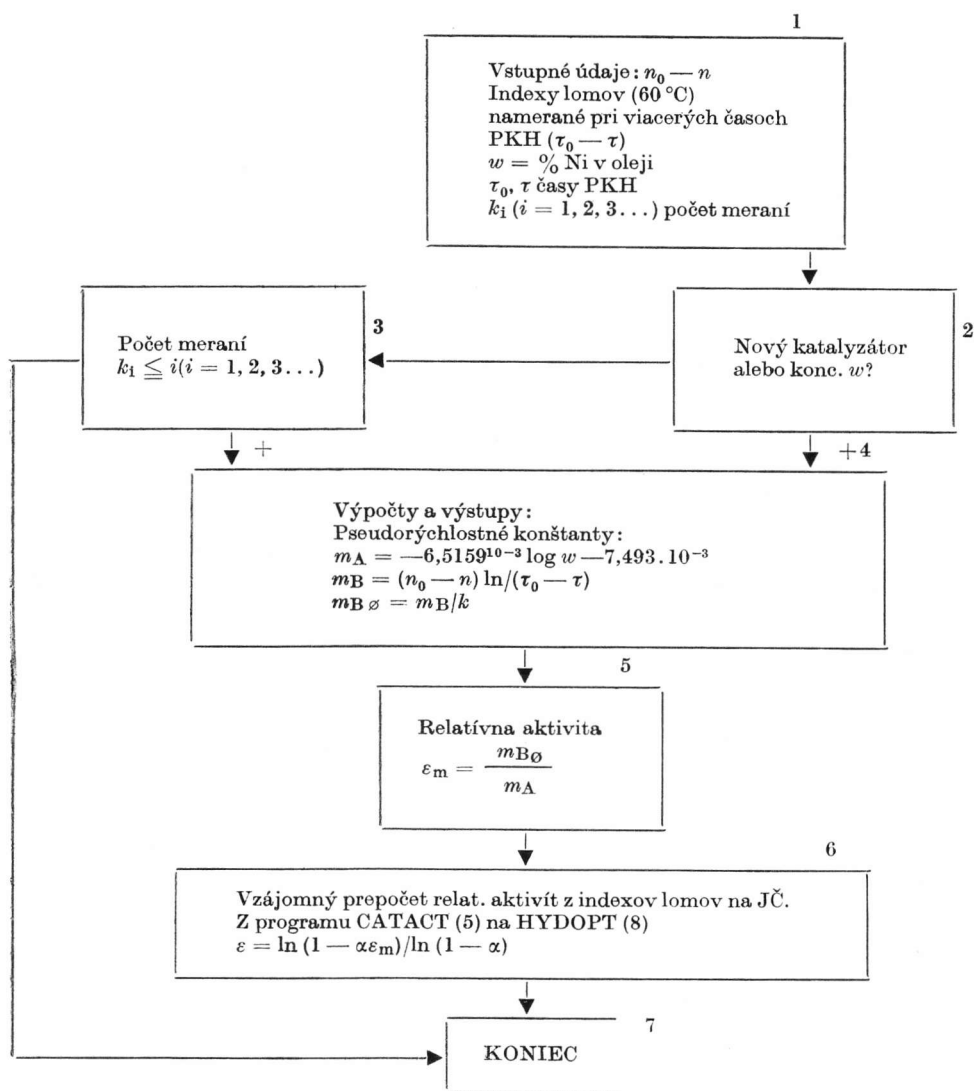
$$\alpha = \frac{\Delta j_A}{j_0} = \frac{j_{A0} - j_A}{j_0}, \quad (5)$$

kde j_{A0} je jódové číslo v čase τ_0 vzorky stuženej štandardným katalyzátorom A, n_0, n — hodnoty indexov lomu (60°C) namerané v čase τ_0 a τ , w — hm. % katalyzátora v hydrogenovanom oleji, ε_m — relatívna aktivita získaná pomocou nameraných indexov lomu, ε — relatívna aktivita vo vzťahu k jódovému číslu. (Prevodový vzťah z hodnôt v programe CATACT [5] na hodnoty v programe HYDOPT [9].)

1. Ako štandardný katalyzátor sa použil čerstvý Ni katalyzátor STZ, n. p., Ústí n/Labem. Ním sa pri rozličných koncentráciách urobili laboratórne hydrogenácie v štandardnom zariadení za podmienok ČSN. Pseudorýchlostné konštanty m_A namerané za týchto podmienok sa dajú do pomeru s pseudorýchlostnou konštantou m_B nameranou v podmienkach priemyselného procesu PKH a s reálnymi koncentraciami zmesného katalyzátora v hydrogenovanom oleji.

2. Vývojový diagram zobrazujúci postupnosť výpočtového určenia relatívnej aktivity príslušného katalyzátora pre algoritmus interpretuje obrázok 1.

3. Výpočtová realizácia vypracovaného programu pre numerické určovanie hodnoty relatívnej aktivity hydrogenačných katalyzátorov sa robila za využitia programovateľného minipočítača Texas Instruments (TI), mod. 58 s ka-



Obr. 1. Vývojový diagram na výpočet relatívnych aktivít katalyzátorov priemyselnej hydrogenácie triacylglycerolov.

Fig. 1. The flowchart for computation of relative activity in industrial hydrogenation catalysts of triacylglycerols.

pacitou 400 programovateľných krokov operačnej pamäti a 30. pamäťových registrov. Zápis displejových výsledkov sa zapisuje ručne.

4. Hodnotili sa katalyzátory 5 priemyselných hydrogenácií o. p. Palma, t. j.

zmesné katalyzátory obsahujúce časť starého, vyčerpaného katalyzátora a časti čerstvého Ni-katalyzátora.

Výrobcom katalyzátora sú Severočeské tukové závody v Ústí n/L. Obsah Ni stanovený chelatometrickou metódou v čerstvom katalyzátore bol 13,4 hm. % Ni a v zmesnom 18,6 hm. % Ni. Pre kontrolný príklad sme použili tieto hodnoty indexov lomu a tomu zodpovedajúce časy reálneho procesu PKH:

Index lomu ¹ [60 °C]	Čas PKH ² [min]
1,45810	90
1,45710	150
1,45680	180
1,45620	240
1,45570	300
1,45540	360
1,45520	390

¹Refraction index; ²Time of partial catalytic hydrogenation.

Za čas $\tau = 0$ sa pokladá čas, od ktorého závislosť

$$\log w = -153,47m - 1,15, \quad (6)$$

nadobúda lineárny priebeh. Tomu zodpovedajúcou hodnotou n_0 je index lomu $= 1,45810$.

Výsledky a diskusia

Postupnosť inštrukcií pre použitie vypracovaného programu podľa vývojového diagramu na obrázku 1 aj s výpočtovými výsledkami získanými jeho realizáciou na programovateľnom minipočítači TI-58, keď sa ako vstupné hodnoty použili tie, ktoré sa uvádzajú v experimentálnej časti, interpretuje tabuľka 1.

Za rovnakých podmienok vypočítané hodnoty pseudorýchlostných konštánt m_A , m_B a tomu zodpovedajúce hodnoty relatívnych aktivít priemyselných katalyzátorov s príslušnými koncentráciami % Ni = w v hydrogenovanom oleji zhrňa tabuľka 2.

Z nej vyplýva, že zistené relatívne aktivity katalyzátorov spadajú iba do spodnej polovice intervalu, t. j. že sú relatívne veľmi nízke.

Ak by sa celý interval relatívnych aktivít katalyzátorov rozdelil do ekvidistantných rozsahov, potom by bola možná táto klasifikačná interpretácia:

Aktivita ¹	Počet bodov ²	Klasifikácia ³
0,0—0,2	1	nevyhovujúca ⁴
0,2—0,4	2	nízka ⁵
0,4—0,6	3	dobrá ⁶
0,6—0,8	4	veľmi dobrá ⁷
0,8—1,0	5	vynikajúca ⁸

¹Activity; ²Number of points; ³Classification; ⁴Unsuitable; ⁵Low; ⁶Good; ⁷Very good; ⁸Excellent.

Tabuľka 1. Postupnosť inštrukcií pre výpočet pseudorýchlostných konštánt m_A a m_B referenčného a meraného katalyzátora v priemyselnom procese PKH triacylglycerolov na minipočítači TI-58/59

Table 1. Sequence of instructions for computation the pseudorapid constants m_A and m_B of the referential and measured catalyzers in the industrial process of catalytic partial hydrogenation of triacylglycerols on TI-58/59 minicomputer

Krok ¹	Inštrukcia ²	Číselný vstupný údaj ³	Kláves ⁴	Číselný výstupný údaj ⁵
1	vstup a ukončenie vstupu primárneho programu ⁶		[LRN] [LRN]	
2	vstup % Ni v oleji ⁷	0,235	[STO] [25]	0,235
3	výpočet hodnoty pseudorýchlostnej konštanty ⁸ $m_A \cdot 10^{-3}$		[B] []	2,395
4	počiatočný čas τ_0 ⁹ [min]	90	[STO] [23]	90
5	čas τ ¹⁰ [min]	150	[STO] [32]	150
6	index lomu (60 °C) n_0 v čase τ_0 ¹¹	1,45810	[STO] [20]	1,45810
7	index lomu (60 °C) n v čase τ ¹²	1,45710	[STO] [19]	1,45710
8	počet meraní k_i ¹³ ($i = 1, 2, 3, \dots$)	6	[STO] [16]	6
9	už vypočítaná hodnota m_A ¹⁴	$-9,91 \cdot 10^3$	[STO] [14]	$-9,91 \cdot 10^3$
10	výpočet hodnoty pseudorýchlostnej konštanty ¹⁵ $m_B \cdot 10^3$		[C] []	$-1,9576 \cdot 10^3$
11	pre výpočet nových hodnôt n pri ďalších časoch τ chod na krok 4 ¹⁶		[] []	
12	výpočet priemernej hodnoty pseudorýchlostnej konštanty ¹⁷ $m_B \cdot 10^{-3}$		[R/S] []	$-1,960 \cdot 10^3$
13	výpočet relatívnej aktivity ε_m ¹⁸		[R/S] []	0,198

¹Step; ²Instruction; ³Input value; ⁴Key; ⁵Output value; ⁶Input and end of source program input; ⁷Input of % Ni in oil; ⁸Computation of the pseudorapid constant; ⁹Initial time τ_0 ; ¹⁰Time τ ; ¹¹Refraction index (60 °C) n_0 at time τ_0 ; ¹²Refraction index (60 °C) n at time τ ; ¹³Number of measurements k_i ; ¹⁴Computed value m_A ; ¹⁵Computation of the pseudorapid constant; ¹⁶For computation of new values n at another times τ go to step 4; ¹⁷Computation of the average value of pseudorapid constant; ¹⁸Computation of the relative activity ε_m .

Tabuľka 2. Výsledné hodnoty pseudorýchlostných konštánt a relatívnych aktivít katalyzátorov z priemyselných podmienok hydrogenácie slnečnicového oleja
Table 2. Resulting values of the pseudorapid constants and the relative activities of catalysts from industrial conditions of sunflower oil hydrogenation

PKH ¹	$\frac{w}{\% \text{ Ni}}$	$-m_B \cdot 10^3$	$-m_A \cdot 10^3$	ε_m	CATACT index [5]
1	0,235	1,76	3,39	0,519	5
2	0,270	2,45	3,79	0,646	5
3	1,273	1,22	8,18	0,149	3
4	2,290	1,85	9,84	0,188	2
5	2,350	1,96	9,91	0,198	2

¹Partial catalytic hydrogenation.

Podľa toho relatívne aktivity všetkých sledovaných priemyselných katalyzátorov z reálnych procesov PKH o. p. Palma sú prevažne v oblasti nízkych až nevyhovujúcich aktivít.

Ak uvážime, že nízke aktivity katalyzátorov podmieňujú predĺženie času hydrogenačnej reakcie a zvýšenú tvorbu *trans*-izomérov, možno uzatvárať, že náklady na PKH sa zvyšujú a biologická hodnota produktu sa znižuje.

Sám výpočtový program na určovanie numerickej hodnoty relatívnej aktivity je realizovaný v rozsahu 126 programových krokov a využíva 14 pamäťových registrov obsadzovaných vstupnými údajmi a 8 pamäťových registrov obsadzovaných operačne programom. Výpočet oboch pseudorýchlostných konštánt i výslednej relatívnej aktivity trvá pre 6 meraní asi 2,0 min, je ľahko transformovateľný do vyšších programovacích jazykov, napr. BASIC, FORTRAN a i.

Rýchlosť a presnosť výpočtu a materiálová dostupnosť minipočítača umožňujú, aby sa hodnoty relatívnych aktivít definovali systematicky v podmienkach priemyselnej praxe.

Celý primárny program na určovanie numerickej hodnoty relatívnej aktivity priemyselných katalyzátorov triacylglycerolov v strojovom kóde minipočítača TI-58 je na pracovisku autora.

Za technickú pomoc pri vypracovaní príspevku autori dakujú Vilme Grmanovej a Marte Bystrickej.

Zoznam symbolov a skratiek

PKH	parciálna katalytická hydrogenácia
JČ	jódové číslo (gJ ₂ /100 g oleja)
τ_0	čas, od ktorého je závislosť koncentrácie katalyzátora na hodnote indexu lomu lineárna [min]

τ	čas vo zvolenom intervale procesu PKH [min]
n_0	index lomu (60 °C) v čase τ_0
n	index lomu (60 °C) v čase τ
m_A	pseudorýchlostná konštanta zo vzorky tuku stuženého štandardným katalyzátorom A
m_B	ako predošlé, ale pre meraný katalyzátor
ε_m	relatívna aktivita katalyzátora, prepočítaná na základe zmien indexov lomu
ε	relatívna aktivita katalyzátora počítaná na základe zmien JČ
α	prepočítavací súčiniteľ z hodnôt n na JČ
	$\left(\alpha = \frac{\Delta j_A}{j_0} \right)$
j_0, j	jódové číslo v časoch τ_0 a τ
CATACT	pracovný názov výpočtového programu pre katalyzátorovú aktivitu a jej klasifikovanie
HYDOPT	pracovný názov simulačného programu optimalizácie hydrogenácie
w	% Ni v oleji

Literatúra

1. KOMAN, V.: Štruktúry lipidov vo vzťahu k výživovej hodnote a technologickej kvalite FBPT. Dizertačná práca. Praha, VŠCHT 1984.
2. LEFEBRUE, J., von — BALTES, J.: Fette, Seifen (Austria), 77, 1975, s. 125.
3. ČELKOVÁ, A. — KOMAN, V. — SCHMIDT, Š.: XVI. sympóziu o nových smeroch výroby a hodnotenia potravinárskej chémie, Karlove Vary, 1985.
4. DAFLER, J. R.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 52, 1975, s. 425.
5. KOMAN, V. — SAHAJOVÁ, J. — CSICSAYOVÁ, M.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976.
6. KOMAN, V. — RAIS, I.: Záverečná správa HZ č. 68/81. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1981.
7. RAIS, I. — KOMAN, V.: In: Zborník 21. seminára chémie, analýzy a technológie tukov, Liblice 1982.
8. RAIS, I. — KOMAN, V. — SLÁDEK, J.: In: Zborník 23. seminára chémie, analýzy a technológie tukov. Smolenice 1984.
9. KOMAN, V. — RAIS, I.: Záverečná správa HZ č. 9/79. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1979.

Новый — численный способ определения активности промышленных катализаторов гидрогенизации триацилглицеридов

Резюме

Приводится вычислительный способ определения активности промышленного катализатора ПКГ триацилглицеринов численным значением, находящимся в интервале $<0,1>$. Разработан алгоритм и его реализация в машинном коде программируемой микровычислительной машины TI-58/59. Основой является расчет псевдоскоростной

постоянной в образцах ПКГ, полученных с применением измеряемого промышленного катализатора в отношении к псевдоскоростной постоянной катализатора, выбранного в качестве стандартного. Необходимыми экспериментальными, или же входными величинами являются только такие быстро и точно определяемые параметры, как показатель преломления (60°C), или же иодное число. Способ, процесс и условия определения относительной активности гидрогенизационных катализаторов описанным образом хорошо применимы в промышленной практике.

The new numerical method of activity determination in industrial hydrogenation catalyzers of triacylglycerols

Summary

The numerical method of activity determination in industrial catalyzers of partial catalytic hydrogenation (PKH) of triacylglycerols by numerical value which is situated in the interval $< 0,1 >$ is shown. The algorithm and its application in machine code of programmable microcomputer TI-58/59 is worked out. The calculation of pseudorate constant in PKH samples is the essential aim. The PKH samples are received with the aid of followed catalyzer, let us say the aid of standard catalyzer. The experimental, let us say the input values are only refraction index (60°C), or iodine number, the values obtainable in quick and exact manner. The method, the whole process and the conditions of relative activity determination of hydrogenation catalyzers can be well applied in industrial practice in the above-described manner.