

STRUČNÉ OZNÁMENIE

A BRIEF INFORMATION

Rozšírená možnosť určovania selektivity hydrogenovaných triacylglycerolov

A spread possibility of determination of hydrogenated triacylglycerols selectivity

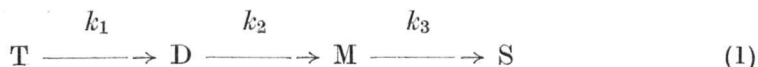
VÁCLAV KOMAN — MÁRIA CSICSAYOVÁ — MARIÁN GÁLIK

Súčasťou priemyselne vyrábaných jedlých tukov tuhej konzistencie je určitá, prípadne až celá časť zhydrogenovaného tuku, ktorý sa získal v procese parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH). Proces PKH limituje kapacitné, fyzikálno-chemické, biologické i technologické vlastnosti finálneho produktu. Mierou posúdenia uvedených vlastností môže byť *selektivita* vyjadrujúca postupné nasycovanie nenasýtených mastných kyselín (NeMK) na menej až úplne nasýtené mastné kyseliny. Od jednoduchého spôsobu vyjadrovania selektivity rozdielom teploty topenia a tuhnutia produktu [1], cez triangulárnu interpretáciu zmien koncentrácií jednotlivých NeMK (ktorá dovoľuje selektívne posúdenie olejov obsahujúcich ako najvyššiu NeMK iba diénovú kyselinu linolovú) [2], vyvinuli sa spôsoby vyjadrovania selektivity až po súčasnú možnosť jej objektívneho vyjadrenia zlomkami jednotlivých rýchlostných konštánt MK (špecifických reakčných rýchlostí) — tzv. selektívne pomery — $S_{12} = k_1/k_2$; $S_{32} = k_3/k_2$; $S_{13} = k_1/k_3$ [3].

V súčasnosti je prijatá zásada, ale nie je ešte normou, že ak selektívne pomery nepresiahnu hodnoty $S_{12} - 15$, $S_{23} - 50$, $S_{31} - 100$, potom je tuk stužený selektívne; čím sú jednotlivé pomery väčšie, tým je selektivita úmerne väčšia [3].

Pre najjednoduchší reakčný model PKH za predpokladu kinetiky prvého rádu, t.j. pre schému následnej nevratnej reakcie typu

(T — triény, D — diény, M — monoény, S — saturáty) výpočtový program



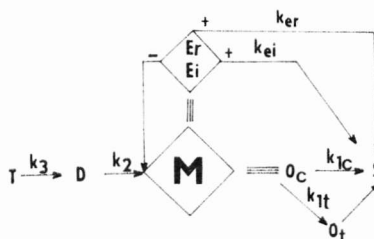
Doc. Ing. Václav Koman, CSc., Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Mária Csicsayová, prom. mat., ÚVT VŠ UK, Mlynská dolina, 842 43 Bratislava.

Marián Gálik, Fakulta riadenia VŠE, Obrancov mieru, 832 20 Bratislava.

pre číslicový samopočítač v pracovnom jazyku FORTRAN vypracoval Butterfield [4]. Tento program sme pre naše podmienky a potreby rozšírili o možnosť výpočtu rýchlostných konštánt kyseliny erukovej a eikozénovej. Rozšírený je aj o možnosť vyjadrovania doteraz chýbajúcich hodnôt rýchlostných konštánt *cis*- a *trans*-izomérov monoénových MK. Program je ešte rozšírený o viaceré notácie, umožňujúce vyčísľovanie údajov, ktoré sú v oblasti teórie a praxe PKH najpoužívannejšie. Formát výstupnej časti programu je riešený formou prehľadnej tabuľky, použitím jazyka FORTRAN, resp. samočinným číslicovým počítačom Siemens 4004/150.

Vývojový diagram programu, ktorému zostal pracovný názov CATSEL [5], sleduje v porovnaní so schémou 1 rozšírenú schému reakčného modelu PKH 2



kde O_c a O_t sú *cis*-, resp. *trans*- formy monoénových MK, Er je kyselina eruková, Ei — kyselina eikozénová, 1—7 sú príslušné špecifické reakčné rýchlosti.

V podstate to vystihuje univerzálnu možnosť aplikácie, t. zn. i pre prípady repkových olejov s kyselinou erukovou. Na výpočet špecifických rýchlostí *cis*- a *trans*-monoénov MK sa pritom použili zjednodušujúce vzťahy upravené do tvaru

$$k_{\text{trans}} = 2,303 \, 1/t \log \Sigma \text{NeMK}_0 / (\Sigma \text{NeMK}_b - \text{TI}_e), \quad (3)$$

$$k_{\text{cis}} = 2,303 \, 1/t \log \Sigma \text{NeMK}_b / (\Sigma \text{NeMK}_b - \text{NeMK}_e - \text{TI}_e), \quad (4)$$

kde NeMK_b sú nenasýtené MK na začiatku PKH, NeMK_e na konci PKH, TI — *trans*-izoméry a na výpočet konečných koncentrácií *cis*- a *trans*-izomérov monoénov MK je potom totožný vzťah, napr.

$$\% \text{TI} = \Sigma \text{NeMK}_b (1 - e^{-kt}), \quad (5)$$

kde k je špecifická reakčná rýchlosť TI a t je čas procesu PKH 1 (h).

Hromadným spracovaním relatívne veľkého štatistického súboru za rôznych podmienok hydrogenovaných vzoriek (do 200 vzoriek) slnečnicového, sójového a repkových olejov sa za použitia výpočtov v opísaných podmienkach zistilo, že najpravdepodobnejšie rozsahy rýchlostných konštánt jednotlivých MK, resp. izomérov sa pohybujú v rozmedziach: k_1 do $4,0 \, \text{h}^{-1}$, k_2 do

$2,0 \text{ h}^{-1}$, k_3 do $0,1 \text{ h}^{-1}$ (zhoda s doterajšími údajmi literatúry [6]), k_{trans} do $2,0 \text{ h}^{-1}$ a k_{cis} do $1,0 \text{ h}^{-1}$.

Rozdelením uvedených rozsahov špecifických reakčných rýchlostí do 5 ekvidistancií získajú sa ich jednoduché (nezlomkové) hodnoty, ktoré možno vhodne klasifikovať a pomocou ktorých možno potom hydrogenované tuky hodnotiť novou, tzv. komplexnou hodnotou selektivity (KHS), a to buď súčasne numericky, buď za využitia koncepcie polygonálnych diagramov aj graficky. Hodnota KHS popri primárno-adičnej selektivite PKH zahrnuje súčasne i doteraz chýbajúce relácie sekundárno-izomerizačnej selektivity PKH.

V druhom prístupe sa pre štúdium uvádzanej problematiky sleduje možnosť priamo riešiť sústavy jednoduchých diferenciálnych rovníc (použitých na matematický opis zvolenej schémy reakčného modelu PKH) integračnou metódou Rungeho-Kutta 4. rádu. Pre tento účel sa zložitý výpočtový program zostavený pre veľký samočinný počítač, ktorý použil Butterfield [7], modifikoval do jednoduchšieho programu v nenáročnom strojovom kóde programovateľného ručného kalkulatora TI-58.

Princípy, postupy a výsledky uvedených štúdií opíšeme v samostatných prácach.

Literatúra

1. ULLRICH, L.: *Chémia a technológia jedlých tukov a olejov*. Bratislava, SNTL 1963.
2. MOOR, M. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **9**, 1817, s. 451.
3. RIESZ, C. H.—WEBER, A. S.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **41**, 1964, s. 380.
4. BUTTERFIELD, R. O.—DUTTON, H. J.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 1967, s. 549.
5. KOMAN, V. a i.: Záverečná správa štátnej výskumnej úlohy č. VI-4-13-9. Bratislava, CHTF SVŠT 1980.
6. ALBRIGHT, L. F.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1964, s. 250.
7. BUTTERFIELD, R. O.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 1969, s. 429.