

## STRUČNÉ OZNÁMENIE

## Možnosť určovania rýchlostných konštánt v maximálnom reakčnom modeli procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie

VÁCLAV KOMAN — PETER GONDA

V nadväznosti na prácu [1] riešila sa otázka možnosti vyjadriť všetky rýchlostné konštanty, ktoré sú reálne v maximálnom reakčnom modeli procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH).

Najrozsiahljší reakčný model v zásade nezvratných reakcií, neuvažujúci zmenu *trans*-izomérnych (TI) foriem na príslušné *cis*-konfigurácie, rozšírený o simultánne (paralelné — obkročné) reakcie, znázorňuje obrázok 1.

Na riešenie výpočtu jednotlivých rýchlostných konštánt (RK) uvedenej reakčnej schémy sa využil koncept programu z práce [2].

Jeho podstatou je trapezoidálna integrácia hodnôt známych (zistených) koncentrácií jednotlivých mastných kyselín (MK) v daných časoch PKH. Program v pracovnom jazyku FORTRAN IV je upravený tak, že výpočet RK celej reakčnej schémy, ako naznačuje obrázok 1, deje sa na podklade experimentálnych vstupných údajov jednotlivých MK stanovených GLC analýzou a *trans*-izomérov stanovených v IČ oblasti spektra.

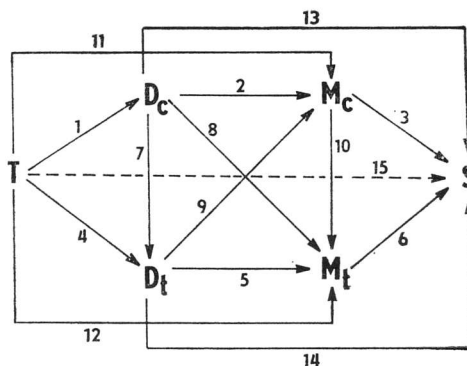
Konečný tvar programu je univerzálny pre použitie v oblasti hydrogenácie. V prípade, že sa nevyžaduje plná schéma, môže sa z nej vytvoriť ľubovoľná, jednoduchšia, púhym zadaním potrebných a nulovaním všetkých ostatných vstupných údajov. Program potom zo zadaných koncentračných zmien v čase vypočíta na základe kritéria minimálnej súčety štvorcov odchýlok vypočítaných koncentrácií od zadaných — rýchlostné konštanty príslušnej reakčnej schémy reagujúcich zložiek. Inak povedané, schéma na obrázku 1 sa dá riešiť v ľubovoľnej konfigurácii, resp. aj najjednoduchšej, t. j.



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

Ing. Peter Gonda, Palma, o. p., Februárového víťazstva 76, 836 04 Bratislava.

Program nie je obmedzený iba na oblasť PKH. Možno ho využiť na výpočet kinetiky akýchkoľvek reakcií ľubovoľného poriadku, ak ich možno opísať diferenciálnymi rovnicami a prepísať do podprogramu SKEME.



Obr. 1. Reakčná schéma znázorňujúca maximálny počet následných zmien nenasýtených mastných kyselín včítane ich geometrických izomérov v procese parciálnej katalytickej hydrogenácie (zmeny *trans*-konfigurácií na *cis*-konfigurácie sa neuvažujú). T — triény (kyselina linolénová),  $D_c$  — *cis*-diény (kyselina *cis*-linolová),  $D_t$  — *trans*-diény (kyselina *trans*-linolová),  $M_t$  — *cis*-monoény (kyselina *cis*-olejová),  $M_t$  — *trans*-monoény (kyselina *trans*-olejová), S — saturáty (kyselina stearová),

Fig. 1. Reaction scheme illustrating maximum number of changes of unsaturated fatty acids, inclusive their geometrical isomers, that take place in the process of a partial catalytic hydrogenation (changes of *trans*-configurations into *cis*-configurations are not considered here). T — trienes (linolenic acid),  $D_c$  — *cis*-dienes (*cis*-linoleic acid),  $D_t$  — *trans*-dienes (*trans*-linoleic acid),  $M_t$  — *cis*-monoenes (*cis*-oleic acid),  $M_t$  — *trans*-monoenes (*trans*-oleic acid), S — saturated (stearic acid).

Tlač na výstupe počítača Siemens 4004/100 syst. BS 2000 je riešená tabuľkovými formátmi s opakovaním sa vstupných údajov koncentrácií MK a TI, potom jednotlivých vypočítaných rýchlostných konštánt (max. 15) až po ich absolútne hodnoty po trojnásobnom zvýšení presnosti. Konečná je tlačaná tabuľka pomerov všetkých rýchlostných konštánt. To v skutočnosti interpretuje numericky definované selektívne pomery ( $S_{32}$ ) [3, 4]. Z toho potom vyplýva možnosť aplikačného využitia pri grafickom alebo numerickom vyjadrovaní hodnoty tzv. „komplexnej selektivity“ (CHS), uvažujúcej a zahrnujúcej, na rozdiel od doterajších spôsobov, aj selektívne relácie *trans*-izomérov [5, 6].

Príklad výsledných hodnôt všetkých rýchlostných konštánt, vypočítaných uvádzaným programom v ľanovom oleji laboratórne hydrogenovaného s našim komerčným Ni katalyzátorom, ktoré v poradí následnosti zodpovedajú číslam v reakčnom modeli na obrázku 1, je doložený tabuľkou 1.

Tabuľka 1. Vypočítané hodnoty všetkých rýchlostných konštánt v laboratórne hydrogenovanom ľanovom oleji  
Table 1. Computed values of all rate constants in linseed oil hydrogenated in a laboratory

Rýchlostná konštanta <sup>1</sup>	Hodnota <sup>2</sup> [h <sup>-1</sup> ]	Rýchlostná konštanta <sup>1</sup>	Hodnota <sup>2</sup> [h <sup>-1</sup> ]	Rýchlostná konštanta <sup>1</sup>	Hodnota <sup>2</sup> [h <sup>-1</sup> ]
1	1,63507	6	0,0	11	0,00038
2	0,0	7	2,36968	12	1,65453
3	0,0205	8	0,80138	13	0,00755
4	1,5156	9	0,06532	14	0,14429
5	1,44156	10	0,11613	15	0,27166

<sup>1</sup>Rate constant; <sup>2</sup>Value.

Výsledok je v uvedenej komplexnosti pre daný druh rastlinného oleja, katalyzátora a podmienky hydrogenačnej reakcie prioritný.

Prekvapením je nulová hodnota RK  $k_2$  a relatívne najvyššia hodnota RK  $k_7$ , pomerne vysoké sú aj hodnoty RK:  $k_{12}$ ,  $k_{14}$  a  $k_{15}$ , naznačujúce značnú neselektívnosť reakcie.

Vyjadrujeme poďakovanie Marte Bystrickej a Vilme Grmanovej za technickú pomoc.

## Literatúra

1. KOMAN, V. — GÁLIK, M.: Bull. potr. Výskumu, *XXII(II)*, 1983, s. 45.
2. BUTTERFIELD, R. O.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *46*, 1969, s. 429.
3. SCHMIDT, H. J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *45*, 1968, s. 520.
4. RIESZ, C. H. — WEBER, H. S.: J. Amer. Oil Chem. Soc., *41*, 1964, s. 380.
5. KOMAN, V.: Štúdium štruktúr lipidov vo vzťahu k ich výživovej hodnote a technologickej kvalite. Doktorská dizertačná práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1981.
6. KOMAN, V.: Špec. číslo Bull. potrav. Výskumu za r. 1984.