

## Sledovanie zmien rýchlosti hydrogenácie v závislosti od katalytických inhibítorov

VÁCLAV KOMAN — JÁN PROKAJ — ŠTEFAN SCHMIDT

Súhrn. Študovali sa zmeny rýchlosti reakcie parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH) v závislosti od katalytických inhibítorov. V definovaných podmienkach laboratórnych hydrogenácií sa sledovali v rôznych úrovniach pôbiace a najčastejšie sa vyskytujúce katalyzátotové inhibítory: voľné masťné kyseliny (VMK), mydlá, fosfolipidy (P) a farbivá (chlorofyl). Našli a overili sa ich matematické interpretácie. Získané výsledky sa môžu využiť v priemyselnej praxi a navyše zabudovať do matematického modelu, resp. výpočtového programu pre komplexné simulácie základných technologických podmienok a vplyvov PKH triacylglycerolov na vopred zvolené jódové číslo (JČ) alebo teplotu topenia (t. top.) konečného produktu.

Tuky sú popri cukroch a bielkovinách nevyhnutnou súčasťou každodennej potravy človeka. Pri priemyselnej výrobe jedlých tukov kapacitne a kvalitatívne limitujúcim je proces parciálnej katalytickej hydrogenácie (PKH).

Proces PKH triacylglycerolových olejov má svoje výrazné špecifiká. Ich základné teoretické i technologické poznatky uvádzajú monografie [1—3].

Popri zmene nenasýtených na nasýtené masťné kyseliny (MK), čiže primárno-adičný typ reakcie PKH, dochádza k rozsiahlym tvorbám polohových (PI) a geometrických (GI) *cis*- a *trans*-izomérov, t. j. sekundárno-izomerizačný typ reakcie PKH [4—6]. Tvorba izomérov, najmä geometrických *trans*-izomérov (TI), v prírode sa takmer nevyskytujúci, je špecifickým atribútom iba procesu PKH, to znamená, jedinou príčinou ich prítomnosti v priemyselne vyrábaných pevných jedlých tukoch. Podmienky tvorby TI v procese PKH, možnosť ich minimalizácie, súvislosti s takými technologickými determinantmi, akými sú zo strany katalyzátora jeho aktivita, selektivita a vplyv na tvorbu TI, možnosti ich zjednodušeného sledovania, ako aj ich biologické súvislosti a význam rozsiahlejšie zhŕňa u nás práca [7].

Doc. Ing. Václav Koman, CSc., Ing. Ján Prokaj, Ing. Štefan Schmidt, Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Pre operatívnejšie štúdium a riadenie veľmi zložitého procesu PKH sú t. č. už neodmysliteľné metódy modelovania a aplikácií výpočtovej techniky [8]. Aj v našich podmienkach bol vypracovaný model, resp. výpočtový program, umožňujúci simulácie hlavných technologických parametrov PKH vzhľadom na požadované konečné jódové číslo (JČ) alebo teplotu topenia (t. top.) stuženého produktu [9]. Vypracovala sa i jeho verzia za podmienok použitia bezrozmerných veličín [10]. Objasnenie rozdielnosti simulovaných a skutočných reakčných časov PKH je v kvantitatívnych reláciách niektorých sprievodných látok znižujúcich katalyzátorovú aktivitu (inhibítory), a tým i rýchlosť reakcie PKH.

Rýchlosť hydrogenácie dvojitych väzieb nenasýtených mastných kyselín (NeMK) je zásadne ovplyvnená niektorými látkami nachádzajúcimi sa v systéme, prípadne tvoriacimi sa vedľajšími reakciami, ktoré majú schopnosť integrovať s niklovým katalyzátorom. Zníženie alebo i strata aktivity katalyzátora môže byť podmienená čiastočným alebo úplným blokovaním povrchu katalyzátora chemisorbovanou vrstvou určitej látky alebo nepriepustnou blanou inej látky a takisto blokovaním vnútorného povrchu kapilárnou kondenzáciou v póroch [2]. Mechanizmus účinku takýchto inhibítorov je rozdielny a jeho dokonalé poznanie vyžaduje náročné experimentálne postupy [11].

Cieľom príspevku je charakterizovať zmeny rýchlosti hydrogenácie v závislosti od rôznych koncentrácií niektorých bežných, v tukoch sa vyskytujúcich katalytických inhibítorov.

### Experimentálna časť

Na hydrogenáciu sa použil slnečnicový olej odobraný z chladiča dezodorizačnej kolóny o. p. Palma, Bratislava.

Základné charakteristiky: číslo kyslosti, jódové číslo, teplota topenia posunom v kapiláre a farba oleja sa stanovili podľa platnej ČSN [12].

Obsah niklu v katalyzátore sa stanovil komplexometricky metódou podľa doplnku ON 58 0102. Index lomu sa stanovil refraktometricky pri 60 °C.

Podmienky stanovenia *trans*-izomérov NeMK a rozdeľovacej plynovej chromatografie — GLC analýzy zastúpenia mastných kyselín sa zhodovali s údajmi v literatúre [13].

Použili sa tieto inhibítory: kyselina olejová (18:1) v rozsahu koncentrácií  $3,54 \cdot 10^{-5}$  až  $39,29 \cdot 10^{-5}$  mol/g oleja ako zástupca voľných mastných kyselín (VMK), laboratórne pripravený olean draselný ako predstaviteľ mydla v roz-

sahu koncentrácií prepočítaných na draslik  $2,80 \cdot 10^{-6}$  až  $6,62 \cdot 10^{-6}$  mol/g oleja, fosfolipid typu rastlinného sojového lecitínu v rozsahu koncentrácií prepočítaných na fosfor  $2,39 \cdot 10^{-6}$  až  $9,56 \cdot 10^{-6}$  mol/g oleja a prírodný chlorofyl (ako bežné farbivo rastlinných olejov) izolovaný extrakciou šalátu zmesou acetón-metanol (7 : 2) v rozsahu koncentrácií celkového chlorofylu  $5,43 \cdot 10^{-9}$  až  $13,59 \cdot 10^{-9}$  mol/g oleja.

### Podmienky hydrogenácie

Slniečnicový olej sa hydrogenoval v štandardnom autokláve na stanovenie aktivity katalyzátora podľa ON 58 0102. Použil sa komerčný priemyselný katalyzátor vyrábaný v STZ Ústí nad Labem.

Množstvo oleja	100 g
Množstvo katalyzátora	0,2 % Ni
Obsah niklu v katalyzátore	13,7 % Ni
Teplota hydrogenácie	$180 \pm 5$ °C
Čas hydrogenácie	$60 \pm 1$ min
Frekvencia otáčok miešadla	(38,3 s <sup>-1</sup> )
Prietok vodíka	0,03 m <sup>3</sup> /h

Objektívne matematické formulácie závislosti zmien rýchlosti hydrogenácie od koncentrácie inhibítorov sa vypracovali metódou najmenších štvorcov [14].

### Výsledky a diskusia

Začiatočné fyzikálnochemické charakteristiky predrafinovaného slnečnicového oleja získali tieto hodnoty: jódové číslo (JČ) = 131,5 g J<sub>2</sub>/100 g oleja, číslo kyslosti (ČK) = 0,2 mg KOH/g oleja, voľné MK (ako 18 : 1) = 0,1 %, index lomu  $n^{60} = 1,45013$ .

#### a) Úbytok JČ/min ako funkcia koncentrácie inhibítora

Inhibičný vplyv šiestich koncentrácií fosforu na priebeh hydrogenácie slnečnicového oleja uvádza tabuľka 1. Tabuľka informuje o postupnom blokovanií rýchlosti hydrogenácie slnečnicového oleja so vzrastom koncentrácie fosforu. Najvyššia koncentrácia lecitínu 9,5 mol P/g oleja takmer zastavuje katalytickú hydrogenáciu rastlinného oleja — pokles JČ o 2 jednotky. Obrá-

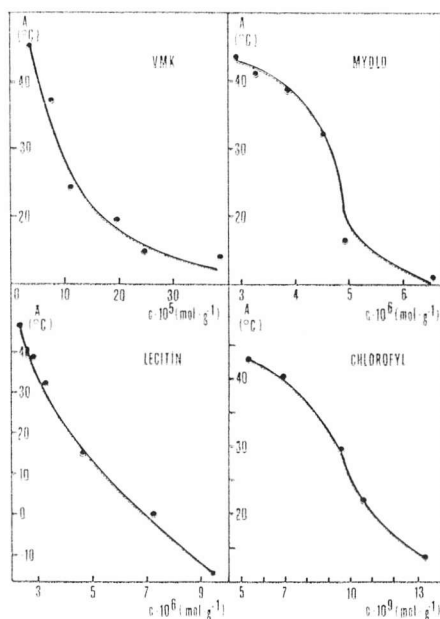
Tabuľka 1. Inhibičný vplyv lecitínu (ako P) pri hydrogenácii slnečnicového oleja v štandardnom autokláve

Table 1. Inhibitor influence of lecithin (as P) in hydrogenation of sunflower oil in the standard autoclave

Vzorka <sup>(1)</sup>	P C · 10 <sup>5</sup> [mol/g oleja]	JČ [g J <sub>2</sub> /100 g oleja]	r* [JČ/min]
1	0	52,85	1,311
2	2,391	58,60	1,215
3	2,628	68,75	1,045
4	3,106	85,05	0,774
5	4,782	99,20	0,538
6	7,169	117,10	0,240
7	9,565	129,60	0,031

r\* JČ · min<sup>-1</sup> pre otrávený katalyzátor.<sup>(2)</sup>

(1) Sample; (2) Iodine value, min<sup>-1</sup> for an intoxicated catalyst.



Obr. 1. Závislosť poklesu rýchlosti hydrogenácie ( $r = \text{JČ} \cdot \text{min}^{-1}$ ) od koncentrácie inhibítorov: VMK (ako C<sub>18:1</sub>), draselného mydla (ako K), sójového lecitínu (ako P) a celkovej farby (ako chlorofylu).

Fig. 1. Dependence of hydrogenation rate decrease ( $r = \text{iodine value min}^{-1}$ ) on inhibitors concentration: free fatty acids (VMK) (as C<sub>18:1</sub>), potash soap (as K), soya lecithine (as P) and total dye (as chlorophyll).

zok 1 charakterizuje závislosť poklesu  $J\dot{C}$  za minútu od koncentrácie štyroch typov hydrogenačných katalyzátorov (príslušné tabuľky pre VMK, mydlo a chlorofyl tu neuvádame). Exponenciálny priebeh krivky (VMK, lecitín) sa dá analyticky vyjadriť vzťahom  $r = r_0 e^{-ca}$ , kde  $r$  je  $J\dot{C}$  min<sup>-1</sup> pre otrávený katalyzátor,  $r_0$  je  $J\dot{C}$  min<sup>-1</sup> pre neotrávený katalyzátor,  $c$  je koncentrácia inhibítora,  $z$  — koeficient otravy. Logaritmovaním uvedeného vzťahu dostaneme lineárny tvar funkcie,  $\log r = \log r_0 - \beta c$ , kde  $\beta$  je  $z/2,3$ . Spracovaním hodnôt prislúchajúcich lineárnemu tvaru funkcie metódou najmenších štvorcov sa pre fosfor nadobudol vzťah

$$\log r = 0,59074 - 200429,25 \cdot c, \quad (1)$$

kým pre VMK

$$\log r = 0,20635 - 2738,1034 \cdot c. \quad (2)$$

Experimentálne zistený koeficient otravy  $\beta$  je smernicou priamky. Tento koeficient je matematickou charakteristikou otravy katalyzátora. Začiatkové koncentrácie pri mydle a chlorofyle spôsobujú pomalé otravovanie katalyzátora. Inhibítory tejto skupiny sú charakteristické tým, že obaľujú katalyzátor tuhým filmom. Pri mydle spracovaný lineárny priebeh metódou najmenších štvorcov nadobudol tvar

$$\log r = 0,62703 - 185864,31 \cdot c, \quad (3)$$

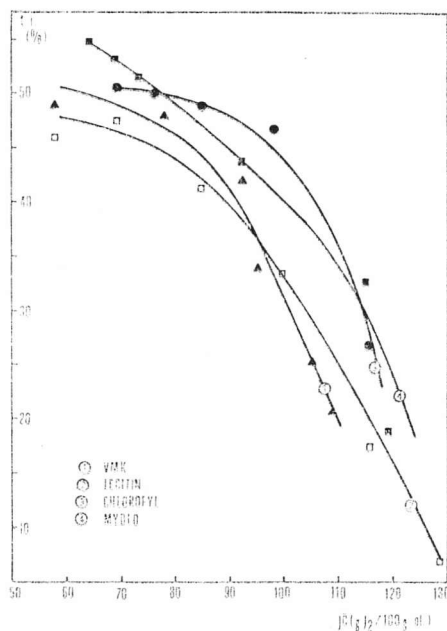
pri chlorofyle

$$\log r = 0,83218 - 1,0214878 \cdot 10^5 c. \quad (4)$$

Pri VMK a lecitíne (1. skupina hydrogenačných inhibítorov) sa rýchlosť hydrogenácie mení exponenciálne od koncentrácie inhibítora. Pri druhej skupine inhibítorov sa rýchlosť hydrogenácie spočiatku mení veľmi málo a až do určitej koncentrácie sa mení exponenciálne. Exponenciálne priebehy sú v súlade s údajmi v literatúre a poukazujú na energetickú nerovnorodosť katalyzátora. Ak inhibítor reaguje s katalyzátorom za vzniku určitej zlúčeniny alebo komplexu, priebeh je od začiatku exponenciálny. Ak inhibítor katalyzátor obaľuje (mydlo, chlorofyl), rýchlosť hydrogenácie začne klesať exponenciálne až od určitej hrúbky vrstvy. Po linearizácii kriviek sa vypočítali koeficienty otravy, ktoré sú číselným vyjadrením účinku inhibítora na katalyzátor.

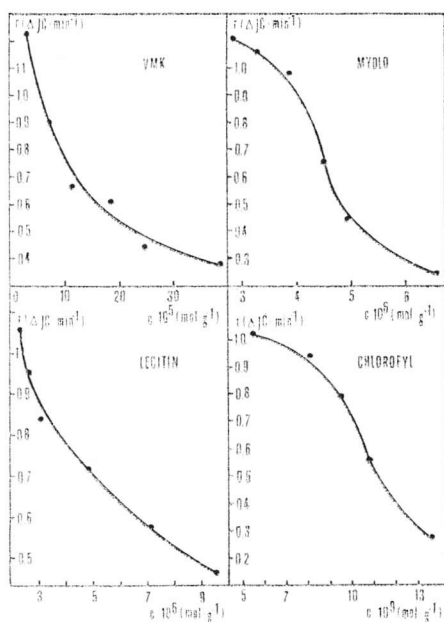
#### b) Tvorba *trans*-izomérov NeMK ako funkcia koncentrácie inhibítora

Vznik *trans*-izomérov pri hydrogenácii je primárne určený väčšou stabilitou *trans* formy oproti *cis* forme. Na obrázku 2 je zobrazená závislosť obsahu *trans*-izomérov od  $J\dot{C}$  pre všetky inhibítory. Je zrejmé, že priebehy sú väčšinou podobné, iba sú navzájom posunuté. To determinuje charakteristiku toho ktorého inhibítora pri tvorbe *trans*-izomérov. Najväčší účinok na tvorbu *trans*-izomérov malo mydlo.



Obr. 2. Závislosť zmien obsahu *trans*-izomérov (t. i.) od  $J\check{C}$  v prítomnosti uvažovaných inhibítorov.

Fig. 2. Dependence of the change in the content of *trans*-isomers (t. i.) on the iodine value ( $J\check{C}$ ) in the presence of inhibitors.



Obr. 3. Závislosť poklesu aktivity katalyzátora ( $A$  = t. top. °C) od koncentrácie hydrogenačných inhibítorov : VMK (ako  $C_{18:1}$ ), draselného mydla (ako K), sójového lecitínu (ako P) a chlorofylu.

Fig. 3. Dependence of the catalyst activity decrease ( $A$  = melting point in °C) on the concentration of hydrogenation inhibitors : free fatty acids (as  $C_{18:1}$ ), potash soap (as K), soya lecithine (as P) and chlorophyll.

### c) Aktivita katalyzátora ako funkcia koncentrácia inhibítora

Za aktivitu katalyzátora sa pokladá teplota topenia posunom v kapiláre štandardného oleja stuženého za podmienok metódy. Na obrázku 3 sa berú do úvahy závislosti koncentrácie inhibítora od aktivity katalyzátora ( $A$ ).

Priebeh kriviek v mnohom pripomína funkčné závislosti naznačené na obrázku 1, ktorý zobrazuje úbytok  $J\check{C}$  za minútu od koncentrácií inhibítora. Úbytok  $J\check{C}$  za minútu i aktivita katalyzátora sú úmerné rýchlostnej konštante hydrogenačnej reakcie.

Tabuľka 2. Zmena  $J\check{C}$ ,  $\Delta J\check{C}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , obsah *trans*-izomérov, aktivity katalyzátora vzhľadom na nízke koncentrácie fosforu

Table 2. Change of  $J\check{C}$  (iodine value),  $\Delta J\check{C}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , content of *trans*-isomers, catalyst activities with regard to low phosphorus concentrations

Vzorka <sup>(1)</sup>	C, $10^8$ [mol P/g oleja]	$J\check{C}$ [g J <sub>2</sub> /100 g oleja]	$\Delta J\check{C}$ , $r$ [ $\Delta J\check{C}$ , $\text{min}^{-1}$ ]	A [°C]	Obsah t. i. <sup>(2)</sup> [%]
1	0	52,85	1,311	48,1	49,47
2	3,842	49,45	1,367	49,4	46,69
3	4,323	24,60	1,782	56,5	24,52
4	4,804	16,35	1,919	59,5	17,29
5	5,763	16,10	1,923	60,8	19,14

$r$  — hydrogenačná rýchlosť, A — aktivita katalyzátora, t.i. — *trans*-izoméry.<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Sample; <sup>(2)</sup>Content of *trans*-isomers;  $r$  — hydrogenation rate, A — catalyst activity, t.i. — *trans*-isomers.

#### d) Hodnotenie hydrogenovaného oleja podľa farebnej stupnice olejov

Závislosť farby hydrogenovaného slnečnicového oleja od koncentrácie inhibítora vyjadruje obrázok 4. Farba (F) bola hodnotená podľa farebnej skupice olejov (ČSN 58 0101).

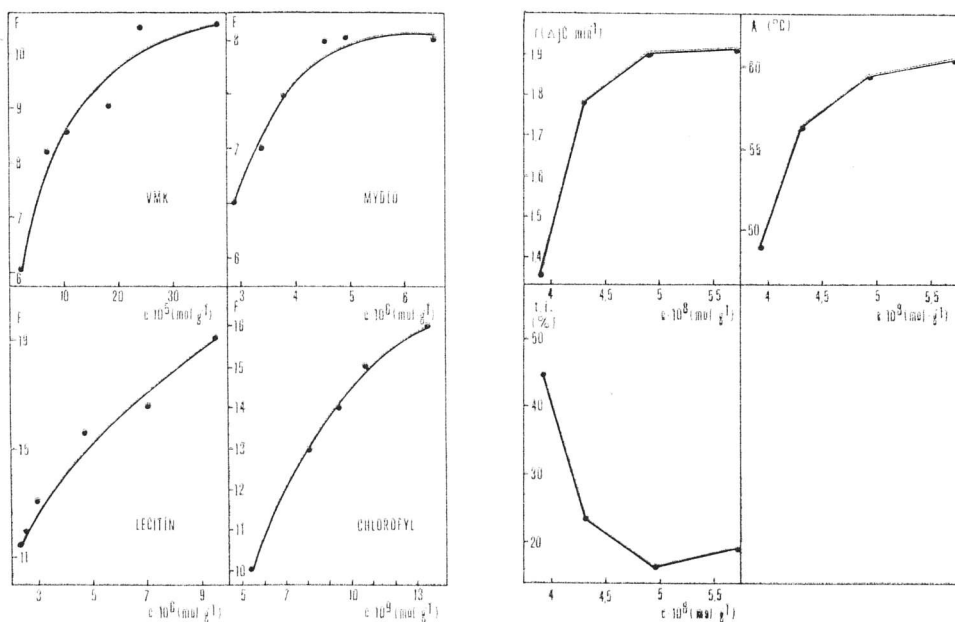
Z priebehov príslušných kriviek sa dá predpokladať, že postupný prídavok lecitínu a chlorofylu zhruba rovnocenne ovplyvňoval výslednú farebnosť stuženého oleja, rovnako VMK i mydlo. V absolútnom vyjadrení potom tuk stužený s najvyšším prídavkom lecitínu a chlorofylu nadobudol približne dvojnásobnú hodnotu F ako tuk hydrogenovaný s prídavkom VMK a mydla. Určenie farebnosti olejov je zaťažené pomerne značnou subjektívnou chybou, pokladáme preto uvedené hodnoty a priebehy za hrubé orientačné priblíženie.

#### e) Zhodnotenie účinku veľmi nízkych koncentrácií inhibítora na proces hydrogenácie

Pri hľadaní začiatkovej koncentrácie inhibítora s preukazným účinkom otravy katalyzátora sa získali prekvapujúce výsledky. Tabuľka 2 uvádza závislosti vplyvu nízkych koncentrácií fosforu na sledované parametre.

Z nameraných výsledkov a podľa literatúry [4] možno zhrnúť, že rýchlosť hydrogenácie vzrástla kvôli a) silnejšej adsorpcii, b) rýchlejšej desorpcii.

Keďže sa zrýchlenie reakcie pozorovalo aj pri prídavku nízkych koncentrácií mydla, ktoré obaľuje katalyzátor vrstvou, dá sa predpokladať, že limitujú-



Obr. 4. Závislosť zmeny farby hydrogenovaného oleja od koncentrácie uvažovaného inhibítora.

Fig. 4. Dependence of dye change of hydrogenated oil on the concentration of inhibitors.

Obr. 5. Priebeh zmeny hydrogenačnej rýchlosti ( $r$ ) a obsahu *trans*-izomérov pri hydrogenácii s nízkymi koncentraciami fosforu.

Fig. 5. The course of changes in the rate of hydrogenation ( $r$ ) and in the content of *trans*-isomers at hydrogenations with low phosphorus concentrations.

cim krokom procesu hydrogenácie je desorpcia komplexu na katalyzátore prídavkom veľmi malého množstva inhibítora. Aktivačná energia sa zníži a rýchlosť vzrastie.

Diskutované skutočnosti sú graficky vyjadrené na obrázku 5.

Charakter ilustrovaných priebehov do určitej miery ovplyvnili podmienky hydrogenácie, predovšetkým kolísanie teploty  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Napriek tomu možno však s určitou toleranciou uvedené výsledky všeobecne prijať. Dá sa predpokladať, že predložené, dosiaľ nepublikované závislosti vplyvu nízkych koncentrácií lecitínových inhibítrov od procesu parciálnej katalytickej hydrogenácie budú vyžadovať ďalšie detailné štúdie.



f) Zhodnotenie prídavku zmesi inhibítorov a prídavku 0,9 % bieliacej hlin-  
ky

Výsledky modelovej hydrogenácie s prídavkom inhibítorov samých a ich  
zmesi sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3. Zmena JČ pri modelovej hydrogenácii slnečnicového oleja s prídavkom  
hydrogenačných inhibítorov

Table 3. Change of iodine value in the model hydrogenation of sunflower oil with  
addition of hydrogenation inhibitors

Inhibitor <sup>(1)</sup>		Koncentrácia <sup>(2)</sup> [mol/g oleja]	JČ [g J <sub>2</sub> /100 g oleja]	$\Delta$ JČ* [g J <sub>2</sub> /100 g oleja]
Fosfor <sup>(3)</sup>		2,882 · 10 <sup>-6</sup>	76,55	23,70
Draslík <sup>(4)</sup>		3,227 · 10 <sup>-6</sup>	67,55	14,70
VMK <sup>(5)</sup>		8,85 · 10 <sup>-5</sup>	86,20	33,35
Zmes <sup>(6)</sup>	exp. <sup>(7)</sup>	—	120,05	67,20
	výp. <sup>(8)</sup>	—	124,60	71,75
—		0	52,85	0

$$*\Delta J\check{C} = J\check{C} - 52,85.$$

<sup>(1)</sup>Inhibitor; <sup>(2)</sup>Concentration; <sup>(3)</sup>Phosphorus; <sup>(4)</sup>Potassium; <sup>(5)</sup>Free fatty acids; <sup>(6)</sup>Mix-  
ture; <sup>(7)</sup>Experimentally; <sup>(8)</sup>Calculated.

Po skončení hydrogenácie s modelovou zmesou uvedených inhibítorov na-  
dobudlo JČ hodnotu 120,05 g J<sub>2</sub>/100 g oleja. Koncentrácia fosforu pri sa-  
mostatnej hydrogenácii spôsobila vzrast JČ oproti hydrogenácii bez inhibítora  
o 23,70 g J<sub>2</sub>/100 g oleja, prídavok draslíka o 14,70 g J<sub>2</sub>/100 g oleja a prídavok  
VMK spôsobil vzrast JČ o hodnotu 33,35 g J<sub>2</sub>/100 g oleja. Súčet týchto hodnôt  
dáva hodnotu 71,75 g J<sub>2</sub>/100 g oleja, ku ktorej po pripočítaní hodnoty JČ pre  
neotrávený katalyzátor vychádza údaj JČ = 124,60 g J<sub>2</sub>/100 g oleja. Z uve-  
deného je zrejma nevýrazná disproporcía medzi JČ určeným experimentálne  
a výpočtom, z čoho sa dá predpokladať, že účinky jednotlivých inhibítorov  
sa v naznačenom prípade v konečnom dôsledku sčítavajú.

Priebeh hydrogenácie slnečnicového oleja za prítomnosti inhibítorov s naj-  
vyššími použitými koncentráciami a bieliacej hlinky je naznačený v tabuľke 4.

V prípade hydrogenácie s prídavkom inhibítora mydla a bieliacej hlinky  
nastal výraznejší pokles jódového čísla, hodnota ktorého sa priblížila údaju

Tabuľka 4. Zmena JČ pri modelovej hydrogenácii slnečnicového oleja s prídavkom hydrogenačných inhibítorov a bieliacej hlinky  
Table 4. Change of iodine value in model hydrogenation of sunflower oil with addition of hydrogenation inhibitors and bleaching clay

Inhibitor <sup>(1)</sup>	Koncentrácia <sup>(2)</sup> [mol/g oleja]	Prídavok 0,9 % biel. hl. <sup>(3)</sup>	JČ <sup>(4)</sup> (gI <sub>2</sub> /100 g oleja)
—	0	—	52,85
Fosfor <sup>(5)</sup>	9,565 · 10 <sup>-6</sup>	—	129,60
	9,606 · 10 <sup>-4</sup>	+	123,00
Draslík <sup>(6)</sup>	6,616 · 10 <sup>-6</sup>	—	116,65
	6,654 · 10 <sup>-6</sup>	+	53,65
VMK <sup>(7)</sup>	39,29 · 10 <sup>-5</sup>	—	108,20
	39,29 · 10 <sup>-5</sup>	+	101,40

(<sup>1</sup>)Inhibitor; (<sup>2</sup>)Concentration; (<sup>3</sup>)Addition of 0.9 % bleaching clay; (<sup>4</sup>)Iodine value; (<sup>5</sup>)Phosphorus; (<sup>6</sup>)Potassium; (<sup>7</sup>)Free fatty acids.

pre JČ pri hydrogenácii s neutráveným katalyzátorom. Vysokú adsorpčnú schopnosť bieliacej hlinky na mydlo potvrdzuje aj Ullrich [2]. Okruh výsledkov uvádzaných v tejto práci je nezávislý, ale porovnateľný s tými, ktoré publikovali v [15].

Celkove možno konštatovať dva odlišné priebehy rýchlosti hydrogenácie:

Pri VMK a lecitíne sa rýchlosť hydrogenácie mení exponenciálne od koncentrácie inhibítora. Prídavok mydla a chlorofylu spôsobuje začiatočnú nevýraznú zmenu v rýchlosti hydrogenácie, ktorá od určitej koncentračnej hladiny inhibítora nadobúda tiež exponenciálny charakter. Exponenciálne priebehy sú v súlade s údajmi literatúry a poukazujú na energetickú nerovnorodosť katalyzátora. Priebeh kriviek poukazuje na spôsob pôsobenia inhibítora na katalyzátor. Ak inhibítor reaguje s katalyzátorom za vzniku určitej zlúčeniny alebo komplexu, priebeh je hneď od začiatku exponenciálny. Ak inhibítor obaľuje katalyzátor, rýchlosť hydrogenácie začne exponenciálne klesať až od určitej hrúbky vrstvy. Po linearizácii kriviek sa vypočítali koeficienty otravy, ktoré sú číselným vyjadrením účinku inhibítora na katalyzátor.

Najväčší účinok na tvorbu *trans*-izomérov nenasýtených mastných kyselín malo mydlo. Závislosť poklesu aktivity katalyzátora od koncentrácie diskutovaných hydrogenačných inhibítorov svojimi priebehmi sledovala hydrogenačná rýchlosť vyjadrená ako  $\Delta J\check{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Farebnosť stužených tukov sa prejavila nepriaznivejšie v prípade prídavku rastlinného lecitínu a chlorofylu.

Veľmi zaujímavý a cenný je poznatok, že nízke koncentrácie inhibítorov zvyšujú rýchlosť hydrogenácie. Takéto účinky inhibítorov, aj keď sú teoreticky možné, doteraz sa nepozorovali.

Prídavok 0,9 % bieliacej hlinky sa sledoval pri najväčších použitých koncentráciách sledovaných inhibítorov. Najpreukaznejší účinok bieliacej hlinky sa prejavil pri mydle. Účinok adsorpcie lecitínu a kyseliny olejovej (VMK) bol podstatne nižší.

Hydrogenácia s modelovou zmesou inhibítorov naznačila, že účinky jednotlivých inhibítorov sa sčítavajú.

Za technickú pomoc pri vypracovaní príspevku autori ďakujú Marte Bystrickej a Vihne Grmanovej.

## Literatúra

1. BAILEY, A. E.: *Industrial Oil and Fat Products*. New York, Intersei. Publ., Inc. 1951.
2. ULLRICH, L.: *Chémia a technológia jedlých tukov a olejov*. Bratislava, SNTL 1963.
3. ZAJÍC, J.: *Technologie tuků*. Praha, SNTL 1967.
4. COENEN, J. W. E.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 53, 1976, s. 382.
5. KOMAN, V., — SPIŠSKÁ, B.: *Zborník vedeckých prác CHTF SVŠT*. Bratislava 1971.
6. KOMAN, V. — SPIŠSKÁ, B.: *Zborník vedeckých prác CHTF SVŠT*. Bratislava 1971.
7. KOMAN, V.: *Štúdium štruktúr lipidov vzhľadom na ich výživovú hodnotu a technologickú kvalitu*. Doktorská dizertácia. Bratislava, CHTF SVŠT 1981.
8. VALTÝNI, J.: *Použitie počítačov a matematických metód v chémii a chemickej technológii*. Súbor prednášok ČSVTS. Bratislava, CHTF SVŠT 1983.
9. RAIS, I. — KOMAN, V. — SLÁDEK, J.: *Zborník z 21. seminára o analýze a technológii tukov*, Liblice 1982.
10. KOMAN, V. — RAIS, I.: *texty pripravené do tlače*.
11. KIPERMAN, S. L.: *Kinetika heterogenních katalytických reakcií*. Praha, Academia 1969.
12. *Metódy zkoušení tuků a olejů*. Praha, Úřad pro normalizaci a měření 1965.
13. KOMAN, V.: *Technológia jedlých a technických tukov*. Návod pre špeciálne laboratórne práce. Bratislava, ES SVŠT 1981.
14. BATUMER, L.M. — POZIN, M. E.: *Matematické metody v chemii*. Bratislava, SNTL 1956.
15. SUZUKI, K. — MURASE, Y.: *Yukagaku*, 31, 1982, s. 10.

## Изучение изменений скорости гидрогенизации в зависимости от каталитических ингибиторов

### Резюме

Изучались изменения скорости реакции парциальной каталитической гидрогенизации (ПКГ) в зависимости от каталитических ингибиторов. В определенных условиях лабораторных гидрогенизаций изучались воздействующие на различных уровнях и чаще всего встречающиеся каталитические ингибиторы: свободные жирные кислоты (СЖК), мыла, фосфолипиды (Р) и красители (хлорофилл). Были найдены и проверены их математические интерпретации. Полученные результаты могут быть использованы в промышленном производстве и, более того, встроены в математическую модель, или же расчетную программу для комплексной имитации основных технологических условий и влияний СЖК триацилглицеролов на заранее выбранное число (ИЧ) или температуру растворения конечного продукта.

## Study on hydrogenation rate in dependence on catalytic inhibitors

### Summary

Changes in rate of the partial catalytic hydrogenation reaction in dependence on catalytic inhibitors were studied. Interacting and most frequently occurring catalyst inhibitors, such as free fatty acids, soaps, phospholipids and dyes (chlorophyll) were investigated at different levels in defined conditions of laboratory hydrogenations. Their mathematical interpretations were defined and proved. The results obtained can be used in industrial practice and in addition incorporated into a mathematical model, eventually a calculation program for complex simulations of basic technological conditions and influences of partial catalytic hydrogenation of triacylglycerols on iodine value or a melting point of a final product chosen in advance.