

## STRUČNÉ OZNÁMENIE

Inhibičný účinok síry na rýchlosť katalytickej  
hydrogenácie rastlinných olejov

VÁCLAV KOMAN — JÁN PROKAJ — ALEXANDER KRIŽAN

Teoretické podklady a prístup k problému inhibítorov a inhibície hydrogenácie (PKH) uvádza predchádzajúca práca [1]. Sledovali sa štyri inhibítory PKH: lecitín (P), mydlo, chlorofyl a voľné mastné kyseliny (VMK).

V tejto práci sme sledovali síru vo forme  $\text{CS}_2$ . Síra je zaradená do 1. skupiny silných a trvalých inhibítorov [2].

V experimentálnom prístupe sa na laboratórnu hydrogenáciu použil zmesný olej sójového typu so zložením mastných kyselín: kyselina palmitová 8,10 %, kyselina stearová 4,02 %, kyselina olejová 19,20 %, kyselina linolová 60,37 % kyselina linolénová 8,22 %. Ako modelový inhibítor sa použil  $\text{CS}_2$ . Hydrogenácie sa robili v štandardnom vsádkovom autokláve na určenie aktivity katalyzátora [3]. Podmienka: množstvo oleja 100 ml, katalyzátora 0,2 % Ni, teplota hydrogenácie  $180 \pm 5^\circ \text{C}$ , čas hydrogenácie  $60 \pm 1$  min, otáčky miešadla  $1300 \text{ min}^{-1}$ , prietok  $\text{H}_2$   $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ , JČ merané podľa Hanuša [4]. Rýchlosť hydrogenácie sa vyjadruje ako zmena  $\Delta \text{JČ}$  za minútu [5]. Vzorky sa čo do zloženia MK analyzovali na plynovom chromatografe Hewlett—Packard mod. 7620 A s plameňovoionizačným detektorom a Reporting Integrátorom 3380. Kolona naplnená nosičom Celite AW 100-120 mesh deaktivovaným s DMCS a zmočeným 20 % DEGJ.

Základné namerané a vypočítané údaje o koncentračnom vplyve síry na rýchlosť hydrogenácie zhŕňa tabuľka 1. Grafická interpretácia na obrázku 1 zobrazuje exponenciálnu závislosť rýchlosti hydrogenácie od koncentrácie síry. Logaritmovanú závislosť rýchlosti hydrogenácie od koncentrácie síry zobrazuje obrázok 2. Výsledky boli spracované metódou najmenších štvorcov. Získala sa tak rovnica priamky, ktorá predstavuje matematické zhodnotenie otravy katalyzátora sírou:

---

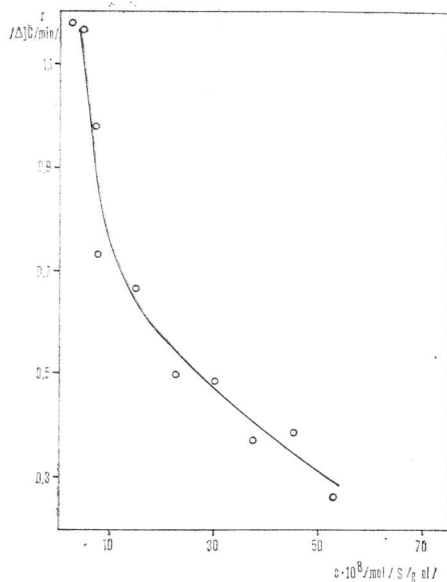
Doc. Ing. Václav Koman, DrSc., Ing. Alexander Križan, Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Ing. Ján Prokaj, Palma, o. p., Februárového víťazstva 76, 836 04 Bratislava.

Tabuľka 1. Základné údaje a merania v prípade sírneho inhibítora  
Table 1. Basic data and measurements in case of sulfur inhibitor

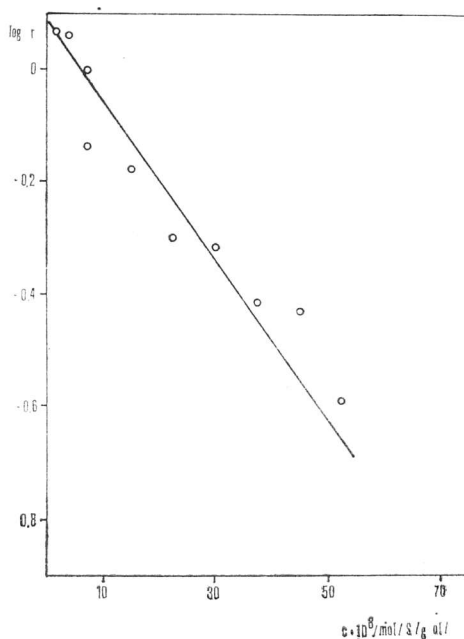
| Vzorka <sup>1</sup> | Koncentrácia síry <sup>2</sup><br>[mol.10 <sup>-8</sup> ] | JČ Hanuš <sup>3</sup><br>[gI <sub>2</sub> /100 g] | Rýchlosť hydroge-<br>nácie <sup>4</sup><br>[ΔI <sub>2</sub> .min. <sup>-1</sup> ] | log r    |
|---------------------|---|---|---|----------|
| PO                  | —   | 142,66  | —   | —        |
| ∅                   | ∅   | 64,40   | 1,304   | 0,11539  |
| 1                   | 2,252   | 71,64   | 1,184   | 0,07335  |
| 2                   | 4,485   | 72,54   | 1,169   | 0,06781  |
| 3                   | 7,299   | 89,21   | 0,981   | -0,00833 |
| 4                   | 7,504   | 98,91   | 0,729   | -0,13727 |
| 5                   | 15,009  | 102,83  | 0,664   | -0,17783 |
| 6                   | 22,513  | 112,69  | 0,500   | -0,30103 |
| 7                   | 30,017  | 113,58  | 0,485   | -0,31426 |
| 8                   | 37,522  | 119,98  | 0,378   | -0,42251 |
| 9                   | 45,026  | 119,33  | 0,389   | -0,41005 |
| 10                  | 52,530  | 127,15  | 0,259   | -0,58670 |

PO — pôvodný — nehydrogenovaný olej, ∅ — olej bez S inhibítora 60 min hydrogenovaný.  
PO — original — nonhydrogenated oil, ∅ — oil hydrogenated without sulphate inhibitor for 60 min. <sup>1</sup>Sample; <sup>2</sup>Sulphur concentration; <sup>3</sup>Iodine number (Hanus); <sup>4</sup>Hydrogenation rate.



Obr. 1. Grafická závislosť zmien rýchlosti hydrogenácie od množstva inhibujúcej síry.

Fig. 1. Graphical dependence of changes in hydrogenation rate on the amount of inhibiting sulphur.



Obr. 2. Logaritmická závislosť zmien rýchlosti hydrogenácie od množstva inhibujúcej síry.

Fig. 2. Logarithmical dependence of changes in hydrogenation rate on the amount of inhibiting sulphur.

$$\log r = \log r - \beta c, \quad (1)$$

$$\log r = 0,076 - 1,189 \cdot 10^6 C. \quad (2)$$

Koeficient korelácie  $r_{x_1} = 0,9526$  pre  $n = 10$ , koeficient otravy  $\beta = 1,189 \cdot 10^6$ . Rovnica platí v intervale koncentrácií  $< 2,252 \cdot 10^{-8} - 52,530 \cdot 10^{-8} >$  mol S/g oleja.

Práca potvrdila závery predchádzajúceho článku [1]. Priebeh je hneď od začiatku exponenciálny a znamená, že síra reaguje s katalyzátorom, otravuje ho rýchlo a trvalo, čo je potvrdením údajov literatúry [6].

Výsledky tejto i predchádzajúcej práce [1] sa budú môcť zabudovať do simulačného programu HYDOPT a tak použiť na korekcie rozdielov medzi simulovanými (vypočítanými) a reálnymi hydrogenáciami rastlinných olejov [7, 8].

Za technickú pomoc patrí poďakovanie Marte Bystrickej a Vilme Grmanovej.

### Literatúra

1. KOMAN, V. — PROKAJ, J. — SCHMIDT, Š.: Bull. potrav. Výskumu, *XXIII (III)*, 1983, č. 4, s. 239.
2. ULLRICH, L.: Chémia a technológia jedlých tukov a olejov, Bratislava, SNTL 1963.
3. Jednotné analytické metódy pre tuky. JAM, č. 11. Praha, MPPV 1956, Metóda B-84-0-53 (ON 58 0102).
4. Jednotné analytické metódy pre tuky. JAM, č. 11. Praha, MPPV 1956. Metóda B-34-0-a-53 (ČSN 58 0101).
5. LEFEBVRE von, J. — BALTES, J.: Fette, Seifen, Anstrichm., 77, 1975, s. 125.
6. KIPERMAN, S. L.: Kinetika heterogenných katalytických reakcií, Praha, Academia 1969.
7. KOMAN, V. — RAIS, I. — SLÁDEK, J.: Zborník 22. seminára z technológie a analytiky tukov, Bílsko, 1983.
8. RAIS, I. — KOMAN, V.: Zborník z 23. seminára z technológie a analytiky tukov, Smolenice 1984 (v tlači).