

IZOMERIZACIJA I IZRAČUNAVANJE SELEKTIVNOSTI U PROCESU HIDROGENACIJE SOJINOG ULJA

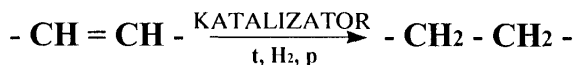
Dušan M. Jovanović, Željko D. Čupić, Miroslav V. Stanković,
Branislav Ž. Marković, Ljiljana S. Rožić

Proces hidrogenacije sojinog ulja, standardnih fizičko hemijskih karakteristika, vršen je u industrijskom reaktoru firme KRUPP, tip D404S, u fabrici D.D. "VITAL", Vrbas, katalizatorom NICAT-2000 sintetizovanim u IHTM-Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo i komercijalnim katalizatorom G-70 pod istim uslovima rada. Mada ova reakcija hidrogenacije jestivog sojinog ulja obuhvata i niz bočnih procesa, u prvoj aproksimaciji se može smatrati da osnovu mehanizma čini niz konsektivnih stupnjeva. Numeričkom analizom eksperimentalno izmerenih koncentracija C18 masnih kiselina, određene su konstante brzina konsektivnih stupnjeva i parametri selektivnosti procesa. Sintetizovani katalizator NICAT-2000 poseduje sve atribute standardnih komercijalnih katalizatora istoga tipa (G-70) sa selektivnostima: $SL_o > 40$ (prema linolnoj kiselini) i $SL_n \approx 2.5$ (prema linoleinskoj kiselini). Analizom eksperimentalno dobijenih vrednosti potvrđena je primena upotrebljenog numeričkog postupka u određivanju selektivnosti procesa hidrogenacije sojinog ulja i ponuđen je reakcioni model geometrijske izomerizacije.

KLJUČNE REČI: hidrogenacija, Nelder-Meade numerička metoda, selektivnost, sojino ulje

UVOD

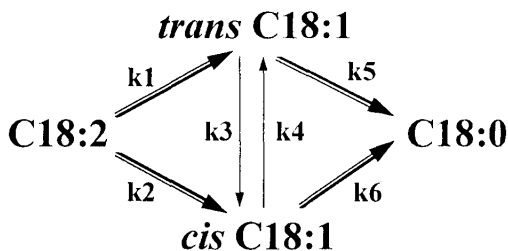
Proces delimične hidrogenacije (1) biljnih ulja, principijelno može veoma lako da se objasni preko procesa adicije vodonika na nezasićenu dvostruku vezu u molekulu masne kiseline pod dejstvom Ni-katalizatora (0,01 tež.% do 0,10 tež.%):



koja se na određenoj temperaturi (od 120°C do 200°C) i pritisku vodonika od 0,05 do 0,20 MPa odigrava u reaktoru uz konstantno mešanje. Uprošćeni šematski prikaz procesa

Dr. Dušan M. Jovanović, viši n. s., Dr. Željko D. Čupić, n. s., Mr. Miroslav V. Stanković, i. s., Branislav Ž. Marković, dipl. fiz. hem., Mr. Ljiljana S. Rožić, i. s., I. H. T. M., Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, 11000 Beograd, Njegoševa 12, Jugoslavija.

hidrogenacije biljnog ulja na niklovom katalizatoru, uz izvesne aproksimacije, prema kinetičkom modelu L.F.Albright-a i J.Wisniak-a (2) dat je na slici 1.



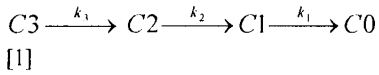
Slika 1. Šematski prikaz procesa hidrogenacije linolne kiseline (C18:2)

Proces hidrogenacije C18:2 dinezasićene masne kiseline na niklovom katalizatoru u mono- nezasićenu oleinsku masnu (C18:1) kiselinu praćen je stvaranjem *cis* i *trans* oblika C18:1 sa odgovarajućim konstantama brzine k1 i k2, dok je reverzibilna reakcija izomerizacije (Sl.1), izražena preko konstanti brzina k3 i k4, zapažena i između *cis* i *trans* mononezasićenih masnih kiselina (C18:1) (3). Istovremeno sa stvaranjem geometrijske izomerizacije (*cis*-C18:1 i *trans*-C18:1), u procesu se odigrava i tzv. poziciona izomerizacija (4). Međutim, stvaranje *trans* izomera uslovljava veoma važne promene u fizičkim karakteristikama hidrogenovane masnoće (5). Tačka topljenja *trans* produkata je mnogo viša od one koja se opaža kod analognog *cis* proizvoda. Promena pomenutih fizičkih osobina hidrogenovane masnoće uslovljava i njenu primenu u prehrambenoj industriji (konditorska industrija, proizvodnja margarina, proizvodnja biljne masti i mrsa i sl), pa je zbog toga i od velikog interesa sagledati sve parametre koji utiču na bolju selektivnost katalizatora i dirigovanu izomerizaciju procesa.

EKSPERIMENTALNI DEO

Parcijalna hidrogenacija sojinog ulja (6), je izvršena u industrijskom reaktoru firme KRUPP (D.D. "VITAL" u Vrbasu) sa domaćim sintetisanim katalizatorom NICAT-2000 (7) i komercijalnim katalizatorom G-70. Parametri procesa u reaktoru kapaciteta 5.000 kg su: pritisak vodonika 0,05 MPa - 0,20 MPa; temperatura paljenja katalizatora: 165°C; krajnja temperatura: 190/200°C; koncentracija katalizatora 0,10 tež.% (0,022 tež.%Ni). Jodni broj (J.B.) je određivan titracionom metodom, dok je indeks refrakcije na 60°C određivan refraktometrom po Abbe-u. Gasno hromatografska merenja metil estara masnih kiselina vršena su na instrumentu HP5890, serija Plus (kolona: HP-INOWAX, 30m), dok je tačka topljenja hidrogenovanih produkata određivana standardnom kapilarnom metodom (8). Koncentracije svih C18 masnih kiselina kao i relevantnih parametara (J.B., tačka topljenja, indeks refrakcije), merene su u određenim vremenskim intervalima procesa hidrogenovanja. Pošto je pojava krajnjeg proizvoda C18:0 neželjena zbog konzistencije same hidrogenovane masnoće, eksperimenti su završavani pri prvom znatnijem porastu ove koncentracije uzimajući u obzir i ostale pomenute fizičko hemijske karakteristike.

Mehanizam reakcije katalitičke hidrogenacije sojinog ulja obuhvata i niz bočnih procesa (kao što su izomerizacije), a u prvoj aproksimaciji se može smatrati da osnovu mehanizma čini niz konsektivnih stupnjeva:



gdje je C3 linoleinska, C2 linolna, C1 oleinska a C0 stearinska kiselina a k_1 , k_2 i k_3 odgovarajuće konstante brzina. Rešenje sistema diferencijalnih jednačina, koje određuje brzinu gornjeg procesa, je poznato i moguće ga je eksplicitno izraziti kao vremensku funkciju koncentracije C18 masnih kiselina:

$$C3 = A3 \cdot \exp(-k_3 \cdot t) \quad [2]$$

$$C2 = (A2 + A3 \frac{k_3}{k_3 - k_2}) \exp(-k_2 \cdot t) + A3 \frac{k_3}{k_2 - k_3} \exp(-k_3 \cdot t) \quad [3]$$

$$C1 = \left[A1 + A2 \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} + A3 \cdot \frac{k_2 \cdot k_1}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] \exp(-k_1 t) + A3 \frac{k_2 \cdot k_3}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \exp(-k_3 t) \quad [4]$$

$$C0 = C3^{t=0} + C2^{t=0} + C1^{t=0} + C0^{t=0} - C3 - C2 - C1 \quad [5]$$

Relacija [5] predstavlja zapravo materijalni bilans u ovom modelu. Pošto na osnovu relacije [5] komponente sistema nisu sve linearno nezavisne, dovoljno je integracijom naći rešenja jednačina [2-4]. Iz jednačine [2] moguće je direktno odrediti konstantu k_3 u funkciji koncentracije C18:3. Jednačine [3] i [4] sadrže i linearne i eksponencijalne članove pa je stoga nemoguće na sličan način izraziti u eksplicitnoj formi i konstante k_2 i k_1 . Zato se za određivanje konstanti brzina u ovom procesu koriste približni numerički postupci. U procesu hidrogenacije sojinog ulja, u cilju određivanja selektivnosti procesa, u praksi se upotrebljavaju dve metode: tzv. metoda jedne tačke i grafička metoda. Veći broj merenja omogućava upotrebu kompleksnijih metoda i bolju karakterizaciju procesa. U ovom radu konstante brzina procesa, a samim tim i stepeni selektivnosti procesa, određeni su na tri načina: A) metodom jedne tačke; B) uzastopnim fitovanjem jednačina [2-4] i C) istovremenim fitovanjem jednačina [2-4]. Postoje tri različita tipa selektivnosti koje se mogu odigravati u procesu: hemijska (polienska) selektivnost; *trans*- izomerizaciona selektivnost i trigliceridna selektivnost (1,9). Ovaj rad razmatra određivanje hemijske selektivnosti na bazi izračunatih konstanti brzina iz eksperimentalno dobijenih podataka za koncentracije masnih kiselina i predložen je geometrijski izomerizacioni model reakcije. Polienska selektivnost za linoleinsku kiselinu (C18:3) je asignirana kao SLn i predstavlja odnos konstanti brzina k_3 i k_2 (k_3/k_2), dok je selektivnost prema linolnoj kiselini (C18:2) obeležena sa SLo, tj. SLo = k_2/k_1 (vidi Sl.6).

A) Metoda jedne tačke (M.J.T.): Numeričko određivanje konstanti k_1 , k_2 i k_3 je moguće uvek kada su koncentracije C1, C2 i C3 poznate, pa i pri samo jednom merenju (9). Ovim postupkom se dobija onoliko setova konstanti k_1 , k_2 i k_3 koliko ima merenja pri različitim vremenima reakcije. Prema ovom postupku prvo se iz jednačine [2] direktno izračunava k_3 za dato vreme reakcije (t) i odgovarajuću vrednost koncentracije C3 a zatim se iteracionim postupkom određuje redom k_2 i k_1 . Ovakav postupak daje dobre rezultate samo u slučaju da se zadata tolerancija nalazi u okvirima eksperimentalne greške merenja i to pod uslovom da visoko idealizovani model ne odstupa u znatnoj meri od realnosti. U našem radu ovaj postupak je zato modifikovan tako da se proračun uspešno završava pre dostizanja gore navedenog strogog uslova ukoliko rezultat proračuna koncentracije prestane da se menja pri daljim promenama konstanti. Na ovaj način omogućeno je da program radi fleksibilnije.

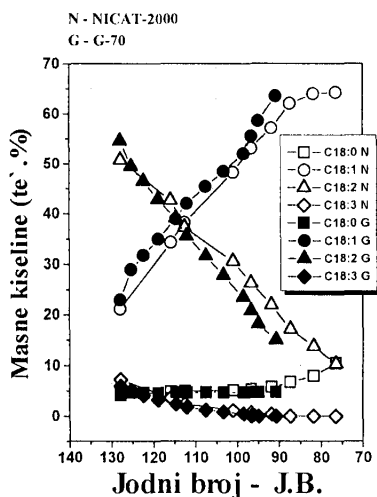
B) Metoda uzastopnog fitovanja (M.U.F.): Numeričkom minimizacijom (metoda Nelder-Mead) (10) kvadrata odstupanja odgovarajućih funkcija od eksperimentalnih vrednosti, uzastopno su određene vrednosti k_3 iz funkcije [2] koja zavisi samo od ove konstante, zatim k_2 iz funkcije

[3] koja zavisi od konstanti k_3 i k_2 i na kraju k_1 iz funkcije [4] koja zavisi od sve tri konstante. Ovakva numerička metoda predstavlja kompleksniji prilaz procesu i ostvarljiva je samo pod uslovom da postoji mogućnost većeg broja merenja koncentracija svih relevantnih masnih kiselina.

C) Metoda istovremenog fitovanja (M.I.F.): Sve tri konstante k_1 , k_2 i k_3 su istovremeno određene numeričkom minimizacijom (metoda Nelder-Mead) kvadrata ukupnog odstupanja funkcija [2-4] od odgovarajućih eksperimentalnih vrednosti. Ovo je najkompleksniji način izračunavanja korespondentnih konstanti brzina reakcija i omogućava rešavanje kompleksnog sistema istovremenim fitovanjem sa jednakom apsolutnom preciznošću

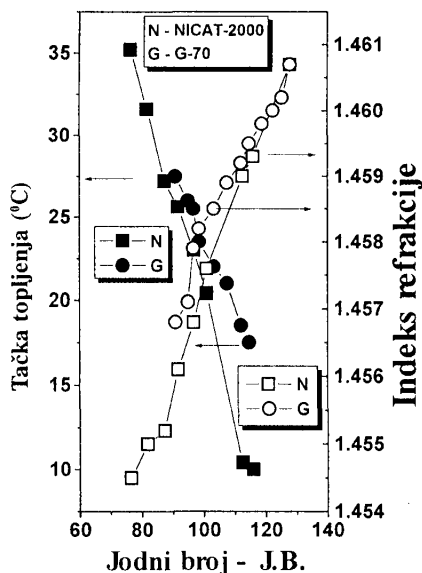
REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati dobijeni parcijalnom hidrogenacijom sojinog ulja katalizatorima NICAT-2000 i G-70, predstavljeni su na slici 2.



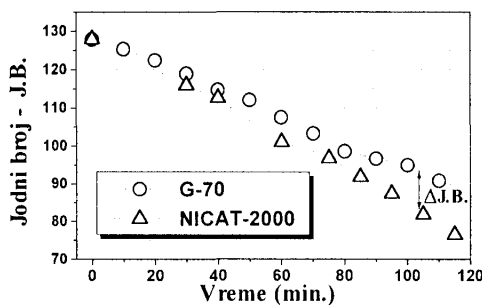
Slika 2. Promena sastava masnih kiselina (C18) reakcione smese sa promenom jodnog broja u procesu hidrogenacije sojinog ulja

Sa slike 2 se vidi da promene sastava masnih kiselina kod oba katalizatora teku skoro identično. Kod ovakvih merenja treba uzeti u obzir i činjenicu da se radi o industrijskom reaktoru većeg kapaciteta i da su moguće pojave veće greške merenja, ne zbog tačnosti samog merenja, već zbog načina uzorkovanja masnoće iz reaktora. Da bi se u potpunosti sagledala efikasnost oba katalizatora pod identičnim uslovima rada, uradene su i ostale neophodne analize: tačka topljenja i indeks refrakcije hidrogenovanih produkata. Promene tačke topljenja i indeksa refrakcije (na 60°C) sa promenom jodnog broja prikazane su na slici 3.



Slika 3. Promena tačke topljenja i indeksa refrakcije reakcione smese sa promenom jodnog broja u procesu hidrogenacije sojinog ulja

Obe promene kod oba katalizatora su skoro identične u granicama greške merenja, što ukazuje na činjenicu da je ponašanje NICAT-2000 katalizatora veoma sličano komercijalnom G-70 katalizatoru. Da bi se upotpunila slika o aktivnosti oba ispitivana katalizatora, prikazana je i promena jodnog broja u funkciji vremena hidrogenacije (Slika 4).



Slika 4. Promena vrednosti jodnog broja u funkciji vremena hidrogenacije

Sa slike 4 se vidi da je sintetizovani katalizator za nijansu aktivniji od komercijalnog, što se ogleda u tome da kako vreme procesa odmiče razlika pada jodnog broja (Δ J.B.) raste u korist sintetizovanog katalizatora. Praktično sagledavajući ovu razliku, to znači da proces hidrogenacije kod komercijalnog katalizatora traje oko 20 minuta duže.

Polazeći od modela [1] u Tabeli 1 su date izračunate vrednosti konstanti sa odgovarajućim selektivnostima po metodi M.J.T., dok su u Tabeli 2 date srednjene vrednosti konstanti po metodi M.J.T., kao i vrednosti konstanti izračunate pomoću ostale dve kompleksnije numeričke

metode (M.U.F. i M.I.F.). Uzimajući u obzir činjenicu da je katalizator G-70 provereni komercijalni katalizator i da su njegove performanse već dokazane na industrijskom nivou, u ovome radu ćemo se zadržati na ispitivanju performansi sintetizovanog katalizatora u smislu određivanja njegove selektivnosti i odabira modela metode izračunavanja ostvarene selektivnosti.

Tabela 1. Konstante brzina (min^{-1}) i selektivnosti za katalizator NICAT-2000 izračunate metodom M.J.T.

Vreme (min)	$100 \times k_2$	$100 \times k_3$	$10.000 \times k_1$	$SL_n (k_2/k_3)$	$SL_o (k_2/k_1)$
30	2,29	0,83	4,88	2,76	17,01
60	3,06	1,08	4,88	2,83	22,13
75	3,17	1,09	2,44	2,91	44,67
85	3,50	1,19	2,44	2,94	48,77
95	3,08	1,34	2,44	2,30	54,92
105	3,29	1,43	4,88	2,30	29,30
115	3,60	1,57	9,77	2,29	16,07

Tabela 2. Konstante brzina (min^{-1}) i selektivnosti izračunate kompleksnim numeričkim metodama za katalizator NICAT - 2000

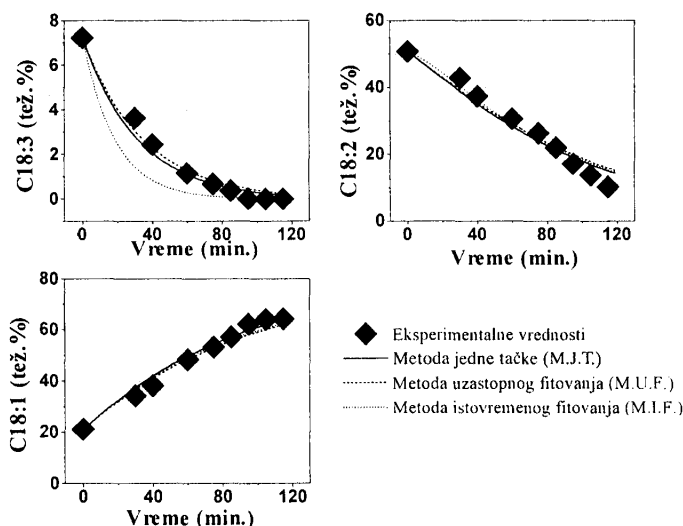
Metoda	$100 \times k_2$	$100 \times k_3$	$10.000 \times k_1$	$SL_n (k_2/k_3)$	$SL_o (k_2/k_1)$
M.J.T.	3,14	1,22	4,53	2,57	26,93
M.U.F.	2,88	1,17	1,98	2,46	59,09
M.I.F.	5,38	1,18	2,35	4,56	50,21

U izvedenim eksperimentima reakcija [4] ima slab uticaj na sastav smeše. Za kinetička merenja bi više odgovaralo da su eksperimenti mogli da traju nešto duže - praktično do potpune hidrogenacije. Vrednosti konstante k_1 određene na ovaj način (metoda M.J.T. - Tabela 1), predstavljaju u stvari samo gornju granicu realne vrednosti, koja zavisi i od tolerancije korišćenog metoda određivanja. Zato i SL_o selektivnost dobijena ovim metodom predstavlja samo donju granicu realne vrednosti. Zanimljivo je da ovako dobijena SL_o selektivnost u početku raste sa vremenom, prateći porast konstante k_2 , a zatim nakon dostizanja određene maksimalne vrednosti opada zbog znatnog porasta konstante k_1 . U ovom slučaju, pad selektivnosti ispod vrednosti od oko 30 predstavlja indikaciju da proces treba okončati zbog nagomilavanja faze C18:0 kao konačnog proizvoda hidrogenacije.

Svakom skupu dobijenih konstanti (metoda M.J.T. - Tabela 1) odgovara po jedna kriva vremenske zavisnosti za koncentraciju svake od tri komponente. Karakteristično je da ove krive ne prate generalni trend eksperimentalnih merenja, nego ga samo presecaju u odgovarajućoj izmerenoj vrednosti, što je posledica metoda određivanja koji se i zasniva na jednoj izmerenoj vrednosti, ali delimično i prisustva eksperimentalne greške određivanja, kao i idealizacije modela na kome se zasniva postupak. Za koeficijent varijanse, kao meru relativne greške fitovanja, u nekim slučajevima je dobijena vrednost znatno veća od 0,5.

Rezultati dobijeni složenijim postupkom (M.U.F.) su pouzdaniji jer odgovaraju većem broju merenja. Najbitnija razlika se javlja kod konstante k_1 za koju je dobijena znatno manja vrednost, što očigledno utiče na povećanje selektivnosti. Pored toga, odgovarajuće krive prate trend eksperimentalnih podataka (SL_5). Nedostatak ove metode (M.U.F.) leži u činjenici da ona favorizuje konstantu k_3 u odnosu na druge dve, a takođe i konstantu k_2 u odnosu na konstantu k_1 , zahvaljujući redosledu fitovanja. Naime, greška u određivanju prve konstante uvećava grešku određivanja preostale dve, a greška određivanja druge konstante uvećava grešku određivanja treće. Pored toga, u slučaju sojinog ulja prva komponenta je prisutna u

najmanjoj koncentraciji, pa se zato pri merenju ove komponente pravi najveća relativna greška, što je posebno nepovoljna okolnost u primeni ove metode. Ukupni koeficijent varijanse je ovde manji od 0,08.



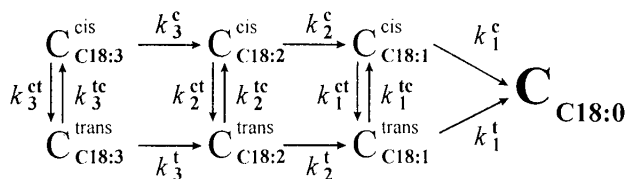
Slika 5. Promena eksperimentalno dobijenih i numeričkim metodama izračunatih koncentracija oleinske, linolne i linoleinske kiseline sa vremenom procesa hidrogenacije sojinog ulja katalizatorom NICAT-2000

Slika 5 ilustruje funkcije [2-4] sa usrednjanim konstantama brzine iz postupka (M.J.T.) uporedo sa funkcijama dobijenim složenijim postupcima (M.U.F. i M.I.F.). Očigledno je da ove funkcije veoma dobro prate kinetički trend eksperimentalnih vrednosti za koncentracije komponenti C3, C2 i C1. Tipično je za sve metode fitovanja da ukupni koeficijent varijanse pri fitovanju komponente C3, ima relativno visoke vrednosti dok sama varijansa (koja odgovara meri apsolutne greške merenja) ima relativno niske vrednosti, u odnosu na komponente C2 i C1.

Dobijene vrednosti konstanti brzina upotrebom metode M.I.F., prikazane su u Tabeli 2, uporedo sa odgovarajućim selektivnostima. Grafici na slici 5 pokazuju da funkcija [4] za komponentu C1 više odstupa od eksperimentalnih podataka nego krive dobijene jednostavnijim postupcima, mada su ostale komponente nešto bolje fitovane. Svrha primene ovog metoda fitovanja je u ravnopravnom tretiranju svih komponenti, jer se svi parametri podešavaju istovremeno. Ovde se javlja problem da se koncentracije različitih komponenti znatno razlikuju po veličini. Zato se pri istovremenom fitovanju, veće relativne greške javljaju kod komponenti sa manjom koncentracijom. U slučaju sojinog ulja najmanju koncentraciju ima komponenta C3, usled čega je konstanta k_3 koja se na ovaj način dobija, nešto manje pouzdana nego kod uzastopnog fitovanja. Vrednosti tako dobijene konstante k_3 , kao i odgovarajuće selektivnosti SL_n , znatno su veće nego u slučaju uzastopnog fitovanja (M.U.F.). Ukupni koeficijent varijanse ovde iznosi 0,07.

Sva prikazana izračunavanja konstanti brzina reakcija, bez obzira kojom metodom su izvedena, su realizovana pod pretpostavkom da se zanemaruju izomerizacioni procesi i ostali reverzibilni procesi među produktima. Međutim, u praksi je poznato da dolazi do

stvaranja geometrijskih i pozicionih izomera u toku procesa hidrogenacije, i da je uočen proces prelaza jednog geometrijskog izomera u drugi, i obrnuto. U cilju što boljeg sagledavanja samog procesa, aktivnosti i selektivnosti upotrebljenih katalizatora, mogućnosti direktnog i indirektnog dirigovanja toka procesa, potreban je sveobuhvatniji numerički pristup samom problemu. Uzimajući u obzir sve iznete konstatacije, moguće je pretpostaviti sledeći reakcioni model (Sl. 6), koji ipak u prvoj aproksimaciji mora da pretpostavi mogućnost da zasićeniji hidrogenovani produkti u *cis*-formi (*cis*-C18:2 i *cis*-C18:1) ne mogu nastajati direktno iz predhodne nezasićenije *trans*-forme (*trans*-C18:3 i *trans*-C18:2), već se proces odigrava preko predhodne nezasićenije *cis*-forme (*cis*-C18:3 i *cis*-C18:2) odnosno preko povratnih reakcija korespondentnih *trans*-formi (*trans*-C18:2 i *trans*-C18:1). Analogni unakrsni proces izomerne hidrogenacije na relaciji *cis* - *trans* je verovatniji, ali se i on isključuje u prvoj aproksimaciji kao i svaki oblik pozicione izomerije.



Slika 6. Predloženi složeni reakcioni model hidrogenacije linolenske kiseline (C18:3)

Ovakav pristup problemu može se opravdati i činjenicom da su procesi međusobne transformacije *cis* / *trans* / *cis*-formi iste masne kiseline termodinamički uravnoteženi a da su relativne brzine procesa hidrogenacije mononezasićenih masnih kiselina u *cis* i *trans* formama približno iste (1). Numerički proračun ovakvog modela je dosta komplikovan zbog nemogućnosti tačnog određivanja koncentracija pojedinih *cis* / *trans* oblika i zahteva izvesne početne pretpostavke. Ovakav numerički proračun će biti predmet naših daljih istraživanja na ovome procesu.

ZAKLJUČAK

Bez obzira na metodu određivanja konstanti brzina procesa hidrogenacije sojinog ulja, odnosno selektivnosti, korišćeni katalizator NICAT-2000 je pokazao visoku aktivnost i selektivnost i veoma je sličan u pogledu aktivnosti i selektivnosti komercijalnom G-70 katalizatoru. Nažalost, nije bilo moguće iz praktičnih razloga (pošto se radilo u industrijskom reaktoru u redovnom procesu proizvodnje) produžiti merenja u onoj kinetičkoj oblasti u kojoj do izražaja dolazi konstanta k_1 (visok sadržaj C18:0), što bi omogućilo tačnije određivanje ovog parametra. Sve primenjene metode sa svojim modifikacijama daju relativno bliske vrednosti konstanti brzina, a metoda uzastopnog fitovanja (M.U.F.) se pokazala najbolja jer daje rezultate sa najmanjom greškom. Ponudeni reakcioni model, koji u sebi sadrži i neke ograničene mogućnosti geometrijske izomerizacije, predstavlja realniji pristup mehanizmu reakcije hidrogenacije, ali mogućnost njegovog rešavanja je uslovljena izvesnim aproksimacijama koje pre svega zavise od analitičkih mogućnosti određivanja pojedinih produkata same reakcije.

LITERATURA

1. Allen, R. R.: Hydrogenation Research. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63** (1986), 1328-1332.
2. Albright, L. F., and J. Wisniak: Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **39** (1962), 14-21.
3. Albright, L. F., Wei, C. H., and J. M. Woods: Solvent Hydrogenation of Cottonseed Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **37** (1960), 315-320.
4. Allen, R. R., and A. A. Kiess: Isomerization During Hydrogenation: Oleic Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **32** (1955), 400-405.
5. Sinfelt, H., and P. J. Lucchesi: Kinetic Evidence for the Migration of Reactive Intermediates in Surface Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963), 3365-3367.
6. Jovanović, D., Radović, R., Mareš, Lj., Stanković, M. and B. Marković: Nickel Hydrogenation Catalyst for Tallow Hydrogenation and for the Selective Hydrogenation of Sunflower Seed Oil and Soyabean Oil. *Catalysis Today*. **43** (1998), 21-28.
7. Jovanović, D., Žujić, A., Stanković, M., Jovanović, N., Marković, B., T. Novaković: Nickel Supported on Natural Silicate. Evaluation of Diatomite and Synthesis of the Catalyst, 7th Nordic Symposium on Catalysis, Turku/Abo (Finland), 2-4 June 1996, Book of Abstracts, P46.
8. Determination of melting point, in *AOCS Cc* 3-25.
9. Schmidt, H.J.: Hydrogenation of Triglycerides Containing Linolenic Acids. I. Calculation of Selectivity. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **45** (1968), 520-522.
10. Nelder, J.A. and R. Mead: A Simplex Method for Function Minimization. *Computer J.* **7** (1965), 308-313.

ISOMERIZATION AND SELECTIVITY CALCULATION OF THE SOYBEAN OIL HYDROGENATION PROCESS

*Dušan M. Jovanović, Željko D. Čupić, Miroslav V. Stanković,
Branislav Ž. Marković, Ljiljana S. Rožić*

Soybean-oil hydrogenation process has been conducted in an industrial reactor by synthesized NICAT-2000 catalyst and by commercial G-70 catalyst under the same working conditions. Although this reaction includes a series of side processes, the first approximation indicate that the basis of this mechanism is composed of a series of consecutive stages. The rate constants of consecutive stages and process selectivity are determined by the numerical analyzes of experimentally measured fatty acids concentrations. Synthesized NICAT-2000 catalyst has all attributes of the same-type standard commercial catalysts (G-70) with $SL_o > 40$ (linoleic selectivity) and $SL_n \approx 2.5$ (linolenic selectivity). An analysis of the experimentally obtained values confirmed the application of a numeric method used in determining the selectivity of the soybean oil hydrogenation process and isomerization reaction model was proposed.

Prispeo 19. januara 2000.
Prihvaćen 10. februara 2000.