



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147271

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/22, 120/08,
121/14

(21) Patentsøknad nr. 782821

(22) Inngitt 18.08.78

(24) Løpedag 18.08.78

(41) Alment tilgjengelig fra 21.02.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.11.82

(30) Prioritet begjært 20.08.77, 25.03.78, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 27 37 607, P 28 13 204

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av
fettsyrenitriler og glycerol ved omsetning
av mono-, di- og triglycerider.

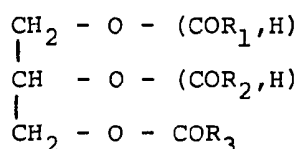
(71)(73) Søker/Patenthaver HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20,
D-Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner SIEGFRIED BILLENSTEIN, Burgkirchen/Alz,
BRUNO KUKLA, Gendorf,
HERBERT STÜHLER, Burgkirchen/Alz,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 654462, 1367218
USA (US) patent nr. 2061314, 2493637

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til omsetning av mono-, di- og triglycerider med den generelle formel:



hvor R_1 , R_2 og R_3 kan være like eller forskjellige, betyr alifatiske hydrokarbonrester med 3 til 23 karbonatomer, idet disse rester eventuelt kan være substituert med en OH-gruppe, eller av blandinger av slike glycerider i flytende fase med ammoniakk under fremstilling av fettsyrenitriler med formel $R_1(R_2, R_3)\text{-CN}$ og av glycerol ved gjennomføring av gassformet ammoniakk, eventuelt under tilblending av inert gass, ved forhøyede temperaturer og i nærvær av katalysatorer.

Fettsyrenitriler som er viktige mellomprodukter til fremstilling av aminer, fremstilles etter tekniske fremgangsmåter fortrinnsvis av de tilsvarende fettsyrer og ammoniakk i nærvær av egnede katalysatorer. Denne i lengere tid kjente syntese kan såvel gjennomføres i flytende fase i et temperaturområde fra 250 til 350°C eller også i gassfase i et temperaturområde fra 320 til 380°C. Egnede katalysatorer for reaksjonen i flytende fase er f.eks. sinkoksyd eller manganacetat, for gassfasen eksempelvis aluminiumoksyd eller blekjord. Sammenfattende angivelse over slike fremgangsmåter befinner seg i "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), bind 8, side 330 og følgende, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, samt i "Fatty Acids and their Industrial Applications", Marcel Dekker, New York, 1968, side 909 og følgende. En fremgangsmåte til fremstilling av fettsyrenitriler ved omsetning av fettsyrer med ammoniakk i flytende fase i nærvær av sink-,

eller kalsiumsalter av fettsyrer omtales i US-patent 2.589.232. En ytterligere fremgangsmåte hvor titansyreestere av kortkjedede alifatiske alkoholer anvendes som katalysatorer og ved siden av fettsyrer også kan anvendes fettsyreestere av kortkjedede alkoholer som utgangsprodukter omtales i US-patent nr. 2.993.926. Skal det for de nevnte fremgangsmåter anvendes naturlig fett eller olje, betinger dette i første rekke fremstilling av den frie fettsyre eller den kortkjedede fettsyreester i et spesielt trinn.

Det er videre kjent å omsette naturlig fett eller også fettsyreestere av enverdige alkoholer ved omsetning med ammoniakk til de tilsvarende fettsyreamider. Egnede katalysatorer hertil er eksempelvis metalloksyder eller kalsiumnitrat (sml. japanske patentpublikasjoner 70-35524 og 71-21846, samt japansk patentsøknad 71-6614). Fra fettsyreamidene kan man da på kjent måte ved dehydratisering i et trinn fremstille fettsyrenitriler.

Fra den japanske patentpublikasjon 72-26921 er det kjent en fremgangsmåte, hvor naturlig fett ved omsetning med alifatiske aminer overføres i fettsyreamider, idet det dannede glycerol fjernes fra likevekten ved nærvær av borsyre som glycerolborsyreester.

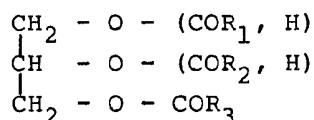
Under økonomiske synspunkter ville det være å tilstrebe en fremgangsmåte hvor naturlig fett eller olje, dvs. native triglycerider, som kan inneholde mindre mengder av mono- og diglycerider uten isolering av fettsyreamidtrinnet resp. uten omveien over den frie fettsyre eller de kortkjedede fettsyreestere direkte kan overføres i de tilsvarende fettsyrenitriler.

Slike forsøk er allerede gjort. I de britiske patenter 416.631 og 451.594 omtales en fremgangsmåte til omsetning av hydroksyfettsyrer resp. fettsyrer, dannet av naturlig fett med ammoniakk til fettsyrenitriler i gassfase ved temperaturer fra 300 til 450°C i nærvær av oksydiske dehydratiserings-katalysatorer, spesielt i nærvær av aluminiumoksyd. Her befinner seg også henvisninger at glycerider er direkte anvendbare, enskjønt disse ikke er fordampbare under de angitte betingelser. I eksempel 3 i britisk patent 416.631 og i eksemplene 7 og 14 i britisk patent 451.594 vises slike omsetninger av castorolje, palmekjernefett og kokosolje med ammoniakk ved temperaturer fra 350 til 400°C i nærvær av bauxit. Det mangler imidlertid her enhver henvisning til skjebnen av glycerol. Etterarbeidelse har vist at glycerol under

betingelsene ifølge denne fremgangsmåte spaltes fullstendig ved termisk spaltning.

Dette fører ikke bare til tap av et verdifullt råstoff, men bevirker også en avgjørende nedsettelse av kvaliteten av de som produkter dannede fettsyrenitriler, som spesielt manifesterer seg i farve og lukt. Da fettsyrenitriler er mellomprodukter og for videre forarbeidelse krever høye renhetsgrader, nødvendig- gjør dette omstendelige renseoperasjoner til å fjerne spaltnings- produktene, hvorved den nevnte fremgangsmåte blir helt uøkonomisk. Det forelå således den oppgave å tilveiebringe en entrinns- fremgangsmåte ifølge hvilke det er mulig fra glycerider i løpet av økonomisk anvendbare reaksjonstider ved siden av fettsyre- nitril også å fremstille glycerol i høyt utbytte.

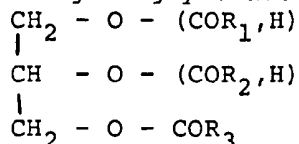
Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av fettsyrenitriler med den generelle formel $R_1 (R_2, R_3)\text{-CN}$, hvori R_1 , R_2 og R_3 som kan være like eller for- skjellige betyr alifatiske hydrokarbonrester med 3-23 karbon- atomer, og idet disse rester eventuelt kan være substituert med en OH-gruppe, samt fremstilling av glycerol ved omsetting av mono-, di- og triglycerider med den generelle formel



hvori R_1 , R_2 og R_3 har ovennevnte betydning eller blandinger av slike glycerider i flytende fase med ammoniakk, idet man gjennomfører ammoniakk gassformet, eventuelt under tilblending av inertgass gjennom det flytende glycerid ved forhøyet temperatur og i nærvær av katalysatorer, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at glyceridet bringes i god kontakt med en ammoniakkstrøm på minst 200 l/kg glycerid og time ved temperaturer fra 220-300°C i nærvær av bly-, zink-, kadmium-, tinn-, titan-, zirkon-, krom-, antimon-, mangan-, jern-, nikkel- eller koboltsalter av karboksylsyrer eller sulfonsyrer som katalysatorer, den dannede produktblanding tas fra reaksjonssonen under hurtig fjerning av dannet glycerol og den uttatte produktblanding underkastes en faseadskillelse i en fettsyrenitrilfase og en glycerol/vannfase.

Utgangsstoffer for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen

er mono-, di- og triglycerider med den generelle formel:



dvs. i denne formel kan en eller to fettsyrerester være erstattet med H. Fettsyrerestene $\text{R}_1\text{CO-}$, $\text{R}_2\text{CO-}$ og $\text{R}_3\text{CO-}$ avleder seg fra fettsyrer med 3 til 23 karbonatomer. De alifatiske hydrokarbonrester R_1 , R_2 og R_3 kan være rettlinjet eller også en- eller flere ganger forgrenet. De kan være mettede kjeder eller også ha en eller flere fleregangers bindinger, fortrinnsvis dobbeltbindinger. Eventuelt kan disse rester være substituert med en OH-gruppe. Foretrukne utgangsstoffer for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er fremfor alt det naturlige fett som er blandinger av overveiende triglycerider og mindre mengder av diglycerider og monoglycerider, idet også disse for det meste igjen danner blandinger og inneholder forskjellige fettsyrerester i ovennevnte område, spesielt slike med 8 og flere C-atomer. Eksempelvis kan det nevnes plantefett som olivenolje, kokosfett, palmekjerneolje, babusseolje, palmeolje, jordnøttolje, roeolje, risinusolje, sesamolje, bomullolje, solsikkeolje, soyaolje, hampolje, mohnolje, avocadoolje, bomullsfrøolje, hvetekimolje, maiskimolje, kyrbiskerolje, druekjerneolje, kakaosmør eller plantetalg, videre dyrisk fett som storfetalg, svinefett, benfett, hammetalg, japantal, hvalolje og andre fiskeoljer samt levertran. Likeledes kan det imidlertid også anvendes enhetlige tri-, di- og monoglycerider, enten det er at disse isoleres fra naturlig fett eller fremstilles på syntetisk måte. Her skal det eksempelvis nevnes: tributyrin, tricaprinnin, tricaprylin, tricaprinnin, trilaurin, trimyristin, tripalmitin, tristearin, triolein, trielaidin, trilinolin, trilinolenin, monopalmitin, monostearin, monolein, monocaprinnin, monolaurin, monomyristin eller blandede glycerider som eksempelvis palmitodistearin, distearoolein, dipalmitoolein eller myristopalmitostearin.

Avgjørende for at den entrinns-fremgangsmåte skal lykkes, dvs. fremstilling av fettsyrenitril eller en blanding av fettsyrenitriler i høy renhet og høye utbytter, samt fremstillingen av glycerol i høyt utbytte, er fremfor alt tre fremgangsmåteparametere, nemlig valg av riktig temperatur resp. den riktige temperaturføring, den hurtige fjerning av dannet glycerol fra

reaksjonssonen, samt valg av riktig katalysator.

Den hurtige fjerning av glycerol fra reaksjonssonen betinger at en bestemt minstemengde ammoniakk føres gjennom reaksjonsblandingen. Denne utgjør minst 200 l/kg glycerid og time, fortrinnsvis minst 400 l/kg glycerid og time. Oppad består ingen kritisk grense med hensyn til den gjennomførte ammoniakkstrøm, den mengdemssige øvre grense bestemmes alene ved økonomiske overveielser og ligger av disse grunner ved ca. 1000 l, fortrinnsvis ved ca. 800 l ammoniakk pr. kg glycerid og time. Den gjennomførte gassmengde kan dermed fordelaktig tilsettes inntil 30%, fortrinnsvis inntil 15%, referert til den anvendte mengde ammoniakk av inertgass, eksempelvis nitrogen.

Videre er det av avgjørende betydning at reaksjonstemperaturen under det samlede reaksjonsforløp holdes i området mellom 220 og 300°C, fortrinnsvis 230 til 290°C. Fortrinnsvis lar man temperaturen øke fra prosessens begynnelse til avslutning. Dette kan foregå såvel kontinuerlig som også trinnvis, speiselt i form av et temperaturprogram. Et foretrukket temperaturprogram er at reaksjonen i første rekke forløper i temperaturområdet fra ca. 220 til 240°C så lenge, inntil ca. 30 til 70% av den teoretisk ventede glycerolmengde er utført fra reaksjonskaret, at man da iløpet av ½ til 5 timer trinnvis eller kontinuerlig øker temperaturen, inntil det er nådd et temperaturområde fra ca. 270 til 300°C, og fører reaksjonen deretter til avslutning i dette temperaturområde. Reaksjonens avslutning sees deri at det ikke går over flytende fase mer i forlaget.

Endelig er valg av katalysatorer av vesentlig betydning for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Som katalysator kan det anvendes bly-, sink-, kadmium-, tinn-, titan-, zirkon-, krom-, antimon-, mangan-, jern-, nikkel- eller koboltsalter av organiske karboksyl- eller sulfonsyrer. De nevnte katalysatorer kan også finne anvendelse i form av blandinger. De organiske karboksyl- og sulfonsyrer, hvorav anionene av de nevnte salter avleder seg, tilhører spesielt de følgende grupper:

Åpenkjedede karboksylsyrer med rettlinjet eller forgrenet kjede, idet denne kjede er mettet eller også kan inneholde en eller flere dobbeltbindinger og ha 4 til 23, fortrinnsvis 8 til 23 karbonatomer.

Alkylarylkarboksylsyrer fortrinnsvis alkylbenzenkarbok-

sylsyrer og alkylnaftalinkarboksylysyrer, som har en eller flere alkylrester med hver 1 til 23, fortrinnsvis 1 til 12 karbonatomer.

Alkylsulfonsyrer og alkyldisulfonsyrer med rettlinjet eller forgrenede alkylrester med 4 til 24, fortrinnsvis 8 til 24 karbonatomer, idet disse alkylrester eventuelt kan være substituert med OH-grupper, fortrinnsvis med en OH-gruppe og idet videre i alkylkjeden hydrogenatomene delvis eller fortrinnsvis fullstendig kan være erstattet med fluor, samt alkylarylsulfonsyrer, spesielt alkylbensensulfonsyrer og alkylnaftalinsulfonsyrer (idet det herunder hver gang forstås mono-, di- og trisulfonsyrer) med en eller flere rettlinjede eller forgrenede alkylrester med hver 1 til 24 karbonatomer, idet de nevnte alkylkjeder også kan være substituert med 2, fortrinnsvis med en karboksylgruppe.

Av disse som katalysator innen rammen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendbare salter er det spesielt foretrukket med hensyn til kation bly-, kadmium-, jern-, kobolt- og spesielt sinksaltene. Med hensyn til anionet er det spesielt foretrukket den ovennevnte gruppe av sulfonsyrer, spesielt imidlertid herav igjen alkylarylsulfonsyrene, av sistnevnte gruppe. Eksempelvis kan nevnes:

n-dodecylsulfonsyre, n-oktadecylsulfonsyre, isobutylnaftalinsulfonsyre, n-butylnaftalinsulfonsyre, isopropylnaftalinsulfonsyre, cetylbenzensulfonsyre, oktadecylbenzensulfonsyre, tetrapropylenbenzensulfonsyre og triisobutylbenzosulfonsyre.

De som katalysator ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendte salter er tilgjengelige ved omsetning av de frie syrer med de tilsvarende metalloksyder etter kjente fremgangsmåter. De frie sulfonsyrer kan fåes av de kjente sulfoneringsprosesser eller fra de tilsvarende alkalisulfonater, eksempelvis over ioneutvekslere.

De nevnte katalysatorer kan tilsettes direkte i form av deres nevnte salter. Det kan imidlertid også til reaksjonsblandingen tilsettes det tilsvarende metalloksyd og den tilsvarende karboksyl- eller sulfonsyre enkeltvis, idet katalysatoren danner seg in situ under reaksjonen. De nevnte katalysatorer tilsettes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i mengder fra 0,5 til 75 vekt% ved diskontinuerlig fremgangsmåte, fortrinnsvis fra 1 til 25 vekt% og spesielt fra 1 til 10 vekt%, ved kontinuerlig fremgangsmåte i mengder på fortrinnsvis 5 til 75 vekt%, spesielt fra 10-30

vekt%, hver gang referert til det anvendte glycerid.

For gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen has det eventuelle glycerid eller glyceridblanding i et egnet reaksjonskar, eksempelvis et rørkar, sammen med den ovennevnte katalysator. Det kan has i den samlede mengde katalysator eller også en delmengde, idet den resterende del da ettersluses under reaksjonen porsjonsvis eller kontinuerlig. Reaksjonskaret er utstyrt med en gassinnledningsinnretning som muliggjør måling av gasstrømmen, videre med en temperaturmåleinnretning, en varmeinnretning og eventuelt med en rører. Reaksjonskaret er forbundet med en kondensasjonsinnretning som består av en eller fortrinnsvis flere til temperaturer fra ca. 60^o til 120^oC oppvarmede kondensasjonsforlag. Etter oppvarming av reaksjonskaret som eventuelt foregår under nitrogenspyling, innstilles etter oppnåelse av begynnelsestemperaturen ammoniakkstrømmen. Den i kondensasjonsinnretningen uttredende produktblanding består i begynnelsesfasen av høyere mengder av råglycerol. Mengden av fettsyrenitril øker mer og mer iløpet av reaksjonen, således at i siste tid uttas i det vesentlige rent fettsyrenitril, mens uttagningen av råglycerol allerede er avsluttet på forhånd. Ammoniakkstrømmen (hvortil det kan være tilføyd inertgass som nevnt ovenfor) sørger videre for et hurtig uttak av reaksjonsvann under den samlede reaksjonstid. Den uttredende gasstrøm blir hensiktsmessig etter adskillelse av medført vann og eventuelt under tilførsel av frisk ammoniakk tilbakeført i reaksjonen. I kondensasjonsinnretningen samler det seg den uttatte produktblanding, idet det foregår en forskylling av denne blanding i en fettsyrenitrilfase og en råglycerol/vann-fase. Den avsluttende faseadskillelse foretas hensiktsmessig etter uttak av kondensasjonsinnretningen og overføringen i en separator, eksempelvis i en dampadskiller, ved ca. 60 til 100^oC. Resterende glycerol utvaskes ved hjelp av vann fra fettsyrenitril-fasen. Det fra den vandige fase (eksempelvis ved destillering) isolerte råglycerol kan renses etter kjente fremgangsmåter (sml. Ullmann Encyklopädie der Technischen Chemie, 1956, bind 7, side 523-524) eksempelvis ved destillering.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lykkes det å fremstille fettsyrenitriler og glycerol i utmerkede utbytter. Disse utbytter ligger ved minst 93% og oppnår 96% og mer fettsyrenitril, samt inntil 95% råglycerol (hver gang referert til det

teoretiske utbytte på basis av anvendt glycerid). Det dannede fettsyrenitril inneholder maksimalt inntil 2 vekt% frie fettsyrer og inntil 10 vekt%, minst imidlertid mindre enn 6 vekt% fettsyreamider som biprodukter.

Disse fettsyrer og fettsyreamider som er inneholdt i den uttatte produktblanding overføres hensiktsmessig likeledes dessuten i fettsyrenitriler, idet de etter eller eventuelt før faseadskillelsen underkastes en etterreaksjon i nærvær av ammoniakk og i nærvær av ovennevnte katalysatorer.

Denne etterreaksjon kan enten de fra det uttatte fettsyrenitril adskilte frie fettsyrer og fettsyreamider underkastes eventuelt sammen med ennå ikke uttatt rånitril eller det etterbehandles den samlede fettsyrenitrilfase. Dette kan spesielt foregå etter følgende utførelsesform av etterreaksjonen:

Ifølge en foretrukken metode mellomkobles mellom reaktoren og kondensasjonsinnretningen en fraksjoneringskolonne. Denne fraksjoneringskolonne som kan være en speilglasskolonne eller et godt isolert rør, fylt eksempelvis med Raschig-ringer adskiller de under reaksjonen intermediært dannede fettsyreamider og frie fettsyrer og fører dem tilbake i reaksjonskaret, mens den resterende uttatte produktblanding kommer i forlaget og der samles som nevnt ovenfor under kondensasjon.

Under mellomkobling av dette fraksjoneringsystem kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på spesielt enkel måte utformes helkontinuerlig. Hertil has glyceridet, som nevnt ovenfor, sammen med de tidligere nevnte deler av katalysatorer i reaksjonskaret eller tildoseres etter valg til et inert, ikke flyktig oppløsningsmiddel, som eksempelvis parafinolje. Den tilførte ammoniakkmengde bør også her minst utgjøre 200 l/kg glycerid og time og ligger normalt ved høyere ydelser enn de ovenfor ble angitt for den diskontinuerlige fremgangsmåte.

Fremgangsmåtetemperaturene bør fortrinnsvis holdes innen temperaturområder fra 220 til 270°C, spesielt i temperaturområdet fra 230 til 250°C. Under reaksjonen ettermates da glycerid kontinuerlig.

Glycerid og katalysator kan også tilføres kontinuerlig i blandingen. Over fraksjoneringssystemet foregår det stadig uttak av fettsyrenitril, glycerol og vann, mens fettsyreamid og fri fettsyre tilbakeføres i prosessen kontinuerlig.

Ifølge en ytterligere variant av etterbehandlingen føres reaksjonen i første rekke inn til i det vesentlige fullstendige uttak av råglycerol (hvilket sees ved faseskilling deri at råglycerolfasen ikke øker mer), deretter has en fra faseskillingen oppnådd fettsyrenitrilfase til den ennå ikke uttatte mengde av fettsyrenitril tilbake i reaktoren, idet i reaktoren innstilles temperaturen på et område fra 200° til 320°C og ammoniakkstrømmen reduseres til en mengde fra 5 til 150 l/kg fettsyrenitril og time, fortrinnsvis til 15 til 100 l/kg. Hvis det i første del av reaksjonen allerede er blitt anvendt tilstrekkelig katalysator (katalysatormengder, som ligger ved den øvre grense av ovennevnte mengdeområde), overflødiggjøres den nylige tilsetning av katalysator. Forøvrig er det å etterføre en tilsvarende mengde katalysator. Ved disse reaksjonsbetingelser foregår den fullstendige omdannelse av fettsyreamider og fettsyrer i fettsyrenitriler, som kan følges i dannelsen av reaksjonsvann. Dette vann uttas med det overskytende ammoniakk, idet ammoniakkstrømmen eventuelt under tilsetning av frisk ammoniakk og etter befriing for vann igjen kan tilbakeføres i prosessen. Etter avslutning av omsetningen underkastes det i reaktoren befinnende fettsyrenitril for adskillelse av katalysator hensiktsmessig dessuten nok en destillering.

Etter en ytterligere metode kan imidlertid også det samlede fettsyrenitril uttas fra reaksjonen, underkastes faseskilling og deretter innføres i en annen reaktor (etterreaktor), idet ovennevnte katalysatorer er å tilsette i nevnte mengder. Etterbehandlingen foregår da under de samme betingelser som det ovenfor ble nevnt ved tilbakeføring av en delmengde i første reaksjonskar. Også her er etter avslutning av etterbehandlingen fettsyrenitrilet opparbeidet destillativt.

Denne metode for etterbehandling kan også modifiseres således at den samlede fettsyrenitrilfase føres kontinuerlig eksempelvis gjennom en rørreaktor, under de angitte betingelser.

Endelig kan den fremstilte fettsyrenitrilfase også i gassformet tilstand sammen med ammoniakk i en mengde fra 200 til 800 l/kg fettsyrenitril og time, fortrinnsvis 300 til 600 l/kg ved en temperatur fra 280 til 400°C, fortrinnsvis ved 300 til 380°C, føres kontinuerlig over en fast lagring av dehydratiseringskatalysatorer. Egnede dehydratiseringskatalysatorer er

eksempelvis aluminiumoksyd i form av bauxit eller hydrargilit, thoriumoksyd, zirkonoksyd, aluminiumfosfat, silicagel, aktiv blekjord og lignende eller blandinger herav.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det altså overraskende mulig ikke bare å fremstille fettsyrenitriler i utmerkede utbytter og god renhet, men det kan også utvinnes glycerol i høye utbytter. Med de omtalte etterbehandlingsmetoder kan renheten av det fremstilte fettsyrenitril økes videre, således at det inneholder mindre enn 2 vekt%, i de fleste tilfeller mindre enn 0,1 vekt% fettsyreamid og mindre enn 1,5 vekt% i de fleste tilfeller mindre enn 0,1 vekt% fri fettsyrer, og også forøvrig er helt fri for biprodukter.

Fettsyrenitriler er viktige kjemiske mellomprodukter som spesielt videreforarbeides til primære aminer og kvaternære ammoniumsalter, som igjen spesielt kan anvendes som tekstilhjelpemidler, flotasjonshjelpemidler og som kationaktive overflateaktive stoffer i mange tekniske prosesser. Glycerol er en viktig kjemisk forbindelse som eksempelvis kan anvendes for fremstilling av sprengstoff, som tilsetning til varme- og kraftoverføringsvæsker, som fuktighetsholdende stoff til hudkremer, tannpastaer, såpe, tobakk og lignende, som tekstilhjelpemiddel, som oppløsningsmiddel og på mange andre områder som er kjent for fagfolk.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av følgende eksempler:

Eksempel 1

Reaksjonen ble gjennomført i en oppvarmbar reaktor av 800 cm³ innhold, og utstyrt med gassinnføringsinnretning, omrører, indre termometer samt en fraksjoneringskolonne i form av et med Raschig-ringer fylt glassrør (lengde 20 cm, diameter 1,5 cm) og et av tre etterhverandre koblete forlag bestående forlagssystem, hvori de flyktige reaksjonsprodukter kondenseres. I denne apparatur ble det innført 495 g talg (forsåpningstall 190, syretall 7,6), sammen med 5 g sink-dodecylbensensulfonat som katalysator. Under oppvarmingen ble apparaturen spylt med nitrogen. Deretter ble nitrogen erstattet med ammoniakk, idet 600 l NH₃/kg talg . h ble ført i krets. Derved ble det under reaksjonen stadig ettertilført frisk ammoniakk. I reaktoren frem-

kom følgende temperaturforløp:

<u>Reaksjonstid (h)</u>	<u>Temperatur i reaktor</u>
3	230°C
0,75	230 → 250°C
0,25	230 → 260°C
0,25	260 → 270°C
1	270°C
0,5	270 → 290°C
1,25	290°C

Etter en samlet reaksjonstid på 7 timer var omsetningen av talg med ammoniakk avsluttet. Derved ble dannet talgfettnitril og glycerol oppfanget i to etter hverandre koblete forlag. I et ytterligere etterkoblet forlag ble det kondensert det ammoniakalske reaksjonsvann.

Det under reaksjonen i de to første forlag samlede glycerol og talgfettnitril, som fremkom i to faser ble adskilt og talgfettnitrilet ettervasket med vann. Det således dannede talgfettnitril ble isolert med 93,6% utbytte (413,7 g), referert til det teoretiske ved 1,8 vekt% amidinnhold samt 1,5 vekt% talgfettsyre og renglycerol etter opparbeidelse med 80,2 % (39,6 g) utbytte. (Her og i det følgende er det med utbytteverdier alltid å forstå referert til det teoretiske).

Eksempel 2

I den i Eks. 1 omtalte apparatur ble det hatt 495 g storfetalg (forsåpningstall 190, syretall 1,6) sammen med 10 g sink-dodecylbenzensulfonat, og det ble begynnende ved 230°C, ført en mengde på 600 l NH₃/kg talg . h gjennom fettene. Følgende temperaturforløp ble overholdt i reaktoren:

<u>Reaksjonstid</u>	<u>Temperatur i reaktor</u>
30 min.	230°C
20 min.	235°C
20 min.	240°C
20 min.	245°C
1 t.10 min.	250°C
1 t.20 min.	255°C

<u>Reaksjonstid</u>	<u>Temperatur i reaktor</u>
30 min.	260°C
60 min.	270°C
60 min.	280°C
60 min.	290°C

Den samlede reaksjonstid utgjorde 7½ time. De i forlagene uttatte reaksjonsprodukter ble utvasket ved hjelp av vann og opparbeidet. Talgfettnitril ble dannet i et utbytte på 92,3% (408 g) med et amidinnhold på 0,7 vekt%, samt et fettsyreinnhold på 0,5 vekt% og råglycerol med en utbytte på 87,7% (44,7 g). Det isolerte råglycerol inneholdt ifølge OH-tall på 1694 81,2% glycerol, referert til anvendt talg.

Eksempel 3

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur ble det fylt 445 g teknisk talg ("bleachable tallow") (forsåpningstall 186, syretall 12,6) og 9 g sink-dodecylbenzensulfonat og omsatt under reaksjonsbetingelsene ifølge Eksempel 2 med ammoniakk. De under reaksjonen iløpet av 7½ time uttatte reaksjonsprodukter ble for- enet og glycerol utvasket med vann. Talgfettnitril kunne etter adskillelse av den vandige fase isoleres med 93,0% utbytte (370,4 g, amidinnhold 0,5 vekt% og fettsyreinnhold på 0,3 vekt%). Av den vandige fase ble råglycerol utvunnet med 97,5% utbytte (38,5 g). Utbyttet av renglycerol utgjorde ifølge OH-tall på 1683 84,0%, referert til anvendt talg.

Eksempel 4

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur, som her var utrustet med en 70 cm-speilglasskolonne med Raschig-ringer for fraksjonering, ble det innført 488 g spisetalg (forsåpningstall 190, syretall 2,4) og 5 g sink-toluensulfonat. Under oppvarmingen ble det ført en svak nitrogenstrøm gjennom reaktoren. Ved 190°C foregikk omstillingen til 600 l NH₃/kg fett . h. Omsetningen ble gjennomført tre timer ved 230°C. Deretter ble det iløpet av ½ time oppvarmet fra 230 til 270°C, og for ytterligere 3,25 timer holdt temperaturen ved 270°C.

Etter tilsammen 6,75 timer var da alle flyktige reaksjonsprodukter uttatt fra reaktoren over kolonnen. Den i forlagssystemet samlede glycerol/talgfett-nitril-blanding ble deretter behandlet med vann. Etter opparbeidelse av begge faser kunne det fås talgfett-nitril med et utbytte på 93,2% (406 g, 1,7% amidinnhold, 0,5 vekt% fettsyreinnhold) og renglycerol med et utbytte på 80,1% (40,1 g).

I samme apparatur og under samme forsøksbetingelser ble spisetalg også omsatt i nærvær av ytterligere katalysatorer. Forsøksresultatene er angitt nedenfor tabellarisk:

Katalysator	Reaksjonstid h	Nitril- utbytte %	Amid- innhold vekt%	Utbytte av renglycerol %
1 vekt% sink-perfluorhexansulfonat	6,25	93,8	0,9	78
1 vekt% sink-isopropyl-naftalinsulfonat	7	94	1,3	82
1 vekt% sink-C ₁₅ /C ₁₈ -alkansulfonat	6,75	94	2	83
1 vekt% sinksalt av omsetningsproduktet av benzen, oljesyre og H ₂ SO ₄	6	92	0,7	77
(Alkylbenzensulfonsyre som i alkylkjeden har en karboksylgruppe)				

Eksempel 5

I den i Eksempel 4 omtalte apparatur ble det omsatt 436 g solsikkeolje (forsåpningstall 189, syretall 0,8) og 9 g sink-dodecylbenzensulfonat som katalysator under de i Eksempel 4 angitte betingelser (6,75 timer reaksjonstid) med ammoniakk-gass (690 l/kg fett . h). Etter opparbeidelse ble det oppnådd 94,6% fett-nitril (amidinnhold 0,5 vekt%, fettsyreinnhold 0,35 vekt%), og 91,2 % råglycerol (40,9 g) resp. ifølge OH-tall på 1717 85,6% renglycerol, referert til anvendt olje.

Eksempel 6

Fremstillingen av fettsyrenitril og glycerol direkte

fra glycerider er også mulig ved hjelp av kontinuerlig fremgangsmåte. I et oppvarmbart, sylindrisk 750 ml glasskar ble det ifyllt 192 g spisetalg sammen med 7,5 g sink-dodecylbenzensulfonat. Reaktoren var utstyrt med rører, indre termometer, oppvarmet dryppetrakt og en med Raschig-ringer fylt 70 cm-speilglasskolonne. 600 l ammoniakke/kg fett . h ble ved hjelp av fritte ved 230°C ført nedenifra inn i reaktoren. Under disse betingelser ble det tildosert 1009 g spisetalg sammenblandet med 1 vekt% sink-dodecylbenzensulfonat iløpet av 36 timer (27-29 g talg/h). De kontinuerlig over kolonnen uttatte flyktige reaksjonsprodukter ble kondensert til forlagssystemet. Det dannede talgfettnitril ble ved hjelp av vann befridd for glycerol. Talgfettnitril kunne isoleres med 96,1% utbytte (1033 g, 1,4 vekt% amidinnhold). Fra vannet ble det isolert råglycerol med 95,5% utbytte (115,4 g).

Eksempel 7

I den i Eksempel 4 omtalte apparatur ble det fylt 486 g spisetalg (forsåpningstall 190, syretall 1,6) og 5 g sink-dodecylbenzensulfonat. Ved ca. 270°C ble det konstant ført 500 l NH₃/kg fett . h gjennom reaksjonsgodset. Reaksjonstiden utgjorde 6½ time. De i forlaget uttatte reaksjonsprodukter ble vasket ved hjelp av vann og opparbeidet. Talgfettnitril ble dannet i et utbytte på 93,7% (406 g) med et amidinnhold på 2,2 vekt%, samt et fettsyreinnhold på 0,4 vekt% og renglycerol med et utbytte på 73,45 % (36,8 g), referert til anvendt talg.

Eksempel 8

I den i Eksempel 4 omtalte apparatur ble det hatt 486 g talg (forsåpningstall 187,5, syretall 11,1) og 4,25 g sink-salt av talgfettsyre. Under oppvarmingen ble det ført 30 l N₂/h gjennom reaktoren og ved 190°C omstilt til 600 l NH₃/kg fett . h. Etter 13 timer var reaksjonen avsluttet. Derved ble reaksjonstemperaturen iførste rekke holdt tre timer ved 230°C og etter oppvarming 9½ time ved 270°C. De i forlagene samlede fra reaktoren uttatte talgfølgeprodukter vaskes med vann. Talgfettnitril ble isolert med 84,6% i utbytte (367,8 g) og renglycerol med 60,4% i utbytte (28,3 g), referert til anvendt talg.

Eksempel 9

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur og med det i Eksempel 4 angitte fraksjoneringsystem ble det ifyllt 445 g storfetalg (forsåpningstall 186, syretall 0,8) sammen med 9 g jern-dodecylbenzensulfonat som katalysator. Begynnende ved 230°C ble det ført 600 l NH₃/kg fett . h gjennom talget. Reaksjonstemperaturen ble øket iløpet av 7,25 timer til 290°C. Etter reaksjonens avslutning og opparbeidelse fremkom 364,1 g talgfettnitril (91,4% utbytte) med et amidinnhold på 2,9 vekt% samt et fettsyreinhold på 0,4 vekt% og 30,2 g renglycerol (67,0 % utbytte), referert til anvendt talg.

Eksempel 10

I den i Eksempel 1 angitte apparatur ble det fylt 445 g storfetalg (forsåpningstall 190, syretall 0,2) og 9 g bly-dodecylbenzensulfonat og deretter ført gjennom 600 l NH₃/kg fett.h, begynnende ved 230°C reaksjonstemperatur. Reaksjonstemperaturen ble iløpet av 7,25 timer kontinuerlig øket til 290°C. Etter reaksjonsavslutning og opparbeidelse fremkom 350,5 g (88,2% utbytte) nitril med et amidinnhold på 2,7 vekt%, samt et fettsyreinhold på 0,35 vekt% og 36,5 g ren glycerol (78,9% utbytte).

Eksempel 11

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur ble det fylt 445 g soyaolje (forsåpningstall 203,2) sammen med 9 g sink-dodecylbenzensulfonat. Begynnende ved 230°C ble det gjennom oljen ført 600 l NH₃/kg fett . h. Iløpet av 7,25 timer ble reaksjonstemperaturen øket til 290°C. Ettter reaksjonens avslutning og opparbeidelse ble det dannet 363,3 g soyanitril (92,2% utbytte) med et amidinnhold på 0,7 vekt%, samt et fettsyreinhold på 0,7 vekt% og 36,0 g renglycerol (utbytte 72,8%, referert til anvendt olje).

Eksempel 12

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur ble det fylt 445 g storfetalg (forsåpningstall 192, syretall 0,25) og 9 g kadmium-dodecylbenzensulfonat. Begynnende ved 230°C ble det

gjennom fettene ført 600 l NH_3 /kg fett . h. Iløpet av 6½ time ble reaksjonstemperaturen øket til 290°C. Etter reaksjonens avslutning og opparbeidelse ble det dannet 373,6 g talgfett-nitril (94,2% utbytte) med et amidinnhold på 2 vekt%, samt et fettsyreinnhold på 0,7 vekt% og 75,2 % utbytte av renglycerol (35,1 g).

Eksempel 13

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur ble det fylt 445 g storfetalg (forsåpningstall 192) og 9 g kobolt-dodecylbenzensulfonat. Begynnende ved 230°C ble det gjennom fettene ført 600 l NH_3 /kg fett. h. Iløpet av 7,25 timer ble reaksjonstemperaturen øket til 290°C. Etter reaksjonens avslutning og opparbeidelse fremkom 373 g (94% utbytte) talgnitril med et amidinnhold på 4,9 vekt% samt et fettsyreinnhold på 0,8 vekt% og et råglycerolutbytte på 86,4% (40,3 g).

Eksempel 14

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur som imidlertid i stedet for en fraksjoneringsenhet var utrustet med et direkte overgangsstykke fra reaktoren til forlagssystemet, ble det ifyllt 486 g spisetalg (forsåpningstall 187, syretall 0,8), sammen med 1 vekt-% sink-dodecylbenzensulfonat, referert til talg. Under omsetningen ble det ført 600 l NH_3 /kg fett.h gjennom reaksjonsgodset. Derved ble temperaturen holdt tre timer ved 230°C og etter oppvarming (0,5 timer) 1,25 timer ved 270°C. Etter til sammen 4,75 timer var reaksjonen avsluttet. De ved 230°C og 270°C i forlagene uttatte reaksjonsprodukter ble hver gang samlet adskilt og opparbeidet. Det ved 230°C isolerte fettsyrenitril hadde et amidinnhold på 20 vekt%. Ved 270°C ble det iakttatt et amidinnhold på ca. 9 vekt%. Amidinnholdet i det samlede fettsyrenitril var 10 vekt%.

Eksempel 15

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur som imidlertid i stedet for en fraksjoneringsenhet var utrustet med et direkte overgangsstykke fra reaktoren til forlagssystemet, ble det fylt

500 g talg (forsåpningstall 189, syretall 0,9) sammen med 2 vekt% sink-dodecylbenzensulfonat, referert til talg. Under omsetningen ble det gjennom reaksjonsgodset ført 600 l NH_3 /kg fett . h. Det ble derved holdt temperaturen tre timer ved 230°C og deretter øket rundt 10°C og etter hver gang en halvtime ytterligere 10°C . Ved 280°C var reaksjonen avsluttet. Reaksjonstiden utgjorde 5,25 timer. Det samlede kondensat ble ved hjelp av vann ved 80°C oppdelt i fettsyrenitril og glycerol/vann. Det isolerte fettsyrenitril hadde et amidinnhold på 5,3 vekt% og et fettsyreinnhold på 0,5 vekt%. Nitrilutbytte utgjorde 95,2 %. Etter opparbeidelsen kunne det utvinnes renglycerol med et utbytte på 91,4%.

Eksempel 16

I en oppvarmbar reaktor som er utrustet med et gassinnføringsrør, en rører og et indre termometer, og hvortil det er koblet et forlagssystem (kondensasjonssystem av et eller flere forlag, beholdere) ble det ifyllt 500 g teknisk talg (forsåpningstall 191,4, syretall 1,5) sammen med 2 vekt% sink-dodecylbenzensulfonat, referert til talg. Nå ble det oppvarmet til 230°C og 600 l amminkakk pr. kg fett.h ble ført gjennom reaksjonsgodset. Temperaturen ble holdt tre timer ved 230°C og deretter øket kontinuerlig iløpet av 1,5 timer til 260°C . Etter tilsammen 4,5 time var uttak av glycerol avsluttet og i tillegg uttatt omtrent halvparten av råfettsyrenitril. På dette sted av omsetningen ble ammoniakkgjennomføringen redusert til 60 l/kg reaksjonsgods . h og reaksjonstemperaturen samtidig økt til 290°C . Under oppvarming ble vannvaskingen av glycerolholdig rånitril gjennomført, som deretter - befridd for glycerol - ble tilbakeført i den 290°C varme reaktor. Etter en reaksjonstid på tilsammen $6\frac{1}{2}$ time (etterreaksjon 2 timer) ble talgfettnitril fjernet og befridd ved destillasjon for katalysator. Det ble dannet 417 g (93,2% utbytte) talgfettnitril med et amidinnhold under 0,05 vekt%- samt et syretall på 0,1 og (ifølge OH-tall) 42,9 g renglycerol (82,7 % utbytte).

Eksempel 17

I den i Eksempel 1 omtalte apparatur ble det fylt

500 g teknisk talg (forsåpningstall 191,4, syretall 1,5) sammen med 2 vekt% sink-dodecylbenzensulfonat, referert til talg. Under omsetningen ble det gjennom reaksjonsgodset ført 600 l ammoniakk/kg fett og time idet temperaturen ble holdt tre timer ved 230°C og deretter ble øket kontinuerlig iløpet av 2,25 timer til 280°C. Den samlede reaksjonstid utgjorde 5,25 timer. Under omsetningen ble det påsett at temperaturfallet mellom sump og overgang var minst mulig. Det dannede kondensat ble oppdelt i rå-fettsyrenitril og glycerol ved hjelp av vannvasking.

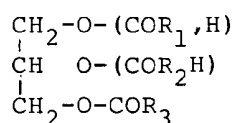
De isolerte 432,8 g rå-fettsyrenitril (amidinnhold 6,1 vekt%) ble fylt i en reaktor, utstyrt med gassinnføringsrør, rørverk, indre termometer og kondensasjonssystem, og der tilsatt 2 vekt% sink-dodecylbenzensulfonat. Gjennom reaksjonsblandingen ble det ført 60 l ammoniakk/kg reaksjonsgods . h ved 290°C. Dannet reaksjonsvann ble derved tatt ut. Reaksjonstiden utgjorde én time. Etter destillering av reaktorinnholdet forelå 415 g talgfettnitril (93,1% utbytte) med et amidinnhold under 0,05 vekt% og et syretall på 0,1. Renglycerol (iflg. OH-tall) var 47,3 g (91,2% utbytte).

Sammenligningseksempel (analogt britisk pat. 451.594)

Gjennom en med 800 cm³ kornet aluminiumoksyd fylt glassrør ble det nedenifra ved 320 til 360°C tilsammen innført 300 l NH₃/l katalysator . h og 50 g storfetalg pr. time. Tilsammen ble det tildosert 1342 g storfetalg. De flyktige reaksjonsprodukter som trådte ut av reaktoren oventil ble oppfanget i et forlagssystem og etter deres forening vasket med vann. Det ble dannet 1191 g rå talgfettnitril (utbytte 99%), imidlertid av dårlig kvalitet (sortfarvet og stikkende lukt). Glycerol kunne ikke påvises. Teoretisk var det å vente 140 g glycerol.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av fettsyrenitriler med den generelle formel $R_1(R_2, R_3)\text{-CN}$, hvori R_1, R_2 og R_3 som kan være like eller forskjellige betyr alifatiske hydrokarbonrester med 3-23 karbonatomer, og idet disse rester eventuelt kan være substituert med en OH-gruppe, samt fremstilling av glycerol ved omsetting av mono-, di- og triglycerider med den generelle formel



hvori R_1, R_2 og R_3 har ovennevnte betydning eller av blandinger av slike glycerider i flytende fase med ammoniakk, idet man gjennomfører ammoniakk gassformet eventuelt under tilblending av inertgass gjennom det flytende glycerid ved forhøyet temperatur og i nærvær av katalysatorer, k a r a k t e r i s e r t v e d at glyceridet bringes i god kontakt med en ammoniakkstrøm på minst 200 l/kg glycerid og time ved temperaturer fra 220-300°C i nærvær av bly-, zink-, kadmium-, tinn-, titan-, zirkon-, krom-, antimon-, mangan-, jern-, nikkel- eller koboltsalter av karboksylsyrer eller sulfonsyrer som katalysatorer, den dannede produktblanding tas fra reaksjonssonen under hurtig fjerning av dannet glycerol og den uttatte produktblanding underkastes en faseadskillelse i en fettsyrenitrilfase og en glycerol/vannfase.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen under reaksjonsforløpet kontinuerlig eller trinnvis økes over området 220-300°C.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonsblandingen under begynnelsesfasen av reaksjonen holdes så lenge ved en temperatur fra 220-240°C inntil 30-70% av den teoretisk ventede glycerolmengde er bortført fra reaksjonen, deretter kontinuerlig eller trinnvis over et tidsrom fra 0,5-5 timer oppvarmes til 270-300°C og reaksjonen føres til avslutning i dette temperaturområdet.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de i den uttatte produktblanding inne-

holdte fettsyreamider og fettsyrer eventuelt etter faseadskillelse, underkastes en etterreaksjon i nærvær av ammoniakk og de i krav 1 definerte katalysatorer.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den uttatte produktblanding før faseadskillelse underkastes en fraksjonering, idet i uttatt produktblanding inneholdte fettsyreamider og fettsyrer tilbakeføres i reaksjonen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at reaksjonen føres inntil i det vesentlige fullstendige uttak av glycerol, fettsyrenitrilfasen tilbakeføres etter faseadskillelse til den enda ikke uttatte fettsyrenitril og viderebehandles sammen med denne ved en temperatur fra 200-320°C i nærvær av de i krav 1 definerte katalysatorer i en ammoniakkstrøm på 5-150 l/kg fettsyrenitril og time.

7. Fremgangsmåte ifølge et eller flere av krav 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen gjennomføres i nærvær av bly-, kadmium-, jern-, kobolt- og zinksalter av alkylarylsulfonsyrer med en eller flere alkylrester med hver 1-24 karbonatomer, som kan være substituert med inntil to karboksylgrupper som katalysatorer.