

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 145236

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 10 17 /P.255807/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 29

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Int. Cl.⁴ B01J 23/74

Twórcy wynalazku: Hanna Szczepańska, Barbara Chmielarz,
Antoni Cuber, Józef Kozieł, Jerzy Wójcik,
Benedykt Kubica

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa;
Cieszyńska Fabryka Farb i Lakierów "Polifarb", Cieszyn;
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw
Winiowych, Oświęcim /Polska/

KATALIZATOR DO IZOMERYZACJI POŁOŻENIOWEJ KWAŚÓW TŁUSZCZOWYCH LUB ICH ESTRÓW

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do izomeryzacji położeniowej kwasów tłuszczowych lub ich estrów zapewniający wysoką zawartość układów sprzężonych w produkcie reakcji izomeryzacji.

Proces izomeryzacji położeniowej polega na przesunięciu izolowanych wiązań podwójnych do pozycji sprzężonej, co poprawia lakiernicze własności olejów roślinnych. Najwcześniej znanym procesem izomeryzacji położeniowej było sprzęganie wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych w środowisku silnych alkali. Znany jest również m.in. z opisu patentowego USA nr 3 449 384 i polskiego opisu patentowego nr 126 852 szereg substancji homogennych np. kompleksów metali szlachetnych ze związkami organicznymi, rozpuszczalnych w olejach soli metali szlachetnych, jodu i jego związków, antrachinonu i jego pochodnych oraz aromatycznych związków siarki stosowanych jako katalizatory w procesie izomeryzacji położeniowej. Przy zastosowaniu najbardziej aktywnego z nich jodku magnezu uzyskano zawartość układów sprzężonych w oleju lnianym 22%, a w oleju rzepakowym niskoerukowym do 15%. Zastosowanie antrachinonu jako katalizatora pozwala na uzyskanie zawartości układów sprzężonych w oleju lnianym do 20%, a w oleju rzepakowym niskoerukowym do 12%, jednak ze znacznym udziałem polimerów.

Znane są z opisu patentowego ZSRR nr 386 658 oraz z japońskiego opisu patentowego nr 563 931 katalizatory heterogenne do izomeryzacji zawierające głównie nikiel z dodatkiem takich metali jak np. cyny, żelaza lub magnezu, znane są również jako katalizatory metale szlachetne. Katalizatory te są osadzone na nośniku, którym jest przeważnie węgiel aktywny lub są stosowane bez nośnika. Zawartość układów sprzężonych uzyskana z zastosowaniem katalizatorów heterogennych wynosiła 20-30% dla oleju lnianego, w tym dla katalizatora niklowego ok. 20%. Temperatura procesu wynosiła 473 K lub powyżej. Ilość katalizatora wynosiła do 10% wag. w stosunku do izomeryzowanego oleju.

Znane katalizatory stosowane były głównie w skali laboratoryjnej. Zastosowanie przemysłowe znane jest jedynie dla procesu izomeryzacji alkalicznej oraz dla izomeryzacji z zastosowaniem katalizatora niklowego na węglu. Ze stanu wiedzy wynika, że znanych jest niewiele efektywnych katalizatorów nadających się do stosowania w skali przemysłowej. Wszystkie znane katalizatory znajdują zastosowanie wyłącznie do izomeryzacji olejów o znacznej zawartości układów dwu i wielonienasyconych i nawet w tym przypadku wymagają prowadzenia procesu w ciągu 3-7 godzin w podwyższonych temperaturach. Warunki te sprzyjają równolegle zachodzącym reakcjom ubocznym głównie polimeryzacji i izomeryzacji przestrzennej, które niekorzystnie podwyższają lepkość produktu.

Nieoczekiwanie okazało się, że katalizator według wynalazku pozwala na efektywną izomeryzację układów o niskiej zawartości wiązań dwu i więcej nienasyconych np. oleju rzepakowego oraz na znaczne skrócenie czasu procesu dla olejów o wysokiej zawartości wiązań dwu i więcej nienasyconych np. oleju lnianego. Katalizator według wynalazku zawiera nikiel i miedź na tlenku glinu i węgla aktywnym w stosunku odpowiednio 0,5-1: 0,01-0,1; 1-2; 1-2. Można też sporządzać oddzielnie węglan niklowy i miedziowy i mieszać w mieszalniku z węglem aktywnym i tlenkiem glinowym. Masę formuje się np. w wyciśzarce ślimakowej i suszy. Otrzymane kształtki wprowadza się do retorty i ogrzewa w atmosferze wodoru w temperaturze 625-675 K w celu przeprowadzenia węglanów w tlenki i zredukowania tych tlenków do niklu i miedzi. Zredukowany katalizator wprowadza się do kwasów tłuszczowych lub ich estrów dodanych w ilości korzystnie 60% wagowych w celu zabezpieczenia przed dostępem powietrza. W tablicy podano wyniki izomeryzacji olejów rzepakowego niskoerukowego i lnianego z zastosowaniem katalizatora według wynalazku w porównaniu z dwoma znanymi katalizatorami.

Tablica:

Zawartość układów sprzężonych w olejach izomeryzowanych rzepakowym niskoerukowym i lnianym z zastosowaniem katalizatora według wynalazku w porównaniu z olejami izomeryzowanymi z zastosowaniem dwóch znanych katalizatorów.

Temperatura procesu 495 K, czas procesu 1 godz.

Typ katalizatora	Zawartość układów sprzężonych	
	olej rzepakowy	olej lniany
Według wynalazku:		
niklowo-miedziowy	15,3	25,6
niklowo-węglowy	12,1	19,4
niklowo-magnezowo-węglowy	12,5	20,4

W porównaniu ze znanymi katalizatorami niklowymi do izomeryzacji zastosowanie katalizatora według wynalazku pozwala na efektywną izomeryzację olejów roślinnych o niskiej zawartości układów wiązań nienasyconych np. oleju rzepakowego. Czas izomeryzacji z zastosowaniem tego katalizatora ulega znacznemu skróceniu w porównaniu do izomeryzacji z zastosowaniem znanych katalizatorów. Udział procesów towarzyszących głównie polimeryzacji i izomeryzacji przestrzennej jest umiarkowany, spadek stopnia nienasycenia olejów oznaczany za pomocą liczby jodowej nie przekracza 10% wartości początkowej.

P r z y k ł a d I. Katalizator zawierający 0,60 części wagowych niklu, 0,032 części wagowych miedzi, 2,0 części wagowe węgla aktywnego i 1,0 część wagową tlenku glinowego przygotowano w następujący sposób. W wytrącalniku rozpuszczono 1 m³ wody, 145 kg uwodnionego azotanu niklowego i 7,5 kg uwodnionego azotanu miedziowego. Następnie do wytrącalnika wprowadzono 10% roztwór węglanu sodowego aż do uzyskania pH=9. Wytrącony osad odsączono na prasie filtracyjnej i odmyto do azotanów. Mokry osad przeniesiono do mieszalnika i dodano 100 kg węgla aktywnego i 70 kg uwodnionego tlenku glinowego /bemitu/. Po ujednoliceniu masę formowano

w wytłaczarce ślimakowej o średnicy ustnika 40 mm. Otrzymane kształtki wysuszono, a następnie wyprażono w retorcie w atmosferze wodoru ogrzewając do osiągnięcia temperatury 670 K. Po ochłodzeniu i przedmuchaniu zawartości retorty azotem, katalizator wysypano do pojemników z olejem rzepakowym rafinowanym w takiej ilości aby zawartość oleju rzepakowego w zawieszynie wynosiła 60%. Olej rzepakowy niskoerukowy izomeryzowany na takim katalizatorze zawiera co najmniej 15% układów sprzężonych, przy czym stwierdzono niewielki stopień polimeryzacji.

P r z y k ł a d II. Katalizator zawierający 0,56 części wagowych niklu, 0,034 części wagowych miedzi, 2 części wagowe węgla aktywnego i 1,12 części wagowych tlenku glinowego.

Katalizator przygotowano w następujący sposób:

w wytrącalniku rozpuszczono w $0,8 \text{ m}^3$ wody 70 kg uwodnionego azotanu niklowego i 4 kg uwodnionego azotanu miedziowego. Do roztworu wprowadzono 50 kg zmielonego węgla aktywnego i 40 kg uwodnionego tlenku glinowego /benitu/. Przy intensywnym mieszaniu dodano roztwór 50 kg węglanu amonowego w $0,4 \text{ m}^3$ wody. Osad z utworzonej zawiesziny oddzielono na prasie filtracyjnej. Masę podsuszono do uzyskania konsystencji dającej się formować na wytłaczarce ślimakowej.

Otrzymane kształtki wysuszono a następnie wyprażono w retorcie w atmosferze wodoru ogrzewając do osiągnięcia temperatury 670 K. Po ochłodzeniu i przedmuchaniu zawartości retorty azotem, katalizator wsypano do pojemników z olejem rzepakowym w takiej ilości, aby zawartość oleju rzepakowego w zawieszynie wynosiła 60%. Olej lniany poddany izomeryzacji na katalizatorze jak w przykładzie II zawiera co najmniej 25% układów sprzężonych i ograniczoną ilość polimerów.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Katalizator, do izomeryzacji położeniowej kwasów tłuszczowych lub ich estrów, zawierający nikiel na nośniku, z n a m i e n n y t y m, że składa się z niklu i miedzi, osadzonych na tlenku glinu i węgla aktywnym w stosunku odpowiednio 0,5-1; 0,01-0,1; 1-2; 1-2 w postaci zawiesziny w kwasach tłuszczowych lub ich estrach w ilości korzystnie 60% wagowych w stosunku do katalizatora.