

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 121460

Int. Cl. C 11 c 3/12 Kl. 23d-2

Patentsøknad nr. 159.315 Inngitt 12.VIII 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968.

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 1.III 1971

Prioritet begjært fra: 12.VIII-64 Storbritannia,
nr. 32778/64

Unilever N.V.,
Museumpark 1, Rotterdam, Nederland.

Oppfinnere: Albert de Jonge, Liesveld 89, Vlaardingen og
Jacob Erkelens, Frederikstraat 20, Dordrecht,
Nederland.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for selektiv hydrogenering av
oljer som inneholder linolsyre.

Tillegg til patent nr. 113.391

Foreliggende oppfinnelse vedrører selektiv hydrogenering av oljer, særlig spiseoljer, som inneholder såvel linolsyre som sterkere umettede fettsyrer som linolensyre, og det tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av oljer som inneholder vesentlige mengder av linolsyre som er i besittelse av forbedrede holdbarhetsegenskaper.

Representative oljer er f.eks. rapsfrøolje, sennepsolje, kautsjukfrøolje og hvetekimolje og særlig sojaolje.

Det er alminnelig kjent at bruken av slike oljer har vært sterkt begrenset, særlig for spisbare produkter av god kvalitet, f.eks. margarin eller deigkorkningsfettstoffer og diet-fettstoffer, som følge av vanskeligheten med å unngå en hurtig smaks-

forringelse av disse oljer, og særlig opptredelsen av en såkalt "reversjonssmak", med mindre oljene hydrogeneres i en slik utstrekning at det blir tilbake lite eller intet av ureduert linolensyre.

Forholdet mellom linolsyre og linolensyre i oljene som det her er tale om, kan variere innen temmelig videre grenser. Således inneholder f.eks. sojabønneolje generelt 45 til 60% linolsyre sammen med 2 eller 3 til 12 eller 13%, vanligvis 6 til 9% linolensyre. (Alle prosentangivelser av fettsyren i denne beskrivelse er prosentangivelser av det totale innhold av fettsyre.) Dette høye innhold av linolsyre vil gjøre sojaolje særlig verdifull fra et ernæringssynspunkt hvis holdbarhetsegenskapene kunne forbedres uten å ødelegge mesteparten av denne syre. Således er det kjent at visse fettsyrer må antas å være uunnværlige komponenter i den menneskelige ernæring og den viktigste representant for denne klasse av syrer er *cis,cis-9,12-oktadekadiensyre*, dvs. linolsyre. Utførlige undersøkelser har videre vist at et høyt innhold av slike umettede fettsyrer i den menneskelige ernæring nedsetter blodserums kolesterol-konsentrasjon, hvilket i alminnelighet ansees som sundhetsbefordrende med henblikk på hjerte- og karsykdommer.

Et viktig formål for foreliggende oppfinnelse er å fremstille en olje som inneholder en vesentlig mengde av linolsyre, særlig en spisbar olje, som ikke lett blir utsatt for en smaksforringelse. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for å fremstille slike oljer fra en naturlig umettet olje, som f.eks. rapsfrøolje, sennepsolje, kautsjukfrøolje og hvetekimolje og særlig sojaolje, hvilke oljer inneholder linolsyre sammen med mer umettede syrer som linolensyre i et forhold av minst 1,5 : 1.

I hovedpatentet, patent 113 391, er det vist at det foran angitte formål kan oppnåes ved først selektivt å hydrogenere den umettede olje til en relativt liten utstrekning ved en forhøyet temperatur i nærvær av en hydrogeneringskatalysator som i alt vesentlig er basert på kobber (innbefattet kobberforbindelser) innholdet av de mer sterkt umettede fettsyrer er blitt nedsatt fortrinnsvis til under 70% av det opprinnelige innhold, mens dens opprinnelige linolsyre er bibeholdt til i det minste 40%, hvorefter den hydrogenerte olje befries i alt vesentlig for spor av kobber.

Fra en sojaolje, fortrinnsvis for-raffinert, med et jodtall av 130 til 140 og som inneholdt 53% linolsyre og 8% linolensyre, erholdtes det således ved reaksjon med hydrogen ved et trykk av 1 til 200 atmosfærer og en temperatur av 150 til 225°C, i nærvær

av en katalysator av den foran angitte art, en olje i hvilken innholdet av linolensyre var redusert til under 20% av det opprinnelige innhold, mens mer enn 75% av det opprinnelige linolsyreinnhold var bibeholdt. Slike resultater er blitt oppnådd ved å avbryte hydrogeneringen ved et jodtall av 112 til 117. Etter denne selektive hydrogenering ble produktet befriet for katalysatoren ved filtrering ved fravær av luft og fortrinnsvis ved en temperatur ikke høyere enn 100°C. Kobberinnholdet ble deretter ytterligere redusert til ikke mer enn 0,1 deler pr. million ved en kjemisk reaksjon, f. eks. ved vaskning med vandige oppløsninger av syrer med dissosiasjonskonstanter for det første hydrogenatom av ikke mindre enn 10⁻³ og/eller metallsekvesteringsmidler. På denne måte er det blitt fremstilt en olje som når den raffineres, beholdt sin gode smak over lange lagringsperioder, oppviste en forbedret stabilitet ved steketemperaturer og inneholdt en vesentlig mengde cis,cis-9,12-oktadekadiensyre.

Hydrogeneringsprosesser som hittil er anvendt i forbindelse med spisbare oljer, under anvendelse av et stort antall forskjellige katalysatorer, er karakterisert ved en slik selektivitet at hydrogeneringen lett kan avbrytes eller den opphører av seg selv når alle di- og poly-umettede fettsyreradikaler er blitt omdannet til mono-umettede fettsyreradikaler. Disse hydrogeneringsprosesser som fører til dannelsen av vesentlige mengder av monumettede fettsyrer, kan sies å ha en såkalt "oljesyreselektivitet". For oppfinnelsens formål er denne oljesyreselektivitet ikke tilstrekkelig, fordi den i dette tilfelle omfatter modifikasjon av linolsyren.

Fremgangsmåten i henhold til hovedpatentet går således ut på selektiv hydrering av oljer, særlig spiseoljer, som inneholder linolsyre foruten sterkere umettede fettsyrer, som linolensyre, i bundet form, til oljer med et betydelig innhold av linolsyre og med forbedrete holdbarhetsegenskaper, og fremgangsmåten er karakterisert ved at oljer, som fortrinnsvis ikke inneholder mer enn 0,04% fuktighet, og som inneholder linolsyren og linolensyren i et forhold av i det minste 1,5 : 1, og som fortrinnsvis er underkastet en avslimningsbehandling og/eller en slik behandling med alkali at innholdet av frie fettsyrer er nedsatt til under 0,8%, og/eller en slik blekning, særlig en blekning med en syreaktivert valkejord, at farven etter Lovibond-skalaen ved anvendelse av en 5 1/4" celle ikke er større enn 25 gul og 3 rød, ved forhøyet temperatur hydreres i nærvær av en hydreringskatalysator på basis av kobber

og/eller kobberholdige forbindelser, inntil innholdet av sterkere umettede fettsyrer er nedsatt til under 70%, fortrinnsvis til under 25% av det opprinnelige innhold, mens det av den til å begynne med tilstedeværende linolsyre er beholdt i det minste 40%, fortrinnsvis minst 60%, hvorpå den hydrerte olje befries praktisk talt for spor av kobber og/eller kobberforbindelser.

I de tidligere såkalte "selektive" hydrogeneringsprosesser av den art som er omtalt ovenfor, har det ikke vist seg mulig å få verdier for K høyere enn ca. 2,8. Dette betyr i praksis at en stor mengde av den tilstedeværende linolsyre er gått tapt ved elimineringen av linolensyren, m.a.o. ved de kjente fremgangsmåter er "linolsyreselektiviteten" for lav for å kunne få oljer som inneholder store mengder av essensielle fettsyrer.

I motsetning til disse fremgangsmåter kan man ved hjelp av fremgangsmåten i henhold til hovedpatentet lett oppnå verdier for K av i det minste 7, og endog meget høyere, f.eks. 9 til 14.

Et vesentlig trekk ved katalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten etter nevnte patent er at den er sammensatt i alt vesentlig av kobber som kan være til stede i elementær og/eller bundet form. Kobberet kan f.eks. være tilstede i form av organiske eller anorganiske forbindelser som er reduserbare under hydrogeneringsbetingelsene. Det aktive materiale kan være dispergert på bærere f.eks. diatoméjord, aktiv leire, aluminiumoksyd, silikagel, kromoksyd, asbest, jernoksyd, titanoksyd, manganoksyd eller lignende. Egnete katalysatorer som er beskrevet i nevnte patent omfatter kobberformiat, kobber/kiselsgur, Cu/MgO , $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3/\text{BaO}$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, Cu/MgO/SiO_2 , $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$.

Kobberkatalysatorene i henhold til nevnte patent er langt mindre aktive enn nikkelkatalysatorene som vanligvis anvendes ved hydrogenering og det ville være fordelaktig hvis aktiviteten for disse kobberkatalysatorer for reaksjonen kunne økes uten at deres spesifikke egenskaper med hensyn til å gi en høy linolsyreaktivitet (høy K-verdi) gikk tapt, og hvis smaksstabiliteten kunne forbedres uten uheldig reduksjon av olefinbindingene. Det er ett av formålene for foreliggende oppfinnelse å oppnå dette resultat.

Vi har nu funnet at ved innbygning i en kobberkatalysator av relativt små mengder av elementer som er høyaktive hydrogeneringskatalysatorer, som f.eks. nikkel, platina og palladium, f.eks. ved de fremgangsmåter som omfatter ko-utfelning eller impregnering av et underlag med blandede oppløsninger som inneholder

ionene av kobber og av de mer aktive elementer, kan det oppnåes en betydelig økning av aktiviteten samtidig som en høy linolsyre-selektivitet bibeholdes. (Aktiviteten av de to metaller kan sammenlignes ved å sammenligne den vekt av hver av disse som kreves for å herde en bestemt prøve av sesamolje under bestemte forhold i løpet av 1 time til et jodtall av 80.) Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vil ikke forgiftning av katalysatoren som følge av forurensninger i oljen i alminnelighet finne sted i samme utstrekning som ved en sammenlignende prosess ved hvilken kobber er det eneste aktive materiale i katalysatoren.

I henhold til det foran anførte går foreliggende oppfinnelse ut på at det ved den i hovedpatentet 113 391 angitte fremgangsmåte anvendes en katalysator hvis aktive materiale er sammensatt av kobber i en utstrekning av i det minste 70 vektprosent, i strukturell kombinasjon med et metall som er mere høyaktivt enn kobber, særlig et metall fra nikkelgruppen, og tilstede i en utstrekning som er tilstrekkelig til å øke i vesentlig grad katalysatorens hydreringshastighet, fortrinnsvis tilstede i en utstrekning av 0,01 til 5 % av den totale vekt av det katalytisk aktive metall, inntil innholdet av de mere høy-umettede fettsyrer er blitt redusert mens det bibeholdes i det minste 40%, fortrinnsvis 80 til 60% av det opprinnelige innhold av linolsyre.

Den ønskede kombinasjon av økt aktivitet med bibehold av selektiviteten er bare blitt oppnådd når det mer aktive metall, som er tilstede i relativt små mengder, innbygges i katalysatoren slik at i det vesentlige alle atomene til det mer aktive metall omgis av atomene av kobber. F.eks. har en ganske enkel blanding av den for-dannede kobber-

121460

katalysator med for-dannet nikkelkatalysator eller med metallisk nikkel endog i meget små mengder, resultert i en økt aktivitet ledsaget av en stor synkning i selektiviteten.

Katalysatorene kan fåes ved å utfelle kobberforbindelser fra oppløsninger ved hjelp av et alkalisk reagens med ko-utfelning av en nikkelforbindelse, hvorefter utfellingene tørkes. Mengden av kobber og nikkel i katalysatoren kan reguleres ved å anvende oppløsninger av kobber- og nikkel-salter i et passende forhold. En oppløsning av kobbersulfat og nikkelsulfat kan f.eks. fremstilles i forhold varierende fra ca. 3 : 1 til ca. 100 : 1 og fortrinsvis ca. 20 : 1, f.eks. mellom 15 : 1 og 30 : 1, sammen med magnesiumsulfat for å tilveiebringe bærematerialet. Etter tilsetning av en oppløsning av soda sammen med vannglass og vann kan det fremstilles en utfelt katalysator som inneholder kobber og nikkel i det ønskede forhold.

En annen fremgangsmåte er å impregnere et passende bæremiddel, f.eks. diatoméjord, silikagel eller tre-kull, med en vandig oppløsning av et kobbersalt og et nikkel-salt i det ønskede forhold, og å tørke det impregnerte materiale. Under tiden er det en fordel å for-reducere katalysatoren, men vanligvis finner dette sted ved det første hydrogeneringstrinn. Når det anvendes uraffinerte eller ufullstendig raffinerte oljer, kan særlig for-reduksjonstrinnet være av viktighet. Ved for-reduksjonen må man imidlertid passe på å unngå sintring.

En videre fremgangsmåte for å fremstille en passende katalysator er å behandle en legering av kobber og nikkel med et mer elektropositivt metall, f.eks. aluminium

eller magnesium, slik at det mer elektropositive metall utløses og det blir tilbake kobber og nikkel i en porøs form. Med legeringer av aluminium kan f.eks. aluminiumet oppløses ved behandling med vandig alkali, mens vandig syre kan anvendes for å oppløse andre elektropositive metaller, som f.eks. magnesium fra kobber-nikkellegeringer som inneholder disse.

Mengden av katalysator som anvendes for hydrogeneringen, kan variere innen vide grenser og beror på reaksjonsforholdene og de ønskede resultater. Alt etter renheten av utgangsoljen, er det egnet mengder mellom 0,01 og 2% til 3%, f.eks. 0,05 til 1% av kobber beregnet på mengden av oljen som skal hydrogeneres. Det er ønskelig å anvende som et råmateriale en olje av god kvalitet som er blitt utsatt for for-raffinering, men som følge av den høyere aktivitet av den modifiserte katalysator er dette mindre viktig enn når det anvendes en katalysator i hvilken kobber er det eneste aktive materiale.

For-raffineringsbehandlingen omfatter generelt de følgende trinn: av-sliming, undertiden betegnet som "degumming", nøytralisering, blekning og deodorisering. I det siste trinn oppnåes også en tørking av materialet som følge av temperaturen og vakuumforholdene i deodoriseringsapparatet.

Av de forskjellige nevnte raffineringstrinn er imidlertid deodoriseringen det minst viktige som et for-raffineringstrinn og kan godt utsettes inntil slutten av hydrogeneringen. I dette tilfelle er det meget ønskelig

121460

at oljen tørkes f.eks. til et vanninnhold ikke større enn 0,04% før hydrogeneringen, da det ellers kan finne sted en forgiftning av katalysatoren ved fuktighet. Behandlingen av olje som ikke er i alt vesentlig fri for fuktighet, kan derfor medføre et betydelig høyere forbruk av katalysatoren. Før alkaliraffineringen fjernes fosfatidene ved hjelp av en avslimingsbehandling og derefter kan innholdet av fri fettsyre reduseres ved alkalibehandlingen til under 0,8%, fortrinsvis under 0,2%.

Blekingen utføres fortrinsvis ved behandling med blekejord, særlig syre-aktivert Fullers jord. I dette trinn kan oljen fordelaktig avfarves inntil det f.eks. for sojaolje fås en farve i henhold til Lovibond-prøven (5 1/4" celle), under 25 gul, 3 rød, fortrinsvis under 20 gul, 1,1 rød.

Trykket ved hvilket hydrogeneringen utføres kan variere f.eks. mellom 1 og 200 atmosfærer. Generelt foretrekkes trykk av 5 til 10 atm., da det har vist seg at ved å anvende trykk innenfor dette område, kan isomeriseringen av linolsyre særlig til konjugerte isomerer begrenses til et minimum.

Intensiteten av omrøringen og overskuddsmengden av hydrogen som føres gjennom oljen er av mindre viktighet. Alt efter de spesielle reaksjonsforhold kan reaksjonstiden variere mellom noen få minutter og flere timer.

Når sojaolje anvendes som utgangsmateriale, hvilken olje eventuelt utsettes for en for-raffineringsbehandling og som inneholder ca. 8% linolensyre og ca. 53% linolsyre, er det som angitt ovenfor, for å få fra denne

sojaolje som inneholder relativt små mengder av linolensyre, f.eks. 0 til 50% av det opprinnelige innhold, og som også oppviser en bibeholdt relativt høy mengde av linolsyre, f.eks. 40 til 80% av det opprinnelige innhold, av betydning å stoppe hydrogeneringen på et passende trinn, f.eks. ved å avbryte tilføringen av hydrogen når et jodtall av fra 100 til 125 er nådd.

Efter en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen avbrytes hydrogeneringen når de erholdte oljer inneholder linolensyre i en mengde av 0 til 30% av det opprinnelige innhold og linolsyren foreligger i en mengde av 50 til 75% av det opprinnelige innhold. Slike produkter har man fått ved å avbryte hydrogeneringen ved et jodtall av fra 105 til 120.

For oppnåelse av optimale resultater, dvs. når det fra det samme utgangsmateriale skal fås oljer som inneholder linolensyre i en mengde av ikke mer enn 20% av det opprinnelige innhold og minst 60% av det opprinnelige innhold av linolsyre, kan hydrogeneringen avbrytes ved jodtall av fra 112 til 117.

Det er klart at når en selektiv hydrogenering utføres med en bestemt type av en sojaolje, beror mengdene både av linolensyre og linolsyre i det ferdige produkt på sammensetningen av utgangsmaterialet. Jodtallet ved hvilket hydrogeneringen skal avbrytes, må derfor velges i henhold til det produkt som kreves og det utgangsmateriale som er tilgjengelig.

Fra rapsfrøoljer som inneholder ca. 10% linolen-

121460

syre og ca. 15 til 20% linolsyre har man fått produkter i hvilke linolensyreinnholdet er blitt redusert til 2 vektprosent eller endog mindre, mens omkring 12 til 15 vektprosent av linolsyre (cis,cis-9,12-oktadekadiensyre) er bibeholdt ved å avbryte hydrogeneringen ved et jodtall innenfor området

92 til 95. Med hvetekimolje som inneholder 5 til 15% linolensyre og 40 til 60% linolsyre har man fått produkter i hvilke linolensyreinnholdet var redusert til omkring 2 vektprosent eller mindre, mens omtrent 30 til 35% av uforandret linolsyre er bibeholdt, ved å avbryte hydrogeneringen ved et jodtall av 108 til 120.

Gjenstående kobber og nikkel skal fjernes så snart hydrogeneringen er avbrutt. Fortrinsvis gjøres dette i to trinn: Først fjernes f.eks. hovedmengden av katalysatoren ved filtrering og katalysatoren kan anvendes påny, og derefter fjernes metallspor kjemisk fra filtratet. For å hindre at det finner sted oksydasjonsreaksjoner, er det videre nødvendig å utføre filtreringen ved en temperatur under 100°C og/eller under utelukkelse av luft. Den kjemiske fjernelse av metallspor kan utføres ved å vaske oljen med en fortynnet vandig oppløsning av en syre med en dissosiasjonskonstant for det første hydrogenatom ikke mindre enn 10^{-3} , f.eks. en sterk mineralsyre som saltsyre, svovelsyre eller fosforsyre, i en konsentrasjon av f.eks. 0,3 mol, eller med en oppløsning av et metallsekvesterende middel, f.eks. en 0,25 mol oppløsning av dinatriumsaltet av ethylen-diamintetraeddiksyre. Behandling med kation-utvekslingsharpikser gir også tilfredsstillende resultater.

Oljeprodukter fremstilt som anført ovenfor kan anvendes for forskjellige typer av spisebare produkter. For fremstilling av f.eks. salatomat kan det være nødvendig å utsette sojabønneproduktet som beskrevet ovenfor for en såkalt "winterisation"-behandling. Ved avkjøling avsetter det seg fra oljen en liten mengde av høytsmeltende glycerid som fjernes for å få et produkt som forblir klart ved lave temperaturer. For fremstilling av salatsaus kan man fremstille en halvfast emulsjon som inneholder i det minste 50% av oljeproduktet som fåes i henhold til oppfinnelsen, eggeplomme eller hele egg, eddik og/eller sintronsaft, salt og krydderier.

Oljer som er behandlet i henhold til oppfinnelsen er utmerkede utgangsmaterialer for deigkorthnings-fettstoffer og forskjellige arter av margarin.

De nedenfor anførte eksempler 1 til 3 og 5 til 7 viser fremstillingen og bruken av hydrogenerte oljer fremstilt i henhold til foreliggende fremgangsmåte og eksempel 4 viser resultater som oppnåes ved sammenligningsforsøk (men med høyere mengder av katalysatoren), i hvilke det i stedet for en kobberkatalysator med innbygget nikkel ble anvendt en kobberkatalysator alene eller i mekanisk blanding med en nikkelkatalysator. I disse eksempler betyr en for-raffinert olje en olje som er blitt avslimet, nøytralisert, bleket og deodorisert og som følge herav inneholder mindre enn 0,04% fuktighet.

Eksempel 1

En for-raffinert sojabønneolje som var karakteri-

121460

12

sert ved følgende datoer:

fri fettsyreinnhold 0,05%

farve (Lovibond 5 1/4" celle) - 20 gul, 1,1 rød

jodtall 133

hadde en fettsyresammensetning av:

linolensyre 7,5%

linolsyre 51,5%

oljesyre 25,0%

Stearinsyre 4,5%

palmitinsyre 11,5%

Oljen ble hydrogenert ved et overtrykk av 5 atm i nærvær av en katalysator som man fikk ved utfelning av kobber/nikkel-forbindelser med natriumkarbonat i nærvær av vannglass.

Det ble anvendt en mengde av katalysatoren svarende til 0,1 vektprosent av katalysatoren beregnet på oljen. Katalysatoren ble fremstilt som følger:

En oppløsning A ble fremstilt av 595 ml CuSO_4 1,7 N

5 ml NiSO_4 1,7 N

og 410 ml MgSO_4 1,7 N

En oppløsning B ble fremstilt bestående av

977 ml natriumkarbonat 1,7N

16 ml vannglass, 25% SiO_2 og

8% Na_2O

og 7 ml vann.

Under kraftig omrøring ved 95°C lot man oppløsningene A og B reagere i to timer i et kar som inneholdt 1 liter vann.

Oppløsningen ble kokt i 5 minutter, hvorefter man fikk

katalysatoren ved filtrering av oppløsningen og vasking og

tørking av utfelningen. Forholdet Cu, Ni, Mg og kiselsyre

i katalysatoren var 3,96 : 0,04 : 1,0 : 0,5. Katalysatoren

inneholdt 0,05% kobber beregnet på oljen. Reaksjonstemperaturen for hydrogeneringsprosessen var 185°C.

Reaksjonen ble fortsatt inntil jodtallet hadde falt til 119,2. Forløpet av reaksjonen ble fulgt på vanlig måte ved hjelp av endringen i brytningsindeksen.

Det erholdte produkt utmerket seg ved følgende fettsyresammensetning bestemt ved gasskromatografi:

Linolensyre	2,0%
Linolsyre	47,0%
Oljesyre "	37,0%
Stearinsyre	4,0%
Palmitinsyre	10,0%

Dette betyr at en K-verdi av 6 var nådd.

Varigheten av hydrogeneringen var 87 minutter. Ved et sammenligningsforsøk hvor det ble anvendt den samme mengde av en katalysator av samme sammensetning, bortsett fra at nikkel ikke var til stede, idet kobber var det eneste tilstedeværende katalytisk aktive metall, var den tid som kreves for å få det samme fall i jodtallet 305 minutter og K-verdien som man fikk var 8.

Det ble fastslått at hovedmengden av 9,12-oktadekadiensyren som var til stede, fremdeles var i den naturlige forekommende konfigurasjon slik at man fikk et produkt med 40% av essentiell fettsyre (cis,cis-9,12-oktadekadiensyre). Umiddelbart etter filtreringen ble produktet vasket med en 3,0 vektprosent vandig oppløsning av ethylendiamintetraeddiksyre-dinatriumsalt for å fjerne kobberspor. For å redusere gjenværende kobber til mindre enn 0,1 ppm ble oljen derpå vasket med vann og sluttelig utsatt for vanlig avsy-

rings- og blekedeodoriseringsprosesser.

Et langt lagringsforsøk viste at det erholdte produkt hadde en betydelig større stabilitet like overfor smaksreversjon enn den opprinnelige sojabønneolje. Ved sammenligning ble det funnet at ved hydrogenering av den samme sojabønneolje under selektive forhold med en nikkelkatalysator til et produkt med et linolensyreinnhold av 1%, var det tilbake bare 18% av 9,12-oktadekadiensyre og jodtallet var sunket til 94.

Eksempel 2

En for-raffinert sojabønneolje i henhold til eksempel 1 med et jodtall av 133 ble hydrogenert ved et overtrykk av 5 atm ved en temperatur av 185°C. Reaksjonen ble avbrutt når jodtallet var falt til 116,7.

Katalysatoren ble fremstilt som angitt i eksempel 1, men oppløsning A bestod nu av 570 ml CuSO_4 1,7 N og 30 ml NiSO_4 1,7N sammen med 400 ml MgSO_4 1,7N.

Mengden av kobber beregnet på oljen var påny 0,05%. Forholdet Cu, Ni, Mg og kiseltsyre i katalysatoren var 3,78 : 0,22 : 1.0 : 0,5.

Fettsyresammensetningen av den opprinnelige og opphetede olje var som følger:

	<u>Opprinnelig olje</u>	<u>Hydrogenert olje</u>
Linolensyre:	7,5%	2,0%
Linolsyre	51,5%	46,5%
Oljesyre	25,0%	34,5%
Stearinsyre	4,5%	4,5%
Palmitinsyre	11,5%	11,5%

Dette viste at K-verdien var 6.

Varigheten av hydrogeneringen var 30,5 minutter. Ved sammenlignende forsøk under anvendelse av en katalysator av den samme sammensetning bortsett fra at kobberet var det eneste tilstedeværende katalytisk aktive metall, var som angitt ovenfor den tid som kreves 305 minutter og K-verdien som man fikk var 8.

Eksempel 3

En for-raffinert sojabønneolje i henhold til eksempel 1, men med et jodtall av 134 ble hydrogenert ved et overtrykk av 5 atm ved en temperatur av 185°C . Reaksjonen ble avbrutt når jodtallet var falt til 123,6.

Katalysatoren ble fremstillet i henhold til eksempel 1, men nu bestod oppløsningen A av 500 ml CuSO_4 1,7N og 100 ml NiSO_4 1,7N sammen med 400 ml MgSO_4 1,7 N. Mengden av kobber beregnet på oljen var påny 0,05%. Forholdet Cu, Ni, Mg og kiseltsyre i katalysatoren var 3,32 : 0,68 : 1.0 : 0,5.

Fettsyresammensetningen i den opprinnelige og opphetede olje var som følger:

	<u>Opprinnelig olje</u>	<u>Hydrogenert olje</u>
Linolensyre	7,0%	3,0%
Linolsyre	58,0%	52,0%
Oljesyre	21,5%	30,0%
Stearinsyre	3,5%	3,5%
Palmitinsyre	9,0%	10,5%

Dette viste at K-verdien var 5.

Hydrogeneringen tok 50 minutter. En prøve av den samme olje hydrogenert under de samme forhold med en katalysator av samme sammensetning, men som inneholdt kobber som det eneste katalytisk aktive metall, krevet 125 minutter og ga en K-verdi av 8.

121460Eksempel 4

En rekke forsøk ble utført i nærvær av en Cu/Mg/SiO₂ katalysator fremstilt ved utfelningsfremgangsmåten i en mengde av 0,1 vektprosent kobber, basert på oljen, til hvilken det var tilsatt små mengder av nikkel i form av en nikkel/gurkatalysator.

Utgangssojabønneoljen hadde følgende fettsyre-sammensetning:

Linolensyre	8,0%
Linolsyre	49,0%
Oljesyre	26,0%
Stearinsyre	4,5%
Palmitinsyre	12,5%

Jodtallet var 131,1.

Hydrogentrykket var 5 atm overtrykk og temperaturen 180°C som i nærvær av nikkel økte til ca. 205°C.

Forsøkene ble utført i en autoklav som ble chargert med 2,5 kg sojabønneolje. Gass-sirkulasjonen andro til 250 liter H₂ pr. time. Autoklaven var utstyrt med en rører av turbotypen, og omrøringen fant sted med en hastighet av 600 omdr. pr. minutt.

Mengden av nikkel som ble tilsatt, varierte fra 0,001 til 0,01 vektprosent basert på oljen.

Resultatene er oppført i følgende tabell:

For- søk	Tilsatt Ni %	Jod- tall	Linolen- syre	Linol- syre	Olje- syre	Stearin- syre	K- verdi
1	0,001	112,9	1,5	42,0	38,5	5,0	5
2	intet	112,4	spor	42,5	39,5	4,5	9
3	0,005	125,7	6,5	45,5	30,0	5,5	2
4	0,004	102,7	2,0	35,0	42,0	9,0	2,5
5	intet	125,7	4,5	50,0	29,5	4,0	8
6	intet	104,2	spor	36,0	47,5	4,5	6
7	0,01	121,1	5,5	44,5	32,5	5,0	2,5
8	0,01	96,5	2,0	26,0	51,0	9,5	2
9	intet	121,3	2,0	49,0	32,5	4,5	10

Tabellen viser at hvis både en nikkelkatalysator og en kobberkatalysator er til stede samtidig er K-verdien i alt vesentlig lavere enn når det eneste katalytisk aktive metall er kobber, eller når en kobberkatalysator som inneholder nikkel i en innbygget form i henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes.

Eksempel 5

En for-raffinert sojabønneolje som er karakterisert ved følgende dataer:

Fri fettsyreinnhold 0,05%
 farve (Lovibond 5 1/4" celle) - 20 gul, 1,1 rød
 jodtall 131,3

hadde en fettsyresammensetning av:

Linolensyre 8,0%
 Linolsyre 52,5%
 Oljesyre 24,5%
 Stearinsyre 4,5%
 Palmitinsyre 11,0%

121460

Oljen ble hydrogenert ved et overtrykk av 3 atm. i nærvær av en katalysator som man fikk ved utfelning av kobber/platinaforbindelser med natriumkarbonat i nærvær av vannglass. En mengde av katalysatoren svarende til 0,1 vektprosent kobber beregnet på oljen ble anvendt.

Katalysatoren ble fremstilt som følger:

En oppløsning A ble fremstilt av

420 ml CuSO_4 1,7 N
698 mg Pt som H_2PtCl_4 og
280 ml MgSO_4 1,7 N

En oppløsning B ble fremstilt bestående av

684 ml natriumkarbonat 1,7 N
13,3 g vannglass
21,6% SiO_2 og 8% Na_2O og
700 ml vann.

Under kraftig omrøring ved 95°C lot man oppløsningene A og B reagere i 2 timer i et kar som inneholdt 1 liter vann og 175 ml 1,7N Na_2CO_3 . Oppløsningen ble kokt i 2 timer, hvorefter man fikk katalysatoren ved filtrering av oppløsning, og vasking og tørking av utfellingen. Atomforholdet Cu til Pt i katalysatoren var 100:1. Reaksjonstemperaturen av hydrogeneringsprosessen var 185°C .

Reaksjonen ble fortsatt inntil jodtallet var falt til 115,3, hvilket var nådd etter 20 minutter. Det erholdte produkt var karakterisert ved følgende fettsyresammensetning, bestemt som gasskromatografi:

Linolensyre	1,5%
Linolsyre	45,4%
Oljesyre	36,0%
Stearinsyre	4,0%
Palmitinsyre	12,5%

Dette betyr at en K-verdi av 6 var nådd.

Ved et sammenlignende forsøk under anvendelse av en katalysator av samme sammensetning, men med kobber som det eneste katalytisk aktive materiale, var den krevde tid 45 minutter og den erholdte K-verdi var 8.

Hovedmengden av den tilstedeværende 9-12-oktadekadiensyre forelå fremdeles i den naturlig forekommende konfigurasjon slik at man fikk et produkt med 40% essentiell fettsyre (cis,cis-9,12-oktadekadiensyre). Produktet ble behandlet for å fjerne katalysatorspor slik som beskrevet i eksempel 1.

Eksempel 6

Under de samme forhold som i eksempel 1 ble en for-raffinert sojabønneolje behandlet under anvendelse av en katalysator i hvilken metallet bestod av kobber og palladium. Når jodtallet var falt til 115,6 etter 15 minutters reaksjonstid, ble reaksjonen avbrutt. Katalysatoren ble fremstilt som i eksempel 5 bortsett fra at platina ble erstattet med 382 mg Pd i form av PdCl_2 . Mengden av palladium i forhold til kobber i katalysatoren var 1:100 atomforhold, vektforholdet omtrentlig 3%. Sluttproduktet var karakterisert ved følgende fettsyresammensetning bestemt ved gasskromatografi:

Linolensyre	2,0%
Linolsyre	43,5%
Oljesyre	37,5%
Stearinsyre	4,5%
Palmitinsyre	11,0%

Dette betyr at K-verdien 5,5 var nådd.

121460

20

Varigheten av hydrogeneringen var 15 minutter. Dette kan sammenlignes med den tid av 45 minutter som kreves når det ble anvendt en katalysator med kobber som det eneste aktive materiale slik som beskrevet ovenfor.

Eksempel 7

Katalysatoren ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1 bortsett fra at oppløsningene A og B hadde følgende sammensetning:

oppløsning A 420 ml CuSO_4 , 1,7N
280 ml MgSO_4 , 1,7 N
35,8 mg Ni i form av NiSO_4

oppløsning B 684 ml Na_2SO_3 , 1,7N
13,3 g vannglass bestående av
21,6% SiO_2 og
8 % Na_2O
1 liter H_2O i hvilket var oppløst
175 ml Na_2CO_3 , 1,7N.

Man lot oppløsningene reagere under kraftig omrøring ved 95°C i 2 timer, hvorefter katalysatoren ble gjenvunnet, vasket og tørket som beskrevet i eksempel 1.

I katalysatoren var atomforholdet Cu:Ni ca. 200:1, spesielt 100:0,17.

For-raffinert sojabønneolje med jodtall 131,3 ble hydrogenert ved et overtrykk av 5 atm. og 185°C i nærvær av en mengde av katalysatoren som tilveiebrakte 0,1% kobber basert på vekten av oljen, inntil jodtallet var falt til 116,4. Dette krevet 15 minutter. Den opprinnelige og endelige fettsyresammensetning/av oljen var som følger:

<u>Syre</u>	<u>Opprinnelig</u>	<u>Endelig</u>
Linolen	8,0	1,0
Linol	52,5	46,5
Olje	24,5	37,0
Stearin	4,0	4,0
Palmitin	11,0	11,0

Disse tall viser at man fikk en K-verdi av 8.

Ved et sammenlignende forsøk i hvilket imidlertid kobber var det eneste katalytisk aktive metall krevdes en hydrogeneringstid av 65 minutter og K-verdien var 8,5.

Som angitt ovenfor fåes med nikkel som det høy-aktive element nyttige resultater med atomforhold av Ni:Cu så lave som 1 til 500 eller endog 1:1000 og så høye som 1:20. Med noe høyere mengder kan det oppnåes en endog hurtigere hydrogenering, men med noe lavere linolselektivitet, og det foretrekkes å anvende katalysatorer i hvilke en del 0,1 til 5%, (særlig 0,5 til 5%) av det aktive materiale er innbygget nikkel, men endog med så meget som 30% av nikkel innbygget i katalysatoren er det blitt oppnådd K-verdier så høye som 5 kombinert med aktiviteter over tre ganger så høye som det oppnåes med sammenlignbare nikkel-frie kobberkatalysatorer.

Når nikkel erstattes med et endog mer aktivt katalytisk metall som f.eks. platina eller palladium, kan den mængde som innføres, nedsettes i tilsvarende grad og det er blitt oppnådd nyttige resultater med katalysatorer hvor det aktive metall er sammensatt av 0,04 til 5% av et edelmetall fra det periodiske systems gruppe VIII, særlig platina eller palladium, idet resten består av kobber.

Som angitt ovenfor må det mer aktive metall være

121460

innbygget i katalysatoren, dvs. strukturelt forenet med kobberet. En enkel blanding av en kobberkatalysator med en mer aktiv katalysator gir en hurtigere hydrogenering, men uten den ønskede selektivitet.

(Nytt) P a t e n t k r a v :

Frengangsmåte i henhold til patent nr. 113.391 for selektiv hydrering av oljer, særlig spiseoljer, som inneholder linolsyre foruten sterkere umettede fettsyrer, som linolensyre, i bundet form, til oljer med et betydelig innhold av linolsyre og med forbedrete holdbarhetsegenskaper, ved at oljer, som fortrinnsvis ikke inneholder mer enn 0,04% fuktighet, og som inneholder linolsyren og linolensyren i et forhold av i det minste 1,5:1, og som fortrinnsvis er underkastet en avslimningsbehandling og/eller en slik behandling med alkali at innholdet av frie fettsyrer er nedsatt til under 0,8%, og/eller en slik blekning, særlig en blekning med en syreaktivert valkejord at farven efter Lovibond-skalaen ved anvendelse av en 5 1/4" celle ikke er større enn 25 gul og 3 rød, ved forhøyet temperatur hydreres inntil innholdet av de mere høy-umettede fettsyrer er blitt redusert mens det bibeholdes i det minste 40%, fortrinnsvis 80 til 60% av det opprinnelige innhold av linolsyre, og hydreringen foregår i nærvær av en hydreringskatalysator, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvori det aktive materiale er sammensatt av kobber i en utstrekning av i det minste 70 vekt-%, i strukturell kombinasjon med et metall som er mere høyaktivt enn kobber, særlig et metall fra nikkelgruppen, og tilstede i en utstrekning som er tilstrekkelig til å øke i vesentlig grad katalysatorens hydreringshastighet, fortrinnsvis tilstede i en utstrekning av 0,01 til 5% av den totale vekt av det katalytisk aktive metall.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 932.991
Chem. Abstr. vol.57 (1962) p.12903 d-f
" " vol.61 (1964) p. 7750 g-h