



URZĄD
PATENTOWY
PRL

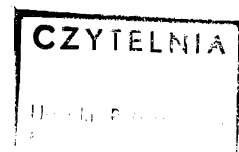
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C11C 3/12

Zgłoszono: 15.09.79 (P. 218390)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80



Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983

Twórcy wynalazku: Adolf Wilk, Stefan Miłoś, Tadeusz Rzemieniuk,
Barbara Wilezyńska, Ryszard Korczyk, Lucjan Wiśniewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Śląskie Zakłady Przemysłu Tłuszczowego,
Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania stearyny technicznej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stearyny technicznej polegający na uwodornieniu nisko erukowego oleju rzepakowego.

Dotychczas podstawowym surowcem przy produkcji stearyn były tłuszcze zwierzęce takie jak łój wołowy, łój barani, smalec wieprzowy. Liczba jodowa tych tłuszczów, zazwyczaj mieszaniny, w zależności od procentowego udziału poszczególnych gatunków, waha się średnio w granicach od 38 do 44 przy łojach, natomiast od 50 do 65 przy tłuszczach wieprzowych.

W celu otrzymania stearyn wyżej wymienione tłuszcze poddaje się rozszczepieniu hydrolitycznemu, destylacji a następnie procesowi krystalizacji i prasowania na zimno i gorąco. Proces krystalizacji i prasowania jest zabiegiem bardzo pracochłonnym, wymaga znacznej przepustowości urządzeń i aparatury ze względu na dużą ilość zawrotów co jest nieuniknione w przypadku chęci uzyskania prawidłowej wydajności.

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania stearyny technicznej przy zastosowaniu jako surowca oleju rzepakowego niskoerukowego.

Olej rzepakowy niskoerukowy tak zwany olej rzepakowy SE zawiera w swoim składzie 80% do 90% kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowego C_{16} i C_{18} , głównie C^{1}_{18} , C^{2}_{18} i C^{3}_{18} .

Przez poddanie oleju rzepakowego niskoerukowego procesowi głębokiego uwodornienia w obecności katalizatora nikowego z dodatkiem ziemi krzemionkowej w aparaturze pracującej pod ciśnieniem 200 do 500 kPa, można uzyskać olej utwardzony charakteryzujący się bardzo niską bo wynoszącą poniżej 5 liczbę jodową, temperaturą krzepnięcia kwasów tłuszczowych poniżej 325 K oraz zawartością kwasu stearynowego i palmitynowego sięgającą 90%-94%.

Drogą tradycyjnego procesu hydrolizy i krystalizacji, uzyskuje się z takiego oleju produkt będący substytutem stearyny technicznej, lub znakomicie wzbogacony w podstawowy składnik, półfabrykat do otrzymania szlachetniejszych gatunków stearyn poprzez destylację.

Dwuetapowy proces głębokiego uwodornienia oleju rzepakowego niskoerukowego, prowadzony sposobem według wynalazku, ma na celu głównie przemianę chemiczną na kwas stearynowy, zawarty w glicerydach wyżej wymienionego oleju kwasów tłuszczowych w łańcuchu węglowym C^{1}_{18} , C^{2}_{18} i C^{3}_{18} , których olej rzepakowy niskoerukowy zawiera łącznie 80%-85%.

Zawarte w glicerydach wyjściowych oleju rzepakowego niskoerukowego kwasy palmitynowy i stearynowy w ilości 3%-5% w warunkach procesu uwodornienia nie ulega zmianom.

Miarą głębokości przemian kwasów tłuszczowych w łańcuchu C^{1}_{18} , C^{2}_{18} i C^{3}_{18} na kwas stearynowy, jest spadek liczby jodowej oleju z 100–130 do 5 i niżej po uwodornieniu. Równocześnie ze spadkiem liczby jodowej następuje wzrost temperatury krzepnięcia kwasów tłuszczowych do co najmniej 323–325 K. Sposobem według wynalazku pierwszy etap uwodornienia prowadzony jest identycznie jak uwodornienie olejów roślinnych na cele spożywcze, to znaczy olej rzepakowy niskoerukowy wstępnie rafinowany, tak zwany olej bielony, poddawany jest wodorowaniu w temperaturze 453–473 K w czasie 4–5 godzin w aparaturze pracującej pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 200–300 kPa, w obecności katalizatora niklowego z domieszką ziemi krzemionkowej mającej na celu uaktywnienie katalizatora, przy czym ziemię dodaje się tylko z pierwszą partią katalizatora. Katalizator zawiera 25–55% niklu.

Ziemię krzemionkową dozuje się jednocześnie z pierwszą partią katalizatora w ilości 0,5 kg na tonę oleju, zużycie jego w procesie wynosi 0,01% w przeliczeniu na nikiel. Pierwszy etap prowadzi się do otrzymywania temperatury krzepnięcia 303–305 K. Po oddzieleniu katalizatora i ziemi krzemionkowej drogą filtracji, otrzymuje się olej utwardzony niskoerukowy o temperaturze topnienia 303–305 K, o liczbie jodowej 80–85, oraz zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w granicach 1–4%. Olej ten poddaje się procesowi pełnej rafinacji, to znaczy rafinacji alkalicznej, filtracji z ziemią bielącą — krzemionkową oraz odwanianiu czyli próżniowej destylacji z parą wodną jeżeli zawartość wolnych kwasów tłuszczowych przekracza 2% lub tylko filtracji i odwanianiu gdy zawartość wolnych kwasów tłuszczowych jest niższa od 2%.

Sam proces rafinacji wstępnej przez pierwszą fazą uwodornienia powinien być prowadzony bardzo dokładnie, należy stosować ług sodowy o stężeniu 25° Be, a następnie prowadzić przemycanie wodą w temperaturze 363 K również dwuetapowo w przeciwnym wypadku wstępna rafinacja nie da pozytywnych wyników a proces uwodornienia przebiegać będzie bardzo opornie ze względu na zwiększoną zawartość trucizn działających na katalizator. Drugi etap rafinacji przed drugą fazą uwodornienia nie stosowany dotąd przez przemysł, powinien objąć obowiązkową filtrację i odwanianie, prowadzoną w identycznych warunkach jak przy rafinowaniu olejów na cele spożywcze. Destylacji z parą wodną ulegają wówczas związki i produkty rozkładu nagromadzone dodatkowo podczas pierwszego etapu wodorowania.

Przerafinowany w ten sposób olej utwardzony rzepakowy, niskoerukowy z pierwszego etapu poddany jest powtórnemu wodorowaniu. Drugi etap przeprowadzony jest w tej samej aparaturze pracującej teraz pod ciśnieniem wodoru 200–500 kPa, wobec identycznego jak w pierwszym etapie katalizatora niklowego, którego zużycie w tym etapie wynosi 0,13% w przeliczeniu na nikiel.

Czas wodorowania w temperaturze 435–495 K wynosi 6–8 godzin. Istotnym momentem nowej technologii głębokiego uwodornienia oleju rzepakowego niskoerukowego o liczbie jodowej poniżej 5 jest również kilkakrotne bo trzykrotne dawkowanie katalizatora, a pierwsze z udziałem ziemi krzemionkowej. W rezultacie otrzymuje się produkt prawie nie zawierający w składzie kwasów tłuszczowych z grupy C_{16} i C_{18} wiązań podwójnych, które to ulega wysyceniu wodorem. Otrzymany produkt może być zastosowany jako substytut stearyny technicznej lub po przedestylowaniu może służyć do otrzymania szlachetniejszych gatunków stearyn.

Kontynuowanie pierwszego etapu uwodornienia z pominięciem międzyetapowej rafinacji nie prowadzi do zamierzonych efektów w głębokości uwodornienia oleju. Specyficzne dla oleju rzepakowego niskoerukowego, zawarte w nim substancje nietłuszczowe, zwłaszcza związki siarki dwuwartościowej i fosforu są silnymi truciznami katalizatora niklowego. Idealne ich usunięcie we wstępnej rafinacji w praktyce jest niemożliwe. Powodują one całkowite zahamowanie procesu uwodornienia w czasie kiedy liczba jodowa oleju rzepakowego niskoerukowego wynosi jeszcze 15–20. Osiągnięcie głębszego stopnia uwodornienia w jednoetapowym procesie nie jest możliwe, jeżeli nie brać pod uwagę faktu budzącego wątpliwości, co do opłacalności z uwagi na nieporównywalnie większe zużycie katalizatora oraz nieporównywalnie duży czas trwania procesu.

Międzyetapowa rafinacja usuwa z uwodornionego w pierwszym etapie oleju rzepakowego niskoerukowego, również dodatkowe produkty rozkładu oleju, powstające w warunkach w jakich proces jest prowadzony. Koncentracja tych produktów w oleju rzepakowym niskoerukowym wzrasta w miarę trwania procesu uwodornienia i ma negatywny wpływ na jego szybkość, mierzoną spadkiem liczby jodowej. Pierwszy etap uwodornienia może być prowadzony dłużej i kończyć się głębszym stopniem uwodornienia — wyższym punktem topnienia oleju, a nawet może być prowadzony do momentu całkowitego zahamowania reakcji. Należy jednak uwzględnić, że szybkość redukcji po osiągnięciu liczby jodowej około 70 gwałtownie maleje i staje się już bardzo nieekonomiczne.

W przedstawionym rozwiązaniu dobrany został optymalny dla całego procesu czas trwania I i II etapu, oraz uwzględniono stronę czystą praktyczną, to znaczy większą łatwość prowadzenia operacji technologicznych związanych z rafinacją międzyetapową, na oleju rzepakowym niskoerukowym, utwardzonym tylko do temperatur topnienia 303–305 K.

Przykład. Pierwszy etap uwodornienia prowadzony jest identycznie jak uwodornienie olejów roślinnych na cele spożywcze, to znaczy olej rzepakowy niskoerukowy wstępnie rafinowany ługiem sodowym o stężeniu 25°Be jest następnie przemywany dwukrotnie wodą w temperaturze 363 K. Następnie olej rzepakowy niskoerukowy jest poddany procesowi bielenia ziemią krzemionkową, po którym następuje filtracja. Jest to tak zwany olej bielony. Olej bielony poddaje się uwodornieniu w temperaturze 453–473 K w czasie 4–5 godzin w aparaturze pracującej pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 250–300 kPa w obecności katalizatora niklowego z domieszką ziemi krzemionkowej mającej na celu uaktywnienie katalizatora. Ziemię krzemionkową dozuje się jednocześnie z katalizatorem w ilości 0,5 kg na tonę oleju, zużycie jego w procesie wynosi 0,01% w przeliczeniu na nikiel.

Po zakończeniu pierwszego etapu uwodornienia katalizator oraz ziemię krzemionkową oddziela się drogą filtracji. Otrzymuje się olej utwardzony niskoerukowy o temperaturze topnienia 303–305 K, o liczbie jodowej 80–85 oraz zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w granicach 1–4%. Olej ten poddaje się procesowi pełnej rafinacji, to znaczy rafinacji alkalicznej, filtracji z ziemią bielącą oraz odwanianiu czyli próżniowej destylacji z parą wodną. Uwodornionym w pierwszym etapie rafinowanym olejem rzepakowym niskoerukowym załadunkuje się autoklaw w którym olej w trakcie intensywnego mieszania jest ogrzewany.

W pierwszym etapie ogrzewania, obniża się ciśnienie w autoklawie, co sprzyja wysuszeniu oleju i jego odpowietrzeniu. Po osiągnięciu przez ten olej temperatury 443 K podaje się do autoklawu część, około 30% katalizatora, który wcześniej rozprawdza się w niewielkiej ilości oleju utwardzonego rzepakowego niskoerukowego zaczerpniętego z autoklawu, po czym przez otwarcie dopływu wodoru do autoklawu rozpoczyna się wodorowanie. Ciśnienie wodoru w autoklawie utrzymane jest w granicach 350–500 kPa. Po dwóch godzinach wodorowania do autoklawu podaje się pozostałą część katalizatora to jest około 70% który również wcześniej rozprawdza się w niewielkiej ilości oleju utwardzonego rzepakowego niskoerukowego zaczerpniętego z autoklawu. Temperatura procesu, który jest procesem egzotermicznym nie może przekroczyć 493 K. Kontrola liczby jodowej oleju w trakcie wodorowania i jej spadek wartości poniżej 5, informuje o momencie zakończenia procesu. Potem następuje schładzanie zawartości autoklawu do temperatury około 373 K, oraz oddzielenie katalizatora przez filtrację. Otrzymany filtrat jest olejem rzepakowym niskoerukowym uwodornionym do liczby jodowej poniżej 5 o temperaturze krzepnięcia kwasów tłuszczowych powyżej 325 K i zawierający do 90% kwasów tłuszczowych o łańcuchu C^{18} i C^{18} . Jest to stearyna techniczna z której poprzez destylację otrzymuje się szlachetniejsze gatunki stearyn. Katalizator oddzielony przy filtracji może być zawrócony do procesu i wykorzystany w pierwszym etapie wodorowania jako mniej aktywny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stearyny technicznej, ~~znamienny~~ tym, że wstępnie rafinowany olej rzepakowy niskoerukowy poddaje się uwodornieniu wobec katalizatora niklowego z dodatkiem ziemi krzemionkowej, wprowadzanym kilkakrotnie, następnie po oddzieleniu zużytego katalizatora, poddaje pełnej rafinacji i powtórnemu uwodornieniu w obecności katalizatora takiego jak w pierwszym etapie uwodornienia.

2. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ tym, że wstępna rafinacja olejów obejmuje działanie ługiem sodowym o stężeniu 25°Be a następnie dwukrotnie przemywanie wodą w temperaturze 363 K.

3. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ tym, że pełna rafinacja obejmuje rafinację alkaliczną filtrację z ziemią krzemionkową wraz z próżniową destylacją z parą wodną, przy czym rafinację alkaliczną przeprowadza się tylko wówczas, gdy zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w oleju po pierwszym uwodornieniu przekracza 2%.