



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 144

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 78
(21) PV 5237-78

(51) Int. Cl.³ C 11 C 3/12
C 07 C 69/22
C 07 C 69/52

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75) SVOBODA PETR RNDr.CSc., PRAHA
Autor vynálezu SOUČEK JIŘÍ ing.CSc., PRAHA
UHLÍŘ FRANTIŠEK, ÚSTÍ NAD LABEM
HETFLEJŠ JIŘÍ ing.CSc., PRAHA

(54) Způsob hydrogenace esterů vyšších nenasycených karboxylových kyselin

1

Vynález se týká způsobu hydrogenace esterů vyšších nenasycených karboxylových kyselin v přítomnosti katalytického systému na bázi sloučenin dvojmocného niklu a organohlinitých sloučenin.

Hydrogenace esterů nenasycených karboxylových kyselin je nejen teoreticky zajímavý, ale i z technicko-ekonomického hlediska významný proces, který je široce využíván např. v tuku-
vém průmyslu k zušlechťování a ztužování rostlinných olejů a živočišných tuků. Je známo, že hydrogenaci těchto látek, jež jsou glyceridy vyšších mastných kyselin obsahujících ve své molekule až tři dvojné vazby mezi atomy uhlíku, lze uskutečnit jako heterogenní proces za použití kovů na nosičích, např. niklu na alumině, jako katalyzátorů. Nevýhodou tohoto způsobu hydrogenace, jenž je dosud převážně využíván v technické praxi, je poměrně nízká účinnost i selektivita těchto typů katalyzátorů, které vyžadují provádět hydrogenační proces za poměrně vysokých teplot. To je spojeno s řadou omezení z hlediska selektivity reakce, tj. přeměny hydrogenovaných výchozích látek na sloučeninu nebo směs sloučenin žádaného chemického složení.

Z literatury je dále známo, že katalyzátory hydrogenace nenasycených sloučenin jsou i komplexy přechodných kovů I., II., V-VIII. skupiny periodické soustavy prvků (B.R. James: "Homogeneous hydrogenation", Wiley, New York 1973), z nichž pro hydrogenaci esterů nenasycených mastných kyselin byly zejména využity tzv. Zieglerovy katalyzátory, získané ze sloučeniny niklu reakcí s organohlinitými látkami typu AlR_3 , kde R označuje alkyl- a alkoxy skupiny.

Bylo popsáno, že katalyzátory tohoto typu, získané kombinací sloučeniny přechodného kovu s triethylhliníkem, jsou aktivní při hydrogenaci monoolefinů (J. Amer. Chem. Soc. 85, 4014 (1963)), polyenů a esterů nenasycených mastných kyselin (Jap. pat. přihláška č. 21 082/1970) a systém bis(2,4-pentadionát) nikelnatý s triethylhliníkem a diethylmonoethoxyhliníkem byl použit při nízkoteplotní hydrogenaci bavlníkového oleje (Yukagaku 24, 11 (1975), Yukagaku 24, 649 (1975)) v n-hexanu jako rozpouštědla. Sloučeniny dvojmocného niklu s triethylhliníkem se ukázaly i jako účinné katalyzátory selektivní bezrozpuštědlové hydrogenace polynenasycených olejů (Franc. pat. č. 2 258 896 a NSR vykl. spis č. 2 503 486).

Postupem podle vynálezu se hydrogenace esterů vyšších nenasycených karboxylových kyselin obsahujících jednu až tři C=C vazby a řetězec o 12 až 22 atomech uhlíku, s výhodou glyceridů těchto kyselin, provádí v přítomnosti katalytického systému na bázi sloučenin dvojmocného niklu a organohlinitých sloučenin, přičemž se jako katalyzátoru používá systému vzniklého reakcí karboxylátů nikelnatých obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje alkylskupinu o 5 až 17 atomech uhlíku nebo alkenylskupinu o 15 až 17 atomech uhlíku, s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodným za použití obou látek v hmotnostních poměrech 1:0,5 až 1:20.

Typickými látkami podléhajícími hydrogenaci postupem podle vynálezu jsou estery nenasycených kyselin obsahujících jednu až tři C=C vazby, jejichž řetězec je tvořen 12 až 22 atomy uhlíku, např. methylestery kyseliny linolenové a olejové nebo jejich směsi. Typickým materiálem v druhém případě je bavlníkový, sójový, slunečnicový a řepkový olej a živočišné tuky, např. hovězí lůj apod.

Hydrogenaci těchto látek za použití katalyzátoru popsaného v tomto vynálezu lze provést v rozpouštědle nebo v nepřítomnosti rozpouštědla, za teplot 10 až 180 °C a tlaku vodíku až do 2 MPa, s navážkou katalyzátoru 1 hmotnostní díl niklu ve formě sloučeniny niklu na 1 000 až 10 000 hmotnostních dílů hydrogenované látky. Jako rozpouštědlo lze použít alifatické i aromatické uhlovodíky, s výhodou n-hexan, petrolether, benzinovou frakci s teplotou varu do 70 °C. Rozpouštědlo je výhodné zejména při provádění hydrogenace glyceridů nenasycených kyselin za nízkých teplot, kdy v průběhu reakce dochází k nežádoucímu zvýšení viskozity reakční směsi nebo vylučování tuhých produktů.

V závislosti na podmínkách reakce, navážkách katalyzátoru a hmotnostním poměru obou složek použitých při přípravě katalyzátoru umožňuje postup popsaný v tomto vynálezu vést hydrogenaci selektivně do různého stupně nasycenosti vznikajících produktů. Tak např. sójový olej, obsahující směs glyceridů kyseliny linolenové, linolové, olejové, stearové a palmitové, lze za použití popsaného katalyzátoru hydrogenovat za odstranění esteru kyseliny linolenové bez podstatného zvýšení obsahu esteru kyseliny stearové nebo lze hydrogenaci vést selektivně do stadia oleátů nebo stearátů.

Další výhodou postupu podle vynálezu ve srovnání s dosud známými procesy je i skutečnost, že k aktivaci katalytického systému se používá látky, jejíž manipulace není spojena s nebezpečím samovznícení, běžného při aplikaci některých triorganohlinitých sloučenin, např. triethylhliníku.

Dále uvedené příklady dokreslují postup podle vynálezu, aniž jej omezují nebo vymezují.

Příklad 1

Do reakční nádoby byl předložen 1 hmotnostní díl (dále jen díl) mléčnanu nikelnatého, 900 dílů methylesterů sójového oleje a nádoba byla evakuována. Poté byl napuštěn vodík, reakční směs byla promíchána a přidáno 12 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Reakční teplota byla zvýšena na 100 °C. Výchozí směs obsahovala (v hmot. %; dále jen %): 9,7 % esteru kyseliny linolenové (18:3), 55,1 % esteru kyseliny linolové (18:2), 22,2 % esteru kyseliny olejové (18:1), 3,9 % esteru kyseliny stearové (18:0) a 9,2 % esteru kyseliny palmitové (16:0); po 45 minutové reakci byla získána směs tohoto složení (v hmot. %; dále jen %): 29,4 % (18:2), 57,4 % (18:1), 4 % (18:0) a 9,2 % (16:0).

Příklad 2

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl lauranu nikelnatého a 60 dílů sójového oleje. Nádoba byla evakuována, naplněna vodíkem, míchána a po přidání 8 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného byla směs zahřáta na 90 °C. Po 15 minutách bylo odstaveno zahřívání a přidáno 800 dílů sójového oleje. Po 30 minutové hydrogenaci při teplotě 20 °C a tlaku 0,1 MPa měla výsledná směs složení: 23 % (18:2), 62,8 % (18:1), 5 % (18:0) a 9,2 % (16:0).

Příklad 3

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl stearátu nikelnatého, 600 dílů živočišného oleje. Prostor byl evakuován, naplněn vodíkem a po promíchání a zahřátí na 120 °C bylo přidáno 15 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Po 50minutové reakci došlo k téměř kvantitativnímu odstranění nenasycených sloučenin (jodové číslo 3).

Příklad 4

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl olejanu nikelnatého a 700 dílů sádla. Po vevakuování a naplnění prostoru vodíkem bylo přidáno 10 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného a teplota byla zvýšena na 150 °C. Po 60 minutách byla hydrogenace přerušena a v reakčním produktu nebyly nalezeny látky obsahující C=C vazby (jodové číslo 2,8).

Příklad 5

Do reakční nádoby byl navážen 1 díl mléčnanu nikelnatého a 1 700 dílů 31% roztoku řepkového oleje v n-hexanu. Reakční prostor byl evakuován, naplněn vodíkem, vyhřát na 80 °C a po zapnutí míchadla bylo přidáno 7 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Výchozí směs obsahovala: 3,6 % esteru kyseliny erukové (22:1), 7,3 % esteru kyseliny linolenové (18:3), 20,5 % esteru kyseliny linolové (18:2), 62,7 % esteru kyseliny olejové (18:1), 1,4 % esteru kyseliny stearové (18:0) a 4,5 % esteru kyseliny palmitové (16:0); po 35 minutové reakci byl získán produkt tohoto složení: 3,5 % (22:1), 21 % (18:2), 65,5 % (18:1), 2,2 % (18:0) a 4,5 % (16:0).

Příklad 6

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl stearanu nikelnatého, 90 dílů linolenátu methyl-

natého a po evakuaci a naplnění prostoru vodíkem bylo zapojeno míchání a teplota zvýšena na 80 °C. Poté bylo přidáno 8 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného a po dalších 10 minutách bylo přidáno dalších 800 dílů linolenátu methylnatého. Tlak vodíku byl zvýšen na 1 MPa. Po 40 minutách hydrogenace při teplotě 20 °C byl získán nasycený produkt stearan methylnatý.

Příklad 7

Do reakční nádoby byl navážen 1 díl mléčnanu nikelnatého a 700 dílů sójového oleje. Po evakuaci, naplnění prostoru vodíkem a zapnutí míchání bylo přidáno 7 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Teplota byla zvýšena na 100 °C a tlak na 0,1 MPa. Po 40minutové reakci byl získán produkt tohoto složení: 15 % (18:2), 65,8 % (18:1), 10 % (18:0) a 9,2 % (16:0).

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob hydrogenace esterů vyšších nenasycených karboxylových kyselin, obsahujících jednu až tři C=C vazby a řetězec o 12 až 22 atomech uhlíku, s výhodou glyceridů těchto kyselin, v přítomnosti katalytického systému na bázi sloučenin dvojmocného niklu a organohlinitých sloučenin, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru používá systému vzniklého reakcí karboxylátů nikelnatých obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje alkylskupinu o 5 až 17 atomech uhlíku nebo alkenylskupinu o 15 až 17 atomech uhlíku, s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodným za použití obou látek v hmotnostních poměrech 1:0,5 až 1:20.