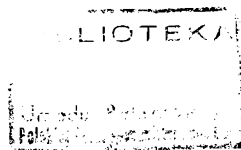


15 września 1924 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *CMc 3/12*

No 171.

Kl. 23 d<sub>1</sub>.

Albert Granichstädten

i

Emil Sittig,

Wiedeń (Austria).

**Sposób uwodородnienia i wytwarzania katalizatorów.**

Zgłoszono: 10 listopada 1919 r.

Udzielono: 15 maja 1924 r.

Pierwszeństwo: 7 lipca 1917 r. (Austria).

Uwodородnienie, zwłaszcza tak zwane ustalanie olejów i tłuszczów, uskutecznia się najczęściej zawierającymi nikiel katalizatorami, przedewszystkiem niklem metalicznym lub tlenkiem niklu, albo wreszcie solami niklu (węglanem, mrówczanem, krzemianem, boranem).

Otrzymywane powyższą metodą rezultaty pozostawiają wiele do życzenia. Po pierwsze zużycie wodoru wobec trwającej 2 do 3 godzin operacji uwodородnienia jest bardzo wysokie, powtórze dzięki wysokiej temperaturze (powyżej 200°C), której działaniu należy poddawać oleje i tłuszcze, przez tak długi przeciąg czasu, ustalony produkt nabiera specyficznego smaku i zabarwienia, które czynią go niezdatnym do bezpośredniego użycia dla celów spo-

żywczych. Ustalony olej lub tłuszcz wypada prawie zawsze poddawać procesowi bielenia i bez wyjątku we wszystkich okolicznościach operacji odwiania, co uskutecznia się parą wodną. Obie powyższe operacje nie zawsze się udają, wymagają do wykonania bardzo dużo czasu, są kosztowne, a są bezwzględnie niezbędne, gdy ustalony olej lub tłuszcz mają służyć do sporządzania tłuszczów pokarmowych.

Przedsięwzięte w odnośnej dziedzinie poszukiwania dały ten niespodziewany wynik, że, przy pomocy specjalnej metody wytwarzania katalizatorów i przy pomocy specjalnego sposobu zastosowywania tegoż, można sprowadzić okres trwania uwodородnienia do 15 minut, a temperaturę obniżyć do 160°C,

po nie tylko że zapobiega wszelkiemu rozkładowi, niepożądanemu zabarwieniu i nieprzyjemnemu zapachowi tłuszczu, lecz przeciwnie doskonale wybiela ustalany olej, pozbawia go zapachu i nadaje mu czysty smak, nawet wtedy, kiedy olej surowy jest tak ciemny i posiada smak i zapach tak nieprzyjemny, jak to ma miejsce np. z olejem sezamowym trzeciego tłoczenia, olejem kukurydzowym, lub oliwkowym drugiego tłoczenia. Niniejsza metoda daje więc możliwość dopięcia zapomocą operacji uwodorniania kilku celów, a więc ustalania, bielenia i uszlachetniania smaku i zapachu olejów do stopnia wymaganego przez przepisy prawne dla tłuszczów pokarmowych; poza tem czas trwania operacji zostaje nadzwyczaj skrócony i zużycie wodoru dzięki temu jest o wiele mniejsze od ilości, zużywanych przy stosowaniu znanych obecnie metod. Dzięki temu koszty fabrykacji ustalonych olejów służących do celów pokarmowych znacznie się obniżają, co daje możliwość powiększenia i uczynienia produkcji tańszą, podniesienia sprawności urządzeń i instalacji i, co najważniejsze, umożliwia użycie do wyrobu tłuszczów spożywczych takich olejów lub tłuszczów, które do powyższego celu dotychczas się nie nadawały.

Katalizator przyrządza się według omawianej tutaj metody w sposób następujący: wodny roztwór soli lub połączenia niklowego miesza się z solami lub innymi związkami magnezu lub glinu, a więc na przykład chlorek niklowy ( $\text{NiCl}_2$ ) z chlorkiem magnezu lub glinu ( $\text{MgCl}_2$  lub  $\text{AlCl}_3$ ). Najodpowiedniejszym stosunkiem mieszaniny jest jedna cząsteczka  $\text{NiCl}_2$  na jedną cząsteczkę  $\text{MgCl}_2$  lub  $\text{AlCl}_3$ . Mieszaninę traktuje się taką ilością wodnego roztworu szkła wodnego, aby strącić całkowicie nikiel, magnez lub glin w postaci koloidalnej

(jak hydrogel). Galaretowaty, nadzwyczaj objętościowy osad, zawierający podwójny krzemian niklu i magnezu lub glinu, który można rozpatrywać prawdopodobnie jako jeden z tak często spotykanych w koloidach związków absorbcyjnych, przemawia się starannie wodą, suszy przy  $100^\circ\text{C}$  i możliwie dokładnie rozciera, dzięki czemu otrzymuje się drobny, lekki, pulchny, bladozielony proszek. Proszek ten praży się w temperaturze  $300 - 500^\circ$  w strumieniu wodoru całą godzinę i następnie w tym samym strumieniu ochładza, po której to operacji proszek zmienia swe zabarwienie na ciemno-szare, nie zawiera jednak w sobie znaczniejszych ilości wolnego metalicznego niklu lub tlenku niklu.

Ciemno-szary proszek chemicznym swym składem zbliżony jest do nadkrzemianów: Proszku tego można bezpośrednio po otrzymaniu użyć w charakterze katalizatora, w razie przechowywania należy go trzymać w oleju, co jednak nie jest przedmiotem niniejszego patentu. Katalizator pozostawiony nawet czas krótki na powietrzu traci w znacznym stopniu swoją zdolność działania.

Takiej samej zmiany zabarwienia doznaje i blado-zielony proszek przeprażony i następnie ochłodzony w strumieniu kwasu węglowego; wytworzony wszelako tym sposobem ciemno-szary proszek nie wykazuje, jako katalizator, żadnego działania.

Otrzymany powyższym sposobem katalizator wprowadza się do podegrzanych mniej więcej do  $140 - 150^\circ\text{C}$  olejów i tłuszczów, które przedwstępnie należy starannie uwolnić od wszelkich swobodnych kwasów, poczem przez olej lub tłuszcz w znany sposób tłoczy się wodór pod ciśnieniem (bezwzględnie)  $3 - 4$  atmosfer.

Początek reakcji daje się wkrótce rozpoznać po nagłym podniesieniu się

w przyrządzie operacyjnym temperatury od  $160^{\circ}$  do  $180^{\circ}\text{C}$ ; osiągnąwszy tę ostatnią granicę temperatura ma skłonność do obniżenia się. Od tego momentu do samego już końca reakcję prowadzi się w temperaturze  $150\text{--}160^{\circ}$ ; w tym celu doprowadza się mniejsze ilości ciepła do przyrządu reakcyjnego, lub wreszcie ogrzewanie się przerywa albo nawet stosuje się chłodzenie. Ustalanie olejów, przeznaczonych do celów aprowizacyjnych (punkt topliwości ustalonego oleju  $38^{\circ}\text{--}42^{\circ}\text{C}$ ), odbywa się w przeciągu 15 — 20 minut, o ile ilość użytego katalizatora została dobrana w ten sposób, że zawartość w nim niklu (przeliczonego na nikiel metaliczny) stanowiła 0,2 do 0,25 części wagowych na 100 części wagowych oleju lub tłuszczu. Cyfrowe te dane całym szeregiem prób ustalone zostały dla olejów: sezamowego, bawełnianego, oliwkowego i mako-owego, jak również dla tranów; okres trwania reakcji, temperatura procesu ustalania i potrzebne ilości niklu zależne są od właściwości olejów i ustalone być powinny najskuteczniej przedwstęp-  
nemi próbami.

Po spuszczeniu z kotła operacyjnego i przefiltrowaniu otrzymuje się tłuszcz zupełnie wyblizowany, bezwonny i przyjemny w smaku, nawet wtedy, kiedy odkwaszony olej surowy miał ciemne zabarwienie, nieprzyjemny smak, jak ma to miejsce na przykład z olejem sezamowym trzeciego tłoczenia lub z surowym olejem rzepakowym. Inne oleje, jak np. olej sezamowy i olej oliwkowy nawet drugiego tłoczenia, dają czyste białe tłuszcze. Przy dalszej operacji uwodnorodniania punkt topliwości otrzymanych tłuszczów podnosi się i po 45 minutach dochodzi do  $65\text{--}69^{\circ}\text{C}$ . Nadzwyczajnie małe ilości zużywanego niklu przedstawiają jeszcze jedną stronę

dodatnią niniejszej metody. Wobec drobnych ilości niklu, wchodzących do reakcji, regenerowanie katalizatora jako operacja długotrwała i kosztowna najzupełniej się nie opłaca.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1). Sposób przyrządzania zawierającego nikiel katalizatora dla celów uwodnorodniania, tem znamieny, że z wodnego roztworu soli niklowej i soli magnezowej lub glinowej strąca się wodnym roztworem krzemianu alkalicznego (szkłem wodnym) podwójny krzemian lub absorbcyjny związek krzemianu z niklem i magnezem lub glinem w stanie koloidalnym, osad ten w znany sposób przemycza się, suszy, proszkuje, a następnie praży do temperatury  $300\text{--}500^{\circ}$  w strumieniu wodoru i w strumieniu wodoru ochładza.

2). Sposób według zastrz. 1, tem znamieny, że dla otrzymania katalizatora posilkuje się chlorkiem niklowym i chlorkiem magnezu lub glinu, jako solami, rozpuszczającymi się w wodzie.

3). Sposób ustalania olejów i tłuszczów zapomocą katalizatora, zawierającego nikiel, tem znamieny, że jako katalizator stosuje się substancja wskazana w zastrz. 1 i 2, i że przez odkwaszone oleje i tłuszcze podegrzane do  $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$  przepuszcza się strumień wodoru, temperaturę, podnoszącą się na razie do  $160\text{--}180^{\circ}$ , zmniejszaniem płomieni palników, przerywaniem grzania lub chłodzeniem, redukuje się do temperatury  $150\text{--}160^{\circ}$ , przy której ustalony olej lub tłuszcz otrzymuje pożądaną punkt topliwości, i którą to temperaturę utrzymuje się do końca reakcji, dzięki czemu nie tylko odkwaszony surowy olej ustala się lecz również i bieli, tracąc przykry zapach i smak nieprzyjemny, często charakteryzujący niektóre nieoczyszczone oleje i tłuszcze.