

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123809

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

Patentsøknad nr. 165.217 Inngitt 19.10.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 17.1.1972

Prioritet begært fra: 3.12.1965 Tyskland,
nr. M 67524

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
Reuterweg 14, 6000 Frankfurt (Main), Tyskland.

Oppfinnere: Theodor Voeste, Praunheimer Weg 90,
Hans-Joachim Schmidt, Elkenbachstr. 4,
begge: Frankfurt/Main, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til kontinuerlig selektiv herding
av umettede oljer og fett.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til kontinuerlig selektiv herdning av umettede oljer og fett.

Behovet for faste fett-typer som f.eks. spisefett er meget større enn for flytende fett. De naturlige forekommende fett er imidlertid for største del flytende ved værelsetemperatur. Derfor må det av flytende fett og oljer fremstilles fast fett.

Olje og fett er blandinger av estere av forskjellige fettsyrer med glyserin som alkoholkomponent. Et lavere smeltepunkt for et fett er å tilbakeføre på et høyt innhold av umettede fettsyrer i glyseridene. Ved den katalytiske behandling med hydrogen under trykk og fortrinnsvis ved forhøyet temperatur, kan et fetts metningsgrad og dermed smeltepunktet økes. Denne reaksjon betegnes som fett-

123809

2

herdning. Ved gjennomføring av hydreringen tilstreber man å føre reaksjonen således at det bare foregår en partiell hydrering, dvs. avmettingen av dobbeltbindingene i de flere ganger umettede fettsyregrupper av glyseridene foregår trinnsvis. Ved en selektiv fettherdning skal det fremstilles blandede glyserider med et lavest mulig innhold av tri-umettede fettsyrer med et bestemt jodtall og med et bestemt smeltepunkt.

Fettherdningen gjennomføres dessuten for det meste i porsjonsvis drift, fordi denne arbeidsmåte muliggjør en enkel kontroll av omsetningen og en avslutning av reaksjonen ved oppnåelse av den ønskede omsetningsgrad. I det tyske utlegningsskrift nr. 1.109.818 er det riktignok beskrevet en fremgangsmåte til kontinuerlig herdning av umettede oljer og fett, hvor materialet som skal herdes føres i lengdestrøm trinnsvis gjennom en autoklav og i hvert trinn tas oljen forbigående ut fra lengdestrømmen og omvales i sluttet kretsløp i kryss-strøm. Den for gjennomføring av reaksjonen nødvendige apparatur er imidlertid, på grunn av reaksjonsføringens type forholdsvis komplisert og hydrogenets trykk i innretningen må underkastes en stadig kontroll.

I det tyske utlegningsskrift nr. 1.082.689 er det omtalt en fremgangsmåte til hydrering av umettede oljer og fett som kan gjennomføres kontinuerlig. Derved omvales materialet som skal hydreres i lukket kretsløp gjennom en beholder og et dertil tilknyttet omløpsledning med en omvalseinnretning og hydrogengassen innføres i omløpsledningen ved et ved omvalsingsinnretningens trykkside plassert sted, i en mengde på maksimalt 0,5 vektprosent, referert til vekten av det materiale som skal hydreres, og gjennomblandes med materialet som skal hydreres. Derved finner hydreringsreaksjonen sted. For å få et enhetlig produkt er det ifølge nevnte utlegningsskrift nødvendig med gjennomføring av reaksjonen i flere trinn.

Som ved alle tidligere kjente herdningsfremgangsmåter er det også ved den sistnevnte fremgangsmåte nødvendig med en nøyaktig kontroll av hydrogentrykket for ved de andre gitte reaksjonsbetingelser, hvortil det f.eks. regnes sammensetning av utgangsmaterialet og katalysatorens aktivitet, å oppnå et selektivt herdet fett med det nødvendige smeltepunkt. Allikevel kunne, ved de kjente tidligere kontinuerlige arbeidende fremgangsmåter, det foreskrevne smeltepunkt ikke alltid overholdes ved svingede reaksjonsbetingelser, f.eks. en varierende sammensetning av det kontinuerlig tilførte ut-

123809

gangsmateriale.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det mulig å herde umettet olje og fett kontinuerlig og selektivt således at også ved en forandring av katalysatoraktiviteten og utgangsmaterialets sammensetning, kan det nødvendige smeltepunkt for det herdede fett overholdes nøyaktig på noen tiendedels grader. Dessuten er det ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke mer nødvendig med en nøyaktig kontroll av hydrogentrykket.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til kontinuerlig selektiv herding av umettede oljer og fett ved forhøyet trykk og fortrinnsvis forhøyet temperatur, hvor materialet som skal hydreres i flytende tilstand under anvendelse av en hydreringskatalysator behandles med i kretsløp ført hydrogen, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at materialet som skal hydreres føres gjennom minst tre etter hverandre koplede reaksjonskammere, hvor volumforholdet av den med væske fylte del og den med hydrogengass fylte del av den samlede apparatur utgjør (10-50):1, og hvor forholdet mellom nytilført og sirkulerende hydrogen utgjør maksimalt 1:2 og den nytilførte hydrogen innstilles i avhengighet av den ønskede herdningsgrad og tilstrømningshastighet av utgangsmaterialet.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir oljen resp. det i flytende form foreliggende utgangsfett vanligvis ved forhøyet temperatur sammen med katalysatoren etter hverandre ført gjennom flere etter hverandre koplede reaksjonskammere. Det for hydreringen nødvendige hydrogen blir eventuelt etter foroppvarming likeledes pumpet inn i det første reaksjonskammer og gjennomstrømmer etter hverandre alle reaksjonskammere. Sammen med det herdede fett og den heri suspenderte katalysator uttas ikke-forbrukt hydrogen fra siste reaksjonskammer og adskilles deretter i en utskiller for herdet fett. Mens det herdede fett tas kontinuerlig ut fra utskilleren og filtreres for å fjerne katalysatoren, blir det fra fettet adskilte hydrogen likeledes etter rensning tilbakeført kretsløp til første reaksjonskammer. I hydrogenkretsløpet inndoseres på et egnet sted hensiktsmessig automatisk nytt hydrogen. Mengden av det nye i kretsløpet inndoserte hydrogen, bestemmer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen herdningsgraden av det ferdig behandlede fett.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utgjør volumforholdet mellom flytende og gassformet fase inne i det samlede hydreringsapparat innbefattende adskilleren, ledninger osv. minst

4
123809

10:1. Ved overholdelse av betingelsene ifølge oppfinnelsen innstiller det ved gjennomføring av reaksjonen nødvendige hydrogentrykk av seg selv og under reaksjonens videre forløp er det ikke mer nødvendig med en regulering av trykket, da de ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen opptredende trykkendringer overraskende innvirker således på forløpet av den partielle selektive hydrering at også ved svingende reaksjonsbetingelser f.eks. ved en katalysatoraktivitet som forandrer seg, eller ved et ujevnt utgangsmateriale som er vanskelig å herde, forandrer det ferdigherdede fetts foreskrevne smeltepunkt seg også i de ugunstigste tilfeller bare inntil $+ 0,5^{\circ}\text{C}$, i de fleste tilfeller imidlertid mindre enn $+ 0,3^{\circ}\text{C}$. Det herdede produkts jodtall er konstant inntil $+ 0,4$ enheter.

Dimensjonene av de ved foreliggende fremgangsmåte anvendte etter hverandre koplede reaksjonskammere er ukritisk innen rammen av det teknisk vanlige, således at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan praktisk talt alle i teknikken vanlige autoklaver eller reaksjonskolonner finne anvendelse som reaksjonskammere. For å oppnå mest mulig oppholdstid av de enkelte olje-- resp. fettmolekyler i det samlede reaksjonsrom koples minst tre reaksjonskammere etter hverandre. I mange tilfeller har det vist seg fordelaktig å kople inntil tyve reaksjonskammere etter hverandre. Det er også mulig å oppdele et stort reaksjonsrom ved hjelp av loddrette eller vannrette skillevegger, således at det fås flere etter hverandre koplede reaksjonskammere eller -rom. Det er selvsagt også mulig, men ikke ubetinget nødvendig, i de enkelte reaksjonskammere å innbygge sjikaner som anslagsblikk, sjikter eller lignende, som bevirker en gjennomblanding av reaksjonsblandingen som strømmer gjennom reaksjonskammeret.

Hydrogenet kan også tilblandes til godset som skal hydreres ved begynnelsen av hvert reaksjonskammer, og det ikke-forbrukte hydrogen kan adskilles og bortføres separat fra fettfasen ved enden av hvert reaksjonskammer, således at bare olje resp. flytende fett og katalysatoren strømmer etter hverandre gjennom de etter hverandre koplede reaksjonskammere. Med hensyn til hydrogenet er de enkelte reaksjonskammere i dette tilfellet koplet parallelt.

Det er også mulig å føre utgangsmaterialet som skal herdes og hydrogen i motstrøm gjennom reaksjonskammerene. Hydrogenet strømmer da vanligvis nedenifra og oppad gjennom en flere trinns reaktor, mens materialet som skal herdes strømmer i motretning

gjennom de enkelte reaksjonskammere.

Uansett om hydrogenet og fettfasen med den heri suspenderte katalysator strømmer gjennom de etter hverandre koplede reaksjonsrom i med eller motstrøm, eller om hydrogenet gjennombobler reaksjonskammeret i parallellstrøm, tilbakeføres ikke forbrukt hydrogen etter adskillelse fra fettfasen, hvis kretsløp i reaksjonsprosessen. Det nye til reaksjonssystemet tilførte hydrogen, inn-doseres hensiktsmessig automatisk til omsirkulert hydrogen.

Det har vist seg hensiktsmessig å velge omvalsnings-hastigheten for kretsløpshydrogenet så høyt at volumforholdet mellom nytilført eventuelt foroppvarmet hydrogen og i kretsløp omvalset hydrogen maksimalt utgjør 1:2, fortrinnsvis imidlertid 1:4 til 1:10.

De enkelte reaksjonskammere oppvarmes vanligvis til den nødvendige temperatur. Det er også mulig å innstille reaksjonsblandingens temperatur i de enkelte reaksjonskammere ved forskjellig, vanligvis stigende, temperatur.

I de fleste tilfeller tilføres katalysatoren i deig-form eller i suspendert form, bare til første reaksjonskammer. Imid-lertid kan også eksempelvis når dette er nødvendig for avmetting av spesielle dobbeltbindinger, ytterligere katalysator innføres i de følgende reaksjonskammere.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal forklares nærmere under henvisning til figuren som viser et arbeidsskjema for et anlegg med tre reaksjonskammere og gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i en eksempelvis utførelsesform.

Anlegget består i det vesentlige av tre trykkreaktorer 1, 2 og 3, såvel som kjøleren 4 og utskilleren 5. Trykkreaktorene 1, 2 og 3 er utstyrt med varmemantler 6, 7 og 8, hvorigjennom det eksempelvis føres et flytende varmeutvekslingsmiddel. Derved er det mulig i hver reaktor å innstille den ønskede reaksjonstemperatur. Materialet som skal hydreres, olje eller flytende fett, innpumpes av pumpen 9 over ventilen 10, ledning 11 og ventilen 12, kontinuerlig i reaktoren 1, som likeledes som reaktorene 2 og 3 er fullstendig fylt med det flytende disperse reaksjonsgods.

Reaksjonskammerene 1, 2 og 3 inneholder altså, i den øvre del, intet gasspolster.

På den vedlagte tegning blir det, til det utgangs-materiale som skal hydreres og som strømmer gjennom ledning 11, tilført hydrogen over ledning 13, således at utgangsmaterialet som

123809

skal hydreres og hydrogenet, etter å ha passert ventilen 12, trer sammen inn i reaksjonskammeret. Det er imidlertid også mulig å innføre materiale som skal hydreres og hydrogengass gjennom adskilte ledninger inn i reaksjonskammeret.

Katalysatoren tilblandes enten til det utgangsmateriale som skal hydreres, olje eller flytende fett, i den nødvendige mengde, og transporteres med dette av pumpen 9 inn i reaksjonsrommet 1. Ofte er det imidlertid fordelaktig når katalysatoren deigdannes adskilt med en liten del av materialet som skal hydreres, og f.eks. innpumpes i form av en 10%-ig grøt, av pumpen 14, gjennom ledning 15 og ventilen 16 inn i reaksjonskammeret 1.

Den flytende fettfase, som også inneholder katalysatoren, gjennomstrømmer reaktoren 1 nedenifra og oppad i samme grad som det innpumpes nytt utgangsmateriale. For å oppnå en mest mulig jevn oppholdstid for alle fettmolekyler i reaksjonsrommet, kan det i reaktoren være innbygget sjikaner, eksempelvis i hver reaktor to vannrette blikksjikaner med sentrale åpninger.

Hydrogenet gjennombobler materialet (oljen) som skal hydreres og befinner seg i reaktoren 1 og føres, ved den øvre ende av reaktoren 1, sammen med overstrømmende fettfase gjennom ledning 17 over ventilen 18, inn i den nedre del av reaktoren 2. Fra denne reaktor uttas reaksjonsblandingen analogt som ved reaktoren 1 ved den øvre ende gjennom ledning 19, og innføres etter å ha passert ventilen 20 inn i den nedre del av reaktoren 3. Etter også å ha passert dette reaksjonskammer kommer det ferdigherdede fett sammen med heri suspendert katalysator og hydrogenet, over ledning 21 inn i kjøleren 4, hvori reaksjonsblandingen avkjøles. Blandingen føres deretter gjennom rørledning 22 inn i utskilleren 5, hvori det ennå flytende fett og katalysator adskiller seg fra hydrogengassen. Gassrommet av adskilleren 5 holdes minst mulig. Det flytende fett som samler seg i den nedre del av utskilleren 5 styrer over svømmelegemet 23, og den på reguleringsventilen 25 innvirkende styreinnetning 24, bortstrømmingen av fett og heri suspendert katalysator gjennom ledning 26 ut fra utskilleren 5.

I en på figuren ikke vist innretning, f.eks. en filterpresse, adskilles katalysatoren fra fettet og tilføres på nytt til prosessen. Derved kan en del av den allerede forbrukte katalysator erstattes med ny. Hydrogenet blir fra utskilleren 5 over ledning 27 innsuget av hydrogenkretsløps-pumpen 28, og ført over ventil 29 og

ledning 30 inn i oljeutskilleren 31, og etter å ha passert denne oppvarmet i oppvarmeren 32 og over ledning 13 tilblandet til utgangsmaterialet som skal hydreres i ledning 11.

Det ved reaksjonen forbrukte hydrogen kompletteres ved innføring av en tilsvarende mengde nytt hydrogen, hensiktsmessig i omkretsledning 27. Her kan eksempelvis, som det er vist på tegningen, hydrogenet føres fra forråds- og kompletteringskilden over ledning 33 under trykk, og over ventilen 34 av 34 avspennes i pufferbeholderen 35, hvori det f.eks. opprettholdes et trykk på 25 atmosfærer. Fra pufferbeholderen 35 uttas hydrogengass igjennom ledning 36 hvori det ligger reguleringsventil 37 og volum-måleinnretning 38. Måleinnretningen 38 måler ved konstant trykk den nødvendige hydrogenmengde ved tilsvarende automatisk betjening av reguleringsventilen 37. Hydrogenet som strømmes gjennom reguleringsventilen 37, tilføres til det gjennom omkretsledning 27 tilbakeførte hydrogen.

For det tilfelle at det eksempelvis fra en hydrogenkilde kontinuerlig innføres hydrogen i tilnærmet konstant mengde i omkretsledning 27 for hydrogenet, lønner det seg å innstille fettets eller oljens ønskede herdningsgrad ved variasjon av utgangsfettets tilstrømningshastighet i reaksjonskammeret 1.

Ved de i praksis anvendte temperaturer og trykk, forblir forandringer i katalysatoraktivitet og svingning i utgangsmaterialets sammensetning praktisk talt uten innvirkning på det foreskrevne smeltepunkt, hvis den betingelse overholdes at volumet av den i anlegget befinnende disperse fettfase, forholder seg til volumet av det i anlegget befinnende hydrogen minst som 10:1. Med volumet av det hydrogen som befinner seg i anlegget, er det på den i figuren viste anleggseksempel, å forstå det gassvolum som befinner seg i reaktorene 1, 2 og 3, kjøleren 4, utskilleren 5 og 31, pumpe 28, oppvarmer 32, og de tilhørende forbindelsesledninger, såvel som omløpsledning 27.

Det følgende eksempel 1 viser ufølsomheten ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen overfor trykksvingninger, og eksempel 2 viser at også en forandring av katalysatoraktiviteten er uten innvirkning på herdningsresultatet.

Eksempel 1.

I en forsøksapparat, nemlig den på figuren viste, med tre reaksjonskammere som dannes av enkelte autoklaver på til sammen 105 liters innhold, ble det pr. time pumpet 27 kg soyaolje

med et jodtall på 130 gjennom pumpen 9 inn i autoklaven 1. I det samme tidsrom ble det fra pumpen 14 over ledning 15 tilført 270 g katalysatorsuspensjon til autoklav 1. Katalysatorsuspensjonen var sammensatt av 1 vektdel ny Ni-katalysator og 90 vektdeler soyaolje. Samtidig ble det i løpet av 1 time tildosert 1350 Nl hydrogen over reguleringsventil 37 inn i omkretsledningen 27. I det samlede anlegg var det tilstede ca. 102 liter flytende fase og ca. 5 liter hydrogen samtidig (innbefattende det hydrogen som befinner seg i kretsløpsledningen). Forholdet mellom flytende og gassformet fase i den samlede apparatur utgjorde således ca. 20:1. Hydrogenet som var tilstede i apparaturen ble ompumpet ca. 1000 ganger pr. time.

Temperaturen i reaktor 1 ble holdt på 160°C, i reaktor 2 på 180°C og i reaktor 3 på 190°C.

Under reaksjonen opptrådte det i reaktoren og den øvrige apparatur trykksvingninger mellom 2 og 4 atm.

Fra utskilleren 5 ble det kontinuerlig tatt ut herdet soyaolje, og filtrert for å fjerne heri suspendert katalysator.

Under forsøks tiden på 10 timer svinget sluttproduktets jodtall bare mellom 80,0 og 80,5, mens smeltepunktet forble konstant på 35,0°C.

Eksempel 2.

Ved fortsettelse av reaksjonen under de i eksempel 1 nevnte betingelser, ble det anvendt en katalysatorsuspensjon som inneholdt 10 vektdeler brukt nikkelkatalysator og 90 vektdeler soyaolje.

Trykket i reaktoren steg i løpet av 3 timer fra 2,5 til 6,0 ato, og svinget ytterligere 20 timer mellom 6,0 og 7,5 ato.

Sluttproduktets jodtall og smeltepunkt endret seg ikke i forhold til eksempel 1.

Eksempel 3.

I den i eksempel 1 omtalte forsøksapparatur ble det pr. time pumpet 18 kg peruansk fiskeolje med et jodtall på 175 gjennom pumpen 9 inn i autoklavene. Samtidig pumpes med pumpe 14 over ledning 15 inn i autoklavene 1 180 g katalysatorsuspensjon som besto av 5 vektdeler frisk nikkelkatalysator, 5 vektdeler flere ganger anvendt nikkel-katalysator og 90 vektdeler fiskeolje. I omløpsledning 27 ble det over reguleringsventil 37 pr. time tildosert 1640 Nl hydrogen. Det i apparaturen tilstedeværende hydrogen ble pr. time ompumpet ca. 1500 ganger. En måling av væskevolumet i forsøksapparaturen etter avslutning av forsøket ga et resultat

på 97 liter. Dermed utgjorde forholdet mellom flytende og gassformet fase ca. 10:1.

Temperaturen i de tre reaktorer var stadig 200°C.

Trykket innstilte seg under forsøket på verdier mellom 2,7 til 6,2 ato. Jodtallet i sluttproduktet svinget under den 12 timers forsøksvarighet mellom 83,3 til 84,0. Sluttproduktets smeltepunkt forble praktisk talt konstant med 35,8 til 36,2°C.

Eksempel 4.

Forsøket fra eksempel 3 ble gjentatt med samme utgangsmateriale under samme betingelser, imidlertid med nedsatt hydrogenkretsløpsmengde. Væskelvolumets måling etter avslutning av forsøket ga en størrelse på 101 liter. Forholdet mellom flytende og gassformet fase var således ca. 17:1. Trykket svinget under den 15 timers driftstid mellom 3,2 til 5,8 ato, jodtallet mellom 83,4 til 83,9. Smeltepunktet forble videre konstant med 36,0 resp. 36,1°C.

Eksempel 5.

Tilsvarende de foregående eksempler ble det pr. time pumpet 27 kg cottonolje med et jodtall på 106,5 og 270 g katalysatorsuspensjon bestående av 10 deler brukt nikkelkatalysator og 90 deler cottonolje i forsøksapparatet. Den tildoserte hydrogenmengde utgjorde 720 Nl/time. Ved den innstilte hydrogenomløpsmengde fremkom i apparatet mellom flytende og gassformet fase et forhold på ca. 10:1. Sluttproduktets jodtall varierte under den 18 timers driftstid mellom 79,2 til 79,7. Trykket i apparatet innstilte seg mellom 4,3 og 5,9 ato.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til kontinuerlig selektiv herding av umettede oljer og fett ved forhøyet trykk og fortrinnsvis forhøyet temperatur, hvor materialet som skal hydreres, i flytende tilstand under anvendelse av en hydreringskatalysator behandles med i kretsløp ført hydrogen, k a r a k t e r i s e r t ved at materialet som skal hydreres, føres gjennom minst tre etter hverandre koplede reaksjonskammere, hvor volumforholdet av den med væske fylte del og den med hydrogengass fylte del av den samlede apparatur utgjør (10-50):1, og hvor forholdet mellom nytillført og sirkulerende hydrogen utgjør maksimalt 1:2 og den nytillførte hydrogen innstilles i avhengighet av den ønskede herdningsgrad og tilstrømningshastighet av utgangsmaterialet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at forholdet mellom nytillført og sirkulerende hydrogen utgjør fra 1:4 til 1:10.

123803

Anførte publikasjoner:

Tysk patent nr. 837.915

Tysk utl. skrift nr. 1.082.689

Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3 Ed. 1964, p. 793-896

J. Am. Oil Chem. Soc. Vol. 19 (1961) p. 375-380

123809

