



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 573

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 11 C 3/1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 03 80
(21) PV 1528-80

(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 15 02 82

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

(54) Způsob hydrogenace ricinového oleje

Vynález se týká způsobu hydrogenace ricinového oleje v přítomnosti niklového katalyzátoru.

Reakce se provádí v přítomnosti katalyticky aktivního systému, připraveného reakcí karboxylátů nikelnatých obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje vodík nebo alkylskupinu o 1 až 17 atomech uhlíku nebo alkenylskupinu o 5 až 17 atomech uhlíku, s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodným, při teplotě 20 až 140 °C a za normálního či zvýšeného tlaku do 2 MPa.

Výsledný hydrogenovaný ricinový olej je vhodnou surovinou pro laky a barvy a též pro výrobu hydroxystearové kyseliny a dalších chemikálií.

Postup je blíže vysvětlen šesti příklady.

Vynález se týká způsobu hydrogenace ricinového oleje v přítomnosti katalysátoru připraveného reakcí sloučeniny niklu s organohlinitým hydridem.

Ricinový olej je triglycerid směsi mastných kyselin, která obsahuje 80 až 88 % ricinolejové kyseliny. Zbytek do 100 % tvoří kyseliny olejová, linolová, stearová a dihydroxystearová. Ricinový olej může být hydrogenován za katalysy vhodným hydrogenačním katalysátorem za zvýšených teplot. Dochází k hydrogenaci dvojné vazby ricinolejové skupiny za tvorby 12-hydroxystearové skupiny. Když je tato hydrogenace prováděna za běžných hydrogenačních teplot používaných v tukovém průmyslu, tj. 150 až 200 °C, dochází ke ztrátě hydroxylových skupin dehydratací. V případě, že se provádí hydrogenace za nižších teplot, např. v rozmezí 10 až 120 °C, lze velmi těžko provést hydrogenaci úplně tj. nelze dosáhnout nižšího jodového čísla než 15.

Z literatury je známo, že ricinový olej lze hydrogenovat na paladiovém katalysátoru modifikovaném solemi stříbra a vizmutu (US pat. 3 198 816). Dále jsou popsány katalysátory, které zároveň s hydrogenací katalysují dehydrataci ricinového oleje pro přípravu mýdel (br. pat. 1 441 363, brit. pat. 1 178 544). Dále bylo zjištěno, že při hydrogenaci katalysované niklovým katalysátorem běžným v tukovém průmyslu lze provádět hydrogenaci při teplotě nižší 120 °C do jodového čísla 20 a dokončit hydrogenaci při teplotě 140 až 190 °C (brit. pat. 1 130 623 a brit. pat. 1 130 092). Již dříve byl použit katalysátor (Čs. A.O. 197 144), který vznikne reakcí karboxylátů nikelnatých s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodný. Katalysátor byl účinným pro hydrogenaci rostlinných olejů při teplotách do 120 °C.

Postupem podle vynálezu se hydrogenace ricinového oleje provádí v přítomnosti katalytického systému vznikajícího reakcí karboxylátů nikelnatých obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje vodík nebo alkylskupinu o 1 až 17 atomech uhlíku nebo alkenylskupinu o 5 až 10 atomech uhlíku, s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodným. Tento katalysátor se připravuje tak, že se k uvedené sloučenině dvojmočného niklu v rozpouštědle, výhodně v *n*-hexanu, přidá v prostředí inertního plynu, například dusíku, vhodné množství organohlinitého dridu a takto připravený katalytický systém se vnese do reakční nádoby obsahující hydrogenovanou látku a vodík. Katalysátor lze připravit přímo v reakční nádobě tím způsobem, že reakční nádobu vnese sloučenina niklu, vhodné rozpouštědlo a poté se v atmosféře vodíku vede aktivace katalytického systému výše uvedeným hydridohlinitanem sodným. Přípravu katalysátoru lze uskutečnit za teplot do bodu varu použitého rozpouštědla. Vlastnosti takto připraveného katalysátoru jsou závislé na hmotnostním poměru sloučeniny niklu k dihydridohlinitanu sodnému. Účinný katalytický systém se tvoří při použití obou látek v hmotnostních poměrech 1:0,5 až 1:20, s výhodou 1:2 až 1:5. Katalysátor lze připravit v přítomnosti křemene nebo silikagelu jako nosiče, a to buď impregnací nosiče popsányými sloučeninami dvojmočného niklu před redukcí komplexním hydridem nebo reakcí těchto sloučenin dvojmočného niklu s hydridem v přítomnosti nosiče. Z hlediska manipulace s katalysátorem je dále v různých případech výhodné jej před vnesením do reaktoru převést do vhodné látky za současného odstranění rozpouštědla. Jako tuto látku lze s výhodou použít rafinovaného slunečnicového oleje, ztuženého slunečnicového oleje, případně hydrogenovaného ricinového oleje. Ten sám vedle již zmíněného usnadnění manipulace vede i k podstatnému prodloužení životnosti.

talysátoru.

Ester kyseliny ricinolejové, který je podstatnou složkou ricinového oleje je typickou látkou podléhající hydrogenaci postupem podle vynálezu. Při uvedené reakci nedochází k odštěpení hydroxylových skupin. Hydrogenaci uvedené látky za použití katalysátoru popsaného v tomto vynálezu lze provést v nepřítomnosti rozpouštědla nebo v jeho přítomnosti, za teplot 20 až 140 °C a normálního tlaku vodíku a nebo zvýšeného tlaku do 2 MPa, s navážkou katalysátoru 1 hmotnostní díl niklu ve formě sloučeniny niklu na 100 až 3000 hmotnostních dílů ricinového oleje. Jako rozpouštědla lze použít n-hexanu. Rozpouštědlo je vhodné zejména při provádění hydrogenace za nízkých teplot, kdy v průběhu reakce dochází k přeměně výchozí olejovité látky na látku s vyšším bodem tání.

Hydrogenovaný ricinový olej je vhodnou surovinou pro laky a barvy, dále pro výrobu hydroxystearové kyseliny a dalších chemikálií.

Dále uvedené příklady dokreslují postup podle vynálezu, aniž by jej omezovaly či vymezovaly.

Příklad 1

Do reakční nádoby byl předložen pod dustíkem 1 hmotnostní díl (dále jen díl) stearanu nikelnatého, 10 dílů n-hexanu, 2 díly bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného a po 10 minutách míchání bylo přidáno 20 dílů ricinového oleje (kapalina, jodové číslo 87). Reakční nádoba byla evakuována, naplněna vodíkem a vyhřáta na 100 °C. Po 2 hodinách byl získán produkt o bodu tání 79 °C (jodové číslo 8,3).

Příklad 2

Do reakční nádoby bylo předloženo 250 dílů ricinového oleje a katalysátor, který byl připraven ve zvláštní nádobce tímto způsobem: 1 díl stearanu nikelnatého a 10 dílů n-hexanu bylo zahřáto k varu a za míchání pod dusíkem byly přidány 3 díly bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Reakční nádoba byla evakuována a zahřáta na 120 °C a naplněna vodíkem o přetlaku 0,5 MPa. Po 3,5 hodinách byl získán produkt o bodu tání 81 °C (jodové číslo 4,7).

Příklad 3

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl mravenčanu nikelnatého, 5 dílů n-hexanu a za míchání a varu byly přidány 2 díly bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Po 10 minutách bylo přidáno 300 dílů ricinového oleje a reakční nádoba byla evakuována, zahřáta na 120 °C a naplněna vodíkem s přetlakem 1 MPa. Po 5 hodinách byl získán produkt o bodu tání 80 °C (jodové číslo 4,9).

Příklad 4

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl mléčnanu nikelnatého, 10 dílů n-hexanu a za varu pod argonem bylo přidáno 5 dílů bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného a 250 dílů ricinového oleje. Směs byla evakuována, naplněna vodíkem a vyhřáta na 110 °C. Po 6 hodinách

byl získán produkt o bodu tání 80°C (jodové číslo 5,2).

Příklad 5

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl stearanu nikelnatého, 10 dílů n-hexanu a po zahřátí k varu byly pod argonem přidány 3 díly bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Po 10 minutách byly přidány 3 díly slunečnicového oleje a n-hexan byl odpařen. Takto připravený katalysátor byl ponechán při teplotě místnosti po dobu 10 dnů. Poté bylo přidáno 250 dílů ricinového oleje a po evakuaci zvýšena teplota na 120°C a aparatura naplněna vodíkem. Po 3 hodinách byl získán produkt o bodu tání 80°C a jodového čísla 4,6.

Příklad 6

Do reakční nádoby byl předložen 1 díl mravenčanu nikelnatého, 15 dílů n-hexanu a 3 díly křemeliny. Směs byla zahřáta k varu a přidány 3,5 díly bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanu sodného. Po 10 minutách bylo přidáno 300 dílů ricinového oleje, vše bylo evakuováno, naplněno vodíkem o tlaku 0,3 MPa a zahřáto na 110°C . Po 5 hodinách byl získán produkt o bodu tání 79°C a jodovém čísle 5,0.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob hydrogenace ricinového oleje v přítomnosti niklového katalysátoru vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyticky aktivního systému, připraveného reakcí karboxylátů nikelnatých obecného vzorce $(\text{RCOO})_2\text{Ni}$, kde R představuje vodík nebo alkylskupinu o 1 až 17 atomech uhlíku nebo alkenylskupinu o 5 až 17 atomech uhlíku, s bis(2-methoxyethoxy)dihydridohlinitanem sodným, při teplotě 20 až 140°C a za normálního či zvýšeného tlaku do 2 MPa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k hydrogenaci použije katalytický systém připravený v přítomnosti vhodného nosiče, s výhodou křemeliny.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se hydrogenace provádí s katalytickým systémem převedeným do vhodné pasivační látky, s výhodou rafinovaného slunečnicového oleje, případně hydrogenovaného slunečnicového oleje.