

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 8912204 A8**

(12)

PRENEŠENI PATENT

(21) Številka prijave: **8912204**

(51) MPK⁶: **C11C 3/12**

(22) Datum prijave: **20.11.1989**

(60) Patent pri ZZZP: **YU 2204/89, 20.11.1989 (31.08.1991)**
YU 46273

(45) Datum objave: **31.08.1997**

(72) Izumitelj: **KOBE JOŽE, Ljubljana, SI;**
ŠMIDOVNIK ANDREJ, Ljubljana, SI;
ŠTIMAC ANTON, Ljubljana, SI;
VIDMAR LIDIJA, Domžale, SI

(73) Nosilec: **DO HELIOS Kemična industrija Domžale n.sol.o.**
TOZD Tovarna jedilnih in tehničnih olj Olarna Domžale o.sub.o., Sončna 2, 1230 Domžale, SI

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14 p.p. 322, 1000 Ljubljana, SI**

(54) **POSTOPEK ZA HIDROGENIRANJE OLJ**

SI 8912204 A8

DO HELIOS Kemična industrija Domžale n.sol.o.
TOZD Tovarna jedilnih in tehničnih olj
Oljarna Domžale o.sub.o.

Postopek za hidrogeniranje olj

Področje tehnike

Izum je s področja živilske tehnologije in se nanaša na postopek za hidrogeniranje olj rastlinskega in živalskega izvora v proizvode z enotnim talilnim profilom, in sicer s katalitskim prenosom vodika v prisotnosti primerne katalizatorja.

Tehnični problem

Obstajala je potreba, da bi zagotovili postopek, pri katerem bi proizvedli hidrogenirana olja s posebnimi karakteristikami, kot je indeks vsebnosti trdnih maščob (solid content index = SCI), jedno število (IV), in veliko stabilnost-

jo pri sobni temperaturi ter da bi zagotovili tudi enostaven in hiter enostopenjski postopek proizvodnje omenjenih hidrogeniranih olj.

Stanje tehnike

Bistvene karakteristike proizvodov, ki vsebujejo hidrogenirana olja, kot so margarine, sladoledi, kolači itd., posebno "mouthmelt", so posledica indeksa vsebnosti trdnih maščob SCI hidrogeniranih olj. Da bi dosegli želeni SCI, ki pogojuje kvaliteto v temperaturnem območju od 10°C do 30°C, t.j. SCI od 40-70, 45-56 oz. 10-30, so potrebni novi in učinkoviti postopki hidrogeniranja za pridobivanje maščob z želenimi tališnimi lastnostmi. Osnovni postopek hidrogeniranja pomeni pretvorbo tekočih olj v poltrdne snovi, t.j. plastične maščobe, uporabne za proizvodnjo rastlinskih masti, margarine in namenskih maščob. S hidrogeniranjem dosežejo tudi povečano stabilnost in izboljšanje osnovne barve.

Hidrogeniranje je adiranje dvojne vezi maščobe ob prisotnosti kovinskega katalizatorja. Njegov namen je, da se natisijo dvojne vezi maščobnih kislin v maščobah. Reakcija hidrogeniranja ni enostavna, saj jo spremlja istočasna izomerizacija dvojnih vezi, ki je lahko pozicijska kot tudi geometrijska. Mesto maščobne kisline na glicerolu (alfa in beta) kot tudi stopnja nenasičenosti določata fizikalne lastnosti molekule, posebno tališče maščobe, in s tem vplivata na SCI. Reakcija poteka stopenjsko od najbolj nenasičene maščobne kisline do nasičenega stanja, npr. od linolenske do linolne, nato do oljeve in končno do stearinske kisline. Z običajno hidroge-

nacijo ne morejo doseči ozkega območja taljenja ali kontrolirane nivoja trans kislin.

V literaturi so opisane metode hidrogeniranja olj, posebno rastlinskih olj, pri temperaturi od 190 do 230°C in manometriških tlakih od 0 do $7 \cdot 10^5$ Pa (U.S. patent 4,169,843, Synder et al., in U.S. patent 3,459,777, Seiden et al.). V zadnjem patentu postopno dodajajo katalizator in s tem dosežejo želeno stopnjo hidrogeniranja. Katalizatorji so običajni Ni katalizator ali z žveplom zastrupljeni oz. deaktivirani Ni katalizator. Splošni podatki so tudi opisani v JAOCs vol.60 (2), 1983, str. 282-290, Beckmann "Hydrogenation Practice".

V EP patentni prijavi 0 246 366 A1 je opisan poenostavljen enostopenjski postopek z delno deaktiviranim Ni katalizatorjem pri temperaturi od 160-250°C in manometriškem tlaku vodika od 0 do $7 \cdot 10^5$ Pa.

Opis rešitve tehničnega problema z izvedbenimi primeri

Pri predloženem primeru gre prav tako za enostopenjski postopek. Vse reaktante naenkrat šaržiramo in reagirajo v prvi stopnji bodisi v šaržnem reaktorju ali pa reagirajo na kontinuirnem pretočnem (flow) reaktorju pri pretoku preko katalizatorja, pripravljenega na primernem nosilcu. Namesto molekulskega vodika uporabimo donor vodika, ki je raztopljen v topilu ali suspendiran v olju in ki pri stiku s katalizatorjem (prednostno paladijem) in substratom tvori nascentni vodik. Postopek poteka že pri sobni temperaturi. Boljši rezultati se dosežejo pri 60 do 80°C.

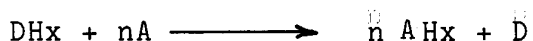
Torej hidrogeniramo pri temperaturi od 20 do 80°C, običajno pri sobni temperaturi, boljše rezultate pa dosežemo z gradientnim zviševanjem temperature, kot tudi pri atmosferskem tlaku.

Pri šaržnem načinu delamo v topilu ali pa brez topila v emulziji. Kontinuirno pa delamo v topilu.

Hidrogeniramo olja, ki vsebujejo maščobne kisline z vsaj 12 atomi ogljika. Dobimo proizvode s specifičnimi sestavami, ki so osnova za izdelavo margarin, rastlinskih masti, krem, sladoledov itd., pri katerih se zahtevajo izboljšane jedilne in primerne talilne lastnosti.

Pri tovrstnem hidrogeniranju morajo biti v stiku olje kot akceptor (A), ki vsebuje dvojne vezi, donor vodika (DHx) in katalizator. Donor vodika je lahko vsaka organska snov, ki ima oksidacijski potencial dovolj nizek, da se lahko izvrši prenos vodika pri relativno milih pogojih.

Reakcija poteka po sledeči formuli:



Hitrost hidrogeniranja je odvisna od narave olja, narave donorja vodika, aktivnosti in koncentracije katalizatorja ter hitrosti, s katero se nenasičeno olje in donor vodika adsorbirata oz. desorbirata na katalizatorju. Sestave in lastnosti hidrogeniranih proizvodov lahko variirajo glede na mesto dvojnih vezi, ki se hidrogenirajo, kot tudi zaradi vpliva reakcije izomerizacije, ki je spremljajoča reakcija vsakega hidrogeniranja in je zelo odvisna od pogojev hidrogeniranja.

Kot rastlinska olja ali mešanice rastlinskih olj, ki vsebujejo maščobne kisline z vsaj 12 atomi ogljika v verigi, naj omenimo npr. sojino, sončnično, žafranovo (safflower), koruzno, olivno, bambusovo, arašidovo, palmovo, repično, grozdno, kokosovo in ricinusovo olje.

Kot živalsko olje lahko uporabimo ribje olje ali mešanico ribjega olja z rastlinskimi olji.

Uporabljamo katalizatorje, ki jih je mogoče regenerirati, kot paladij na aktivnem oglju (Pd/C), in sicer 5% Pd/C, 10% Pd/C, 20% Pd/C, Pd/C/FeCl₃ (10%), Pd/C/Fe(III)hidroksid ali oksid, Pd/C/NaBH₄ (10%), rodij na aktivnem oglju (5%), Raneyev nikelj, "rutenium black" in "platinum black".

Na vstopno maso olj in maščob uporabimo od 0,03 do 1% katalizatorja. Katalizator lahko suspendiramo v olju ali v topilu.

Katalizatorju mora ustrezati donor vodika, zato pri našem delu uporabljamo mravljinčno in fosfinsko kislino ter njune soli, trietilamonijev format, tri-n-butilamonijev format, natrijev fosfinat, natrijev format in amonijev format.

Pri hidrogeniranju v topilu je važna tudi koordinacija interakcij med topilom, donorjem in akceptorjem vodika. V primeru, da je vez med topilom in katalizatorjem močnejša kot vez donorja in akceptorja, reakcija katalitskega prenosa ne teče. Izbiramo npr. med naslednjimi topili, kot so etanol, propan-2-ol, mravljinčna kislina, očetna kislina, aceton in etilacetat. Nekatera topila lahko delujejo tudi kot donor vodika.

Reakcijo lahko vodimo do proizvodov, ki so lahko popolnoma ali le delno hidrogenirana olja.

Dobljeni proizvod ima SCI na več kot 6 pri okoli 33°C in območje vrednosti SCI najmanj okoli 17 pri temperaturi med 21 in 33°C.

Bistvene prednosti postopka v smislu izuma v primerjavi s stanjem tehnike so učinkovitost, enostavnost, možnost uporabe običajne opreme (avtoklavi niso potrebni), prihranek energije in možna regeneracija katalizatorjev.

Kontinuirni postopek je enostavnejši od šaržnega, saj ni potrebno niti mešanje niti odstranjevanje katalizatorja. Katalizator je mogoče v koloni tudi regenerirati in se ga tako lahko uporablja neomejeno dolgo.

Pri šaržnem načinu pa ni treba delati s topilom. Hidrogeniranje lahko poteka v emulziji, zato ni problema odstranjevanja topila, pa tudi donorja vodika, če je vodotopen, ker po končani reakciji po ločitvi vodne in oljne faze ostane v vodni fazi.

Opisani postopek spada v vrsto reakcij hidrogeniranja s katalitskim prenosom olefinov, opisanih na osnovnih primerih v Tetrahedron Letters 29 (44) 5559-5600; B. Elamin et al., in v JAACS 64 (11) 1529-1532, 1987; O. Arkad et al.

PRIMERI

Pri šaržnem načinu dela (primera 1 in 2) uporabimo kot reakcijsko posodo 100 ml-sko bučko, v katero zatehtamo določeno količino olja, ki ga hidrogeniramo. Olju dodamo donor vodika, raztopljen v topilu, in na koncu vmešamo katalizator. Suspenzijo katalizatorja, olja in donorja vodika mešamo z laboratorijskim mešalom pri okoli 900 obr/min. Mešanje je potrebno zato, da se zagotovi stalno obnavljanje olja in donorja vodika na površini katalizatorja, kjer poteka reakcija. Pri nekaterih poskusih suspenzijo kontinuirno grejemo z grelnim košem, kar pri nekaterih donorjih pospeši oddajanje vodika.

Pri kontinuirnem načinu dela (primer 3) pa uporabimo 30 cm visoko stekleno kolono s premerom 1 cm. Kolona je opremljena s teflonskim petelinom. Do višine 1 cm je napolnjena s celitom, nad katerim je nanesen katalizator. Olje in donor vodika raztopimo v topilu in to raztopino eluiramo skozi kolono.

PRIMER 1

V bučko odmerimo 1 ml oleinske kisline in dodamo 25 ml acetona, 0,5 ml mravljinčne kisline, 2 ml trietilamina in 100 mg 10% Pd/C. Zmes 15 ur mehansko mešamo pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku. Zmes se zaradi eksotermne reakcije segreje na končno temperaturo okoli 30°C. Po odstranitvi topila dobimo pretežno stearinsko kislino. Nezareagirano ostane približno (zaradi slabe ločbe na plinskem kromatografu) 10% oleinske kisline.

PRIMER 2

V bučko odmerimo 1 ml sončničnega olja z jodnim številom 139,2+3 ter dodamo 25 ml acetona, 0,5 ml mravljinčne kisline, 2 ml trietilamina in 100 mg 10%-nega Pd/C. Zmes 15 ur mehansko mešamo pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku. Po odstranitvi topila dobimo hidrogeniran proizvod z jodnim številom okoli 20.

Jodno število izračunamo iz maščobno kislinske sestave.

V tabeli 1 je navedena maščobno kislinska sestava sončničnega olja in hidrogeniranega proizvoda.

TABELA 1

Maščobna kislina	Sončnično olje (IV=139,2+3)*	Hidrogenirano olje (IV≈ 20)
palmitinska (C16:0)	8,3	9,7
stearinska (C18:0)	2,9	} 85,1
oleinska (C18:1)	23,5	
linolna (C18:2)	65,2	5,2
linolenska (C18:3)	0,1	0,0
skupaj	100%	100%

*Napaka izhaja iz napake plinskokromatografskega določanja maščobnih kislin.

PRIMER 3

Skozi kolono, napolnjeno s celitom in s 100 mg Pd/C, eluiramo zmes 2 ml sončničnega olja z jodnim številom 139,2₊₃, 25 ml acetona in 2 ml mravljinčne kisline. Pretok je 0,5 ml/min.

Po odstranitvi topila dobimo hidrogeniran proizvod z jodnim številom 122,4₊₃.

V tabeli 2 je navedena maščobna kislinska sestava sončničnega olja in hidrogeniranega proizvoda.

TABELA 2

Maščobna kislina	Sončnično olje (IV=139,2 ₊₃)*	Hidrogenirano olje (IV=122,4 ₊₃)
palmitinska (C16:0)	8,3	10,0
stearinska (C18:0)	2,9	3,0
oleinska (C18:1)	23,5	38,5
linolna (C18:2)	65,2	48,5
linolenska (C18:3)	0,1	0,0
skupaj	100%	100%

*Napaka izhaja iz napake plinskromatografskega določanja maščobnih kislin.

Metoda določanja maščobno kislinske sestave

V stekleno stekleničko s teflonskim zamaškom na navoj zatehtamo točno 100 mg maščobe ali olja in dodamo 2 ml 10%-nega BF₃ v metanolu. Stekleničko dobro zapremo in segrevamo na

05-10-93

- 10 -

120°C. Po 5 minutah vsebini dodamo 1 ml heksana in segrevamo še 5 minut. V injektor plinskega kromatografa injiciramo 1 µl heksanske faze.

Plinski kromatograf: VARIAN 3700

Kolona: 15% OV-275 na Chromosorbu WAW 80/100, dolžine 2 m

Detektor: plamensko ionizacijski

Nosilni plin: dušik, pretok 30 ml/min

Temperaturni program: od 150 do 200°C, 8°C/min

Temperatura injektorja: 200°C

Temperatura detektorja: 210°C.

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Postopek za hidrogeniranje olj živalskega in rastlinskega izvora, označen s tem, da olje hidrogeniramo v temperaturnem območju od 20 do 80 °C pri atmosferskem tlaku, v danem primeru v topilu, z donorjem vodika v prisotnosti katalizatorja faznega transferja, ki zniža jodna števila vhodnih surovin od vrednosti 50 do 183 na vrednosti 10 do 150.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da kot donor vodika uporabimo mravljinčno ali fosfinsko kislino ali njune soli, trietilamonijev format ali tri-n-butilamonijev format, natrijev fosfinat, natrijev format ali amonijev format.
3. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da hidrogeniramo rastlinska olja ali mešanice rastlinskih olj, ki jih sestavljajo maščobne kisline z najmanj 12 atomi ogljika v verigi.
4. Postopek po zahtevku 1 do 3, označen s tem, da so rastlinska olja sojino, sončnično, žafranovo, koruzno, olivno, bambusovo, arašidovo, palmovo, repično, grozdno, kokosovo in ricinusovo olje.
5. Postopek po zahtevku 1 in 2, označen s tem, da hidrogeniramo ribje olje ali mešanico ribjega olja z rastlinskimi olji.
6. Postopek po zahtevkih 1 do 5, označen s tem, da kot katalizator uporabimo paladij na aktivnem oglju, Pd/C/FeCl₃, Pd/C/Fe(III) hidroksid ali oksid, Pd/C/NaBH₄, rodij na aktivnem oglju, Raneyev nikelj, rutenijevo črno ali platinovo črno.
7. Postopek po zahtevkih 1 do 6, označen s tem, da kot topilo uporabimo organsko topilo, kot n-pentan, izopropanol, etanol, aceton, dimetilformamid, in vodo.
8. Postopek po zahtevkih 1 do 7, označen s tem, da je količina topila 100 do 500 mas.% na vstopno maso olj in maščob.
9. Postopek po zahtevkih 1 do 8, označen s tem, da uporabimo od 15 do 200 mas.% donorja vodika na vstopno maso olj in maščob.

00-10-03

10. Postopek po zahtevkih 1 do 9, označen s tem, da uporabimo 0,03 do 1 mas.% katalizatorja na vstopno maso olj in maščob.

Za

DO HELIOS Kemična industrija Domžale n.sol.o.
TOZD Tovarna jedilnih in tehničnih olj
Oljnarna Domžale o.sub.o.:

POVZETEK

Opisan je postopek za hidrogeniranje olj živalskega in rastlinskega izvora, pri katerem olje hidrogeniramo v danem primeru v topilu z donorjem vodika v prisotnosti katalizatorja faznega transferja, ki zniža jodna števila vhodnih surovin od vrednosti 50 do 183 na vrednosti 10 do 150.