



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209695

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 26 09 79
/21/ /PV 6513-79/

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/22
C 07 C 69/587
/C 07 C 69/22, 69/30/
C 11 C 3/12

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA PETR ing. CSc., HETFLEJŠ JIŘÍ ing. CSc., PRAHA /ČSSR/,
SCHULZ WOLFGANG ing. a PRACEJUS HORST prof. dr., ROSTOCK /NDR/

(54) Způsob hydrogenace esterů nenasycených mastných kyselin

Vynález se týká způsobu hydrogenace esterů mastných kyselin. Vynález řeší způsob hydrogenace esterů polonenasycených mastných kyselin o počtu atomů uhlíku C₁₂ až C₂₂ pomocí organického nikelnatého katalyzátoru naneseného na anorganickém nosiči, s výhodou aluminosilikátu nebo kysličníku hlinitém, za přítomnosti organo-hliníkového aktivačního činidla, s výhodou trietylalalanu nebo dietylochloralanu při teplotách 10 až 150 °C a tlaku vodíku do 2 MPa. Hydrogenace se provádí v uhlovodíkových rozpouštědlech, n-hexanu, n-heptanu nebo petroletheru. Jako hydrogenovaného materiálu se používá řepkového, sójového nebo bavlníkového oleje.

Vynález může být využit především v potravinářském průmyslu.

Vynález se týká způsobu hydrogenace esterů mastných kyselin na niklovém katalyzátoru.

Hydrogenace esterů mastných kyselin se používá pro zlepšení vlastností rostlinných tuků a olejů. Je známo, že hydrogenace těchto látek může být realizována za použití heterogenních katalyzátorů, jako například nikl na alumině. Nevýhodou těchto postupů používajících zmíněných katalyzátorů je relativně malá efektivita a selektivita tohoto typu katalyzátoru a nutnost provádění hydrogenace při poměrně vyšších teplotách. Použití vyšších teplot, ale naopak značně snižuje selektivitu reakce, tj. přeměnu počátečních hydrogenovaných látek na látky nebo sloučeniny požadovaného chemického složení.

Z literatury je známo, že některé komplexy přechodných kovů VIII. skupiny působí jako katalyzátory hydrogenace nenasyčených sloučenin /B. R. Jones: Homogenous Hydrogenation, J. Wiley, N. Y. 1971/. Zvláště potom Zieglerův typ niklového katalyzátoru je vysoce efektivní pro hydrogenaci esterů polonenasyčených mastných kyselin /Jap. pat. přihl. č. 21 082, Fr. pat. č. 2 258 896, DOS č. 2 503 486/.

Tyto katalyzátory se sice vyznačují v porovnání s dosud známými heterogenními katalyzátory vyšší selektivitou vzhledem ke tvorbě nežádoucích trans-izomerů při možnosti pracovat při nižších teplotách, avšak homogenní povaha těchto katalytických systémů způsobuje těžkosti, projevující se především ve špatném odstraňování katalyzátorů z výsledného produktu a tím i jejich špatné recyklizaci.

Uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem hydrogenace esterů nenasyčených mastných kyselin obsahujících 1 až 3 dvojnásobné vazby C=C a uhlíkový řetězec s 12 až 22 atomy uhlíku, s výhodou glyceridů těchto kyselin za přítomnosti katalyzátorů na bázi niklu na anorganickém nosiči podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce provádí s katalyzátorem připraveným modifikací 20 až 100 hmot. dílů uvedeného nosiče 1,5 až 75 díly hmot. triethylalanu nebo dietylochloralanu a působením 1 až 2 dílů hmot. bis/n-butylsalicylalldiminato/niklu /II/ při teplotě 10 až 150 °C a tlaku vodíku do 2 MPa, přičemž se hydrogenace provádí v uhlovodíkových rozpouštědlech, s výhodou v n-hexanu, n-heptanu nebo petroletheru.

Příprava klasických niklových katalyzátorů na anorganickém nosiči spočívá v tom, že se na OH skupiny anorganického nosiče naabsorbují niklová sůl, načež se provede její redukce na nikl buď působením vodíku nebo organohliníkovou sloučeninou.

Použitím postupu podle vynálezu se anorganický nosič, nejlépe kysličník hliníový nebo aluminosilikát, nejprve modifikuje organickou sloučeninou hliníku, načež se na takto modifikovaný nosič působí organickou sloučeninou dvojmocného niklu, čímž vzniká přímo aktivní katalyzátor vhodný pro přímé použití k hydrogenaci. Jako hydrogenovaného materiálu se používá bavlníkového, řepkového nebo sójového oleje.

Použitím postupu podle vynálezu je možno pracovat při nižších teplotách než u heterogenních katalyzátorů. Uvedeným postupem se dosahuje nižšího procenta transnasyčenosti a současně se získá možnost regenerace katalyzátoru a tím i možnost jeho recyklizace.

Vynález je dále vysvětlen na příkladech provedení, aniž by se tím jakkoliv omezoval.

P ř í k l a d 1

γ-Al₂O₃/160 ml. velikost částic 0,3 až 0,6 mm/ byl zahříván na 400 °C po dobu 5 h v proudu argonu /20 l/h/ a udržován dalších 16 h při této teplotě. Vzorek byl poté promyt roztokem 80 ml triethylalanu v 160 ml n-hexanu nejprve při -20 °C, a potom při teplotě místnosti /1,5 h/. Poté vrchově modifikovaný nosič byl potom promýván n-hexanem a sušen při 25 °C argonem; 80 ml tohoto nosiče bylo promýto 4 mM roztokem bis/n-butylsalicylalldiminato/niklu /II/ v 300 ml toluenu při -80 °C a ponecháno reagovat po dobu 2,5 h. Rozpouštědlo bylo z katalyzátoru dekantováno, katalyzátor znovu promyt toluenem a sušen ve vakuu při teplotě místnosti.

P ř í k l a d 2

Nosič modifikovaný Al/C₂H₅/3 byl připraven stejným způsobem jako v příkladu 1; 80 ml vzorku tohoto nosiče bylo vpraveno do doplešého 4 mM roztoku /cca 60 °C/ bis/n-butylsalicylalldiminato/niklu /II/ v 300 ml hexanu, ponecháno reagovat, dekantováno a sušeno jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 3

200 ml aluminosilikátu obsahujícího 22 % SiO₂ /velikost částic 0,3 až 0,6 mm/ bylo sušeno v argonu podle příkladu 1. Tento nosič byl podroben reakci s 95 ml dietylochloralanu v 155 ml n-hexanu nejprve při -20 °C a potom při teplotě místnosti po dobu 1,5 h. Výsledný materiál byl vyprán, sušen a ponechán reagovat s roztokem bis/n-butylsalicylalldiminato/niklu /II/ v toluenu jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 4

80 ml aluminosilikátového nosiče modifikovaného Al/C₂H₅/2Cl jako v příkladě 3 bylo podrobeno reakci s roztokem bis/n-butylsalicylalldiminato/niklu /II/ podle příkladu 2.

P ř í k l a d 5

Reakční nádoba byla naplněna argonem a 1 dílem hmot. katalyzátoru podle příkladu 2 a po evakuaci byl reaktor doplněn vodíkem. Po přidání 12,5 dílů hmot. 30% roztoku sójového oleje v n-heptanu byla reakční směs míchána /1200 ot/min/ při teplotě místnosti do poklesu tlaku vodíku z 13,3 MPa na 11,3 MPa. Po odstranění katalyzátoru filtrací bylo 12,5 dílů hmot. roztoku sójového oleje vpraveno do reakční nádoby a provedena hydrogenace výše popsaným postupem. Tento postup byl opakován 5krát. Výsledky postupu jsou shrnuty v tabulce 1.

P ř í k l a d 6

Reaktor byl naplněn pod argonem 1 dílem hmot. katalyzátoru, jehož příprava byla popsána v příkladě 1, a po evakuaci naplněn vodíkem za přidání 4 dílů hmot. řepkového oleje. Hydrogenace byla provedena stejným postupem jako v příkladě 5 a opakována s odděleným katalyzátorem 3krát. Výsledky jsou shrnuty v tabulce II.

P ř í k l a d 7

Hydrogenace byla provedena jako v příkladě 6, s tím rozdílem, že místo řepkového oleje bez rozpouštědla bylo použito

12,5 dílů hmot. 30% roztoku řepkového oleje v n-heptanu a reakce byla katalyzována komplexem podle příkladu 3. Získaný produkt měl složení:

C 16 : 0 5,7 % C 18 : 0 2,6 %
C 18 : 2 16,2 % C 18 : 3 2,0 %

C 18 : 1 70,4 %
C 22 : 1 2,9 %

P ř í k l a d 8

Reaktor byl naplněn 1 dílem hmot. katalyzátoru z příkladu 4 a po evakuaci a naplnění vodíkem a 4 díly hmot. sójového oleje stejného složení jako v příkladě 5 byla provedena hydrogenace za teploty místnosti 26 min. Získaný produkt měl složení:

lyzátoru z příkladu 4 a po evakuaci a naplnění vodíkem a 4 díly hmot. sójového oleje stejného složení jako v příkladě 5 byla provedena hydrogenace za teploty místnosti 26 min. Získaný produkt měl složení:

C 16 : 0 10,4 % C 18 : 0 6,5 %
C 18 : 2 38,5 % C 18 : 3 1,9 %

C 18 : 1 42,7 %

T a b u l k a I

Složky	Sójový olej	Složení hydrogenovaného sójového oleje /% hmot./ pro cykly 1 až 5				
		1	2	3	4	5
C 16 : 0	10,4	11,2	11,3	11,5	11,2	11,0
C 18 : 0	4,2	6,7	6,8	7,0	6,9	6,5
C 18 : 1	23,6	43,3	45,0	42,3	43,2	43,2
C 18 : 2	54,3	36,7	34,9	36,6	36,1	36,7
C 18 : 3	7,5	2,1	2,0	2,6	2,6	2,6

T a b u l k a II

Složky	Řepkový olej	Složení hydrogenovaného řepkového oleje /% hmot./ v cyklech 1 až 3		
		1	2	3
C 16 : 0	5,7	5,5	5,9	4,5
C 18 : 0	1,9	2,5	2,4	2,9
C 18 : 1	58,4	71,6	71,3	73,4
C 18 : 2	21,1	15,1	15,1	13,2
C 18 : 3	10,0	2,2	1,7	1,4
C 22 : 1	2,9	2,9	3,6	3,6

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob hydrogenace esterů nenasycených mastných kyselin obsahujících 1 až 3 dvojné vazby C=C a uhlíkový řetězec s 12 až 22 atomy uhlíku, s výhodou glyceridů těchto kyselin, za přítomnosti katalyzátorů na bázi niklu na anorganickém nosiči, s výhodou aluminisilikátu nebo kysličníku hlinitém, vyznačený tím, že se reakce provádí s katalyzátorem připraveným modifikací 20 až 100

dílů hmot. uvedeného nosiče 1,5 až 75 díly hmot. triethylalanu nebo diethylchloralanu a působením 1 až 2 dílů hmot. bis/n-butylsalicylaldiminato/niklu/II/ při teplotě 10 až 150 °C a tlaku vodíku do 2 MPa, přičemž hydrogenace se provádí v uhlovodíkových rozpouštědlech, s výhodou v n-hexanu, n-heptanu nebo petroletheru.