



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210150

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 11 C 3/12
B 01 J 37/00

/22/ Prihlášené 29 12 79
/21/ /PV 9571-79/

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

KOMAN VÁCLAV doc. ing. CSc., BRATISLAVA, ŠAJBIDOR JÁN ing., KYSUCKÉ
NOVÉ MESTO a SLÁDEK JAROSLAV ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Hydrogenačný katalyzátor na novom type nosiča a spôsob jeho prípravy

Vynález spadá do odboru chemickej potravinárskej technológie. Jeho účelom je hydrogenačný katalyzátor na novom type nosiča a spôsob jeho prípravy, ktorý sa dá použiť v procese hydrogenácie rastlinných olejov na nasýtené mastné kyseliny. Jeho katalyticky účinná zložka - nikel je nanesená na pálenú, práškovú, inak neupravenú tehlu. Pripravuje sa tým spôsobom, že na práškový tehlový nosič s výhodou frakcie 0,125 až 0,08 mm sa nanesie Ni^{2+} pôsobením kyslého uhličitanu sodného z vodného roztoku síranu príslušného kovu pri pH 7,4 až 8,5, s výhodou 8. Potom sa katalyzátor redukuje v prúde vodíka a stabilizuje jeho zaliatím roztopeným vysokostužným tukom v pomere hmotnosti 0,6 až 1:1.

Vynález sa týka hydrogenačného katalyzátora na novom type nosiča a spôsob jeho prípravy.

Hydrogenačné katalyzátory sa najčastejšie priemyselne pripravujú spôsobom, pri ktorom sa na kremelinový nosič vyzráža nikelnatý kation z roztoku síranu alebo dusičnanu nikelnatého pôsobením kyslého uhlíčitanu sodného. Nikelnatý kation sa v prúde vodíka redukuje a katalyzátor sa stabilizuje. Ako nosiče možno použiť prírodné materiály na báze kremičitanov a hlinitokremičitanov ako je napríklad bieliaca hlinka, kaolín, bauxit, grafít, kremelina alebo chemicky upravované materiály, ako napríklad silikagél, aktívne uhlie, síran barnatý, porcelán a iné. Aplikácia prírodných materiálov ako nosičov úzko súvisí s ich výskytom v tej ktorej regionálnej oblasti a s nákladmi, spojenými s ich ťažbou, predbežným spracovaním a dopravou. Bol pripravený hydrogenačný katalyzátor na hydrogenáciu alkénov, kde sa ako nosič kovov s prechodným mocenstvom použil polymérny materiál podľa čl. aut. osvedčenia č. 168358. Polymérne nosiče sú náročné z hľadiska spôsobu a pracnosti prípravy, preto je ich použitie v bežnej technologickej praxi obmedzené.

Vyššie popísané nedostatky odstraňuje vynález, ktorým je hydrogenačný katalyzátor na novom type nosiča, ktorého podstatou je vyzrážaný kation kovu prechodného mocenstva, s výhľadom nikel na nosiči, ktorým je prášková chemicky neupravovaná tehla. Podstatou spôsobu jeho prípravy je vyzrážanie kationu kovu prechodného mocenstva z vodného roztoku kovu prechodného mocenstva pri pH 7,5 až 8,5, pričom výhodné je použiť vodný roztok síranu príslušného kovu a vyzrážanie uskutočniť pôsobením kyslého uhlíčitanu sodného na tehlový nosič s veľkosťou častíc 0,125 až 0,08 mm. Ďalej sa vyzrážaný, katalyticky aktívny kation aktivuje redukciou v prúde vodíka pri zvýšenej teplote a zaliatím pripraveného katalyzátora roztopeným vysokozduženým tukom v pomere hmotnosti 0,6 až 1:1, pričom vysokozdužený tuk obsahuje výlučne nasýtené kyseliny, sa stabilizuje.

Okrem dostupnosti je použitie pálennej tehly ako nosiča výhodné aj z hľadiska obsahu ďalších katalyticky aktívnych zložiek. Chemická analýza tehlového nosiča ukazuje, že zastúpenie jednotlivých zložiek je nasledujúce: obsah SiO_2 je 51,7 %, obsah CaO je 20,6 %, obsah Al_2O_3 je 16,3 %, obsah Fe_2O_3 je 4,0 %, obsah MgO je 4,9 %. V stopových koncentráciách boli prítomné kationy Ti^{4+} , K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} . Anorganicky viazaná síra bola dokázaná v množstve 0,31 %. Uvedené chemické zloženie pálených keramických materiálov je relatívne konštantné aj pri použití tehliarskych ilov z rôznych lokalít. Najviac sa mení podiel katalyticky neaktívnych prvkov Si^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ , preto možno predpokladať, že tehlový nosič mechanicky upravený drtením na frakciu 0,125 až 0,08 mm bude mať reprodukovateľné vlastnosti bez ohľadu na geografické podmienky kde bol vyťažенý a spracovaný. Anorganicky viazaná síra snižuje aktivitu v porovnaní s priemyselným katalyzátorom, ale približne dvakrát zvyšuje selektivitu. Síra do oleja neprechádza a analýzou neboli zistené žiadne toxické reziduá.

Pri aplikácii stabilizovaného katalyzátora v procese hydrogenácie rastlinných olejov sa nasýtené masťné kyseliny z vysokozduženého tuku dostávajú do tuhého podielu stužovanej vzorky, chemicky sa v procese stužovania nemenia a neovplyvňujú selektivitu, izomerizáciu a iné fyzikálne chemické konštanty.

V ďalšom je predmet vynálezu objasnený na príkladoch bez toho, aby sa iba na tie to obmedzoval.

Pr í k l a d 1

22,7 g síranu nikelnatého-heptahydrátu sa rozpustilo v 1 014 ml destilovanej vody a roztok sa povaril. Ďalej sa k roztoku pridalo 6 g vysitovanej, pálennej a chemicky neupravovanej tehly frakcie 0,125 až 0,08 milimetrov. Do takto pripravenej suspenzie sa pridával roztok kyslého uhlíčitanu sodného, ktorý sa pripravil rozpustením 10 g kyslého uhlíčitanu sodného v 284 ml destilovanej vody, a suspenzia sa 1 hodinu varila. Hodnota pH takto upravenej suspenzie bola 8. Vysitovaná upravovaná tehla sa zo suspenzie odfiltrovala a suspendovala v 500 ml 2% roztoku chloridu sodného a 1 hodinu sa povarila. K odfiltrovanej vysitovanej, upravovanej tehle sa pridalo 500 ml vody, suspenzia sa krátko povarila a ďalej sa vysitovaná tehla s naneseným katalyzátorom premývala destilovanou vodou tak dlho, kým hodnota pH filtrátu nebola 7. Potom sa pripravený katalyzátor sušil pri teplote 120 °C a redukoval v prúde vodíka pri 500 °C. Potom sa katalyzátor zaliel 10 g roztopeného vysokozduženého tuku, ktorý obsahoval výlučne nasýtené masťné kyseliny /kyselinu palmitovú a kyselinu stearovú/.

Pr í k l a d 2

Katalyzátor, pripravený spôsobom podľa príkladu 1 sa podrobil analýze na obsah katalyticky aktívneho kovu - niklu. Obsah niklu bol 16,7 hmotnostných %. Komerčne používaný, priemyselný hydrogenačný katalyzátor na nosiči kremeline, pripravený zrážacím spôsobom obsahuje 14,5 hmotnostných % niklu.

Pr í k l a d 3

Selektivita katalyzátora, pripraveného spôsobom podľa príkladu 1, sa stanovila jeho použitím na hydrogenáciu oleja, pričom sa postupovalo takto: 100,0 g oleja sa zmiešalo s množstvom katalyzátora, obsahujúcim 0,2 g aktívneho niklu. Suspenzia oleja a katalyzátora sa za stáleho miešania pri 1 300 obrátkach . min⁻¹ vyhriala na 180 °C a cez suspenziu sa nechal prechádzať vodík rýchlosťou 0,03 m³ . hod.⁻¹ počas doby 20 a 30 minút. Selektivita niklového katalyzátora bola vypočítaná na základe analýzy masťných kyselín z hydrogenácie ako pomer rýchlostných konštant k_3/k_2 z reakčnej schémy:

kyselina linolénová $\xrightarrow{k_3}$ kyselina linolová $\xrightarrow{k_2}$ kyselina olejová $\xrightarrow{k_1}$ kyselina stearová.

Čas hydrogenácie sa volil nižší ako 60 minút preto, aby sa v hydrogenovanej vzorke úplne neeliminovala kyselina linolénová /pre podmienky $t = 60$ minút bolo jej zastúpenie v hydrogenovanej vzorke nulové/ a jej koncentracii bolo možné dosadiť do rovnice $k_3 = 1/t \cdot \ln T/ct$, kde t je čas hydrogenácie, T je pôvodná koncentrácia kyseliny linolénovej a ct je koncentrácia kyseliny linolénovej v čase t . Porovnaním komerčného katalyzátora, ktorým je nikel nesený na kremeline a katalyzátora podľa vynálezu, použitých v pokuse hydrogenácie oleja za predtým opísaných podmienok sa zistilo, že selekti-

vita pre čas $t = 20$ a $t = 30$ minút je re-produkovateľná a dosahuje pre komerčný katalyzátor hodnotu 1 a pre katalyzátor podľa príkladu 1 a 2 hodnotu 2,5.

Tabuľka 1

Kvantitatívne zastúpenie mastných kyselín

Mastné kyseliny C ₁₈ s počtom 0 až 3 nenasýtených väzieb	Pred hydro- genáciou	Po hydrogenácii	
		s komerč- ným katalyzátorom	s katalyzá- torom podľa vynálezu
	4,3	11,5	6,6
C ₁₈ /0	23,3	81,2	47,3
C ₁₈ /1	55,3	-	36,7
C ₁₈ /2	10,0	-	2,4
C ₁₈ /3			

Nenasýtenosť oleja po hydrogenácii za $t = 60$ minút bola stanovená aj ako jodové číslo /J. Č./ rýchlou metódou podľa Wobrunskej a jeho hodnota pre komerčný katalyzátor je $1,1 \text{ J. Č. min}^{-1}$ a pre katalyzátor podľa vynálezu je $0,6 \text{ J. Č. min}^{-1}$.

Tuky, hydrogenované katalyzátorom podľa

vynálezu majú oveľa vyššiu odolnosť voči vzdušnému kyslíku, sú menej náchylné na štiepenie a z aplikačného hľadiska vhodné na smaženie, pečenie a iné tepelné úpravy nakoľko nepolymerizujú a sú málo náchylné na reverziu chutí.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Hydrogenačný katalyzátor, používaný na hydrogenáciu nenasýtených zlúčenín s dvojnou a trojnou väzbou, napríklad tukov a rastlinných olejov, obsahujúci ako katalyticky účinnú zložku kov prechodného mocenstva, výhodne nikel vyznačujúci sa tým, že ako nosič obsahuje pálenú práškovú, inak neupravovanú tehlu.

2. Spôsob prípravy hydrogenačného katalyzátora podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že na práškový tehlový nosič, s výhodou

frakcie 0,125 až 0,08 mm sa pôsobením kyslého uhličitánu sodného vyzráža kation kovu prechodného mocenstva, s výhodou kation Ni^{2+} , z vodného roztoku síranu príslušného kovu prechodného mocenstva, s výhodou síranu nikelnatého, pri pH 7,4 až 8,5, s výhodou 8, ďalej sa katalyzátor redukuje v prúde vodíka a stabilizuje jeho zaliatím roztopeným vysokostuženým tukom v pomere hmotností 0,6 až 1:1.