

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90167

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.07.73 (P. 164215)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP

C11c 3/12

Int. Cl².

C11C 3/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Krajowego Urzędu

Twórcy wynalazku: Jadwiga Witwicka, Hanna Szczepańska, Krystyna Cegłowska,
Wiesław Szelejewski, Karol Bystram, Ryszard Korczyk

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tłuszczów technicznych twardych o liczbie jodowej poniżej 10 i o niskiej zawartości izomerów trans

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tłuszczów technicznych twardych o liczbie jodowej poniżej 10 i niskiej zawartości izomerów trans z tłuszczów miękkich takich jak smalec i tłuszcze zwierzęce miękkie, metodą utwardzania w obecności katalizatora niklowego w aparaturze pracującej pod ciśnieniem 2 do 5 atmosfer. Tłuszcze techniczne twarde przeznaczone są jako składniki utwardzające osnowę mydlarską oraz stanowią półprodukt stearyny technicznej.

Dotychczas stosowane metody polegają na utwardzaniu kwasów tłuszczowych wydzielonych z tłuszczów technicznych lub tłuszczów w aparaturze ciągłej lub periodycznej o ciśnieniu znacznie wyższym od 5 atmosfer.

Znane są również metody utwardzania tłuszczów technicznych miękkich do liczby jodowej powyżej 20, przy czym produkt zawiera znaczne ilości izomerów trans kwasów nienasyconych. Metoda polega na prowadzeniu procesu utwardzania wodorem w temperaturze 170–220°C przy ciśnieniu 0–7 atmosfer w obecności katalizatora niklowego, który po ukończonym procesie jest oddzielony od produktu przez filtrację i stanowi tak zwany katalizator zużyty. Powszechnie stosowane są katalizatory niklowe zawieszone w oleju lub naniesione na nośniku przy czym zawartość niklu waha się w granicach 10–55%. Zużycie katalizatora świeżego wynosi 0,05–0,10% w przeliczeniu na nikiel. Katalizator dodawany jest do tłuszczu po rozprowadzeniu w części tłuszczu kierowanego do utwardzenia. Katalizator dodawany jest w całości przed rozpoczęciem procesu przy czym jest to katalizator świeży lub w mieszaninie z katalizatorem użytym. Stosowane jest także uzupełniające dodawanie niewielkich ilości katalizatora świeżego w czasie trwania procesu. W tak prowadzonym procesie uzyskuje się produkt o liczbie jodowej najmniej 20. Obniżenie tej liczby poniżej 10 można w tym procesie uzyskać tylko w przypadku stosowania ilości katalizatora wyższych od 0,10% w przeliczeniu na nikiel i w czasie dłuższym od 6 godzin, lub po zastosowaniu ciśnienia powyżej 5 atmosfer.

Z opisu patentowego NRF nr 1 467 632 znany jest sposób, według którego w procesie ciągłego utwardzania olejów i tłuszczów do celów spożywczych na początku procesu dozuje się rozprowadzony w oleju wyjściowym zużyty katalizator a dopiero potem w czasie trwania procesu dozuje się rozprowadzony także w oleju wyjściowym świeży katalizator. Zużyty katalizator doprowadzany jest w celu obniżenia zdolności do utwardzania przez spowolnienie początkowego stadium procesu. Takie postępowanie ma na celu otrzymywanie olejów i tłuszczów selektywnie utwardzonych, o jednolitej konsystencji, co jest wymagane w procesach otrzymywania produktu typu surowców margarynowych.

Podany w polskim opisie patentowym nr 56731 sposób polega na prowadzeniu procesu utwardzania w dwu etapach z użyciem tego samego katalizatora z tym, że w pierwszym etapie procesu jest prowadzony w temperaturze 120-150°C, w drugim etapie do 200°C. Celem procesu dwuetapowego jest uwodornienie selektywne dające produkt o dobrych wskaźnikach dylatometrycznych bez produktów ubocznych jakimi są kwasy tłuszczowe zawierające pierścień aromatyczny. Proces uwodornienia prowadzi się w obecności katalizatora niklowego zawierającego 2-4% siarki w stosunku do niklu. Sposób ten stosowany jest do olejów spożywczych natomiast nie nadaje się do otrzymywania twardych tłuszczów technicznych.

Sposób będący przedmiotem wynalazku polega na prowadzeniu procesu utwardzania tłuszczów technicznych miękkich w dwu etapach, tak zwanego „utwardzania wstępnego” i utwardzania właściwego. Etap utwardzania wstępnego prowadzi się w obecności katalizatora niklowego zużytego, otrzymanego z poprzedniej szarży utwardzania tłuszczu technicznego miękkiego, do liczby jodowej poniżej 10 lub innego o zbliżonej aktywności, dodawanego w ilościach 0,04-0,08% wagowych w przeliczeniu na nikiel, przy ciśnieniu 2-5 atmosfer wodoru, w temperaturze 170-190°C w czasie 0,5-1,5 godziny. W tych warunkach następuje oczyszczenie tłuszczu od substancji stanowiących trucizny katalizatora, co pozwala na osiągnięcie w drugim etapie utwardzania lepszych efektów niż w dotychczas znanych warunkach utwardzania.

Etap utwardzania właściwego prowadzi się po dodaniu świeżego katalizatora niklowego w ilości 0,05-0,10% wagowych w przeliczeniu na nikiel, rozprowadzonego w tłuszczu utwardzonym, w temperaturze 170-190°C, przy ciśnieniu wodoru 2-5 atmosfer, w czasie 3-6 godzin.

Rozprowadzenie świeżego katalizatora w tłuszczu utwardzonym ma na celu zachowanie jego całkowitej aktywności, co pozwala na intensyfikację procesu utwardzania i lepsze wykorzystanie katalizatora. Po skończonym procesie utwardzania tłuszcz kieruje się do filtracji w celu oddzielenia katalizatora. Filtrację prowadzi się jednokrotnie lub dwukrotnie. Katalizator oddzielony w pierwszej filtracji, nazywany katalizatorem zużytym, kierowany jest do procesu utwardzania wstępnego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt o liczbie jodowej poniżej 10, zawierającej izomery trans w ilościach najwyżej 10% w przeliczeniu na kwas elaidynowy, posiadający najwyższą dla danego składu kwasów tłuszczowych temperaturę krzepnięcia kwasów tłuszczowych wynoszącą powyżej 50°C.

Podstawową zaletą wynalazku w porównaniu ze znanymi metodami jest otrzymanie głęboko utwardzonego produktu przy niskim zużyciu katalizatora.

Przykład I. 97% wagowych smalcu załadowuje się do autoklawu, ogrzewa i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. 3% wagowych smalcu i 0,4% wagowych zużytego katalizatora zawierającego 0,07% wagowych Ni miesza się w mieszalniku a następnie wprowadza się do autoklawu z wysuszonym smalcem. Po czym doprowadza się wodór i pod ciśnieniem 2 ± 0,5 atmosfery prowadzi się proces „wstępnego utwardzania” w temperaturze 180 ± 10°C w czasie 1 godziny. Następnie rozprowadza się 0,15% wagowych katalizatora o zawartości 50% Ni w 1% wagowym oleju utwardzonego. Rozprowadzony katalizator wprowadza się do autoklawu i dalej prowadzi się proces właściwego utwardzania pod ciśnieniem 2,5 ± 0,5 atmosfer w temperaturze 180 ± 10°C w czasie 4 godzin. Po tym czasie utwardzony smalec, po schłodzeniu do temperatury ok. 100°C kieruje się do filtracji w celu oddzielenia od katalizatora. Otrzymuje się 100 wagowych smalcu utwardzonego do liczby jodowej 7, o zawartości izomerów trans 5% kwasu elaidynowego oraz temperaturze krzepnięcia kwasów tłuszczowych 57°C. Zużyty katalizator po odrzuceniu nadmiaru kieruje się do następnego procesu.

Przykład II. 95% wagowych smalcu załadowuje się do autoklawu, ogrzewa i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. 5% wagowych smalcu i 0,5% wagowych zużytego katalizatora zawierającego 0,07% wagowych Ni miesza się w mieszalniku a następnie doprowadza do autoklawu z wysuszonym smalcem. Po czym doprowadza się wodór i pod ciśnieniem 4 ± 0,5 atmosfer, prowadzi się proces „wstępnego utwardzania” w temperaturze 180 ± 10°C w czasie 1 godziny. Następnie z pierwszej filtracji pobiera się smalec w ilości około 5% wagowych i w nim rozprowadza się 0,8% wagowych świeżego katalizatora mrówczanowego niklowego o zawartości 10% wagowych Ni i całość wprowadza się do autoklawu. Proces utwardzania właściwego pod ciśnieniem 4,5 ± 0,5 atmosfer w temperaturze 180 ± 10°C prowadzi się w czasie 4 godzin. Po tym czasie utwardzony smalec schładza się do temperatury około 100°C i kieruje do filtracji w celu oddzielenia od katalizatora. Otrzymuje się 100% wagowych smalcu utwardzonego do liczby jodowej 9, o zawartości izomerów trans 7% kwasu elaidynowego oraz temperaturze krzepnięcia kwasów tłuszczowych 55°C. Zużyty katalizator po odrzuceniu nadmiaru kieruje się do następnego procesu.

Przykład III. 100% wagowych tłuszczu technicznego zwierzęcego miękkiego załadunku się do autoklawu, ogrzewa i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Z tego 3% wagowych po wysuszeniu wprowadza się do mieszalnika dodaje się 0,5% wagowych zużytego katalizatora zawierającego 0,07% wagowych Ni miesza się i wprowadza się do autoklawu. Po czym doprowadza się wodór pod ciśnieniem $3 \pm 0,5$ atmosfer i prowadzi się proces „wstępnego utwardzania” w temperaturze $180 \pm 10^\circ\text{C}$ w czasie 1 godziny. Następnie z autoklawu do mieszalnika wprowadza się około 5% wagowych utwardzonego tłuszczu technicznego i dodaje się 0,15% wagowych świeżego katalizatora o zawartości 55% Ni. Rozprowadzony katalizator wprowadza się do autoklawu i prowadzi proces utwardzania właściwego pod ciśnieniem wodoru $3,5 \pm 0,5$ atmosfer, w temperaturze $180 \pm 10^\circ\text{C}$ w czasie 5 godzin. Tłuszcz utwardzony schładza się do temperatury około 100°C i kieruje do filtracji w celu oddzielenia od katalizatora. Otrzymuje się 100% wagowych tłuszczu technicznego utwardzonego do liczby jodowej 6, zawartości izomerów trans 4% kwasu elaidynowego oraz temperaturze krzepnięcia kwasów tłuszczowych 56°C . Katalizator zużyty po odrzuceniu nadmiaru kieruje się do następnego procesu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tłuszczów technicznych twardych o liczbie jodowej poniżej 10 i niskiej zawartości izomerów trans metodą utwardzania pod ciśnieniem wodoru 2-5 atmosfer, w temperaturze $170-190^\circ\text{C}$, w obecności katalizatora niklowego o zawartości niklu 10-55% wagowych w ilości 0,05-0,10% wagowych w przeliczeniu na nikiel w stosunku do tłuszczu, z n a m i e n n y t y m, że proces utwardzania prowadzi się dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie proces prowadzi się wobec zużytego katalizatora z poprzedniej szarży, wprowadzonego w ilości 0,04-0,08% wagowych w przeliczeniu na nikiel w czasie 0,5 do 1,5 godziny, zaś w drugim etapie wobec katalizatora świeżego w ilości 0,05 do 0,10% wagowych w przeliczeniu na nikiel, rozprowadzonego w tłuszczu utwardzonym, w czasie 3-6 godzin.