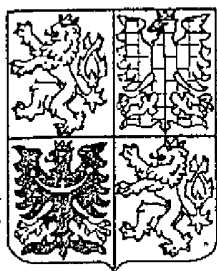


(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 26.07.91

(40) 17.02.93

(21) 2345-91.T

(13) A3

(51) B 01 J 23/78

C 07 C 51/36

C 07 C 67/303

(71) Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, CS;

(72) Filip Vladimír ing. CSc., Praha, CS;
Zajíc Jiří prof. ing. DrSc., Praha, CS;
Svoboda Zdeněk ing., Ústí nad Labem, CS;
Schwarz Walter ing. CSc., Ústí nad Labem, CS;

(54) Heterogenní katalyzátor na bázi niklu a způsob
jeho přípravy.

(57) Heterogenní katalyzátor na bázi niklu na nosiči určený zejména k hydrogenaci mastných kyselin volných i vázaných v esterech, zvláště triglycerolech olejů a tuků spočívá v tom, že vedle katalytického systému nikl/oxid nikelnatý obsahuje ještě zásaditý uhličitan hořčíku a niklu, přičemž hmotný poměr hořčíku a niklu je v rozmezí 0,1 až 20 ku 99,1 až 80 a poměr množství obou kovů vůči nosiči je 0,5 až 3:1. Způsob jeho přípravy spočívá v tom, že se připravuje srážením rozpustných solí niklu a hořčíku na nosiči roztokem uhličitanu alkalického kovu popřípadě ve směsi s hydroxidem alkalického kovu.

ÚŘAD O VYNÁLEZY A OBJEVY	35298
--------------------------------	-------

Heterogenní katalyzátor na bázi niklu a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká heterogenního katalyzátoru na bázi niklu na nosiči určeného zejména ke katalýze hydrogenace dvojných vazeb mastných kyselin volných i vázaných v esterech zvláště v triglycerolech olejů a tuků.

Dosavadní stav techniky

Příprava tukových násad parciální katalytickou hydrogenací rostlinných olejů určených pro výrobu margarínů a ztužených pokrmových tuků se realizuje nejčastěji za použití heterogenního niklového katalyzátoru na nosiči silikátového typu. Hlavními požadavky kladenými na vlastnosti takového katalyzátoru jsou: dostatečná aktivita, resp. možnost dávkovat minimální množství katalyzátoru pro dosažení požadovaného účelu, co nejvyšší selektivita - tj. - zejména linolenová a linolová selektivita ve smyslu selektivity řetězce a triacylglycerolová selektivita, stabilita vlastností katalyzátoru včetně životnosti a vyhovující filtrovatelnost. U nikelnatého Ni-katalyzátoru na nosiči na bázi křemelin připraveného podle známých postupů je vlastní katalytický systém tvořen směsnými krystalitami niklu a oxidu nikelnatého Ni/NiO. Tento katalyzátor ve srovnání s katalyzátory na bázi platiny Pt vykazuje při hydrogenaci dvojných vazeb esterů mastných kyselin poměrně průměrnou aktivitu a zejména selektivitu - linolenovou a linolovou.

V dosud známých postupech přípravy heterogenního katalyzátoru na bázi Ni na nosiči silikátového typu jako jsou zejména přírodní typy křemelin a dalších přírodních a syntetických nosičů na bázi oxidu křemičitého SiO_2 se řeší fixace aktivní kovové složky na povrchu nosiče impregnací nebo srážením. Ve srážecích postupech se jako srážecích činidel používá roztoků alkalických hydroxidů, alkalických uhličitánů,

hydrogenuhlíčanů a hydroxidu amonného, kterými jsou za přítomnosti nosiče z roztoků nikelnatých solí precipitovány sraženiny typu hydroxidu, resp. zásaditého uhličitanu nikelnatého. Byly navrženy i postupy obráceného srážení, kdy do suspenze nosiče v roztoku alkalického hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhlícatanu je dávkován roztok nikelnaté soli. Uvedené známé srážecí postupy jsou používány pro přípravu katalyzátorů, které obsahují vedle niklu i další kovy VIa, VIIa a VIII skupiny periodické soustavy za přítomnosti některých kovů zejména Ib a IIb periodické soustavy. Známé jsou tak směsné katalyzátory typu nikl - chrom, Ni-Cr, nikl - měď Ni-Cu, nikl - kobalt Ni-Co, nikl - zinek Ni-Zn a další. Přítomnost další kovové složky respektive složek vedle niklu Ni modifikuje řízeným způsobem vlastnosti katalyzátoru s cílem zvýšit aktivitu nebo selektivitu. Hlavním problémem zůstává dosažení vysoké aktivity a současně linolenové, linolové a triacylglycerolové selektivity při hydrogenaci dvojných vazeb mastných kyselin olejů a tuků, při dosažení požadovaných fyzikálních vlastností ztuženého tuku charakterizovaným hlavně bodem tání a tuhnutí, hodnotami SFI, stabilitou kapalných a pevných frakcí triacylglycerolů při jejich krystalizaci a skladování.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky ve smyslu vyváženosti aktivity a selektivity odstraňuje niklový heterogenní katalyzátor modifikovaný hořčíkem určený pro parciální katalytickou hydrogenaci dvojných vazeb mastných kyselin esterů, zejména triacylglycerolů rostlinných olejů a tuků, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen systémem nikl/oxid nikelnatý a zásaditým uhličitánem hořčíku a niklu, přičemž hmotnostní poměr hořčíku a niklu je v rozmezí 0,1 až 20 ku 80 až 99,9 a hmotnostní poměr sumy obou kovů vůči nosiči je 0,5 až 3 : 1. Heterogenní katalyzátor se připravuje srážením nikelnatých a hořečnatých solí jako jsou dusičnany, sírany, chloridy, bromidy na nosiči na bázi silikátů, s výhodou na křemelině, roztokem alkalických uhličitánů popřípadě ve směsi s alkalickými hydroxidy.

1. Při srážení za vzrůstající hodnoty pH v rozmezí 4 až 10 je nosič na bázi silikátů dispergován za míchání v roztoku nikelnatých a hořečnatých solí při teplotě 20 až 90°C, s výhodou 60 až 80°C. Do této suspenze je dávkován roztok alkalického uhličitane popřípadě s přidavkem hydroxidu, o teplotě 80 až 90°C tak, aby výsledná dosažená hodnota pH byla 8 až 10,5 s výhodou 9 až 9,5.

2. Při obráceném způsobu srážení je nosič na bázi silikátu dispergován za míchání v roztoku alkalického uhličitane nebo hydroxidu, s výhodou směsi uhličitane a hydroxidu sodného, při teplotě 40 až 90°C tak, aby hodnota pH během srážení neklesla pod hranici 9 až 10,5 s výhodou ne pod 9,5.

Při obou způsobech srážení se po dosažení výsledné hodnoty pH zvýší teplota suspenze na 90 až 100°C a při této teplotě se suspenze udržuje po dobu 0 až 5 h, s výhodou 1,5 až 3 h a získá se tak prekurzor katalyzátoru. Hmotnostní poměr hořčíku vůči niklu je 0,1:99,9 až 20,0:80,0; s výhodou v rozmezí 1:99 až 10:90. Hmotnostní poměr kovů (tj. suma Mg a Ni) vůči nosiči je 0,5:1 až 3:1, s výhodou 1 až 1,2:1. Prekurzor katalyzátoru získaný srážením se promývá destilovanou vodou při teplotě 70 až 90°C, suší při teplotě 120 až 140°C, kalcinuje při teplotě 250 až 450°C po dobu 0,5 až 10 h a redukuje vodíkem při teplotách 250 až 500°C, s výhodou 380 až 420°C do hodnoty stupně redukce niklu 40 až 80 %. Získaný katalyzátor se pasivuje triacylglyceroly nasycených mastných kyselin C12 až C22.

Způsob přípravy heterogenního Ni-katalyzátoru modifikovaného hořčíkem je založen na dosažení vhodného stupně redukce oxidů nikelnatého vodíkem, kdy katalytický systém Ni/NiO na nosiči na bázi silikátu je aktivován a stabilizován hydroxidem a uhličitane hořečnatým a jejich směsemi.

Výhodou heterogenního Ni-katalyzátoru modifikovaného hořčíkem podle vynálezu oproti dosud známým katalyzátorům je vysoká aktivita při hydrogenaci dvojných vazeb mastných kyselin vázaných v esterech, zejména v triacylglycerolech olejů a tuků, při současném zvýšení linolenové, linolové a triacylglycerolové selektivity.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V 800 ml destilované vody bylo rozpuštěno 147 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 13,4 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, přidáno 25 g křemeliny a směs zahřáta na teplotu 80°C za míchání ($f=0,1 \text{ s}^{-1}$). Do této suspenze bylo postupně přidáno 59,1 g Na_2CO_3 ve formě roztoku v destilované vodě o koncentraci 120 g.l^{-1} a poté přidán nadbytek tohoto roztoku až bylo dosaženo hodnoty $\text{pH}=9,30$. Následně byla zvýšena teplota na hodnotu bodu varu směsi a při této teplotě za míchání ($f=0,1 \text{ s}^{-1}$) udržována po dobu 2 h. Sraženina byla odfiltrována, promyta vodou, sušena 6 h při 140°C , kalcinována 3,5 h při teplotě 400°C a redukována v proudu vodíku při teplotě 420°C po dobu 6 h. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 13,5 % hm. Ni, stupeň redukce byl 55,0 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni/Mg} = 95,8/4,2$; poměr $(\text{Ni}+\text{Mg})/\text{křemelina} = 1,24/1$.

Stejným způsobem byl připraven srovnávací katalyzátor, tj. bez přidavku dusičnanu hořečnatého, kat. byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 14,1 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 54,8 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni/křemelina} = 1,22/1$.

S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C , množství kat. 0,10 % hm. Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin. konst. reakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant):

	srovn. kat.	kat. modif. Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2,46	5,79
$S_L (1)$	4.9	11.9
$S_{Ln} (1)$	1.4	3.3
JČ (g $\text{I}_2/100 \text{ g}$)-pro SFI	74,5	73,0
SFI 20°C	55.5	68.9
SFI 30°C	19.0	21.3

Příklad 2

V 800 ml destilované vody bylo rozpuštěno 142 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 12,9 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, další postup byl stejný jako v příkladu 1. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 14,1 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 54,1 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni/Mg} = 95,8/4,2$; poměr $(\text{Ni+Mg})/\text{křemelina} = 1,24/1$.

Příklad 3

V 800 ml destilované vody bylo rozpuštěno 120,5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 10,6 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, další postup byl stejný jako v příkladu 1. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 12,8 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 53,3 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni/Mg} = 95,8/4,2$; poměr $(\text{Ni+Mg})/\text{křemelina} = 1,24/1$.

Příklad 4

V 900 ml destilované vody bylo rozpuštěno 147 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3,17 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, další postup byl stejný jako v příkladu 1. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 14,5 % hm. Ni, stupeň redukce byl 56,6 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni/Mg} = 99/1$; poměr $(\text{Ni+Mg})/\text{křemelina} = 1,20/1$.

S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C , množství kat. 0,10 % hmot. Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin. konst. reakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant). Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1.

	srovn, kat.	kat.modif.Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2.46	8.61
$S_L(1)$	4.9	13.34
$S_{Ln}(1)$	1.4	3.5
JČ (g $\text{I}_2/100 \text{ g}$)-pro SFI	74.5	74.8
SFI 20°C	55.5	50.0
SFI 30°C	19.0	25.5

Příklad 5

V 800 ml destilované vody bylo rozpuštěno 147 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 34,9 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, další postup byl stejný jako v příkladu 1. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým tukem na výslednou koncentraci 14,9 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 55,4 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni}/\text{Mg} = 90/10$; poměr $(\text{Ni}+\text{Mg})/\text{křemelina} = 1,32/1$.

S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C , množství kat. 0,10 % hm. Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin. konstreakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant). Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1.

	srovn.kat.	kat.modif.Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2.46	9.18
$S_L(1)$	4.9	9.50
$S_{Ln}(1)$	1.4	1.50
JČ (g $\text{I}_2/100 \text{ g}$)-pro SFI	74.5	73.5
SFI 20°C	55.5	48.8
SFI 30°C	19.0	27.1

Příklad 6

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že srážení bylo provedeno s 53,3 g Na_2CO_3 a 4,47 g NaOH rozpuštěnými ve 450 ml destilované vody a poté byl přidán nadbytek tohoto roztoku až bylo dosaženo hodnoty $\text{pH} = 9,30$.

Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 13,8 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 55,6 % redukovaného Ni, poměr $\text{Ni}/\text{Mg} = 95,8/4,2$, poměr $(\text{Ni}+\text{Mg})/\text{křemelina} = 1,24/1$.

S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C , množství

kat. 0,10 % hm.Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin.konst. reakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant). Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1.:

	srovn.kat.	kat.modif.Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2.46	8.50
S_L (1)	4.9	5.8
S_{ln} (1)	1.4	1.9
JČ (g I_2 /100 g)-pro SFI	74.5	74.6
SFI 20°C	55.5	50.0
SFI 30°C	19.0	20.0

S uvedeným katalyzátorem byly dále ztužovány destilované mastné kyseliny slunečnicového oleje (podmínky hydrogenace: teplota 180°C, množství kat. 0,5% hm.Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin.konst.reakce 1. řádu, doba hydrogenace 2 h) Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1:

	srovn.kat.	kat.modif.Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	6.55	10.50
JČ dosažené po 120 min	57.3	35.5

Příklad 7

V 540 ml destilované vody bylo rozpuštěno 71 g Na_2CO_3 a suspendováno 25 g křemeliny, směs byl zahřáta na teplotu 80°C a za míchání ($f=0,10 \text{ s}^{-1}$) bylo postupně přidáno 147 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 13,4 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve formě roztoku v 820 ml destilované vody, konečná hodnota pH byla 9,30. Sraženina prekursoru katalyzátoru byla promývána, sušena, kalcinována a redukována za stejných podmínek jako v příkladě 1. Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 13,2 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 53,8 % redukovaného Ni, poměr Ni/Mg = 95,8/4,2; poměr (Ni+Mg)/křemelina = 1,24/1. S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C, množství

kat. 0,10 % hmot. Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin. konst.reakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant). Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1:

	srovn. kat.	kat.modif. Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2.46	6.13
S_L (1)	4.9	5.9
S_{Ln} (1)	1.4	2.9
JČ (g I_2 /100 g)-pro SFI	74.5	74.8
SFI 20°C	55.5	55.0
SFI 30°C	19.0	20.0

Příklad 8

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 7 s tím rozdílem, že do suspenze křemeliny v roztoku uhličitanu sodného bylo postupně přidáno 120,5 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ a 10,6 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve formě roztoku v 820 ml destilované vody.

Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 14,5 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 56,8 % redukovaného Ni, poměr Ni/Mg = 95,8/4,2; poměr (Ni+Mg)/křemelina = 1,24/1.

Příklad 9

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 7 s tím rozdílem, že do suspenze křemeliny v roztoku uhličitanu sodného bylo postupně přidáno 147 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 34,9 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve formě roztoku v 850 ml destilované vody.

Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 15,5 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 54,2 % redukovaného Ni, poměr Ni/Mg = 90/10; poměr (Ni+Mg)/křemelina = 1,32/1.

Příklad 10

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1,

s tím rozdílem, že v roztoku dusičnanu nikelnatého a hořečnatého bylo suspendováno 11 g křemeliny.

Katalyzátor byl pasivován vysokoztuženým rostlinným tukem na výslednou koncentraci 14,8 % hmot. Ni, stupeň redukce byl 53,4 % redukovaného Ni, poměr Ni/Mg = 95,8/4,2; poměr (Ni+Mg)/křemelina = 1,80/1.

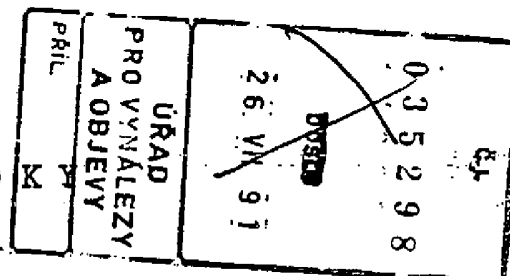
S připraveným katalyzátorem modifikovaným Mg byly hydrogenovány triacylglyceroly sojového oleje - v porovnání se srovnávacím katalyzátorem (podmínky hydrogenace: teplota 180°C, množství kat. 0,10 % hm.Ni/olej; aktivita je vyjádřena jako kin. konst. reakce 1. řádu, linolová a linolenová selektivita obvyklým způsobem jako poměr příslušných rychlostních konstant). Srovnávací katalyzátor jako v příkladu 1:

	srovn.kat.	kat.modif.Mg
aktivita ($\cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	2.46	5.13
$S_L(1)$	4.9	5.5
$S_{Ln}(1)$	1.4	1.8
JČ (g I_2 /100 g) - pro SFI	74.5	75.2
SFI 20°C	55.5	58.0
SFI 30°C	19.0	14.1

Průmyslová využitelnost

Heterogenní katalyzátor na bázi niklu podle vynálezu je určen k hydrogenaci mastných kyselin, tuků a olejů. Vzhledem k jeho vysoké aktivitě a selektivitě jej lze využít k výrobě speciálních ztužených tuků.

P A T E N T O V Ě N Á R O K



1. Heterogenní katalyzátor na bázi niklu na nosiči určený zejména ke katalýze hydrogenace dvojných vazeb mastných kyselin volných a vázaných v esterech, zvláště triacylglycerolech olejů a tuků v y z n a č u j í c í s e t í m, že vedle katalytického systému nikl/oxid nikelnatý obsahuje ještě zásaditý uhličitan hořčíku a niklu, přičemž hmotný poměr hořčíku a niklu je v rozmezí 0,1 až 20 ku 99,1 až 80 a poměr množství obou kovů vůči nosiči je 0,5 až 3:1.
2. Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru podle bodu 1 ^{nař. J. H. J.} v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor se připravuje srážením rozpustných solí niklu a hořčíku na nosiči roztokem uhličitanu alkalického kovu popřípadě ve směsi s hydroxidem alkalického kovu při teplotě 60 až 100°C a výsledném pH 9 až 10,5, po promytí destilovanou vodou, usušení a kalcinaci se katalyzátor redukuje vodíkem při teplotě 350 až 500°C s výhodou při 420°C do stupně redukce 40 až 70 % a poté se pasivuje ztuženým tukem.