



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 120498

(13) C2

(51) МПК

C11C 3/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 00626	(72) Винахідник(и):	Борзотті Джамп'єстро (ІТ), Капуцці Луїджі (ІТ), Діджоя Франческа (ІТ)
(22) Дата подання заявки:	25.06.2014	(73) Власник(и):	НОВАМОНТ С.П.А., Via G. Fauser, 8, I-28100 Novara, Italy (ІТ)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	26.12.2019	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	NO2013A000005	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	Duan P. et al. Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Vol. 104, no. 1. – P. 136-143 WO 2011/080296 A1, 07.07.2011 Duan P. et al. Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water // Bioresource Technology. – 2011. – Vol. 102, no. 2. – P. 1899-1906 US 5354877 A, 11.10.1994 RU 2109039 C1, 20.04.1998 Santacesaria E. et al. Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst // Applied Catalysis A: General. – 1994. – Vol. 116(1-2). – P. 269-294
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.06.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	ІТ		
(41) Публікація відомостей про заявку:	11.04.2016, Бюл.№ 7		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2019, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2014/063384, 25.06.2014		

(54) СПОСІБ СЕЛЕКТИВНОГО ГІДРОГЕНУВАННЯ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується способу селективного гідрогенування рослинних олій. Зокрема, винахід стосується способу гідрогенування рослинних олій, за яким існує можливість перетворювати поліненасичені жирні кислоти в мононенасичені жирні кислоти та продукти, отримані з них. Рослинні олії, отримані за способом відповідно до винаходу, мають, зокрема, високий вміст мононенасичених жирних кислот, та є, зокрема, прийнятними для застосування як сировинного матеріалу для синтезу хімічних проміжних сполук.

UA 120498 C2

Даний винахід стосується способу селективного гідрогенування рослинних олій. Зокрема, даний винахід стосується способу гідрогенування рослинних олій, який є здатним селективно перетворювати поліненасичені жирні кислоти в моно-ненасичені жирні кислоти та продукти, отримані з них. Рослинні олії, отримані за способом відповідно до винаходу, мають, зокрема, високий вміст моно-ненасичених жирних кислот, та є особливо прийнятними для застосування як вихідної сировини для синтезу хімічних проміжних сполук. Рослинні олії на даний час є важливим сировинним матеріалом для хімічної промисловості за рахунок зростаючої нагальної необхідності для визначення сировинних матеріалів відновлюваного походження, які є альтернативами до загальноприйнятих джерел на основі нафти.

Наприклад, WO2008/138892 описує спосіб окислювального розщеплення, яке починаючи з рослинних олій, які містять тригліцериди моно-ненасиченої жирної кислоти, роблять можливим отримувати проміжні сполуки, які є важливими для отримання складних полієфірів, такі як, наприклад, насичені дикарбонові кислоти, азелаїнова кислота або брасилова кислота.

Як відомо, рослинні олії містять суміші тригліцеридів жирної кислоти. Дані жирні кислоти загалом містять від 16 до 22 атомів вуглецю та можуть бути насиченими, наприклад, стеариноювою кислотою, моно-ненасиченими, наприклад, олеїноювою кислотою, або поліненасиченими, такими як, наприклад, лінолева кислота та ліноленова кислота.

Дані рослинні олії мають достатньо різні склади в залежності від природи виду рослини, з якої їх отримують, наприклад, різні типи та вміст моно-ненасичених жирних кислот. Це встановлює суттєве обмеження щодо застосування рослинних олій як сировинних матеріалів для органічної хімічної промисловості.

Таким чином, стало необхідним знайти та здійснити застосування процесів, щоб модифікувати склад рослинних олій для того, щоб підтримати їх застосування в даному секторі.

Наприклад, способи гідрогенування мають широке застосування в хімічній галузі, та, зокрема, в галузі хімії олій. Подвійні зв'язки, присутні в ланцюгах ненасичених жирних кислот, фактично можуть бути насичені шляхом додавання водню в присутності каталізаторів, таких як, наприклад, нікель, платина, паладій або мідь. Процеси гідрогенування є екзотермічними, та швидкість реакції залежить від типу олії, температури, активності та концентрації каталізатора, та тиску водню. Хоча вони є широко використовуваними, дані процеси, тим не менш, мають суттєві обмеження з точки зору селективності. Зокрема, можливість підтримування високих рівнів перетворення поліненасичених жирних кислот, в той же час, уникаючи утворення насичених жирних кислот, є обмеженою. Таким чином, існує необхідність в розробці нових способів селективного гідрогенування для рослинних олій, які є здатними селективно перетворювати поліненасичені жирні кислоти в моно-ненасичені жирні кислоти.

Виходячи з даної проблеми, на даний час несподівано було відкрито, що в присутності каталізатора на основі металічного паладію, додавання конкретних кількостей води робить можливим модифікувати проходження реакції гідрогенування таким чином, щоб значно збільшити перетворення поліненасичених жирних кислот тригліцеридів, присутніх в олії, при цьому, в той же час, збільшуючи або, щонайменше, підтримуючи селективність щодо моно-ненасичених жирних кислот.

Зокрема, даний винахід стосується способу каталітичного гідрогенування рослинних олій, в якому олію приводять в контакт з молекулярним воднем в присутності каталізатора, який містить нанесений металічний паладій, характеризується тим, що спосіб здійснюють в присутності води в кількості, що становить від 5: 1 до 100: 1 по відношенню до маси металічного паладію.

В дійсності несподівано було виявлено, що присутність конкретних кількостей води є здатною покращити каталітичну активність та селективність каталізаторів, які містять металічний паладій по відношенню до гідрогенування полі ненасичених жирних кислот з тригліцеридів, присутніх в олії.

Не бажаючи бути зв'язаними будь-якою конкретною теорією, вважається, що присутність води під час процесу гідрогенування може сприяти реакціям омилення тригліцеридів в рослинній олії, продукти яких сприяють селективності реакції гідрогенування. Це робить можливим застосовувати спосіб відповідно до даного винаходу для селективного перетворення поліненасичених жирних кислот в моно-ненасичені жирні кислоти, таким чином, знижуючи утворення насичених жирних кислот.

Даний ефект, серед всього іншого, може бути виявленим при порівнянні стану проходження реакції протягом попередньо визначеного часу реакції, наприклад, 80 хвилин, в залежності від того, чи здійснюють реакцію в чи без присутності конкретних кількостей води.

Таким чином, завдяки способу відповідно до даного винаходу, існує можливість отримати олію, яка має високий вміст моно-ненасичених жирних кислот, що є особливо прийнятним для подальшого застосування як сировинного матеріалу для синтезу хімічних проміжних сполук.

Рослинна олія, отримана за способом за представленим винаходом, є особливо корисною, як вихідний матеріал, навіть в суміші з іншими рослинними оліями, для процесів окиснювального розщеплення з використанням неорганічних та органічних пероксидів, перкислот, азотної кислоти, перманганатів, періодатів, O_2 , O_3 або газоподібних сумішей, що їх містять, як окиснюючі агенти. Процеси окиснювального розщеплення з використанням пероксидів, таких як пероксиди водню та O_2 , або суміші, які містять O_2 як окиснюючий агент, є переважними. Конкретними прикладами є процеси окиснювального розщеплення, описані в заявках WO 2008/138892, WO 2011/080296 або WO 2013/079849 A1.

Рослинна олія, одержана за способом за представленим винаходом, є особливо більш корисною як вихідний матеріал для процесу окиснювального розщеплення, який включає стадії:

а) введення тригліцеридів ненасичених карбонових кислот у взаємодію з окиснюючою сполукою, переважно в присутності каталізатора, здатного каталізувати реакцію окиснення олефінового подвійного зв'язку, з отриманням проміжної сполуки, яка містить віцинальні діолі;

б) введення зазначеної проміжної сполуки у взаємодію з киснем або з газоподібною сумішшю, яка містить кисень, переважно в присутності каталізатора, здатного каталізувати реакцію окиснення віцинальних діолів в карбоксильні групи, з одержанням насичених монокарбонових кислот та тригліцеридів, які містять насичені дикарбонові кислоти.

Коли рослинну олію, отриману за способом за даним винаходом, використовують в суміші з іншими рослинними оліями як вихідний матеріал для процесів окиснювального розщеплення, то зазначені суміші переважно містять більше, ніж 10 % рослинної олії, отриманої за способом за представленим винаходом.

Вода може бути введеною перед початком реакції або поступово протягом реакції. Наприклад, присутність прийнятних кількостей води може бути отримана шляхом подачі конкретно визначених кількостей газоподібного водню, попередньо насиченого водою в реактор для гідрогенування. В способі відповідно до даного винаходу кількість води становить або варіює від 5: 1 до 100: 1, переважно від 7: 1 до 50: 1, більш переважно від 10: 1 до 40: 1, переважно від 15: 1 до 37: 1, по відношенню до маси металічного паладію.

При використанні способу відповідно до даного винаходу, можливим є гідрогенізували рослинні олії, такі як: соєва олія, оливкова олія, рицинова олія, соняшникова олія, арахісова олія, кукурудзяна олія, пальмова олія, ятрофна олія, олія артишоку, такого як з *Cytisara cardunculus*, *Sylibum marianum*, олія куфеї, олії з Brassicaceae, такі як з *Cramhe abyssinica*, *Brassica carinata*, *Brassica napus* (рапс), *Lesquerella*, або їх суміші. Відходи олій для смаження або інші відпрацьовані рослинні олії також можуть бути гідрогенізовані відповідно до даного винаходу. Застосування соняшникової олії, капустаної олії, або олії артишоків, такі як ті, що з *Synara cardunculus* та *Sylibum marianum*, є особливо переважними.

Зокрема, останні отримують з рослини виду, що належать до родини артишоків, які є дуже сильними однорічними або багаторічними трав'янистими рослинами, які мають додаткову перевагу в тому, що вони можуть вирощуватись в посушливих районах з несприятливими кліматичними умовами.

Каталізатори для способу відповідно до даного винаходу містять нанесений металічний паладій, та можуть використовуватись в формі аркушів, частинок або сфер, які мають розміри, як правило, від 2 до 4 мм. Кількість металічного паладію переважно становить від 30 до 500 мг/кг, більш переважно від 40 до 70 мг/кг, по відношенню до кількості рослинної олії, яка була гідрогенізованою, та може варіювати в межах такого діапазону, який залежить від природи каталізатора, його площі поверхні та концентрації металічного паладію по відношенню до будь-якого носія.

Як правило, каталізатор містить 0,1-1 % за масою металічного паладію; переважно каталізатор містить 0,1-0,5 % за масою металічного паладію.

Переважно каталізатор містить металічний паладій у вигляді нанесеного, наприклад, на оксид алюмінію, вуглець в різних формах, включаючи нанотрубки, SeO_2 , ZrO_2 , CrO_2 , TiO_2 , діоксид кремнію, неорганічні-органічні золь-гелеві матриці, полікристалічні оксидні субстрати, аморфний вуглець, цеоліти, алюмосилікати, карбонати лужноземельних металів, таких як карбонат магнію, карбонат кальцію або карбонат барію, сульфат барію, монтморилоніти, полімерні матриці, багатофункціональні смоли та керамічні носії. В переважній формі каталізатор способу містить металічний паладій, нанесений на оксид алюмінію або на вуглець.

Каталізатор може бути отриманий відповідно до будь-якого способу, відомого кваліфікованому фахівцю в даній галузі з рівня техніки, наприклад, шляхом тонкого

диспергування солі паладію на носії та послідовного відновлення солі паладію до металічного паладію. Стадія диспергування солі паладію може, наприклад, бути здійснена шляхом просочування, адсорбції з розчину, спів-осадження або покриття, наприклад, шляхом хімічного осаження з газової фази. Стадію відновлення солі паладію, як правило, здійснюють шляхом нагрівання нанесеної солі паладію в присутності атмосфери молекулярного водню. Стадію отримання каталізатора можуть здійснювати окремо від процесу гідрогенування відповідно до даного винаходу або можуть здійснювати на його попередній стадії. Наприклад, нанесену сіль паладію можуть розташовувати в реакторі для гідрогенування та відновлювати *in situ* в атмосфері водню перед додаванням рослинної олії. Прийнятні каталізатори для застосування в способі відповідно до даного винаходу є, наприклад, паладієм, нанесеним на γ -оксид алюмінію, який містить 0,2 % за масою паладію ("G68G", який виробляється Sud Chemie), та паладієм, нанесеним на γ -оксид алюмінію, який містить 0,5 % за масою паладію в 2,4-4 мм сферах ("AMS-5", який виробляється Engelhard). Перевагами способу відповідно до даного винаходу є той факт, що він може здійснюватися без необхідності додавати промотори, такі як, наприклад, мідь, срібло, цинк, олово, титан, цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тантал, хром, молібден, вольфрам або марганець до каталізатора для того, щоб покращити селективність.

Загалом, спосіб відповідно до даного винаходу може бути здійснений в одному або більше прийнятних агрегатах або апараті, такому як, наприклад, реактори з перемішуванням, реактори з нерухомим шаром каталізатору, реактори з рухомим шаром каталізатору, реактори з потоком, що переміщується, та реактори з псевдозрідженим шаром. В кінці реакції каталізатор може бути легко відновленим за способами відомими фахівцю та повторно використаним декілька разів. В переважному варіанті здійснення способу каталітичного гідрогенування рослинних олій за представленим винаходом включає стадію, в якій каталізатор відокремлюють від рослинної олії, наприклад, шляхом фільтрації або осаження.

У випадку реакторів з перемішуванням, зокрема, перемішування середовища допомагає визначити швидкість дифузії водню та кількість контактів між рослинною олією та воднем. В залежності від об'єму та конфігурації реактора, можуть використовувати швидкість перемішування, наприклад, від 100 до 1200 об./хв., більш конкретно від 200 до 1000 об./хв.

Реакцію гідрогенування відповідно до представленого винаходу переважно здійснюють при температурах від 0 до 130 °C.

Температуру можуть контролювати, наприклад, шляхом нагрівання реакційної суміші перед початком реакції. Оскільки реакція гідрогенування є екзотермічною, проходження реакції призводить до поступового збільшення температури в середині реакційної суміші. Дане збільшення, як правило, контролюється за рахунок системи охолодження, яка запобігає їй стати занадто нагрітою, що могло б мати негативний вплив на хід реакції.

За умови, що розглядається молекулярний водень, реакцію гідрогенування переважно здійснюють при тиску молекулярного водню від 1 до 15 бар. В залежності від вимог, водень можуть вводити в реактор безперервно, регулюючи потік, або подавати однією або більше аліквотами, наприклад, 3, 5 або 7 аліквотами, переважно від 1 до 10 аліквот, в той же час, не зважаючи на те, що підтримується тиск водню в межах діапазону, зазначеного вище.

Спосіб можуть здійснювати в присутності органічних розчинників. Прийнятні органічні розчинники вибирають з вуглеводнів, складних ефірів, кетонів. Переважними органічними розчинниками є ті, які легко регенеруються, наприклад, шляхом дистиляції.

Добавки, такі як основи, можуть додаватись для того, щоб додатково покращити селективність реакції гідрогенування, як відомо в даній галузі з рівня техніки. Прикладами зазначених основ є аміни, оксиди, гідроксиди або карбонати лужних металів, лужноземельних металів або амонію. Конкретними прикладами основ є N-етилдіізопропіламін, триетиламін, діаміни, такі як етилендіамін, його гомологи та/або похідні, такі як тетраметилетилендіамін, тетраалкіламіни, де алкільним ланцюгом є, наприклад, C2-C6 алкільні ланцюги, циклічні аміни, такі як дізабіциклооктан або дізабіциклоундецен, солі гідроксиду амонію, такі як холін або тетрабутилгідроксид амонію. Холін або тетрабутилгідроксид амонію переважно використовують в присутності спів-розчинника, такого як метанол, коли як розчинник для рослинної олії використовують петролейний ефір. В даному випадку метанол підвищує розчинність тетрабутилгідроксиду амонію та утворює окрему фазу, в якій каталізатор буде розподілятися в кінці реакції, полегшуючи відновлення.

Процес може контролюватись способом, відомим кваліфікованому фахівцю в даній галузі з рівня техніки, наприклад, шляхом вимірювання тиску в середині реактора та перериваючи реакцію, коли абсорбувалась конкретна кількість водню.

Як альтернатива проходження реакції може контролюватись шляхом відбору зразку та аналізу складу реакційної суміші. Теоретична кількість водню, яка потрібна для

завершення реакції може бути легко визначена на основі складу вихідної рослинної олії, наприклад, шляхом аналізування кількостей ненасиченостей.

Тривалість способу відповідно до даного винаходу залежить від природи рослинної олії, режимів технологічного процесу, бажаного перетворення, та розмірів використовуваного реактора, та, як правило, становить від 5 хвилин до 6 годин, наприклад від 60 до 300 хвилин.

В продовж реакції можливим є те, що можуть відбуватися реакції ізомеризації ненасичених жирних кислот, присутніх в рослинній олії. Як відомо, ненасичені жирні кислоти, присутні в рослинних оліях в природі, в основному є цис-типу. В умовах високої температури дані цис-кислоти можуть брати участь у реакціях ізомеризації та стають перетвореними в транс-ізомери. Загалом, транс-ізомери мають більш високі температури плавлення, ніж цис-ізомери, та за межами конкретних рівнів перетворення це може призводити до утворення твердої фази, яка, наприклад, містить транс-9-октадеценову кислоту.

В порівнянні з рослинними оліями, які зустрічаються в природі, рослинна олія, яка містить транс-ізомери, крім того, є менш схильною до реакцій окиснення за допомогою пероксидів. Це визначає більш тривалі часи реакції, коли зазначені олії піддають реакціям окиснювального розщеплення.

Відповідно до переважного варіанта здійснення представленого винаходу, реакцію гідрогенування переважно здійснюють при температурах від 70 до 130 °C, більш переважно від 100 до 130 °C, та переважно підтримуючи тиск молекулярного водню від 1 до 6 бар, більш переважно від 3,5 до 6 бар. Відповідно до даного варіанта здійснення, водень можуть вводити в реактор безперервно, регулюючи потік, або подавати однією або більше аліквотами, наприклад, від 1 до 10 аліквот, в той же час, не зважаючи на те, що підтримується тиск водню в межах діапазону, зазначеного вище. Швидкості перемішування використовують переважно в діапазоні від 200 до 500 об./хв.

Відповідно до іншого переважного варіанта здійснення представленого винаходу, реакцію гідрогенування переважно здійснюють при температурах від 0 до 50 °C, більш переважно від 0 до 30 °C, ще більш переважно від 0 до 20 °C, переважно підтримуючи тиск молекулярного водню 1-2 бар, більш переважно 1-1,5 бар та в присутності органічного розчинника для зниження в'язкості системи. Прийнятні органічні розчинники вибирають з вуглеводнів, складних ефірів, кетонів. Переважними органічними розчинниками є ті, які легко регенеруються, наприклад, шляхом дистиляції. Конкретними прикладами прийнятих органічних розчинників є петролейний ефір, гексан, етилацетат, толуол, тощо. Масове співвідношення органічний розчинник: олія переважно становить від 0,5: 1 до 3: 1, більш переважно від 1: 1 до 2: 1.

Відповідно до даного варіанта здійснення, переважно використовують швидкості перемішування від 500 до 1000 об./хв. Коли реакцію гідрогенування здійснюють при низьких температурах відповідно до поточного варіанта здійснення, то досягають особливо високого перетворення поліненасичених кислот та високу селективність по відношенню до мононенасичених кислот, навіть без необхідності в добавках, таких як аміни.

Коли рослинна олія є гідрогенованою відповідно до даного варіанта здійснення, одержана в результаті гідрогенована олія має вміст ди-ненасиченої та моно-ненасиченої кислоти та вміст цис-ізомера, які роблять його особливо прийнятним для того, щоб піддати процесам окиснювального розщеплення, переважно тих, які застосовують пероксида, такі як пероксид водню, та O₂ або суміші, які містять O₂, як окиснюючі агенти. Зокрема, зазначені олії є особливо прийнятними для того, щоб використовуватись, як вихідний матеріал для процесів окиснювального розщеплення, описаних в WO 2008/138892, WO 2011/080296 або WO 2013/079849). Переважно зазначена олія характеризується тим, що:

- вміст ди-ненасиченої кислоти становить менше, ніж 10 % за масою, переважно менше, ніж 5 %, по відношенню до загального вмісту жирних кислот;

- вміст моно-ненасиченої кислоти становить більше, ніж 70 % за масою по відношенню до загального вмісту жирних кислот, переважно більше, ніж 75 %, з яких 9-цис та 12-цис ізомери переважно складають більше, ніж 80 %, більш переважно більше, ніж 85 %;

- вміст транс-моно-ненасиченого ізомера становить більше, ніж 1,5 % та менше, ніж 12 %, переважно більше, ніж 2 % та менше, ніж 10 % за масою по відношенню до загального вмісту жирних кислот.

Представлений винахід також стосується рослинної олії, яка характеризується тим, що:

- вміст ди-ненасичених кислот становить менше, ніж 10 % за масою, переважно менше, ніж 5 %, по відношенню до загального вмісту жирних кислот; вміст моно-ненасиченої кислоти становить більше, ніж 70 % за масою по відношенню до загального вмісту жирних кислот, переважно більше, ніж 75 %, з яких 9-цис та 12-цис ізомери переважно складають більше, ніж 80 %, більш переважно більше, ніж 85 %;

- вміст транс моно-ненасиченого ізомера становить більше, ніж 1,5 % та менше, ніж 12 %, переважно більше, ніж 2 % та менше, ніж 10 % за масою по відношенню до загального вмісту жирних кислот,

яка є особливо прийнятною для того, щоб використовуватись, як вихідний матеріал для процесів окиснювального розщеплення, щоб отримати проміжні сполуки корисні для одержання складних полієфірів. Зокрема, вміст транс-мононенасиченої кислоти в олії від 1,5 % до 12 % дозволяє здійснювати процеси окиснювального розщеплення з використанням пероксиду водню та/або O_2 як окиснюючих агентів без впливу на часи реакції.

Зазначену олію можуть переважно отримувати шляхом піддавання рослинної олії, переважно олії артишоку, реакції гідрогенування за винаходом при температурах від 0 до 50 °C. переважно від 0 до 20 °C, та в присутності органічного розчинника.

Зазначену олію переважно застосовують, як вихідний матеріал для процесів окиснювального розщеплення, який включає стадії:

а) введення тригліцеридів ненасиченої карбонової кислоти у взаємодію з окиснюючою сполукою, переважно в присутності каталізатора, здатного каталізувати реакцію окиснення олефінового подвійного зв'язку, з отриманням проміжної сполуки, яка містить віцинальні діолі;

б) введення зазначеної проміжної сполуки у взаємодію з киснем або з газоподібною сумішшю, яка містить кисень, переважно в присутності каталізатора, здатного каталізувати реакцію окиснення віцинальних діолів в карбоксильні групи, з одержанням насичених монокарбонових кислот та тригліцеридів, які містять насичені дикарбонові кислоти.

Винахід зараз буде проілюстровано рядом прикладів, які призначені виключно, щоб ілюструвати, та не обмежувати винахід.

ПРИКЛАДИ

Склад жирних кислот в оліях в наступних прикладах визначали після трансестерифікації 140 мкл зразків олії в 140 мкл метанольного KOH (2N). Метильні естери жирних кислот екстрагували з метанольних розчинів в 3 мл гексану та потім аналізували, застосовуючи газовий хроматограф, оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (FID) та SLB-IL111 100м × 0,25 мм × 0,2 мкм капілярною колонкою (SUPELCO) при постійному тиску 275 кПа. Температурна програма печі: 100 °C (35 хв.) - 2,5 °C/хв. - 140 °C (30 хв.) - 5,0 °C/хв. - 260 °C (25 хв.) протягом загального часу перебігу 130 хв. Температура інжектора: 250 °C; співвідношення розділення потоку: 250: 1; газ носій: гелій.

Перетворення ди-ненасичених кислот (C 18: 2) визначали наступним чином:

$$\frac{(\sum \text{вихідних C 18: 2} - \sum \text{кінцевих C 18: 2})}{\sum \text{вихідних C 18: 2}},$$

де $\sum$ вихідних C 18: 2 та $\sum$ кінцевих C 18: 2 відповідала сумі масового % різних ізомерів C 18: 2 ди-ненасичених кислот по відношенню до загального складу жирних кислот, відповідно, до та після реакції гідрогенування.

Селективність по відношенню до мононенасичених кислот (C 18: 1) визначали наступним чином:

$$\frac{(\sum \text{кінцевих C 18: 1} - \sum \text{вихідних C 18: 1})}{(\sum \text{вихідних C 18: 2} - \sum \text{кінцевих C 18: 2})},$$

де $\sum$ кінцевих C 18: 1 та $\sum$ вихідних C 18: 1 відповідала сумі масового % різних ізомерів C 18: 1 мононенасичених кислот по відношенню до загального складу жирних кислот, відповідно, до та після реакції гідрогенування, та $\sum$ вихідних C 18: 2 та $\sum$ кінцевих C 18: 2 відповідала сумі масового % різних ізомерів C 18: 2 ди-ненасичених кислот по відношенню до загального складу жирних кислот, відповідно, до та після реакції гідрогенування.

Приклад 1 (порівняльний)

500 г соняшникової олії, яка містить 56 % за масою лінолевої кислоти по відношенню до загального вмісту жирних кислот, гідрогенізували в автоклаві, забезпеченому мішалкою в присутності 15,5 г каталізатора на основі паладію, нанесеного на γ -оксид алюмінію (0,2 % за масою Pd - "G68G", виробленого Sud Chemie) при температурі 118 °C, підтримуючи тиск водню від 2 до 5 бар. Реакцію призупиняли через 80 хвилин. Перетворення лінолевої кислоти, визначене з використанням газово-хроматографічного аналізу, становило 34,5 %, з селективністю щодо моно-ненасичених кислот – 28,9 %.

Приклад 2

Реакцію гідрогенування здійснювали в тих самих умовах, як описано в прикладі 1 (порівняльному), з додаванням 0,37 г води до реакційної суміші. Через 80 хвилин перетворення лінолевої кислоти становило 63,4 %, та селективність щодо моно-ненасичених кислот становила 33,3 %.

5 Приклад 3

Реакцію гідрогенування здійснювали в тих самих умовах, як описано в прикладі 1 (порівняльному), з додаванням 0,74 г води до реакційної суміші. Через 80 хвилин перетворення лінолевої кислоти становило 68,3 %, та селективність щодо моно-ненасичених кислот становила 35,6 %.

10 Приклад 4

Реакцію гідрогенування здійснювали в тих самих умовах, як описано в прикладі 1 (порівняльному), з додаванням 1,23 г води до реакційної суміші. Через 80 хвилин перетворення лінолевої кислоти становило 37,8 %, та селективність щодо моно-ненасичених кислот становила 33,1 %.

15 Приклад 5

Реакцію гідрогенування здійснювали в 500 мл скляній колбі, оснащентій електромагнітною мішалкою, та з'єднаній через трубку з градуйованою лійкою з водяним стовпом для дозування H_2 .

В колбу завантажували 50 г олії артишоку, 150 мл петролейного ефіру та 0,85 г 0,3 % Pd/Al_2O_3 каталізатора в порошкоподібній формі (Johnson Matthey; вміст води 4,2 % за масою).

Колбу під'єднували до насоса, щоб видалити повітря, та потім заповнювали 2,7 л молекулярного водню, який барботували через стовп води в градуйованій лійці та насичували водою (при температурі 20-25 °C). Кількість води, яку подавали разом з воднем, становила 52 мг. Отримане в результаті масове співвідношення вода: металічний Pd становило приблизно 35: 1. Колбу інтенсивно перемішували протягом 140 хвилин на 700 об./хв., в той же час, підтримуючи температуру 5-6 °C за допомогою охолоджуючої водяної бані. Каталізатор відфільтровували, та органічний розчинник випаровували, отримуючи гідрогенізовану олію артишоку.

Склад за масовим відсотком C 18 жирних кислот гідрогенізованої олії по відношенню до загального складу жирних кислот, як виміряно з використанням ГХ аналізу через 100 хвилин та через 140 хвилин реакції, який порівнювали зі складом вихідної олії артишоку, повідомляється в таблиці 1.

Перетворення лінолевої кислоти становило 85 % через 100 хвилин, та продовжувало зростати до визначної величини 94 % через 140 хвилин реакції. Наприкінці реакції селективність по відношенню до C 18 мононенасичених кислот становила 93,1 %, вміст C 18 мононенасичених транс-ізомерів становив менше 10 %, та сума 9-цис та 12-цис ізомерів відповідала 86,3 % мононенасичених кислот.

Приклад 6

Реакцію гідрогенування здійснювали в тих самих умовах, як описано в прикладі 5, але в присутності 75 мл петролейного ефіру замість 150 мл.

Через 140 хвилин перетворення лінолевої кислоти становило 92,6 %, селективність по відношенню до C 18 мононенасиченої кислоти становила 92,4 %, та сума 9-цис та 12-цис ізомерів відповідала 85,1 % мононенасичених кислот. Склад гідрогенізованої олії, як виміряно з використанням ГХ аналізу, повідомляється в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад жирних кислот	олія артишоку	Приклад 5		Приклад 6
Час гідрогенування	-	100 хв.	140 хв.	140 хв.
C 18: 0	3,2	6,6	7,5	7,7
C 18: 1 цис	25,6	65,6	67,8	65,5
C 18: 1 транс	-	7,5	9,8	9,9
C 18: 2	59,4	8,9	3,6	4,4
C 18: 3	0,2	-	-	-
Перетворення C 18: 2		85,0 %	94,0 %	92,6 %
Селективність C 18: 1		94,1 %	93,1 %	92,4 %
9-цис C 18: 1/Σ C 18: 1	96,7 %	62,5 %	60,6 %	60,8 %
12-цис C 18: 1/Σ C 18: 1		26,3 %	25,7 %	24,3 %

Приклад 7

Реакцію гідрогенування здійснювали в тій самій установці, що й приклади 5-6.

В колбу завантажували 50 г соняшникової олії, 150 мл петролейного ефіру та 0,85 г 0,3 % Pd/Al₂O₃ каталізатора в порошкоподібній формі (Johnson Matthey; вміст води - 4,2 % за масою).

Колбу під'єднували до насоса, щоб видалити повітря, та потім заповнювали 2,5 л молекулярного водню, який барботували через стовп води в градуйованій бюретці та насичували водою (при температурі 20-25 °С). Кількість води, яку подавали разом з воднем, становила 48,8 мг, відповідно до масового співвідношення вода: металічний Pd приблизно 33,5:1.

Колбу інтенсивно перемішували на 700 об./хв., в той же час, підтримуючи температуру 30 °С за допомогою охолоджуючої водяної бані.

Каталізатор відфільтровували, та органічний розчинник випаровували, отримуючи гідрогенізовану олію артишоку.

Через 50 хвилин перетворення лінолевої кислоти становило 90,1 %, та селективність по відношенню до С 18 мононенасиченої кислоти становила 88,3 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб каталітичного гідрогенування рослинних олій, за яким олію приводять в контакт з молекулярним воднем в присутності каталізатора, який містить нанесений металічний паладій, нанесений на носій, який **відрізняється** тим, що спосіб здійснюють в присутності води в кількості, яка становить від 5:1 до 100:1 відносно маси металічного паладію, при температурі від 0 до 130 °С.
2. Спосіб за пунктом 1, де зазначений спосіб здійснюють в присутності води в кількості від 7:1 до 50:1 відносно маси металічного паладію.
3. Спосіб за будь-яким з пунктів 1 або 2, де гідрогенування здійснюють в присутності 30-500 мг/кг металічного паладію відносно рослинної олії.
4. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-3, де зазначений каталізатор містить 0,1-1 % за масою металічного паладію.
5. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-4, де зазначений металічний паладій наносять на носій, вибраний з групи, яка складається з оксиду алюмінію, вуглецю, CeO₂, ZrO₂, CrO₂, TiO₂, діоксиду кремнію, неорганічної-органічної золь-гелевої матриці, полікристалічних оксидних субстратів, аморфного вуглецю, цеолітів, алюмосилікатів, карбонатів лужноземельних металів, таких як карбонат магнію, карбонат кальцію або карбонат барію, сульфату барію, монтморилонітів, полімерної матриці, багатофункціональних смол та керамічних носіїв.
6. Спосіб за пунктом 5, де каталізатор містить металічний паладій, нанесений на оксид алюмінію або на вуглець.
7. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6, де зазначений спосіб здійснюють при тиску молекулярного водню від 1 до 15 бар.
8. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-7, де зазначений спосіб здійснюють при температурі від 70 до 130 °С та при тиску водню від 1 до 6 бар.
9. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-7, де зазначений спосіб здійснюють при температурах від 0 до 50 °С.
10. Спосіб за пунктом 9, де зазначений спосіб здійснюють при тиску водню від 1 до 2 бар.
11. Спосіб за пунктом 9, де зазначений спосіб здійснюють в присутності органічного розчинника.
12. Спосіб за пунктом 11, де органічний розчинник вибирають з вуглеводнів, складних ефірів, кетонів.
13. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-12, де зазначені рослинні олії вибирають з групи, яка складається з соєвої олії, оливкової олії, рицинової олії, соняшникової олії, арахісової олії, кукурудзяної олії, пальмової олії, ятрофної олії, олії артишоку, олії куфеї, олії Brassicaceae, олії Lesquerella, відходів олії для смаження, відпрацьованих рослинних олій або їх сумішей.
14. Спосіб перетворення поліненасичених жирних кислот в мононенасичені жирні кислоти рослинних олій, який включає гідрогенування рослинної олії принаймні з каталізаторами, які містять нанесений металічний паладій, для перетворення, де зазначене гідрогенування здійснюють в присутності води в кількості, яка становить від 5:1 до 100:1 відносно маси металічного паладію.
15. Спосіб за пунктом 13, де рослинними оліями є соняшникові олії, олії з Brassicaceae, олії артишока або їх суміші.
16. Спосіб окиснювального розщеплення, в якому вихідний матеріал містить рослинну олію, отриману за способом за будь-яким з пунктів 1-15.
17. Рослинна олія, яка **відрізняється** тим, що:

- вміст диненасиченої кислоти становить менше ніж 10 % за масою відносно загального вмісту жирних кислот;
- вміст мононенасиченої кислоти становить більше ніж 70 % за масою відносно загального вмісту жирних кислот;
- 5 - вміст транс-мононенасиченого ізомеру становить більше ніж 1,5 % та менше ніж 12 % за масою відносно загального вмісту жирних кислот.
- 18. Рослинна олія за пунктом 17, в якій мононенасичені кислоти містять більше ніж 80 % 9-цис- та 12-цис-ізомерів.
- 19. Спосіб окиснювального розщеплення, в якому вихідний матеріал містить рослинну олію за
10 будь-яким з пунктів 17-18.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601