



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.07.74 (P. 172478)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C11C 3/12

Twórcy wynalazku: Bronisław Drozdowski, Henryk Niewiadomski, Irena
Ewa Goraj

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób uwodornienia olejów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodornienia olejów używanych do celów spożywczych i technicznych.

W dotychczasowym stanie techniki, jak podaje Poradnik Inżyniera — Przemysł Tłuszczowy, WNT, Warszawa 1976, uwodornienie olejów prowadzi się w obecności kontaktów metalicznych, zwłaszcza niklowych na nośniku lub beznosnikowych, w ilości od 0,02—0,2% Ni wagowo w stosunku do masy tłuszczu, w przypadku użycia świeżego katalizatora.

Substrat tłuszczowy przed uwodornieniem poddaje się procesowi rafinacji, obejmującej etapy odsłuzowania, odkwaszania i odbarwiania. Proces uwodornienia prowadzi się w autoklawie (hydrogenatorze), pod ciśnieniem około 1,5 atm, w temperaturze 160—190°C, w obecności kontaktów metalicznych. Otrzymany utwardzony produkt tłuszczowy oddziela się od katalizatora w procesie filtracji, przy czym katalizatory na nośniku są łatwiejsze do odfiltrowania.

Po procesie uwodornienia, kontakty metaliczne wykazują zmniejszoną aktywność, która wynosi od 10—50% aktywności początkowej, przy czym kontakty beznosnikowe, z uwagi na ich mniejszą odporność na inhibitory powstałe w procesie uwodornienia i zawarte w utwardzanych olejach, tracą swoją aktywność na ogół szybciej.

W dotychczasowym stanie techniki, zastosowanie adsorbenta, zwłaszcza ziemi bielącej, w procesie ob-

2

róbki substratu tłuszczowego ogranicza się do jego użycia w jednym z etapów rafinacji, odbarwiania oraz podczas filtracji po procesie uwodornienia, jako dodatek ułatwiający oddzielenie katalizatora od produktu tłuszczowego.

5 Niedogodnością znanych sposobów uwodornienia, przy stosowaniu klasycznych metod rafinacji substratu tłuszczowego jest to, że reakcja uwodornienia przebiega zbyt wolno, na skutek częściowej dezaktywacji katalizatora. Wynika to prawdopodobnie między innymi z faktu, że albo nie wszystkie inhibitory reakcji uwodornienia zostają usunięte z oleju w warunkach prowadzenia rafinacji, albo że katalizatory wykazują niską aktywność lub zbyt szybko ją tracą w warunkach prowadzenia procesu uwodornienia.

15 W następstwie powyższego należy stosować większe ilości drogich, importowanych katalizatorów lub przedłużać czas uwodornienia, co wpływa niekorzystnie na jakość produktu końcowego.

20 Celem wynalazku było opracowanie sposobu uwodornienia olejów, w którym ograniczone zostały wyżej opisane niedogodności.

25 Sposób wynalazku polega na tym, że substrat tłuszczowy, po rafinacji obejmującej etapy: odsłuzowania, odkwaszania i odbarwiania, umieszcza się w autoklawie (hydrogenatorze). Następnie dodaje się ziemi bielącej w ilości 0,1—2,5% wagowych w stosunku do masy oleju i intensywnie mieszając podgrzewa w atmosferze wodoru do temperatury 160—

30

190°C, pod ciśnieniem 1,5–2 ata, po czym wprowadza się katalizator, np. nikłowy beżnośnikowy lub na nośniku, w ilości 0,02–0,1% Ni (wagowo) i prowadzi proces uwodornienia do momentu uzyskania z góry określonej temperatury topnienia produktu końcowego, a utwardzony produkt tłuszczowy oddziela od katalizatora i adsorbenta znanymi sposobami filtracji. Jako katalizator beżnośnikowy stosuje się katalizator nikłowy o zawartości 10,4% Ni wagowo, zaś nośnikowy o zawartości 24,8% Ni wagowo.

W sposobie według wynalazku, proces rafinacji może być skrócony i obejmować tylko dwa etapy: odśiuzowania i odkwaszania. Proces odbarwiania prowadzony jest równocześnie z procesem uwodornienia. W tym przypadku adsorbent spełnia podwójną rolę: odbarwienia substratu tłuszczowego i uaktywnienia katalizatora, a czas uwodornienia jest krótszy od czasu uwodornienia bez obecności ziemi bielącej w układzie reakcyjnym i przy pełnej rafinacji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że ziemia bieląca, wprowadzona do hydrogenatora jako składnik układu reakcyjnego, działa przyspieszająco na przebieg reakcji uwodornienia, nie zmieniając przy tym selektywności procesu oraz poziomu zawartości izomerów trans. Przy użyciu beżnośnikowego katalizatora nikłowego, wielkość absorpcji wodoru przez odbarwiony olej rzepakowy, w procesie jego uwodornienia w temperaturze 170°C i przy użyciu 0,1% Ni wagowo w stosunku do masy oleju, pokazana jest na wykresie 1, gdzie krzywa 1 — pokazuje uwodornienie oleju rzepakowego bez udziału ziemi bielącej, natomiast krzywe 2, 3, 4 i 5 — uwodornienie w obecności odpowiednio 0,3%, 0,9%, 1,5%, 2,1% wagowo ziemi bielącej w mieszaninie reakcyjnej.

Przy użyciu katalizatora nikłowego na nośniku, wielkość absorpcji wodoru przez odbarwiony olej rzepakowy w procesie jego uwodornienia w temperaturze 170°C i przy użyciu 0,1% Ni wagowych w stosunku do masy oleju, pokazana jest na wykresie 2, gdzie krzywa 1 — pokazuje uwodornienie oleju rzepakowego bez udziału ziemi bielącej, natomiast krzywe 2, 3, 4 i 5 — uwodornienie w obecności odpowiednio 0,3%, 0,9%, 1,5% i 2,1% wagowo ziemi bielącej w mieszaninie reakcyjnej.

Zmianę szybkości uwodornienia olejów można również przedstawić przy pomocy stałej szybkości reakcji. Załączony wykres 3 przedstawia wartości stałej K dla katalizatora nikłowego beżnośnikowego i na nośniku.

Efekt obecności ziemi bielącej E_z podczas uwodornienia, obliczony na podstawie wartości stałych szybkości reakcji K i przedstawiony jako procentowy wzrost szybkości uwodornienia olejów w obecności ziemi bielącej w mieszaninie reakcyjnej, w stosunku do szybkości uwodornienia olejów bez udziału ziemi bielącej w mieszaninie reakcyjnej, przedstawia wykres 4.

Stwierdzono ponadto, że ilość dodawanego absorbentu jest wielkością krytyczną i że maksymalne zwiększenie szybkości reakcji uwodornienia otrzymuje się, używając optymalnej ilości ziemi bielącej

w mieszaninie reakcyjnej. Ilość ta zależy od rodzaju substratu tłuszczowego i typu katalizatora.

Dla rafinowanego oleju rzepakowego optymalna ilość ziemi bielącej wynosi 0,9–1,5% wagowych, dla sojowego — 0,3–0,9% wagowych.

Stwierdzono szczególnie dużą skuteczność oddziaływania ziemi bielącej, obecnej w układzie reakcyjnym, na szybkość reakcji uwodornienia olejów trudno uwodorniających się (rzepakowy) i przy użyciu beżnośnikowego katalizatora nikłowego.

Dodatek ziemi bielącej powyżej wartości optymalnej powoduje zmniejszenie szybkości reakcji uwodornienia, jednak wartości szybkości reakcji są nadal większe od wartości uzyskanych według sposobów znanych, to znaczy bez obecności ziemi bielącej w mieszaninie reakcyjnej.

Należy podkreślić, że wyższy niż optymalny dodatek ziemi bielącej do mieszaniny reakcyjnej jest nieopłacalny ze względu na duże zużycie adsorbenta oraz duże straty oleju, zaadsorbowanego na ziemi bielącej.

Szybkość uwodornienia oleju rzepakowego, poddanego skróconej rafinacji, bez odbarwienia i bez udziału ziemi bielącej w układzie reakcyjnym, wyniosła dla oleju odkwaszonego około $K=19 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora beżnośnikowego, a około $30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora na nośniku.

Stała szybkości uwodornienia tego oleju w obecności 1,5% ziemi bielącej w układzie reakcyjnym wyniosła około $68 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (wartość $E_z=250\%$) dla katalizatora beżnośnikowego, a dla katalizatora na nośniku około $64 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (wartość $E_z=115\%$). Jeżeli olej ten poddano rafinacji z odbarwieniem i następnie uwodornieniu znanym sposobem, bez obecności ziemi bielącej w układzie reakcyjnym, w obecności katalizatora beżnośnikowego, wartość stałej szybkości reakcji wynosi około $50 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a dla katalizatora na nośniku $52 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Z porównania przytoczonych stałych szybkości reakcji widać wyższą efektywność procesu uwodornienia sposobem według wynalazku, ze skróconą rafinacją, od efektywności, gdy uwodornienie prowadzone jest z etapem odbarwiania w procesie rafinacji, a sam proces uwodornienia prowadzony jest sposobem znanym, która dla katalizatora beżnośnikowego wyniosła około 42%, dla katalizatora na nośniku około 14%.

Na podstawie badań stwierdzono, że rola ziemi bielącej w łącznym działaniu katalizatora i ziemi bielącej, w trakcie procesu uwodornienia, nie sprowadza się tylko do dalszego oczyszczenia substratu tłuszczowego. Wynika to z faktu, że olej rafinowany ziemią bielącą, w ilości 1,5% wagowych w warunkach prowadzenia procesu uwodornienia, bez obecności katalizatora i po oddzieleniu ziemi bielącej, uwodornia się wolniej, przy czym $K=47 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora beżnośnikowego; $K=56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora na nośniku, niż w obecności tej samej ilości ziemi bielącej w układzie reakcyjnym, gdy $K=68 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora beżnośnikowego, $K=64 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla katalizatora na nośniku. Po wprowadzeniu ziemi bielącej do układu, gdy pracuje katalizator częściowo zatruty, obserwuje się

natychmiastowy wzrost szybkości reakcji. Adsorbent działa „odtruwająco” na kontakt nikłowy, co pokazuje wykres 5, na którym krzywa 1 pokazuje uwodornienie oleju rzepakowego w obecności częściowo zatrutego katalizatora bežnośnikowego, krzywa 2 — w obecności świeżego katalizatora bežnośnikowego, krzywa 3 — z dodatkiem ziemi bielącej po 30-minutowej reakcji przeprowadzonej z katalizatorem bežnośnikowym częściowo zatrutym, przy czym proces uwodornienia prowadzono w temperaturze 170°C i przy użyciu 0,1% Ni wagowych w stosunku do masy oleju.

Sposób według wynalazku pozwala na obniżenie zużycia katalizatora i skrócenie czasu reakcji. Ponadto, zaletą sposobu jest łatwość oddzielania utwardzonego produktu tłuszczowego od katalizatora, szczególnie gdy stosowany jest katalizator bežnośnikowy. W przypadku wyeliminowania etapu bieleńia, proces rafinacji olejów i nienasyconych kwasów tłuszczowych ulega skróceniu, zmniejszając straty oleju oraz zużycie energii i aparatów.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I. Olej rzepakowy, po rafinacji obejmującej etapy: hydratacji, odkwaszania i odbarwiania, wprowadza się do hydrogenatora i dodaje ziemię bielącą w ilości 0,9% wagowych w stosunku do masy oleju. Następnie olej wraz z zawieszonym adsorbentem ogrzewa się w atmosferze wodoru, pod ciśnieniem około 2 ata, do temperatury 180°C intensywnie mieszając, po czym dodaje katalizator nikłowy na nośniku w ilości 0,05% Ni wagowych w stosunku do masy oleju i prowadzi proces uwodornienia. Utwardzony olej do temperatury topnienia 32°C oddziela się od ziemi bielącej i katalizatora przy pomocy pras filtracyjnych.

Przykład II. Olej rzepakowy, po rafinacji obejmującej etap hydratacji, odkwaszania i bieleńia, wprowadza się do hydrogenatora i dodaje ziemię bielącą w ilości 1,2% wagowych. Całość ogrzewa się do temperatury 180°C intensywnie mieszając, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem około 2 ata, po czym wprowadza się katalizator nikłowy bežnośnikowy w ilości 0,08% Ni wagowych w stosunku do masy oleju i prowadzi proces uwodornienia. Utwardzony olej oddziela się od ziemi bielącej i katalizatora na prasach filtracyjnych.

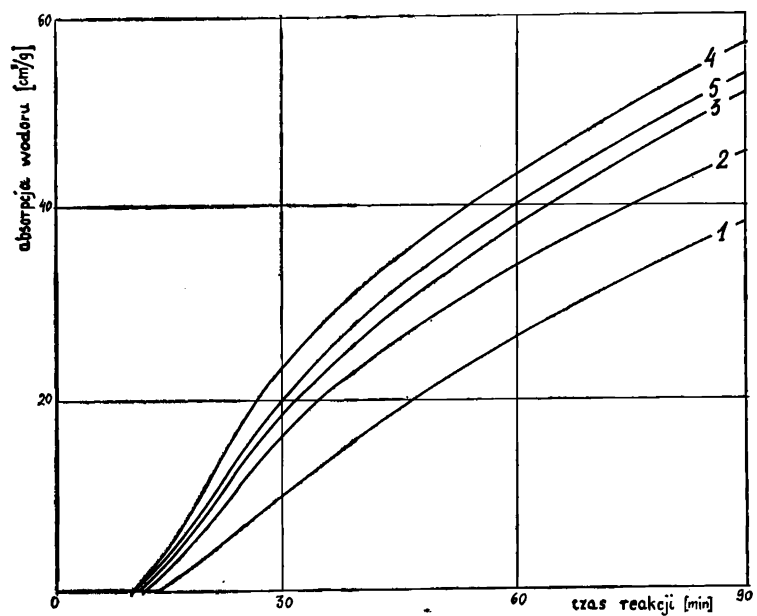
Temperatura topnienia utwardzonego tłuszczu wynosi 32°C.

Przykład III. Olej rzepakowy, po skróconej rafinacji, obejmującej tylko etapy hydratacji i odkwaszenia, wprowadza się do hydrogenatora i miesza intensywnie z 1,5% wagowych ziemi bielącej ogrzewając do temperatury 180°C, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 2 ata. Następnie wprowadza się katalizator bežnośnikowy w ilości 0,1% wagowych w stosunku do masy oleju i prowadzi proces uwodornienia. Olej utwardzony do temperatury topnienia 32°C oddziela się od ziemi bielącej i katalizatora przez filtrację.

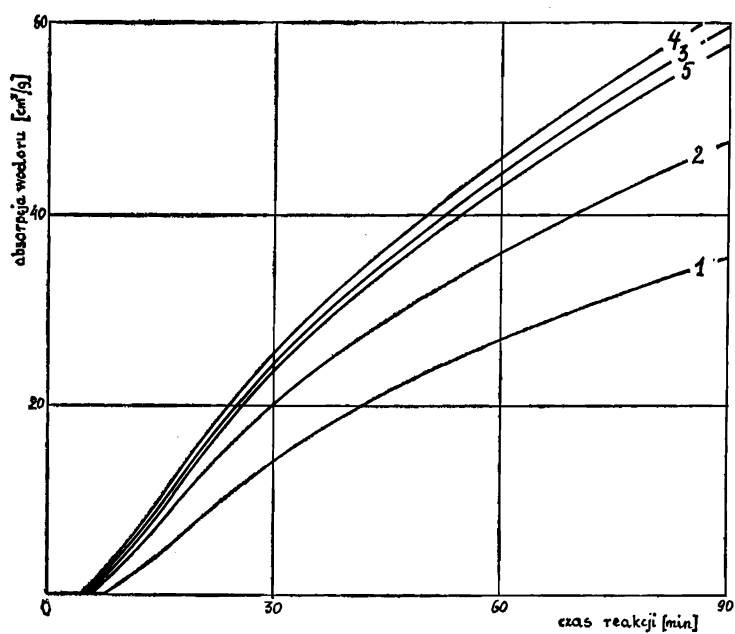
Przykład IV. Olej sojowy, po rafinacji obejmującej etap hydratacji, odkwaszania i odbarwiania wprowadza się do hydrogenatora i dodaje ziemię bielącą w ilości 0,9% wagowych w stosunku do masy oleju. Olej wraz z zawieszonym adsorbentem ogrzewa się w atmosferze wodoru pod ciśnieniem około 2 ata do temperatury 170°C intensywnie mieszając, po czym dodaje się katalizator nikłowy bežnośnikowy w ilości 0,06% Ni wagowych w stosunku do masy oleju i prowadzi proces uwodornienia. Olej utwardzony do temperatury 32°C oddziela się od katalizatora i ziemi bielącej przez filtrację.

Zastrzeżenie patentowe

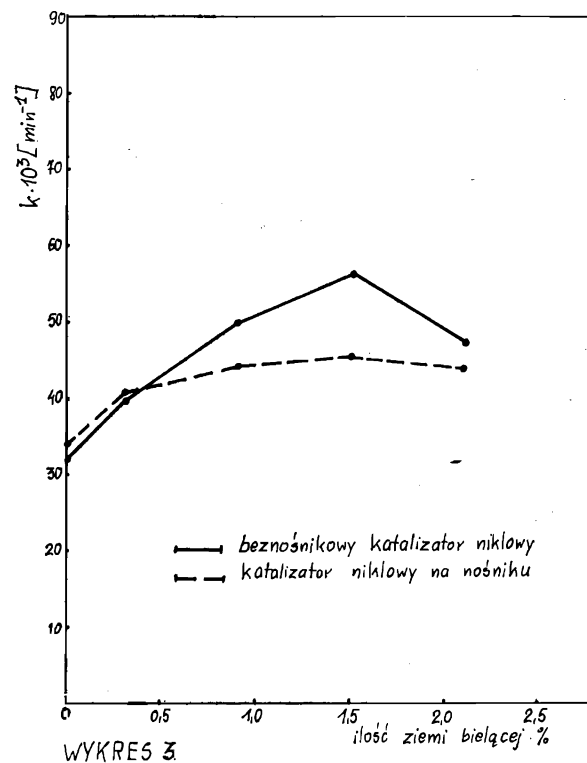
Sposób uwodornienia olejów, po rafinacji obejmującej proces odśluzowania, odkwaszania i ewentualnie odbarwiania, wodorem w obecności katalizatora na nośniku i bežnośnikowego, w temperaturze 160—190°C, pod ciśnieniem 1,5—2 ata, **znamienny tym**, że do poddanego uprzedniej rafinacji substratu tłuszczowego, umieszczonego w autoklawie (hydrogenatorze), dodaje się ziemię bielącą w ilości 0,1—2,5% wagowych i intensywnie mieszając, podgrzewa w atmosferze do temperatury 160—190°C, pod ciśnieniem 1,5—2 ata, po czym wprowadza się katalizator i prowadzi proces uwodornienia, do momentu uzyskania określonej temperatury topnienia produktu końcowego, a utwardzony produkt tłuszczowy oddziela się od katalizatora i adsorbenta znanymi sposobami filtracji.



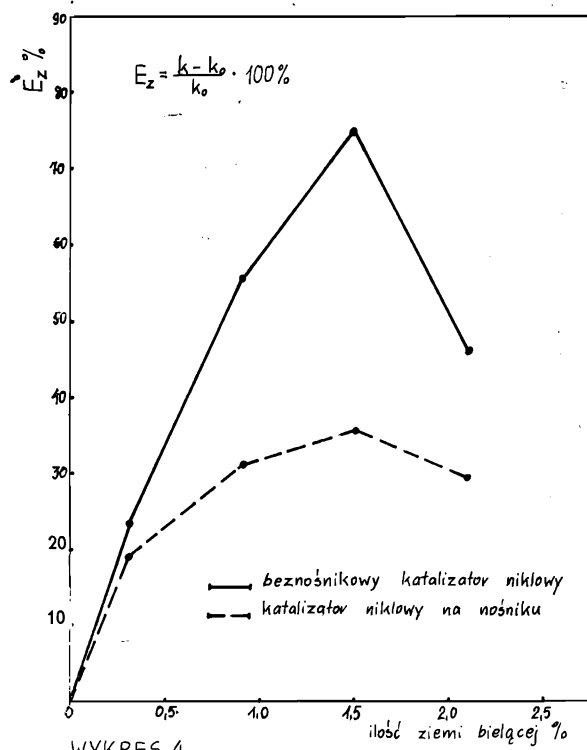
WYKRES 1



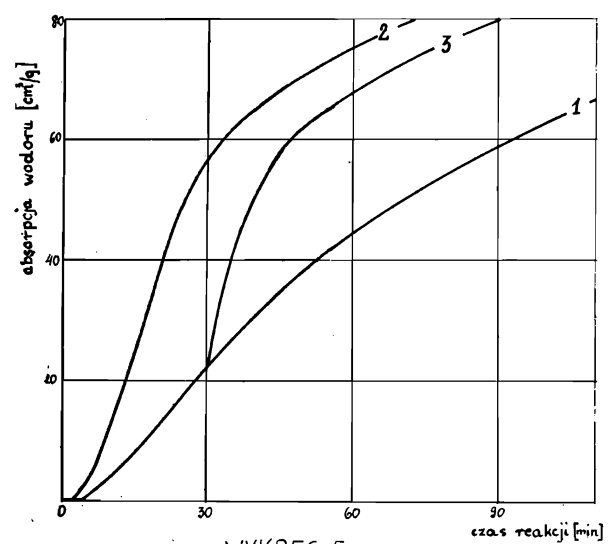
WYKRES 2



WYKRES 3.



WYKRES 4.



WYKRES 5