



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230634

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 24 02 83
(21) (PV 1270-83)

(44) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/74
B 01 J 23/86
C 07 C 51/36

(75)

Autor vynálezu

ZAJÍC JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA, ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc.,
ÚSTÍ nad Labem, FILIP VLADIMÍR ing., BAREŠ MILAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru

Vynález se týká způsobu přípravy heterogenního katalyzátoru, zejména ke katalýze hydrogenace volných nenasyčených mastných kyselin, kterým se řeší technologický postup kalcinace a redukce a způsob pasivace kovového katalyzátoru.

Stále vzrůstající potřeba nasycených mastných kyselin jako suroviny pro výrobu kovových solí, např. s vápníkem, hořčíkem, zinkem, olovem a dalšími kovy, pro výrobu organických derivátů nebo pro případné přímé využití, nutí výrobce využívat veškeré odpadní tuky a oleje a získávat z nich po štěpení a destilaci mastné kyseliny o různém stupni nenasyčenosti. Dosud známými způsoby se v dalším technologickém postupu nasycené a nenasyčené mastné kyseliny vzájemně dělí např. fyzikálním způsobem při dosažení disperzní soustavy pomocí odstředivek a/nebo se nenasyčené mastné kyseliny ve směsi vysytí vodíkem za přítomnosti vhodného katalyzátoru a získá se směs nasycených mastných kyselin s převažujícím obsahem kyseliny stearové.

V dosud známých postupech hydrogenace volných mastných kyselin se používají heterogenní katalyzátory na nosiči, především kovy VIb, VIIb a VIIIb skupiny periodické soustavy, převážně však nikl samotný nebo ve směsi s některými dalšími kovy uvedených skupin. Ni-katalyzátory po skončení posledního technologického úseku výroby, tj. redukce, jsou pyroforické a musí se z hlediska skladování pasivovat, což se obvykle provádí dlouhodobým působením dusíku (obvykle 30, ale spíše 50 hodin) a/nebo uvedením Ni-katalyzátoru pod vodík do vhodně ztuženého tuku a následným vyvločkováním na chladicích válcích. Byly sice navrženy i jiné způsoby pasivace, jako např. uvádí japon. pat. 181347 nebo některé další, ale nebyly realizovány pro svoji malou účinnost pasivace s přímým dopadem na nízkou aktivitu katalyzátoru.

Hydrogenace nenasycených mastných kyselin katalyzovaná práškovým Ni-katalyzátorem pasivovaným prvním nebo druhým způsobem se provádí vodíkem diskontinuálně nebo kontinuálně za tlaku 1 až 6 MPa. Po vysycení mastných kyselin do požadovaného stupně se katalyzátor odfiltruje. Podle způsobu pasivace katalyzátoru je získán výsledný produkt o vysoké nebo nízké čistotě. Konkrétně to znamená, že při použití katalyzátoru pasivovaného dusíkem nebo jiným inertním plynem se po filtraci získají čisté nasycené mastné kyseliny. V druhém případě při pasivaci tukem se získají nasycené mastné kyseliny s obsahem 1 až 2 % hmot. triacylglycerolů a jeho nevýhodou je, že toto znečištění tukem je možno odstranit jedině energeticky vysoce náročnou vakuovou redestilací mastných kyselin.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy heterogenního katalyzátoru, zejména ke katalýze hydrogenace volných nenasycených mastných kyselin, při němž se heterogenní katalyzátor připravuje kalcinací uhlíčitanu nikelnatého nebo chromitého, případně jejich směsi, na oxid tohoto kovu a jeho redukcí na katalyzátor. Jeho podstata spočívá v tom, že se oxid kovu případně směsí kovů redukuje na 50 až 80 % vyredukovaného kovu a po redukcí se získaný katalyzátor pasivuje volnými nasycenými mastnými kyselinami C_{12} až C_{22} , s výhodou C_{16} až C_{18} . Pasivace se provádí dynamickým způsobem, například mícháním při teplotě 60 až 120 °C s výhodou 70 až 90 °C po dobu 10 až 180 hodin.

Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru podle vynálezu je založen na dosažení vhodného stupně redukce oxidu kovu vodíkem a jeho pasivaci nasycenými kyselinami.

Jeho účinek při katalýze hydrogenace nenasycených mastných kyselin spočívá v jeho vysoké aktivitě, tj. katalytické účinnosti při stupni redukce v rozmezí 55 až 80 Ni/NiO. Stupeň redukce lze vhodně regulovat dobou redukce a teplotou reakce. Z řady pokusů byla odvozena obecná závislost stupně redukce R na době (τ) a teplotě ve tvaru regresní přímky: $R = A \ln \tau + B$, kde A je hodnota směrnice prakticky nezávislá na teplotě, ale závislá na tvaru zrna katalyzátoru, B - hodnota úseku je přímo úměrná teplotě redukce a nepřímo úměrná zrnění katalyzátoru.

Výhoda způsobu přípravy heterogenního katalyzátoru podle vynálezu oproti dosud známým způsobům spočívá v tom, že katalyzátor je vysoce účinný při hydrogenaci volných nenasycených mastných kyselin a po skončení hydrogenace a po jeho odfiltrování není nutná následná redestilace nasycených mastných kyselin.

Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru podle vynálezu je v dalším popsán v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Katalyzátor po redukcí se pod vodíkem vnáší do nasycených mastných kyselin zahřátých na teplotu 70 až 75 °C za míchání turbínovým nebo vrtulovým míchadlem o frekvenci otáčení 1 až 10 s^{-1} tak dlouho, až koncentrace kovu, např. niklu, dosáhne nejméně 14 % hmot.

P ř í k l a d 2

Ni-katalyzátor byl připraven srážením roztoku dusičnanu nikelnatého za přítomnosti nosiče (křemeliny) roztokem uhlíčitanu sodného běžným způsobem. Po vyprání a vysušení při 140 °C byl uhlíčitan nikelnatý kalcinován 6 h při teplotě 400 až 410 °C a redukován vodíkem při teplotě 400 °C 30 min. Dosažený stupeň redukce byl 36,2 % Ni/NiO. Ztužované byly destilované mastné kyseliny kostního tuku o jodovém čísle 56,9 s 0,5 % hmot. Ni-kat./mast. kyseliny při teplotě 200 °C po dobu 120 min. Jodové číslo za uvedených podmínek pokleslo při tlaku 0,1 MPa na 35,7, při 0,5 MPa na 31,2 a při 1,5 MPa na 22,3. Obsah Ni-mýdel v produktu byl od 100 do 15 p.p.m podle výše tlaku.

Příklad 3

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 a 2. Teplota redukce byla 410 °C, doba redukce 6 h 30 min, stupeň redukce 58,0 % Ni/NiO, doba pasivace v technické kyselině stearové 186 h. Ztužovány byly opět destilované mastné kyseliny kostního tuku o jodovém čísle 56,9 s 0,5 % Ni katalyzátoru (vztaženo na mastné kyseliny), teplota reakce 200 °C.

Doba reakce	tlak v MPa	jodové číslo
120 min	0,1	6,9
240 min	0,1	1,6
120 min	1,0	2,1
240 min	1,0	0,5
60 min	2,5	10,1
120 min	2,5	1,3
240 min	2,5	0,2

Obsah nikelnatých mýdel v produktu se pohyboval podle tlaku a doby reakce od 95 do 6 p.p.m.

Příklad 4

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 a 2. Teplota redukce byla 410 °C, doba redukce 10 h, stupeň redukce 62,3 % Ni/NiO, doba pasivace katalyzátoru v technické kyselině palmitové 185 hod. Ztužovány byly destilované mastné kyseliny kostního tuku o jodovém čísle 56,9 s 0,5 % Ni katalyzátoru, teplota reakce 220 °C.

Doba reakce	tlak v MPa	jodové číslo
120 min	0,1	6,0
240 min	0,1	0,8
60 min	2,0	9,1
120 min	2,0	1,8
60 min	4,5	0,5

Obsah nikelnatých mýdel v produktu se pohyboval podle tlaku a doby reakce od 100 do 2 p.p.m.

Příklad 5

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 a 2. Teplota redukce byla 410 °C; doba redukce 0,5 h, 3 h, 6,5 h; stupeň redukce 36,2, 48,8, a 58,0 % Ni/NiO. Ztužovány byly destilované mastné kyseliny kostního tuku o jodovém čísle 56,9 s 0,5 % Ni katalyzátoru (vztaženo na hmotnost mastných kyselin), teplota reakce 200 °C, doba hydrogenace 120 min, tlak 0,1 MPa.

stupeň redukce % Ni/NiO	doba pasivace Ni-katalyzátoru v h	výsledné jodové číslo hydrogenovaných mast. kyselin
36,2	23	27,6
	68	27,6
	137	35,7
48,8	22	18,7
	68	15,1
	168	32,9
58,0	18	8,7
	63	9,7
	136	8,8
	186	6,9

Příklad 6

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 a 2. Teplota redukce byla 410 °C, doba redukce 6,5 h, stupeň redukce 58,0 Ni/NiO. Doba pasivace katalyzátoru v technické kyselině stearové byla 186 h. Ztužovány byly destilované mastné kyseliny sojového oleje o jodovém čísle 130,2 s 0,5 % hmot. Ni-katalyzátoru, teplota reakce 220 °C.

doba reakce	tlak v MPa	jodové číslo
60 min	0,1	85,2
240 min	0,1	3,5
45 min	2,0	45,3
120 min	2,0	5,6

Příklad 7

Katalyzátor byl připraven stejným postupem jako v příkladu 1 a 2 s tím rozdílem, že při srážení roztoku nikelnaté sole (dusičnanu) uhličitánem sodným byla použita směs 80 % hmot. nikelnaté sole a 20 % chromité sole (dusičnanu). Teplota redukce 420 °C, doba redukce 7 h. Ztužovány byly destilované mastné kyseliny sojového oleje o jodovém čísle 130,2 s 0,5 % hmot. Ni na mastné kyseliny, teplota reakce 200 °C.

doba reakce	tlak v MPa	jodové číslo
120 min	0,1	48,6
240 min	0,1	7,1
300 min	0,1	1,2
60 min	1,5	32,4
120 min	1,5	4,8

Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru podle vynálezu je obzvláště vhodný pro získání katalyzátoru na výrobu nasycených mastných kyselin bez následující jejich redestilace, zejména kyseliny palmitové a stearové z odpovídajících nenasycených mastných kyselin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy heterogenního katalyzátoru, zejména ke katalýze hydrogenace volných nenasycených mastných kyselin, při němž se heterogenní katalyzátor připravuje kalcinací uhličitanu nikelnatého nebo chromitého, případně jejich směsí, na oxid tohoto kovu a jeho redukcí na katalyzátor, vyznačující se tím, že se oxid kovu případně směsí kovů redukuje při 380 až 460 °C na 50 až 80 % vyredukovaného kovu a po redukcí se získaný katalyzátor pasivuje volnými nasycenými mastnými kyselinami C₁₂ až C₂₂, s výhodou C₁₆ až C₁₈ dynamickým způsobem, například mícháním, při teplotě 60 až 120 °C, s výhodou 70 až 90 °C po dobu 10 až 190 hodin.