

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 406 422 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG
veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3
EPÜ

(21) Anmeldenummer: **89904300.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C11C 3/12, B01J 23/44**

(22) Anmeldetag: **20.01.89**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU89/00016

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 90/08180 (26.07.90 90/17)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.01.91 Patentblatt 91/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **INSTITUT KHIMICHESKOI FIZIKI**
AKADEMII NAUK SSSR
ul. Kosygina, 4
Moscow, 117977(SU)

Anmelder: **MOSKOVSKY FILIAL**
VSESOJUZNOGO
NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKOGO
INSTITUTA ZHIROV
1 Schipovsky per., 26
Moscow, 113093(SU)

(72) Erfinder: **VORONIN, Alexandr Nikolaevich**
proezd Stroitelei, 4-23 Moskovskaya obl.
pos. Chernogolovka, 142432(SU)
Erfinder: **SAVCHENKO, Valery Ivanovich**
ul. Tsentralnaya, 4a-34 Moskovskaya obl.
pos. Chernogolovka, 142432(SU)
Erfinder: **BRIKENSHEIN, Khaim-Mordkhe**

Aronovich

ul. Vtoraya, 5-1 Moskovskaya obl.
pos. Chernogolovka, 142432(SU)

Erfinder: **KHAGUROV, Aslancheri Ajubovich**
ul. Saratovskaya, 1-1-29

Moscow, 109518(SU)

Erfinder: **PARONIAN, Vladimir Khachikovich**
ul. Profsojuznaya, 156-2-30

Moscow, 117465(SU)

Erfinder: **AZNAURIAN, Melkon Pavlovich**
ul. Menzhinskogo, 38-1-54

Moscow, 129291(SU)

Erfinder: **GORENSHTEIN, Boris Moishovich**
ul. Rossoshanskaya, 7-1-217

Moscow, 113535(SU)

Erfinder: **TER-MINASIAN, Rafael Ishkhanovich**
ul. 8 Marta, 6-2

Moscow, 125083(SU)

(74) Vertreter: **von Föner, Alexander, Dr. et al**
Patentanwälte v. Föner, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3; 3
D-8000 München 90(DE)

(54) **VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HYDRIERUNG PFLANZLICHER ÖLE UND FETTE.**

(57) Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten, das die Kontaktumsetzung des Ausgangsproduktes mit Wasserstoff in Gegenwart eines Palladium-Katalystors, dessen Teilchengröße von 50 bis 350 um beträgt, unter Anfallen eines Hydrogenisats, die Ausbildung eines Stromes aus dem Reaktionsgemisch, den man der Zirkulation

zuleitet, und die Ableitung des Hydrogenisats aus dem zirkulierenden Reaktionsgemisch mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 8 m/s mit einem autonomen Strom versieht, der unter einem Winkel von 90 bis 180 Grad zum zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches gerichtet ist.

EP 0 406 422 A1

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HYDRIERUNG VON
PFLANZENÖLEN UND FETTEN

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von
5 hydrierten Fetten-Hartfette-, insbesondere auf ein Verfahren
zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten.

Zugrundeliegender Stand der Technik

Bekannt ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydrie-
rung von Pflanzenölen und Fetten bei Verwendung eines in
10 dem zu bearbeitenden Öl (Fett) suspendierten Katalysators.
Die Hydrierung erfolgt im Gleichstrom bei der Zuführung einer
Ölsuspension aus Katalysator und Wasserstoff dem unteren Teil
eines Reaktors. Das bei der Kontaktumsetzung von Pflanzen-
ölen und Fetten mit dem Wasserstoff entstehende Hartfett
15 wird im Gemisch mit dem Katalysator und dem Wasserstoff aus
dem oberen Teil des Reaktors einem Separator zugeführt, in
dem der Wasserstoff vom Hartfett abgetrennt und in eine Rei-
nigungsanlage abgeleitet wird. Das Hartfett mit dem Kataly-
sator, befreit vom Wasserstoff, wird zuerst dem Abstehen-
20 lassen und dann der Filtration auf Filterpressen zugeleitet
(B.N.Tjutjinnikov u.a. "Technologia pererabotki zhirov" -
Technologie der Fettverarbeitung"-, Moskau, 1970, S. 200-223).

Als Katalysatoren werden bei der Hydrierung Nickel- und
Kupfer-Nickel-Katalysatoren verwendet.

25 Für das genannte Verfahren ist ein arbeitsaufwendiger
Arbeitsgang der Reinigungsfiltration des Hartfettes vom
Katalysator, eine niedrige Selektivität des Hydrierungspro-
zesses, die Notwendigkeit einer kontinuierlichen und präzi-
sen Dosierung des Katalysators, der in den Prozeß eingeführt
30 wird, kennzeichnend. Bei der Realisierung dieses Verfahrens
gibt es außerdem Verluste an Katalysator während der Filtra-
tion.

Bekannt ist auch ein Verfahren zur kontinuierlichen Hyd-
rierung von Pflanzenölen und Fetten bei der Barbotage des
35 Wasserstoffs in Gegenwart von feindispersen Katalysatoren.
Das im Reaktor anfallende Hartfett im Gemisch mit dem Kata-
lyikator wird kontinuierlich der Filtration auf Filterpres-
sen zugeleitet (SU, A, 103217).

Bei der Durchführung des Hydrierungsprozesses in sol-
40 chem Verfahren gibt es wesentliche Verluste an Katalysato-

ren und Ölen (Fetten) bei der Filtration des Zielproduktes. Die Filtration auf Filterpressen stellt außerdem eine arbeitsaufwendige und feuergefährliche Operation dar. Das hydrierte Hartfett gelangt zur Filtration im Gemisch mit dem Katalysator. Der feindisperse Katalysator verstopft das Gewebefilter und es ist nach einigen Stunden des Betriebes die Reinigung des Filtergewebes vom Katalysator erforderlich. Beim Gelangen von Wasserstoff auf Filterpressen ist die Entzündung des Gewebefilters, das mit Fett und Katalysator durchtränkt ist, möglich.

Bei der Realisierung der Hydrierung nach dem genannten Verfahren ist es notwendig, den in den Prozeß einzuführenden Katalysator kontinuierlich und präzise zu dosieren, was darauf zurückzuführen ist, daß der Katalysator aus dem Reaktor zusammen mit dem anfallenden Hydrogenisat kontinuierlich der Filtration zugeleitet wird.

Der Hydrierungsprozeß von Pflanzenölen (Fetten) mit den in diesem Verfahren verwendeten Nickel- und Nickel-Kupfer-Katalysatoren verläuft außerdem mit einer ausreichenden Geschwindigkeit und bei Temperaturwerten nicht unter 180°C . Bei solchen hohen Temperaturwerten kommen neben dem Hauptprozeß der Hydrierung von Fetten Abbauprozesse von Fetten zustande, es entstehen ungebundene Säuren, Akrolein und andere Abbauprodukte. Das Vorhandensein dieser Abbauprodukte verschlechtert die Qualität des anfallenden Hartfetts und verlangt seine zusätzliche Raffination und Desodoration.

Das bekannte Verfahren schließt auch nicht das Gelangen von Nickel, das ein Nahrungsgift darstellt, in die Hydrierungsprodukte aus, was wesentlich die Qualität des Zielproduktes verschlechtert.

Die Leistung des bekannten Hydrierungsprozesses von Pflanzölen und Fetten bei Verwendung von Nickel- und Kupfer-Nickel-Katalysatoren beträgt 4 t Fett (Öl) je 1 m^3 des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl:aktives Metall = $500-10^3:1$.

Bekannt ist ebenfalls die Durchführung der Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten in Gegenwart eines Palladiumkatalysators auf aktivem Aluminiumoxid (Unionsforschungs-institut für Fette des Staatlichen Komitees für Lebensmittel-

industrie beim Staatlichen Plankomites der UdSSR, Werke, Ausgabe XXIII, 1963, Leningrad. D.V. Sokolsky und K. Zhurbanov "Gidrirovaniye podsolnetchnogo masla na palladievyykh katalisatorakh..." - Hydrierung von Sonnenblumenöl auf Palladiumkatalysatoren..."-, S.309-315.

Die Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten kann man in diesem Fall bei einer Temperatur von 100 bis 140°C, aber bei einem Druck bis 10 kp/cm² vornehmen, was sich positiv auf die Qualität des Zielproduktes auswirkt. Die Leistung des Hydrierungsprozesses bei einem Druck von 10 kp/cm² beträgt 170 ml Fett (Öl) je 1 Liter des Reaktionsvolumens pro Stunde bei einem Verhältnis Öl: aktives Metall = 250000:1.

Bei Verringerung des Druckes bis 2,5 kp/cm² vergrößert sich jedoch die Dauer der Hydrierung auf 126 Minuten und die Prozeßleistung verringert sich um das 2,8fache.

Offenbarung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein solches Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten zu entwickeln, in dem es durch Änderung der Bedingungen der Kontaktumsetzung von Ausgangsöl beziehungsweise von Fetten mit Wasserstoff und Katalysator möglich wäre, die Leistung des Hydrierungsprozesses bei Verbesserung der Qualität des anfallenden Zielproduktes zu steigern und die Verluste an Zielprodukt und an verwendetem Katalysator zu verringern.

Beste Ausführungsform der Erfindung

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man im Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten durch Kontaktumsetzung von Öl beziehungsweise von Fetten mit Wasserstoff in Gegenwart eines feindispersen Palladiumkatalysators und durch anschließende Ableitung des entstehenden Hydrogenisats erfindungsgemäß einen Katalysator mit einer Korngröße von 50 bis 350 µm verwendet und aus einem Teil des Reaktionsgemisches, das diesen Katalysator enthält, einen Strom ausbildet, den man der Zirkulation zuleitet, bei Erreichung einer Geschwindigkeit des genannten Stromes gleich 2 bis 8 m/s man daraus das Hydrogenisat in einem autonomen Strom ableitet, der unter einem Winkel von 90 bis 180 Grad zum zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches gerichtet ist.

Durch das angemeldete Verfahren wurde es möglich, eine Prozeßleistung zu erreichen, die von 10 bis 20 t Öl (Fett) je ein m³ des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis des Reaktionsvolumens Öl:aktives Metall - 500.10⁵:1 beträgt. Dabei sind die Verluste an Fett und Katalysatoren praktisch ausgeschlossen, das entstehende Hartfett enthält keine Abbauprodukte von Fetten, die Säurezahl des anfallenden Produktes beträgt von 0,30 bis 0,35 mg KOH.

Erfindungsgemäß ist es zweckmäßig, einen Katalysator folgender Zusammensetzung in Masse% zu verwenden:

Palladium	$5 \cdot 10^{-3}$ - 2
Bor	10^{-6} - 10^{-4}
Aluminiumoxid	das übrige.

Im Vergleich zum Palladium-Katalysator auf Aktivkohlegrundlage erhält man bei Hydrierung von Öl und Fetten, die an einem Palladium-Katalysator auf der Grundlage von aktivem Aluminiumoxid erfolgt, ein Produkt mit einer besseren Qualität (Schmelzpunkt ist niedriger, die Säurezahl auch).

Weitere Ziele und Vorteile der angemeldeten Erfindung werden aus der nachstehenden eingehenden Beschreibung des Verfahrens zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten und aus den Ausführungsbeispielen dieses Verfahrens ersichtlich.

Das angemeldete Verfahren ist zur Hydrierung von Pflanzenölen, beispielsweise von Sonnenblumenöl, Baumwollsaamenöl, Rapsöl, Palmöl und Fetten, beispielsweise Rindertalg, geeignet.

Tabelle

Durchschnittliche Fett- und Säurezusammensetzung
von Pflanzenölen und Fetten

Öl (Fett)	Glyzeride der gesät- tigten Säuren	Glyzeride d. Oleinsäure	Glyzeride d. Linolsäure	Glyze- ride d. Linolein- säure
Maisöl	11,7	46,3	42,0	-
Leinöl	10,0	21,0	24,0	45,0
Palmöl	47,5	43,0	9,5	-
Sonnenblumen- öl	7,5	34,0	58,5	-
Rapsöl	3,5	23,9	19,8	1,8
und 51% Glyzeride der Erukasäure				
Sojabohnenöl	11,7	33,5	52,5	2,3
Baumwollsaamen- öl	23,5	33,0	43,5	-
Hammeltalg	56,9	39,5	3,5	-
Rindertalg	50,5	46,5	3,0	-
Schweine- schmalz	36,9	51,5	11,6	-
Hanfsamenöl	11,5	11,0	43,0	21,0
Kakaoöl	59,0	39,0	2,5	-

Der Hydrierungsprozeß von Pflanzenölen und Fetten be-
steht in der Umsetzung von Öl beziehungsweise Fett mit Was-
serstoff in Gegenwart eines feindispersen Katalysators, wo-
durch die Sättigung von Doppelbindungen der ungesättigten
Verbindungen, die im Öl (Fett) enthalten sind, mit Wasser-
stoff und die Bildung von hydrierten Fetten- Hartfetten zu-
standekommen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung von Öl beziehungs-
weise Fett in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, der
eine Teilchengröße von 50 bis 350 μm aufweist. In Überein-
stimmung mit der angemeldeten Erfindung ist es zweckmäßig,
einen Katalysator zu verwenden, der Palladium darstellt,
das (mittels Durchtränkung) auf einen aktiven Träger, bei-
spielsweise Aktivkohle, aktives Aluminiumoxid, aufgetragen
ist. Der vorzuziehende Katalysator weist folgende Zusammen-

setzung auf: Palladium - von 5×10^{-3} bis 2 Masse%, Bor - von 10^{-6} bis 10^{-4} Masse%, Träger - beispielsweise Aluminiumoxid - das übrige.

5 Einen solchen Katalysator kann man durch Suspendieren in 200 ml Wasser eines aktiven γ -Aluminiumoxide mit einer Teilchengröße von 50 bis 160 μm gewinnen.

10 Dieser Suspension werden unter Vermischen 0,0085 bis 3,384 g Palladiumchlorid zugegossen, das vorher in einer 3%igen Lösung der Salzsäure aufgelöst wurde. Das gewonnene Gemisch wird innerhalb einer Stunde bis zur Erreichung einer vollständigen und gleichmäßigen Durchtränkung des Aluminiumoxids mit Palladiumverbindungen stehengelassen. -

15 Das Reaktionsgemisch wird mit einer 3%igen wässrigen NaOH-Lösung behandelt und innerhalb von 30 Minuten stehengelassen, wonach man innerhalb von 2 Minuten 0,3 bis 6,0 g NaBH_4 in einer 1%igen wässrigen NaOH-Lösung gleichmäßig zusetzt, das Gemisch wird bei einer Temperatur von 30°C innerhalb von 15 Minuten stehengelassen und dann 15 Minuten gekocht, gefiltert, im destillierten Wasser gespült und an der
20 Luft bei einer Temperatur von 100 bis 110°C innerhalb von 3 Stunden getrocknet.

25 Die Verringerung des Gehalts an Palladium im Katalysator unter $5 \cdot 10^{-3}$ Masse% verursacht eine wesentliche Senkung der Leistung des Hydrierungsprozesses und eine schnelle Desaktivierung des Katalysators.

Bei der Erhöhung des Gehaltes an Palladium über 2 Masse% verringert sich auch die Leistung des Hydrierungsprozesses, umgerechnet auf 1 g des aktiven Metalls.

30 Die Einführung in den Katalysator eines Borzusatzes in einer Menge unter 10^{-5} Masse% führt zur Verschlechterung der Qualität des bei der Hydrierung anfallenden Hartfettes (der Schmelzpunkt vergrößert sich auf 35 bis 36°C) und zur Senkung der Leistung des Hydrierungsprozesses.

35 Die Einführung von Bor in einer Menge über 10^{-4} Masse% ist nicht zweckmäßig, weil dies nicht zur Veränderung der Prozeßleistung und Verbesserung der Qualität führt.

Zweckmäßigerweise soll der Hydrierungsprozeß bei einem Verhältnis des genannten Katalysators zu dem zu hydrierenden Ausgangsstoff gleich 1:20 bis 1:1000 erfolgen.

Der Prozeß der Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten wird erfindungsgemäß in Übereinstimmung mit der angemeldeten Erfindung im Volumen eines sich vermengenden Gas-Flüssigkeit-Gemisches durchgeführt. Hierfür wird beispielsweise
5 dem oberen Teil der Reaktionszone das zu hydrierende Öl beziehungsweise Fett sowie Palladiumkatalysator zugeführt, der eine Teilchengröße von 50 bis 350 μm aufweist. Dem unteren Teil der Reaktionszone wird unter Barbotage Wasserstoff zugeführt. Die in der Reaktionszone anfallende Suspension
10 (Reaktionsgemisch) wird ständig vermischt. Wie oben erwähnt, kommt in der Reaktionszone bei der Kontaktumsetzung von Öl und Fett mit Wasserstoff die Bildung eines Hydrogenisats- des Hartfetteszustande, das vom Katalysator abzuscheiden ist.

Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß aus einem Teil des
15 Reaktionsgemisches ein Strom ausgebildet und dieser wird der Zirkulation zugeleitet. Es wurde gefunden, daß sich bei der Erreichung einer Geschwindigkeit des zirkulierenden Stromes eines Gemisches aus Hartfett, Katalysator und Wasserstoff gleich 2 bis 8 m/s das Hartfett in Form eines autonomen
20 Stromes aus dem genannten Strom ableiten läßt, das praktisch keinen Katalysator enthält. In Übereinstimmung mit der angemeldeten Erfindung soll der abzuleitende autonome Strom unter einem Winkel von 90 bis 180 Grad zum zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches gerichtet sein.

25 Der Überschuß an Wasserstoff, der in die Reaktion nicht getreten ist, wird einem Reinigungssystem zugeführt.

Auf diese Weise wird das Zielprodukt -das Hartfett- von dem Reaktionsgemisch abgetrennt und aus dem zirkulierenden Strom dieses Gemisches abgeleitet. Der nach der Abscheidung
30 des Hartfettes übriggebliebene Katalysator in Form einer Suspension und ein Teil des in der Reaktionszone gebildeten aber mit dem autonomen Strom nicht abgeführten Hartfettes treten dann in die Reaktionszone in deren unteren Teil zwecks kontinuierlicher Beteiligung des Katalysators an der
35 Reaktion der Hydrierung ein.

Zur Herstellung eines Produktes mit höherer Qualität und zur Vermeidung des Durchbruchs des nichtumgesetzten Öls (Fetts) wird der Hydrierungsprozeß von Pflanzenölen und Fetten in einer Kaskade aus zwei bis vier Reaktorsystemen

bei einer Temperatur von 120 bis 150°C und bei einem Normaldruck des Wasserstoffs vorgenommen.

Durch die Reälisierung des Verfahrens zur Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten in Übereinstimmung mit der angemeldeten Erfindung wurde es möglich, eine Prozeßleistung zu erreichen, die 10 bis 20 t Öl (Fett)/m³ des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl (Fett): aktives Metall gleich 500 - 10⁵ : 1 beträgt. Dabei sind praktisch keine Verluste an Katalysator zu verzeichnen.

Das anfallende Hartfett enthält praktisch keine Abbauprodukte von Fett, seine Säurezahl beträgt von 0,30 bis 0,35 mg KOH, was sich nicht sehr stark von der Säurezahl des Ausgangsproduktes (von 0,25 bis 0,30 mg KOH) unterscheidet, das heißt daß das hergestellte Produkt keiner zusätzliche Raffination bedarf.

Beim Herausführen des Zielproduktes aus dem zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches ist eine Geschwindigkeit des letzteren unter 2 m/s - wie Experimente gezeigt haben - nicht ausreichend dafür, daß die Teilchen des Katalysators mit den genannten Größe die erforderliche Trägheit gewinnen und somit nicht in den Strom des abzuleitenden Hartfettes geraten.

Bei einer Geschwindigkeit des zirkulierenden Stromes des Reaktionsgemisches über 8 m/s entstehen Wirbelströme im Reaktionsgemisch es wird die Zerkleinerung des Katalysators bis zu einer Teilchengröße unter 50 µm vorgenommen, was ihr Gelangen auch bei einer Geschwindigkeit von 2 m/s in den Strom des abzuleitenden Hydrogenisats nach sich zieht.

Bei Verwendung eines Katalysators mit einer Teilchengröße über 350 µm wird in dem angemeldeten Hydrierungsverfahren ein unvollständiges Suspendieren des Katalysators in dem der Hydrierung ausgesetzten Öl beziehungsweise Fett beobachtet. Ein Teil solchen Katalysators schlägt sich im unteren Teil der Reaktionszone nieder beteiligt sich nicht an der Hydrierungsreaktion, dabei sinkt die Prozeßleistung um das 5 bis 10fache.

In Übereinstimmung mit der angemeldeten Erfindung wird das im Ergebnis der Hydrogenisierung von Pflanzenölen und

Fetten angefallene Hartfett durch einen autonomen Strom abgeleitet, der zum zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches unter einem Winkel von 90 bis 180 Grad gerichtet sind.

Experimentell wurde festgestellt, daß bei einem Wert
5 des genannten Winkels unter 90 Grad und bei einer Geschwindigkeit von 2 bis 8 m/s die Ableitung des Hartfettes aus dem zirkulierenden Reaktionsgemisch nicht sichergestellt wird, die Zusammensetzung des Produktes im zirkulierenden und im autonomen Strom unterscheidet sich praktisch nicht.

10 Zum besseren Verstehen dieser Erfindung werden folgende Beispiele für ihre konkrete Ausführung angeführt.

Beispiel 1

Die Hydrierung von Baumwollsamölen erfolgt in zwei hintereinander gekoppelten Reaktorsystemen, bei denen das Volumen der Reaktionszonen 0,5 l beträgt, bei einer Temperatur von 120 bis 140°C und einem normalen Druck des Wasserstoffs unter Verwendung eines 2%igen Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid.
15

Den Angaben der Gas-Flüssigkeit-Chromatografie zufolge weist das Ausgangsöl folgende Zusammensetzung auf: Gehalt an Glyzeriden der Linolsäure - 54 Masse%, Gehalt an Glyzeriden der Oleinsäure - 20,8 Masse%, Gehalt an Glyzeriden der gesättigten Säuren - 25,2 Masse%.

Die Ausgangszahl des Öls beträgt 110, die Säurezahl des Öls beträgt 0,25 mg KOH.
25

Die Zubereitung des 2%igen Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid erfolgt bei folgendem Verhältnis der Komponenten : Palladiumchlorid-3,384 g, konzentrierte HCl - 6 ml, 3%ige wässrige NaOH-Lösung - 0,5 l, 1%ige wässrige NaOH-Lösung - 0,3 l, NaBH₄ - 6 g, Aluminiumoxid mit einem Dispersitätsgrad von 50 bis 160 µm - 100 g.
30

In jedes der Reaktorsysteme wurden je 20 g Katalysator und das Baumwollsamölen in einer Menge von ungefähr 0,8 l aufgegeben. Des weiteren wird dem unteren Teil der Reaktionszone jedes der Reaktorsysteme Wasserstoff in einer Menge von 20 l/s zugeführt, es wird eine Mischvorrichtung eingeschaltet, die gleichzeitig auch die Zirkulation des Stromes des Reaktionsgemisches gewährleistet.
35

Bei Erreichung einer Geschwindigkeit des Reaktionsge-

misches im zirkulierenden Strom gleich 5 m/s wird das Hydrogenisat - das Hertfett - mit einem autonomen Strom abgeleitet, der zum zirkulierenden Strom unter einem Winkel von 90 Grad gerichtet ist.

5 Der nichtreagierte Überschuß an Wasserstoff wird in ein Reinigungssystem abgeleitet.

Innerhalb von 1,5 Stunden im ersten Reaktorsystem und innerhalb von 2,5 Stunden im zweiten Reaktorsystem erfolgt die Hydrierung unter diskontinuierlichen Bedingungen ohne
10 Überlauf des Hydrogenisats aus einem System in das andere.

Zu diesem Zeitpunkt erhält man in den Reaktorsystemen Hydrogenisate mit folgenden Kenndaten:

- | | | |
|----|-------------------|---|
| 15 | I. Reaktorsystem | Jodzahl beträgt von 90 bis 95,
Schmelzpunkt beträgt 26 bis 29°C;
Glyzeride der Linolsäure - 30 bis 35 Masse%;
Glyzeride der Oleinsäure - 30 bis 35 Masse%;
Glyzeride der gesättigten Säure - 25 Masse%. |
| 20 | II. Reaktorsystem | Jodzahl beträgt 75 bis 80,
Schmelzpunkt beträgt 32 bis 33°C;
Glyzeride der Linolsäure - 10 Masse%;
Glyzeride der Oleinsäure - 60 bis 65 Masse%;
Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 30 Masse%. |
| 25 | | |

Bei Erreichung der genannten Kenndaten der Hydrogenisate beginnt man kontinuierliche Zuführung von Öl in einer
30 Menge von 800 g/h in die Reaktionszone des ersten Reaktorsystems, indem die Reaktorsysteme mittels einer Rohrleitung verbunden werden. Aus dem ersten Reaktorsystem wird das Hydrogenisat in die Reaktionszone des zweiten Reaktorsystems abgeleitet, an dessen Austritt das Hartfett in der gleichen
35 Menge (800 g/h) anfällt, das frei vom Katalysator ist.

Die Leistung beträgt 19,2 kg Öl je Liter des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl: aktives Metall = 1000:1.

Während der ganzen Zeit des kontinuierlichen Betriebes fehlt das Forttragen des Katalysators mit den Reaktionsprodukten, es sind praktisch keine Verluste an Katalysator und an Fetten zu verzeichnen.

- 5 Das hergestellte Hartfett weist folgende physikalisch-chemische Kenndaten auf: Schmelzpunkt - von 33 bis 36°C, Jodzahl - von 75 bis 80, Härte bei 15°C beträgt von 220 bis 400 g/cm, Säurezahl - von 0,3 bis 0,35 mg KOH.

- Der Gehalt an Glyzeriden der Fettsäuren ist wie folgt:
10 an Linolsäure - nicht über 15 Masse%, an Oleinsäure - bis 65 Masse%, an gesättigten Säuren - bis 30 Masse%, Gehalt an trans-Isomeren der Oleinsäure beträgt bis 55 Masse%.

Beispiel 2

- Die Hydrierung von Sonnenblumenöl erfolgt in drei hinter-
15 einander gekoppelten Reaktorsystemen, bei denen das Volumen der Reaktionszonen 5 l beträgt, bei einer Temperatur von 120 bis 140°C und einem normalen Druck des Wasserstoffs in Gegenwart eines 0,2%igen Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid.

- 20 Den Angaben der Gas-Flüssigkeit-Chromatografie zufolge wies das Ausgangsöl folgende Zusammensetzung auf: Gehalt an Glyzeriden der Linolsäure - 68,5 Masse%, Gehalt an Glyzeriden der Oleinsäure - 19,2 Masse%, Gehalt an Glyzeriden der gesättigten Säuren - 12,3 Masse%.

- 25 Die Jodzahl des Öles betrug 135, die Säurezahl des Öls - 0,22 mg KOH.

- Die Zubereitung des 0,2%igen Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid erfolgt bei folgendem Verhältnis der Komponenten: Palladiumchlorid - 0,3384 g, 3%ige wässrige
30 HCl-Lösung - 20 ml, 3% ge wässrige NaOH-Lösung - 50 ml. 1%ge wässrige NaOH-Lösung - 30 ml, NaBH₄ - 0,6 g, Aluminiumoxid mit einem Dispersitätsgrad von 50 bis 160 µm - 100 g.

- In jedes der Reaktorsysteme werden je 200 g Katalysator und das Öl in einer Menge von ungefähr 8 l aufgegeben. Des
35 weiteren beginnt man, dem unteren Teil der Reaktionszone jedes der Reaktorsysteme Wasserstoff in einer Menge von 200 bis 250 l/h zuzuführen, und man schaltet eine Mischvorrichtung ein, die gleichzeitig auch die Zirkulation des Stromes des Reak-

tionsgemisches gewährleistet.

Bei Erreichung einer Geschwindigkeit des Reaktionsgemisches im Zirkulierenden Strom gleich 2 m/s wird das Hydrogenisat - das Hartfett - mit einem autonomen Strom abgeleitet, der zum zirkulierenden Strom unter einem Winkel von 120 Grad gerichtet ist.

Der Überschuß an nichtreagiertem Wasserstoff wird in ein Reinigungssystem abgeleitet.

Innerhalb von zwei Stunden im ersten Reaktorensystem, innerhalb von drei Stunden im zweiten und innerhalb von vier Stunden im dritten System erfolgt die Hydrierung unter den diskontinuierlichen Bedingungen ohne Überlauf des Hydrogenisats aus einem System in das andere.

In den Reaktorsystemen erhält man Hydrogenisate mit folgenden Kenndaten:

I. Reaktorsystem Jodzahl beträgt 105 bis 110, Schmelzpunkt beträgt 22 bis 24°C

Glyzeride der Linolsäure - 40 bis 45 Masse%;

Glyzeride der Oleinsäure - 40 bis 45 Masse%;

Glyzeride der gesättigten Säuren bis 15 Masse%.

II. Reaktorsystem Jodzahl beträgt 90 bis 95, Schmelzpunkt beträgt 26 bis 29°C

Glyzeride der Linolsäure - 25 bis 30 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 55 bis 60 Masse%

Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 15 Masse%.

III. Reaktorsystem Jodzahl beträgt 75 bis 80, Schmelzpunkt beträgt 31 bis 33°C

Glyzeride der Linolsäure - 10 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - bis 70 Masse%

Glyzeride der gesättigten Säuren bis 20 Masse%.

Bei Erreichung der genannten Kenndaten der Hydrogeni-

sate beginnt man die kontinuierliche Zuführung des Öls in einer Menge von 9 kg/h in die Reaktionszone des ersten Reaktorensystems und verbindet man die Reaktorsysteme mittels einer Rohrleitung. Aus dem ersten Reaktorsystem wird das
5 Hydrogenisat in das zweite System und aus dem zweiten in das dritte System abgeleitet, an dessen Austritt man die gleiche Menge (9 kg/h) des Hartfetts erhält, das keine Katalysator-
teilchen aufweist.

Die Leistung der Anlage beträgt 14,2 kg Öl je Liter des
10 Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl : aktives Metall = 7500:1.

Während der ganzen Zeit des kontinuierlichen Betriebes fehlt das Forttragen des Katalysators mit den Reaktionsproduk-
ten, es sind praktisch keine Verluste an Katalysator und an
15 Fetten zu verzeichnen.

Das hergestellte Hartfett weist folgende physikalisch-chemische Kenndaten auf: Schmelzpunkt - 32 bis 34°C, Jodzahl - 78 bis 80, Härte bei 15°C beträgt 180 bis 300 g/cm, Säure-
zahl - 0,2 bis 0,3 mg KOH.

Der Gehalt an Glyzeriden der Fettsäuren ist wie folgt:
20 an Linolsäure - nicht über 15 Masse%, an Oleinsäure - bis 70 Masse%, an gesättigten Säuren - bis 20 Masse%, Gehalt an trans-Isomeren der Oleinsäure beträgt bis 55 Masse%.

Das Hartfett verlangt keine zusätzliche Raffination.

25 Beispiel 3

Die Hydrierung von Sonnenblumenöl erfolgt in vier hintereinander gekoppelten Reaktorsystemen, bei denen das Volumen der Reaktionszonen 0,5 l beträgt, bei einer Temperatur von 120 bis 140°C und einem normalen Druck des Wasserstoffs
30 in Gegenwart von 0,005 Masse% eines Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid.

Die Zusammensetzung und die Kenndaten des Sonnenblumenöls sind denen des in Beispiel 2 angegebenen Öls ähnlich.

Die Zubereitung des 0,005%igen Palladium-Katalysators
35 auf aktivem Aluminiumoxid erfolgt bei folgendem Verhältnis der Reagenzien: Palladiumchlorid - 0,0085 g, 3%ge wässrige NaCl-Lösung - 1 ml, 3%ge wässrige NaOH-Lösung - 2,5 ml, 1%ge wässrige NaOH-Lösung - 1,5 ml, NaBH₄ - 0,03 g, Aluminiumoxid - 100 g.

In jedes System werden je 20 g Katalysator mit einem Dispersitätsgrad von 50 bis 160 μm und das Öl in einer Menge von 0,8 l aufgegeben. Dann beginnt man, dem unteren Teil des Reaktionszone jedes Systems Wasserstoff in einer Menge von 20 l/h zuzuführen, und man schaltet eine Mischvorrichtung ein, die gleichzeitig auch die Zirkulation des Stromes des Reaktionsgemisches im Kreislaufsystem gewährleistet.

Bei Erreichung einer Geschwindigkeit des Reaktionsgemisches im zirkulierenden Strom gleich 8 m/s wird das Hydrogenisat - das Hartfett - mit einem autonomen Strom abgeleitet, der zum zirkulierenden Strom unter einem Winkel von 180 Grad gerichtet ist.

Der nichtreagierte Überschuß an Wasserstoff wird in ein Reinigungssystem abgeleitet.

Während einer Stunde im ersten Reaktorsystem, während 1,5 Stunden - im zweiten, während 2 Stunden im dritten und während 2,5 Stunden im vierten System erfolgt die Hydrierung unter diskontinuierlichen Bedingungen ohne Überlauf des Hydrogenisats aus einem System in das andere System.

In den Reaktorsystemen erhält man das Hartfett mit folgenden Kenndaten:

I. Reaktorsystem

Jodzahl beträgt 120

Glyzeride der Linolsäure-

55 bis 57 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 28 bis

30 Masse%

Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 15 Masse%.

II. Reaktorsystem

Jodzahl beträgt 110 bis 115

Glyzeride der Linolsäure - 45 bis

50 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 35 bis

40 Masse% .

Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 15 Masse%

III. Reaktorsystem

Jodzahl 100 bis 105; Schmelzpunkt -

20 bis 22°C

Glyzeride der Linosäure - 35 bis 40

Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 45 bis 50 Masse%

Glyzeride der gesättigten Säuren bis 15 Masse%.

IV. Reaktorsystem

Jodzahl 95 bis 100, Schmelzpunkt 24-26°C

Glyzeride der Linolsäure - 30 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 55 Masse%

Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 15 Masse%.

Bei Erreichung der genannten Kenndaten der Hydrogenisate beginnt man, das Öl in einer Menge von 800 g/h der Reaktionszone des ersten Reaktorsystems kontinuierlich zuzuführen, und man verbindet die Reaktorsysteme mittels einer Rohrleitung. Aus dem ersten Reaktorsystem wird das Hydrogenisat in das zweite System, aus dem zweiten in das dritte und aus dem dritten in das vierte System abgeleitet, am dessen Austritt man die gleiche Menge (600 ml/h) des Hartfetts erhält, das keine Katalysatorteilchen aufweist.

Die Leistung der Anlage beträgt 9,6 kg Öl je Liter des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl: aktives Metall = 200000:1.

Während der ganzen Zeit des kontinuierlichen Betriebes fehlt das Forttragen des Katalysators mit den Reaktionsprodukten, es sind praktisch keine Verluste an Katalysator und an Fetten zu verzeichnen.

Das hergestellte Hartfett weist folgende physikalisch-chemische Kenndaten auf: Schmelzpunkt - 24 bis 26°C, Jodzahl 95 bis 100, Härte bei 15°C beträgt 60 bis 160 g/cm, Säurezahl - 0,25 bis 0,27 mg KOH.

Der Gehalt an Glyzeriden der Fettsäuren ist wie folgt: an Linolsäure - ca. 30 Masse%, an Oleinsäure - bis 55 Masse%, an gesättigten Säuren - bis 15 Masse%.

Das Hartfett bedarf keiner zusätzlichen Raffination.

Beispiel 4

Die Hydrierung eines Gemisches aus 80% des Sonnenblumenöls und aus 20% des Rindertalgs erfolgt in drei hintereinander gekoppelten Reaktorsystemen, bei denen das Volumen der Reaktionszonen 0,5l beträgt, bei einer Temperatur von

130 bis 150°C und einem normalen Druck des Wasserstoffs unter Verwendung eines 2% gen Palladium-Katalysators auf Aktivkohle.

Die Zusammensetzung und die Kenndaten des Sonnenblumen-
5 Öls sind denen des in Beispiel 2 angegebenen Öls ähnlich.

Den Angaben der Gas-Flüssigkeit-Chromatografie zufolge weist der Rindertalg folgende Zusammensetzung auf:

Glyzeride der Linolsäure - 3 Masse%

Glyzeride der Oleinsäure - 44 Masse%

10 Glyzeride der gesättigten Säuren - 53 Masse%.

Jodzahl des Fettes beträgt 42, Schmelzpunkt beträgt 45°C.

Die Zubereitung des 2%gen Palladium-Katalysators auf Aktivkohle erfolgt bei einem Verhältnis der Komponenten, die dem Verhältnis bei der Zubereitung des 2%gen Palladium-Katalysators auf aktivem Aluminiumoxid entspricht, das in Beispiel 1 angeführt ist, man nimmt lediglich anstelle des Aluminiumoxids 100 g Aktivkohle mit einem Dispersitätsgrad von
15 200 bis 350 µm.

In jedes der Reaktorsysteme werden je 10 g Katalysator
20 und das Öl in einer Menge von 0,8 l aufgegeben. Im weiteren beginnt man, dem unteren Teil jeder Reaktionszone jedes Reaktorsystems Wasserstoff in einer Menge von 25 l/h zuzuführen, und man schaltet eine Mischvorrichtung ein, die die Zirkulation des Stromes des Reaktionsgemisches gewährleistet.

25 Bei Erreichung einer Geschwindigkeit des Reaktionsgemisches im zirkulierenden Strom gleich 5 m/s wird das Hydrogenisat mit einem autonomen Strom abgeleitet, der zum zirkulierenden Strom unter einem Winkel von 100 Grad gerichtet ist.

30 Der nichtreagierte Überschuß am Wasserstoff wird in ein Reinigungssystem abgeleitet.

Innerhalb von 2 Stunden im ersten Reaktorsystem, innerhalb von 3 Stunden im zweiten System und innerhalb von 4 Stunden im dritten Reaktorsystem erfolgt die Prozeßführung unter diskontinuierlichen Bedingungen ohne Überlauf des Hydrogenisats
35 aus einem System in das andere System.

In den Reaktorsystemen erhält man das Hydrogenisat mit folgenden Kenndaten:

- I. Reaktorsystem
Jodzahl beträgt 90 bis 95, Schmelzpunkt beträgt 25 bis 28°C
Glyzeride der Linolsäure - 30 bis 35 Masse%
- 5 Glyzeride der Oleinsäure - 40 bis 45 Masse%
- Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 25 Masse%
- II. Reaktorsystem
Jodzahl 75 bis 80, Schmelzpunkt von 29 bis 31°C
- 10 Glyzeride der Linosäure - 15 bis 20 Masse%
- Glyzeride der Oleinsäure - 55 bis 60 Masse%
- 15 Glyzeride der gesättigten Säuren- bis 25 Masse%
- III. Reaktorsystem
Jodzahl beträgt 65, Schmelzpunkt beträgt von 35 bis 37°C
- 20 Glyzeride der Linosäure - bis 5 Masse%
- Glyzeride der Oleinsäure - bis 65 Masse%
- Glyzeride der gesättigten Säuren - bis 30 Masse%.

Bei Erreichung der genannten Kenndaten des Hydrogenisats beginnt man, das Öl-Fett-Gemisch in einer Menge von 600 g/h der Reaktionszone des ersten Reaktorsystems kontinuierlich zuzuführen, indem die Reaktorsysteme mittels einer Rohrleitung verbunden werden. Aus dem ersten Reaktorsystem wird das Hydrogenisat in das zweite System und aus dem zweiten in das dritte System abgeleitet, am dessen Austritt man die gleiche Menge (600 g/h) des Hartfettes erhält, das keinen Katalysator aufweist.

Die Leistung der Anlage beträgt 9,6 kg Fett je Liter des Reaktionsvolumens pro Tag bei einem Verhältnis Öl : aktives Metall = 500:1.

35 Während der ganzen Zeit des kontinuierlichen Betriebes fehlt das Forttragen des Katalysators mit den Reaktionsprodukten, es sind praktisch keine Verluste an Katalysator und an Fetten praktisch zu verzeichnen.

Das hergestellte Hartfett weist folgende physikalisch-

chemische Kenndaten auf: Schmelzpunkt 35 bis 37°C, Jodzahl 60 bis 65, Härte bei 15°C - 550 bis 600 g/cm, Säurezahl 0,35 bis 0,4 mg KOH.

Der Gehalt an Glyzeriden der Fettsäuren ist wie folgt:
5 an Linolsäure - 5 Masse%, Oleinsäure - bis 65 Masse%, an gesättigten Säuren - bis 55 Masse%.

Das Hartfett bedarf keiner zusätzlichen Raffination.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die angemeldete Erfindung wird in der Lebensmittelin-
10 dustrie bei der Herstellung von Margarinen, konditorei- und
kulinarischen Fetten sowie in der Seifensiederei Anwendung
finden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Pflanzenölen und Fetten durch Kontaktumsetzung von Öl beziehungsweise Fett mit Wasserstoff in Gegenwart eines feindispersen Palladium-Katalysators und durch anschließende Ableitung des anfallenden Hydrogenisats, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit Teilchengröße von 50 bis 350 μm verwendet und aus einem Teil des Reaktionsgemisches, das diesen Katalysator enthält, einen Strom ausbildet, den man der Zirkulation zuleitet, bei Erreichung einer Geschwindigkeit des genannten Stromes gleich 2 bis 8 m/s man daraus das Hydrogenisat mit einem autonomen Strom ableitet, der unter einem Winkel von 90 bis 180 Grad zum zirkulierenden Strom des Reaktionsgemisches gerichtet ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Palladium-Katalysator verwendet, der folgende Zusammensetzung in Masse% aufweist:
- | | |
|---------------|-----------------------|
| Palladium | $5 \cdot 10^{-3} - 2$ |
| Bor | $10^{-6} - 10^{-4}$ |
| Aluminiumoxid | das übrige. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 89/00016

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
TPC ⁵ - C 11 C 3/12, B 01 J 23/44		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁴	C 11 C 3/00, 3/12, B 01 J 23/44	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	"Tekhnologia pererabotki zhirov", pod.red. N.S.Aru-tjunyana, 1985, Agropromizdat, (Moscow), see pages 129-157	1,2
A	Pischevaya promyshlennost, seria 20, Maslozhirovaya promyshlennost, obzornaya informatsia, vyp.5, rafi-natsia i. gidrogenizatsia rapsovogo masla, see pages 25-33	1,2
A	FR,A1,2242457 (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE M.B.H.) 28 March 1975 (28.03.75), see pages 4-8	1,2
A	GB,B,1581910 (SCM CORPORATION) 31 December 1980 (31.12.80) see pages 5-10	1,2
A	US,A,4229361 (LABOFINA S.A.) 21 October 1980 (21.10.80)	1,2
A	SU,A1,1142505 (Moskovsky filial vsesojuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta) 28 February 1985 (28.02.85)	1,2
A	SU,A1,998498 (TASHKENTSKY POLITEKHNICHESKY INSTITUT) 23 February 1983 (23.02.83)	1,2
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
26 September 1989 (26.09.89)	12 October 1989 (12.10.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
ISA/SU		