SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 936

(21) Číslo prihlášky: **1576-95**

(22) Dátum podania: **08.07.1994**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **A 1399/93**

(32) Dátum priority: **14.07.1993**

(33) Krajina priority: **AT**

(40) Dátum zverejnenia: **09.07.1997**

(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **12.09.2000**

(86) Číslo PCT: **PCT/AT94/00088, 08.07.1994**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl[7]:

C 11C 3/04
C 07C 67/03
C 07C 69/24
C 07C 69/52

(73) Majiteľ patentu: Mittelbach Martin, Mag. Dr., Graz, AT;
Koncar Michael, Dipl. - Ing. Dr., Lieboch, AT;
Vogel & Noot Industrieanlagenbau Gesellschaft mbH, Graz, AT;

(72) Pôvodca vynálezu: Mittelbach Martin, Mag. Dr., Graz, AT;
Koncar Michael, Dipl. - Ing. Dr., Lieboch, AT;

(74) Zástupca: Patentservis Bratislava, a. s., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob prípravy alkylesterov mastných kyselín**

(57) Anotácia:
Spôsob prípravy alkylesterov mastných kyselín transesterifikáciou, najmä katalytickou transesterifikáciou, triglyceridov, pri ktorom z reakčnej zmesi, v ktorej transesterifikácia prebieha, vzniká esterová fáza a glycerínová fáza, obsahujúca mastné kyseliny, soli mastných kyslín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyslín, ktoré sa od seba oddelia, pričom sa mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín z glycerínovej fázy oddelia, esterifikujú sa alkoholom a opäť sa uvádzajú k ďalšej reakčnej zmesi, v ktorej prebieha ďalšia transesterifikácia.

Oblasť techniky

Vynález sa zaoberá spôsobom prípravy alkylesterov mastných kyselín transesterifikáciou, najmä katalytickou transesterifikáciou triglyceridov, pri ktorom z reakčnej zmesi, v ktorej transesterifikácia prebieha, vzniká esterová fáza a glycerínová fáza, obsahujúca mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín. Vytvorené fázy sa od seba oddelia.

Doterajší stav techniky

Transesterifikáciou sa myslí alkoholýza triglyceridov, teda reakcia s alkoholmi, predovšetkým metanolom a etanolom, pri ktorej cez medziprodukty, diglyceridy a monoglyceridy, vznikajú monoestery mastných kyselín a glycerín.

Estery mastných kyselín, predovšetkým metylester, sú dôležité medziprodukty v chémii olejov. Len v Európe sa ročne vyrobí 200 000 ton metylesteru rastlinného oleja ako suroviny predovšetkým na prípravu tenzidov. Okrem toho sa stále zvyšuje význam metylesterov mastných kyselín ako náhrady dieslovej pohonnej látky.

Ako katalyzátory na transesterifikáciu sa dajú použiť zásadité katalyzátory (hydroxidy, alkoholáty, oxidy a uhličitany alkalických kovov, meniče aniónov), kyslé katalyzátory (minerálne kyseliny, kyselina p-toluénsulfónová, bortrifluorid, meniče katiónov) a enzýmy (lipázy). Výhodne sa dnes používajú katalyzátory rozpustné v reakčnej zmesi. Tieto tvoria homogénnu zmes a zaručujú rýchle hodnoty premeny a mierne reakčné podmienky. Najčastejšie používané homogénne katalyzátory sú hydroxid sodný, hydroxid draselný a metanolát sodný, ktoré sa po rozpustení v alkohole pridávajú k rastlinnému oleju. Spôsob tohto druhu je známy z AT-B 386 222. Kyslá katalýza vyžaduje vysoké reakčné teploty a tlaky a náročnejšie uskutočňuje reakcie. Kyslá transesterifikácia je známa z FR-A--85 02340.

Transesterifikácia so zásaditou katalýzou sa realizuje bez použitia rozpúšťadla. Reakcia začína v dvojfázovom systéme, ktorý je tvorený triglyceridom a alkoholom, s pokračujúcim priebehom reakcie a tvorbou esteru vzniká však jedna homogénna fáza, ktorá opäť tvorbou a vylučovaním glycerínu prechádza na dvojfázový systém.

Pri alkoholýze triglyceridov na prípravu esterov mastných kyselín s jednomocnými alkoholmi zaniká ako vedľajší produkt fáza s vysokým obsahom glycerínu. Táto fáza obsahuje ďalej mastné kyseliny, soli mastných kyselín a estery mastných kyselín. Aby sa dosiahlo oddelenie týchto zlúčenín mastných kyselín z glycerínovej fázy sa táto fáza všeobecne opracováva kyselinami. Týmto opracovaním sa uvoľňujú mastné kyseliny zo solí mastných kyselín. Mastné kyseliny tak isto ako estery mastných kyselín sa s glycerínom nemiešajú, a oddeľujú sa preto od glycerínovej fázy ako samostatná fáza. Táto fáza sa označuje ako fáza mastných kyselín.

Zmysluplné využitie tejto fázy mastných kyselín nebolo dodnes ukázané a s touto fázou sa v stave techniky spravidla počítalo ako so stratou transesterifikačného pochodu. Táto strata sa veľmi negatívne prejavuje najmä vtedy, keď je pochod realizovaný vo veľkom technologickom meradle, kde zlepšenie už v rozsahu o 1 až 2 % rozhodujúcim spôsobom zvyšuje hospodárnosť spôsobu.

Podstata vynálezu

Hlavným cieľom vynálezu je predložiť vylepšený spôsob prípravy alkylesterov mastných kyselín transesterifikáciou, predovšetkým katalytickou transesterifikáciou triglyceridov.

Podstata tohto spôsobu spočíva podľa vynálezu v tom, že sa mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín oddelia z glycerínovej fázy, esterifikujú sa alkoholom, a potom sa pridávajú k ďalšej reakčnej zmesi, v ktorej prebieha transesterifikácia.

Esterifikácia môže byť realizovaná známymi postupmi, pričom je predovšetkým výhodná esterifikácia za prítomnosti kyslého katalyzátora. Ako príklad môžeme menovať kyslú katalýzu kyselinou sírovou, p-toluénsulfónovou alebo meničom iónov v H^+-cykle.

Esterifikácia voľných mastných kyselín je známa z EP-A-0184 740.V tomto spôsobe však ide o preesterifikáciu voľných mastných kyselín, ktoré sú zastúpené v niektorých prirodzene sa vyskytujúcich tukoch a olejoch. Pokiaľ sa vychádza z prírodných tukov a olejov, ktoré obsahujú voľné mastné kyseliny, môžu byť metylestery mastných kyselín získané tým spôsobom, že sa mastné kyseliny zastúpené vo východiskovom materiály za prítomnosti kyslých katalyzátorov najskôr esterifikujú v nadbytku metanolu, alkoholová fáza obsahujúca katalyzátor sa oddelí, zvyšná fáza (triglyceridová fáza) sa extrahuje zmesou glycerín-metanol a opracovaná olejová fáza sa podrobí zásadito katalyzovanej transesterifikácii metanolom. Ukázalo sa však, že taktiež pri alkoholýze triglyceridov sa s glycerínovou fázou odťahujú z transesterifikačného procesu zlúčeniny mastných kyselín, čím sa znižuje výťažok.

Z EP-B-0 192 035 je známy taktiež spôsob preesterifikácie voľných kyselín zastúpených v surových tukoch a/alebo olejoch. Pri tomto spôsobe sa na zníženie obsahu voľných kyselín v tukoch a/alebo olejoch tieto látky opracovávajú nízkym jednomocným alkoholom v prítomnosti kyslých esterifikačných katalyzátorov. Ako katalyzátory sa používajú tuhé katexy na báze živíc v kyslej forme, a ďalej sa robí odstránenie reakčnej vody po oddelení reakčnej zmesi od katexu na báze živíc.

Esterifikáciou fázy mastných kyselín, získavané po transeterifikácii a po opracovaní glycerínovej fázy, spôsobom podľa vynálezu sa získavajú nielen voľné kyseliny, zastúpené v opracovávanom triclyceride, ktoré sa opracovávajú na ester mastnej kyseliny, ale môžu sa získať opäť aj zlúčeniny mastných kyselín, ktoré vnikajú pri transesterifikácii.

Spôsob podľa vynálezu dáva najmä pri zásadito katalyzovanej transesterifikácii triglyceridov výhody. Pri tomto type transeterifikácie je napriek kyslej esterifikácii možné, aby sa kyslý surový produkt priamo a bez oddeľovania kyslého katalyzátoru priamo podrobil znova transesterifikačnému pochodu. Na základe pomeru množstva medzi kyslým katalyzátorom esterifikácie a alkalickým katalyzátorom transesterifikácie dochádza iba k nepodstatným zmenám hodnoty pH v transesterifikačnom procese. Kyslý katalyzátor esterifikácie sa z procesu odstráni s glycerínovou fázou. Prípadne ešte neesterifikované voľné mastné kyseliny sa taktiež odtiahnu s glycerínovou fázou ako mydlá. Estery vznikajúce esterifikáciou fázy mastných kyselín zostávajú v esterovej fáze. Týmto spôsobom sa môže dosiahnuť podstatné zvýšenie výťažku transesterifikačného spôsobu.

Mimoriadne výhodné uskutočnenie podľa tohto vynálezu vychádza z toho, že esterifikované mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalších zlúčenín mastných kyse-

lín sú v určitom okamihu pridávané k inej, resp. ďalšej reakčnej zmesi, kde je ďalšia transesterifikácia v podstate ukončená, ale doposiaľ nedošlo k vzájomnému oddeleniu esterovej fázy a glycerínovej fázy ďalšej transesterifikácie.

Ďalej sa ukázalo, že spôsob podľa vynálezu je možné najvýhodnejšie realizovať tak, že transesterifikácia sa realizuje vo viacej vzájomne nadväzujúcich stupňoch, pričom v každom stupni vzniká fáza mastných kyselín, ktorá sa esterifikuje a pridáva do nasledujúceho transesterifikačného stupňa.

Ďalší, mimoriadne výhodný variant realizácie spôsobu podľa vynálezu sa zakladá na tom, že sa transesterifikácia realizuje vo viacej vzájomne nadväzujúcich stupňoch, keď sa glycerínová fáza vznikajúca tu v jednotlivých stupňoch oddelí a spojí do jednotnej fázy mastných kyselín, ktorá sa esterifikuje a pridáva do ďalšej reakčnej zmesi, kde sa uskutočňuje ďalšia transesterifikácia.

Ako triglyceridy môžu byť spôsobom podľa vynálezu transesterifikované všetky tuky a oleje rastlinného a živočíšneho pôvodu. Ako príklad je možné menovať repkový olej, sójový olej, slnečnicový olej, rastlinný loj, palmový olej a palmový tuk, ricínový olej, kokosový olej a kokosový tuk, olivový olej, arašidový olej, požltový olej, ľanový olej, bavlníkový olej, olej z ryžových otrúb, bravčová masť. Spôsob podľa vynálezu je vhodný na celý rad východiskových látok najrozličnejšej kvality. Výpočet obsahuje od rastlinách olejov vo forme jedlých olejov cez nerafinované oleje až po živočíšne tuky alebo odpady tukov, ako sú použité hydraulické oleje na tukovom základe, tak isto ako aj použité jedlé oleje.

Ako triglyceridy sa veľmi dobre hodia predovšetkým repkový olej, sójový olej a rastlinný loj, pričom sa ich transesterifikáciou pripravujú metylestery mastných kyselín repkového oleja, sójového oleja a rastlinného loja v prípade, že sa ako alkohol použije metanol.

Ukázalo sa, že je spôsob podľa vynálezu mimoriadne vhodný na transesterifikáciu tukov a/alebo olejov živočíšneho alebo rastlinného pôvodu, ktoré obsahujú voľné mastné kyseliny.

Ďalší vhodný variant spôsobu podľa vynálezu vychádza preto z toho, že je ako rastlinný olej použitý palmový olej, resp. palmový tuk. Palmový olej môže obsahovať až 15 % voľných mastných kyselín.

Zaujímavý variant spôsobu podľa vynálezu, založený na využití hospodárskych odpadov, vychádza z toho, že ako zdroj triglyceridov sa používa odpadový olej a/alebo odpadový tuk, ako sú použitý jedlý olej a/alebo fritovací tuk alebo použité hydraulické oleje na tukovom základe.

Ako alkoholy transesterifikáciu a/alebo esterifikáciu sú veľmi vhodné alkoholy s 1 až 8 atómami uhlíka, výhodne s 1 alebo 2 atómami uhlíka. Ako príklad môžeme menovať: metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, sek.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol a oktanol.

Predkladaný vynález bude ešte bližšie opísaný pomocou tohto príkladu realizácie, ktorý uvádza výhodnú formu realizácie.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

31,4 g fázy mastných kyselín, získanej zásaditým transesterifikačným spôsobom na prípravu metylesteru repkového oleja z repkového oleja neutralizáciou vznikajúcej glycerínovej fázy, opísaným v AT-B 386 222, a obsahujúca 8,1 hmotnostných metanolu sa zmieša s 3,3 g metanolu a 0,3 g koncentrovanej kyseliny sírovej a za refluxu sa varí pri teplote asi 85 °C dve hodiny. Esterifikáciou je možné znížiť obsah mastných kyselín vo fáze mastných kyselín z 50 g hmotnostných na 12,5 % hmotnostných. Získaná zmes esterov, mastných kyselín a kyseliny sírovej sa pridá k reakčnej zmesi ďalšej transesterifikácie po ukončení reakcie (alkoholýzy), ale pred rozdelením fáz. Táto ďalšia transesterifikácia prebieha ešte za tých istých podmienok ako mala prvá transesterifikácia.

Prídavkom esterifikovanej fázy mastných kyselín je možné docieliť zvýšenie výťažku metylesteru. Pri transesterifikácii s esterifikáciou a spätným vedením fázy mastných kyselín je možné zo 100 g repkového oleja získať 100 g metylesteru repkového oleja (ROME). Bez spätného vedenia fázy mastných kyselín bol výťažok asi 93 g ROME zo 100 g repkového oleja.

Bez ohľadu na spôsob vedenia reakcie, teda bez spätného vedenia esterifikovanej fázy mastných kyselín alebo s ním, mal získaný metylester vždy požadovanú kvalitu.

Priemyselná využiteľnosť

Alkylestery mastných kyselín, najmä metylester, pripravené spôsobom podľa vynálezu, sú dôležité medziprodukty v chémii olejov. Metylestery rastlinných olejov sú surovinou predovšetkým na prípravu tenzidov. Okrem toho sa stále zvyšuje význam metylesterov mastných kyselín ako náhrady dieslovej pohonnej látky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy alkylesterov mastných kyselín transesterifikáciou, najmä katalytickou transesterifikáciou, triglyceridov, pri ktorom z reakčnej zmesi, v ktorej transesterifikácia prebieha, vzniká esterová fáza a glycerínová fáza, obsahujúca mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín, ktoré sa od seba oddelia, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín z glycerínovej fázy oddelia, esterifikujú sa alkoholom a znova sa uvádzajú k ďalšej reakčnej zmesi, v ktorej prebieha ďalšia transesterifikácia.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že esterifikácia prebieha v prítomnosti kyslého katalyzátora.

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že surový produkt, získaný po esterifikácii v prítomnosti kyslého katalyzátora, sa bez ďalšieho spracovania pridáva k ďalšej reakčnej zmesi.

4. Spôsob podľa jedného alebo viacerých nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že transesterifikácia sa uskutočňuje za zásaditej katalýzy.

5. Spôsob podľa jedného alebo viacerých nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že esterifikované mastné kyseliny, soli mastných kyselín a/alebo ďalšie zlúčeniny mastných kyselín sa pridávajú k ďalšej reakčnej zmesi v okamihu, keď je ďalšia transesterifikácia v podstate skončená, no esterová a glycerínová fáza ďalšej transesterifikácie doposiaľ neboli od seba oddelené.

6. Spôsob podľa jedného alebo viacerých nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že transesterifikácia sa uskutočňuje vo viacerých vzájomne nadväzujúcich stupňoch, pričom v každom stupni vzniká fáza mastných kyselín, ktorá sa esterifikuje a pridáva do nasledujúceho transesterifikačného stupňa.

7. Spôsob podľa jedného alebo viacerých nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa transesterifikácia uskutočňuje vo viacerých vzájomne nadväzujúcich stupňoch a glycerínové fázy vznikajúce tu v jednotlivých stupňoch sa oddelia a spoja a že zo spojených glycerínových fáz sa vytvorí jednotná fáza mastných kyselín, ktorá sa esterifikuje a uvádza do ďalšej reakčnej zmesi, kde sa uskutočňuje ďalšia transesterifikácia.

8. Spôsob podľa jedného alebo viacerých nárokov 1 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ako alkohol sa na transesterifikáciu a esterifikáciu používa metanol alebo etanol.

Koniec dokumentu