



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.02.77 (P. 196202)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.² C11B 3/02

Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Albin Szocik, Janina Karbowiak,
Jan Roman, Michał Stelmach

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachow-
nia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób rafinacji tłuszczów zwierzęcych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji
tłuszczów zwierzęcych, zwłaszcza drobiowych
tłuszczów odpadowych. Tłuszcze roślinne i zwie-
rzęce znajdujące zastosowanie przemysłowe wy-
magają oczyszczania. W tym celu tłuszcze pod-
daje się rafinacji. Rafinacja ma na celu pozba-
wienie tłuszczów zanieczyszczeń takich jak biał-
ka, lecytyny, aldehydy, ketony, epoksykwasy czy
produkty zjełczenia.

Znane są różne metody oczyszczania tłuszczów
polegające na rafinacji rozcieńczonymi lub stę-
żonymi kwasami mineralnymi czy alkaliami. Nie-
które tłuszcze rafinuje się rozpuszczalnikami.

Z opisu patentowego PRL nr 68881 znany jest
sposób rafinowania olejów roślinnych i zwierzę-
cych polegający na działaniu na surowy olej
w podwyższonej temperaturze rozcieńczonym wod-
nym roztworem alkaliów w obecności środka po-
wierzchniowo-czynnego, który nie obniża napię-
cia powierzchniowego wody, to jest takiego, któ-
rego rodnik alkilowy zawiera najwyżej 4 atomy
węgla. W metodzie tej przed rafinowaniem olej
rozpuszcza się w rozpuszczalniku węglowodoro-
wym. Pozbawienie tłuszczów substancji takich jak
ketony, fosfatydy, węglowodory jest procesem
skomplikowanym, temperatury wrzenia tych
składników są wysokie a ich zawartość w tłusz-
czu mała, toteż prężność par tych substancji nad
tłuszczem nawet w podwyższonej do około 200°C
temperaturze nie przekracza kilku milimetrów

2
słupa rtęci. Z tych względów do usunięcia trud-
no lotnych substancji stosuje się destylację z parą
wodną, a w celu zwiększenia wydajności proces
prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem podgrze-
wając tłuszcze do 180—200°C.

W procesach oczyszczania temperatura nie mo-
że być zbyt wysoka, prowadzenie rafinacji w tem-
peraturze powyżej 240°C nie jest wskazane, gdyż
tłuszcze ulegają niepożądanym zmianom polime-
ryzacji i rozkładowi. Również czas rafinacji nie
może być zbyt długi. Aby zapobiec zmianom
a uzyskać dużą powierzchnię zetknięcia i dobry
stopień oczyszczenia opracowano sposób polega-
jący na krótkotrwałym szybkim przegrzaniu tłusz-
czu powyżej temperatury 230—240°C, nawet do
temperatury 300°C, rozartej cienkiej warstewki
cieczy oczyszczonej przy jednoczesnym wielokrot-
nym, energicznym preparowaniu parą wodną
(opis patentowy PRL nr 72193).

Znane są również sposoby polegające na roz-
puszczalnikowej ekstrakcji roztworów tłuszczu.
Z belgijskiego opisu patentowego nr 516203 znany
jest następujący sposób: węglowodór, w którym
rozpuszczony jest surowy tłuszcz, miesza się z in-
nym rozpuszczalnikiem będącym związkami che-
micznym o przynajmniej jednej grupie polarnej
i jednym łańcuchu alifatycznym o 1—5 atomach
węgla, otrzymaną mieszaninę pozostawia się do
odstania, rozdziela powstałe warstwy i oddzielnie
obrabia obydwie warstwy. Węglowodorem, w któ-

rym rozpuszcza się tłuszczce może być heksan a tym drugim rozpuszczalnikiem na przykład alkohol izopropylowy.

Tłuszczce drobiowe są produktami odpadowymi często o wysokim stopniu zjełczenia, zanieczyszczone białkami, produktami utlenienia, posiadają wysoką kwasowość i przykry zapach. Po dłuższym przechowywaniu barwa ich jest ciemno-brunatna. Znańe metody rafinacji tłuszczów okazały się tu zawodne, tłuszcze rafinowane tymi sposobami są niejednorodne, dalej ulegają starzeniu, są miękkie i posiadają nadal przykrą woń.

Celem wynalazku było znalezienie takiego sposobu rafinacji tłuszczów zwierzęcych, zwłaszcza drobiowych tłuszczów odpadowych, aby po oczyszczeniu nadawały się do produkcji olejów, smarów i mydeł.

Istota sposobu rafinacji tłuszczów zwierzęcych, zwłaszcza drobiowych tłuszczów odpadowych polega na tym, że węglowodorowy roztwór tłuszczów poddaje się ekstrakcji w temperaturze 15—70°C roztworem alkoholowo-wodnym, po czym po oddzieleniu faz odzyskuje się z nich rozpuszczalniki przez oddestylowanie, odpędzenie z parą wodną lub w inny znany sposób.

Korzystnie jest rozpuszczać tłuszcze w węglowodorze niepolarnym, takim jak ksylen, toluen, hepten lub ich mieszaninie. Do ekstrakcji może być użyty 5—23% roztwór wodny alkoholu etylowego lub metylowego. Korzystnie jest stosować na 1 część objętościową roztworu węglowodorowego tłuszczów 0,25—3 części roztworu alkoholowo-wodnego. Roztwór alkoholowy może być zawracany do ekstrakcji i taki roztwór może zawierać węglowodory.

Sposobem według wynalazku ekstrakcję można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły, przeciwnoprądowo lub współprądowo.

W wyniku ekstrakcji uzyskuje się dwie fazy alkoholową zawierającą białka, fosfatydy, aldehydy i ketony oraz pewną ilość tłuszczów o niższym ciężarze cząsteczkowym, oraz fazę węglowodorową zawierającą oczyszczone tłuszcze o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Po odzyskaniu z poszczególnych faz rozpuszczalników uzyskuje się dwa różne produkty, z których jeden pochodzący z fazy alkoholowo-wodnej może być stosowany jako składnik pasz treściwych, mimo swojej ciemno-żółtej barwy, niejednorodności i ostrego zapachu, drugi pochodzący z fazy węglowodorowej w zależności od pochodzenia rafinowanych tłuszczów może być stosowany do wytwarzania smarów, olejów i detergentów.

W przypadku rafinacji sposobem według wynalazku tłuszczów drobiowych do fazy alkoholowo-wodnej przechodzi do 33% całkowitej masy tłuszczu, przeciętnie jednak od 2—5%. Tłuszcze drobiowe uzyskane z fazy węglowodorowej są czyste i nadają się do produkcji detergentów, przy stosowaniu ich do olejów i smarów, ze względu na dużą zawartość nienasyconych wiązań należy je jeszcze poddać dalszej obróbce polegającej na uwródnieniu i częściowej polimeryzacji w znany sposób.

Sposobem według wynalazku można rafinować

surowe tłuszcze drobiowe oraz inne tłuszcze zwierzęce, szczególnie tłuszcze utylizacyjne, kanałowe, odpadowe oraz mieszaniny tłuszczów będących bazą wyjściową do produkcji detergentów. Proces można prowadzić w aparacie ekstrakcyjnym, kolumnie ekstrakcyjnej do której od góry wprowadza się rozpuszczony w węglowodorze tłuszcz a od dołu wprowadza się roztwór alkoholu. Z góry kolumny odbiera się fazę alkoholową a z dołu fazę węglowodorową, w przypadku stosowania benzyny kierunek faz jest odwrotny.

Nieoczekiwanym w sposobie według wynalazku jest to, że zastosowane warunki ekstrakcji pozwalają na prowadzenie procesu w sposób ciągły, obniżenie temperatury obróbki tłuszczów, uproszczenie procesu. Stosowany rozdział pozwala na zagospodarowanie obydwu faz, a tym samym wykorzystanie w 100% masy tłuszczów poddawanych rafinacji. Uzyskanie tych efektów było niemożliwe przy ekstrakcji opisanej w belgijskim opisie patentowym, gdzie sposób polega na prostym zmieszaniu i rozdzieleniu powstałych faz.

W sposobie według wynalazku opisane zjawisko zachodzi wielokrotnie, dzięki wprowadzeniu jako ekstrahentu układu alkohol—woda. Właśnie woda zawarta w alkoholu nieoczekiwanie wpływa na taki przebieg ekstrakcji.

W porównaniu z klasyczną rafinacją kwasami sposób według wynalazku ma te zalety, że prowadzić go można w prostych urządzeniach nie wymagających specjalnych materiałów kwasoodpornych, gabaryty instalacji są o wiele mniejsze.

Dalszymi zaletami wynalazku jest prosta obsługa stosowanych aparatów, brak odpadów i ścieków, wielokrotne stosowanie rozpuszczalnika i ekstrahentów. Analiza ekonomiczna kosztów aparaturowych i produkcyjnych dla rafinerii klasycznej i przy stosowaniu sposobu według wynalazku wykazała, że sposób według wynalazku jest około trzykrotnie tańszy. Oszczędności wynikają z mniejszego zużycia pary, stosowania prostych i tanich urządzeń.

Przykład I. Tłuszcz drobiowy o liczbie jodowej 80, liczbie kwasowej 61, liczbie nadtlenkowej 7, zawartości białka 1,6% wagowych i fosfolipidów 1,2% wagowych rozpuszczono w toluenie w stosunku wagowym 1:1, roztwór ten poddano ekstrakcji równowagową ilością roztworu etanolowo-wodnego zawierającego 10% wody. Otrzymano dwie fazy. Z obydwu wydzielono frakcje tłuszczu przez oddestylowanie rozpuszczalników. Frakcja otrzymana z fazy alkoholowo-wodnej była niejednorodna, stanowiła około 5% masy oczyszczonego tłuszczu, zawierała głównie białka, fosfolipidy i tłuszcze o niższym ciężarze cząsteczkowym, posiadała przykry zapach. Frakcja wydzielona z toluenu była jednorodna, bezwonna, zawierała 0,6% wagowych fosfolipidów i 0,1% wagowych białka, posiadała liczbę nadtlenkową 2, liczbę kwasową 36, liczbę jodową 83. Odzyskane rozpuszczalniki ponownie zastosowano do ekstrakcji.

Przykład II. Tłuszcz drobiowy scharakteryzowany w przykładzie I rozpuszczono w ksylenie w stosunku wagowym 1:1, otrzymany roz-

twór poddano ekstrakcji i rozdzielaniu tak samo jak w przykładzie I. Uzyskana frakcja z fazy alkoholowo-wodnej posiadała własności takie same jak taka sama frakcja uzyskana w przykładzie I, natomiast frakcja uzyskana z fazy ksylenu nie zawierała białka a pozostałe własności posiadała bardzo podobne do frakcji toluenowej z przykładu I.

Przykład III. 25 g tłuszczu drobiowego scharakteryzowanego w przykładzie I rozpuszczono w heptanie w stosunku wagowym 1:1, otrzymany roztwór poddano ekstrakcji równowagową ilością roztworu metanolowo-wodnego zawierającego 6,3% wody, podzielonego na trzy porcje. Otrzymano 77 g fazy metanolowej i 23 g fazy heptanowej. Po odpędzeniu rozpuszczalników frakcja z fazy metanolowo-wodnej posiadała skład i własności bardzo zbliżone do takiej samej frakcji opisanej w przykładzie I, natomiast frakcja z fazy heptanowej składem i własnościami była zbliżona do takiej samej frakcji jak w przykładzie II.

Przykład IV. Tłuszcz drobiowy scharakteryzowany w przykładzie I rozpuszczono w mieszaninie węglowodorów parafinowych o długości łańcucha węglowego C_6-C_{12} w stosunku wagowym jak 1:1. Otrzymany roztwór poddano ekstrakcji równowagową ilością roztworu metanolowo-wodnego zawierającego 5% wody, podzielonego na trzy części. Po odpędzeniu rozpuszczalników uzyskano frakcje o własnościach opisanych w przykładzie III.

Przykład V. 100 g odpadowego tłuszczu drobiowego rozpuszczono w toluenie w stosunku wagowym 1:1, poddano ekstrakcji 200 g metanolu technicznego (zawierającego 5% wody) uzyskano 314 g fazy metanolowej i 85 g fazy toluenowej. Tłuszcz uzyskany z fazy toluenowej nie zawierał białka. Stwierdzono w nim śladowe ilości fosfolipidów.

Przykład VI. Tłuszcz drobiowy o składzie takim jak w przykładzie I rozpuszczono w ksylenu w stosunku wagowym 1:1, tak przygotowany roztwór wprowadzono na szczyt kolumny ekstrakcyjnej o wysokości wypełnienia 1,5 metra. Na dół kolumny doprowadzono 9,2% roztwór wody w metanolu. Surowka zawierała 0,17% wagowych wody, posiadała liczbę kwasową i estrową jak 19,3 i 77,2. Ekstrakcję prowadzono przy stosunku objętościowym faz jak 1:1. Z góry kolumny odbierano ekstrakt o następujących parametrach: liczba kwasowa 4,8, liczba estrowa 17,6. Z dołu kolumny odbierano rafinat o następujących parametrach: liczba kwasowa 22, liczba estrowa 92, zawartość wody 0,65%. Z rafinatu i ekstraktu przez odparowanie na wyparce do temperatury 100–140°C, a następnie przez oddestylowanie z parą wodną reszty rozpuszczalnika uzyskano dwie frakcje. Frakcja tłuszczu wydzielona z rafinatu charakteryzowała się jednolitością, brakiem zapachu, wyższą temperaturą topnienia niż tłuszcze poddawane oczyszczaniu, śladową zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, zawartością 0,3% wagowych fosfolipidów, brakiem białka, liczbą nadtlenkową 0,8, liczbą jodową około 80. Frak-

cja wydzielona z ekstraktu alkoholowego była niejednolita, stanowiła około 5% masy oczyszczonego tłuszczu, zawierała głównie białka, fosfolipidy i niższe kwasy tłuszczowe, miała przykry zapach i wysoką liczbę kwasową.

Przykład VII. Tłuszcz drobiowy o składzie takim jak w przykładzie I rozpuszczono w ksylenu w stosunku wagowym jak 1:1, tak przygotowany roztwór wprowadzono na szczyt kolumny wypełnionej pierścieniami ceramicznymi. Od dołu do kolumny doprowadzono roztwór 10% wody w metanolu. Z góry kolumny odbierano ekstrakt o liczbie kwasowej 6,8, liczbie estrowej 9,1, liczbie jodowej 4,6 i zawartości wody 11,7%. Z dołu kolumny odbierano rafinat o liczbie kwasowej 19,3, liczbie estrowej 80,4, liczbie jodowej 37 i zawartości wody 1%. Wydzielono frakcję tłuszczu przez destylację na wyparce cyrkulacyjnej, a następnie przez destylację z parą wodną, tak odzyskane rozpuszczalniki stosowano ponownie do ekstrakcji. Frakcja wydzielona z ekstraktu była jaśniejsza, posiadała silny, nieprzyjemny zapach, miała liczbę kwasową 95,6, liczbę estrową 27,5, liczbę jodową 79,5. Frakcja tłuszczu wydzielona z rafinatu posiadała barwę żółtą, nie posiadała zapachu, była jednorodna, miała liczbę kwasową 37,7, liczbę estrową 145, liczbę jodową 77,8, liczbę nadtlenkową 0,8, zawartość fosfolipidów 0,3, brak białka. Tak otrzymany tłuszcz posiadał jeszcze wysoką liczbę jodową. W celu zmniejszenia jej w trakcie hydrolizy dodawano do tłuszczu 0,5–1,5% nadtlenku benzoylu, po hydrolizie otrzymywano kwasy tłuszczowe o zmniejszonej liczbie jodowej do 60 jednostek. Tak otrzymane kwasy nie ulegały „starzeniu” i nadawały się do produkcji olejów i smarów i także niektórych detergentów.

Przykład VIII. Tłuszcz utylizacyjny, który jest tłuszczem uzyskanym w zakładach utylizacyjnych przy przerobieniu różnego rodzaju surowców utylizacyjnych na mączki zwierzęce, będący mieszaniną różnych tłuszczów odpadowych o własnościach zgodnych z BN-74/8186-P1, przykrym zapachem i barwie ciemnożółtej zawierającej 0,30% wagowych białka, fosfatydów 0,6% o liczbie nadtlenkowej 3,9, liczbie kwasowej 26,4 rozpuszczono w stosunku wagowym 1:1 w ksylenu i poddano ekstrakcji objętościowo równą ilością roztworu metanolowo-wodnego zawierającego 10% wody. Ksylene odzyskano przez destylację z parą wodną, otrzymano tłuszcz z wydajnością 95%, był on pozbawiony zapachu, zawierał 0,16% białka, 0,4% fosfolipidów, liczbę nadtlenkową 0,81.

Przykład IX. Tłuszcz mieszany będący mieszaniną topionych tłuszczów: pogarbarskich, pozostałościowych, poklejoych i kanałowych o własnościach zgodnych z BN-74-8186-01 w ilości 480 g rozpuszczono w 480 g ksylenu i ekstrahowano w temperaturze 40°C trzema porcjami po 320 g roztworu metanolowo-wodnego zawierającego 10% wody. Po ekstrakcji otrzymano 900 g fazy ksylenu, którą poddano destylacji pod ciśnieniem normalnym do temperatury wrzenia 140°C, a następnie destylacji z parą wodną do całkowitego odpędzenia ksylenu. Otrzymano tłuszcz bez za-

pachu, o barwie jasnozielonej z wydajnością 94%, o zawartości białka 0,06%, fosfolipidów 0,39%, liczbie nadtlenkowej 1,4. Ekstrakt metanolowo-wodny poddano destylacji pod normalnym ciśnieniem do temperatury wrzenia 140°C, a następnie z parą wodną, otrzymano 27 g frakcji o przykrym zapachu i niejednorodnej strukturze.

Przykład X. Tłuszcz zwierzęcy będący mieszaniną tłuszczu utylizacyjnego surowego łożu technicznego, tłuszczów niepełnowartościowych, tłuszczu drobiowego i tłuszczu kostnego surowego o składzie podobnym jak w przykładzie VIII w ilości 470 g rozpuszczono w 470 g n-oktanu i 150 g trójchloroetyleny. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 40°C trzema porcjami roztworu metanolowo-wodnego zawierającego 7% wody, całkowita ilość ekstrahentu wynosiła 940 g. Frakcję n-oktylową po ekstrakcji poddano destylacji jak w przykładzie IX, wydzielony tłuszcz był pozbawiony przykrych woni, nie zawierał białka, zawierał fosfolipidów 0,36%, liczbę nadtlenkową 0,6. Frakcję metanolowo-wodną destylacji miał jak w przykładzie IX i otrzymano emulsję wodną tłuszczu o przykrym zapachu.

Przykład XI. Tłuszcz zwierzęcy utylizacyjny o składzie jak w przykładzie VIII rozpuszczono w stosunku wagowym 1:1 w ksylenie i poddano ekstrakcji przeciwprądowej na kolumnie ekstrakcyjnej wypełnionej na wysokości 1,5 m pierścieniami Raschiga 10×10×2 w temperaturze 40–50°C metanolem o zawartości wody 6,3%. Przepływ faz po 2 l/ godz. Fazą dyspergowaną był ekstrahent. Z rafinatu wydzielono tłuszcz jak w przykładzie IX. Wydzielony tłuszcz był bez zapachu o zawartości fosfolipidów 0,3% pozbawiony białka o liczbie nadtlenkowej 0,6.

Przykład XII. 100 g tłuszczów drobiowych o $L_{kw} = 19,9$ i $L_E = 77,2$ zawierających 0,17% wody i 1,12% białka rozpuszczono w 100 g toluenu. Otrzymany roztwór poddano ekstrakcji w tempe-

peraturze 30°C, 200 g mieszaniny etanolu z wodą zawierającą 10% wody. Po rozdzielaniu faz z obydwu wydzielono frakcję przez oddestylowanie rozpuszczalników. Z frakcji alkoholowej uzyskano 10 g substancji niejednorodnej o przykrym zapachu, barwie ciemno-żółtej, liczbie kwasowej 98 i liczbie estrowej 60.

W celu obniżenia liczby jodowej i podniesienia trwałości tłuszczu produkt z frakcji węglowodorowej poddano hydrolizie w temperaturze 180–190°C pod ciśnieniem 30 atm w obecności 0,5% wagowych nadtlenku benzoilu. Uzyskano kwasy tłuszczowe o temperaturze topnienia 38°C, liczbie jodowej 58, nie ulegające „starzeniu”, nadające się do produkcji olejów i smarów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinacji tłuszczów zwierzęcych, zwłaszcza drobiowych tłuszczów odpadowych przez ekstrakcję rozpuszczalnikową rozpuszczonego w węglowodorze surowca, **znamienny tym**, że węglowodorowy roztwór tłuszczów poddaje się ekstrakcji w temperaturze 15–70°C roztworem alkoholowo-wodnym, po czym po oddzieleniu faz odzyskuje się z nich w znany sposób rozpuszczalnik.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tłuszcz rozpuszcza się w węglowodorze niepolarnym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że użyty do ekstrakcji roztwór alkoholowo-wodny jest roztworem etanolowym lub metanolowym, w którym zawartość wody wynosi 5–23% wagowych, przy czym roztwór alkoholu użyty jest w ilości 0,25–3 części objętościowych na 1 część objętościową roztworu węglowodorowego tłuszczów.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że alkoholowy roztwór zawiera rozpuszczalnik węglowodorowy.