



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 720 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 03514

(22) A bejelentés napja: 1994. 07. 08.

(30) Elsőbbségi adatok:

1399/93 1993. 07. 14. AT

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/AT 94/00088

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/02661

(51) Int. Cl.⁷

C 11 C 3/04

C 07 C 67/03

C 07 C 69/24

C 07 C 69/52

(40) A közzététel napja: 1996. 09. 30.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 06. 28.

(72) Feltalálók:

Koncar, Michael, Graz (AT)

dr. Mittelbach, Martin, Graz (AT)

(73) Szabadalmasok:

Vogel und Noot Industrieanlagenbau GmbH,
Graz (AT)

Koncar, Michael, Graz (AT)

dr. Mittelbach, Martin, Graz (AT)

(74) Képviselő:

dr. Somfai Éva, Somfai és Társai Iparjogi Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás zsírsav-alkil-észterek előállítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás zsírsav-alkil-észterek javított előállítására trigliceridek átészterezésével, különösen katalitikus átészterezéssel. Az átészterezési reakcióelegyben egy észterfázist, valamint egy glicerinfázist képeznek, és a két fázist egymástól elválasztják. Ez-

után a glicerinfázisból elválasztják a zsírsavat, zsírsav-sókat és/vagy más zsírsavszármazékokat és valamely alkohollal észterezik, majd egy másik reakcióelegybe viszik át, amelyben további átészterezési reakciót végeznek el.

HU 219 720 B

A találmány zsírsav-alkil-észterek előállítására vonatkozik trigliceridek átsztereizálásával, mégpedig különösen katalitikus átsztereizálással, amelynél abból a reakcióelegyből, amelyben az átsztereizálás megvalósításra kerül, egy észterfázist, valamint egy glicerinfázist képezünk, amely utóbbi zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy más zsírsavszármazékokat tartalmaz, és a két fázist egymástól elválasztjuk. A glicerinfázisban zsírsavak, zsírsavók és/vagy más zsírsavszármazékok vannak.

Jelen leírásban átsztereizálásnak nevezzük trigliceridek alkoholizálását, vagyis alkoholokkal való reagáltatását, amelyet elsősorban metanollal és etanollal végezhetünk el. Az átsztereizálás során intermedierként diglicerideken és monoglicerideken át a zsírsavak monoészterei, valamint glicerin keletkezik.

A zsírsavak észterei, különösen a metil-észterek az olajkémia értékes közbenő anyagai. Csupán Európában évente 200 000 tonna növényi olajból készített metil-észtert alkalmaznak alapanyagként főképpen tenzidek előállításánál. Emellett a zsírsav-metil-észter egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a dízelolajat helyettesítő tüzelőanyagként.

Az átsztereizáláshoz katalizátorként alkalmazhatunk bázikus katalizátorokat (alkálifém-hidroxidok, -alkoholátok, -oxidok, -karbonátok, anioncserélő gyanták), savas katalizátorokat (ásványi savak, p-toluolszulfonsav, bór-trifluorid, kationcserélő gyanták), valamint enzimeket (lipázok). Napjainkban előnyösen olyan katalizátorokat alkalmazunk, amelyek a reakcióelegyben oldhatók. Ezek homogén keveréket alkotnak, és biztosítják az enyhe reakciókörülményeket, valamint a gyors átalakulást. A leggyakrabban alkalmazott homogén katalizátorok a nátrium- és kálium-hidroxid, valamint a nátrium-metilát, amelyeket alkoholban oldva adnak a növényi olajhoz. Ilyen eljárás ismert a 386.222 számú osztrák szabadalmi leírásból, amelynek megfelelője a 207 117 számú magyar szabadalmi leírás. A savanyú katalízis magasabb reakció-hőmérsékletek és nagyobb nyomás alkalmazását igényli, és a reakció lefuttatása is költségesebb. Savas átsztereizálást ismertetnek például a 8502340 számú francia szabadalmi leírásban.

Bázikus katalízissal az átsztereizálást oldószer alkalmazása nélkül valósítjuk meg. A reakció trigliceridből és alkoholból képezett kétfázisú rendszerben indul. A reakció fokozatos előrehaladásával, illetve az észter keletkezésével azonban homogén fázis alakul ki, amely azonban glicerinnel képződésekor és annak a reakcióelegyből való kiválásakor ismét kétfázisúvá válik.

Trigliceridek alkoholizálása során zsírsavak egyértékű alkoholokkal képezett észtereinek előállításakor melléktermékként egy glicerinnel gazdag fázis keletkezik. Ez a fázis a glicerinnel túlmenően zsírsavat, zsírsavsókat és zsírsav-észtereket tartalmaz. Annak érdekében, hogy ezeket a zsírsavszármazékokat a glicerinfázisból kinyerjék, általában savas kezelést szoktak alkalmazni. Ezen kezelés során a zsírsavókból felszabadulnak a szabad zsírsavak. Sem a zsírsavak, sem a zsírsav-észterek nem keverednek glicerinnel, és ezáltal a glicerinfázishoz képest külön fázist képeznek. Ezt a fázist zsírsavfázisnak nevezzük.

Mindmáig nem találtak értelmes felhasználási területet ezen zsírsavfázis számára, és általában a műszaki irodalom szerint ezt a fázist az átsztereizálási eljárás veszteségei között tartották számon. Különösen akkor hátrányos ez a veszteség, ha az eljárást nagyüzemi mértékben alkalmazzák, amikor valamely 1–2% nagyságrendbe eső javítás is már az eljárás gazdaságosságának számottevő emelését jelenti.

A találmány célkitűzése, hogy javított eljárást biztosítson zsírsav-alkil-észterek előállítására trigliceridek átsztereizálásával, különösen katalitikus átsztereizálással.

A találmányunk szerinti eljárásra az a jellemző, hogy a zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy más zsírsavszármazékokat a glicerinfázistól elválasztva valamely alkoholal észterezünk, és azután ismét bevezetjük egy másik reakcióelegybe, amelyben egy további átsztereizálást végzünk el.

Az észtereizálást ismert eljárások szerint valósíthatjuk meg. Különösen előnyös savas katalizátor alkalmazása az észtereizáláshoz. Példaképpen említjük a savas katalizátort kénsav, para-toluolszulfonsav vagy H^+ alakban lévő ioncserélő gyanták alkalmazásával.

Szabad zsírsavak észtereizálására a 184740 számú európai szabadalmi leírásban ismertetnek eljárást. Megjegyzendő, hogy az ismertetett eljárásnál olyan szabad zsírsavak előzetes észtereizálásáról van szó, amelyek nem természetes eredetű zsírban és olajban vannak jelen. Szabad zsírsavakat tartalmazó természetes zsírokból és olajokból kiindulva úgy állíthatók elő zsírsav-metil-észterek, hogy a kiindulási anyagban jelen lévő szabad zsírsavakat savas katalizátorok jelenlétében először feleslegben alkalmazott metanollal észterezik, ezután a katalizátort tartalmazó alkoholfázist elválasztják, a visszamaradó olajos fázist (trigliceridfázis) valamely glicerinnel-metanol keverékkel extrahálják, és a kezelt olajos fázist alkálialkálizált metanolos átsztereizálásnak vetik alá. Azt tapasztalták azonban, hogy a trigliceridek alkoholizálása során is a glicerinfázissal együtt zsírsavszármazékok távolítódhatnak el az átsztereizálási műveletről, és ezáltal csökken a kitermelés.

A találmányunk szerinti eljárás, amikor észtereizáljuk az átsztereizálást, illetve a glicerinfázis feldolgozása után kapott zsírsavfázist, nem csupán a feldolgozott trigliceridben jelen lévő szabad zsírsavakat hasznosítjuk és alakítjuk át zsírsav-észterre, hanem azokat a zsírsavszármazékokat is visszanyerhetjük, amelyek az átsztereizálási során keletkeztek.

A 192035 számú európai szabadalmi leírásban szintén nyerszsírokból és/vagy nyersolajokból lévő szabad zsírsavak előzetes észtereizálására ismertetnek eljárást. Ezen eljárás során a zsírokból és/vagy olajokból jelen lévő szabad savtartalom csökkentése érdekében savas észtereizálási katalizátorok jelenlétében valamely kis szénatomszámú monoalkohollal kezelik ezen anyagokat. Katalizátorként szilárd kationcserélő gyantákat alkalmaznak savas formában, és a reakció során keletkező vizet a reakcióelegynek a kationcserélő gyantától való elválasztása után távolítják el.

A találmányunk szerinti eljárás különösen előnyösnek mutatkozik triglicerideknek alkálialkálizált

átészterezése során. Az ilyen típusú átészterezésnél – az előzetes savas észterezés ellenére – lehetőség nyílik arra, hogy a savas nyersanyagot közvetlenül és a savas katalizátor előzetes elválasztása nélkül vigyük ismét újabb észterezési reakcióba. Az átészterezési eljárás során ugyanis csak jelentéktelenül változik a pH-érték, tekintettel az észterezéshez alkalmazott savas katalizátor és az átészterezéshez használt alkális katalizátor mennyiségi arányára.

Az észterezéshez alkalmazott savas katalizátort a glicerinfázissal együtt iktatjuk ki az eljárásból. Esetleg még nem észterezett szabad zsírsavak is a glicerinfázissal távoznak szappanok formájában. A zsírsavfázis észterezésével keletkező észterek az észterfázisban maradnak. Ilyenformán az átészterezési eljárás kitermelése jelentősen növelhető.

A találmányunk szerinti eljárás különösen előnyös megoldása szerint az észterezett zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy egyéb zsírsavszármazékokat egy olyan időpontban adjuk a másik, illetve a további reakcióelegyhez, amikor ez a másik átészterezés már lényegében befejezett, de a másik átészterezési reakcióelegyben az észterfázis és a glicerinfázis még nem vált el egymástól.

Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a találmányunk szerinti eljárás legelőnyösebben valósítható meg oly módon, hogy az átészterezést több egymást követő lépcsőben végezzük el úgy, hogy minden lépcsőben zsírsavfázist képezünk, amelyet észterezünk, és azután egy következő átészterezési lépcsőhöz adjuk hozzá.

A találmányunk szerinti eljárás egy további, különösen célszerű megoldása szerint az átészterezést több egymást követő lépcsőben végezzük el úgy, hogy az egyes lépcsőkben esetenként keletkező glicerinfázisokat elválasztjuk, és az így kapott glicerinfázisokat egyesítjük. Az egyesített glicerinfázisokból egy zsírsavfázist képezünk, amelyet észterezünk, és a további átészterezés céljából egy másik reakcióelegybe viszünk át.

Trigliceridekként találmányunk értelmében bármilyen növényi vagy állati eredetű zsírt vagy olajat átészterezhetünk. Példaként említhető: repceolaj, szójabab-olaj, napraforgóolaj, faggyú, pálmaolaj és pálmazsír, ricinusolaj, kókuszolaj és kókuszzsír, olívaolaj, amerikai mogyoró-olaj, szaffrololaj, lenolaj, purgálódió-olaj, gyapotmagolaj, rizsolaj, disznózsír.

A találmányunk szerinti eljárás különféle minőségű és sokfajta kiindulási anyag alkalmazásával megvalósítható. A paletta az étolaj minőségű növényi olajoktól a finomítatlan olajokon keresztül az állati zsírokig vagy zsírhulladékokig terjed, így a zsíralapú használt hidraulikaolajokig, valamint a használt étolajokig.

Trigliceridekként különösen jól alkalmazhatók a repceolaj, szójabab-olaj és a faggyú, és ekkor az átészterezés eredményeképpen – alkoholként metanol alkalmazásakor – repceolaj-zsírsav-metil-észter, szójabab-zsírsav-metil-észter, illetve faggyú-zsírsav-metil-észter keletkezik.

Azt találtuk, hogy a találmányunk szerinti eljárás különösen olyan állati vagy növényi eredetű zsírok és/vagy olajok átészterezésére alkalmas, amelyek szabad zsírsa-

vat tartalmaznak. Így előnyös variánsa a találmányunk szerinti eljárásnak az, amelynél növényi olajként pálmaolajat, illetve pálmazsírt alkalmazunk. A pálmaolaj zsírsavtartalma a 15 tömeg%-ot is elérheti.

A hulladékgazdálkodási szempontokból különösen érdekes variánsa találmányunknak az az eljárásváltozat, amelynél trigliceridekként hulladék-olajat és/vagy hulladékzsírt, például használt étolajat és/vagy sütési olajat vagy használt, zsíralapú hidraulikaolajat használunk fel.

Az átészterezéshez és/vagy az észterezéshez találmányunk értelmében igen előnyösen alkalmazhatunk 1–8 szénatomos alkoholokat, különösen 1–2 szénatomos alkoholokat. Példaként említhetők: metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, izobutanol, pentanol, hexanol, heptanol, oktanol.

A találmányunk szerinti megoldást a következő példában ismertetjük részletesebben, amelyben egy előnyös megoldás kerül leírásra.

Példa

A 386.222 számú osztrák (és a megfelelő 207 117 számú magyar) szabadalmi leírásban ismertetett eljárással repceolajból alkális átészterezési eljárással előállított repceolaj-metil-észterből a kapott glicerinfázis semlegesítésével kapott 31,4 g zsírsavas fázist (metanoltartalma 8,1 tömeg%) elkeverünk 3,3 g metanollal és 0,3 g tömény kénsavval. A reakcióelegyet körülbelül 85 °C hőmérsékleten, visszafolyató hűtő alatt 2 órán át főzzük.

Az észterezéssel a zsírsavfázis zsírsavtartalma a kezdeti 50 tömeg%-ról 12,5 tömeg%-ra csökken. A kapott, az észtereket, zsírsavakat és kénsavat tartalmazó keveréket egy másik átészterezési reakcióelegyhez adjuk a reakció (=alkoholízis) befejeződése után, de a fázisok egymástól való elválása előtti állapotában. Ezt a másik átészterezést ugyanolyan körülmények között végezzük el, mint az első átészterezést.

Az észterezett zsírsavfázis hozzáadása következtében a metil-észter kitermelését növelni lehetett. Azáltal, hogy az átészterezést a zsírsavfázis észterezésével és visszavezetésével végezzük el, 100 g repceolajból 100 g metil-észtert (RME) nyertünk. A zsírsavfázis visszavezetése nélkül a kitermelés 97 g RME 100 g repceolajból.

Függetlenül attól, hogy a reakciót hogyan vezettük (vagyis, hogy az észterezett zsírsavfázist visszaveztük-e vagy sem), a metil-észter mindig a kívánt minőségű volt.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás zsírsav-alkil-észterek előállítására trigliceridek átészterezésével, különösen katalitikus átészterezéssel, amelynél abból a reakcióelegyből, amelyben az átészterezés megvalósításra kerül, egy észterfázist, valamint egy glicerinfázist képezünk, amely utóbbi zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy más zsírsavszármazékokat tartalmaz, és a két fázist egymástól elválasztjuk, *azzal jellemezve*, hogy a zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy

más zsírsavszármazékot a glicerinfázisból elválasztjuk, valamely alkohollal észterezzük, majd ismét egy másik reakcióelegybe visszük át, amelyben egy további átészterezési reakciót végzünk el.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az észterezést savas katalizátorral végezzük el.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a savas katalizátor alkalmazásával elvégzett észterezési reakció nyertermékét további kezelés nélkül adjuk hozzá a másik reakcióelegyhez.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az átészterezést alkálikus katalizissal végezzük el.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az észterezett zsírsavakat, zsírsavsókat és/vagy más zsírsavszármazékokat olyan időpontban adjuk a másik reakcióelegybe, amikor a további átésztereződés már lényegében befejeződött, azon-

ban a további átésztereződés észterfázisa és glicerinfázisa még nem vált el egymástól.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az átészterezést több egymást követő lépcsőben végezzük el úgy, hogy minden lépcsőben képezünk egy zsírsavfázist, amelyet észterezünk és egy következő átészterezési lépcsőhöz adjuk hozzá.

7. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az átészterezést egymást követő 10 lépcsőben végezzük el, és az egyes lépcsőekben keletkező glicerinfázisokat esetenként elválasztjuk, és a fázisokat egyesítjük, majd az egyesített glicerinfázisokból egy zsírsavfázist képezünk, amelyet észterezünk és hozzáadjuk a másik reakcióelegyhez, amelyben a további 15 átészterezést végezzük el.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az észterezéshez és átészterezéshez alkoholként metanolt vagy etanolt alkalmazunk.