



Sverige

(12) Patentskrift

(10) SE 534 664 C2

(21) Patentansökningsnummer:	1050927-1	(51) Internationell klass:	
(45) Patent meddelat:	2011-11-08		C11C 3/04 (2006.01)
(41) Ansökan allmänt tillgänglig:	2011-03-12		C07C 67/02 (2006.01)
(22) Patentansökan inkom:	2010-09-08		C07C 67/03 (2006.01)
(24) Löpdag:	2010-09-08		C11C 3/10 (2006.01)
(83) Deposition av mikroorganism:	---		
(30) Prioritetsuppgifter:	2009-09-11 FR 09/04.349		
	2010-07-15 FR 10/02.971		

- (73) Patenthavare: IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois-Préau, FR-92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FR
- (72) Uppfinnare: Vincent COUPARD, VILLEURBANNE FR
Sylvie MAURY, CHARLY FR
Veronique PUGNET, LYON FR
- (74) Ombud: Albihs.Zacco AB, Valhallavägen 117, 114 85 STOCKHOLM SE
- (54) Benämning: Förfarande för framställning av estrar av alkoholer och glycerin från triglycerider och alkoholer genom användning av en heterogen katalysator i närvaro av en kontrollerad mängd vatten.
- (56) Anförda publikationer: ---
- (47) Sammandrag:

Ett förfarande för framställning av en komposition av alkoholestrar av monokarboxylsyror med rak kedja innehållande 6 till 26 kolatomer och glycerin, med en neutral eller sur, jungfrulig eller återvunnen vegetarisk eller animalisk olja med mono-alkoholer som innehåller 1 till 18 atomer som ursprungsmaterial, i närvaro av en zinkaluminatkatalysator och i närvaro av en kontrollerad mängd vatten, kan direkt framställa, i ett eller flera steg, en ester som kan användas som ett drivmedel eller bränsle, tillsammans med glycerin som har förbättrad renhet på grund av minskad mängd etrar.

SAMMANDRAG

5 Ett förfarande för framställning av en komposition av alkoholestrar av monokarboxylsyror med rak kedja innehållande 6 till 26 kolatomer och glycerin, med en neutral eller sur, jungfrulig eller återvunnen vegetarisk eller animalisk olja med mono-alkoholer som innehåller 1 till 18 atomer som ursprungsmaterial, i närvaro av en zinkaluminatkatalysator och i närvaro av en kontrollerad mängd vatten, kan direkt framställa, i ett eller flera steg, en ester som kan användas som ett drivmedel eller bränsle, tillsammans med glycerin som har förbättrad renhet på grund av minskad mängd etrar.

10

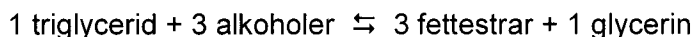
Förfarande för framställning av estrar av alkoholer och glycerin från triglycerider och alkoholer genom användning av en heterogen katalysator i närvaro av en kontrollerad mängd vatten

5 Uppfinningens teknikområde

Föreliggande uppfinning hänför sig till ett nytt förfarande för framställning av alkoholestrar av monokarboxylsyror och glycerin, med fetter av vegetariskt eller animaliskt ursprung som ursprungsmaterial, genom heterogen katalys.

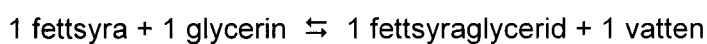
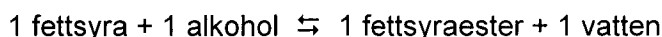
- 10 Den principreaktion som betraktas är transesterifiering som sker i enlighet med schema I nedan, eventuellt kopplad till reaktioner som sker i enlighet med schema II nedan.

Schema I:



15

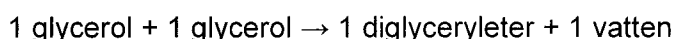
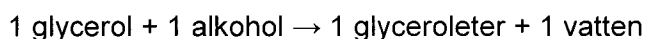
Schema II:



Vid vissa operativa betingelser och i närvaro av katalysatorer som innehåller

- 20 Brönstedsyraställen kan följande reaktioner ske:

Schema III:



25



- 30 Det finns för närvarande inga specifikationer för mängden eter i glycerin för industriella användningar. Om man önskar uppgradera rent glycerin som erhållits genom det förfarande som beskrivits i patentet FR 2 838 433 i farmaceutiska eller agrolivsmedelstekniska användningar är det emellertid nödvändigt att begränsa mängden etrar i den produkten så mycket som möjligt.

Känd teknik

- 35 Fettestrar används för närvarande i många applikationer såsom diesel-drivmedel, biobränslen, ekologiska lösningsmedel, basföreningar för framställning av sulfonater av fettalkoholer, amider, av dimera estrar, etc.

Vad avser dieseldrivmedel, vilka för närvarande utgör en betydande användning av fettestrar, har ett antal specifikationer utarbetats; en lista över dessa, med gränsvärden och förfaranden, utgör innehållet i den europeiska standarden EN 14124 (2003), vilken för närvarande är applicerbar i Europa. Estern måste innehålla minst 96,5 viktprocent estrar, högst 0,8 viktprocent monoglycerider, högst 0,2 viktprocent diglycerider och högst 0,2 viktprocent triglycerider, små mängder av fria fettsyror (syraindex < 0,5 mg av KOH per g), vilka kan vara korrosiva, mindre än 0,25 viktprocent av bundet och fritt glycerin och metaller enbart i spårbara mängder. Detta kräver ett noggrant protokoll för erhållande av den önskvärda renheten.

10 När man framställer en ester från en olja eller ett fett och en monoalkohol bildas automatiskt, beroende på egenskaperna hos den olja som används från början, 10 till 15 viktprocent av en sam-produkt, nämligen glycerin. Denna glycerin kan uppgraderas i olika applikationer, men måste först renas (avlägsnande av metaller, salter, vatten). För att uppnå den renheten krävs vanligen bi-destillering i vakuum.

15 Majoriteten av kommersiella processer för framställning av estrar producerar, för att sammanfatta, relativt enkelt råprodukter (estrar och glycerin); dessa måste emellertid renas substantiellt genom användning av olika behandlingar som påtagligt påverkar kostnaden för transformationen.

20 Framställning av metylestrar genom användning av sedvanliga homogena katalysvägar med lösliga katalysatorer såsom natriumhydroxid eller natriummetylat är kända, genom reaktion mellan en neutral olja och en alkohol såsom metanol (till exempel JAOCs 61, 343-348 (1984)). En ren produkt som kan användas som ett drivmedel och en glycerin som är inom specifikationerna erhålles emellertid enbart efter ett mycket stort antal steg. Den glycerin som erhållits är de facto förorenad av alkaliska salter eller alkoholater, så att glycerinreningsenheten nästan är lika dyrbar som den för framställning av estern.

25 Heterogena katalysförfaranden tillhandahåller fördelen av framställning av estrar och glycerin som är fria från katalysator och därmed är enkla att rena. Det är emellertid ofta svårt att ekonomiskt erhålla både glycerin med hög renhet och en ester. Nackdelen med heterogena förfaranden är att de måste utföras under tryck- och 30 temperaturbetingelser som är mycket svårare än med homogena förfaranden. Detta ger en fördel för sekundära reaktioner såsom intermolekylära dehydreringsreaktioner mellan alkoholfunktionerna hos reagenserna och de produkter som omnämns i schema III.

Bildning av etrar i förfaranden för transesterifiering av ett fett med en alkohol omnämns sällan, förutom i patentet EP-A 0 198 243, vilket utföres vid hög temperatur med 35 aluminiumkatalysatorer med en sur karaktär. Dessa etrar bildas genom en intermolekylär dehydreringsreaktion mellan 2 alkoholer, antingen alkoholreagenset eller den bildade glycerolen (se schema III). Patentet EP-A 0 198 243 omnämner bildning av en hög

procentandel av etrar i glycerinet (85 % för transesterifieringstemperaturer som uppgår till 250°C). Glycerinets kvalitet kan således försämrans vid hög temperatur. I fallet då glycerin med hög renhet skall erhållas är det nödvändigt att kontrollera bildningen av dessa alkoholnedbrytningsprodukter.

5 Syntesen av etrar från glycerol har studerats (Clacens J-M, Pouilloux Y and Barrault J, Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts, Applied Catalysis A: General 227, 181 – 190 (2002)) vid temperaturer över 220°C över basiska katalysatorer, varvid syftet är syntes av di- eller tri-glyceroler.

10 Syntesen av etrar från glycerol genom reaktion mellan glycerol och olika alkoholer (Gu Y, Azzouzi A, Pouilloux Y, Jérôme F, Barrault J, Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals, Green Chemistry 2008, 10, 164 – 167) har studerats; i detta fall katalyserades dessa reaktioner av fasta Brönsted-syror vid temperaturer < 100°C.

15 Detta fenomen har emellertid sällan studerats i transesterifieringsreaktioner och den stora majoriteten av studier har fokuserat på esterns utbyte och kvalitet. Syftet med denna uppfinning är att minimera bildningen av etrar även i transesterifieringsprocesser som utföres vid måttliga temperaturer (~150°C).

Inverkan av vattenmängden på transesterifieringsutbytena har studerats i
20 litteraturen. Patentet FR 2 752 242 omnämner de negativa effekterna av vatten som befrämjar bildningen av fettsyror genom hydrolys av estrar. Patentet FR 2 838 433 tillhandahåller ett exempel som visar att mängder av vatten i matningen överstigande 1500 ppm per viktenhet i ett kontinuerligt förfarande orsakar en viss minskning av det slutliga esterutbytet (1 punkt) i det andra reaktionssteget (slutförande av transformation av glycerider
25 efter avdunstning och separation av glycerin- och esterfas), vilket är menligt för förfarandets utbyte. Inverkan av mediets vatteninnehåll på själva glycerinets kvalitet är emellertid inte omnämnt i detta patent. Syftet med det förfarandet är att så långt som möjligt begränsa den mängd vatten som bildas under reaktionen. På liknande sätt beskriver patenten FR 2 752 242 och FR 2 838 433 inte inverkan av torkning av katalysatorn före dess användning i
30 transesterifierings-förfarandet.

Den studie som presenteras i artikeln av Sreeprasanth PS, Srivastava R, Srinivas D och Ratnasamy P, Hydrophobic, solid catalyst for production of biofuels and lubricants, Applied Catalysis A: General 314, 148 – 159 (2006) visar att närvaron av vatten inte har någon negativ verkan på katalysatorn i transesterifierings-reaktionen på fasta Lewis-
35 syror, eftersom glycerolutbytet bibehålles, men till skillnad därifrån försämrans esterutbytet något (men kvantifieras inte) via hydrolys som leder till bildning av fettsyror.

Ebiura et al (Ebiura T, Tsuneo Echizen, Akio Ishikawa, Kazuhito Murai and Toshihide Baba, Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 283, 111 – 116 (2005)) visar inte någon negativ effekt av vatten
5 på den katalytiska aktiviteten hos basiska katalysatorer av K_2CO_3 -på-aluminium-typ.

Den studie som presenterats i artikeln av Bikou E, Louloudi A och Papayannakos N, The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol, Chem Eng Technol 22, 74 (1999) beskriver en negativ effekt av vatten på
10 omvandlingskinetiken för bomullsfröolja-triglycerider med etanol. Inte i någon citerad känd teknik där inverkan av vatten på katalysen i en stängd reaktor har studerats har bildningen av estrar eller deras mätning i glycerinet omnämnts; endast utbytet av estern eller triglyceridernas omvandling har omnämnts.

Uppfinnarna har överraskande upptäckt att avsiktlig tillsats av en känd mängd vatten till mediet som använder sig av en heterogen acido-basisk katalysator såsom
15 zinkaluminat och torkats måttligt kan minska eterinnehållet i glycerinet medan det höga utbytet av estrar bibehålles.

Detaljerad beskrivning av uppfinningen

20 Den föreliggande uppfinningen beskriver en förbättring av FR 2 752 242 och FR 2 838 433 för framställning av en komposition av alkoholestrar av monokarboxylsyror med raka kedjor innehållande 6 till 26 kolatomer och glycerin, vari fett av vegetariskt eller animaliskt ursprung reageras med en alifatisk monoalkohol som innehåller 1 till 18 kolatomer, företrädesvis metanol, i närvaro av minst en heterogen katalysator av zinkaluminat-typ, genom tillsats av
25 en kontrollerad mängd vatten till reaktionsmediet och en katalysator används som efter en värmebehandling har genomgått ett torkningssteg som är begränsat till lufttorkning vid en temperatur överstigande $80^\circ C$. Den mängd vatten som införs med matningarna in i reaktorn är i intervallet 1700 till 3000 ppm med avseende på matningen. Vid dessa betingelser blir den mängd vatten som bildas under reaktionen försumbar jämfört med den tillsatta mängden
30 vatten.

Fetter

De fetter som används i förfarandet enligt uppfinningen motsvarar naturliga eller tillverkade
35 substanser av animaliskt eller vegetariskt ursprung vilka huvudsakligen innehåller triglycerider, och vanligen refereras till med termerna oljor och fetter.

Exempel på oljor som kan användas är vilka som helst av de valiga oljorna, såsom palmnötolja (härdad eller oleiner), soja, palmkärna, kopra, babassu, rapsfrö (gammal eller ny), solrosfröolja (sedvanlig eller oljeaktig), korn, bomullsfrö, jordnötsolja, pourghere (Jatropha curcas), ricinolja, linolja och crambe-olja och vilka oljor som helst som erhålles från exempelvis solrosor eller från rapsfrö genom genetisk modifiering eller hybridisering eller erhålles från alger.

Det är även möjligt att använda stekolja, smörolja, olika animaliska oljor såsom fiskolja, såolja, smörolja, talg, njurtalg, eller fett som erhållits från behandling av avloppsvatten och även fågelfett, eftersom de estrar som framställs från olika alkoholer såsom etylalkohol, isopropylalkohol eller butylalkohol kan öka flytpunkten med mer än 10°C och mer mättade oljor som en konsekvens kan användas vid starten.

Oljor som kan användas vilka även kan vara indikerade är oljor som är delvis modifierade, till exempel genom polymerisering eller oligomerisering, såsom standolja, linolja, solrosfröolja och blåsta växtolja.

De oljor som används är neutrala eller sura, jungfruliga eller återvunna.

Förekomsten av fettsyra a priori i oljorna är inte menlig. I fall med oljor med ett mycket högt syraindex (närmare 10 mg KOH/g) finns emellertid möjligheten att låta transesterifieringsreaktionen föregås av en reaktion för esterifiering av de föreliggande fria fettsyrorna, antingen genom användning av samma alkohol som den som används i transesterifieringsförfarandet i närvaro av en stark syra såsom svavelsyra eller löslig sulfonsyra eller sulfonsyra på support (av Amberlyst 15® -hartstypen), eller, vilket är föredraget, genom användning av glycerin med samma katalytiska system som det som används för transesterifieringsreaktionen, för bildning av en total eller partiell glycerolester vid atmosfärtryck och företrädesvis under vakuum och vid temperaturer i intervallet av från 150°C till 220°C. Syftet är att hålla syraindexet vid ett värde som företrädesvis är lägre än 0,5 mg KOH/g olja.

När stekolja används, vilka utgör ett mycket billigt utgångsmaterial vid framställning av en biodiesel, är det nödvändigt att avlägsna fettsyrapolymerer från reaktionsblandningen så att esterblandningen följer specifikationerna i standarden EN 14214. Syftet är fortfarande att hålla oljans syraindex under 0,5 mg KOH/g, vilket är föredraget. Förekomsten av fettsyror i mediet kan orsaka esterifieringsreaktioner som producerar alltför mycket vatten, vilken skulle kunna minska den sam-producerade glycerinfasens renhet.

Alkohol

35

Egenskaperna hos den alkohol som används i förfarandet enligt uppfinningen spelar en viktig roll för transesterifieringsaktiviteten.

Olika alifatiska monoalkoholer som exempelvis innehåller 1 till 18 kolatomer, företrädesvis 1 till 12 kolatomer, kan i allmänhet användas.

Metanol används mer företrädesvis.

Metylalkohol är mest aktiv. Etylalkohol och isopropyl-, propyl-, butyl-, isobutyl-, och till och med amylalkohol kan emellertid användas. Det är även möjligt att använda tyngre alkoholer, såsom etylhexylalkohol eller laurylalkohol.

Katalysator

10 Katalysatorn framställs genom användning av följande protokoll:

Det katalysatorframställningsförfarande som används i enlighet med den föreliggande uppfinningen innefattar minst följande steg:

- a) blandning av minst en zinkoxid med hydrerat aluminium i närvaro av minst ett peptiseringsmedel (mineralisk eller organisk syra);
 - 15 b) extrusion av den produkt som erhållits efter blandningen;
 - c) värmebehandling;
 - d) eventuellt malning för erhållande av en form som skiljer sig från den extruderade;
 - e) torkning efter värmebehandlingen, vilken torkning begränsas till lufttorkning vid en temperatur överstigande 80°C.
- 20

Den katalysator som används i den föreliggande uppfinningen kan vara i form av pulver, extrudat, pärlor eller pellets.

25 De zinkföreningar som används väljs bland zinkoxider som är kommersiellt tillgängliga eller framställda genom utfällning av zinkprekursorer.

Den aluminiumprekursor som används har den allmänna formeln $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Det är i synnerhet möjligt att använda hydrerade föreningar av aluminium såsom: hydrargillit, gibbsit, bayerit, boehmit eller pseudo-boehmit och amorfa eller i huvudsak amorfa aluminiumgeler. En blandning av dessa produkter i vilken kombination som helst kan också användas. Det är även möjligt att använda dehydrerade former av nämnda föreningar, vilka utgörs av övergångsaluminiumföreningar och innefattar minst en fas som tas från gruppen: rho, khi, eta, kappa, theta, delta och gamma, vilka i allt väsentligt skiljer sig åt i organisationen av sin kristallina struktur.

30

35 Peptiseringsmedlet väljs företrädesvis bland saltsyra, svavelsyra, salpetersyra, ättiksyra och myrsyra.

Valet av peptiseringsmedel (dess mängd, dess koncentration, dess egenskaper) och blandningsbetingelserna som används, såsom omrörningshastigheten, blandningstiden och glödgningsförlust, är viktiga parametrar.

5 Peptiseringsmedlets koncentration är företrädesvis i intervallet från 2 till 15 viktprocent, mer föredraget i intervallet från 4 till 10 %.

Blandararmarnas rotationshastighet är lägre än 150 rpm, företrädesvis i intervallet från 15 till 75 rpm.

10 Blandningen utföres i en blandare under 5 till 75 min, företrädesvis i intervallet från 15 till 60 min.

Extrusionen kan utföras i exempelvis en pistongsprutmaskin, enkel- eller dubbelskruvsprutmaskin med användning av vilken typ av prägel (die) som helst, till exempel cylindrisk, trilobulär, fyrlobulär, spårad, eller vilken annan geometrisk form som helst.

15 De erhållna extrudaten genomgår en värmebehandling bestående av torkning som utföres vid en temperatur i intervallet av från 40°C till 150°C, varpå följer kalcinering vid en temperatur i intervallet från 300°C till 1100°C.

Det är mycket föredraget att torkningen utföres vid mellan 70°C och 120°C och kalcineringen mellan 350°C och 800°C.

20 Före dess användning i förfarandet och efter värmebehandlingssteget torkas katalysatorn i en ugn i luft vid en temperatur överstigande 80°C, företrädesvis mer än 100°C, mer föredraget i intervallet från 100°C till 175°C, företrädesvis under en tidsperiod i intervallet från 12 till 24 timmar. Den därvid torkade katalysatorns glödgningsförlust (LOI) är mer än 2%,
25 företrädesvis mer än 5%.

Det är viktigt att den katalysator som används i förfarandet genomgår måttlig torkning och inte omfattande torkning. Måttlig torkning är torkning som är begränsad till lufttorkning. Omfattande torkning av katalysatorn, såsom torkning med metanol, orsakar faktiskt nedbrytning av de framställda estrarna genom hydrolys genom tillförande av vatten till reaktionsmediet under transesterifieringsreaktionen, varvid utbytet sänks.

30 Katalysatorn innehåller huvudsakligen basiska ställen, men även Lewissyra-ställen och Brönsted-syraställen. Brönsted-syraställena är ansvariga för glycerinnedbrytningsreaktioner vid förfarandets temperaturbetingelser.
35 Syftet med uppfinningen är att begränsa detta fenomen utan betydande aktivitetsförlust i den önskvärda huvudsakliga reaktionen.

Denna typ av katalysator är kompatibel med satsvis eller kontinuerlig användning, användning i fasta bäddar, eller med autoklaver och dekanterare i serie.

5 Betingelser för utförande av transesterifieringsreaktionen

Förfarandet utföres vid temperaturer i intervallet från 130°C till 220°C, vid tryck som understiger 10 MPa, och med ett överskott av monoalkohol med avseende på fett/alkohol-stökiometrin. Efter reaktionen avdunstras alkoholöverskottet och glycerinet separeras, företrädesvis medelst dekantering.

Reaktionen kan i allmänhet utföras genom användning av olika implementeringssätt.

Om en kontinuerlig reaktion utföres så är drift med ett flertal autoklaver och dekanterare möjlig. I en första, partiell omvandling utföres vanligen mindre än 90% och i allmänhet omkring 85%, varefter den dekanteras genom avdunstning av alkoholen och kylning; i en andra reaktor slutföres transesterifieringsreaktionen vid de citerade betingelserna, varvid en del av den alkohol som tidigare avdunstats tillförs. Slutligen avdunstras överskottet av alkohol i en evaporator, och glycerinet och estrarna separeras medelst dekantering.

Om ett kontinuerligt förfarande med fast bädd väljs så är drift vid temperaturer från 130°C till 220°C, företrädesvis 150°C till 180°C, vid tryck som uppgår till 1 till 7 MPa fördelaktigt, varvid HSV företrädesvis skall ligga i intervallet från 0,1 till 3, företrädesvis 0,3 till 2 i det första steget, och alkohol/olje-viktförhållandet är från 2/1 till 0,1/1.

Om en satsreaktion används så är drift i ett eller två steg möjligt, det vill säga att utföra en första reaktion upp till ett esterutbyte om 55%, kyla medelst avdunstning av överskottet av alkohol, dekantera glycerinet, avlägsna detta från mediet för att förskjuta de termodynamiska jämvikterna, och slutföra reaktionen genom åter-uppvärmning till mellan 130°C och 220°C och tillsätta alkohol för erhållande av en omvandling av minst 85-90 %, företrädesvis total omvandling.

Det är även möjligt att förutse ett utbyte av estrar som uppgår till 98% genom utförande under en tillräckligt lång tid i ett enda steg vid lämpliga betingelser, till exempel genom ökning av temperaturen och/eller alkohol/fett-förhållandet.

Vid slutet av dessa två steg erhålles således en biodiesel som uppfyller specifikationerna. Omvandlingsgraden justeras för erhållande av en bränsleester som uppfyller specifikationerna och en högren glycerin, varvid driften sker i ett eller två steg.

Lakningsuppträdandet verifieras i den föreliggande ansökan genom en mängd av upplösta spårmetaller med ursprung i katalysatorn som föreligger både i den bildade

estern och i det framställda glycerinet, som uppgår till mindre än 1 ppm, liksom av stabiliteten hos katalysatorns aktivitet över tid.

Katalysatorns stabilitet utvärderas experimentellt över tid genom att följa dess aktivitet (omvandling av triglycerider och/eller utbyte av rapsfrö-metylester).

5 Erhållen ester och glycerol innehåller inte föroreningar som erhållits från katalysatorn. Av denna anledning behöver ingen uppreningsbehandling användas för eliminering av katalysatorn eller rester därifrån, i motsats till katalysatorer som fungerar i enlighet med ett homogent förfarande vari katalysatorn eller dess rester efter reaktionen föreligger i samma fas som estern och/eller glycerinet...

10 Genom användning av denna typ av förfarande minimeras slutlig rening, emedan erhållande av en bränsleester enligt specifikationen möjliggörs parallellt med en glycerin med en renhet i intervallet 95% till 99,5%, företrädesvis i intervallet 98% till 99,5%. De detekterade glycerinföroreningarna är diglycerol (reaktion mellan två glycerolmolekyler), 1- och 2-metoxiglycerol och vatten. Mängden etrar i det framställda glycerinet är mindre än 15 1%, företrädesvis mindre än 0,5%.

Analys av reagenser och produkter

- Analys av glycerider och estrar i esterfasen:

20 Proverna togs regelbundet under testet för att följa reaktionens fortskridande. Proverna tvättades med en vattenhaltig, mättad NaCl-lösning och efter dekantering analyserades den övre organiska fasen, vilken späts ut i THF, medelst GPC-analys (gelpermeationskromatografi). Sterisk uteslutningskromatografi skulle kunna användas för att separera produkterna med avseende på deras storlek/ steriska hindring.

25 Den använda utrustningen var en HPLC WATER-apparat tillhandahållen med 3 Waters styrigel-kolonner (THF) med ett 0-1000 g/mol molärt massintervall. Dessa kolonner placerades i en termostatstyrd ugn vid 40°C. Detektorn var en Waters 2414 refraktometer.

- Analys av etrar av glycerin i slutligt prov:

30 Vid slutet av reaktionen filtrerades reaktionseffluenterna på ett 0,1 µm Teflon-filter och metanolen avdunstades genom användning av en rullindunstare. Ett tvåfasssystem erhöles, vilket bestod av en icke-polär fas innehållande glyceriderna och estrarna och en polär fas innehållande glycerinet och etrarna.

- Analys av mängden etrar i glycerinet:

35 Denna analys utfördes på den polära fas som återvunnits vid reaktionens slut efter att metanolen avdunstats och de två faserna separerats.

De bildade etrarna var av metoxiglycerol- och diglyceroletertyp. Etrarna behövde först silyleras genom användning av ett protokoll som fackmannen känner till. Provberedningen skedde i enlighet med följande protokoll: 10 till 20 mg av den polära fasen vägdes in, varefter 200 µl av en kalibrerande lösning av 1,2,4-butantriol (framställd genom tillsats av 50 mg av 1,2,4-butantriol till 50 ml pyridin), därefter en ampull av en blandning av HMDS (1,1,1-trimetyl-N-(trimetylsilyl)-silanamin) + TCMS (klorotrimetylsilan) + pyridin, 3:1:9 (Sylon HTP, referens 3-3038), och slutligen 5 ml av n-heptan och 5 ml vatten tillsattes. Den opolära övre fasen analyserades därefter med GC.

5

10

- Den apparat som användes var en GC Agilent tillhandahållen med ett kolonninjektionssystem, en JW HP5-kapillärkolonn (5% fenyl – 95% metylpolysiloxan) och en FID-detektor.

15

- Analys av vatten i reagenserna:

Vattnet analyserades medelst Karl-Fischer-analys genom användning av en Metrohm 756-coulometer.

- Analys av fettsyror:

Fettsyrorna analyserades medelst volumetrisk analys genom användning av KOH och kommer att anges i mg KOH/g olja eller ester (standard EN 14104).

20

EXEMPEL

Följande exempel beskriver uppfinningen utan att begränsa dess omfång. Exempel 1 hänför sig till transesterifiering av rapsfröolja med metanol i närvaro av en kontrollerad mängd vatten genom användning av en måttligt torkad zinkaluminatkatalysator som enbart lufttorkats.

25

Exempel 2 hänför sig till transesterifiering av rapsfröolja med metanol i närvaro av en kontrollerad mängd vatten genom användning av en zinkaluminatkatalysator som torkats kraftigt genom torkning med metanol.

30

De ovan angivna exemplen beskriver de tester som utförts i en satsvis reaktor och motsvarar således ett enda steg. För att erhålla en biodiesel som uppfyller specifikationerna skulle det vara nödvändigt att därefter vid slutet av detta första steg utföra dekantering medelst avdunstning av alkoholen och kylning, och därefter separation av glycerinet från esterfasen, varpå transesterifieringsreaktionen fullföljs genom tillsats av den del av alkoholen som avdunstats till esterfraktionen.

35

Den använda katalysatorn framställdes genom blandning av en aluminiumgel av PURAL® SB3-typ som sålts av SASOL och zinkoxid (BAYER) i närvaro av 6,2%

salpetersyra i vattenlösning, för erhållande av en komposition av ett material vars grundämnesanalys uppvisade 25% Zn och 37% Al.

Katalysatorn extruderades med ett munstycke med 3 mm diameter och genomgick en värmebehandling vid 650°C under 2 h.

5 Det fasta ämnets ytarea uppgick till 180 m²/g. Röntgendiffraktion tillhandahöll en kvantitativ bestämning av de olika faserna. 10% zinkoxid detekterades utöver två fasta lösningar av zinkaluminat: en med mycket zink och en andra med mycket aluminium.

10 Den olja som användes i dessa exempel var rapsfröolja av livsmedelskvalitet, med följande fettsyra-komposition:

Fettsyraglycerid	Beskaftenhet hos fettkedja	Viktprocent
Palmitinsyra	C16:0	5
Palmitoleinsyra	C16:1	< 0,5
Stearinsyra	C18:0	2
Oljesyra	C18:1	59
Linolsyra	C18:2	21
Linolensyra	C18:3	9
Arakidinsyra	C20:0	< 0,5
Gadoleinsyra	C20:1	1
Behensyra	C22:0	< 0,5
Erukasyra	C22:1	< 1

Tabell 1: Komposition av fettsyror i rapsfröolja

Fettsyrainnehåll i matningen	0,1 mg KOH / g olja
Vatteninnehåll i matningen	341 ppm per vikt

Tabell 2: Vatteninnehåll och innehåll av fri fettsyra i oljematningen

15

Exempel 1: Resultat av katalytiska tester i närvaro av 1 g heterogen acido-basisk zinkaluminatkatalysator efter torkning enbart i luft: rapsfrö-metylester (RME)-utbyten och eterinnehåll av glycerin jämförda i närvaro av olika vatteninnehåll i matningen.

20 Före dess införande i reaktorn torkades katalysatorn i en ugn vid 150°C i luft över natt. LOI för den torkade katalysatorn var 5,75%.

Glödgningsförlusten (LOI) för pulvret mäts som viktförlust motsvarande förhållandet: $LOI, \% = P_0 - P_i/P_0$, vari:

P_0 = ursprunglig vikt hos startmaterialet;

P_i = vikten hos detta startmaterial efter kalcinering under 2 timmar vid 550°C och kylning till rumstemperatur i en vattenfri kammare.

25 g rapsfröolja, 25 g metanol med en kontrollerad mängd tillsatt vatten och analyserad medelst Karl-Fischer-analysen (315 – 10422 ppm) infördes i en stängd reaktor vid rumstemperatur, vilket resulterade i en total koncentration i matningen uppgående till 328 till 5381 ppm och 1 g av katalysatorn förbereddes såsom beskrivits ovan. Metanol/olje-
 5 viktförhållandet var 1/vilket motsvarar ett molärt förhållande som uppgår till 27,5. Reaktorn stängdes därefter, omrördes (200 rpm) och uppvärmdes till 200°C genom användning av en magnetomrörare med värmeplatta. Reaktionsmediets temperatur stabiliserades vid 200°C
 10 efter 30 minuters uppvärmning. Trycket var gastrycket för alkoholen vid drifttemperaturen, det vill säga omkring 40 bar. När reaktionsmediets temperatur hade uppnått denna förutbestämda nivå började reaktionen följas. Tabell 3 sammanfattar de erhållna resultaten med avseende på esterutbyte för proverna efter 2h och 4h reaktion för 5 olika vatteninnehåll i mediet.

15

Vatteninnehåll i matningen (ppm per vikt)	RME-utbyte (%) vid 2 h	RME-utbyte (%) vid 4 h
328	30,4	57,4
1369	29,2	55,8
1698	30,1	58,2
2934	28,2	58,1
5381	27,3	57,9

Tabell 3: Inverkan av vatteninnehåll i matningen på % RME i glyceridfasen

Tabell 4 visar inverkan av mediets vatteninnehåll på esterns syraindex och på glycerinets eterinnehåll vid testets slut.

20

Vatteninnehåll i matningen (ppm per vikt)	AI (mg KOH / g) av ester	Total % etrar i glycerin
328	0,37	0,60
1369	0,48	0,52
1698	0,47	0,39
2934	0,49	0,34
5381	0,63	0,27

(Syraindexet är kopplat till fettsyrainnehållet genom förhållandet: $AI = 2 \times \% \text{ per vikt av oljesyra}$)

Tabell 4: Inverkan av vatteninnehållet i matningen på mediets syraindex och den motsvarande mängden av producerad fettsyra

Dessa resultat visar att kontrollerad tillsats av vatten till matningen av metanol och olja för innehåll av 1698 ppm i matningen kan minska mängden etrar i glycerinet med 30%, och för innehåll av 2934 ppm kan denna mängd etrar halveras. För innehåll överstigande 3000 ppm observeras en ännu större ökning av glycerinets renhet, men en ökning av syraindex återspeglar en viss ökning av hydrolys av estrar, vilket innebär ett minskat utbyte. För vatteninnehåll i intervallet från 1700 till 3000 ppm erhålles då en betydande ökning av glycerinets renhet medan syraindexet behålles korrekt, och ett esterutbyte identiskt med det som erhöles med en matning som inte tillförts vatten. Det observeras att eterinnehållet i glycerolen är mindre än 0,5%.

I fallet då det är önskvärt att erhålla en ester som uppfyller specifikationerna skulle det vara nödvändigt att, som redan nämnts, utföra ett andra steg. Det skulle vara nödvändigt att avdunsta metanolen och därefter separera glycerinet. Den fas som innehåller estrarna och de oomvandlade glyceriderna skulle då sättas i kontakt med metanol och värmas upp i närvaro av samma katalysator för att driva reaktionen till dess slut.

Vid dessa betingelser (avlägsnande av glycerin) stannar det slutliga eterinnehållet i glycerolen under 0,5%.

Exempel 2: Resultat från katalytiska tester i närvaro av 1 g heterogen acido-basisk zinkaluminatkatalysator efter torkning i metanol: Utbyten av rapsfrö-metylestrar (RME) och eterinnehåll i glycerin jämförda i närvaro av olika vatteninnehåll i matningen.

Före dess införande i reaktorn torkades katalysatorn i en ugn vid 150°C i luft över natt. LOI för den torkade katalysatorn var 5,75%.

Glödgningsförlusten (LOI) för pulvret mäts som viktförlust motsvarande förhållandet: $LOI, \% = P_0 - P_i/P_0$, vari:

P_0 = ursprunglig vikt hos startmaterialet;

P_i = vikten hos detta startmaterial efter kalcinering under 2 timmar vid 550°C och kylning till rumstemperatur i en vattenfri kammare.

1 g av denna framställda katalysator infördes i reaktorn. Reaktorn fylldes därefter med 50 g MeOH, omrördes under 2 h och placerades under vakuum vid rumstemperatur 5 gånger i följd för att avlägsna återstående vatten. Den kompletterande torkningen följdes genom mätning av koncentrationen MeOH i vattnet efter tömning.

Torkningen var färdig när vattenkoncentrationen i metanolen vid utflödet var inom 10% av vattenkoncentrationen i den färska, torkande MeOH. 5 immersioner var vanligen tillräckligt.

LOI för detta torkade fasta ämne uppskattades vara mindre än 2%.

25 g rapsfröolja, 25 g metanol i närvaro av en kontrollerad mängd vatten och analyserad medelst Karl-Fischer-analys för erhållande av en total koncentration i matningen uppgående till 405 till 5401 ppm och 1 g av den katalysator som framställts enligt beskrivningen ovan infördes i en stängd reaktor vid rumstemperatur. Viktförhållandet mellan metanol och olja var 1, vilket motsvarar ett molärt förhållande som uppgår till 27,5. Reaktorn stängdes därefter, omrördes (200 rpm) och värmdes till 200°C genom användning av en magnetomrörare med värmeplatta. Reaktionsmediets temperatur stabiliserades vid 200°C efter 30 minuters värmning. Trycket var alkoholens gastryck vid drifttemperaturen, det vill säga omkring 40 bar. Reaktionen började följas när reaktionsmediets temperatur hade nått denna förutbestämda nivå. Tabell 5 sammanfattar de erhållna resultaten i termer av esterutbyte för proverna efter 2h och 4h reaktion för 5 olika vatteninnehåll i mediet.

15

Vatteninnehåll i matningen (ppm per vikt)	RME-utbyte (%) vid 2h	RME-utbyte (%) vid 4h
405	31,5	62,1
1203	30,3	58,2
1840	30,1	58,3
3012	28,2	57,1
5401	26,3	56,7

Tabell 5: Inverkan av vatteninnehåll i matningen på % RME i glyceridfasen

Tabell 6 visar inverkan av vatteninnehållet i mediet på esterns syraindex och eterinnehållet i glycerinet vid testets slut.

20

Vatteninnehåll i matningen (ppm per vikt)	AI (mg KOH/g) för ester	Total % etrar i glycerinet
405	0,33	0,60
1203	0,49	0,59
1840	0,51	0,57
3012	0,63	0,55
5401	1,02	0,50

(Syraindexet är kopplat till fettsyrainnehållet genom förhållandet: AI = 2 x % oljesyra per vikt)

Tabell 6: Inverkan av vatteninnehållet i matningen på mediets syraindex och den motsvarande mängden framställd fettsyra

5 Tillsats av vatten till en kraftigt torkad katalysator förorsakar en substantiellt annan effekt än i Exempel 1. Eftersom katalysatorn har torkats kraftigt var den utarmad på vatten som kommer att adsorberas på katalysatorns hydrofila sidor (katalysatorn utgörs av oxider med hydrofil beskaffenhet), vilket således befrämjar nedbrytningsreaktioner (hydrolys) av de produkter som föreligger i dess närhet. Dessa resultat visar således att kontrollerad tillsats av vatten till matningen av metanol och olja i närvaro av en kraftigt torkad katalysator i mindre utsträckning kan minska mängden etrar i glycerinet än i fallet med den måttligt torkade katalysatorn. På motsvarande sätt observeras en kraftig ökning av syraindexet, vilket reflekterar en stor ökning av esternas hydrolys, och följaktligen en stor utbytesförlust.

10 I det fall då måttlig torkning utföres är katalysatorn mättad med vatten och det föreligger inte någon sam-adsorption av vatten på de ställen som utför målreaktionen. Tillgängligt vatten orsakar å andra sidan snabbare en effekt på eterifieringsreaktionerna, varvid en del av ställena på den måttligt torkade katalysatorn är inaktiva på grund av det vatten som initialt föreligger. Vattnet verkar som en selektor för katalysatorn.

Patentkrav

- 5 1. Förfarande för framställning av en komposition av alkoholestrar av monokarboxylsyror med rak kedja innehållande 6 till 26 kolatomer och glycerin, vari ett fett med vegetariskt eller animaliskt ursprung reageras med en alifatisk monoalkohol som innehåller 1 till 18 kolatomer, i närvaro av minst en zinkaluminatkatalysator, kännetecknad av att en kontrollerad mängd vatten tillsätts till reaktionsmediet och en katalysator används som efter värmebehandling har genomgått en torkningssteg som är begränsat till lufttorkning vid en temperatur 10 överstigande 80°C.
2. Förfarande enligt kravet 1, vari mängden vatten som införs med matningarna är i intervallet från 1700 till 3000 ppm med avseende på matningen.
3. Förfarande enligt kravet 1 eller 2, vari den torkade katalysatorns glödgningsförlust är mer än 2%, företrädesvis mer än 5%.
- 15 4. Förfarande enligt något av kraven 1 – 3, vari den alifatiska monoalkoholen är metanol.
5. Förfarande enligt något av kraven 1 till 4, vilket utföres vid en temperatur i intervallet från 130°C till 220°C, vid ett tryck som understiger 10 MPa och med ett överskott av alifatisk monoalkohol med avseende på fett/alkohol-stökiometrin.
- 20 6. Förfarande enligt något av kraven 1 till 5, vari den alifatiska monoalkoholen avdunstar efter transesterifieringsreaktionen och glycerinet separeras av, företrädesvis medelst dekantering.
7. Förfarande enligt något av kraven 1 till 6, vari reaktionen utföres satsvis.
8. Förfarande enligt något av kraven 1 till 7, vari reaktionen utföres kontinuerligt, i en 25 fast bädd eller med autoklaver och dekanterare i serie.
9. Förfarande enligt kravet 8, vari reaktionen utföres i en fast bädd, vid en temperatur i intervallet från 130°C till 220°C, företrädesvis i intervallet från 150°C till 180°C, vid ett tryck i intervallet från 1 till 7 MPa, och ett HSV i intervallet från 0,1 till 3, företrädesvis i intervallet från 0,3 till 2, med ett förhållande mellan alkohol och fett i 30 intervallet från 2/1 till 0,1/1.
10. Förfarande enligt något av kraven 1 till 9, vari fettet väljs från palmolja (härdade eller oleiner), sojaolja, palmkärnolja, kopraolja, babassuolja, gammal eller färsk rapsfröolja, sedvanlig eller oljeaktig solrosfröolja, kornolja, bomullsfröolja, jordnötsolja, pourghereolja, ricinolja, linolja och crambe-olja, alger och oljor som 35 erhålles från solrosor eller rapsfrö genom genetisk modifiering eller hybridisering, oljor som delvis modifierats genom polymerisering eller oligomerisering, stekolja,

smörjoljor, fiskolja, säolja, fiskolja, säolja, fågelfett, talg, njurtalg, eller fett som erhållits från behandling av avloppsvatten.

11. Förfarande enligt något av kraven 1 till 10, vari fettet har ett syraindex understigande 0,5 mg KOH/g olja.

5 12. Förfarande enligt något av kraven 1 till 11, vari den heterogena katalysatorn har framställts genom användning av ett förfarande innefattande minst följande steg:

a) blandning av minst en zinkoxid med hydrerat aluminium i närvaro av minst ett peptiseringsmedel av typen mineralisk eller organisk syra;

b) extrusion av den produkt som erhållits efter blandningen;

10 c) värmebehandling;

d) eventuellt malning för erhållande av en form som skiljer sig från den extruderade;

e) torkning efter värmebehandlingen, vilken torkning begränsas till lufttorkning vid en temperatur överstigande 80°C.

15 13. Förfarande enligt kravet 12, vari peptiseringsmedlet väljs bland saltsyra, svavelsyra, salpetersyra, ättiksyra och myrsyra.

14. Förfarande enligt något av kraven 1 till 13, vari glycerinet har en renhet i intervallet från 95% till 99,5%, företrädesvis i intervallet från 98% till 99,5%.

20 15. Förfarande enligt kravet 14, vari mängden etrar i det framställda glycerinet är mindre än 1%, företrädesvis mindre än 0,5%.
