

P0303464

4679D

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

05807

A2

Eljárás zsírok és/vagy olajok átészterezésére alkoholizissal

Kivonat

A találmány eljárásra vonatkozik zsírok és/vagy olajok átészterezésére alkoholizissal, ahol az alkoholízis megvalósítására egy alkanolt, különösen egyértékű alkanolt adnak feleslegben az átészterezni kívánt zsírhoz és/vagy olajhoz. Az eljárást az jellemzi, hogy a zsírhoz és/vagy olajhoz legalább egy zsírsav-alkanol-észtert adnak olyan mennyiségben, hogy az előállított reakcióelegy ezáltal egy fázist képez.

2006. 11. 03.

5

KÖZZETETELI
PÉLDÁNY

A2

Eljárás zsírok és/vagy olajok átészterezésére alkoholízissel

A találmány tárgya eljárás zsírsav-észterek előállítására triacil-gliceridekből alkoholízissel. A találmány elsősorban zsírok és/vagy olajok alkoholízissel történő átészterezésére szolgáló eljárásra vonatkozik, ahol az eljárás gyorsítására a kezdeti stádiumban legalább egy alkanol-zsírsav-észtert adagolunk olyan mennyiségben, hogy az így kapott reakcióelegy egy fázisból áll.

Az átészterezési reakciók önmagukban ismertek. Ezek az ipari szerves reakcióknak kereskedelmileg fontos osztályát képezik. Az átészterezési reakcióban egy észtert egy másik észterre alakítanak a savcsoportok kicserélésével vagy az alkoholcsoportok kicserélésével. Ha az átészterezést az alkoholcsoportok kicserélésével végzik, akkor ezt alkoholízisnek (alkanolízisnek is) nevezik. Az alkoholízisnél az alkoholt vagy alkant feleslegben adagolják, hogy a kívánt észtert nagy hozammal kapják. Az utóbbi időben az alkil-észterek, főképpen a metil-észterek növényi olajokból (például repceolajból, szójaolajból) történő előállítása vált igen aktuálissá a dízel üzemanyagok megújítható nyersanyagokból történő előállításával kapcsolatban.

Az átészterezés egyensúlyi reakció, amit rendszerint a reagensek egyszerű összekeverésével indítanak meg. A reakció azonban olyan lassan megy végbe, hogy rendszerint egy katalizátor szükséges, hogy a reakció nagyüzemileg

megfelelően menjen végbe. Katalizátorokként általában erős savak vagy erős bázisok szolgálnak.

A zsírok és olajok főleg gliceridekből (mono-, di- és trigliceridekből) állnak. Az ilyen zsírok és olajok átészterezésénél a glicerin komponens kismolekulájú egyértékű alkoholokkal helyettesíthető. A gyakorlatban ehhez gyakran alkalmazzák Bradshaw eljárását (ezt az US 2 271 619 és 2 360 844 számú szabadalmi leírásokban ismertetik). A reakciót nyitott edényben végzik, ami közönséges szénacélból készülhet. A zsírnak vagy olajnak száraznak (nedvességtől mentesnek), tisztának és mindenekfelett semlegesnek kell lenni, vagyis a szabad zsírsavtartalomnak elhanyagolhatóan alacsonynak kell lenni (a savszám ne legyen nagyobb, mint 1,5). Az egyértékű alkoholt általában nagy feleslegben adják a reakcióelegyhez, hogy a kitermelést és a reakciósebességet növeljék (az ekvivalens arány gyakran nagyobb, mint 1:6).

Wright és munkatársai egy közleményükben [H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Coburn, E.E. Langdon és R.N. DuPuis, Oil & Soap, 21, 145-148 (1944)] részletesen kutatták a zsírok metanollal és etanollal végzett alkoholízisének pontos feltételeit. A szerzők továbbá kísérleteket ismertetnek más egyértékű alkoholok alkalmazásával végzett alkoholízisre is. A szerzők ismertetik, hogy a fent említett, lúggal katalizált alkoholízis csak akkor teljesen sikeres, ha a zsír gyakorlatilag mentes a szabad zsírsavaktól és a reakcióelegy vízmentes. Ha ezeknek a feltételeknek az egyike nem teljesül, akkor elszappanosodás következik be; ennek következménye veszteség az alkalikusságban és a gélszerkezet kialakulásában, ami gátolja vagy lassítja a glicerin leválasztását és leülepítését.

A triacilgliceridek alkoholízissel történő átészterezését az jellemzi, hogy a reakció az alkanol és a triacilgliceridek között egy indukciós szakaszt igényel, amely alatt csak alacsony a reakciósebesség, mivel az alkanol reakciókomponens az olajban nem oldódik. Ez a helyzet igen kellemetlen, főképpen metil-észterek előállítása során, mivel a metanol csak kissé oldódik az átészterezni kívánt olajokban és zsírokban. Azonban a metanol könnyen oldódik a zsírsavak metil-észtereiben. Minthogy a metanol koncentrációja alacsony az olajban, az átészterezési reakció csak lassan megy végbe. A reakcióelegyet erélyesen kell keverni, míg végül az észtertartalom olyan mértékre növekszik, hogy a reakcióelegy egy fázisból áll, és a reakciósebesség hirtelen jelentősen megnő.

A gyakorlatban katalizátorokként az alkálifémeket vagy az alkálifémek alkoholátjait használják. Az alkalikus katalizátorok oldódnak a reakcióelegyben, vagyis a reakciót homogénen katalizálják. A reakció alatt az alkálifémek és alkoholátjaik szappanokká alakulnak át, amelyek főképpen a képződött glicerinben oldódnak fel, és növelik a további feldolgozás költségét, amikor tiszta glicerint akarnak kapni. A metil-észter azonban szintén visszatart kis mennyiségű lúgot, ami nem lehet teljesen problémamentes, ha a metil-észtereket mint dízel üzemanyagot használják. Emiatt az utóbbi időben heterogénen katalizált eljárásokat is javasoltak; például egy erősen bázikus aminosav fémsóját használva szilárd katalizátorként, ami oldhatatlan a reakcióelegyben [DE 199 50 593 A1 számú szabadalmi bejelentés]. Kidolgoztak továbbá egy titán-oxidokon alapuló katalizátort is, de ennek az a hátránya, hogy a reakcióhőmérsékletek 240 °C körül vannak.

A technika fenti állásából kiindulva, a találmány célja ennek az indukciós szakasznak a kiküszöbölése vagy megrövidítése, miközben mérsékelt reakcióhőmérsékleteket tartunk és ezáltal az eljárást hatékonyabbá tesszük.

Ezt a célt egy olyan, zsírok és/vagy olajok átészterezésére szolgáló, alkoholízissal végzett eljárással érjük el, ahol az alkoholízis megvalósításához az átészterezni kívánt zsírhoz és/vagy olajhoz feleslegben egy alkanolt, elsősorban egy egyértékű alkanolt adunk, az eljárást az jellemzi, hogy a zsírhoz és/vagy olajhoz legalább egy zsírsav-alkanol-észtert adunk olyan mennyiségben, hogy az így kapott reakcióelegy a reakciókörülmények között egy fázisból áll.

Meglepődve tapasztaltuk, hogy ez a cél csak egészen kis mennyiségű zsírsav-alkanol-észterek hozzáadásával érhető el. A zsírsav-alkanol-észterek hozzáadása történhet az alkanol beadagolása előtt, után vagy azzal egyidőben.

A találmány szerinti eljárásban a kezdeti szakaszt az átészterezésben elkerüljük vagy megrövidítjük, például abban az esetben, ha az alkoholízishez metanolt használunk, a folyamatosan termelt metil-észterek egy részét a triacilglicerid kiindulási anyaghoz adjuk olyan mennyiségekben, hogy az olaj, a metanol és a metil-észterek keveréke egy fázist alkosson. Ha a reakcióelegy egy fázis alakjában van, akkor az aktív alkanol-koncentráció már a kezdettől nagy, és a reakció ennek megfelelően gyorsan megy végbe. Így például 135 °C-on, egy cink-argináttal (metil-észterek előállítása palmaolajból) heterogénen katalizált

eljárás kezdeti szakaszában 0,8 g/skg_{Znarg} reakciósebességet jegyeztünk fel, és miután egy fázis képződött, a reakciósebesség 2,5 g/skg_{Znarg} volt.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott zsír és/vagy olaj elsősorban biológiai eredetű lehet.

A zsírsav-alkanol-észterek mennyisége, amit be kell adagolni, hogy egyfázisú keveréket kapjunk, az olaj minőségétől, az alkanol feleslegének mennyiségétől és a reakcióhőmérséklettől függ. Az alkanol-felesleget általában 1:6 vagy ennél nagyobb ekvivalens arányban visszük be (vagyis a zsírban és/vagy olajban lévő zsírsavak móljának aránya az egyértékű alkohol móljára számítva), a reakciósebesség és a zsírsav-alkanol-észterek kitermelésének növelése céljából.

Az eljárásba bevezetett zsírsav-alkanol-észterek előnyösen például metil-észterek, etil-észterek és/vagy propil-észterek.

A zsírsav-alkanol-észtereket előnyösen 5-50 tömeg%, elsősorban előnyösen 12-20 tömeg% mennyiségben adagoljuk a zsír és/vagy olaj mennyiségére számítva.

A találmány szerinti eljárás különösen hatékony, ha az átészterezést heterogénen katalizált eljárásban akarjuk megvalósítani, ami előnyösen folyamatos. A találmány szerinti eljárás azonban előnyös homogénen katalizált eljárás esetében is, mivel a két fázis örvénylő keverésének a költségei a reakció kezdeti szakaszában megtakaríthatók. Az ilyen, heterogénen katalizált eljárásokat például a fent említett DE 199 50 593 számú szabadalmi bejelentésben ismertetik.

Így egy másik előnyös kiviteli alakban egy olyan katalizátort adagolunk az eljárás során, amely lehet egy oldható katalizátor, vagy egy aminosav vagy aminosav-származék fémsója, amely alkanolban és a reakcióelegyben oldhatatlan.

A feloldott katalizátorok például feloldott alkálifémek vagy alkálifémek alkoholátjai lehetnek.

Az oldhatatlan katalizátor tartalmazhat egy fémkomponenst, ami kalcium, stroncium, bárium, valamely más alkáliföldfém vagy egy nehézfém, elsősorban ezüst, réz, cink, mangán, vas, nikkel, kobalt, lantán vagy más ritkaföldfém, míg az oldhatatlan katalizátor aminosav komponense kvaterner nitrogén- vagy guanidino-csoportot tartalmazhat. Az oldhatatlan katalizátor előnyösen elsősorban az arginin egy nehézfém-sója, főképpen cinksója vagy az arginin kadmiumsója. Ebben az

esetben a reakcióelegyben oldhatatlan, katalitikusan aktív sók megfelelő hordozóra lehetnek felvive.

A találmány szerinti eljárás különösen hatékonyan valósítható meg, ha az átészterezni kívánt zsírban és/vagy olajban a szabad zsírsavak mennyisége kevesebb, mint 0,5 tömeg%, különösen kevesebb, mint 0,1 tömeg%.

Azt találtuk továbbá, hogy a reakcióhőmérsékletnek a heterogénen katalizált átészterezés alatt előnyösen 80-160 °C tartományban, főképpen 100-150 °C tartományban kell lennie.

A találmány szerinti eljárás különösen előnyösen olyan eljárás, amely magában foglalja azoknak a zsírsav-alkanol-észtereknek a visszavezetését, amelyek fenéktermékként maradnak vissza a glicerinnel a termékáramból való leválasztása, az előállított metil-észterek elkülönítése és desztillációval való tisztítása után. Ily módon egyidejűleg kis mennyiségű nem-reagált gliceridet vezetünk vissza. Ezenkívül így csökken a glicerintartalom a reakció végső szakaszában, és az egyensúlyi reakció kitermelése ennek megfelelően növekszik. Mindenekfelett, így folyamatos eljárás lehetséges.

A metil-észterek előnyös mennyisége egyetlen fázis létesítéséhez 100-150 °C reakcióhőmérsékleteken körülbelül 12-20 tömeg%.

Az alábbiakban a találmány szerinti eljárást több példával részletesebben ismertetjük.

A találmány szerinti eljárást napraforgóolaj és metanol keverékén vizsgáltuk. Ebben az esetben 135 °C-on és az olajban lévő zsírsavak és a metanol 1:6 ekvivalens mólarányával (60 tömeg% napraforgóolaj és 40 tömeg% metanol), az olajra számítva körülbelül 15 tömeg% metil-észter beadagolása elegendő volt egyfázisú rendszer képződéséhez. Az ismertetett esetben a létesített nyomás 5 bar volt. Katalizátorként cink-arginátot használtunk. A reakciósebesség 2,5 g/skg_{Znarg} volt. Ebben a példában nagy reakciósebességet tartottunk fenn kezdettől fogva.

Ezenkívül pálmaolajat metanollal kevertünk össze 150 °C-on 1:6 ekvivalens arányban, és katalizátorként cink-arginátot adtunk a reakcióelegyhez. A pálmaolajra számítva 20 tömeg% metil-észter hozzáadása után a keverék egy fázist képezett. 3,2 g/skg_{Znarg} reakciósebességgel a reakciósebesség nagy volt kezdettől fogva. A kezdeti, alacsony reakciósebességű szakasz elmaradt.

Pálmaolajat kevertünk össze metanollal 85 °C-on 1:6 ekvivalens arányban, és katalizátorként cink-arginátot adtunk a reakcióelegyhez. A reakciósebesség 0,05 g/skg_{Znarg} volt. Miután metil-észterek (kb. 13 tömeg% az olajra számítva) hozzáadásával egyfázisú reakcióelegyet állítottunk elő, 0,35 g/skg_{Znarg} reakciósebességet regisztráltunk környezeti nyomáson.

A DE 198 03 053 C1 számú német szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint 200 °C - 240 °C reakcióhőmérsékleteken, katalizátorokként cink-szappanokat használva, 90 barig terjedő nyomáson, triglicerideket alakítottunk át észterekké a metanol nagy ekvivalens feleslegével (az ekvivalens arány nagyobb mint 1:6). Ilyen körülmények között a metil-észterek nagyobb mennyisége szükséges egyfázisú rendszer létrehozásához, mint 135 °C-on a fenti példában.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás zsírok és/vagy olajok átészterezésére alkoholízissel, ahol az alkoholízis megvalósítására egy alkanolt, különösen egyértékű alkanolt adunk feleslegben az átészterezni kívánt zsírhoz és/vagy olajhoz, azzal jellemezve, hogy a zsírhoz és/vagy olajhoz legalább egy zsírsav-alkanol-észtert adunk olyan mennyiségben, hogy az előállított reakcióelegy ezáltal egy fázist képez.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakcióelegyhez adott zsírsav-alkanol-észtert a metil-észterek, etil-észterek és/vagy propil-észterek közül választjuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy zsírsav-alkanol-észtert 5-50 tömeg%, előnyösen főképpen 12-20 tömeg% mennyiségben adagoljuk a zsírra és/vagy olajra számítva.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakció megvalósítása céljából egy, a reakcióelegyben oldódó katalizátort adunk a reakcióelegyhez.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakció megvalósítása céljából egy aminosav vagy egy aminosav-származék fémsóját, amely az alkanolokban és a reakcióelegyben oldhatatlan, adjuk a reakcióelegyhez.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkoholízist oldott alkálifémekkel vagy az alkálifémek alkoholátjaival katalizáljuk.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor fémkomponenseként kalciumot, stronciumot, báriumot, egy másik alkáliföldfémeket vagy egy nehézfémeket, elsősorban ezüstöt, rezet, cinket, mangánt, vasat, nikkelt, kobaltot, lantánt vagy más ritkaföldfémeket alkalmazunk.

8. Az 5. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor aminosav komponenseként olyan aminosav-komponenst alkalmazunk, amely kvaterner nitrogén- vagy guanidino-csoportot tartalmaz.

9. Az 5. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorként az arginin egy nehézfém-sóját, elsősorban az arginin cinksóját vagy kadmiumsóját alkalmazzuk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan átészterezeni kívánt zsírt és/vagy olajat alkalmazunk, amelyben a szabad zsírsavak mennyisége kevesebb mint 0,5 tömeg/, elsősorban kevesebb mint 0,1 tömeg%.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az átészterezést 80-160 °C, előnyösen 100-150 °C hőmérséklet-tartományban végezzük.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakcióelegyhez adott zsírsav-alkanol-észtert az átészterezésből kapott termékáramból az eljárásba visszavezetjük.

2003. 11. 03.

5

A meghatalmazott

T. H. O.

GÖDÖLLE, KÁRKES, MÉSZÁROS & SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Frankné dr. Machytko Daisy
szabadalmi ügyvivő