

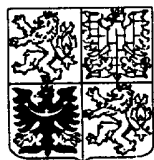
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 809

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3300-95**

(22) Přihlášeno: **08. 07. 94**

(30) Právo přednosti:
14. 07. 93 AT 93/1399

(40) Zveřejněno: **17. 04. 96**
(Věstník č. 4/96)

(47) Uděleno: **12. 01. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/AT94/00088**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/02661**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 C 3/04

C 07 C 67/03

C 07 C 69/24

C 07 C 69/52

(73) Majitel patentu:

Mittelbach Martin Mag.Dr., Graz, AT;
Koncar Michael Dipl. Ing. Dr., Lieboch, AT;
VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGENBAU
GESELLSCHAFT M. B. H., Graz, AT;

(72) Původce vynálezu:

Mittelbach Martin Mag. Dr., Graz, AT;
Koncar Michael Dipl. Ing. Dr., Lieboch, AT;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jívenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy alkylesterů mastných
kyselin**

(57) Anotace:

Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin transesterifikací, obzvláště katalytickou transesterifikací, triglyceridů, při kterém z reakční směsi, ve které transesterifikace probíhá, vzniká esterová fáze a glycerinová fáze, obsahující mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin, které se od sebe oddělí, přičemž se mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin z glycerinové fáze oddělí, esterifikují se alkoholem a znovu se uvádějí k další reakční směsi, v níž probíhá další transesterifikace. Způsob podle vynálezu umožňuje transesterifikaci s vysokým výtěžkem esterů mastných kyselin.

CZ 284 809 B6

Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy alkylesterů mastných kyselin transesterifikací, obzvláště katalytickou transesterifikací triglyceridů, při kterém z reakční směsi, ve které transesterifikace probíhá, vzniká esterová fáze a glycerinová fáze, obsahující mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin. Vzniklé fáze se od sebe oddělí.

10

Dosavadní stav techniky

15

Transesterifikací se rozumí alkoholýza triglyceridů, tedy reakce s alkoholy, obzvláště methanolem a ethanolem, při které přes meziprodukty, diglyceridy a monoglyceridy, vznikají monoestery mastných kyselin a glycerin.

20

Estery mastných kyselin, obzvláště methylester, jsou důležitými meziprodukty v chemii olejů. V Evropě samotné se ročně vyrobí 200 000 tun methylesteru rostlinného oleje jako suroviny především na přípravu tenzidů. Kromě toho se stále zvyšuje význam methylesterů mastných kyselin jako náhrada dieslové pohonné látky.

25

30

Jako katalyzátorů pro transesterifikaci je možno použít bazické katalyzátory (hydroxidy, alkoholáty, oxidy a uhličitany alkalických kovů, měniče aniontů), kyselé katalyzátory (minerální kyseliny, kyselina p-toluensulfonová, bortrifluorid, měniče kationtů) a enzymy (lipázy). Výhodně se dnes používají katalyzátory rozpustné v reakční směsi. Tyto tvoří homogenní směs a zaručují rychlé hodnoty přeměny a mírné reakční podmínky. Nejčastěji používanými homogenními katalyzátory jsou hydroxid sodný, hydroxid draselný a methanolát sodný, které se po rozpuštění v alkoholu přidávají k rostlinnému oleji. Způsob tohoto druhu je známý z AT-B 386 222. Kyselé katalýza vyžaduje vysoké reakční teploty a tlaky a náročnější provedení reakce. Kyselé transesterifikace je známá z FR-A-85 02340.

35

Transesterifikace s bazickou katalýzou se provádí bez použití rozpouštědla. Reakce začíná ve dvoufázovém systému tvořeném triglyceridem a alkoholem, s pokračujícím průběhem reakce a tvorbou esteru vzniká ovšem jedna homogenní fáze, která znovu tvořením a vylučováním glycerinu přechází na dvoufázový systém.

40

45

Při alkoholýze triglyceridů pro přípravu esterů mastných kyselin s jednomocnými alkoholy odpadá jako vedlejší produkt fáze s vysokým obsahem glycerinu. Tato fáze obsahuje dále mastné kyseliny, soli mastných kyselin a estery mastných kyselin. Pro dosažení oddělení těchto sloučenin mastných kyselin z glycerinové fáze se tato fáze zpravidla zpracovává kyselinami. Tímto zpracováním se uvolňují mastné kyseliny ze solí mastných kyselin. Mastné kyseliny stejně jako estery mastných kyselin samotné nejsou s glycerinem mísitelné a oddělují se proto od glycerinové fáze jako vlastní fáze. Tato fáze se označuje jako fáze mastných kyselin.

50

Smysluplné využití této fáze mastných kyselin nebylo dodnes ukázáno a s touto fází bylo ve stavu techniky zpravidla počítáno jako se ztrátou transesterifikačního pochodu. Tato ztráta se velmi negativně projevuje zvláště tehdy, když je pochod prováděn ve velkém technologickém měřítku, kde zlepšení již v rozsahu o 1 až 2 % rozhodujícím způsobem zvyšuje hospodárnost způsobu.

Podstata vynálezu

5 Hlavním cílem vynálezu je poskytnout vylepšený způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin transesterifikací, obzvláště katalytickou transesterifikací triglyceridů.

Podstata tohoto způsobu spočívá podle vynálezu v tom, že se mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin oddělí z glycerinové fáze, esterifikují se alkoholem a poté se přidávají k další reakční směsi, v níž probíhá další transesterifikace.

10 Esterifikace může být prováděna známými postupy, přičemž je obzvláště výhodná esterifikace za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Příkladně je možno jmenovat kyselou katalýzu kyselinou sírovou, p-toluensulfonovou nebo měniči iontů v H⁺-cyklu.

15 Esterifikace volných mastných kyselin je známa z EP-A-0 184 740. U tohoto způsobu se ovšem jedná o preesterifikaci volných mastných kyselin, které jsou obsaženy v některých přirozeně se vyskytujících tucích a olejích. Pokud se vychází z přírodních tuků a olejů, které obsahují volné mastné kyseliny, mohou být methylestery mastných kyselin získány tím způsobem, že se mastné kyseliny obsažené ve výchozím materiálu v přítomnosti kyselých katalyzátorů nejprve esterifikují methanolem obsaženým v nadbytku, alkoholová fáze obsahující katalyzátor se oddělí, zbývající olejová fáze (triglyceridová fáze) se extrahuje směsí glycerin-methanol a zpracovaná olejová fáze se podrobí bazicky katalyzované transesterifikaci methanolem. Ukázalo se ovšem, že také při alkoholýze triglyceridů se s glycerinovou fází odtahují z transesterifikačního procesu sloučeniny mastných kyselin, čímž se snižuje výtěžek.

25 Z EP-B-0 192 035 je rovněž znám způsob preesterifikace volných mastných kyselin obsažených v surových tucích a/nebo olejích. Při tomto způsobu se pro snížení obsahu volných kyselin v tucích a/nebo olejích tyto látky zpracovávají nízkým jednomocným alkoholem v přítomnosti kyselých esterifikačních katalyzátorů. Jako katalyzátorů se používá pevných katexů na bázi pryskyřic v kyselé formě a dále se provádí odstranění reakční vody po oddělení reakční směsi od katexu na bázi pryskyřic.

Podstata vynálezu

35 Esterifikační fáze mastných kyselin, získávané po transesterifikaci a po zpracování glycerinové fáze, způsobem podle vynálezu se získávají nejen volné mastné kyseliny, obsažené ve zpracovávaném triglyceridu, jež se zpracovávají na ester mastné kyseliny, nýbrž mohou být získány zpět také sloučeniny mastných kyselin, vznikající při transesterifikaci.

40 Způsob podle vynálezu poskytuje zejména při bazicky katalyzované transesterifikaci triglyceridů výhody. U tohoto typu transesterifikace je navzdory kyselé esterifikaci možné, aby se kyselý surový produkt přímo a bez oddělování kyselého katalyzátoru přímo podrobil znovu transesterifikačnímu pochodu. Na základě poměru množství mezi kyselým katalyzátorem esterifikace a alkalickým katalyzátorem transesterifikace dochází pouze k nepodstatným změnám hodnoty pH v transesterifikačním procesu. Kyselý katalyzátor esterifikace se z procesu odstraní s glycerinovou fází. Případně ještě neesterifikované volné mastné kyseliny se rovněž odtáhnou s glycerinovou fází jako mýdla. Estery vznikající esterifikační fází mastných kyselin zůstávají v esterové fázi. Tímto způsobem může být dosaženo podstatného zvýšení výtěžku transesterifikačního způsobu.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že esterifikované mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo dalších sloučenin mastných kyselin jsou v určitém okamžiku přidávány k jiné, resp. další reakční směsi, kde je další transesterifikace v podstatě

ukončena, ale dosud nedošlo k vzájemnému oddělení esterové fáze a glycerinové fáze další transesterifikace.

5 Dále se ukázalo, že je způsob podle vynálezu možno nejvýhodněji provést tak, že transesterifikace se provádí ve více vzájemně navazujících stupních, přičemž v každém stupni vzniká fáze mastných kyselin, která se esterifikuje a přidává do následného transesterifikačního stupně.

10 Další, zvláště výhodná varianta provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se transesterifikace provádí ve více vzájemně navazujících stupních, kdy se glycerinové fáze vznikající zde v jednotlivých stupních oddělí a spojí do jednotné fáze mastných kyselin, která se esterifikuje a přidává do další reakční směsi, kde se provádí další transesterifikace.

15 Jako triglyceridy mohou být způsobem podle vynálezu transesterifikovány veškeré tuky a oleje rostlinného a živočišného původu. Příkladně je možno jmenovat, řepkový olej, sójový olej, slunečnicový olej, lůj, palmový olej a palmový tuk, ricinový olej, kokosový olej a kokosový tuk, olivový olej, podzemnicový olej, světlicový olej, lněný olej, bavlníkový olej, olej z rýžových otrub, vepřové sádlo. Způsob podle vynálezu je vhodný pro velký počet výchozích látek nejrůznější kvality. Jejich paleta sahá od rostlinných olejů ve kvalitě jedlých olejů přes
20 nerafinované oleje až k živočišným tukům nebo odpadům tuků, jako jsou použité hydraulické oleje na tukové bázi, stejně jako použité jedlé oleje.

Jako triglyceridy se velmi dobře hodí obzvláště řepkový olej, sójový olej a rostlinný lůj, přičemž se jejich transesterifikací připravují methylestery mastných kyselin řepkového oleje, sójového oleje a loje v případě, že se jako alkohol použije methanol.
25

Ukázalo se, že je způsob podle vynálezu zvláště vhodný pro transesterifikaci tuků a/nebo olejů živočišného nebo rostlinného původu, které obsahují volné mastné kyseliny. Další výhodná varianta způsobu podle vynálezu spočívá proto v tom, že je jako rostlinný olej použit palmový olej, resp. palmový tuk. Palmový olej může obsahovat až 15 % volných mastných kyselin.
30

Zajímavá varianta způsobu podle vynálezu, založená na využití hospodářských odpadů, spočívá v tom, že jako triglyceridů se používá odpadního oleje a/nebo odpadního tuku, jako je použitý jedlý olej a/nebo fritovací tuk nebo použité hydraulické oleje na tukové bázi.
35

Jako alkoholy pro transesterifikaci a/nebo esterifikaci jsou velmi vhodné alkoholy s 1 až 8 atomy uhlíku, výhodně s 1 nebo 2 atomy uhlíku. Příkladně je možno jmenovat: methanol, ethanol, propanol, izopropanol, butanol, sek.-butanol, pentanol, hexanol, heptanol a oktanol.

40 Předkládaný vynález bude ještě blíže popsán pomocí následujícího příkladu provedení, uvádějícího výhodnou formu provedení.

Příklady provedení vynálezu

45

Příklad 1

50 31,4 g fáze mastných kyselin, získané bazickým transesterifikačním způsobem pro přípravu methylesteru řepkového oleje z řepkového oleje neutralizací vznikající glycerinové fáze, popsaným v AT-B 386 222, a obsahující 8,1 % hmotnostních methanolu se smíchá s 3,3 g methanolu a 0,3 g koncentrované kyseliny sírové a za refluxu se vaří při teplotě asi 85 °C dvě hodiny. Esterifikací je možno snížit obsah mastných kyselin ve fázi mastných kyselin z 50 % hmotnostních na 12,5 % hmotnostních. Získaná směs esterů, mastných kyselin a kyseliny sírové

se přidává k reakční směsi další transesterifikace po ukončení reakce (alkoholýzy), ale ještě před rozdělením fází. Tato další transesterifikace se provádí za stejných podmínek jako první transesterifikace.

- 5 Přídavkem esterifikované fáze mastných kyselin je možno docílit zvýšení výtěžku methylesteru. Při transesterifikaci s esterifikací a zpětným vedením fáze mastných kyselin je možno ze 100 g řepkového oleje získat 100 g methylesteru řepkového oleje (ŘOME). Bez zpětného vedení fáze mastných kyselin ležel výtěžek při 97 g ŘOME ze 100 g řepkového oleje.
- 10 Bez ohledu na způsob vedení reakce, tedy s nebo bez zpětného vedení esterifikované fáze mastných kyselin, měl získaný methylester vždy požadovanou kvalitu.

Průmyslová využitelnost

- 15 Alkylestery mastných kyselin, obzvláště methylester, připravené způsobem podle vynálezu, jsou důležitými meziprodukty v chemii olejů. Methylestery rostlinných olejů jsou surovinou především na přípravu tenzidů. Kromě toho se stále zvyšuje význam methylesterů mastných kyselin jako náhrada dieslové pohonné látky.
- 20

P A T E N T O V É N Á R O K Y

25

1. Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin transesterifikací, obzvláště katalytickou transesterifikací, triglyceridů, při kterém z reakční směsi, ve které transesterifikace probíhá, vzniká esterová fáze a glycerinová fáze, obsahující mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin, které se od sebe oddělí, **vyznačující se tím**, že se mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin z glycerinové fáze oddělí, esterifikují se alkoholem a znovu se uvádějí k další reakční směsi, v níž probíhá další transesterifikace.
- 30
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že esterifikace probíhá v přítomnosti kyselého katalyzátoru.
- 35
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že surový produkt, získaný po esterifikaci v přítomnosti kyselého katalyzátoru, se bez dalšího zpracování přidává k další reakční směsi.
- 40
4. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že transesterifikace se provádí za bazické katalýzy.
- 45
5. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že esterifikované mastné kyseliny, soli mastných kyselin a/nebo další sloučeniny mastných kyselin se přidávají k další reakční směsi v okamžiku, kdy je další transesterifikace v podstatě ukončena, ovšem esterová a glycerinová fáze další transesterifikace dosud nebyly od sebe odděleny.
- 50
6. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že transesterifikace se provádí ve více vzájemně navazujících stupních, přičemž v každém stupni vzniká fáze mastných kyselin, která se esterifikuje a přidává do následného transesterifikačního stupně.

7. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se transesterifikace provádí ve více vzájemně navazujících stupních a glycerinové fáze vznikající zde v jednotlivých stupních se oddělí a spojí, a že ze spojených glycerinových fází se vytvoří jednotná fáze mastných kyselin, která se esterifikuje a uvádí do další reakční směsi, kde se provádí další transesterifikace.

5

8. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako alkohol se pro transesterifikaci a esterifikaci používají methanol nebo ethanol.

10

Konec dokumentu

15