

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 117 B

(21) A bejelentés száma: 3929/87
(22) A bejelentés napja: 1987. 09. 02.
(30) Elsőbbségi adatok:
2367/86 1986. 09. 02. AT

(51) Int. Cl.⁵

C 10 G 3/00

(40) A közzététel napja: 1989. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 03. 01. SZKV 93/03

(72) Feltalálók:

dr. Junek, Hans, Graz (AT)
dr. Mittelbach, Martin, Graz (AT)
Andreae, Fritz, Graz (AT)

(73) Szabadalmasok:

dr. Junek, Hans, Graz (AT)
dr. Mittelbach, Martin, Graz (AT)

(54) Eljárás és berendezés üzemanyagként alkalmazható zsírsav-észter-elegy előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás üzemanyagként alkalmazható zsírsav-észter-elegy – előnyösen folyamatos – előállítására növényi és/vagy állati zsírok és/vagy olajok – előnyösen rövid szénláncú alifás – alkohollal végzett átészterezésével bázikus átészterező katalizátor jelenlétében, amelynek során a képződött zsírsav-észter-elegyet felső fázisként vezetik el oly módon, hogy az átészterező alkoholt a kiindulási anyagként alkalmazott trigliceridre vonatkoztatva sztöchiometri-

kus mennyiségben alkalmazzák és az átészterező katalizátort – előnyösen technikai kálium-hidroxidot – a zsír- és/vagy olajfázisra vonatkoztatva legalább 1 tömeg%, előnyösen 1,3–1,7 tömeg% mennyiségben alkalmazzák, ahol a képződött glicerint alsó fázisként – előnyösen folyamatosan – elvezetik és az észter-fázist közvetlenül vízmentes kationcserélőre vezetik, ahonnan közvetlenül elvezetik.

A találmány tárgya eljárás és berendezés üzemanyagként alkalmazható zsírsav-észter-keverék, előnyösen folyamatos előállítására.

Zsírsav-észterek üzemanyagként történő alkalmazása öngyulladó (dízel) motoroknál ismert. Így például a 3 149 170 számú NSZK-beli közrebocsátási irat szerint az észtereket metanollal és gázolajjal együtt alkalmazzák, a 3 150 988 számú NSZK-beli közrebocsátási irat szerint az észtereket alifás monoalkoholokkal együtt alkalmazzák és a 2 492 402 számú francia szabadalmi leírás szerint az észtereket gázolajjal együtt alkalmazzák.

A 3 122 453 számú NSZK-beli közrebocsátási irat és az Energy in Agriculture 2, 369–384 (1983) szerint ezek az észterek adott esetben önmagukban is felhasználhatók dízel üzemanyagként.

A felsorolt irodalmak szerint ezeket az észtereket főként átészterezéssel (alkoholízissal) állítják elő különböző növényi vagy állati zsírokból és olajokból, elsősorban rövid szénláncú alifás alkoholok segítségével.

A zsírok, illetve olajok példaként említhető a repceolaj, napraforgóolaj, szójaolaj, kukoricaolaj, gyapotolaj, mandulaolaj, földimogyoróolaj, pálmaolaj, kókuszolaj, lenmagolaj, ricinusolaj, zsír és faggyú, halolaj, bálnaolaj, tengeri- és szárazföldi állatok és növények lipidjei, előnyösen alkalmazható a repceolaj.

Az átészterezést megfelelő egyértékű alkohollal (például etanollal, izopropanollal, butanollal, elsősorban azonban metanollal) végzik átészterező katalizátor, például fémalkoholátok, -hidridek, -karbonátok, -acetátok vagy különböző savak, vagy elsősorban nátrium-alkoxid, nátrium- vagy kálium-hidroxid jelenlétében.

Ilyen technikai átészterező eljárást ismertet például a 2 383 632, 2 360 844 és 2 383 633 számú USA-beli szabadalmi leírás.

Az ismert átészterezést az alkalmazott anyagoktól függően 25–100 °C közötti hőmérsékleten kevertetés közben végzik. Az átalakulás után a nehéz glicerín-fázist elválasztják a könnyebb észter-fázistól, majd ebből magas hőmérsékleten és csökkentett nyomáson kihajtják az alkalmazott alkohol feleslegét. Az észter-fázist vízzel többször mossák, a katalizátor eltávolítása érdekében, majd szárítószeren (például vízmentes nátrium-szulfáton) szárítják és szűrik. Ismertek olyan eljárások is, amelyeknél a reakció után savat adagolnak és így a katalizátort a glicerín-fázis elválasztása előtt semlegesítik.

Valamennyi ismert eljárás alkohol felesleggel dolgozik, bár felismerték, hogy a felesleges alkohol az észter-fázis és a glicerín-fázis között megoszlik és a két fázisból desztilláció útján kell visszanyerni, ami megnöveli az eljárás költségeit. További hátrány, hogy 1,75 ekvivalensnél több metilalkohol megnehezíti a glicerín-fázis leülepedését és így a szükséges fázisszétválasztást.

A 2 360 844 számú USA-beli szabadalmi leírásban ezért 1,10–1,75 ekvivalens alkohol alkalmazását javasolják. Megadják továbbá azt is, hogy sztöchiometrikus alkohol mennyiséggel csak mintegy 80%-os átalakulás érhető el és többlépcsős eljárással sem csökkenthető az alkohol-mennyiség 1,1 ekvivalens alá.

Az ismert eljárások legidőigényesebb és legköltségigényesebb része az észter-fázisnak vízzel történő

kimosása. Ha a lúgos észter-fázist közvetlenül vízzel mossák, részleges elszappanosítás jelentkezik, ami a képződött emulzió miatt jelentősen megnehezíti a mosóvíz elválasztását és nagymértékben csökkenti a zsír-sav-észterek kitermelését. Ha a mosófolyamat előtt semlegesítik a lúgos észter-fázist, az elszappanosítást teljes mértékben kizárják, de a szabad zsírsavak elválasztása nem oldható meg teljes mértékben. Vizes mosás után az észter-fázist szárítani kell, majd a sók eltávolítása érdekében szűrni kell.

Az ismert eljárások megvalósításához alkalmazott berendezések általában egy reaktorból és egy fázis-szétválasztó egységből állnak. Fázis-szétválasztó egységként egy egyszerű ülepítő edényt használnak. A fent említett szétválasztási nehézségek miatt az ülepítő edény határfoka nem minden esetben kielégítő.

Ismert, hogy egyes emulziók fázisokra történő szétválasztása különösen nehéz, mivel a diszpergált anyag, amely például cseppek formájában van jelen, nehezen megy át egy külön zárt fázisba. Az ilyen típusú folyadék/folyadék emulziók szétválasztásához a diszpergált cseppeket egyesíteni kell, amelyek így különálló fázist képeznek (a folyamat neve: koaleszcencia). A kapott kétfázisú rendszer már szétválasztható. A diszpergált cseppek egyesítése megvalósítható például egy olyan szűrővel, amelyben az emulzió áramlását fékező elemek vannak beépítve. Az áramlási sebesség hirtelen lecsökkenése kiváltja a diszpergált cseppek egyesülését. Az ilyen szűrő (a továbbiakban koaleszcencia szűrő) általában egy csőből áll, amely áramlást fékező elemként acél vagy műanyag szitaszövetet tartalmaz.

Koaleszcencia szűrőt az észter-fázis szétválasztására még nem alkalmaztak.

Meglepő módon azt találtunk, hogy az eljárás sztöchiometrikus mennyiségű alkohollal előnyösen megvalósítható, ha a zsír-, illetve olajfázisra vonatkoztatva legalább 1 tömeg% mennyiségű katalizátort alkalmazunk. A katalizátor mennyisége előnyösen 1,3–1,7 tömeg%.

Katalizátorként előnyösen technikai kálium-hidroxidot alkalmazunk. Ez esetben nincs eltérés az alkohol-felesleggel elérhető kitermeléshez képest, és így az alkohol-feleslegnek a glicerín- és észter-fázisból történő költséges elválasztása elhagyható. Sztöchiometrikus mennyiségű alkohol alkalmazásának további előnye a glicerín-fázis gyors leülepedése. Ezenkívül az alkalmazott katalizátor nagy része a glicerín-fázisban található, míg alkohol-felesleg esetén a katalizátor az alkoholhoz hasonlóan egyenlő mértékben oszlik meg az észter- és glicerín-fázis között.

A találmány szerinti eljárás jellemzője tehát, hogy az átészterező alkoholt a felhasznált trigliceridre vonatkoztatva sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk.

Az eljárás folyamatos megvalósítása esetén a fázis-elválasztást a találmány értelmében előnyösen koaleszcencia szűrő segítségével végezzük.

A találmány szerinti eljárás jelentős része az észter-fázis feldolgozása. A fenti hátrányok kiküszöbölése érdekében a glicerín-fázis elválasztása után az észter-fázist további kezelés nélkül vízmentes kation-cserélő-

re vezetjük. Így az észter teljes mértékben megszabadul az oldott fém-hidroxidtól és szárítás és tisztítás nélkül közvetlenül felhasználható. Mivel a felhasznált fém-hidroxid mennyiség mintegy 80–90%-ban a glicerinfázisban található, az ioncserélő regenerálását csak hosszabb üzemidő után kell elvégezni.

A sztöchiometrikus alkohol mennyiség alkalmazása és a vizes mosás elmaradása miatt a találmány szerinti eljárás a következő előnyökkel rendelkezik:

- nincs alkohol felesleg;
- elmarad az alkohol desztillációs elválasztása;
- nincs emulzióképződés;
- a glicerinfázis gyorsan elválik;
- nincs mosási és szárítási folyamat;
- alacsonyabb reakció-hőmérséklet, előnyösen 20 °C;
- nincs hidrolízis, ezért nagyobb a kitermelés;
- a vízmentes ioncserélő alkalmazása miatt a katalizátor könnyen elválasztható;
- nem raffinált, magasabb zsírsav-tartalmú nyersolaj is felhasználható;
- a kapott észter kevés zsírsavat tartalmaz;
- az eljárás koaleszcenc szűrő alkalmazása esetén folyamatosan is megvalósítható.

A találmány szerinti eljárást közelebbről az alábbi példával világítjuk meg.

1. példa

25 literes lombikban 150 g kálium-hidroxidot oldunk 1,3 liter metanolban. Az oldathoz szobahőmérsékleten intenzív kevertetés közben 10 liter (8,92 kg) raffinálás nélküli, nyers repceolajat adunk. Mintegy 5 perc után sötétbarna oldat keletkezik, amelyből 1–2 óra elteltével a glicerinfázis alsó fázisként kvantitatívan elválik. A könnyebb, világossárga észter-fázist Amberlite IR-120 (H⁺-forma) vízmentes kationcserélővel töltött oszlopra visszük.

Kitermelés: 9,5 liter repceolaj-zsírsav-metilészter-tiszta, világossárga folyadék formájában.

A felhasznált nyers repceolaj 1,37 tömeg% szabad zsírsavat, a kapott metilészter-elegy 0,11 tömeg% szabad zsírsavat tartalmaz.

Összehasonlító példa

Egy nyitott, 200 literes lemezholdóba 120 liter raffinálás nélküli repceolajat töltünk. Kevertetés közben 660 g kálium-hidroxid 24 liter metanolban felvett oldattal adagoljuk hozzá. Rövid keverés után a kapott homogén oldatot állni hagyjuk és néhány óra elteltével mintegy 15 liter glicerint vezetünk el a hordó alján lévő levezetőcsokról. A glicerinfázis elválasztása után keverés nélkül 2×30 liter vizet (hőmérséklet 50–60 °C) adunk hozzá. Elválasztás után a mosóvizet leengedjük. Ezután a szappan és katalizátor utolsó nyomait még 3×30 liter vízzel (50–60 °C) távolítjuk el. A vizes fázis rossz elválása miatt minden mosófolyamatnál 1 kg nátrium-kloridot adagolunk. A kapott zsírsav-metilészter-elegyet 3 kg nátrium-szulfáton szárítjuk és szűrjük. Így 116 liter halványsárga tiszta olajat kapunk.

A vizsgálatokhoz kétféle A és B repceolajat alkalmazunk, amelynek szabad zsírsav-tartalma a következő:

A	1,37%
B	0,65%.

A kapott metilészter-zsírsav-tartalma a következő:

A-metilészter	0,13%
B-metilészter	0,14%.

Az 1. példa eredményeivel összehasonlítva látható, hogy a találmány szerinti eljárás a szabad zsírsav-tartalom kismértékű csökkenését eredményezi.

Az 1. példa szerint kapott metilészter-elegy dízel üzemanyagként történő alkalmazhatóságát a következő módon vizsgáljuk:

a) 740 liter metilészter-elegyet töltünk 35 kW teljesítményű traktorba a dízelolaj helyett. 200 üzemóra után a tiszta dízel üzemanyaghoz viszonyítva semmiféle változás vagy üzemzavar nem volt megfigyelhető.

b) Az 1. példa szerinti metilészter-elegyet 2,3 literes turbótöltésű négyütemű direkt befecskendezésű dízelmotorban alkalmazzuk üzemanyagként, amelynek során a kipufogógázokat vizsgáljuk. A mérések szerint az USA-ban érvényes határokat a szénhidrogének (0,26 g/km), szénmonoxid (2,11 g/km), nitrogén (0,62 g/km) és szilárd anyag (0,37 g/km) vonatkozásában nem lépjük túl.

A találmány szerinti eljárás folyamatos üzemmódban is megvalósítható, elsősorban akkor, ha fázisválasztásra koaleszcenc szűrőt alkalmazunk. Ily módon elkerülhetjük a lényegesen költségesebb centrifugák alkalmazását.

A találmány szerinti eljárás megvalósításához szükséges ipari berendezések vázlatát a mellékelt ábrák tartalmazzák. Az 1. ábra egy szakaszos, a 2. ábra folyamatos üzemmódú berendezést mutat, ahol az azonos részeket azonos vonatkozási számokkal jelöltük.

Az 1. ábra szerinti szakaszos berendezés egy (A) keverős reaktorból, ehhez csatlakozó (1 és 2) adagoló vezetékekből, és (3) elvezető vezetékekből áll. Az (A) keverős reaktor egy (P) szivattyúval ellátott vezetéken keresztül egy (B) fázis-szétválasztó egységként egy tárolóedénnyel van összekötve, amelyhez szintén (3) elvezető vezeték csatlakozik. A (B) tárolóedény egy másik (P) szivattyúval ellátott vezetéken keresztül egy (C) ioncserélővel van összekötve. A (C) ioncserélő két külön oszlopból áll, amelyekhez (4) regeneráló vezetékek és (5) elvezető vezeték csatlakoznak.

A 2. ábra szerinti folyamatos berendezés egy (A) keverős reaktorból, és ehhez csatlakozó (1 és 2) adagoló vezetékekből áll. Az (A) keverős reaktor egy (P) szivattyúval ellátott vezetéken keresztül fázis-szétválasztó egységként egy (D) szűrőegységgel van összekötve. A (D) szűrőegység két külön szűrőből áll, amelyekhez (6) visszavezető vezeték és (3) elvezető vezeték csatlakozik. A (D) szűrőegység egy másik (P) szivattyúval ellátott vezetéken keresztül egy (C) ioncserélővel van összekötve. A (C) ioncserélő két külön oszlopból áll, amelyekhez (4) regeneráló vezetékek és 5 elvezető vezeték csatlakoznak.

Az 1. ábrán szereplő berendezésben az (A) keverős reaktorba betöltjük a reakciópartnereket [az (1) vezetéken például repceolajat és a (2) vezetéken például metanolos kálium-hidroxidot]. Az elegyet homogén fázis képződéséig kevertetjük, majd a keverőt leállítjuk. A fázisos

szétválása után a glicerint mint alsó fázist a (3) vezetéken elvezetjük és a felső fázist, vagyis a képződött észter-elegyet az utólagos szétválasztásra a (B) tárolóedénybe vezetjük, amely ugyancsak (3) alsó elvezetővel van ellátva. Az észter-elegyet végül a kettős oszlopból álló (C) ioncserélőbe vezetjük egyenáramú üzemmódban, majd az (5) vezetéken elvezetjük. Az üzemben kívül lévő (C) oszlop regenerálására (például először 6n HCl-lel, majd vízzel, végül acetonnal) szolgálnak a (4) vezetékek. Az ábrán a (P) betűk szivattyút jelölnek.

A 2. ábrán szereplő folyamatos üzemi berendezésben az (A) reaktorba oldásközvetítőként végterméket (észter-elegy) adagolunk és az (1) vezetéken trigliceridet, a (2) vezetéken alkoholt és átészterező katalizátort vezetünk be folyamatosan, illetve a reakcióelegyet ugyancsak folyamatosan elvezetjük. A fázisválasztást és a nehéz glicerín-fázis leválasztását a kétlépcsős (D) szűrőegységben végezzük, ahol a második és az első szűrő között egy (6) visszavezető vezeték található. A (D) szűrő koaleszcenc segédanyaggal (előnyösen üvegszállal vagy más hidrofób szűrőanyaggal) van töltve. A nehéz glicerín-fázist a (3) alsó vezetéken vezetjük el, az észter-elegy a kettősoszlopú (C) ioncserélőbe kerül, amelyek felváltva üzemelnek. Az ioncserélők (4) regenerálóvezetékkel és a késztermék elvezetésére szolgáló (5) vezetékkel vannak ellátva.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

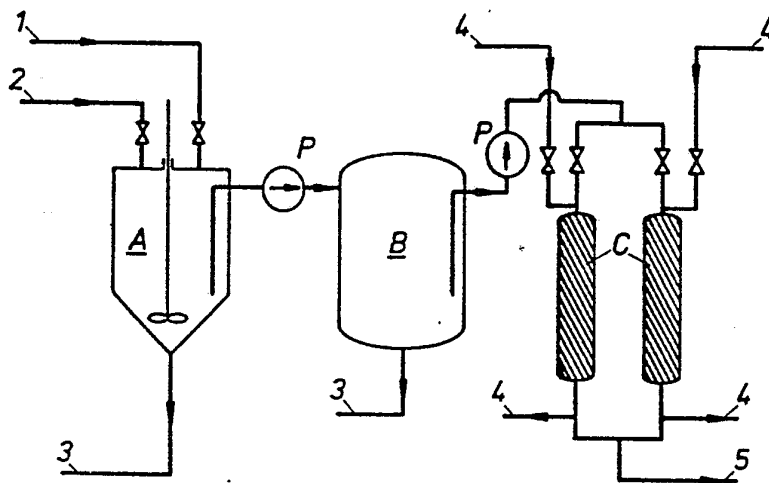
1. Eljárás üzemanyagként alkalmazható zsírsav-észter-elegy – előnyösen folyamatos – előállítására nö-

vényi és/vagy állati zsírok és/vagy olajok – előnyösen rövid szénláncú alifás – alkohollal végzett átészterezéssel bázikus átészterező katalizátor jelenlétében, amelynek során a képződött zsírsav-észter-elegyet felső fázisként vezetjük el, *azzal jellemezve*, hogy az átészterező alkoholt a kiindulási anyagként alkalmazott trigliceridre vonatkoztatva sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk és az átészterező katalizátort – előnyösen technikai kálium-hidroxidot – a zsír- és/vagy olajfázisra vonatkoztatva legalább 1 tömeg%, előnyösen 1,3–1,7 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk, ahol a képződött glicerint alsó fázisként – előnyösen folyamatosan – elvezetjük és az észter-fázist közvetlenül vízmentes kationcserélőre vezetjük, ahonnan közvetlenül elvezetjük.

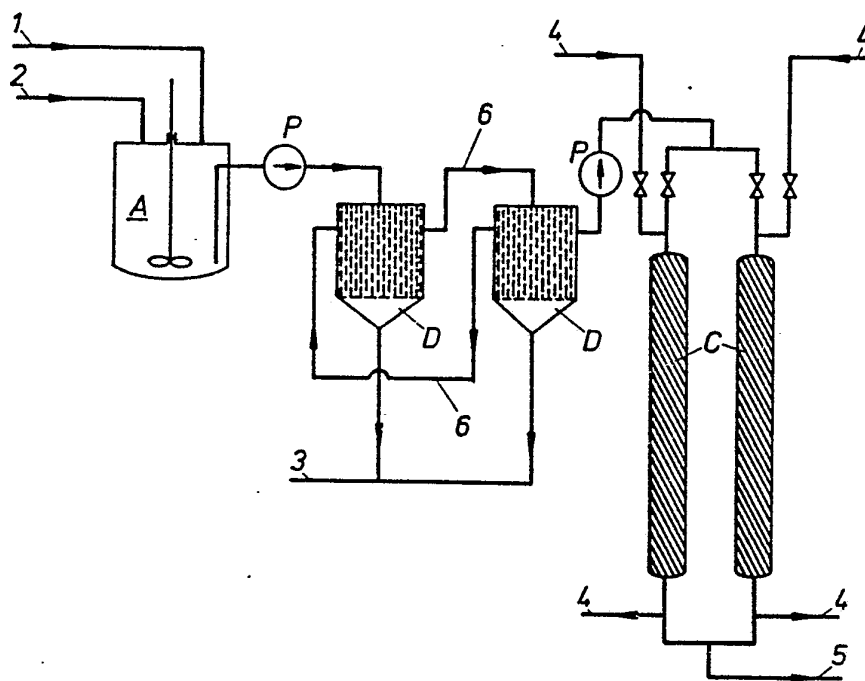
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fázisok elválasztását koaleszcenc szűrőn végezzük.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás megvalósítására alkalmas berendezés, amely egy keverős reaktorból (A), ehhez csatlakozó adagoló vezetékekből (1 és 2) és elvezető vezetékekből (3), és fázis-szétválasztó egységből (B), ehhez csatlakozó elvezető vezetékekből (3), valamint ezek összekötésére alkalmas, szivattyúval ellátott vezetékekből (P) áll, *azzal jellemezve*, hogy a fázis-szétválasztó egységhez egy másik, szivattyúval ellátott vezetéken (P) keresztül kationcserélő oszlop (C) csatlakozik, amely regeneráló vezetékekkel (4) és elvezető vezetékekkel (5) van ellátva.

4. A 3. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy fázis-szétválasztó berendezésként koaleszcenc szűrőt (D) tartalmaz.



1. ábra



2. ábra