

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236706**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428342**

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2018**

(51) Int.Cl.

**C07C 67/48 (2006.01)**

**C07C 67/52 (2006.01)**

**C10L 1/02 (2006.01)**

**C11B 7/00 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**29.06.2020 BUP 14/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**08.02.2021 WUP 03/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU PAŃSTWOWY  
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STEFAN PTAK, Gorlice, PL  
WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL  
ARTUR ANTOSZ, Kraków, PL  
ZYGMENT BURNUS, Kraków, PL  
WOJCIECH WILK, Świniary, PL  
KAMIL POMYKAŁA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka**

**PL 236706 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym. Zmodyfikowane biopaliwo FAME może znaleźć zastosowanie jako samoistne paliwo lub jako komponent paliwa.

Proekologiczna polityka w wielu krajach na świecie powoduje wprowadzanie produktów przyjaznych dla środowiska. Postęp techniczny i działania podejmowane w celu ochrony środowiska przyczyniły się do zwrócenia uwagi społeczeństwa na informacje pozwalające oceniać skutki przedostawania się produktów chemicznych do środowiska.

Jednym z coraz bardziej zyskujących na znaczeniu biopaliw, stopniowo wprowadzanych i zastępujących konwencjonalne oleje napędowe i opałowe, jest biodiesel – bioester (z ang. Fatty acid methyl esters (FAME)) – mieszanina estrów metylowych kwasów tłuszczowych produkowanych z oleju roślinnego lub zwierzęcego, charakteryzująca się bardzo dobrą mieszalnością z konwencjonalnym olejem napędowym w każdym stosunku.

Jakość produktu finalnego – biopaliwa zależy od jakości zastosowanych komponentów. Oba z nich: konwencjonalny olej napędowy i FAME, muszą mieć odpowiednią jakość i spełniać wymagania zawarte w normach na te produkty.

Wymagania i metody badań, jakie muszą spełniać estry metylowe kwasów tłuszczowych FAME, stosowane jako paliwo do silników z zapłonem samoczynnym lub jako komponent paliwa do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym, określa norma PN-EN 14214. Spełnienie przez FAME wymagań zależnych od warunków klimatycznych może skutkować niekompatybilnością pomiędzy dodatkami poprawiającymi właściwości, niskotemperaturowe, stosowanymi w FAME, w oleju napędowym. Może to pogarszać właściwości gotowej mieszaniny pod względem jej zachowania się w niskich temperaturach i powodować awarie podczas eksploatacji w wyniku zablokowania filtra w silniku, w niskiej temperaturze otoczenia.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych, mają podobne właściwości fizykochemiczne i energetyczne jak paliwa pochodzące z przeróbki ropy naftowej, jednak ich skład chemiczny jest inny. Pod względem chemicznym FAME jest przede wszystkim mieszaniną estrów metylowych kwasów tłuszczowych, o prostym łańcuchu węglowym, najczęściej składającym się z 12 do 24 atomów węgla w cząsteczce, zawierającym wiązania nasycone oraz jedno lub większą ilość wiązań podwójnych.

Procesy zachodzące w trakcie utleniania estrów, są zaliczane do wolnorodnikowych reakcji utleniania (tak jak procesy utleniania paliw pochodzących z ropy naftowej). Oprócz wytrącania się osadów zmiany zachodzące w trakcie starzenia się FAME powodują zmianę zapachu, barwy, wzrost liczby kwasowej (spowodowanej tworzeniem się kwasów organicznych) i lepkości. W trakcie reakcji utleniania tworzą się wolne rodniki, alkohole, ketony, aldehydy, kwasy, związki polimerowe.

Biopaliwa będące kompozycją frakcji pochodzenia naftowego i estrów metylowych, bądź etylowych, kwasów tłuszczowych mają cechy obu komponentów. Stwierdzono, że biopaliwa są bardziej podatne na degradację i wypadanie osadów niż każdy ze składników biopaliw oddzielnie.

Badania potwierdzają, że biopaliwa będące mieszaniną frakcji naftowych, nawet wysokorafinowanych i estrów kwasów tłuszczowych, wykazują większą skłonność do degradacji niż sam biokomponent. Już 10% (V/V) udział estrów w mieszance z konwencjonalnym paliwem pogarsza właściwości stabilnościowe paliwa. Oznaczane ilości tworzących się podczas testów osadów zwiększają się znacząco. Problemy stosowania FAME w oleju napędowym nie ograniczają się tylko do opisanych powyżej. Surowcem do wytwarzania FAME są oleje roślinne, które oprócz podstawowych składników – acylogliceroli, zawierają niewielkie ilości enzymów, białek, sterydów, fosfolipidów, glukozydów steroli i innych związków, które mają wpływ na właściwości fizykochemiczne i użytkowe FAME.

W wersji normy europejskiej EN 14214:2012 i kolejnej EN 14214:2014, dotyczących wymagań i metod badań estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), podniesiono problem właściwości niskotemperaturowych mieszanin oleju napędowego powiązanych z jakością FAME używanego jako komponent i stwierdzono, że istnieje negatywny wpływ monoacylogliceroli i glukozydów steroli, które występują w FAME, na właściwości niskotemperaturowe paliwa. W związku z brakiem metody oznaczania tych związków, tymczasowym rozwiązaniem jest wprowadzenie wymagań odnośnie do temperatury zablokowania zimnego filtra (z ang. CFPP) oraz temperatury mętnienia.

Jak wspomniano wyżej, jednym z istotnych parametrów jakościowych komponentu paliwowego FAME są właściwości niskotemperaturowe.

Znane paliwa estrowe według PL 163001 posiadają pewne ograniczenia i niedoskonałości, m.in. niekorzystne temperatury zablokowania zimnego filtra i temperatury krzepnięcia, co ogranicza zakres stosowania ich w temperaturach ujemnych.

Autorzy Mohanan A, Bouzidi L, Li SJ, Narine SS. w artykule „Mitigating crystallization of saturated fatty acids in biodiesel: I. Lowering crystallization temperatures via addition, of metathesized soybean oil” – *Energy* 2016; 96: pp. 335–45, wykazują, że FAME mają wyższe temperatury mętnienia i krzepnięcia od paliwa naftowego, co powoduje ograniczone ich zastosowanie w niskich temperaturach. W związku z tym, stosowanie biodiesla jest zwykle ograniczone do mieszanek z olejem napędowym pochodzenia naftowego, zawierającym zazwyczaj 20% wagowych biodiesla (B20) lub mniej.

Autorzy Sierra-Cantor JF, Guerrero-Fajardo CA artykułu pt.: „Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review”; *Renew Sustain Energy Rev.* 2017; 72: pp 774–90 podają, że temperatura krzepnięcia różnych FAME zwykle zawiera się między 263 K (-10°C) a 298 K (+25°C) i są one wyższe w porównaniu do 246 K (-25°C) do 258 K (-15°C) dla oleju napędowego pochodzącego z ropy naftowej.

Według autorów artykułów: „Biodiesel fuels” *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017; 58: pp. 36–59 i „Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review”, *Renew Sustain Energy Rev.* 2017; 72: pp. 77–90 oraz „Thermodynamic selection of effective additives to improve the cloud point of biodiesel fuels”; *Fuel* 2016; 171: pp. 94–100, temperatura mętnienia biopaliw (CP) jest często uważana za najważniejszy parametr mający wpływ na jakość biopaliwa w niskich temperaturach.

Według autora Harrow G. artykułu: „E85 and biodiesel deployment”; *National Renewable Energy Laboratory*; 2007, w temperaturze mętnienia powstają kryształy „wosku stałego”, które mają średnicę co najmniej 0,5  $\mu\text{m}$  powodując, że roztwór paliwa staje się nieprzejrzysty i „mętny”. Tak więc, CP to temperatura, w której zaczynają występować problemy z pracą silnika z powodu tworzenia się ciał stałych w biopaliwach.

W artykule autorów Patrick A. Leggieri, Michael Senra, Lindsay Soh „Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives” *Fuel* 222 (2018); s. 243–249 zawarto stwierdzenie, że biopaliwa złożone z estrów alkilowych nasyconych kwasów tłuszczowych (FAAE), mają stosunkowo wysokie temperatury mętnienia (CP), które ograniczają ich komercyjne zastosowanie.

Istnieje szereg wynalazków dotyczących kompozycji paliwowych zawierających biopaliwa, dotyczących poprawy ich właściwości niskotemperaturowych. Poniżej zostały przedstawione niektóre opisy takich rozwiązań technologicznych.

Przedmiotem wynalazku według zgłoszenia patentowego US 2017051219 A1 i EP 2679687 A2 i WO 2008/002643 A2 są metody ogólnie ukierunkowane na uzyskiwanie mieszanek estrów zawierających więcej niż 50% średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Takie mieszanki estrów alkilowych kwasów tłuszczowych, charakteryzują się niskimi temperaturami płynięcia.

Wynalazek US 2015166912 dotyczy sposobu wytwarzania rozgałęzionych syntetycznych estrów alkilowych kwasów tłuszczowych, obejmującego poddanie reakcji z kwasem kompozycji rozgałęzionych alkoholi pierwszorzędowych, zawierających od 8 do 28 atomów węgla i średnią liczbę rozgałęzień w cząsteczce od 0,7 do 3,0 przy czym łańcuchami bocznymi są grupy metylowe i etylowe.

Przedmiotem wynalazku według zgłoszenia patentowego US 5389113 są mieszaniny zawierające: a) 58 do 95% wagowych co najmniej jednego estru o wartości jodowej od 50 do 150, otrzymanego z kwasów tłuszczowych zawierających od 12 do 22 atomów węgla i niższych alifatycznych alkoholi zawierających od 1 do 4 atomów węgla, b) od 4 do 40% wagowych co najmniej jednego estru kwasów tłuszczowych zawierających 6 do 14 atomów węgla i niższych alifatycznych alkoholi zawierających 1 do 4 atomów węgla i c) 0,1 do 2% wagowych co najmniej jednego polimerycznego estru; który wyróżnia się szczególnie niską temperaturą płynięcia i może być stosowany jako paliwo do silników Diesla.

Opis patentowy PL 163001 ujawnia paliwo, zwłaszcza do wysokoprężnych silników spalinowych, w skład którego wchodzi: frakcje paliwowe ropy naftowej w ilości do 96% masowych, korzystnie odsiarczane, do 99% wagowych estrów alkoholi C1 do C4 kwasów tłuszczowych olejów i/lub tłuszczów naturalnych, na przykład oleju rzepakowego, o zawartości co najmniej 0,05% wagowych mono-, dwu- i/lub trójglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych i/lub do 50% wagowych alkoholu lub alkoholi. Tak uzyskane paliwo bazowe uszlachetniane jest inhibitorami utleniania w ilości do 2% masowych i depresatorami w ilości do 0,18% masowych.

Opis patentowy EP 1032620 (DE 19847423) dotyczy biopaliwa uszlachetnionego depresatorami, odpowiednio dobranymi w zależności od wykorzystanego surowca roślinnego i metody wytwarzania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych.

Istotą niniejszego wynalazku jest poddanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad w oparciu o zasady procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania, który to proces jest stosowany standardowo do odparafinowania; olejów i odolejania gaczków – związków węglowodorowych. Przedmiotowy proces pozwala na uzyskanie jako: filtratu, zmodyfikowanego biopaliwa FAME, charakteryzującego się polepszonymi właściwościami niskotemperaturowymi.

Istotą wynalazku jest poddanie procesowi rozpuszczalnikowego rozdzielania na filtrat i osad surowca, zawierającego związki chemiczne inne niż zawierają klasyczne wsady w procesie odparafinowania, składające się z różnych grup związków węglowodorowych, a mianowicie mieszaninę estrów.

Nieoczekiwanie okazuje się, że zastosowanie procesu rozpuszczalnikowego rozdzielania na filtrat i osad dla mieszanin estrów metylowych kwasów tłuszczowych zachowuje selektywność procesu i pozwala na obniżenie temperatury mętnienia, temperatury płynięcia i temperatury zablokowania zimnego filtra (CFFP), co ma wpływ na poprawienie właściwości niskotemperaturowych biopaliwa FAME w tym reologicznych w niskich temperaturach.

Sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME, przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym, polega na tym, że surowiec, to jest mieszaninę estrów metylowych kwasów tłuszczowych – FAME o temperaturze mętnienia nie niższej niż  $-8^{\circ}\text{C}$ , temperaturze płynięcia nie niższej niż  $-15^{\circ}\text{C}$  i temperaturze zablokowania zimnego filtra nie niższej niż  $-15^{\circ}\text{C}$  poddaje się procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad obejmującemu etap krystalizacji i etap filtracji, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 15%–85% (m/m) dwuchloroetanu i odpowiednio 85%–15% (m/m) chlorku metylenu, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach, przy szybkości schładzania w zakresie  $0,2\text{--}8,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . aż do osiągnięcia temperatury od  $-20$  do  $-30^{\circ}\text{C}$ , przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do surowca zawiera się w przedziale od 1:1 do 7:1 (m/m), a wielkość rozcieńczeń wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,4:1 do 4:1 (m/m), po czym w zakresie temperatur od  $-20$  do  $-30^{\circ}\text{C}$ , odfiltrowuje się wydzielony osad, który przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,1:1 do 2:1 (m/m), wyrażonej stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca, a następnie z roztworu filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy o obniżonych: temperaturze mętnienia o 3 do  $10^{\circ}\text{C}$ , temperaturze płynięcia o 1 do  $9^{\circ}\text{C}$  i temperaturze zablokowania zimnego filtra o 1 do  $10^{\circ}\text{C}$ , w stosunku do wartości tych temperatur przed podaniem FAME procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad.

Korzystnie do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), najkorzystniej 1000 ppm.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych mają tendencję do tworzenia znacznie mniejszych kryształów, tworząc przestrzenie pomiędzy kryształami, w których zostaje uwięziony roztwór filtratu, co negatywnie wpływa na proces rozdziału roztworu filtratu od osadu. Wprowadzenie modyfikatorów krystalizacji w znaczący sposób wpływa na poprawę procesów filtracyjnych. W niniejszym wynalazku zastosowano substancje polimerowe podobnego rodzaju jak stosowane w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego, które wpływają na proces krystalizacji wspomagając tworzenie się dużych regularnych kryształów. Modyfikatory krystalizacji poprawiają szybkość i efektywność procesu filtracji, wpływając na strukturę tworzącej się warstwy osadu na filtrze. Odpowiednio dobrane i stosowane modyfikatory wpływają na poprawę wydajności i efektywności całego procesu odparafinowania. Modyfikatory krystalizacji stosowane w procesach rozpuszczalnikowego odparafinowania w dużej mierze oparte są na polimetakrylanach alkilu (PAMA).

Korzystnie jako modyfikator krystalizacji stosuje się modyfikator zawierający jako substancję aktywną polimetakrylany alkilu.

Korzystnie rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 50%–60% (m/m) dwuchloroetanu i odpowiednio 50%–40% (m/m) chlorku metylenu.

Korzystnie mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością  $0,8\text{--}2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . do wartości temperatury od  $-24$  do  $-28^{\circ}\text{C}$ .

Korzystnie stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do surowca zawiera się w przedziale od 2,8:1 do 5:1 (m/m).

Korzystnie liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 2 do 3.

Korzystnie wydzielone estry odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -28°C i przemycza się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 0,3:1 do 1:1 (m/m).

Korzystnie w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o  $\pm 3^\circ\text{C}$  od temperatury oziębianej mieszaniny. Ma to na celu zapobieżenie zakłóceniu procesu krystalizacji estrów w mieszaninie.

Korzystnie w etapie krystalizacji pierwszą porcję rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą nie zawierającą kryształów, najkorzystniej w temperaturze z przedziału 40–60°C.

Zmodyfikowane biopaliwo FAME, przeznaczone do silników samochodowych, o zapłonie samoczynnym, wytworzone sposobem według wynalazku, ma obniżoną poniżej -7°C temperaturę mętnienia, poniżej -9°C temperaturę płynięcia i poniżej -10°C temperaturę zablokowania zimnego filtra.

Sposób według wynalazku, polegający na zastosowaniu procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych, daje korzyści polegające na uzyskaniu zmodyfikowanego biopaliwa FAME cechującego się poprawionymi właściwościami niskotemperaturowymi, to jest obniżonymi o kilka do około 10°C temperaturami mętnienia, płynięcia i zablokowania zimnego filtra (CFPP) w porównaniu do tych temperatur FAME, będącego surowcem w procesie rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, co przekłada się na poprawę właściwości niskotemperaturowych biopaliwa FAME, w tym reologicznych w niskich temperaturach.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przedstawionych poniżej przykładach wykonania, nie ograniczających zakresu jego ochrony.

#### Przykład 1

Estry metylowe kwasów; tłuszczowych (FAME) o parametrach jakościowych przedstawionych w tabeli 1 (FAME 1).

Tabela 1. Wyniki badań FAME 1

| <i>I.p.</i> | <i>Właściwość</i>                                      | <i>Jednostka</i>   | <i>FAME 1</i> | <i>Metoda badawcza</i>    |
|-------------|--|--------------------|---------------|---------------------------|
| 1           | Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) | % (m/m)            | 97,1          | PN-EN 14103:2012          |
| 2           | Gęstość w temperaturze 15 °C                           | kg/m <sup>3</sup>  | 882,8         | PN-EN ISO 12185:2002      |
| 3           | Lepkość kinematyczna w 40 °C                           | mm <sup>2</sup> /s | 4,480         | PN-EN ISO 3104:2004       |
| 4           | Temperatura zapłonu                                    | °C                 | 169           | PN-EN ISO 3679:2007       |
| 5           | Zawartość siarki                                       | mg/kg              | 3,4           | PN-EN ISO 20884:2012      |
| 6           | Popiół siarczanowy                                     | % (m/m)            | 0,01          | PN-ISO 3987:2005          |
| 7           | Zawartość wody KF                                      | ppm                | 150           | PN-EN ISO 12937:2005      |
| 8           | Zawartość zanieczyszczeń stałych                       | mg/kg              | 5,0           | PN-EN 12662:2009+Ap1:2010 |
| 9           | Działanie korodujące Cu/50 °C/3 h                      | stopień korozji    | 1             | PN-EN ISO 2160:2004       |
| 10          | Stabilność oksydacyjna w 110 °C                        | h                  | 10,9          | PN-EN 14112:2004          |
| 11          | Liczba kwasowa   | mg KOH/g           | 0,21          | PN-EN 14104:2004          |
| 12          | Liczba jodowa  | g jodu/100 g       | 108           | PN-EN 14111:2004          |
| 13          | Zawartość estru metylowego kwasu linolowego            | % (m/m)            | 8,6           | PN-EN 14103:2012          |
| 14          | Zawartość alkoholu metylowego                          | % (m/m)            | 0,05          | PN-EN 14110:2004          |
| 15          | Zawartość monoacylogliceroli                           | % (m/m)            | 0,57          | PN-EN 14105:2012          |
| 16          | Zawartość diacylogliceroli                             | % (m/m)            | < 0,10        | PN-EN 14105:2012          |
| 17          | Zawartość triacylogliceroli                            | % (m/m)            | < 0,10        | PN-EN 14105:2012          |
| 18          | Zawartość wolnego glicerolu                            | % (m/m)            | < 0,005       | PN-EN 14105:2012          |
| 19          | Zawartość ogólnego glicerolu                           | % (m/m)            | 0,160         | PN-EN 14105:2012          |
| 20          | Zawartość metali grupy I – (Na+K)                      | mg/kg              | <1            | EN 14108:2003             |
| 21          | Zawartość metali grupy II – (Ca+Mg)                    | mg/kg              | <1            | EN 14538:2006             |
| 22          | Zawartość fosforu metodą na ICP                        | mg/kg              | <4            | PN-ISO 10540-3:2005       |
| 23          | Temperatura mętnienia                                  | °C                 | -5            | PN-EN 116:2001            |
| 24          | Temperatura płynięcia                                  | °C                 | -12           | PN-EN 116:2001            |
| 25          | Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)         | °C                 | -12,4         | PN-EN 116:2001            |

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME).

Krystalizację węglowodorów w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągle mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczce próżniowej odfiltrowano wydzielone estry stałe, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu filtratu. Roztwór filtratu gromadził się w odbieralniku. Odfiltrowane estry stałe przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrane z nuczki estry stałe, a także roztwór filtratu poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operację regeneracji rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tabeli 2 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

**T a b e l a 2. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME**

| Nr próby   | 1       |
|--|---------|
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |         |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 80:20   |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -28     |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)                     | 4,2:1   |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 2,1 : 1 |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | 0,5 : 1 |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | 0,5 : 1 |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | 0,5 : 1 |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,6 : 1 |
| <i>Bilans masowy procesów rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>           |         |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 92,6    |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 4,4     |
| Straty, %(m/m)   | 3,0     |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |         |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,485   |
| Temperatura mętnienia, °C  | -9      |
| Temperatura płynięcia, °C  | -14     |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -14,6   |

#### Przykład 2

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tabeli 3 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

**T a b e l a 3. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 1**

|  |         |
|--|---------|
| Nr próby   | 2       |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |         |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 50:50   |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -28     |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)                     | 2,9 : 1 |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 1,1 : 1 |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | -       |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | 0,8 : 1 |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | 0,8 : 1 |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,2 : 1 |
| <i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>            |         |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 92,0    |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 3,8     |
| Straty, %(m/m)   | 4,2     |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |         |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,488   |
| Temperatura mętnienia, °C  | -8      |
| Temperatura płynięcia, °C  | -14     |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -14,2   |

### Przykład 3

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME), według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tabeli 4 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

**T a b e l a 4. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 1**

|  |         |
|--|---------|
| Nr próby   | 3       |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |         |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 60:40   |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -25     |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)                     | 5,0:1   |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 2,5 : 1 |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | 1 : 1   |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | -       |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | 1 : 1   |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,5 : 1 |
| <i>Bilans masowy procesów procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>   |         |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 89      |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 7       |
| Straty, %(m/m)   | 4       |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |         |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,897   |
| Temperatura mętnienia, °C  | -11     |
| Temperatura płynięcia, °C  | -13     |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -13,4   |

**Przykład 4**

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1 z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano modyfikator krystalizacji w ilości 1000 ppm.

W tabeli 5 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

**T a b e l a 5. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 1**

|  |                   |
|--|-------------------|
| Nr próby   | 4                 |
| Modyfikator krystalizacji  | Viscoplex 9 - 327 |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |                   |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 20:80             |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -28               |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)                     | 5,5:1             |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 2,4 : 1           |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | 1 : 1             |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | 1 : 1             |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | 0,5 : 1           |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,6 : 1           |
| <i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>            |                   |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 89,0              |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 5                 |
| Straty, %(m/m)   | 6                 |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |                   |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,489             |
| Temperatura mętnienia, °C  | -12               |
| Temperatura płynięcia, °C  | -15,4             |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -16               |

**Przykład 5**

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1 z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano modyfikator krystalizacji w ilości 1000 ppm.

W tabeli 6 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

T a b e l a 6. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 1

|  |                   |
|--|-------------------|
| Nr próby   | 5                 |
| Modyfikator krystalizacji  | Viscoplex 9 - 327 |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |                   |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 60:40             |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -28               |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca. (m/m)                     | 6,8 : 1           |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 3,0 : 1           |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | -                 |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | 1,1 : 1           |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | 1,1 : 1           |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 1,8 : 1           |
| <i>Bilans masowy procesów procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>   |                   |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 89,4              |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 6,8               |
| Straty, %(m/m)   | 3,8               |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |                   |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,483             |
| Temperatura mętnienia, °C  | -10,8             |
| Temperatura płynięcia, °C  | -13,7             |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -14,2             |

## Przykład 6

Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) o parametrach jakościowych przedstawionych w tabeli 7 (FAME 2).

T a b e l a 7. Wyniki badań FAME 2

| Lp. | Właściwość   | Jednostka          | FAME 2  | Metoda badawcza               |
|-----|--|--------------------|---------|-------------------------------|
| 1   | Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) | % (m/m)            | 96,4    | PN-EN 14103:2012              |
| 2   | Gęstość w temperaturze 15 °C                           | kg/m <sup>3</sup>  | 882,7   | PN-EN ISO 12185:2002          |
| 3   | Lepkość kinematyczna w 40 °C                           | mm <sup>2</sup> /s | 4,379   | PN-EN ISO 3104:2004           |
| 4   | Temperatura zapłonu                                    | °C                 | 168     | PN-EN ISO 3679:2007           |
| 5   | Zawartość siarki                                       | mg/kg              | 3,8     | PN-EN ISO 20884:2012          |
| 6   | Popiół siarczanowy                                     | % (m/m)            | 0,01    | PN-ISO 3987:2005 <sup>A</sup> |
| 7   | Zawartość wody KF                                      | ppm                | 200     | PN-EN ISO 12937:2005          |
| 8   | Zawartość zanieczyszczeń stałych                       | mg/kg              | 7,0     | PN-EN 12662:2009+Ap1:2010     |
| 9   | Działanie korodujące Cu/50 °C/3 h                      | stopień korozji    | 1       | PN-EN ISO 2160:2004           |
| 10  | Stabilność oksydacyjna w 110 °C                        | h                  | 9,4     | PN-EN 14112:2004              |
| 11  | Liczba kwasowa   | mg KOH/g           | 0,24    | PN-EN 14104:2004              |
| 12  | Liczba jodowa  | g jodu/100 g       | 101     | PN-EN 14111:2004              |
| 13  | Zawartość estru metylowego kwasu linolowego            | % (m/m)            | 8,2     | PN-EN 14103:2012              |
| 14  | Zawartość alkoholu metylowego                          | % (m/m)            | 0,05    | PN-EN 14110:2004              |
| 15  | Zawartość monoacylogliceroli                           | % (m/m)            | 0,78    | PN-EN 14105:2012              |
| 16  | Zawartość diacylogliceroli                             | % (m/m)            | < 0,10  | PN-EN 14105:2012              |
| 17  | Zawartość triacylogliceroli                            | % (m/m)            | < 0,10  | PN-EN 14105:2012              |
| 18  | Zawartość wolnego glicerolu                            | % (m/m)            | < 0,005 | PN-EN 14105:2012              |
| 19  | Zawartość ogólnego glicerolu                           | % (m/m)            | 0,169   | PN-EN 14105:2012              |
| 20  | Zawartość metali grupy I – (Na+K)                      | mg/kg              | <1      | EN 14108:2003                 |
| 21  | Zawartość metali grupy II – (Ca+Mg)                    | mg/kg              | <1      | EN 14538:2006                 |
| 22  | Zawartość fosforu metodą na ICP                        | mg/kg              | <4      | PN-ISO 10540-3:2005           |
| 23  | Temperatura mętnienia                                  | °C                 | +1      | PN-EN 116:2001                |
| 24  | Temperatura płynięcia                                  | °C                 | 0       | PN-EN 116:2001                |
| 25  | Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP)         | °C                 | -1      | PN-EN 116:2001                |

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 2) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME).

Krystalizację węglowodorów w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczce próżniowej odfiltrowano wydzielone estry stałe, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu filtratu. Roztwór filtratu gromadził się w odbieralniku. Odfiltrowane estry stałe przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrane z nuczki estry stałe, a także roztwór filtratu poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operację regeneracji rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tabeli 8 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

**T a b e l a 8. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 2**

|  |         |
|--|---------|
| Nr próby   | 6       |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |         |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 50:50   |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -21     |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)                     | 5,5 : 1 |
| Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)                                       | 3, : 1  |
| Rozcieńczenie II, temp. 20°C, (m/m)                                      | 1 : 1   |
| Rozcieńczenie III, temp. 4°C, (m/m)                                      | 1 : 1   |
| Rozcieńczenie IV, temp. -11°C, (m/m)                                     | -       |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,5 : 1 |
| <i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>            |         |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 88,0    |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 4,3     |
| Straty, %(m/m)   | 7,7     |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |         |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,491   |
| Temperatura mętnienia, °C  | -8      |
| Temperatura płynięcia, °C  | -10     |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -10,6   |

#### Przykład 7

Próbkę estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ozn. FAME 2) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników dwuchloroetanu (DI) i chlorku metylenu (ME) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 5 z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano modyfikator krystalizacji w ilości 1000 ppm.

W tabeli 9 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME.

T a b e l a 9. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego filtratu z surowca FAME 2

|  |                   |
|--|-------------------|
| Nr próby   | 7                 |
| Modyfikator krystalizacji  | Viscoplex 9 - 327 |
| <i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i> |                   |
| Rozpuszczalnik DI/ME, stosunek mas.                                      | 50 : 50           |
| Temperatura krystalizacji/filtracji, °C                                  | -25               |
| Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca (m/m)                      | 4,0 : 1           |
| Rozcieńczenie I, temp 60°C, (m/m)  | 1,5 : 1           |
| Rozcieńczenie II, temp 20°C, (m/m)                                       | 1,2 : 1           |
| Rozcieńczenie III, temp 4°C, (m/m)                                       | 0,8 : 1           |
| Rozcieńczenie IV, temp -11°C, (m/m)                                      | -                 |
| Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)                                     | 0,5 : 1           |
| <i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>            |                   |
| Wydajność filtratu, %(m/m)   | 84,7              |
| Wydajność osadu, %(m/m)  | 10,7              |
| Straty, %(m/m)   | 4,6               |
| <i>Właściwości filtratu</i>  |                   |
| Lepkość kinematyczna w temp. 40°C, mm <sup>2</sup> /s                    | 4,576             |
| Temperatura mętnienia, °C  | -9                |
| Temperatura płynięcia, °C  | -10               |
| Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP), °C                       | -10,4             |

Powyższe przykłady dowiodły, że wynalazek nadaje się do przemysłowego stosowania.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmodyfikowanego biopaliwa FAME przeznaczonego do silników samochodowych o zapłonie samoczynnym, **znamienny tym**, że surowiec, to jest mieszaninę estrów metylowych kwasów tłuszczowych – FAME o temperaturze mętnienia nie niższej niż - 8°C, temperaturze płynięcia nie niższej niż -15°C i temperaturze zablokowania zimnego filtra nie niższej niż -15°C poddaje się procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat, będący zmodyfikowanym biopaliwem FAME i osad, obejmującemu etap krystalizacji i etap filtracji, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 15%–85% (m/m) dwuchloroetanu i odpowiednio 85%–15% (m/m) chlorku metylenu, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach, przy szybkości schładzania w zakresie 0,2–8,0°C/min., aż do osiągnięcia temperatury od -20 do -30°C, przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do surowca zawiera się w przedziale od 1:1 do 7:1 (m/m), a wielkość rozcieńczeń wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,4:1 do 4:1 (m/m), po czym w zakresie temperatur od -20 do -30°C, odfiltrowuje się wydzielony osad, który przeemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,1:1 do 2:1 (m/m) wyrażonej stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca, a następnie z roztworu filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy o obniżonych: temperaturze mętnienia o 3 do 10°C, temperaturze płynięcia o 1 do 9°C i temperaturze zablokowania zimnego filtra o 1 do 10°C, w stosunku do wartości tych temperatur przed poddaniem FAME procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), korzystnie 1000 ppm.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako modyfikator krystalizacji stosuje się modyfikator, zawierający jako substancję aktywną polimetakrylany alkilu.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 50%–60% (m/m) dwuchloroetanu i odpowiednio 50%–40% (m/m) chlorku metylenu.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością 0,8–2,5°C/min. do wartości temperatury od -24 do -28°C.
6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 2,8:1 do 5:1 (m/m).
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 2 do 3.
8. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że wydzielone węglowodory odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -28°C i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 0,3:1 do 1:1 (m/m).
9. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  od temperatury oziębianej mieszaniny.
10. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji pierwszą porcją rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą nie zawierającą kryształów, korzystnie z przedziału 40–60°C.