

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216194**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **378114**

(51) Int.Cl.  
**C07C 67/03 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **22.11.2005**

(54) **Sposób wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**28.05.2007 BUP 11/07**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.03.2014 WUP 03/14**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL**  
**KOŁODZIEJ HUBERT, Wrocław, PL**  
**VOGT ANDRZEJ, Wrocław, PL**  
**STRZELECKI STANISŁAW, Wrocław, PL**  
**FAŁAT JERZY, Nysa, PL**  
**SOWA ANDRZEJ, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**HUBERT KOŁODZIEJ, Wrocław, PL**  
**ANDRZEJ VOGT, Wrocław, PL**  
**STANISŁAW STRZELECKI, Wrocław, PL**  
**JERZY FAŁAT, Nysa, PL**  
**ANDRZEJ SOWA, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Wojciech Zieliński**

**PL 216194 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych, znajdujący zastosowanie zwłaszcza w produkcji komponentów paliw silnikowych i surowców bioodnawialnych dla przemysłu chemicznego, na przykład detergentów.

Estry alkilowe wyższych kwasów tłuszczowych są wytwarzane w procesie transestryfikacji olejów roślinnych z użyciem alkoholu, w obecności katalizatorów, którymi są wodne roztwory wodorotlenków albo kwasów. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Z polskiego opisu patentowego nr 175969 znany jest sposób transestryfikacji estrów karboksylowych kwasów organicznych, w którym estry miesza się z alkoholem w stosunku molowym od 1:1 do 1:50, podgrzewa do temperatury 423 K - 723 K i spręża do ciśnienia od 5 MPa do 25 MPa, po czym utrzymuje w tych warunkach przez okres od 0,1 do 10 godzin.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych, polegającego na reakcji transestryfikacji triglicerydów alkoholem, w obecności katalizatora i przy nadmiarze alkoholu do triglicerydów, a następnie rozdzielaniu mieszaniny poreakcyjnej i oddestylowaniu nadmiaru alkoholu, istota wynalazku polega na tym, że reakcję transestryfikacji prowadzi się w temperaturze od 288 K do 353 K, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie od 0,3 godziny do 5 godzin, przy stosunku molowym triglicerydów do alkoholu co najmniej 1:14, korzystnie 1:18, w atmosferze gazu obojętnego, przy czym rozdzielanie mieszaniny prowadzi się wielokrotnie, a w trakcie destylacji oddziela się frakcje azeotropowe.

Sposób wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że proces transestryfikacji zachodzi już z zadowalającą wydajnością w temperaturze 288 K i pod normalnym ciśnieniem, około 0,1 MPa. To pozwala prowadzić proces w reaktorze o prostej i lżejszej konstrukcji i wymaga znacznie prostszej instalacji, zasilającej go w energię cieplną i elektryczną. Ponadto sposób według wynalazku nie wymaga stosowania wody jako czynnika wymywającego z fazy estrowej zanieczyszczenia w postaci nadmiaru wolnego katalizatora, resztek gliceryny, mydeł itp.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania, które ilustrują sposób wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych z użyciem różnych surowców.

### P r z y k ł a d I.

3000 g surowego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, umieszcza się w reaktorze o pojemności 7 dm<sup>3</sup>, a następnie przestrzeń nad powierzchnią cieczy wypełnia się suchym azotem pod ciśnieniem 1010 hPa. Następnie do reaktora wprowadza się, przy ciągłym mieszaniu, 2710 g bezwodnego alkoholu etylowego (bioetanol 99,8%), po czym wprowadza się roztwór katalizatora, sporządzonego przez rozpuszczenie 29,4 g technicznego wodorotlenku potasu w 100 g bezwodnego alkoholu etylowego bezwodnego w atmosferze suchego azotu. Stosunek molarowy oleju rzepakowego do alkoholu etylowego bezwodnego wynosi 1:18. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 20 minut, utrzymując temperaturę 298 K, a już po 3 minutach obserwuje się homogenizację układu, która objawia się pełną przezroczystością mieszaniny w reaktorze. Mieszaninę poreakcyjną przenosi się do wyparki próżniowej, uprzednio przepłukanej suchym azotem i wyposażonej w łapacz niskotemperaturowy, chłodzony parami ciekłego azotu. Łapacz pozwala na zminimalizowanie strat alkoholu etylowego w procesie oddestylowania nadmiaru alkoholu z mieszaniny reakcyjnej. Proces oddestylowania prowadzi się przez 15 minut, w temperaturze łaźni około 333 K i ciśnieniu 250 hPa. Po podwyższeniu temperatury łaźni do 358 K oddestylowuje się niewielką ilość (do 1,5%) frakcji azeotropowej. W ten sposób usuwa się praktycznie całkowicie alkohol etylowy z przestrzeni reakcyjnej. Pozostałą w wyparce mieszaninę niezwłocznie przenosi się do rozdzielacza gruszkowego o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Po kilku minutach obserwuje się rozdział faz cieplej mieszaniny na fazę dolną, glicerynową i górną - estrową. Po 6 godzinach bardzo wolno spuszcza się do oddzielnego pojemnika fazę glicerynową, a fazę estrową poddaje się ponownej separacji i przepuszcza przez filtr o własnościach silnie hydrofilnych, stosując zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak oczyszczony ester poddaje się procesowi wybielania w atmosferze azotu. Otrzymuje się 3000 g estru etylowego wyższych kwasów tłuszczowych, o barwie słomkowej.

### P r z y k ł a d II.

3000 g surowego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, umieszcza się w reaktorze o pojemności 7 dm<sup>3</sup>, a następnie przestrzeń nad powierzchnią cieczy wypełnia się suchym azotem pod ciśnieniem 1010 hPa. Następnie do reaktora wprowadza się, przy ciągłym mieszaniu 2443 g bezwodnego

alkoholu etylowego (stosunek molowy 1:14). W kolejnym kroku wprowadza się roztwór katalizatora, sporządzony przez rozpuszczenie 29,4 g technicznego wodorotlenku potasu w 100 g bezwodnego alkoholu etylowego w atmosferze suchego azotu. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 60 minut w temperaturze 323 K. Po 7 minutach obserwuje się całkowitą homogenizację układu, która objawia się pełną przezroczystością mieszaniny w reaktorze. Mieszaninę poreakcyjną przenosi się do wyparki próżniowej, uprzednio przepłukanej suchym azotem i wyposażonej w łapacz niskotemperaturowy, chłodzony parami ciekłego azotu minimalizujący straty alkoholu propylowego podczas destylacji. Proces oddestylowania prowadzi się przez 15 minut, w temperaturze łaźni około 333 K i ciśnieniu 250 hPa. Po podwyższeniu temperatury łaźni do 360 K oddestylowane się frakcją azeotropową. W ten sposób usuwa się prawie całkowicie alkohol z przestrzeni reakcyjnej. Pozostała w wyparce mieszaninę niezwłocznie przenosi się do rozdzielacza gruszkowego o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Po kilku minutach obserwuje się rozdział faz ciepłej mieszaniny na fazę dolną, glicerynową i górną - estrową. Po 6 godzinach spuszcza się bardzo wolno do oddzielnego pojemnika fazę glicerynową, a fazę estrową poddaje się ponownej separacji i przepuszcza przez filtr o własnościach silnie hydrofilnych, stosując zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak oczyszczony ester poddaje się procesowi wybielania w atmosferze azotu. Otrzymuje się 3000 g estru etylowego wyższych kwasów tłuszczowych, o barwie jasno słomkowej.

#### Przykład III.

3000 g stałego surowego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, umieszcza się w reaktorze o pojemności 7 dm<sup>3</sup>, a następnie przestrzeń nad powierzchnią surowca wypełnia się suchym azotem pod ciśnieniem 1010 hPa. Następnie do reaktora wprowadza się 4328 g bezwodnego alkoholu etylowego (stosunek molowy 1:30) intensywnie mieszając, po czym wprowadza się roztwór katalizatora, sporządzonego przez rozpuszczenie 30 g technicznego wodorotlenku potasu w 100 g bezwodnego alkoholu etylowego, w atmosferze suchego azotu. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 5 godzin w temperaturze 288 K, przy czym całkowita homogenizacja układu pojawia się po 30 minutach. Mieszaninę poreakcyjną przenosi się do wyparki próżniowej, uprzednio przepłukanej suchym azotem i wyposażonej w łapacz niskotemperaturowy, chłodzony parami ciekłego azotu. Proces oddestylowania prowadzi się przez 15 minut, w temperaturze łaźni około 333 K i ciśnieniu 250 hPa. Po podwyższeniu temperatury łaźni do 358 K oddestylowuje się frakcją azeotropową. W ten sposób usuwa się prawie całkowicie alkohol z przestrzeni reakcyjnej. Pozostała w wyparce mieszaninę niezwłocznie przenosi się do rozdzielacza gruszkowego o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Po kilku minutach obserwuje się rozdział faz ciepłej mieszaniny na fazę dolną, glicerynową i górną - estrową. Po 6 godzinach bardzo wolno spuszcza się do oddzielnego pojemnika fazę glicerynową, a fazę estrową poddaje się ponownej separacji. Oczyszczony ciekły ester poddaje się procesowi wybielania w atmosferze azotu. Otrzymuje się 3000 g estru etylowego wyższych kwasów tłuszczowych, o barwie jasno słomkowej.

#### Przykład IV.

3000 g surowego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, umieszcza się w reaktorze o pojemności 7 dm<sup>3</sup>, a następnie przestrzeń nad powierzchnią cieczy wypełnia się suchym azotem pod ciśnieniem 1010 hPa. Następnie do reaktora wprowadza się, przy ciągłym mieszaniu 2443 g bezwodnego alkoholu izopropylowego. W kolejnym kroku wprowadza się roztwór katalizatora, sporządzony przez rozpuszczenie 36,0 g technicznego wodorotlenku potasu w 100 g bezwodnego alkoholu etylowego w atmosferze suchego azotu. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 40 minut w temperaturze 353 K. Po 6 minutach obserwuje się całkowitą homogenizację układu, która objawia się pełną przezroczystością mieszaniny w reaktorze. Mieszaninę poreakcyjną przenosi się do wyparki próżniowej, uprzednio przepłukanej suchym azotem i wyposażonej w łapacz niskotemperaturowy, chłodzony parami ciekłego azotu minimalizujący straty alkoholu propylowego podczas destylacji. Proces oddestylowania prowadzi się przez 15 minut w temperaturze łaźni około 353 K i ciśnieniu 250 hPa. Po podwyższeniu temperatury łaźni do 370 K oddestylowuje się frakcją azeotropową. W ten sposób usuwa się prawie całkowicie alkohol z przestrzeni reakcyjnej. Pozostała w wyparce mieszaninę niezwłocznie przenosi się do rozdzielacza gruszkowego o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Po kilku minutach obserwuje się rozdział faz ciepłej mieszaniny na fazę dolną, glicerynową i górną - estrową. Po 6 godzinach bardzo wolno spuszcza się do oddzielnego pojemnika fazę glicerynową, a fazę estrową poddaje się ponownej separacji i przepuszcza przez filtr o własnościach silnie hydrofilnych, stosując zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak oczyszczony ester poddaje się procesowi wybielania w atmosferze azotu. Otrzymuje się 3130 g estru izopropylowego wyższych kwasów tłuszczowych, o barwie jasno słomkowej.

#### Przykład V.

3000 g stałego tłuszczu zwierzęcego, umieszcza się w reaktorze o pojemności 7 dm<sup>3</sup>, a następnie przestrzeń nad powierzchnią surowca wypełnia się suchym azotem pod ciśnieniem 1010 hPa. Następnie reaktor wraz z zawartością ogrzewa się do temperatury co najmniej 318 K w celu stopienia stałego tłuszczu. W chwili gdy tłuszcz ulegnie całkowitemu upłynieniu do reaktora wprowadza się, przy ciągłym mieszaniu, 3771 g bezwodnego alkoholu etylowego (bioetanol 99,8%). po czym wprowadza się roztwór katalizatora, sporządzonego przez rozpuszczenie 38,9 g technicznego wodorotlenku potasu w 100 g bezwodnego alkoholu etylowego, w atmosferze suchego azotu. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 40 minut w temperaturze 333 K, przy czym całkowita homogenizacja układu pojawia się po 15-20 minutach. Mieszaninę poreakcyjną przenosi się do wyparki próżniowej, uprzednio przepłukanej suchym azotem i wyposażonej w łapacz niskotemperaturowy, chłodzony parami ciekłego azotu. Proces oddestylowania prowadzi się przez 15 minut, w temperaturze łaźni około 333 K i ciśnieniu 250 hPa. Po podwyższeniu temperatury łaźni do 358 K oddestylowuje się frakcję azeotropową. W ten sposób usuwa się prawie całkowicie alkohol z przestrzeni reakcyjnej. Pozostałą w wyparce mieszaninę niezwłocznie przenosi się do rozdzielacza gruszkowego o pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Po kilku minutach obserwuje się rozdział faz ciepłej mieszaniny na fazę dolną, glicerynową i górną - estrową. Po 6 godzinach bardzo wolno spuszcza się do oddzielnego pojemnika fazę glicerynową, a fazę estrową poddaje się ponownej separacji. Końcową fazę estrową stanowi w temperaturze pokojowej ciecz z zawieszoną frakcją stałą w ilości 40% wagowych. Frakcja ta to estry etylowe nasyconych kwasów tłuszczowych (stearynowego i palmitynowego) będące w temperaturach pokojowych ciałem stałym częściowo rozpuszczonym w estrach ciekłych. Frakcję tę odwirowuje się, a ciekłą pozostałość przepuszcza przez filtr o własnościach silnie hydrofilnych, stosując technikę zmniejszonego ciśnienia. Oczyszczony ciekły ester poddaje się procesowi wybielania w atmosferze azotu. Otrzymuje się 3000 g praktycznie bezbarwnego estru etylowego (frakcja ciekła plus stała) wyższych kwasów tłuszczowych.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych, polegający na reakcji transestryfikacji triglicerydów alkoholem w obecności katalizatora i przy nadmiarze alkoholu do triglicerydów, a następnie rozdzieleniu mieszaniny poreakcyjnej i oddestylowaniu nadmiaru alkoholu, **znamienny tym**, że reakcję transestryfikacji prowadzi się w temperaturze od 288 K do 353 K, pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie od 0,3 godziny do 5 godzin, przy stosunku molowym triglicerydów do alkoholu co najmniej 1:14, w atmosferze gazu obojętnego, przy czym w trakcie oddestylowania nadmiaru alkoholu oddziela się frakcje azeotropowe, a rozdzielanie mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się wielokrotnie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy triglicerydów do alkoholu wynosi 1:18.