



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **88727** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C07C 67/03 (2009.01)
C07C 69/00
C11C 1/00
C10L 1/02 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ З РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА ЇХ СУМІШЕЙ

1

(21) а200804049
(22) 31.03.2008
(24) 10.11.2009
(46) 10.11.2009, Бюл.№ 21, 2009 р.
(72) ДРАГНЄВ СЕМЕН ВАСИЛЬОВИЧ, ДУБРОВІН ВАЛЕРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, МЕЛЬНИЧУК МАКСИМ ДМИТРОВИЧ, ДАЦЕНКО МИКОЛА СЕРГІЙОВИЧ
(73) ДРАГНЄВ СЕМЕН ВАСИЛЬОВИЧ, ДУБРОВІН ВАЛЕРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, МЕЛЬНИЧУК МАКСИМ ДМИТРОВИЧ, ДАЦЕНКО МИКОЛА СЕРГІЙОВИЧ
(56) UA 44931, C2, 15.03.2002
UA 65753, C2, 15.04.2004
RU 2127251, C1, 10.03.1999
BG 64847, B1, 30.06.2006
DE 4238195, A1, 19.05.1994
ES 2245270, A1, 16.12.2005
AT 394571, B, 11.05.1992
WO 91/15452, A, 17.10.1991
Біопалива (технологія, машини і обладнання).-К.: ЦТІ "Енергетика і електрифікація", 2004. С.82

2

Leevijit T. et al. //Bioresour. Technol. 2008. v.99, N1, p.214-221

(57) Спосіб одержання метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) з рослинних олій та їх сумішей, що включає процеси змішування олій з розчином каталізатора в метанолі, їх естерифікацію та відділення МЕЖК від гліцеролової фази при температурі складових компонентів в межах 25-50 °С і близькому до атмосферного тиску, який **відрізняється** тим, що змішування олій з розчином каталізатора в метанолі та їх естерифікацію проводять при тристадійному зменшенні інтенсивності роботи змішувальних пристроїв так, що $i_1:i_2:i_3=8:4:1$, при цьому співвідношення тривалостей кожної з цих трьох стадій складає $t_1:t_2:t_3=(0,2-1):(3-5):(1-2)$, де i_1, i_2, i_3 - інтенсивність роботи змішувальних пристроїв на 1, 2 та 3 стадіях та t_1, t_2, t_3 - тривалість 1, 2 та 3 стадій, сукупний час змішування олій з розчином каталізатора в метанолі та їх естерифікації складає 25-30 % від загального часу одержання МЕЖК, відділення МЕЖК від гліцеролової фази здійснюють без перемішування.

Винахід відноситься до виробництва й первинної переробки сільськогосподарської продукції, зокрема до способів одержання рідких біопалив рослинного походження.

Відомий спосіб одержання метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) з рослинних олій та їх сумішей, що включає процеси змішування олій з розчином каталізатора в метанолі, їх естерифікацію та відділення МЕЖК від гліцеролової фази [1].

Недоліком даного способу є те, що при реалізації процесів змішування олій з розчином каталізатора в метанолі, їх естерифікації та відділення МЕЖК від гліцеролової фази за певних показників температури і тиску не обумовлені співвідношення

тривалості кожної стадії та загального часу експозиції, а інтенсивність роботи змішувальних пристроїв не змінюється. Це призводить до зменшення виходу МЕЖК з олій, збільшення загального часу експозиції та перевитрат енергії на роботу змішувальних пристроїв у технологічних процесах.

В основу винаходу покладене завдання удосконалення способу одержання метилових естерів жирних кислот з рослинних олій та їх сумішей шляхом введення нових технологічних обмежень, обґрунтування раціональних режимних параметрів при його реалізації, у комплексній взаємодії суттєвих ознак нового способу.

(13) **C2**

(11) **88727**

(19) **UA**

Завдання вирішується завдяки тому, що в собі одержання МЕЖК з рослинних олій та їх сумішей, що включає процеси змішування олій з розчином каталізатора в метанолі, їх естерифікацію та відділення МЕЖК від гліцеролової фази при температурі складових компонентів в межах 25-50°C і близькому до атмосферного тиску, процеси змішування олій з розчином каталізатора в метанолі та їх естерифікацію проводять при трьохстадійному зменшенні інтенсивності роботи змішувачих пристроїв так, що $i_1:i_2:i_3=8:4:1$, при цьому тривалість кожної зі стадій співвідносяться між собою у пропорції $t_1:t_2:t_3=(0,2...1):(3...5):(1...2)$, де $i_1:i_2:i_3$ та $t_1:t_2:t_3$ - інтенсивність роботи змішувачих пристроїв та тривалість 1-ї, 2-ї та 3-ї стадій, при цьому сукупний час змішування олій з розчином каталізатора в метанолі та їх естерифікації складає 25...30 % від загального часу одержання МЕЖК з рослинних олій та їх сумішей, при цьому відділення МЕЖК від гліцеролової фази здійснюється без застосування змішувачих пристроїв.

Таким чином, запропонований спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинних олій та їх сумішей шляхом введення нових технологічних обмежень, обґрунтування раціональних режимних параметрів, у комплексній взаємодії суттєвих ознак дозволяє збільшити вихід МЕЖК, без погіршення показників їх якості за рахунок більш повної хімічної трансформації сировини. Утримання робочого тиску близько до атмосферного при проведенні технологічних процесів змішування олій з розчином каталізатора в метанолі, їх естерифікації та відділення МЕЖК від гліцеролової фази при температурі складових компонентів в межах 25-50°C у комплексі із трьома режимами роботи змішувачих пристроїв, які відрізняються інтенсивністю змішування у співвідношенні $i_1:i_2:i_3=8:4:1$ та тривалістю стадій у пропорції $t_1:t_2:t_3=(0,2...1):(3...5):(1...2)$ при сукупному часі змішування 25...30 % від загального часу експозиції (на одержання МЕЖК з рослинних олій та їх сумішей), забезпечують зменшення загального часу експозиції та витрат енергії на змішування.

Спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинних олій та їх сумішей виконується наступним чином.

Спочатку у реактор естерифікації, обладнаний змішувачими пристроями та системою нагріву, подають необхідну кількість олії при температурі 25-50°C. Робочий тиск у реакторі близький до атмосферного. Далі готовий розчин каталізатора в метанолі при температурі 25-50°C подають у реактор естерифікації, де інтенсивність роботи змішувачих пристроїв обумовлена режимом i_1 , а тривалість - часом t_1 . При змішуванні олій з розчином каталізатора в метанолі одержують дрібнодисперсну емульсію з діаметром крапель менше 0,1 мм. Далі відбувається процес естерифікації рослинних олій, при якому інтенсивність роботи змішувачих пристроїв зменшують до режиму i_2 , а змішування триває t_2 , щоб підтримати реакційну рідину (емульсію) у псевдогомogeneous стані до одержання основної частини МЕЖК (понад 75 %). У результаті естерифікації одержують МЕЖК і гліцеролову фазу. Інтенсивність змішування в кінці процесу естерифікації зменшують до режиму i_3

ця стадія триває протягом часу t_3 . Процес розділення на МЕЖК та гліцеролову фазу відбувається при вимкнених змішувачих пристроях і триває 70-75 % загального часу експозиції (на одержання МЕЖК з рослинних олій та їх сумішей).

Приклад реалізації способу одержання метилових естерів жирних кислот з рослинних олій та їх сумішей.

Для виробництва метилових естерів жирних кислот використовують ріпакову, соняшкову, та їх суміші, метанол і лужний каталізатор КОН. Технологічні процеси проводять при температурі компонентів 25-50°C та атмосферному тиску. Хімічна трансформація тригліцеридів олій у метилові естери жирних кислот при температурі складових компонентів 25-50°C проходить за 20-60 хвилин з високим виходом МЕЖК (до 98 %). Нагрівання також впливає на зміну фізичних показників робочого середовища, зокрема зменшується густина, в'язкість та міжфазний натяг реакційних рідин, за рахунок чого зменшуються витрати енергії на роботу змішувачих пристроїв. Реактор естерифікатор має висоту до 1,5м і обладнаний механічною мішалкою. Інтенсивність роботи мішалки визначають частотою її обертання. Раціональні режими роботи змішувачого пристрою визначені експериментально. Змішування олій з розчином каталізатора у метанолі триває $t_1=1-5$ хвилин при частоті обертання мішалки $i_1=350-500$ об/хв. При частоті роботи мішалки $i_1<350$ об/хв не утвориться дрібнодисперсна емульсія, а інтенсивність змішування $i_1>500$ об/хв призводить до перевитрат енергії при збереженні властивостей емульсії. Далі $t_2=15-25$ хвилин проходить друга стадія змішування із частотою обертання мішалки $i_2=175-250$ об/хв. При інтенсивності змішування $i_2<175$ об/хв відбувається об'єднання (коалесценція) крапель емульсії, що зменшує міжфазну поверхню та ускладнює естерифікацію. При об/хв частоті роботи мішалки $i_2>250$ тригліцериди олій не встигають прореагувати із метанолом, що знижує вихід естерів та підвищує енергетичні витрати на реалізацію способу. Після цього на протязі $t_3=5-10$ хвилин реакційна рідина перемішується мішалкою із частотою обертання $i_3=44-63$ об/хв. При $i_3<44$ об/хв зменшується вихід МЕЖК, а частота роботи мішалки $t_3>63$ об/хв збільшує тривалість процесу розділення продуктів технології. Розділення метилових естерів жирних кислот та гліцеролової фази відбувається гравітаційне у реакторі-естерифікаторі при непрацюючій мішалці $i=0$ і триває 60-120 хвилин. Загальний час експозиції для одержання МЕЖК з рослинних олій та їх сумішей складає 85-160 хвилин при виході метилових естерів жирних кислот понад 95 %.

Таким чином, заданого виходу та відповідної якості метилових естерів жирних кислот можна досягти при послідовному здійсненні технологічних процесів з раціональними режимними параметрами, тиску близькому до атмосферного та температури компонентів в межах від 25 до 50°C описаного способу одержання МЕЖК. Запропонований спосіб одержання метилових естерів жирних кислот з рослинних олій та їх сумішей дозволяє зберігати до 40 % енергетичних ресурсів та зменшує на 5-10 % загальний час експозиції. Реаліза-

ція способу можлива лише за умови комплексного застосування усіх перелічених суттєвих ознак.
Джерело інформації:

[1] - «Біопалива (технології, машини і обладнання)». - К.: ЦТІ «Енергетика і електрифікація», 2004. - Стор. 82-90.