



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **78767** (13) **C2**
(51) **МПК (2006)**
C07B 61/00
C07C 67/08 (2007.01)
C07C 69/02 (2007.01)
C11C 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРНИХ КИСЛОТ

1

(21) 20041008270
(22) 07.04.2003
(24) 25.04.2007
(86) РСТ/АТ03/00101, 07.04.2003
(31) А 569/2002
(32) 12.04.2002
(33) АТ
(46) 25.04.2007, Бюл. № 5, 2007 р.
(72) Ергюн Нурхан, АТ, Паннінг Петер, АТ
(73) ЕНЕРГЕА УМВЕЛЬТТЕХНОЛОЖІ ГМБХ, АТ
(56) WO 90 08127 А, 26.07.1990
US 5 324 853 А, 28.06.1994
US 5 945 529 А, 31.08.1999
EP 0 713 857 А, 29.05.1996
JP 10 052634 А, 24.02.1998
(57) 1. Спосіб етерифікації жирних кислот і/або жирних кислот, що містяться в жирах та маслах, одноатомними спиртами, які містять від 1 до 4 атомів вуглецю, при цьому жирні кислоти змішують з сильними неорганічними кислотами, розчиненими в одноатомному спирті і/або тільки у нижчих спиртах, з кислотами іонообмінними смолами, який відрізняється тим, що використовують реактор, що має форму труби і заповнений засобами турбулізації, які виконані у вигляді кульок, що дає можливість здійснювати реакцію в умовах високих динамічних зсувних зусиль і турбулентності, при цьому тиск на вході зони реакції підтримують в діапазоні від 50 до 200 бар, а температуру у зоні

2

реакції встановлюють в діапазоні від 50 до 150 °С, що дозволяє зберегти високу поверхню поділу фаз.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що у зоні реакції додатково встановлено джерело ультразвукових коливань.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що використовують реактор, на виході якого є не турбулентна постракційна зона.
4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що постракційна зона заповнена сильноокислими іонообмінними речовинами.
5. Пристрій для проведення способу етерифікації жирних кислот і/або жирних кислот, що містяться в жирах та маслах, одноатомними спиртами, які містять від 1 до 4 атомів вуглецю, що включає реактор із засобами турбулізації потоку реагентів, який відрізняється тим, що реактор має форму труби, а засоби турбулізації виконані у вигляді кульок, вміщених у цей реактор, причому для введення рідини у зону реакції (3) передбачено насос.
6. Пристрій за п. 5, який відрізняється тим, що перед зоною реакції (3) встановлений нагрівник (5) і, у разі потреби, після зони реакції (3) або постракційної зони (8) встановлений холодильник (10).
7. Пристрій за п. 5 або 6, який відрізняється тим, що засоби турбулізації являють собою кульки однакового або різного розміру.

Винахід стосується способу етерифікації жирних кислот і/або жирних кислот, що містяться в жирах та маслах, одноатомними спиртами, які містять від 1 до 4 атомів вуглецю, зокрема метанолом, при цьому жирні кислоти змішують з сильними неорганічними кислотами, наприклад, сірчаною кислотою, розчиненою в одноатомному спирті, зокрема метанолі, і/або тільки у нижчих спиртах, зокрема у метанолі, з кислотами іонообмін-

ними смолами. Крім того, винахід стосується також установки для проведення способу.

З підручників з органічної та препаративної хімії, наприклад, «Organikum 13. Aufl. 1974, S. 441ff» або Weygand/Hilgetag, «Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Aufl. 1970, S.377ff» відомо, що ефіри карбонових або жирних кислот можуть бути одержані шляхом етерифікації вільних кислот нижчими спиртами, переважно при температурі кипіння спиртів, за присутності сильних кислот,

(13) **C2**

(11) **78767**

(19) **UA**

таких як хлористий водень, сірчана кислота або сульфокислота.

Спосіб етерифікації суміші жирних кислот/ефірів жирних кислот, виділених з «гліцеринової фази», описаний в заявці EP 708813 A, причому вільні жирні кислоти, одержані при нейтралізації «гліцеринової фази», дві години нагрівають при 85 °C з метанолом і концентрованою сірчаною кислотою як каталізатором, причому вміст вільних жирних кислот знижується від приблизно 50% до 12,5%, і вся суміш без подальшої обробки подається на переетерифікацію, що каталізується лугом, а кислота-каталізатор виводиться у процесі переетерифікації.

Інші способи етерифікації вільних жирних кислот описані в заявках EP 127104 A, EP 184740 A і US 4164506 A, причому вільні жирні кислоти знаходяться в суміші з тригліцеридами жирних кислот, і етерифікація проводиться шляхом нагрівання з метанолом при 65°C і сірчаною кислотою або сульфокислотою як каталізатором.

Крім того, із заявки WO 90/08127 A відомий спосіб і пристрій для виробництва ефіру карбонової кислоти, причому етерифікація проходить у протічній реакційній колоні. У цій протічній реакційній колоні зверху вводиться карбонова кислота, що етерифікується, а знизу спирт, зокрема метанол, у вигляді пари. Суміш для проведення етерифікації практично рециркулюється. У колоні встановлено декілька тарілок з іонообмінниками, карбонова кислота реагує із спиртом в зоні етерифікації. Вода, яка утворюється при етерифікації, відводиться разом з парами метанолу у процесі етерифікації у верхній частині колоні, а ефір - з нижньої частини колоні.

Далі із заявки US 5324853 A відомий спосіб каталітичної або некаталітичної етерифікації кислот. У ході цього способу реакційну суміш нагрівають у резервуарі з різними мішалками, щоб у процесі етерифікації відвести воду, яка утворюється у вигляді пари.

В заявці US 5945529 A описаний процес переетерифікації за принципом протічності із застосуванням інертного газу. При цьому способі нижчий спирт, що утворюється при переетерифікації, вилучається у процесі за допомогою віддування газом. Для переетерифікації застосовується багатоступінчаста колона або багатоступінчастий протічній реактор.

Із заявки EP 0713857 A1 відома етерифікація ненасичених карбонових кислот. У цьому випадку вода, що утворюється при етерифікації, протягом процесу екстрагується за допомогою середовища у вигляді пари з окремих зон етерифікації, що містять іонообмінник. Пари відводяться впродовж процесу, а реакційна вода рециркулює. Застосовуваний для цього реактор має нерухомий шар з числом ступенів від 1 до 10. Кожний ступінь складається з фільтрувального шару та шару каталізатора.

З бази даних WPI; Sektion Ch, Week 199818; XP 002251804 відомий горизонтальний резервуар з мішалками, в якому пара відводиться впродовж процесу, для екстракції води, що утворюється.

Далі в заявці WO 02/38529 A описаний спосіб одержання складних ефірів жирних кислот і нижчих спиртів, при якому шляхом нейтралізації гліцеринової фази і подальшої етерифікації кислотою одержують паливо, еквівалентне дизельному.

Однак величезний недолік всіх цих відомих способів полягає у тому, що така стадія етерифікації потребує значних витрат часу. Так, при етерифікації такого типу потрібне, як правило, перемішування протягом від 2 до 3 годин.

Задача даного винаходу полягає у тому, щоб розробити спосіб вказаного на початку типу, який забезпечує раціональне одержання в одній економічно виправданій установці, переважно в установці промислового масштабу, але також робить рентабельними і маленькі установки.

Зазначена задача вирішена за допомогою даного винаходу.

Спосіб згідно з винаходом відрізняється тим, що в зоні реакції поверхні поділу фаз суміші збільшуються за допомогою високих, або сильних, динамічних зсувних зусиль і/або турбулентності, причому етерифікація розпочинається під тиском, тиск на початку зони реакції складає від 2 до 50 бар, зокрема від 50 до 200 бар, особливо від 70 до 150 бар, а під час етерифікації тиск знижується, причому зниженням тиску зберігають високу поверхню поділу фаз, і ця реакція здійснюється в зоні реакції при температурі від 50 до 300°C, зокрема від 80 до 150°C.

За допомогою даного винаходу можна, перше, приготувати напівфабрикат для одержання біодизельного палива шляхом каталізованої основою переетерифікації. Таким чином, створюється можливість виробляти дизельне паливо, так зване екодизельне або біодизельне паливо, з усіма його перевагами при оптимальних умовах виробництва. Винахід тим самим надає нові позитивні економічні та екологічні аргументи, які спонукають ще більш інтенсивно брати до уваги оновлені види енергії та сировини.

Винахід має ще одну несподівану перевагу, а саме у частині видалення відходів або утилізації проблемних матеріалів. За допомогою винаходу можна також знов і знов екологічно утилізувати старі харчові рослинні олії, також з високим вмістом жирних кислот. Завдяки способу згідно з винаходом, завдяки високій чистоті кінцевого продукту, безсумнівно, стає можливим застосування старих харчових рослинних олій.

Даний винахід забезпечує можливість прискорення реакції шляхом збільшення поверхні поділу і динамічним режимом при етерифікації. На практиці через високу, або сильну, динамічну турбулентність краплі рідкої фази ефективно зменшуються, тим самим утворюється так багато крапель меншого розміру, що створюється значно більш розвинута поверхня, і швидше досягається хімічна рівновага. Рівновага встановлюється іноді менше однієї хвилини. За рахунок цього відбувається різке зниження часу реакції. Проте спосіб за винаходом непридатний для так званого способу очищення шляхом відстою, оскільки тривалість седиментації через тонкий розподіл крапель була б надто великою.

Наступна перевага вбачається у тому, що через високий тиск метанол залишається рідким. Крім того, через високу температуру сприятливим чином досягається висока швидкість реакції.

Згідно з одним виконанням винаходу високі зсувні зусилля або сильна динамічна турбулентність досягаються завдяки механічним елементам, вбудованим в зони реакції. Цей тип приладів простий в конструкції і тому не потребує обслуговування при експлуатації. Турбулентність виникає в першу чергу через швидке обтікання суміші навколо вбудованих елементів. Крім того, подібний реактор дешевий і є дуже малогабаритним.

Згідно з іншим варіантом виконання винаходу великі поверхні поділу фаз досягаються шляхом ультразвуку. Включення ультразвукового приладу виявилось переважним, оскільки за його допомогою завдяки високим поверхням поділу можна цілеспрямовано прискорити етерифікацію.

Згідно з ще однією відмітною ознакою винаходу за зоною реакції йде нетурбулентна постракційна зона. Завдяки тривалості перебування реакційної суміші у постракційній зоні досягається підвищення ступеня етерифікації.

Згідно з варіантом виконання винаходу у постракційній зоні тиск переважно зберігається на рівні тиску на виході із зони реакції або знижується далі. Збереження тиску також сприяє поліпшенню ступеня етерифікації. Проте згідно з відповідними розпорядженнями для процесу етерифікації може бути також вигідним подальше зниження тиску.

Згідно з особливим варіантом виконання винаходу, постракційна зона наповнена сильноокислими іонообмінними речовинами. Відомо, що при проведенні процесу з іонообмінниками перемішування жирів з кислотами не відбувається. При такому способі також досягається оптимальний процес етерифікації.

Задачею винаходу є також створення установок для проведення способу.

Установка за винаходом відрізняється тим, що зона реакції являє собою трубу, заповнену кульками однакового або різного розміру і/або можливо містить вбудовані елементи, такі як дефлектори, пропелери і т.п., причому для введення рідини в зону реакції передбачений насос, зокрема висконапірний насос. Сприятлива турбулентність виникає в першу чергу завдяки швидкому обтіканню суміші навколо кульок або вбудованих елементів. Включення висконапірного насоса є переважним, тому що турбулентність створює для переетерифікації високу динаміку і, тим самим, високу поверхню поділу.

Згідно з іншим варіантом виконання винаходу, в зоні реакції передбачений ультразвуковий прилад. Включення ультразвукового приладу себе виправдовує, оскільки за рахунок цього завдяки великим поверхням поділу можна цілеспрямовано прискорити переетерифікацію.

Згідно з іншим варіантом виконання винаходу перед зоною реакції встановлений нагрівник, а у деяких випадках після зони реакції або постракційної зони встановлений холодильник. За допомогою нагрівника реакційна суміш може бути доведена до бажаної високої температури і

охолоджуватися холодильником відповідно до заданих параметрів процесу.

Винахід більш детально пояснюється прикладом виконання, показаним на кресленні.

Фігура схематично показує установку для проведення способу етерифікації жирних кислот.

Згідно з фігурою, з резервуара 1 сировина, наприклад, вищі насичені і/або ненасичені жири рослинного і/або тваринного походження, що містять вільні жирні кислоти, надходять по підвідній лінії 2 у зону реакції 3. Спосіб особливо підходить для жирів, що мають підвищений або високий вміст, переважно більше 5%, вільних жирних кислот. Цей спосіб може, наприклад, застосовуватися при виробництві метилового ефіру жирних кислот, завдяки чому може гарантуватися висока рентабельність.

Природно, спосіб може також використовуватися у випадку чистих жирних кислот.

З резервуара 4 нижчий спирт, зокрема метанол, з кислотою, зокрема сірчаною кислотою, по підвідній лінії 2 закачується у зону реакції 3.

Ця реакційна суміш за допомогою нагрівника 5, який встановлений перед зоною реакції 3, доводиться до відповідної температури. Реакція в зоні реакції 3 здійснюється при температурі від 50 до 300°C, зокрема при температурі від 80 до 150°C.

Ця нагріта реакційна суміш за допомогою висконапірного насоса 6 підводиться у зону реакції 3. В зоні реакції 3 реакційна суміш зазнає високих зсувних зусиль, завдяки чому досягається сильна динамічна турбулентність. Це призводить до того, що поверхні поділу фаз реакційної суміші дуже сильно збільшуються. Ці високі зсувні зусилля або сильна динамічна турбулентність досягаються за допомогою механічних елементів, вбудованих у зону реакції 3.

Механічні вбудовані елементи в зоні реакції 3 можуть бути кульками 7 різного або однакового розміру. Але, при необхідності додатково, можуть також бути передбачені вбудовані елементи, такі як дефлектори, пропелери і т.п.

Для збільшення поверхні поділу фаз реакційної суміші може також застосовуватися ультразвуковий прилад. Цей прилад може, природно, бути передбачений додатково до механічних вбудованих елементів.

На практиці через високу, або сильну, динамічну турбулентність краплі рідкої фази ефективно подрібнюються, завдяки чому утворюється так багато крапель меншого розміру, що створюється значно більш розвинута поверхня, і швидше досягається хімічна рівновага. Рівновага встановлюється іноді менше однієї хвилини. В результаті відбувається різке скорочення часу реакції.

В зоні реакції 3 тиск, який був на вході зони реакції 3, частково знижується.

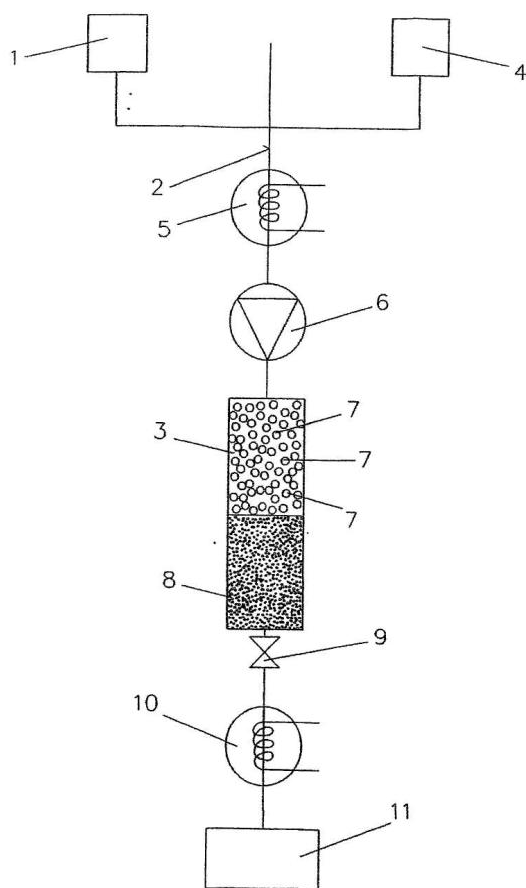
Для підвищення ступеня етерифікації після зони реакції 3 може знаходитися нетурбулентна постракційна зона 8, яка ламінізує реакційну суміш, можливо під тиском, дорівнюючим тиску на виході із зони реакції 3. Для цього постракційна зона 8 на кінці має запірний вентиль 9. Однак якщо це йде врозріз з ходом процесу, то у постракційній зоні 8 тиск також може знижуватися.

Відповідно до альтернативного ходу процесу без додавання кислоти на вході зони реакції 3, зокрема сірчаної кислоти, у постреакційній зоні 8 передбачений сильноокислий іонообмінник, зокрема іонообмінна смола.

За постреакційною зоною 8 встановлений холодильник 10, який відповідно до вимог охолоджує

реакційну суміш перед тим, як вона накопичується в резервуарі 11 для подальшої переробки.

Також слід зазначити, що на фігурі для кращого розуміння винаходу окремі конструктивні елементи та блоки подані непропорційно і у викривленому масштабі.



ФІГ. 1