RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **199127**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **359046**

(22) Data zgłoszenia: **07.03.2003**

(51) Int.Cl.
C11C 3/10 (2006.01)
C10L 1/19 (2006.01)

(54) **Sposób i urządzenie do otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.09.2004 BUP 19/04

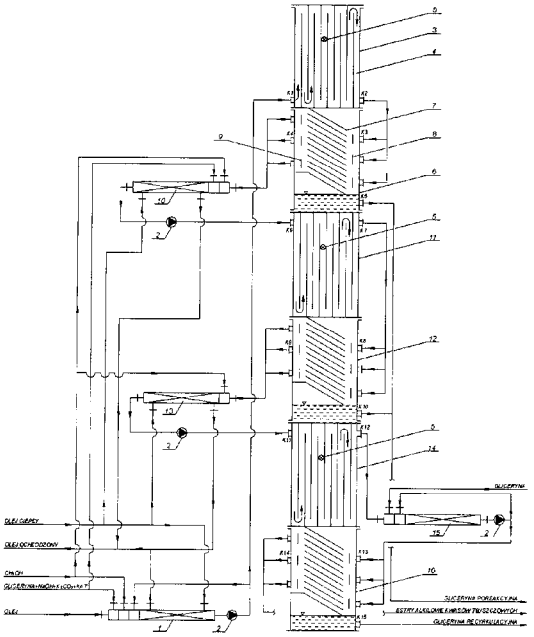
(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.08.2008 WUP 08/08

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska,Gliwice,PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
Wiesław Szeja,Gliwice,PL
Jan Hehlmann,Kędzierzyn-Koźle,PL
Joanna Węgrzyn-Jodkowska,Zabrze,PL

(74) Pełnomocnik:
Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska

(57) Sposób polega na tym, że proces prowadzi się w układzie dwufazowym, w którym fazę polarna stanowi roztwór katalizatora zasadowego i katalizatora przeniesienia fazowego w glicerynie, natomiast fazę niepolarną, lekką, stanowi mieszanina oleju roślinnego i niepolarnych węglowodorów - składników oleju napędowego i przepływają one przez urządzenie wielostooniowej transestryfikacji, przy czym substraty wstępnie miesza się w inicjacyjnym mieszalniku przepływowym z mieszaniem statycznym (1) z częściową recyrkulacją mieszaniny i przetacza się pozostałość za pomocą pompy (2) do przepływowego reaktora multikomórkowego pierwszego stopnia (3), skąd mieszaninę kieruje się do lamelowego separatora faz pierwszego stopnia (6), w którym odseparowuje się fazy; fazę ciężką glicerynową, którą odprowadza się w dolnej części strefy i fazę lekką estrową, którą kieruje się poprzez króćce wyposażone w przysłonę (9) do międzystopniowego reaktora przepływowego z mieszaniem statycznym (10), korzystnie zasilanego uzupełniającą ilością alkoholu metylowego oraz mieszanina gliceryny, wodorotlenku sodu (NaOH), węglanu potasu (K_2CO_3) i katalizatora, następnie mieszaninę reakcyjna wprowadza się do drugiego stopnia reakcyjnego, gdzie przepływa przez reaktor multikomórkowy (11), po czym przez strefę separacyjną z lamelowym separatorem faz (12), z którego fazę glicerynowa usuwa się, a faza estrowa przepływa poprzez korekcyjny reaktor przepływowy z mieszaniem statycznym (13), w którym przeprowadza się ilościową korektę reagentów do trzeciego stopnia reakcyjnego (14) …..



PL 199127 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych w reakcji transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych.

Transestryfikacja olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych niższymi alkoholami jak metylowy, etylowy, n - propylowy, n - butylowy jest efektywną metodą otrzymywania oleju napędowego do silników wysokoprężnych, bądź paliwa energetycznego. Uzyskane produkty posiadają lepkość zbliżoną do oleju napędowego i opałowego. W przeciwieństwie do pierwotnie stosowanych olejów roślinnych estry alkilowe nie posiadają cech negatywnych prowadzących do karbonizacji i tworzenia substancji żywicznych w trakcie procesu spalania w silnikach bądź kotłach. Opisano szereg metod transestryfikacji stosując różne reagenty, katalizatory, warunki reakcji. W praktyce przemysłowej przy otrzymywaniu estrów metylowych i etylowych, zwykle, proces prowadzi się z wykorzystaniem wodorotlenków lub alkoholanów metali alkalicznych jako katalizatorów. Zwykle, proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym mieszając roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego w alkoholu z olejem roślinnym i alkoholem w temperaturze otoczenia lub podwyższonej. Powstająca w toku procesu gliceryna słabo rozpuszcza się w estrach alkilowych kwasów tłuszczowych i wypada w postaci oddzielnej fazy, zawierającej część alkoholu i wodorotlenku. Wodorotlenek sodu a zwłaszcza polecany, jako najlepszy katalizator, wodorotlenek potasu zawierają do 10% wody. W obecności wody następuje hydroliza estrów z utworzeniem soli kwasów tłuszczowych. W tych warunkach wydłuża się czas separacji fazy polarnej, utrudnione jest oczyszczanie produktu, obniża się szybkość transestryfikacji i wydajność produktu. Powstają przy tym znaczne ilości niepożądanych mydeł sodowych lub potasowych, co podnosi koszty oczyszczania gliceryny, jednego z produktów reakcji.

Reakcja transestryfikacji jest odwracalna, a więc stosunek substratów i produktów w stanie równowagi zależy między innymi od stężenia w mieszaninie reakcyjnej.

Aby uzyskać wysoki stopień konwersji trójglicerydów do estrów alkilowych, należy zminimalizować zawartość gliceryny w fazie niepolarnej poprzez jej usuwanie w toku procesu oraz zastosować pewien nadmiar alkoholu. Jednak nadmierne zwiększenie ilości alkoholu wpływa negatywnie na ekonomikę procesu i utrudnia separację gliceryny.

Szybkość reakcji zmienia się w trakcie procesu; gdy mieszanina jest homogeniczna, to w początkowej fazie, zależy ona od stężenia alkoholanu a więc od koncentracji wodorotlenku, natomiast gdy powstająca gliceryna wydziela się w postaci oddzielnej fazy to zawiera ona znaczą część wodorotlenku, transestryfikacja zachodzi w dużym stopniu na granicy faz, a szybkość reakcji transestryfikacji jest kontrolowana przez dyfuzję.

Rozwinięcie powierzchni poprzez reemulgowanie fazy polarnej w oleju decydować będzie o szybkości transestryfikacji.

Istotny wpływ na kinetykę reakcji ma także stężenie zasadowego katalizatora i jego zdyspergowanie.

Znanych jest obecnie wiele sposobów produkowania estrów alkilowych z olejów roślinnych (B. Gutsche „Technologie der Methylesterherstellung - Anwendung für die Biodieselproduktion", Fett/Lipid 99 (1997) nr 12, str. 418 - 427). Poniżej, pokrótce opisano niektóre technologie, przy czym ograniczono się tylko do procesów przebiegających w niskiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu.

Jednym ze sposobów realizacji procesu transestryfikacji jest tzw. „Batch process" autorstwa Cvengros'a i Povazenec'a. Przefiltrowany i sprasowany olej podawany jest bezpośrednio do reaktora zbiornikowego zasilanego roztworem alkoholu metylowego i katalizatora. Reakcja przebiega dwustopniowo w temp. 60 - 70°C. W każdym ze stopni odbiera się fazę glicerynową zawierającą znaczne ilości katalizatora i wolnego metanolu, która następnie jest oczyszczana w oddzielnym reaktorze, poprzez dodanie kwasu solnego (HCl). Surowy ester z reaktora zbiornikowego przepływa do kolejnego reaktora, w którym kontaktuje się z kwasem fosforowym (H_3PO_4) i zasadą amonową (NH_4OH). Następuje kolejno neutralizacja katalizatora kwasem i zobojętnienie mieszaniny zasadą. Fosforany sodowe i amonowe są rozdzielane w wirówce. Końcowy etap to filtracja estrów metylowych.

Inna, przemysłowa metoda otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych została opracowana w Institut Francais du Petrole. Istotnym elementem tego procesu jest obróbka technologiczna produktów reakcji. Po klasycznym procesie transestryfikacji mieszaninę poreakcyjną podaje się do oddzielacza, w którym przeprowadza się proces mycia i dekantacji. Poprzez mycie w zakwaszonej wodzie

możliwa jest częściowa neutralizacja. Końcowa faza procesu to przepuszczanie estrów metylowych zawierających metanol przez złoże jonitowe, dzięki czemu możliwe jest wydzielenie resztek katalizatora. Ostatni etap to „suszenie" estrów.

Kolejną przemysłową metodą otrzymywania estrów metylowych jest technologia znana z opisu patentowego EP 0 562 504. Proces transestryfikacji przebiega tutaj dwustopniowo w reaktorze rurowym. Prędkość przepływającej mieszaniny jest tak mała, że w osadniku reaktora następuje już częściowe odseparowanie faz wskutek osiadania gliceryny. Kompletne oddzielenie gliceryny przebiega w zbiorniku sedymentacyjnym i w separatorze talerzowym. Z kolei faza estrowa oczyszczana jest w dwu- lub trój- stopniowej operacji mycia w separatorach.

Inną metodą otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych jest technologia znana z opisu patentowego EP 0 523 767. Produkcja estrów metylowych w tym przypadku przebiega dwustopniowo. Reaktory są koncypowane jako jednostki złożone z mieszalnika i odstojnika. Dobre wymieszanie reagentów zapewnia osiągnięcie w relatywnie krótkim czasie dużej wydajności. Faza glicerynowa odbierana w drugim stopniu jest dostarczana do reaktora pierwszego stopnia. Ester metylowy poddawany jest operacji mycia wodnego. Woda zawierająca metanol zostaje oddzielona w wirówce, a następnie przerobiona w kolumnie rektyfikacyjnej razem z gliceryną z pierwszego stopnia reakcyjnego.

Kolejną prostą technologią otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych jest metoda znana z opisu patentowego EP 0 494 177. Proces transestryfikacji realizowany jest tu wieloetapowo w reaktorach rurowych połączonych z separatorami. Po destylacyjnym usunięciu metanolu, resztki gliceryny z estru usuwa się przy użyciu oddzielacza koalescencyjnego (EP 0 466 744).

Na podstawie przytoczonych technologii można stwierdzić, że proces transestryfikacji zwykle realizowany jest wielostopniowo, a każdy etap procesu przebiega według schematu: surowce i roztwór katalizatora doprowadzane są do mieszalnika, w którym następuje ich wstępne wymieszanie. Z mieszalnika reagenty przepływają do reaktora. Po osiągnięciu założonego stopnia konwersji mieszanina poreakcyjna przepływa do odstojnika, w którym następuje odseparowanie fazy glicerynowej i estrowej. Faza glicerynowa jest usuwana z układu, z kolei faza estrowa przepływa do następnego stopnia i proces jest kontynuowany.

Stosowanie reaktora rurowego (często praktykowanego) do realizacji procesu transestryfikacji jest korzystne, ale wymaga zagwarantowania małych natężeń przepływu. Z kolei przy niskich wartościach przepływu alkohol i trójglicerydy tworzą wewnątrz reaktora dwie odseparowane warstwy, co powoduje zmniejszenie powierzchni międzyfazowej stanowiącej jednocześnie powierzchnię wymiany masy, toteż planowany stopień konwersji może nie być osiągnięty. Niezbędnym jest zatem zapewnienie odpowiedniej intensywności mieszania, sprzyjającej zdyspergowaniu faz i tym samym rozwinięciu powierzchni międzyfazowej.

W toku badań stwierdzono, że optymalne warunki procesu transestryfikacji można uzyskać prowadząc reakcję w układzie dwufazowym, wprowadzając zasadowy katalizator reakcji w postaci mieszaniny wodorotlenku sodowego lub potasowego z bezwodnym węglanem sodowym lub potasowym i stosując kokatalizator ułatwiający transfer alkoholanu do fazy niepolarnej oraz dodatek węglowodorów obniżający zawartość gliceryny w fazie zawierającej estry. Sposób otrzymywania kwasów tłuszczowych optymalnie można zrealizować w hybrydowym reaktorze z wielostopniową transestryfikacją w układzie dwufazowym z usuwaniem tworzącej się gliceryny, co korzystnie wpływa na konwersję estrów gliceryny do estrów alkilowych kwasów tłuszczowych (komponentów oleju napędowego).

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w układzie dwufazowym, w którym fazę polarną stanowi roztwór katalizatora zasadowego i katalizatora przeniesienia fazowego w glicerynie, natomiast fazę niepolarną, lekką stanowi mieszanina oleju roślinnego i niepolarnych węglowodorów - składników oleju napędowego, przy czym przepływają one przez urządzenie wielostopniowej transestryfikacji, a substraty wstępnie miesza się w inicjacyjnym mieszalniku przepływowym z mieszaniem statycznym z częściową recyrkulacją mieszaniny, zaś pozostałość przetłacza się za pomocą pompy do przepływowego reaktora multikomórkowego pierwszego stopnia, skąd mieszaninę kieruje się do lamelowego separatora faz pierwszego stopnia, w którym odseparowuje się fazy: fazę ciężką glicerynową odprowadza się w dolnej części strefy, zaś fazę lekką estrową kieruje się poprzez króćce wyposażone w przysłonę do międzystopniowego reaktora przepływowego z mieszaniem statycznym korzystnie zasilanego uzupełniającą ilością alkoholu metylowego oraz mieszaniną gliceryny, wodorotlenku sodu (NaOH), węglanu potasu (K_2CO_3)

i katalizatora. Następnie mieszaninę reakcyjną wprowadza się do drugiego stopnia reakcyjnego, gdzie przepływa przez reaktor multikomórkowy, a następnie przez strefę separacyjną z lamelowym separatorem faz, z którego fazę glicerynową usuwa się, a faza estrowa przepływa poprzez korekcyjny reaktor przepływowy z mieszaniem statycznym, w którym przeprowadza się ilościową korektę reagentów do trzeciego stopnia reakcyjnego, przy czym z trzeciego stopnia odbiera się produkt surowy, który poddaje się ekstrakcji, korzystnie za pomocą gliceryny, w ekstraktorze przepływowym z mieszaniem statycznym i z recyrkulacją produktu, po czym produkt kieruje się do ostatniej strefy separacyjnej gdzie następuje rozdział mieszaniny poekstrakcyjnej na produkt główny - estry metylowe kwasów tłuszczowych i ekstrakt, który stanowi mieszanina gliceryny, KOH i śladowe ilości katalizatora.

Urządzenie według wynalazku charakteryzuje się tym, że w jego skład wchodzą: przepływowe reaktory multikomórkowe, lamelowe separatory faz oraz urządzenia satelitarne, przy czym przepływowe reaktory multikomórkowe pierwszego stopnia, drugiego stopnia i trzeciego stopnia zbudowane z wielokomórkowych płyt, ułożonych w pakiet umożliwiający pętlicowy przepływ mediów, przy czym kolejne komórki posiadają na przemian otwory przelotowe w części górnej i dolnej, zaś konfiguracja otworów międzykomórkowych umożliwia przepływ szeregowo - pętlicowy wzdłuż lub w poprzek pojedynczych elementów płytowych, ponadto przekrój komórek może być korzystnie kwadratowy lub prostokątny, przy czym w wybranych elementarnych komórkach reaktorów przepływowych zainstalowane są głowice do ultradźwiękowego dyspergowania faz i/lub strukturalne promotory mieszania korzystnie o kształcie spiralnym, wykonane ze splotu polimerów hydrofilowych o powinowactwie do katalizatora, korzystnie celulozy, natomiast separatory faz: pierwszego stopnia, drugiego stopnia i trzeciego stopnia zawierają lamelowy układ składający się z równoległych płyt, korzystnie z płyt o strukturze wielokanałowej, przy czym strefy separacyjne zasila się bezpośrednio ze stref reakcyjnych, a do urządzeń satelitarnych zalicza się przepływowe reaktory: inicjacyjny, międzystopniowy i korekcyjny oraz ekstraktor, wszystkie o budowie rurowej, z wbudowanymi elementami mieszającymi w postaci struktury krzyżowej ze spiralnymi zagięciami płatów spływowych, wykonanych z elementów metalowych lub tworzyw sztucznych, przy czym reaktory ogrzewa się korzystnie za pomocą oleju. Sposób według wynalazku objaśniają przykłady:

P r z y k ł a d 1.

W urządzeniu do pierwszej sekcji reakcyjnej wprowadza się olej rzepakowy (10 kg), alkohol metylowy (0,4 kg), roztwór wodorotlenku sodowego (10 g) i węglanu potasowego bezwodnego (50 g) w glicerynie (100 g), oraz politlenek etylenu 400 (10 g). Substraty są wstępnie mieszane w mieszalniku przepływowym z recyrkulacją mieszaniny reakcyjnej po czym wprowadzane do pętlicowej strefy reakcyjnej z czasem przebywania wynoszącym około 30 minut. W strefie reakcyjnej, w kanałach znajdują się elementy mieszania statycznego i/lub ultradźwiękowego powodujące okresowe mieszanie przepływającej mieszaniny reakcyjnej, kierowanej do strefy separacyjnej. Wydzielona w separatorze faza polarna (1,2 kg) zwierająca glicerynę, związki zasadowe i alkohol metylowy jest kierowana do zbiornika stokażowego i w części zawracana do reakcji do pierwszej sekcji lub kierowana do destylacji gdzie wydziela się glicerynę. Produkt przepływa do międzystrefowego mieszalnika przepływowego, do którego doprowadza się alkohol metylowy (0,2 kg) oraz roztwór wodorotlenku sodowego (5 g) i węglanu potasowego (25 g) w glicerynie (50 g). Następnie mieszanina kierowana jest do drugiego stopnia reakcyjnego na okres 30 minut. Po wykonaniu dwóch cykli, w kolejnej sekcji produkt poddaje się ekstrakcji gliceryną (100 g) w satelitarnym ekstraktorze przepływowym z recyrkulacją produktu, po czym w końcowej strefie separacyjnej następuje pełny rozdział mieszaniny na rafinat, który stanowią estry metylowe kwasów tłuszczowych (8,7 kg) oraz ekstrakt zawierający glicerynę, związki zasadowe i katalizator. Fazy ekstraktowe wydzielone w etapach syntezy poddaje się oczyszczeniu przez destylację i w części zawraca do procesu.

P r z y k ł a d 2.

W urządzeniu do pierwszej sekcji reakcyjnej wprowadza się olej rzepakowy (10 kg), mieszaninę alkoholu etylowego bezwodnego (1,4 kg) i toluenu (0,2 kg), roztwór wodorotlenku sodowego (20 g) i węglanu potasowego bezwodnego (50 g) w glicerynie (100 g), dodaje politlenek etylenu 400 (10 g).

Substraty są wstępnie mieszane i ogrzane do 65°C w mieszalniku przepływowym z recyrkulacją mieszaniny reakcyjnej po czym wprowadzane do pętlicowej strefy reakcyjnej z czasem przebywania 60 minut. W strefie reakcyjnej w kanałach znajdują się elementy mieszania statycznego powodujące

mieszanie przepływającej mieszaniny reakcyjnej kierowanej do strefy separacyjnej. Wydzielona w separatorze faza polarna (1,5 kg) zawierająca glicerynę, zasady i alkohol etylowy jest kierowana do zbiornika stokażowego i w części zawracana do reakcji do pierwszej sekcji po uzupełnieniu wodorotlenku sodowego i węglanu potasowego, a w części kierowana do destylacji, gdzie wydziela się frakcję alkoholu etylowego, zawracanego do procesu oraz glicerynę czystą.

Faza lekka przepływa do międzystrefowego mieszalnika przepływowego, do którego doprowadza się mieszaninę alkoholu etylowego bezwodnego (0,7 kg) i toluenu (0,1 kg) oraz roztwór wodorotlenku sodowego (5 g) i węglanu potasowego (25 g) w glicerynie (50 g). Mieszanina przepływa przez kolejny stopień reakcyjny w czasie 30 minut, a następnie przepływa do strefy separacyjnej. Wydzielona w separatorze faza polarna (0,5 kg) kierowana jest do zbiornika stokażowego. Faza lekka przepływa do kolejnego międzystrefowego mieszalnika przepływowego, gdzie doprowadza się składniki w ilościach jak wyżej. Po 30 minutach prowadzenia procesu w temperaturze 65°C w separatorze oddziela się fazę polarną (0,4 kg) i kieruje do zbiornika stokażowego. Faza lekka kierowana jest do satelitarnego ekstraktora przepływowego, gdzie następuje ekstrakcja gliceryną (150 g), po czym w końcowej strefie separacyjnej następuje rozdział mieszaniny na fazę lżejszą, którą stanowią estry etylowe kwasów tłuszczowych (8,8 kg) oraz ekstrakt zawierający glicerynę, związki zasadowe, katalizator. Wydzielone fazy ekstraktowe kieruje się do zbiornika stokażowego.

P r z y k ł a d 3.

W urządzeniu do pierwszej sekcji reakcyjnej wprowadza się roztwór tłuszczu zwierzęcego (10 kg) w alkoholu metylowym (0,4 kg) i toluenie (0,2 kg) o temperaturze 40°C, roztwór wodorotlenku sodowego (20 g) i węglanu potasowego bezwodnego (50 g) w glicerynie (100 g), dodaje politlenek etylenu 600 (10 g). Substraty są wstępnie mieszane i ogrzane do 40°C w mieszalniku przepływowym z recyrkulacją mieszaniny reakcyjnej, po czym wprowadzane do pętlicowej strefy reakcyjnej z czasem przebywania 30 minut. W strefie reakcyjnej w kanałach znajdują się elementy mieszania ultradźwiękowego oraz elementy mieszania statycznego wykonane z materiału o dużym powinowactwie do katalizatora. Wydzielona w separatorze faza polarna (1,5 kg) zawierająca glicerynę, zasady i alkohol jest kierowana do zbiornika stokażowego i do destylacji, gdzie wydziela się frakcję alkoholu i gliceryny.

Faza lekka przepływa do międzystrefowego mieszalnika przepływowego do którego doprowadza się mieszaninę alkoholu metylowego (0,2 kg), toluenu (0,1 kg), roztwór wodorotlenku sodowego (5 g) i węglanu potasowego bezwodnego (25 g) w glicerynie (50 g).

Mieszanina przepływa przez kolejny stopień reakcyjny w czasie 30 minut, a następnie przepływa do strefy separacyjnej.

Wydzielona w separatorze faza polarna (0,4 kg) kierowana jest do zbiornika stokażowego. Faza lekka przepływa do kolejnego międzystrefowego mieszalnika przepływowego, gdzie doprowadza się składniki w ilościach jak wyżej. Po 30 minutach prowadzenia procesu w temp. 40°C w separatorze oddziela się fazę polarną (0,3 kg) i kieruje do zbiornika stokażowego. Faza lekka kierowana jest do satelitarnego ekstraktora przepływowego, gdzie następuje ekstrakcja gliceryną (150 g), po czym w końcowej strefie separacyjnej następuje rozdział estrów alkilowych kwasów tłuszczowych i gliceryny częściowo recyrkulowanej.

Przedmiot według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schemat urządzenia do wielostopniowej transestryfikacji, fig. 2 - przekrój poprzeczny przepływowego reaktora multikomórkowego, fig.3 - przekrój wzdłużny reaktora multikomórkowego, fig. 4 - przekrój wzdłużny separatora faz, fig. 5 - przekrój wzdłużny wkładki mieszającej, zaś fig. 6 - przekrój poprzeczny wkładki mieszającej.

Sposób otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych według wynalazku polega na tym, że olej, alkohol metylowy oraz mieszaninę gliceryny z dodatkiem wodorotlenku sodu (NaOH), węglanu potasu (K_2CO_3) i katalizatora wprowadza się do kolejnych głowic inicjacyjnego reaktora przepływowego 1 z mieszaniem statycznym (wg pat. RP nr 105096). Mieszanie statyczne umożliwiają wkładki 19. Reaktor inicjacyjny dla uzyskania pożądanych parametrów mediów procesowych może być ogrzewany za pomocą oleju. Wstępnie wymieszane reagenty częściowo recyrkuluje się do reaktora przepływowego, pozostałość, za pomocą pompy 2 doprowadza się poprzez króciec K1 do przepływowego reaktora multikomórkowego pierwszego stopnia 3. Wybrane komórki reaktora 4 wyposażone są w ultradźwiękowe dyspergatory faz 5 oraz/lub w strukturalne promotory reakcji 17, które zbudowane są z włókien celulozowych uformowanych w postaci spira-

li. Elementy te stanowią promotory procesu mieszania, dodatkowo, wykazując powinowactwo do katalizatora nasączają się nim, dzięki czemu możliwe jest zmniejszenie ilości stosowanych dodatków oraz ułatwienie sposobu oczyszczania gliceryny. Mieszaninę po osiągnięciu założonego stopnia konwersji, odpowiadającego czasowi jej przejścia przez strefę reakcyjną, odprowadza się króćcem K2 do separatora faz pierwszego stopnia 6. Króćce K3 doprowadzające mieszaninę poreakcyjną do separatora wyposażone są w deflektory 8 gwarantujące równomierny, bezzaburzeniowy rozpływ czynnika. W strefie separacyjnej znajdują się ukośnie ulokowane wielokanałowe płyty - lamele 7. Na płytach tych odseparowuje się fazy; ciężką - glicerynową i lekką - estrową. Wydzieloną glicerynę poreakcyjną odprowadza się z separatora króćcem K5, zaś fazę estrową poprzez króćce K4 z przesłoną 9 kieruje się do międzystopniowego reaktora przepływowego z mieszaniem statycznym 10. Reaktor ten zasila się uzupełniającą ilością alkoholu metylowego oraz mieszaniną gliceryny, wodorotlenku sodu (NaOH), węglanu potasu (K_2CO_3) i katalizatora, dodatkowo reaktor ten ogrzewa się olejem. Wymieszane strumienie reagentów, za pomocą pompy 2 doprowadza się króćcem K6 do przepływowego reaktora multikomórkowego drugiego stopnia 11. Po czasie reakcji odpowiadającym czasowi przejścia reagentów przez strefę multikomórkową, mieszaninę poreakcyjną króćcem K7 odprowadza się z tej strefy i króćcem K8 doprowadza się do separatora faz drugiego stopnia 12, w którym rozdziela się na dwie fazy: glicerynę poreakcyjną, którą odprowadza się króćcem K10 oraz fazę estrową, którą kieruje się króćcem K9 do korekcyjnego reaktora przepływowego z mieszaniem statycznym 13. Reaktor ten zasila się metanolem i dla zapewnienia odpowiedniej temperatury mediów reagujących ogrzewa się olejem. Wstępnie wymieszane reagenty za pomocą pompy 2 wtłacza się poprzez króciec K11 do przepływowego reaktora multikomórkowego trzeciego stopnia 14. Mieszanina reagentów przepływa przez kolejny stopień reakcyjny, a następnie króćcem K12 odprowadza się ją do ekstraktora przepływowego z mieszaniem statycznym i recyrkulacją produktu 15. Ekstraktor zasila się strumieniem czystej gliceryny. Za recyrkulowanie i przetłaczanie części mieszaniny poekstrakcyjnej do strefy separacyjnej odpowiedzialna jest pompa 2. W separatorze faz trzeciego stopnia 16 następuje pełny rozdział mieszaniny na estry alkilowe, stanowiące produkt główny, które odprowadza się króćcem K14, oraz na glicerynę, którą odprowadza się króćcem K15 i wykorzystuje następnie do zasilania inicjacyjnego reaktora przepływowego w mieszaninie z wodorotlenkiem sodu (NaOH), węglanem potasu (K_2CO_3) oraz katalizatorem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych polegający na transestryfikacji olejów roślinnych alkoholem metylowym lub alkoholem etylowym wobec katalizatorów zasadowych w systemie ciągłym, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w układzie dwufazowym, w którym fazę polarną stanowi roztwór katalizatora zasadowego i katalizatora przeniesienia fazowego w glicerynie, natomiast fazę niepolarną, lekką stanowi mieszanina oleju roślinnego i niepolarnych węglowodorów - składników oleju napędowego i przepływają one przez urządzenie wielostopniowej transestryfikacji, przy czym substraty wstępnie miesza się w inicjacyjnym mieszalniku przepływowym z mieszaniem statycznym (1) z częściową recyrkulacją mieszaniny i przetłacza się pozostałość za pomocą pompy (2) do przepływowego reaktora multikomórkowego pierwszego stopnia (3), skąd mieszaninę kieruje się do lamelowego separatora faz pierwszego stopnia (6), w którym odseparowuje się fazy: fazę ciężką - glicerynową odprowadza się w dolnej części strefy, zaś fazę lekką - estrową kieruje się poprzez króćce wyposażone w przysłonę (9) do międzystopniowego reaktora przepływowego z mieszaniem statycznym (10) korzystnie zasilanego uzupełniającą ilością alkoholu metylowego oraz mieszaniną gliceryny, wodorotlenku sodu (NaOH), węglanu potasu (K_2CO_3) i katalizatora, następnie mieszaninę reakcyjną wprowadza się do drugiego stopnia reakcyjnego, gdzie przepływa przez reaktor multikomórkowy (11), po czym przez strefę separacyjną z lamelowym separatorem faz (12), z którego fazę glicerynową usuwa się, a faza estrowa przepływa poprzez korekcyjny reaktor przepływowy z mieszaniem statycznym (13), w którym przeprowadza się ilościową korektę reagentów do trzeciego stopnia reakcyjnego (14), przy czym z trzeciego stopnia odbiera się produkt surowy, który poddaje się ekstrakcji, korzystnie za pomocą gliceryny, w ekstraktorze przepływowym z mieszaniem statycznym (15) i z recyrkulacją produktu, następnie produkt kieruje się do ostatniej strefy separacyjnej (16) i następuje rozdział mieszaniny

poekstrakcyjnej na produkt główny - estry metylowe kwasów tłuszczowych i ekstrakt, który stanowi gliceryna, KOH i w śladowych ilościach katalizator.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatora zasadowego używa się; mieszaninę wodorotlenku sodu lub potasu i węglanu sodowego lub potasowego w glicerynie oraz IV-rzędowej soli amoniowej lub oligomerów tlenku etylenu, tlenku propylenu jako katalizatorów przeniesienia fazowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niepolarne węglowodory stosuje się węglowodory aromatyczne, parafinowe, naftenowe lub ich mieszaniny w stosunku olej roślinny: węglowodór = 100 : 1 do 1 : 10.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się gliceryną.

5. Urządzenie do otrzymywania estrów alkilowych kwasów tłuszczowych, **znamienne tym**, że w jego skład wchodzą: przepływowe reaktory multikomórkowe, lamelowe separatory faz oraz urządzenia satelitarne, a przepływowe reaktory multikomórkowe pierwszego stopnia (3), drugiego stopnia (11) i trzeciego stopnia (14) zbudowane z wielokomórkowych płyt, ułożonych w pakiet umożliwiający pętlicowy przepływ mediów, przy czym kolejne komórki posiadają na przemian otwory przelotowe w części górnej i dolnej, zaś konfiguracja otworów międzykomórkowych umożliwia przepływ szeregowo - pętlicowy wzdłuż lub w poprzek pojedynczych elementów płytowych, ponadto przekrój komórek może być korzystnie kwadratowy lub prostokątny, przy czym separatory faz: pierwszego stopnia (6), drugiego stopnia (12) i trzeciego stopnia (16) zawierają lamelowy układ składający się z równoległych płyt (7), korzystnie z płyt o strukturze wielokanałowej, a strefy separacyjne zasila się bezpośrednio ze stref reakcyjnych, natomiast do urządzeń satelitarnych zalicza się przepływowe reaktory: inicjacyjny (1), międzystopniowy (10) i korekcyjny (13) oraz ekstraktor (15), wszystkie o budowie rurowej (18), z wbudowanymi elementami mieszającymi w postaci struktury krzyżowej ze spiralnymi zagięciami płatów spływowych (19), wykonanych z elementów metalowych lub tworzyw sztucznych, przy czym reaktory ogrzewane są korzystnie za pomocą oleju.

6. Urządzenie według zastrz. 5, **znamienne tym**, że w elementarnych komórkach (4) stref reakcyjnych są zainstalowane głowice do ultradźwiękowego dyspergowania faz (5).

7. Urządzenie według zastrz. 5, **znamienne tym**, że w elementarnych komórkach (4) stref reakcyjnych zainstalowane są strukturalne promotory mieszania (17) korzystnie o kształcie spiralnym, wykonane z polimerów hydrofilowych o powinowactwie do katalizatora, korzystnie celulozy.

Rysunki

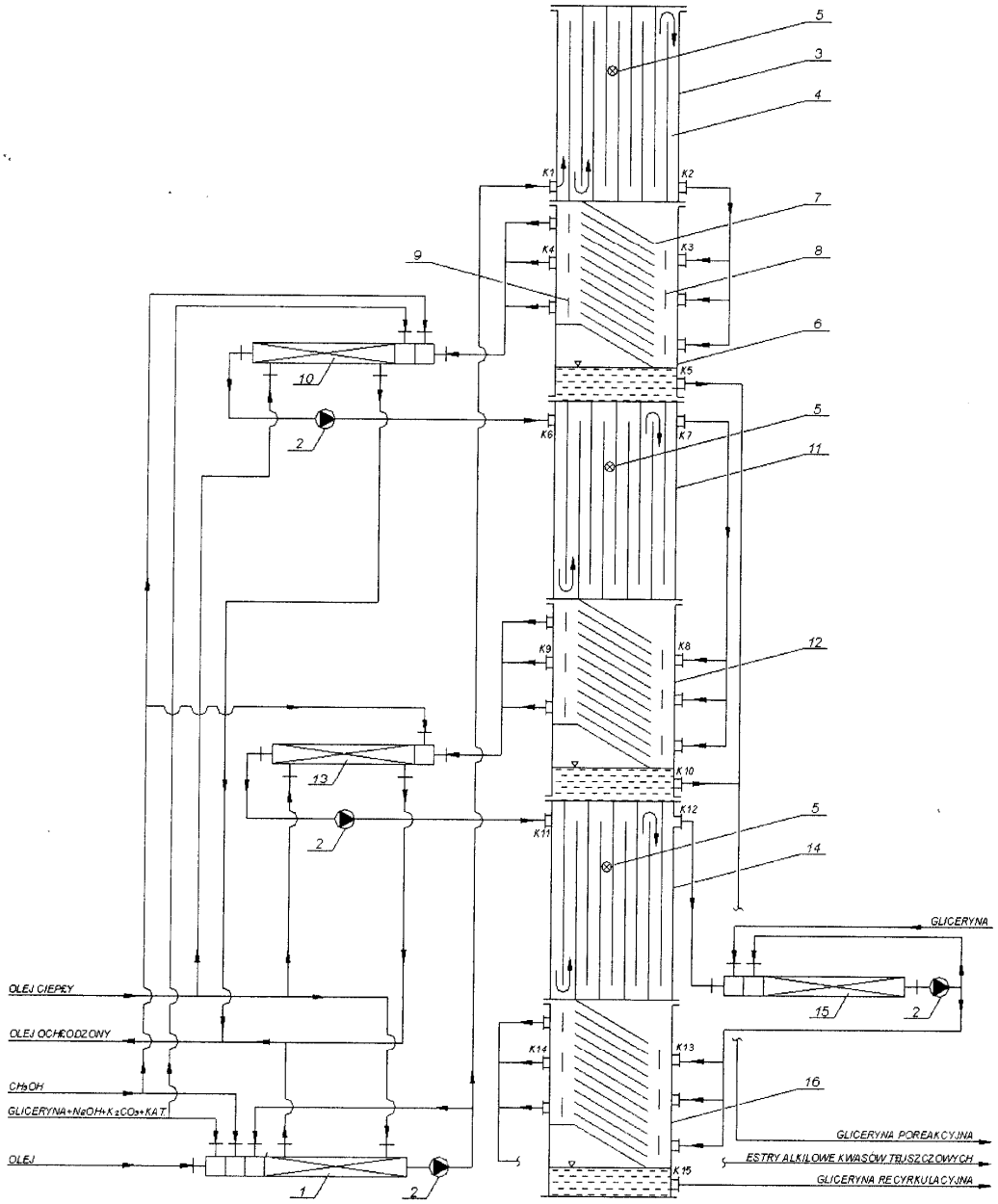


Fig. 1

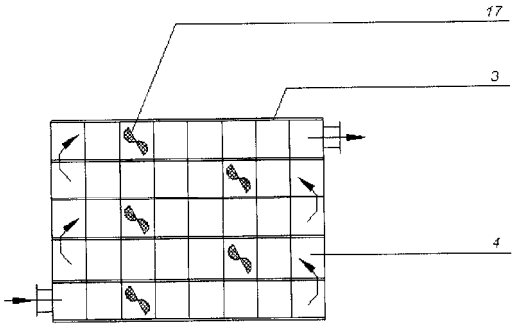


Fig. 2

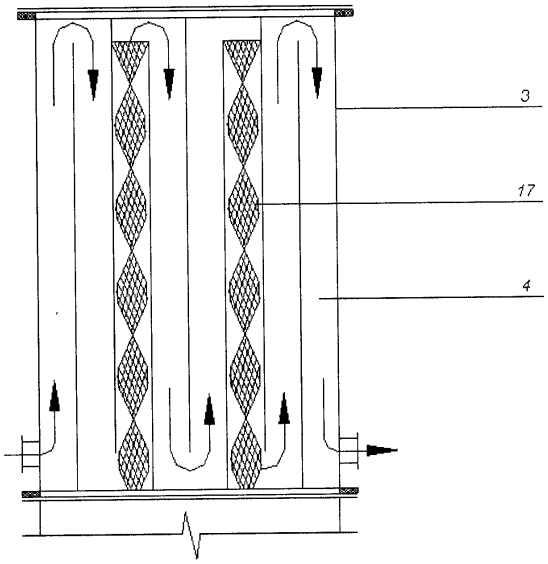


Fig. 3

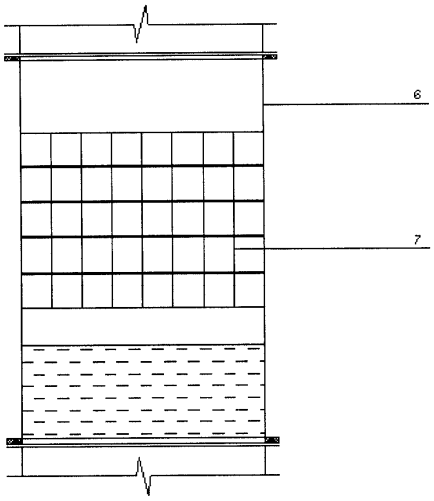


Fig. 4

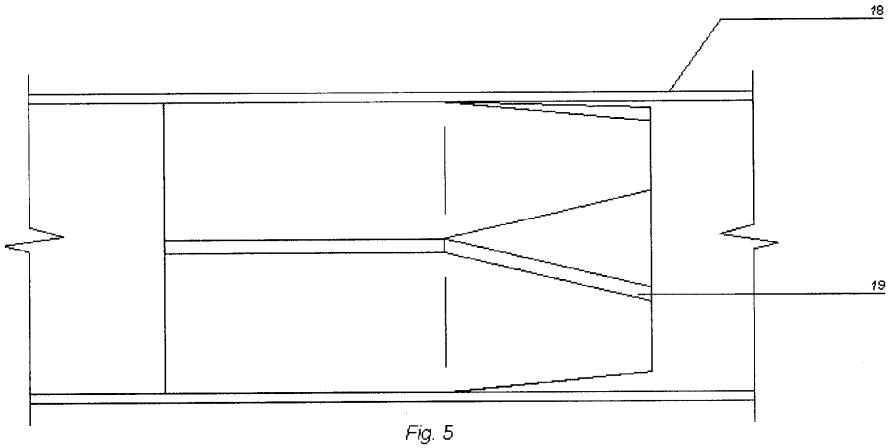


Fig. 5

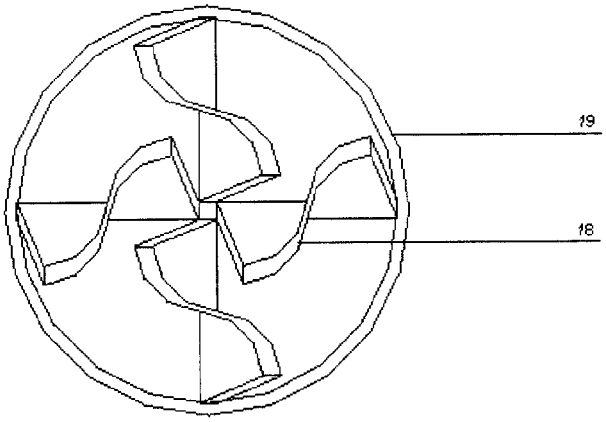


Fig. 6

Departament Wydawnictw UP RP
Nakład 50 egz. Cena 2,00 zł.