RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **206697** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **375332**

(22) Data zgłoszenia: **24.05.2005**

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

(54) **Sposób i układ urządzeń do wytwarzania estrów kwasów karboksylowych oraz gliceryny technicznej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.11.2006 BUP 24/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2010 WUP 09/10

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
ZAKŁAD BADAWCZO-PRODUKCYJNY SYNTEX SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gliwice, PL
PMT MULTICON SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WIESŁAW SZEJA, Żernica, PL
JAN HEHLMANN, Kędzierzyn-Koźle, PL
EDYTA KUJAWSKA, Gliwice, PL
MICHAŁ GLADOS, Siemianowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ziółkowska Urszula Politechnika Śląska

PL 206697 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ urządzeń do wytwarzania estrów kwasów karboksylowych, jako komponentu paliw silnikowych, bądź stanowiących substytut oleju napędowego i opałowego, a także gliceryny technicznej stanowiącej substrat wielu syntez produktów chemii organicznej.

Estry kwasów tłuszczowych i niższych alkoholi, zwłaszcza metanolu i etanolu nabierają znaczenia jako komponenty paliw silnikowych. Zastosowanie paliw na bazie surowców odtwarzalnych jest podyktowane względami ochrony środowiska jak i celowością zabezpieczenia dostaw paliw z własnych źródeł. Paliwa silnikowe z dodatkiem estrów cechują się niższą toksycznością spalin oraz znacznie lepszą biodegradowalnością w porównaniu z paliwami opartymi na produktach przetwarzania ropy naftowej.

Otrzymywane estry mogą też stanowić samodzielny substytut paliwowy stosowany do celów grzewczych oraz napędu silników wysokoprężnych w specjalnych strefach wymagających szczególnej ochrony, a więc takich jak tereny górskie, transport wodny, górnictwo i rolnictwo i inne, które winne być chronione przed toksycznymi skażeniami.

W praktyce przemysłowej transestryfikację olejów roślinnych prowadzi się metodą periodyczną lub ciągłą, najczęściej w obecności zasad jako katalizatora alkalicznego w podwyższonej temperaturze (ROMPP Chemie Lexicon, wyd.9. Georg Thieme Verlag. Stuttgart-New York. 1990). W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji triglicerydów zwykle stosuje się nadmiar alkoholu. Metodę periodyczną cechuje stosunkowo niewielki koszt inwestycyjny, ale wydajność produktu z jednostki aparatury jest niska, a oczyszczanie surowych estrów jest kombinacją niekorzystnych pod względem technologicznym operacji jednostkowych. Metody ciągłe to zwykle kaskadowy układ reaktorów. Przykładem takich rozwiązań mogą być opracowania Assmanna (Patent europejski EP 04942177) i Connemanna (Patent europejski EP 0562504). W typowym procesie podgrzany olej roślinny doprowadzany jest do reaktora, gdzie jest intensywnie mieszany z roztworem katalizatora w alkoholu. Proces transestryfikacji prowadzi się w temperaturze nieco niższej niż temperatura wrzenia alkoholu. Po około 30-60 minutach, zależnie od parametrów procesu, takich jak temperatura, oraz ilość katalizatora, dochodzi się do stanu równowagi. Mieszanina reakcyjna rozdziela się w reaktorze lub przechodzi do separatora, gdzie następuje oddzielenie fazy polarnej, zawierającej głownie glicerynę od fazy niepolarnej złożonej głównie z estrów alkilowych kwasów tłuszczowych. Mieszaninę wzbogaca się w alkohol i katalizator w reaktorze, po czym kieruje do kolejnego reaktora, a następnie separatora, gdzie oddziela się fazę glicerynową. Surowy produkt, mieszaninę estrów alkilowych, poddaje się złożonemu procesowi oczyszczania obejmującemu takie operacje jak neutralizacja, przemywanie wodą. suszenie, destylacja próżniową. Słabą stroną konwencjonalnej metody otrzymywania estrów jest niska wydajność z jednostki objętości aparatury oraz powstawanie znacznych ilości odpadów zawierających metanol, a powstających w procesie oczyszczania surowego produktu.

W początkowym stadium transestryfikacji reagenty tworzą dwuskładnikową mieszaninę co powoduje, że szybkość reakcji jest determinowana szybkością dyfuzji. Aby uzyskać dobre warunki wymiany masy, zaproponowano prowadzenie reakcji w warunkach zapewniających rozwinięcie powierzchni. W patencie amerykańskim US 6.440.057 dobre rozproszenie fazy polarnej, którą stanowi alkoholowy roztwór katalizatora uzyskano stosując wspomaganie mieszania statycznego przez wprowadzenie generatora ultradźwiękowego. Znaczną szybkość przemiany uzyskano prowadząc reakcję pod zwiększonym ciśnieniem w wysokiej temperaturze. Produkt reakcji poddaje się opisanym wyżej procesom oczyszczania. Ograniczeniem tego rozwiązania jest rozbudowana technicznie instalacja, wymagająca prowadzenie procesu w wyspecjalizowanym Zakładzie Chemicznym. Prowadzenie procesu pod zwiększonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze podnosi koszty inwestycyjne i pogarsza wskaźniki ekonomiczne produkcji. Jednocześnie, w celu uzyskania wysokiego stopnia konwersji tj. powyżej 98%, stosuje się znaczny nadmiar alkoholu wyrażony stosunkiem mas molowych alkoholu do oleju wynoszącym 5 do 6 przy stechiometrycznym zapotrzebowaniu 3 moli alkoholu. Metoda ta prowadzi więc do powstania znacznej ilości odpadów i wymaga złożonych procesów separacyjnych.

Analiza procesu transestryfikacji olejów roślinnych prowadzi do wniosku, że produkcja komponentów paliw silnikowych pozwalająca na otrzymywanie głównego produktu przy niskich nakładach inwestycyjnych oraz oparta o lokalne źródła surowca w instalacjach prostych w obsłudze i bezpiecznych wymaga spełnienia kilku warunków. W szczególności reakcja powinna być prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze wrzenia alkoholu, w warunkach zapewniających intensywną wymianę masy w układzie dwufazowym i z użyciem tanich, zasadowych katalizatorów. Proces

powinien zapewniać wysoką wydajność produktu z jednostki aparatury i ograniczenie ilości toksycznych odpadów zawierających metanol. Rozwiązanie optymalne, to pełne wykorzystanie alkoholu stosowanego jako jeden z surowców.

W toku badań procesu ciągłej transestryfikacji oleju rzepakowego alkoholem metylowym stwierdziliśmy nieoczekiwanie, że znaczne przyśpieszenie reakcji uzyskuje się wprowadzając alkohol w postaci pary. Poprzez dobór szybkości przepływu oleju oraz ilości alkoholu, proces można prowadzić w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia alkoholu i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskuje się praktycznie ilościową konwersję oleju roślinnego lub tłuszczu zwierzęcego do estrów metylowych. Proces jest tak zaprogramowany, że nadmiarowy alkohol znajdujący się w fazie polarnej jest odzyskiwany poprzez odparowanie i kierowany jest w postaci pary do procesu. To rozwiązanie pozwala na uzyskanie gliceryny pozbawionej metanolu, nadającej się do oczyszczania do czystości farmaceutycznej. Prostota rozwiązania pozwala na pełną automatyzację procesu i umożliwia produkcję komponentów paliw tak w niewielkiej skali, korzystając z lokalnych źródeł surowca, jak i produkcję w dużej skali.

Sposób wytwarzania estrów kwasów karboksylowych oraz gliceryny technicznej według wynalazku polega na tym, że podgrzany olej roślinny bądź tłuszcz zwierzęcy miesza się z alkoholowym roztworem katalizatora, którym może być wodorotlenek potasowy bądź sodowy i obydwa media procesowe doprowadza się do pionowego reaktora rurowego w jego górnej części. Od dołu reaktora doprowadza się nasycone pary alkoholu, które przepływają przez porowatą przeponę wytwarzająca zdyspergowaną fazę parową alkoholu, który częściowo kondensuje podgrzewając olej do temperatury zbliżonej do temperatury wrzenia alkoholu jednocześnie w trakcie przemiany fazowej następuje intensywna transestryfikacji trójglicerydów z wytworzeniem estrów i fazy glicerynowej. Wstępne rozdzielenie produktów i substratów następuje w międzystopniowym separatorze, z którego frakcja estrowa przepływa do drugiego, współprądowego stopnia reakcyjnego, zaś frakcja glicerynowa zawierająca alkohol i część katalizatora przepływa do wyparki znajdującej się w dolnej części kolumny destylacyjnej. Reaktor współprądowy jest zasilany dodatkową ilością par alkoholu, które są dyspergowane za pomocą porowatej przepony. W reaktorze tym następuje ostateczna transestryfikacja resztkowej ilości trójglicerydów. Mieszanina poreakcyjna przepływa grawitacyjnie do separatora, w którym następuje rozdzielenie estrów kwasów karboksylowych od frakcji glicerynowej. Estry kwasów tłuszczowych są odprowadzane do konwencjonalnego procesu oczyszczania, zaś frakcja glicerynowa jest doprowadzona do wyparki kolumny destylacyjnej. Do części tej odprowadzane są także odcieki z reaktorów. W warniku kolumny destylacyjnej, zasilanym frakcją glicerynową, następuje odparowanie alkoholu i gliceryny dzięki czemu następuje termiczne rozdzielenie gliceryny i par alkoholu. Pary alkoholu przepływają przez deflegmator, w którym następuje ogrzanie części oleju surowego kosztem ciepła skraplania par alkoholu z wytworzeniem refuksu. Pozostała część par alkoholu przepływa przez separator kropel a suche pary łączą się z parami wytwarzanymi w parowniku i zasilają rektor przeciw i współprądowy. Nadmiar par alkoholu wypływa z szczytów reaktorów i skrapla się w wymienniku ciepła podgrzewając olej surowy zasilający mieszalnik a następnie przeciwprądowy reaktor. Natomiast skroplony w wymienniku ciepła alkohol przepływa grawitacyjnie do parownika alkoholu. Parownik jest ogrzewany gorącą gliceryną dostarczanym pompą z warnika kolumny destylacyjnej oraz świeżą parą wodną. Powstające pary alkoholu zasilają reaktory transestryfikacyjne. Po utylizacji ciepła gliceryna jest odprowadzane do procesu dalszego oczyszczania z katalizatora. Kondensat pary wodnej jest poprzez odwadniacze odprowadzany do instalacji kotłowej.

Układ urządzeń według wynalazku charakteryzuje się tym, że przeciwprądowy reaktor przepływowy posiada w dolnej części porowatą przeponę z króćcem dopływu fazy ciekłej w głowicy i króćcem wylotowym umieszczanym ponad przeponą oraz króćcem par alkoholu umieszczonym w części dolnej, poniżej przepony, zaś współprądowy reaktor przepływowy posiadający porowatą przeponę jest zasilany króćcem dolnym położonym tuż nad przeponą, a króciec odbioru produktu znajduje się w górnej części reaktora zaś króciec doprowadzenia par alkoholu znajduje się w części dolnej reaktora a odbioru ich nadmiaru w górnej części.

Media poreakcyjne przepływają przez separator frakcji, który posiada specyficznie perforowany króciec doprowadzający, na którym osadzone są stożkowe elementy podparte na podporach, zaś w dolnej części separatora znajduje się komora frakcji glicerynowej z króćcem odprowadzającym, zaś w pokrywie znajduje się króciec odprowadzający frakcję estrową.

Kolumna destylacyjna posiada korzystnie wypełnienie komórkowe, zaś w górnej części deflegmator i separator, korzystnie wykonany z wypełnienia komórkowego. Zasilanie reaktora przepływowego olejem i alkoholowym roztworem katalizatora odbywa się przez mieszalnik statyczny.

Wynalazek objaśniono w przykładzie wykonania na rysunku według fig. 1, który przedstawia schemat układu urządzeń oraz fig. 2, który przedstawia separator frakcji glicerynowej i estrowej.

Sposób wytwarzania estrów kwasów karboksylowych oraz gliceryny technicznej polega na tym, że wstępnie podgrzany olej podawany jest do mieszalnika statycznego **5** wraz z alkoholowym roztworem katalizatora. Zmieszane komponenty wpływają do górnej części reaktora przepływowego **1**, który poprzez porowatą przeponę **3** jest zasilany nasyconą parą alkoholu. Pary alkoholu w postaci pęcherzy przepływają ku górze reaktora ulegając kondensacji. Procesowi temu towarzyszy podgrzewanie frakcji olejowej do temperatury bliskiej temperaturze par alkoholowych oraz jednoczesny intensywny przebieg reakcji transestryfikacji trójglicerydów zawartych w oleju. Grawitacyjny przepływ fazy ciekłej odbywa się poprzez separator **6**, gdzie następuje rozdzielenie fazy glicerynowej od fazy estrowej i nieprzereagowanego oleju, które to składniki przepływają do współprądowego reaktora **2** dodatkowo zasilanego od dołu poprzez porowatą przeponę **4** nasyconymi parami alkoholu. W reaktorze tym następuje końcowa transestryfikacja trójglicerydów. Rozdzielenie frakcji produktowych następuje w separatorze lamelowym **7**. Frakcja estrowa przepływa do konwencjonalnych węzłów oczyszczania, zaś frakcja glicerynowa zawierająca glicerynę, alkohol i katalizator wraz z odciekami z reaktorów **1** i **2** jest doprowadzana do wyparki kolumny destylacyjnej **8**, przy czym temperatura tej frakcji jest zbliżona do temperatury wrzenia stosowanego alkoholu. W kolumnie destylacyjnej **8** następuje termiczny rozdział gliceryny od par alkoholu na wypełnieniu, korzystnie wypełnieniu komórkowym, zraszanym refluksem z deflegmatora **9**, w którym dzięki ciepłu kondensacji par alkoholu ogrzewa się surowy olej procesowy. Odkraplanie par alkoholu następuje dzięki zastosowaniu separatora kropel **10**, korzystnie wykonanego z wypełnienia komórkowego. Suche pary alkoholu są łączone z parami z parownika **12** i zasilają reaktory **1** i **2**. Wstępne ogrzewanie oleju jest zakończone w wymienniku ciepła **11** za pomocą nadmiarowych ilość par alkoholu wypływających z reaktora **1** i **2**. Skondensowany w podgrzewaczu **11** alkohol spływa w temperaturze wrzenia do parownika **12**. Parownik ma dwa systemy grzewcze, jeden oparty o przepływ gorącej gliceryny z warnika kolumny destylacyjnej **8** za pomocą pompy **13** i drugi za pomocą sieciowej pary wodnej podobnie jak w warniku kolumny destylacyjnej. Powstający w obu przypadkach grzewczych kondensat jest odprowadzony do kotła poprzez odwadniacze **14** i **15**. Powstające pary alkoholu zasilają reaktory **1** i **2**, przy czym ich ilość jest regulowana ilością stosowanej pary grzewczej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasów karboksylowych oraz gliceryny technicznej, **znamienny tym**, że podgrzany olej roślinny bądź tłuszcz zwierzęcy miesza się z alkoholowym roztworem katalizatora, którym korzystnie może być wodorotlenek potasowy bądź sodowy a obydwa media procesowe doprowadza się korzystnie do pionowego reaktora rurowego korzystnie w jego górnej części, zaś od dołu reaktora korzystnie przeciwprądowo doprowadza się nasycone pary alkoholu, które przepływają przez porowatą przeponę wytwarzającą zdyspergowaną fazę par alkoholu częściowo kondensujących i podgrzewających frakcję olejową do temperatury zbliżonej do temperatury par alkoholowych i jednocześnie reagujących z triglicerydami z wytwarzaniem estrów i frakcji glicerynowej, przy czym rozdzielanie produktów i substratów następuje w międzystopniowym separatorze, z którego frakcja estrowa przepływa do drugiego, korzystnie współprądowego stopnia reakcyjnego, zaś frakcja glicerynowa zawierająca alkohol i część katalizatora przepływa do wyparki znajdującej się w dolnej części kolumny destylacyjnej, przy czym reaktor współprądowy jest zasilany dodatkową ilością par alkoholu dyspergowanych za pomocą porowatej przepony, co prowadzi do ostatecznej transestryfikacji resztkowej ilości triglicerydów, a mieszanina poreakcyjna przepływa grawitacyjnie do separatora rozdzielającego estry kwasów karboksylowych od frakcji glicerynowej, przy czym estry kwasów tłuszczowych są odprowadzane do konwencjonalnego procesu oczyszczania, zaś frakcja glicerynowa jest doprowadzana do wyparki kolumny destylacyjnej wraz z odciekami z reaktorów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w warniku kolumny destylacyjnej, zasilanym frakcją glicerynową następuje odparowanie alkoholu i gliceryny poprzez korzystnie przeponowe ogrzewanie parą wodną a powstałe pary alkoholowo-glicerynowe przepływają przez pakiet wypełnienia,

na którym spotykają się przeciwprądowo z refluksem co prowadzi do termicznego rozdzielenia gliceryny i par alkoholu, które przepływają przez deflegmator, w którym następuje ogrzanie części oleju surowego kosztem ciepła skraplania par alkoholu tworzącego refluks, zaś pozostała część par alkoholu przepływa przez separator kropel i łączy się z parami wytwarzanymi w parowniku i zasilają reaktor przeciw i współprądowy, natomiast nadmiar par alkoholu wypływa z szczytów reaktora i skrapla się w wymienniku ciepła podgrzewając olej surowy zasilający mieszalnik a następnie reaktor przeciwprądowy, zaś skroplony w wymienniku ciepła alkohol spływa grawitacyjnie do parownika alkoholu, który jest ogrzewany gorącą gliceryną dostarczana pompą z warnika kolumny destylacyjnej oraz świeżą parą wodną, co prowadzi do wytworzenia par alkoholu zasilających reaktory, natomiast ochłodzoną glicerynę wraz z frakcją wydzieloną w parowniku odprowadza się do dalszego oczyszczania z katalizatora.

3. Układ urządzeń do wytwarzania estrów kwasów karboksylowych oraz gliceryny technicznej, **znamienny tym**, że przeciwprądowy reaktor przepływowy (**1**) posiada w dolnej części porowatą przeponę (**3**) z króćcem dopływowym fazy ciekłej w głowicy i króćcem wylotowym umieszczonym ponad przeponą oraz króćcem par alkoholu umieszczonym w części dolnej poniżej przepony zaś współprądowy reaktor przepływowy (**2**) posiadający porowatą przeponę (**4**) jest zasilany króćcem dolnym położonym tuż nad przeponą a odbiór produktu odbywa się króćcem górnym przy dolnym położeniu króćca par alkoholu, zaś nadmiar par jest odbierany króćcami szczytowymi a przecieki króćcami dolnymi.

4. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że media poreakcyjne przepływają przez separator frakcji (**6**) i (**7**), przy czym separator posiada perforowany króciec doprowadzający (**K1**), na którym osadzone są stożkowe płyty osadcze (**16**), podparte na podporach (**17**), przy czym w dolnej części znajduje się komora osadcza z króćcem frakcji glicerynowej (**K3**), zaś w pokrywie znajduje się króciec frakcji estrowej (**K2**).

5. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że kolumna destylacyjna (**8**) posiada korzystnie wypełnienie komórkowe, zaś w górnej części deflegmator (**9**) i separator (**10**), korzystnie wykonany z wypełnienia komórkowego.

6. Układ według zastrz. 3, **znamienny tym**, że przeciwprądowy reaktor przepływowy (**1**) jest zasilany olejem i alkoholowym roztworem katalizatora z przepływowego mieszalnika statycznego (**5**).

Rysunki

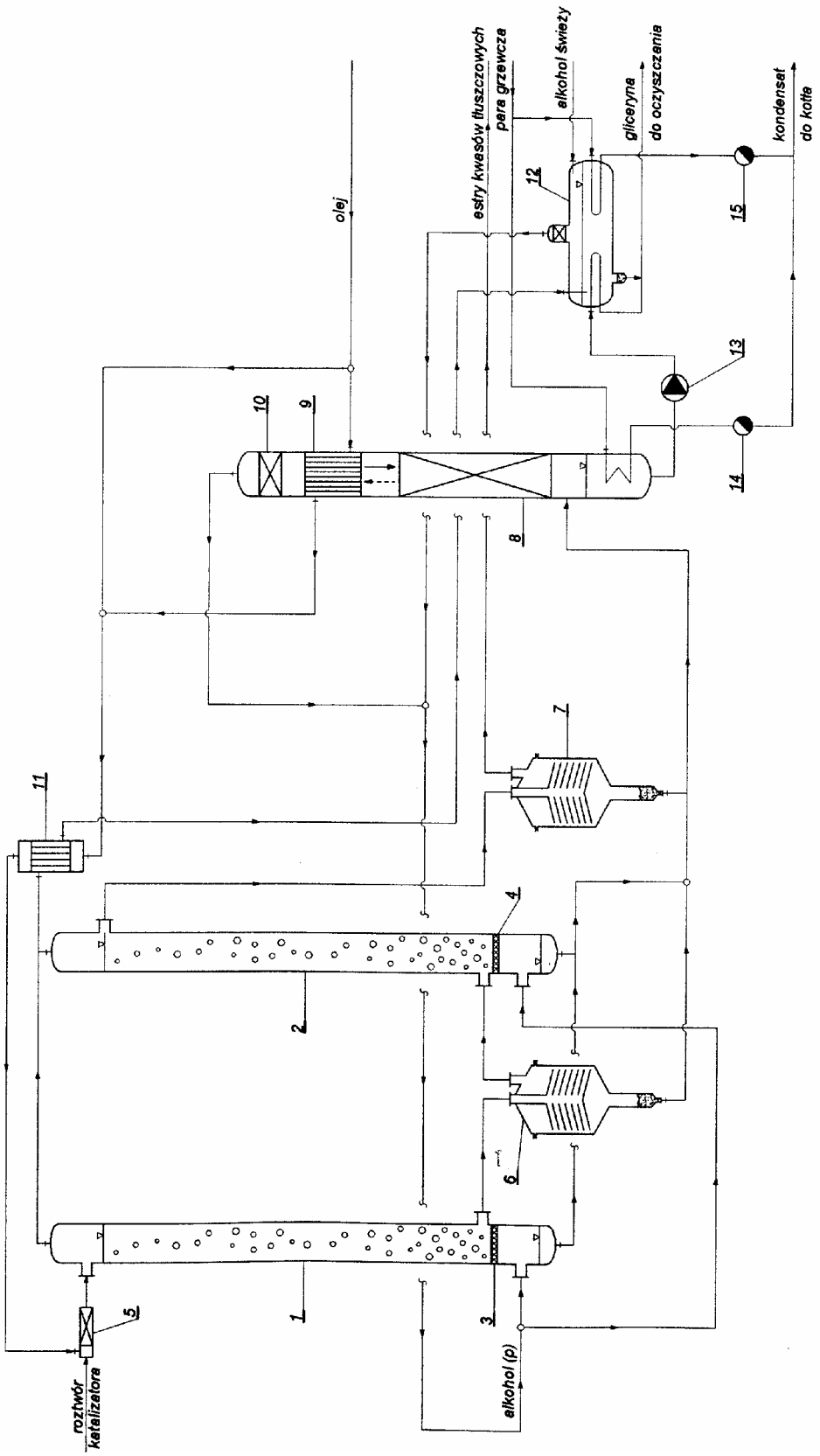

Fig.1

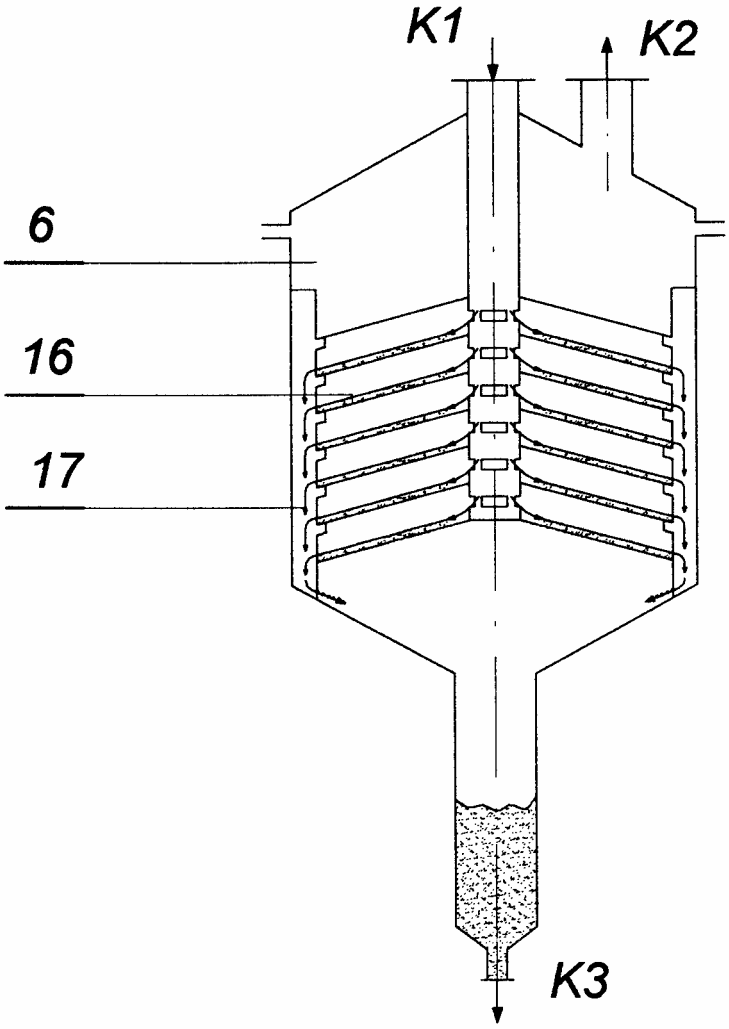

Fig.2

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,00 zł.