

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.07.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.01.2012**  
(Věstník č. 3/2012)

(21) Číslo dokumentu:

**2010-534**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

**C11B 3/00** (2006.01)

**B01D 11/00** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:

Kolomazník Karel Prof. Ing. DrSc., Zlín, CZ

Pecha Jiří Ing., Zlín, CZ

Vašek Vladimír Prof. Ing. CSc., Zlín, CZ

(74) Zástupce:

UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig, Nám.  
T.G.Masaryka 5555, Zlín, 76001

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Optimalizovaný způsob předúpravy kyselých  
odpadních tuků a olejů**

(57) Anotace:

Optimalizovaný způsob spočívá v extrakci mastných kyselin alkoholickými alkalickými roztoky, při čemž jako alkálie se použije alespoň jedna látka ze skupiny zahrnující těkavé organické báze, kvarterní amoniové zásady a bezvodý amoniak. Jako těkavá organická báze může být s výhodou použit alespoň jeden alkylamin s teplotou varu nepřevyšující 200 °C, jako kvarterní amoniová zásada pak alespoň jeden tetraalkylammonium hydroxid, zejména tetramethylammonium hydroxid. Z hlediska průběhu procesu předúpravy je výhodný postup, při němž se po oddestilování přebytečného alkoholu z extraktu amoniová sůl odvodní při teplotě v rozmezí 180 až 220 °C a vzniklý amid se přemění na požadovaný ester mastné kyseliny, nejčastěji methyl-, ethyl- či butylalkoholem v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové nebo fosforečné.

## Optimalizovaný způsob předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů

### Oblast techniky

Vynález se týká optimalizovaného způsobu předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů, zejména pak předpravy kyselých odpadních tuků a olejů pro alkoholytickou výrobu bionafty.

### Dosavadní stav techniky

V současné době jsou hlavní surovinou pro výrobu bionafty rostlinné oleje. Při tom současná vysoká cena bionafty (více než dvojnásobek ceny klasické nafty) je dána právě vysokou cenou vstupní suroviny. Uvádí se, že více než 70% celkové ceny bionafty tvoří cena vstupní suroviny tzn. rostlinného oleje.

Bionaftu lze však vyrobit i z jiných, mnohem levnějších surovin jako jsou odpadní jatečné loje, odpadní vepřové sádlo, přepálené oleje ze stravovacích zařízení a v neposlední řadě i z odpadních koželužských tuků. Uvedené odpadní tuky a oleje jsou nepříjemnými vedlejšími produkty a zejména tukové odpady z koželužen jsou likvidovány spalováním, které je zatíženo likvidačními poplatky, což činí tuto surovinu po ekonomické stránce vysoce zajímavou pro výrobu bionafty. Odpadní tuky z koželužen vznikají při mizdření a obsahují volnou vodu, dusíkaté sloučeniny (bílkoviny), popel a volné mastné kyseliny. Uvedené složení vylučuje jejich přímé použití pro zpracování na bionaftu běžnou technologií zásaditě katalyzované transesterifikace. Důvodem je vyšší obsah volných mastných kyselin, které reagují s alkalickým reesterifikačním katalyzátorem za tvorby alkalických mýdel a vody, což snižuje výtěžnost reesterifikačního procesu. Rovněž alkalická mýdla komplikují nebo znemožňují separaci metylesterové vrstvy od glycerinové vrstvy. Také obsah dusíkatých látek v konečném produktu bionafty je nepřijatelný.

Před samotnou transesterifikací je tedy nutné surový tuk rafinovat. V první fázi se mechanicky lisováním (případně odstředěním) odstraní volná voda. Pro další rafinaci se jeví jako vhodné tepelně řízené programové tavení, které odstraní zbytkovou volnou vodu, dusíkaté látky (bílkoviny), podstatně sníží obsah popela a nezvýší obsah volných mastných kyselin – tento způsob předpravy je uveden v PV 2008-18, resp. přihlášce PCT WO/2009/089802.

K dosažení vysoké čistoty metylesterů mastných kyselin požadované mezinárodními normami je ale třeba, aby obsah volných mastných kyselin ve výchozí surovině,

reprezentovaný číslem kyselosti byl menší než 1 mg KOH/g. Ve velké většině odpadních tuků a olejů (i rafinovaných) je reálná hodnota čísla kyselosti značně vyšší a je nutno ji snížit na požadovanou hodnotu pod 1 mg KOH/g. V technické praxi se používá k odstranění volných mastných kyselin destilace vodní parou za vakua, kdy se oddestilují těkavé volné kyseliny.

Z PV 2008-411, resp. přihlášky PCT WO/2009/089802 je znám způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin, zejména překračuje-li obsah volných mastných kyselin limitní hodnotu čísla kyselosti, spočívající v tom, že se provede esterifikace volných mastných kyselin za použití organické báze nebo směsi organických bází.

Z přihlášky PCT WO2009110854 je známa také extrakce volných mastných kyselin z vysoce kyselých rostlinných olejů pro výrobu bionafty čistým metylalkoholem.

Problémem všech výše uvedených způsobů předúpravy tuků a olejů je skutečnost, že potřebného efektu snížení čísla kyselosti se dosahuje jen za cenu technologicky a tedy i ekonomicky náročnějšího procesu.

#### Podstata vynálezu

K odstranění výše uvedeného nedostatku přispívá do značné míry optimalizovaný způsob předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů podle vynálezu spočívající v extrakci alkoholickými alkalickými roztoky. Podstata vynálezu je v tom, že jako alkálie se použije alespoň jedna látka ze skupiny zahrnující těkavé organické báze, kvarterní amoniové zásady a bezvodý amoniak.

Jako těkavá organická báze může být s výhodou použit alespoň jeden alkylamin s teplotou varu nepřevyšující 200 °C, jako kvarterní amoniová zásada pak alespoň jeden tetraalkylammonium hydroxid, zejména tetramethylammonium hydroxid.

Z hlediska průběhu procesu předúpravy je výhodný postup, při němž se po oddestilování přebytečného alkoholu z extraktu amoniová sůl odvodní při teplotě v rozmezí 180 až 220 °C a vzniklý amid se přemění na požadovaný ester mastné kyseliny, nejčastěji methyl-, ethyl- či butylalkoholem v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové nebo fosforečné.

Při použití tetraalkylammonium hydroxidu, zejména pak tetramethylammonium hydroxidu dochází k přímé esterifikaci extrahovaných solí vyšších mastných kyselin na příslušné alkylestery, zejména pak methylestery. Jako vedlejší produkty esterifikace vznikají

amoniové soli, zejména pak N-alkylamoniové soli aplikovatelné jako biostimulátory k ochraně a výživě zemědělských rostlin.

Při optimalizovaném způsobu předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů podle vynálezu se podobně jako u již známých procesů používá rovněž extrakční metodu. Na rozdíl od nich se ale místo čistého metanolu extrahuje alkoholickým (např. methanolickým, ethanolickým apod.) alkalickým roztokem obsahujícím bezvodý amoniak, těkavé alkylaminy, případně tetraalkylammonium hydroxidy. Uvedené látky neutralizují volné mastné kyseliny za vzniku příslušných amoniových solí, případně N-alkylamoniových solí, tj. vzniknou organická mýdla, která jsou v tucích prakticky nerozpustná a jsou extrahována do alkoholové vrstvy. Uvedeným způsobem tak dochází k úplnému odkyselení výchozích tuků a olejů a výsledné číslo kyselosti je menší než 1 mg KOH/g. Z metanolového roztoku se destilací odstraní metylalkohol a organická mýdla se za teploty kolem 200 °C dehydratují za vzniku amidů, které jsou převedeny na alkyl-estery mastných kyselin alkoholem (např. methanolem, ethanolem, butanolem apod.) v přítomnosti koncentrovaných silných anorganický i organických kyselin (např. kyselina sírová, fosforečná, *p*-toluensulfonová). Konverze na příslušné alkylestery je prakticky stoprocentní, neboť tato esterifikační reakce je na rozdíl od klasického postupu prakticky nevratná a probíhá velmi rychle. Řídicím faktorem je jen odvod tepla výparným teplem nadbytečného alkoholu. Získaná směs alkyl-esterů se snadno separuje od metanolového roztoku amoniálních solí (N-alkyl-amoniálních solí, tetraalkylamoniových solí apod.), které se po oddestilování alkoholu mohou použít jako dusíkaté hnojivo nebo jako biostimulátor k ochraně zemědělských rostlin.

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

5000 g odpadního tuku o čísle kyselosti 18 mg KOH/g se extrahovalo 4000 g 4 % methanolického roztoku tetramethylammonium hydroxidu. Po separaci odkyseleného tuku se z extraktu odstranil přebytečný methylalkohol a výsledný produkt se při teplotě 200 °C rozložil na methylester daných mastných kyselin a trimethylamin, který při této teplotě z reakční směsi unikl. Trimethylamin byl absorbován do vodného roztoku zředěné kyseliny fosforečné s tím, že výsledný produkt lze použít jako biostimulátor k ochraně zemědělských rostlin.

Příklad 2

5000 g odpadního tuku o číslu kyselosti 25 mg KOH/g se extrahovalo nasyceným ethanolickým roztokem amoniaku o hmotnosti 4000 g. Po separaci odkyseleného tuku se z extraktu odstranil přebytečný ethylalkohol a výsledný produkt při teplotě 200 °C dehydratoval na příslušné amidy vyšších mastných kyselin, které se převedly na methylestery působením methylalkoholu v trojnásobném ekvimolárním přebytku a ekvimolárního množství koncentrované kyseliny sírové. Po ochlazení reakční směsi se horní vrstva methylesterů oddělila od spodního roztoku síranu amonového v methanolu.

Příklad 3

200 g odpadního tuku o číslu kyselosti 10 mg KOH/g se extrahovalo 2,5% ethanolickým roztokem *n*-butylaminu o hmotnosti 120 g. Po separaci odkyseleného tuku se z extraktu odstranil přebytečný ethylalkohol a výsledný produkt při teplotě 200 °C dehydratoval na příslušné *N*-butylamidy vyšších mastných kyselin, které se převedly na methylestery působením methylalkoholu v trojnásobném ekvimolárním přebytku a ekvimolárního množství koncentrované kyseliny fosforečné. Po ochlazení reakční směsi se horní vrstva methylesterů oddělila od spodního roztoku *N*-butylamonium fosfátu v methanolu. *N*-butylamonium fosfát lze opět použít jako biostimulátor k ochraně zemědělských rostlin.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Optimalizovaný způsob předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů, zejména předúpravy kyselých odpadních tuků a olejů pro výrobu bionafty, spočívající v extrakci alkoholickými alkalickými roztoky, vyznačující se tím, že jako alkálie se použije alespoň jedna látka ze skupiny zahrnující těkavé organické báze, kvarterní amoniové zásady a bezvodý amoniak.
2. Optimalizovaný způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako těkavá organická báze se použije alespoň jeden alkylamin s teplotou varu nepřevyšující 200 °C.
3. Optimalizovaný způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako kvarterní amoniová zásada se použije alespoň jeden tetraalkylammonium hydroxid.
4. Optimalizovaný způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že jako kvarterní amoniová zásada se použije tetramethylammonium hydroxid.
5. Optimalizovaný způsob podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že po oddestilování přebytečného alkoholu z extraktu se amoniová sůl odvodní při teplotě v rozmezí 180 až 220 °C a vzniklý amid se přemění na požadovaný ester mastné kyseliny, nejčastěji methyl-, ethyl- či butylalkoholem v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové nebo fosforečné.
6. Optimalizovaný způsob podle nároku 3 nebo 4, vyznačující se tím, že při použití tetraalkylammonium hydroxidu, zejména pak tetramethylammonium hydroxidu dochází k přímé esterifikaci extrahovaných solí vyšších mastných kyselin na příslušné alkylestery, zejména pak methylestery.
7. Optimalizovaný způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že jako vedlejší produkty esterifikace vznikají amoniové soli, zejména pak N-alkylamoniové soli aplikovatelné jako biostimulátory k ochraně a výživě zemědělských rostlin.