

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

303 071

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C11B 3/06 (2006.01)

C07C 67/00 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2008-411**
(22) Přihlášeno: **30.06.2008**
(40) Zveřejněno: **03.02.2010**
(Věstník č. 5/2010)
(47) Uděleno: **08.02.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **21.03.2012**
(Věstník č. 12/2012)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2004031119; CZ 2005-404; US 2006288636; WO 2006081457; JP 2005350631; GB 2436836.

(73) Majitel patentu:

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:

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

Klein Karel, Zlín, CZ

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

Uhlířová Michaela Mgr., Zlín, CZ

Mynařík Alois Ing., Otrokovice, CZ

(74) Zástupce:

UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig, Nám.

T.G.Masaryka 5555, Zlín, 76001

(54) Název vynálezu:

**Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s
obsahem volných mastných kyselin pro
alkoholytickou výrobu bionafty**

(57) Anotace:

Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin, zejména překračuje-li obsah volných mastných kyselin limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá mastná kyselina (nasycená nebo nenasycená) spočívá v tom, že se provede esterifikace volných mastných kyselin za použití organické báze nebo směsi organických bází.

CZ 303071 B6

Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty, a to zejména v těch případech, kdy obsah volných mastných kyselin překračuje limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá

10 mastná kyselina, nasycená nebo nenasycená.

Dosavadní stav techniky

15 Současnou hlavní surovinou pro výrobu bionafty je v USA sójový olej a v Evropě pak olej řepkový. Téměř dvojnásobná cena bionafty oproti klasické naftě je dána především vysokou cenou těchto vstupních surovin.

20 Bionafta však může být vyrobena i z jiných výchozích materiálů, jejichž cena je značně nižší než cena řepkového, sójového či jiných klasických rostlinných olejů. Alternativními zdroji tuků pro výrobu bionafty mohou být např. živočišné tuky, které jsou ale zatím často spíše nepříjemným odpadem, jenž se většinou bez zvláštního užitku likviduje. Jejich cena je v každém případě podstatně nižší než cena olejů z pěstovaných rostlin, a v některých případech je dokonce i „záporná“ (to v případech, kdy se platí za jejich likvidaci).

25 Potenciálně vhodnými surovinami pro výrobu bionafty jsou tedy odpadní tuky z koželužen, jatek i značná množství použitého (přepáleného) kuchyňského oleje. Využití odpadních tuků a olejů jako levné suroviny je ale dosud omezeno tím, že tyto tuky obsahují volné mastné kyseliny (nasycené i nenasycené), které značně komplikují jejich použití pro výrobu bionafty.

30 Po chemické stránce je bionafta směs methyl, případně ethylesterů vyšších mastných kyselin – stearové, palmitové, olejové, linolové, linolenové atd., které vzniknou reesterifikací příslušných triglyceridů jmenovaných kyselin. Reesterifikace (methanolýza) tuků, tj. triglyceridů, je dnes nejčastěji katalyzována alkalickými hydroxidy, převážně hydroxidy draslíku nebo sodíku. Vedlejší nežádoucí reakce – zmýdelnění, se potlačuje nevodným prostředím a vhodným pH reakční směsi. Katalytická přítomnost alkalických hydroxidů však vyžaduje prakticky pouze zanedbatelný obsah volných kyselin ve vstupní surovině, neboť jejich přítomnost neutralizuje katalyzátor za vzniku draselných, případně sodných mýdel a vody. Uvedená skutečnost tak dnes prakticky vylučuje

35 přímé použití surovin s vyšším obsahem volných mastných kyselin pro výrobu bionafty. Je nezbytné předem odstranit ze vstupní suroviny volné kyseliny, nebo provést jejich esterifikaci methylalkoholem. Esterifikace se při doposud známých postupech katalyzuje silnými anorganickými kyselinami, nejčastěji kyselinou sírovou. Jiný způsob je založen na použití vysoké teploty (240 °C) a tlaku (9 MPa), kdy esterifikace proběhne přímo. Náročné procesy předúpravy kyselých odpadních tuků mohou tak zcela eliminovat hlavní ekonomickou výhodu spočívající v nízké

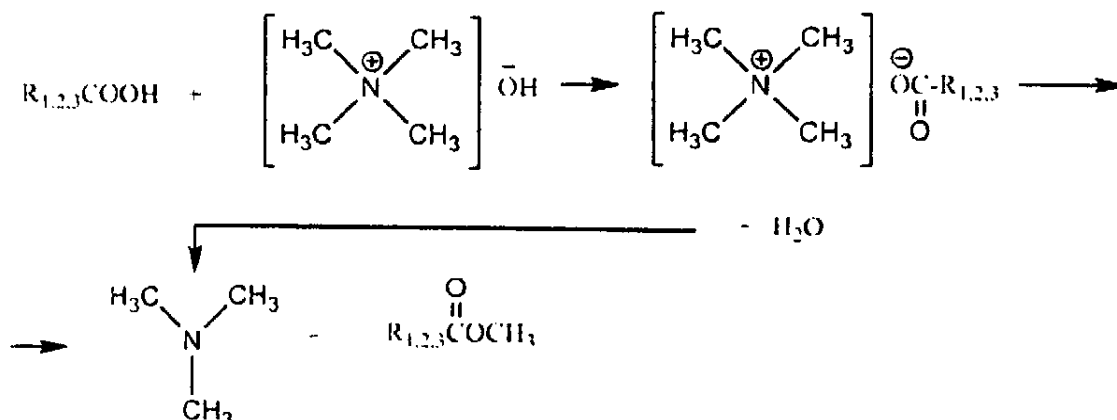
40 ceně výše uvedených vstupních surovin; jinak řečeno – přídatné provozní náklady za současných podmínek komplikují zavedení výroby bionafty z odpadních kyselých tuků a olejů do průmyslové praxe.

50 Podstata vynálezu

K odstranění výše specifikovaného nedostatku známého stavu techniky do značné míry přispívá způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se provede neutralizace

55 volných mastných kyselin za použití organické báze nebo směsi organických bází, kdy vzniká

alkalická směs solí vyšších mastných kyselin s kvartérní amoniovou zásadou, které se za zvýšené teploty rozloží na alkylestery a terciární amin podle rovnice:



Organickou bází, resp. bázemi je s výhodou alespoň jedna kvartérní amoniová zásada, například tetramethylammonium hydroxid, a amin vybraný ze skupiny zahrnující butylamin, isopropylamin, propylamin, ethylamin a další, jim příslušné organické báze.

Hlavní přednost je v tom, že esterifikace proběhne v nevodném prostředí, čímž se prakticky eliminují nežádoucí vedlejší reakce. Vznikající trimethylamin je plyn, který se snadno odstraní z reakční směsi. Přebytek použité silné organické zásady působí jako katalyzátor při následné re-esterifikaci triglyceridů mastných kyselin. Další nezanedbatelnou výhodou je, že výsledná bio-nafta neobsahuje alkalický kov.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

702 g kyseliny stearové bylo zahříváno spolu s 370 g N-butylaminu (34% přebytek) za teploty varu směsi (105 °C) po dobu 10 hodin. Průběh esterifikace, tj. vznik butystearátu, byl sledován množstvím uvolněného čpavku, jeho absorpcí v kyselině sírové a následnou acidobazickou zpětnou titrací. Reakční směs byla analyzována, přičemž konverze kyseliny stearové na butylstearát po 10 hodinách byla 45 %.

Příklad 2

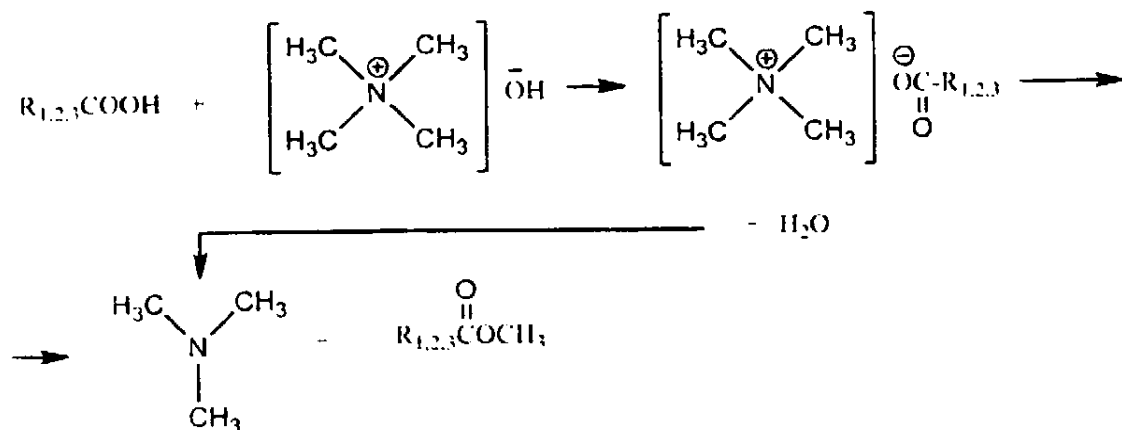
500 g odpadního koželužského tuku ve složení 40 % hmotn. nenasycených triglyceridů mastných kyselin a 60 % hmotn. triglyceridů nasycených mastných kyselin, s číslem kyselosti 45 mg KOH/g tuku bylo smícháno se 150 g 25% roztoku tetramethylammonium hydroxidu (TMAH) v methylalkoholu. Následně bylo přidáno 4500 g methylalkoholu a reakční směs byla zahřívána 8 hodin při teplotě varu 65 °C. Po skončení reakce směs byla ochlazená a pH upraveno organickou kyselinou na 7. Nadbytečný methylalkohol byl oddestilován a byla získána separovaná vrstva surové bionafty.

Příklad 3

500 g odpadního kuchyňského oleje s číslem kyselosti 10 mg KOH/g oleje bylo smícháno s 15 g 100% isopropylaminu, přidáno 5000 g methylalkoholu a vše vařeno při teplotě varu 65 °C po dobu 10 hodin. Potom byla reakční směs zchlazena, neutralizována organickou kyselinou, přebytečný methylalkohol oddestilován a po separaci glycerinové vrstvy byla získána surová bionafta.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty, zejména překračuje-li obsah volných mastných kyselin limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá mastná kyselina, nasycená nebo nenasycená, **vyznačující se tím**, že se provede neutralizace volných mastných kyselin za použití organické báze nebo směsi organických bází, kdy vzniká alkalická směs solí vyšších mastných kyselin s kvartérní amoniovou zásadou, které se za zvýšené teploty rozloží na alkylestery a terciární amin podle rovnice:



2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že organickou bází, resp. bázemi je alespoň jedna kvartérní amoniová zásada, například tetramethylammonium hydroxid a amin vybraný ze skupiny zahrnující butylamin, isopropylamin, propylamin, ethylamin a další, jim příslušné organické báze.

Konec dokumentu
