

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 787

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2001 - 197

(22) Přihlášeno: 16.01.2001

(40) Zveřejněno: 11.09.2002

(Věstník č. 9/2002)

(47) Uděleno: 13.08.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.10.2002

(Věstník č. 10/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 67/03

C 07 C 69/24

C 11 C 3/10

(73) Majitel patentu:

BERÁNEK JAN ING. CSC. - CHEMMAL, Pardubice,
CZ;

(72) Původce vynálezu:

Beránek Jan Ing. CSc., Pardubice, CZ;
Beránek Jan, Pardubice, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby esterů mastných kyselin s nízkým
a velmi nízkým obsahem fosfatidů**

(57) Anotace:

Způsob výroby esterů mastných kyselin a jednosytných alkoholů, zejména methylesteru s obsahem fosfatidů nižším než 10, s výhodou nižším než 5 ppm reesterifikací olejů a tuků v různém stupni rafinace a esterifikací rafinačních mastných kyselin a zařízení pro tuto výrobu. Na olej se před reakcí působí kyselinou a následně zásadou za přítomnosti v oleji omezeně rozpustné alkoholické fáze. Výroba se provádí nejlépe kontinuálním postupem v několika reakčních a následně rafinačních kontaktních stupních, přičemž v každém z nich se odděluje lehká a těžká fáze v levných gravitačních separátorech s koalescéry a odlučovači kapek. Do způsobu výroby je integrována rafinace glycerolové fáze a esterifikace odpadních mastných kyselin jak z vlastní reesterifikace, tak z rafinace olejů, přičemž se využijí synergické efekty postupů a zařízení. Dosahují se kvantitativní výtěžky vysoce kvalitního esteru a surového min. 85% glycerolu.

CZ 290787 B6

Způsob výroby esterů mastných kyselin s nízkým a velmi nízkým obsahem fosfatidů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby esterů mastných kyselin a jednosytných alkoholů, zejména methylesteru, s nízkým a velmi nízkým obsahem fosfatidů z olejů a tuků v různém stupni rafinace a z rafinačních mastných kyselin. Za nízký se považuje obsah P do 10 ppm a za velmi nízký obsah do 5 ppm.

10

Fosfatidy (fosfolipidy) jsou nežádoucí průvodní látky olejů a tuků s vysokou emulgační schopností, které jsou příčinou nestability olejů a tuků a následně vyrobených esterů a příčinou ztrát ve výrobě. Fosfatidy v methylesteru použitém jako motorové palivo jsou příčinou poruch i havárií a zkracují životnost motorové skupiny.

15

Využití méně rafinovaných tuků a olejů obsahujících až 1,5 % hmotn. volných mastných kyselin, až 0,7 % hmotn. vlhkosti, až 100 ppm fosforu a až 0,1 % hmotn. mechanických nečistot a rafinačních mastných kyselin, ale i jiných surovin s vyšším obsahem mastných kyselin podstatně zlepšuje ekonomiku výroby esterů.

20

Dosavadní stav techniky

25 Estery mastných kyselin a zejména methylester mají velký technický význam jako meziprodukt pro obor oleochemie, zejména pro přípravu mastných alkoholů, estersulfonátů, alkanolamidů a mýdel. V současné době však daleko převažuje použití methylesteru jako paliva nebo komponenty paliv pro vznětové motory. Výroba methylesteru pro tyto účely se ve světě již blíží 1 milionu tun ročně.

30

Výroba esterů mastných kyselin tuků a olejů reesterifikací nižšími alkoholy za přítomnosti bazických katalyzátorů je známá již delší dobu. Příprava methylesteru byla popsána již v USP 2 271 619. Od té doby byla navržena a zčásti i realizována řada původních řešení výrobních postupů, z nichž je možné uvést zejména kontinuální a polokontinuální postupy chráněné firmou Henkel (DE 34 44 893, DE 197 21 474 C 1, WO 91/05034), Conneman (DE A1 42 09 779, Fat. Sci. Technol. 96, 563 (1994)), Lion Co. (DE 31 07 318), Metallgesellschaft AG (DE 33 25066, 35 34 25066, 34 00 766, 34 15 529) a zveřejněná přihláška vynálezu PV 1116-94. Chráněny jsou i kontinuální postupy výroby methylesterů za zvýšených teplot a tlaků do 240 °C a 10 MPa (DE 34 21 217 a DE 35 12 497).

40

Velká pozornost byla věnována oddělování glycerinové fáze a rafinaci methylesteru. Podle DE A1 30 20 612 a DE A1 31 07 318 se glycerol spolu s nečistotami vypírá vodou v množství 30 až 50 % vztaženo na přítomný nezreagovaný nižší alkohol. Takto se však produkují velká množství odpadních vod s methanolem. Podle DE-A1 41 09 779 se surový ester promývá v odstředivém separátoru roztoku pufru. Podle WO 94/17027 se esterová fáze po oddělení glycerinové fáze 45 promývá vodným glycerolem a pak se na ni působí bělicí hlinkou nebo křemelinou. Destilační metodu separace glycerolu popisuje EP-A 0 708 075.

50

Podrobné údaje o chemismu přípravy alkylesterů byly publikovány v J.A.O.C.Soc. 61 (1984) str. 343, 1638 a další. Významné výrobní postupy byly popsány v Enzyklopädie der technischen Chemie, Ullmann, Band 11, str. 432.

55

Problém výroby esterů mastných kyselin, a to zejména methylesteru určeného jako palivo pro vznětové motory spočívá v potřebě co nejvíce snížit investiční a provozní náklady při udržení srovnatelné motorářské kvality s fosilním palivem. Pro ekonomiku výroby je rozhodující cena a kvalita výchozích tuků a olejů.

Methylester je tak v současné době vyráběn ve velkých zařízeních obvykle z částečně rafinovaného, především odsliženého (degummed) oleje produkovaného v tradičních lisovnách a rafineriích rostlinných olejů a nebo v menších zařízeních převážně ze surového oleje lisovaného za nižších teplot.

Z látek, které jsou v surovém rostlinném oleji nejvíce na závadu, se jedná především o rostlinné slizy a fosfatidy (fosfolipidy). Jejich množství je ve vztahu k obsahu fosforu. Obsah fosfatidů se počítá jako třicetinásobek obsahu fosforu.

Při lisování za běžných podmínek obsahuje olej obvykle 250–450 ppm P. Při lisování za nižších teplot bývá obsah fosforu 15 až 45 ppm. Olej průmyslově odsližený obsahuje 20 – 70 ppm. P. Další rafinaci spojenou s alkalickým odkyselením může obsah fosforu v tomto oleji klesnout pod 10 ppm. Získá se však obtížně zpracovatelná směs mýdel, oleje, vody a dalších nečistot, která snižuje výtěžky rafinace. Novější postupy využívají zejména principu membránové filtrace, která dovoluje snížit obsah fosforu na 1–2 ppm (CZ 280 730). Postup je však investičně nákladný, předpokládá recyklaci kalů. Z hlediska ceny takto získaného oleje je málo pravděpodobné, že by tyto postupy byly využity pro rafinaci oleje určeného pro hromadnou výrobu alkylesterů.

Emulgační schopnosti fosfatidů se projevují i v tak nízké koncentraci jako je 10 ppm P. Fosfatidy zpomalují dělení esterové a glycerinové fáze v jednotlivých stupních při výrobě alkylesterů. Značné problémy se projevují při následném zpracování glycerinové fáze, při dělení surového glycerolu a mastných kyselin. Přítomné fosfatidy vedou k tvorbě houževnatých mezifází, které postupně vyplňují prostor separačních zařízení, vyžadují jejich odstavení a nečištění. Tím rostou nároky na toto zařízení, na jejich účinnost a objem. Často nestačí gravitační separátory běžných typů a je nutné zařadit drahé odstředivé separátory. I ty však je třeba odstavovat a čistit. Neúplné oddělování fází je příčinou ztrát oleje, methylesteru a glycerolu. Rostou tak provozní náklady. Technická řešení této situace pak zvyšuje investiční náklady.

Za přítomnosti vody dochází k hydrataci a koagulaci fosfatidů, které přešly z oleje do alkylesteru a při extrakci vodou do vodné fáze. Hydratované fosfatidy mají podobné emulgační účinky, zejména jsou-li přítomny ve směsi zbytky mýdel. Při rafinaci surového esteru promýváním vodou potom dochází k podobným jevům, které byly popsány výše. Dochází ke ztrátám methylesteru a s požadavky na separační zařízení opět rostou investiční a provozní náklady. Nepříjemným problémem bývají navíc odpadní vody obsahující obtížně rozložitelné emulze.

Zbytky fosfatidů jsou však nepříjemnou průvodní nečistotou vlastního methylesteru a z něj připravených motorových paliv. Jsou příčinou emulgace vody v palivu zejména při delším skladování. Emulgace napomáhá jednak hydrataci fosfatidů za vzniku slizů, které ulpívají na stěnách nádrží, ale i na částech palivového systému motorů, a jednak napomáhá hydrolýze methylesteru vodou a uvolnění mastných kyselin, která korodují skladovací zařízení i motory a při průsaku paliva do olejových náplní ohrožují životnost motorů. Fosfatidy přítomné v palivu na bázi methylesteru vyvolávají karbonizaci ve spalovacím prostoru a zkracují životnost motorů. Slizy vyloučené v olejových náplních mohou ucpat mazací kanály a způsobit zadření motorů.

Tyto problémy se projeví v poslední době v požadavcích technických norem na limitování obsahu fosforu v methylesteru. Podle rakouské (ÖNORM RME C1190 a FAME C1191) a nově i české normy (ČSN 65 6507) má být obsah P menší než 20 ppm, podle DIN E 5166 má být menší než 10 ppm. Tyto hodnoty byly záležitostí kompromisů s výrobcí methylesteru a podle zkušeností nejsou postačující.

Kromě fosfatidů obsahují surové dále nerafinované oleje vlhkost, volné mastné kyseliny a často i mechanické částice. Tyto příměsi snižují aktivitu katalyzátoru, zvyšují jeho spotřebu a snižují výtěžky esteru. Zvýšený obsah mýdel a přítomné mechanické částice zhoršují podmínky pro dělení fází a zvyšují tak nároky na zařízení. Rostou tak investiční a výrobní náklady.

Většina procesů popisovaných v patentové literatuře řeší výše uvedené problémy nákladnými tradičními postupy známými z výroby potravinářských olejů.

5 Vynález si proto kladl za úkol navrhnout postup výroby alkyl esterů s nízkým a velmi nízkým obsahem fosfatidů, který by byl technicky jednodušší a investičně i provozně méně nákladnější, přičemž takto vyrobený methylester by byl použitelný jako kvalitní složka motorových paliv s vysokou stabilitou při skladování a podstatně nižší náchylností k tvorbě úsad a karbonu v motorovém prostoru.

10 Vynález si dále kladl za úkol využít pro výše zmíněný účel zejména méně kvalitních olejů a tuků s vyšším obsahem fosforu, vlhkosti a mechanických nečistot spolu s rafinačními mastnými kyselinami v integrovaném výrobním postupu jehož součástí je i zhodnocení odpadní glycerinové fáze na surový glycerol komerční kvality a převedení v procesu odpadajících mastný kyselin na
15 kvalitní produkt.

Podstata vynálezu

20 Výše uvedené nedostatky se odstraní a vytčeného cíle se dosahuje způsobem výroby esterů mastných kyselin a jednosytných alkoholů s jedním až pěti atomy uhlíku v molekule s nízkým až velmi nízkým obsahem fosfatidů reesterifikací rostlinných nebo živočišných tuků a/nebo olejů v různém stupni rafinace obsahujících až 1,5 % hmotn. volných mastných kyselin, až 0,7 %
25 hmotn. vlhkosti, až 100 ppm fosforu a až 0,1 % hmotn. mechanických nečistot, za přítomnosti zásaditých katalyzátorů při teplotách až 100 °C za normálního nebo zvýšeného tlaku a 1 MPa a za oddělování těžší glycerinové fáze a případnou esterifikací mastných kyselin, získaných zejména jako vedlejší produkt při rafinaci a při výše uvedené reesterifikaci tuků a/nebo olejů za přítomnosti kyselých katalyzátorů a za oddělování reakční vody, jehož podstata je dále popsána pomocí jednotlivých kroků a. až f.

30 a. Tuk a/nebo olej se smísí a nechá se reagovat při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou 40 až 70 °C, po dobu 10 vteřin až 2 h s minerální nebo organickou kyselinou v množství 0,001 až 0,5 % hmotn. vztaženo na výchozí olej,

35 a/nebo

b. se tuk a/nebo olej smísí a nechá reagovat po dobu 30 vteřin až 1 h při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou 40 až 70 °C, se zásadou, která je rozpuštěna v alkoholické, v oleji omezeně rozpustné fázi, přičemž poměr ekvivalentů zásady a volných kyselin přítomných v oleji před
40 smísením je nejméně 0,9/1 a v následném kontaktním separačním stupni se oddělí olejová fáze, která

c. se dále smísí a nechá reagovat s jednosytným alkoholem a zásadou, s výhodou s alkalickým hydroxidem nebo alkoholáty alkalických kovů, nejméně ve dvou za sebou řazených reakčních
45 stupních, přičemž do každého stupně se přivádí čerstvý a/nebo regenerovaný jednosytný alkohol a zásada a za každým reakčním stupněm probíhá oddělování lehčí olejové a/nebo esterové fáze od těžší glycerinové fáze v kontaktním separačním stupni,

d. esterová fáze oddělená v posledním stupni podle kroku c. se extrahuje protiproudě vodou
50 v množství 0,5 až 3 díly vztaženo na množství jednosytného alkoholu rozpuštěného v esterové fázi a nejméně ve dvou kontaktních separačních stupních, přičemž v prvním stupni se udržuje pH vyšší než 8,5 jednotek a v posledním nebo při více než dvou stupních v předposledním stupni se udržuje přídavkem minerální nebo organické kyseliny pH směsi nižší než 8,5,
55

- e. lehčí esterová fáze oddělená v posledním stupni podle kroku d se suší expanzí a/nebo stripováním za sníženého tlaku a těší vodná fáze, v níž se předem působením minerální kyseliny rozloží mýdla, se rozdělí rektifikací na jednosytný alkohol, který se vrátí do kroku c., a výše vroucí zbytek, který se dále rozdělí v kontaktním separačním stupni na odpadní vody a málo rozpustné mastné kyseliny a
- f. glycerinová fáze oddělená v jednotlivých stupních podle kroku c., případně po kontaktu podle kroku b., se zpracuje oddestilováním jednosytného alkoholu, dále rozkladem mýdel minerální kyselinou, přičemž částečný rozklad mýdel může být proveden ještě před oddestilováním alkoholu, oddělením lehčí fáze mastných kyselin v kontaktním separačním stupni a na závěr oddestilováním vody za sníženého tlaku na syrový glycerol o čistotě 70 až 95 % hmotn.

Jako kyselin podle kroku a. se použijí vodné roztoky minerálních nebo organických kyselin o koncentraci nejméně 5 %, s výhodou vyšší než 40% hmotn., vhodná je kyselina fosforečná nebo citronová, ale je možné použít i kyselinu sírovou, která se používá v dalších krocích. Na rozdíl od běžně známých postupů odsazení nedochází k výraznému zhoršení účinku postupu, jestliže výchozí olej nebo tuk obsahuje zvýšené množství vlhkosti nebo jestliže teplota při této reakci dosahuje jen 60 °C. Může stačit reakční doba jen 60 vteřin, pro dosažení optimálních účinků je však vhodnější delší reakční doba 15 až 30 minut.

Jako v oleji omezeně rozpustná alkoholická fáze v kroku b. se použijí jednosytné a/nebo vícesytné alkoholy, jako je ethylenglykol, propylenglykol a zejména glycerol. V oleji omezeně rozpustná alkoholická fáze může dále obsahovat vodu v množství do 45 % hmotn. a jako zásadu především alkalické hydroxidy.

Jako v oleji omezeně rozpustná alkoholická fáze v kroku b. se také může použít zčásti nebo zcela glycerinová fáze, která vznikla částečnou reesterifikací oleje a/nebo glycerinová fáze v předchozí reesterifikaci, případně zčásti rafinovaná, nebo surový vodný glycerol v různém stupni rafinace, přičemž koncentrace glycerolu v této fázi činí nejméně 20 % hmotn. a hmotnostní poměr glycerolu k oleji po smíchání je 2/100 až 15/100:

Bylo nalezeno, že pokud se reesterifikuje běžným způsobem ve dvou reakčních stupních za zvýšené teploty olej obsahující i jen 15–20 ppm P, zejména olej lisovaný za nižších teplot, dochází zvláště ve druhém stupni ke vzájemné emulgaci fází, což se projevuje zvýšenými ztrátami glycerolu a vyšším obsahem mýdel ve vodné fázi po extrakci. Kromě toho vyšší obsah vlhkosti a volných mastných kyselin ve výchozím oleji působí značné problémy v prvním reakčním stupni. Dochází k hydrolýze oleje, ke vzrůstu spotřeby zásady, k tvorbě nadměrného množství mýdel a k neúplnému oddělování fází. Za těchto podmínek jsou často nasazovány drahé a složité odstředivé separátory, které jsou považovány za účinnější než gravitační separátory. A nebo se provádí reesterifikace ve velkém přebytku zásady, což vede ke snížení výtěžků a zvýšení nákladů na suroviny.

Bylo zjištěno, že výhodnější než používat odstředivé separátory, je ovlivnit proces tak, aby se snížila koncentrace emulgujících složek ve směsi. Dílčím řešením je kontakt výchozího oleje za zvýšené teploty s přebytkem zásady, která je rozpuštěna v alkoholické, v oleji omezeně rozpustné fázi. Pro účinnost postupu je zřejmě rozhodující vysoká koncentrace hydroxylových skupin, zvláště skupin ionizovaných působením zásad, i přítomnost samotné vody. Dojde jednak ke snížení obsahu fosfolipidů a jednak ke transferu jejich rozkladných produktů, větší části vlhkosti a mýdel z oleje do omezeně rozpustné fáze, což se projevuje ve zlepšené separaci fází ve vlastních reakčních stupních i při následující extrakci vodnými roztoky.

Při výchozím obsahu fosfolipidů v oleji vyšším než 25 až 30 ppm však vzrůstají problémy se separací fází. Přítomnost fosfolipidů se projevuje také problémy při oddestilování jednosytného alkoholu glycerinové fáze a při rozkladu mýdel podle kroku e. Při oddělování mastných kyselin

od vodného glycerolu se tvoří houževnaté mezifáze, které snižují kvalitu obou vedlejších produktů a podstatně ztěžují jejich další finalizaci, tzn. rafinaci a esterifikaci mastných kyselin a rafinaci a zahuštění glycerolu.

- 5 Je známo, že velmi nízkého obsahu fosforu pod 1 ppm v esterech lze dosáhnout také reesterifikací oleje, který obsahuje méně než 10 ppm P, ovšem za cenu vyšších nákladů na pořízení takto rafinovaného oleje.

10 Řešení bylo nalezeno v kombinovaném působení kyseliny na fosfolipidy v oleji a následně působení zásad za přítomnosti hydroxylových iontů, kdy dochází k rozkladu u nehydratovaných fosfolipidů a k extrakci rozkladných produktů do alkoholické, v oleji omezeně rozpustné fáze. Tímto postupem se nechá při výchozím obsahu fosforu v oleji 10 až 20 ppm snížit jeho obsah ve výsledném esteru až pod 1 ppm a při výchozím obsahu fosforu do 100 ppm až pod 5 ppm. Výsledkem je ostré ohraničení fází v jednotlivých kontaktních separačních stupních a podstatné
15 zkrácení doby dělení. Umožní se tak použití jednodušších gravitačních separátorů a uplatnění dalších níže popsaných technických postupů, které zvyšují účinnost a hospodárnost procesu. Positivní vliv tohoto postupu na průběh reesterifikace, zejména na rychlost a úplnost oddělování kapalných fází se projevuje i při zpracování vysoce odsliženého oleje, který obsahuje méně než 10 ppm fosforu.

20 Uvedeným postupem se do omezeně rozpustné alkoholické fáze dostanou rozkladné produkty fosfolipidů, vlhkost a mýdla. Pokud je v této fázi použit jako hlavní složka jiný vícesytný alkohol než glycerol, regenerují se složky směsi na samostatném zařízení, ale podobným způsobem jako při zpracování těžké glycerinové fáze získané při reesterifikaci, tj. oddestilováním jednosytného
25 alkoholu, rozložením mýdel kyselinou a oddělením lehčí fáze mastných kyselin od vodného roztoku vícesytného alkoholu.

S výhodou se jako omezeně rozpustné alkoholické fáze použije glycerinové fáze oddělené v kroku c., dříve než se podrobí dalšímu zpracování podle kroku f. Zjednoduší se tím regenerace
30 složek alkoholické fáze. Tento postup je také výhodný v tom, že alespoň část zásady, která se přidává jako katalyzátor reesterifikace v kroku c., se využije pro reakci podle kroku b., a tím se sníží celková spotřeba zásady v procesu. Následně se sníží množství soli v glycerolu a zvýší se tak jeho kvalita.

35 Omezeně rozpustná alkoholická fáze obsahující jako podstatnou složku glycerol pro účely podle tohoto vynálezu může také vzniknout přímo ve směsi částečnou reesterifikací oleje. K tomu může dojít za přítomnosti určitého množství jednosytného alkoholu. Konverze oleje v takovém případě může být v závislosti na jeho kvalitě nejlépe od 5 do 50 %.

40 Je výhodné, jestliže množství zásady, které se přidá do prvního reakčního stupně podle kroku c. bylo v přepočtu na ekvivalent NaOH vyšší než 0,2 % hmotn. vztaženo na hmotnost výchozího oleje a dále je výhodné, jestliže je v tomto stupni použit větší přebytek jednosytného alkoholu, v přepočtu na molární poměr k výchozímu oleji než 3,5/1. Tím se v tomto reakčním stupni dosáhne kromě vysoké reakční rychlosti i vysokého stupně přeměny oleje na ester a přitom se větší
45 přebytek methanolu nijak podstatně neprojeví na účinnosti oddělování obou kapalných fází. Naopak se pro lepší oddělení fází a snazší rafinaci surového esteru výhodné, aby byl ve druhém reakčním stupni podle kroku c. molární poměr jednosytného alkoholu k výchozímu oleji nižší než 2/1 a množství ekvivalentu zásady nižší jak 0,1 % hmotn. Zlepší se tak podmínky pro oddělování glycerinové fáze v tomto stupni pro rafinaci surového esteru. Vhodná doba prodlení v jednotlivých
50 reakčních stupních je 1,5 až 20 minut a závisí na pracovních podmínkách reakčního a následného separačního stupně.

Je výhodné, aby se v jednotlivých reakčních nebo kontaktních stupních oddělená těžší fáze přímo nebo s výhodou po odstranění části nebo veškerého jednosytného alkoholu a dále s výhodou po

odstranění mýdel recyklovala na vstup separačních stupňů, přičemž recyklační poměr může být 0,25 až 4/1.

5 Na příklad je prospěšné, aby v tom reakčním stupni, kde je nižší konverze oleje a tvoří se méně glycerinové fáze, se tato fáze v tomtéž stupni zčásti recyklovala a znovu mísila se směsí po reakci před jejím rozdělením na lehčí a těžší fázi. Dosahuje se tím rychlejší a účinnější koalescence kapek dispergované těžké fáze a lepší oddělení obou fází.

10 Je také výhodné, zejména při přípravě esterů vyšších alkoholů, jako je např. ethanol nebo propanol, jestliže se glycerinová fáze, která se recykluje jak bylo výše uvedeno, předem podrobí za normálního nebo sníženého tlaku destilaci větší části jednosytného alkoholu. Sníží se tak vzájemná rozpustnost esterové a glycerinové fáze a zvýší se rozdíl měrných hmotností obou fází a usnadní se jejich separace.

15 Podobné účinky se dosáhnou, jestliže se použije část glycerinové fáze po oddestilování jednosytného alkoholu, případně až po rozkladu mýdel a oddělení mastných kyselin podle kroku f. a tento glycerol se převede na vstup některého z kontaktních separačních stupňů podle kroku c.

20 V tomto smyslu je také výhodné, zejména s ohledem na co nejmenší množství vody použité pro extrakci jednomocného alkoholu, jestliže se těžší vodná fáze oddělovaná po jednotlivých kontaktních stupních podle kroku d. zčásti recykluje a znovu mísí se směsí před jejím rozdělením na lehčí a těžší fázi. Dosahuje se tím podobně jako v případě glycerinové fáze rychlejší a účinnější koalescence kapek dispergované těžké fáze a lepší oddělení obou fází.

25 Příznivě také působí, jestliže se recyklovaná vodná fáze předem podrobí destilaci větší části jednosytného alkoholu za normálního nebo sníženého tlaku. Může se tak dít přímo v rámci jednoho z kontaktních stupňů a nebo se pro recyklaci použije až odpadní voda získaná zpracováním vodné fáze v kroku e.

30 Je výhodné, jestliže se mastné kyseliny oddělené od surového glycerolu na závěr kroku f., zejména ta jejich část znečištěná emulgovanými příměsemi glycerolu, mýdel a lipidů, zčásti recyklují a mísí s glycerinovou fází pře jejím dalším zpracováním na počátku kroku f. Podporí se tak rozklad emulzí a omezí se pění směsi při odpařování jednosytného alkoholu a sníží nebo zcela vyloučí potřeba odpěňovače, který znečišťuje a snižuje kvalitu mastných kyselin a/nebo surového glycerolu.

Výrobu esterů mastných kyselin podle tohoto vynálezu je zvláště výhodné provozovat kontinuálním způsobem a v průtočném zařízení.

40 Pro oddělování lehké a těžké fáze v jednotlivých kontaktních separačních stupních podle tohoto vynálezu se využívá gravitačního účinku, který se doplňuje koalescenčním účinkem hydrofilních substancí, které v kontaktu s médiem napomáhají splývání a odlučování dispergovaných kapek těžké fáze. Dosahuje se tak rychlejší a úplnější oddělování fází. Zmenšují se i rozměry odpovídajícího separačního zařízení. Vhodnými hydrofilními substancemi mohou být drátěné přepážky, plechové nebo plastové vestavby, rovné, lamelové nebo strukturované, axiálně nebo radiálně skloněné, minerální a/nebo přírodní vlákna a tkaniny, dále hydrofilní hrubozrnné částice, s výhodou upravené části rostlin nebo plodů zejména obilné otruby nebo dělená dřevní hmota a to ve formě pevných přepážek nebo pohybující se disperze. Je také výhodné využít koalescenčních účinků těžké fáze a dispergovat těžkou fází do priváděného média a/nebo distribuovat médium do

50 kontinuální těžké fáze. Mechanické částice, pokud jsou přítomny ve výchozím oleji, sice nedovolují použít radiální koalescenční přepážky, které by se ucpávaly a částice se masivně usazují i na axiálních plošných vestavbách, bylo však překvapivě zjištěno, že se účinnost takto částečně zanesených kontaktních separátorů nijak nezhoršuje. Hrubá struktura hydrofilních sedimentů ze zbytků pletiv olejnin má pro disperzi těžké fáze zřejmě příznivé koalescenční a odlučovací účinnosti.

ky. Pokud by byl v takovém případě použit k dělení fází odstředivý talířový separátor, došlo by v krátké době k jeho zanesení pevnými částicemi a k odstavení.

- 5 Pro snažší oddělení malých množství hrubších mechanických a/nebo viskózních nečistot jako jsou zbytky pletiv, fosfolipidy a produkty jejich rozkladu, případně i malých množství glycerinové fáze, mýdel apod. je výhodné použít na závěr jednotlivých kroků, ale i v dalších exponovaných částech procesu podle tohoto vynálezu, upravené lamelové gravitační separátory se vzestupným průchodem, známé zejména z biologických čističek odpadních vod.
- 10 Pro koalescenci a zachycení jemných mechanických a/nebo viskózních nečistot se použijí hydrofilní hrubozrnné částice, s výhodou upravené části rostlin nebo plodů zejména obilní otruby nebo dělená dřevní hmota. Nečistoty, které se nahromadí v separátoru, je potom množné snadno oddělit filtrací.
- 15 Na glycerinovou fázi po oddestilování methanolu se způsobem podle tohoto vynálezu působí minerální kyselinou v jednom, při průtočném uspořádání s výhodou v několika reakčních stupních při teplotě až 130 °C a podobě prodlení 0,5 až 2 h při konečném pH 2, až 6 a směs těžší fáze vodného glycerolu a lehčí fáze mastných kyselin se rozdělí v jednom, s výhodou ve dvou kontaktních separačních stupních. S ohledem na vznik dvou fází, vzájemných emulzí a tím
- 20 pomalejší průběh reakce omezený difusí a pro vysokou korozivitu prostředí je prospěšné, jestliže rozklad mýdel probíhá v kaskádě míchaných reaktorů s různou teplotou. Je také výhodné, jestliže se oddělí emulgovaná mezifáze a vrátí se do glycerinové fáze na začátku odpařování methanolu. Opakovanou tepelnou expozicí a působením kyselin se snáze rozloží.
- 25 Vodný glycerol po oddělení mastných kyselin se rafinuje působením aktivních hmot, jako jsou „různé druhy a modifikace křemeliny a aktivního uhlí, a dělená dřevní hmota a následující filtrací. Zachytí se zejména zbytky mastných kyselin, fosfolipidů, odpěňovače i barevných nečistot.
- 30 Esterifikace mastných kyselin jednosytnými alkoholy podle tohoto vynálezu se výhodně provádí polokontinuálním způsobem tak, že v zařízení cirkulují mastné kyseliny spolu s kyselým katalyzátorem, přičemž kapalný nebo plynný jednosytný alkohol se přivádí do reakční části a páry vody a přebytečného alkoholu se odvádí z odpařovací části zařízení.
- 35 Reakční směs po esterifikaci mastných kyselin získaných jako vedlejší produkt reesterifikace bud' podle kroku e. a. f., nebo z cizích zdrojů se připojí k ostatní esterové fázi v kroku d.
- 40 V případě, že se esterifikují mastné kyseliny z cizích zdrojů, např. mastné kyseliny z fyzikálního odkyselení a deodorace olejů, které obsahují více než 10 % nezreagovaných glyceridů, uvede se s výhodou tato reakční směs do jednoho z kontaktních nebo reakčních stupňů podle kroků a., b. a c. Zde se neutralizují kyselé složky a převedou se do glycerinové fáze a glyceridy se reesterifikují na alkylester. V kroku a. může kyselá reakční směs nahradit potřebnou kyselinu.
- 45 Je výhodné, jestliže se odpadní vody, které se produkují zejména podle kroku e., zahustí na obsah glycerolu 10 až 80 % hmotn. a koncentrát se dále zpracuje s ostatním vodným glycerolem podle kroku f. a nebo se zpracuje tradičním způsobem spolu se spodními louhy z výroby mýdel. Odpadní vody lze zahustit odpařováním nebo mikrofiltračními technikami případně ve spojení s elektroforézou. Postupem podle tohoto vynálezu se tak minimalizuje produkce odpadů z procesu.
- 50 Pro způsob výroby esterů mastných kyselin podle tohoto vynálezu mohou být použity nejrozličnější tuky a oleje rostlinného a živočišného původu jako je řepkový, slunečnicový, sojový, podzemnicový, palmový, kokosový, lněný, ricinový nebo rybí olej, sádlo, lůj, lipidy, kafilerní tuky nebo spotřebované průmyslové tuky, např. fritovací oleje. Některé např. kafilerní tuky a fritovací oleje, které mají vysokou kyselost, je výhodné mísit v menších množstvích s běžnými tuky a oleji a tak

získat směsi, které jsou dobře zpracovatelným postupem podle tohoto vynálezu a poskytnout produkt, jehož chladové vlastnosti ohledem na obsah nasycených kyselin vyhovují normě.

5 Hlavní účinek vynálezu spočívá, v možnosti použít pro velkokapacitní výrobu esterů určených pro použití především jako motorová paliva levné, surové, pouze z větší části odsližené oleje a jejich směsi s regenerovanými i živočišnými tuky a oleji současně s odpadními mastnými kyselinami zejména z vlastní reesterifikace, přičemž se využijí synergické efekty postupů a zařízení při společném zpracování.

10 Výrazným snížením obsahu fosfolipidů ve výchozích tucích a/nebo olejích, kterého se dosahuje netradičním postupem podle tohoto vynálezu se zvyšuje jak rychlost reakce, tak účinnost separace fází a zvyšuje se tak výkon zařízení. Při postupu podle tohoto vynálezu nevádí ani relativně větší množství pevné fáze a vlhkosti obsažené v méně kvalitních tucích v olejích, které by jinak znemožnilo funkci běžných odstředivých talířových separátů.

15 Nedílnou součástí procesu je rafinace glycerinové fáze, při níž se jednak získají mastné kyseliny pro další zpracování a jednak kvalitní surový glycerol jako obchodní zboží.

20 Postupem podle vynálezu se mohou dosáhnout kvalitní výtěžky esteru a glycerolu vztaženo na výchozí suroviny a okolí se prakticky nezatežuje odpady.

Postup podle vynálezu je možné provozovat na jednoduchém kontinuálním zařízení bez investičně a provozně náročných odstředivých separátorů. Získá se vysoce kvalitní a stabilní ester s nízkým obsahem fosforu.

25

Příklady provedení vynálezu

30 Vynález je dále objasněn na příkladech, jimž ovšem jeho obsah není omezen ani vyčerpán.

Příklad 1

35 Na obr. 1A a 1B je schematicky znázorněn příklad řešení kontinuální výroby methylesteru podle tohoto vynálezu.

40 Krok a. Zpracováváný surový řepkový olej má číslo kyselosti 2,5 mg KOH/g a obsahuje dále 0,3 % hmotn. vody a 50 mg/kg fosforu. Přivádí se přívodem 101 v množství 1870 l/j. přes tepelný výměník 1, kde se ohřeje na 60 °C, do lamelového separátoru 2 s axiálně skloněnými plechovými vestavbami, kde se oddělují hrubé nečistoty a stržená voda. Do proudu oleje, který vystupuje ze separátoru 2, se uvádí spojen 102 65 l/h kyselé reakční směsi po esterifikaci deodoračních mastných kyselin ze zásobníku 52 a přívodem 103 3,6 l/h 75% roztoku kyseliny fosforečné. Směs prochází mixerem 3 s dobou prodlení 50 vteřin a dále patrovým míchaným reaktorem 4 s dobou prodlení 30 minut.

45

50 Krok b. Za čerpadlem 5 se spojen 110 a 113 přivádí do směšovací trysky glycerinová fáze ze separátorů 13 a 18 obou následných reakčních stupňů. Glycerinová fáze obsahuje 1,8 % hmot. volného hydroxidu sodného. Přívod 104 je připravený pro dodatečný přívod roztoku hydroxidu sodného v případě potřeby. Po průchodu výměníkem 6, dynamicky míchaným víceetapovým reaktorem 7 a lamelovým separátorem 8 s axiálně skloněnými plechovými vestavbami, se směs opět rozdělí na glycerinovou fázi, která odtéká spojen 106 do separátoru 33 a na olejovou fázi, která se podrobí reesterifikaci v následujících stupních. Teplota v reaktoru 7 je 70 °C a doba prodlení 3 minuty. Doba prodlení v separátoru 8 je 60 minut. Glycerinová fáze po reakci obsahuje méně než 0,15 % volného hydroxidu sodného. Upravená olejová fáze obsahuje méně než

10 ppm fosforu, méně než 0,2 % hmotn. mýdel, méně než 0,05 % vlhkosti a méně než 10 % hmotn. methylesteru.

Krok c. Olejová fáze se dále čerpá čerpadlem 9 přes výměník 10 do dynamicky míchaného vícestupňového reaktoru 11 a následně do reaktoru 12 se statickými míchacími elementy. Za čerpadlem 9 se přívodem 107 přivádí do směšovací trysky methanol v množství 296 l/h a přívodem 108 50 l/h 11% roztoku hydroxidu sodného v methanolu. Teplota v reaktorech je 75 až 73 °C a doba prodlení 2 a 3 minuty. V ležatém válcovém gravitačním separátoru 13, který je vybaven radiálně skloněnými plechovými vestavbami, dojde při době prodlení 120 minut k oddělení esterové fáze, která se odvádí spojen 109 do druhého reakčního stupně a glycerinové fáze, která se odvádí spojen 110 do směšovací trysky za čerpadlem 5. Konverze oleje v esterové fázi je vyšší než 90 %.

Z větší části zreagovaná esterová fáze se čerpá čerpadlem 14 přes výměník 15 do dynamicky míchaného vícestupňového reaktoru 16 a odtud přes výměník 17 do lamelového separátoru 18 s axiálně skloněnými plechovými vestavbami. Za čerpadlem 14 se přívodem 111 přivádí do směšovací trysky methanol v množství 58 l/h a přívodem 112 11 l/h 11% roztoku hydroxidu sodného v methanolu. Teplota v reaktoru je 75 °C a doba prodlení 3,5 minuty. Reakční směs se po ochlazení na 50 °C přivádí do distributoru separátoru 18 pod hladinu těžké fáze. Při době prodlení 90 minut se oddělí glycerinová fáze, která se ze 40 % recykluje na vstup separátoru a zbytek se odvádí spojen 113 do směšovací trysky za čerpadlem 5. Esterová fáze se čerpá čerpadlem 20 střídavě do dvou koalescenčních filtrů 21A a 21B, které jsou na vstupu a výstupu odpařeny filtračními přepážkami a uvnitř volně vyplněny čistými pšeničnými otrubami. Částice zachytí a volně váží zbytky dispergované těžké fáze. Po nasycení částic se zastaví průtok a čerpadlem 56 se zahuštěná disperze odsaje a dopraví se vstup separátoru 18. Konverze oleje na methylester za tímto stupněm je vyšší než 98,5 % a obsah mýdel v esterové fázi je nižší jak 0,15 % hmotn.

Krok d. Esterová fáze z koalescenčních filtrů 21 se mísí s vodnou fází odloučenou v separátoru 27 a dopravovanou čerpadlem 28 a dále s recyklem těžké fáze a směs prochází dynamicky míchaným vícestupňovým míšičem 22 do lamelového separátoru 23 s axiálně skloněnými lamelovými vestavbami. Při době prodlení 60 se zde oddělí vodně alkoholická fáze, která obsahuje méně jak 3 % hmotn. mýdel, z níž 40 % se vrací pomocí čerpadla 24 jako recykl na vstup míšiče 22 a zbytek se odvádí spojen 114 do regenerační kolony 57.

Přepadající esterová fáze, která obsahuje méně jak 0,05 % mýdel, se za čerpadlem 25 mísí s kyselou reakční směsí po esterifikaci mastných kyselin za zásobníku 53 přiváděnou spojen 129, s recyklem těžké fáze a s recyklovanou a čistou vodou v celkovém množství 97 l vody za hodinu, do níž se ještě přidává přívodem 133 0,180 l 75% kyseliny fosforečné za hodinu. Recyklovaná voda se přivádí ze sušicí kolony 30 a odparek 45 a 54 spoji 116, 128, 105 a s čerstvá voda přívodem 115. Směs dále prochází dynamicky míchaným vícestupňovým míšičem 26 do lamelového separátoru 27 s axiálně skloněnými lamelovými vestavbami. Při době prodlení 60 minut se zde oddělí vodná fáze, z níž 40 % se vrací jako recykl na vstup míšiče 26 a zbytek se odvádí na vstup míšiče 22.

Krok e. Methylester se suší za sníženého tlaku ve stripovací koloně 30 a ze zásobníku 32 se odvádí odvodem 117 do skladu.

Vodně alkoholické roztoky se přivádí spoji 114, 118, 119 a 124 k regeneraci methanolu do rektifikační kolony 57. Regenerovaný methanol se znovu použije v reakčních stupních. Do proudu na spoji 114 se přidává přívodem 125 přes vstřikovací ventil zředěný roztok kyseliny sírové, která rozloží přítomný mýdla. Mastné kyseliny oddělené v separátoru 59 se spojen 126 přivádí do zásobníku 60 k dalšímu zpracování. Vodná fáze ze separátoru 59 se zahustí odpařením vody na odparce 54. Koncentrovaný roztok glycerolu a solí se přidá k surovému glycerolu, který

se odtahuje ze separátoru 42. Destilovaná voda se po rekuperaci tepla recykluje a přivádí spojem 105 na vstup mísiče 26.

5 Krok f. Glycerinová fáze se v lamelovém separátoru 33 s axiálně skloněnými plechovými vestavbami oddělí od stržených jemných pletiv a/nebo rozkladných produktů fosfolipidů. Jejich zachycení napomáhá přidavkem čistých pšeničných otrub. Nahromaděný kal se podle potřeby odstraňuje filtrací. Část methanolu se z glycerinové fáze oddestiluje za atmosférického tlaku na filmové odparce 34. Zbytek se oddestiluje na filmové rotorové odparce 36 ze sníženého tlaku při teplotě až 130 °C. Deflegmátory 35 a 37 nad odparkami brání destilaci glycerolu. Methanol se odvádí spoji 118 a 119 k regeneraci do rektifikační kolony 57. Na vstup odparky 34 se přivádí menší část
10 mastných kyselin ze separátoru 42, aby se potlačilo pění glycerinové fáze při destilaci.

Směs glycerolu, mýdel a methylesteru se odebírá z paty odparky 36 čerpadlem 39 a uvádí do kaskády dvou míchaných smaltovaných reaktorů 40 a 41 vyhříváných na teplotu 90 a 110 °C.
15 Do rektoru 40 se přivádí přívodem 120 technická kyselina solná tak, aby pH směsi na výstupu rektoru 41 bylo 2,0–3,5. Směs se rozděluje v plastovém separátoru s axiálně skloněnými lamelami (PVDF) na fázi mastných kyselin, která se spojením 127 odvádí do zásobníku 60 k esterifikaci a na surový glycerol, který se shromažďuje v míchané nádobě 43.

20 Do nádoby se přidává 2 kg křemeliny a 2 kg dřevěných pilin za hodinu. Přivádí se také zahuštěný roztok glycerolu a solí z odparky 54. Směs se filtruje na polokontinuálním filtru 44. Filtr se po úpravě pH na 6 až 9 jednotek zahušťuje v odparce 45 a surový glycerol o koncentraci vyšší jak 85 % hmotn. se odvádí odvodem 123 do skladu. Oddestilovaná voda se odvádí spojem 128 na vstup mísiče 26 a využívá pro extrakci methylesteru.

25 Esterifikace mastných kyselin. Do vsádkového cirkulačního zařízení pro esterifikaci, které je tvořeno čerpadlem 51, tlakovým reaktorem 47, expanzním ventilem 48 a odparkou 49, se střídavě po vsádkách uvádí přívodem 131 deodorační mastné kyseliny získané rafinací výchozího oleje nebo ze zásobníku 60 mastné kyseliny získané rozkladem mýdel ve výše popsaném procesu.
30 Vsádka představuje 720 kg kyselin, k nimž se přidávají za míchání přívodem 134 2 l 50% kyseliny sírové. Po vyhřátí na 110 °C za cirkulace směsi se začne uvádět přívodem 132 kapalný methanol rychlostí 139 l za hodinu. Po třech hodinách je esterifikace ukončena. Směs se vychladí na 60 °C a spustí do zásobníku 52 v případě esterifikace deodoračních mastných kyselin a do zásobníku 53 v případě esterifikace mastných kyselin z procesu. Směsi se nadále využít v procesu odlišným způsobem, jak bylo výše popsáno.
35

Popsaným způsobem se zpracovalo za 24 hodin 40,8 tun surového řepkového oleje a 1,4 tuny mastných kyselin z fyzikální rafinace tohoto oleje a vyprodukovalo se 41,95 tuny methylesteru a 4,75 tuny surového glycerolu. Kvalita methylesteru odpovídá DIN 51606 s obsahem fosforu 4 mg/g. Čistota glycerolu byla 88 % hmotn.
40

Příklad 2

45 Popsaným způsobem při stejných průtokových rychlostech byl zpracován surový olej, který obsahovat 18 mg/g fosforu. Vyrobený methylester obsahoval 0,7 mg/g fosforu.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby esterů mastných kyselin a jednosytných alkoholů s jedním až pěti atomy uhlíku v molekule s nízkým až velmi nízkým obsahem fosfatidů reesterifikací rostlinných nebo živočišných tuků a/nebo olejů v různém stupni rafinace obsahujících až 1,5 % hmotn. volných mastných kyselin, až 0,7 % hmotn. vlhkosti, až 100 ppm fosforu a až 0,1 % hmotn. mechanických nečistot, za přítomnosti zásaditých katalyzátorů při teplotách až 100 °C za normálního nebo
10 zvýšeného tlaku až 1 MPa a za oddělování glycerinové fáze, a případnou esterifikací mastných kyselin, získaných zejména jako vedlejší produkt při rafinaci a při výše uvedené reesterifikaci tuků a/nebo olejů, za přítomnosti kyselých katalyzátorů a za oddělování reakční vody, **v y z n a - č u j í c í s e t í m**, že
- 15 a. tuk a/nebo olej se smísí a nechá se reagovat při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou 40 až 70 °C, a po dobu 10 vteřin až 2 h s minerální nebo organickou kyselinou v množství 0,001 až 0,5 % hmotn. vztaženo na výchozí olej,
- a/nebo
- 20 b. se tuk a/nebo olej smísí a nechá reagovat po dobu 30 vteřin až 1 h při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou 40 až 70 °C, se zásadou, která je rozpuštěna v alkoholické, v oleji omezeně rozpustné fázi, přičemž poměr ekvivalentů zásady a volných kyselin přítomných v oleji před smísením je nejméně 0,9/1 a v kontaktním separačním stupni se oddělí olejová fáze, která
- 25 c. se dále smísí a nechá reagovat s jednosytným alkoholem a zásadou, s výhodou s alkalickým hydroxidem nebo alkoholáty alkalických kovů, nejméně ve dvou za sebou řazených reakčních stupních, přičemž do každého stupně se přivádí čerstvý a/nebo regenerovaný jednosytný alkohol a zásada a za každým reakčním stupněm probíhá oddělování lehčí olejové a/nebo
30 esterové fáze od těžší glycerinové fáze v kontaktním separačním stupni.
- d. esterová fáze oddělená v posledním stupni podle kroku c. se extrahuje protiproudě vodou v množství 0,5 až 3 díly vztaženo na množství jednosytného alkoholu rozpuštěného v esterové fázi a nejméně ve dvou kontaktních separačních stupních, přičemž v prvním stupni se udržuje pH vyšší než 8,5 a v posledním nebo při více než dvou stupních v předposledním
35 stupni se udržuje přidávkem minerální nebo organické kyseliny pH směsi nižší než 8,5,
- e. lehčí esterová fáze oddělená v posledním stupni podle kroku d. se suší expanzí a/nebo stripováním za sníženého tlaku a těší vodná fáze, v níž se předem působením minerální kyseliny rozloží mýdla, se rozdělí rektifikací na jednosytný alkohol, který se vrátí do kroku c., a výše vroucí zbytek, který se dále rozdělí v kontaktním separačním stupni na odpadní vody a málo rozpustné mastné kyseliny a
- 40 f. glycerinová fáze oddělená v jednotlivých stupních podle kroku c., případně po kontaktu podle kroku b., se zpracuje oddestilováním jednosytného alkoholu, dále rozkladem mýdel minerální kyselinou, přičemž částečný rozklad mýdel může být proveden ještě před oddestilováním alkoholu, oddělením lehčí fáze mastných kyselin v konstantním separačním stupni a na závěr oddestilováním vody za sníženého tlaku na surový glycerol o čistotě 70 až 95 % hmotn.
- 45
- 50 2. Způsob výroby podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako alkoholická v oleji omezeně rozpustná fáze v kroku b. se použijí jednosytné a/nebo vícesytné alkoholy, jako je etylenglykol, propylenglykol a zejména glycerol.

3. Způsob výroby podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že jako alkoholická v oleji omezeně rozpustná fáze v kroku b. se použije zčásti nebo úplně glycerinová fáze, která vznikla částečnou reesterifikací oleje a/nebo glycerinová fáze z předchozí reesterifikace před dalším zpracováním podle kroku f., případně již zčásti rafinovaná, nebo surový vodný glycerol v různém stupni rafinace, přičemž koncentrace glycerolu v této fázi činí nejméně 20 % hmotn. a hmotnostní poměr glycerolu k oleji po smíchání je 2/100 až 15/100.
4. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že molární poměr jednosytného alkoholu v přepočtu na výchozí olej je v prvním reakčním stupni podle kroku c. s výhodou vyšší než 3,5/1 a ve druhém stupni nižší než 2/1, množství zásady v přepočtu na ekvivalent NaOH v prvním reakčním stupni s výhodou vyšší než 0,2 % hmotn. a ve druhém stupni nižší než 0,1 % hmotn. a doba prodlení v jednotlivých reakčních stupních je 1,5 až 20 minut.
5. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že v jednotlivých reakčních nebo kontaktních separačních stupních oddělená těžší fáze se přímo nebo s výhodou po odstranění části nebo veškerého jednosytného alkoholu a dále s výhodou po odstranění mýdel recykluje na vstup separačních stupňů, přičemž recyklační poměr může být 0,25 až 4/1.
6. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že mastné kyseliny oddělené od surového glycerolu v kroku f., s výhodou jejich část znečištěná emulgovanými příměsemi, se na počátku kroku f. recyklují a mísí s glycerinovou fází před jejím dalším zpracováním.
7. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že vodný glycerol se po oddělení mastných kyselin rafinuje působením aktivních hmot, jako je upravená křemelina, aktivní uhlí, a dělená rostlinná hmota a následující filtrací.
8. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že na glycerinovou fází podle kroku f. se po oddestilování jednosytného alkoholu působí minerální kyselinou v jednom, s výhodou v několika reakčních stupních při teplotě až 130 °C a době prodlení 0,5 až 2 h při konečném pH 2,0 až 6 a směs se rozdělí na těžší fází vodného glycerolu a lehčí fází mastných kyselin v jednom, s výhodou ve dvou kontaktních separačních stupních.
9. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že esterifikace mastných kyselin se provádí polokontinuálně tak, že v zařízení cirkulují mastné kyseliny spolu s kyselým katalyzátorem, přičemž kapalný nebo plynný jednosytný alkohol se přivádí do reakční části a páry vody a přebytečného alkoholu se odvádí z odpařovací části zařízení.
10. Způsob výroby podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že reakční směs po esterifikaci mastných kyselin získaných jako vedlejší produkt reesterifikace podle nároku 1., krok e. a f. nebo z cizích zdrojů se připojí k ostatní esterové fázi v kroku d. a směs po esterifikaci mastných kyselin z cizích zdrojů, která obsahuje více než 10 % nezreagovaných tuků a/nebo olejů, se připojí k olejové nebo esterové fázi v jednom z kroků a., b. nebo c.
11. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že odpadní vody se zahustí na obsah glycerolu 10 až 80 % hmotn. a koncentrát se dále zpracuje s ostatním vodným glycerolem podle nároku 1., krok f. a nebo se zpracuje spolu se spodními louhy z výroby mýdel.
12. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že se provádí kontinuálně.

13. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po oddělení lehké a těžké fáze v jednotlivých kontaktních separačních stupních se využívá gravitačního účinku spolu s koalescenčním účinkem hydrofilních substancí, které v kontaktu s médiem napomáhají splývání a odlučování dispergovaných kapek těžké fáze, přičemž takovými hydrofilními substancemi mohou být zejména drátěné přepážky, plechové nebo plastové vestavby, rovné, lamelové nebo strukturované, axiálně nebo radiálně skloněné, dále minerální nebo přírodní vlákna a tkaniny, hydrofilní hrubozrné částice, jako jsou části rostlin nebo plodů zejména obilné otruby nebo dělená dřevní hmota a také těžká glycerinová fáze.

10

1 výkres

15

