

C10G 3/00 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-118
(22) Přihlášeno: 06.03.2020
(40) Zveřejněno: 18.08.2021
(Věstník č. 33/2021)
(47) Uděleno: 07.07.2021
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 18.08.2021
(Věstník č. 33/2021)

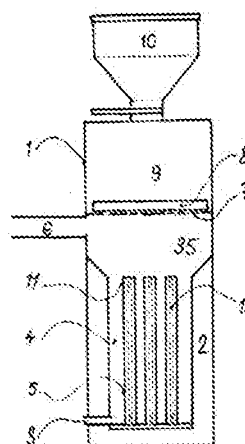
(56) Relevantní dokumenty:
(Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review; Bhabani Prasanna Pattanaik, Rahul Dev Misra; Renewable and Sustainable Energy Reviews 73; 1364-0321; https://www.researchgate.net/publication/313226661_Effect_of_reaction_pathway_and_operating_parameters_on_the_deoxygenation_of_vegetable_oils_to_produce_diesel_range_hydrocarbon_fuels_A_review) 2017; (Biofuel preparation from waste chicken fat using coal fly ash as a catalyst: optimization and kinetics study in a batch reactor; P. Suchamalakong, S. Pengnarapat, P. Reubroycharoen, T. Vitidsant; Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 7, Issue 3, 103155; ISSN: 2213-3437; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343719302787?via%3Dihub>) 2019.
US 2011232163 A1; CZ 306462 B6; US 2015148553 A1; EP 2684938 A2; CN 102888240 A; EP 2346962 A2.

(73) Majitel patentu:
MANEKO, spol. s r.o., Praha 6, Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Alois Vašíček, CSc., Chrtůč, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby motorových paliv z triglyceridů mastných kyselin a zařízení k provádění způsobu

(57) Anotace:
Způsob spočívá v tom, že sloupcem čistého uhlíku, jehož vrstvy se vlivem gravitace neustále posouvají a který se uvnitř sloupce ve vertikálním směru vyhřívá na teplotu 650 až 950 °C, současně proudí v opačném směru působení gravitace kapalně triglyceridy mastných kyselin o vstupní teplotě 50 až 100 °C. Teploty se horizontálním směrem od vyhřívání místa směrem k obvodu sloupce snižují. Ve vrstvách, kde teplota po obvodu sloupce dosahuje 350 až 450 °C, dochází na povrchu částic uhlíku k dezoxidačnímu rozkladu triglyceridů mastných kyselin a k tvorbě par a plyných produktů, jejichž teploty varu jsou nižší, než je teplota rozkladu a které odcházejí horní vrstvou nesmočeného vyhřátého čistého uhlíku. Následným ochlazením se tyto páry a plyny rozdělí na kapalná motorová paliva a hořlavé plyny, proces dezoxidace probíhá kontinuálně při normálním atmosférickém tlaku. Zařízení k provádění způsobu sestává z reaktoru (1), který má dolní reakční část (4) vyplněnou čistým uhlíkem a horní prostor (35) reaktoru (1) pro odvod plyných rozkladných produktů a doplňování čistého uhlíku. Reakční část (4) reaktoru (1) je opatřena tepelnou izolací (2) a přívodním potrubím (3) pro přívod triglyceridů mastných kyselin a je vertikálně rozdělena nejméně jedním topným elementem (5) o teplotě 950 až 1000 °C.



Způsob výroby motorových paliv z triglyceridů mastných kyselin a zařízení k provádění způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby motorových paliv z přírodních triglyceridů mastných kyselin a výrobního zařízení.

10

Dosavadní stav techniky

Ve snaze o snižování emisí oxidu uhličitého v ovzduší je vytvořen trend v nahrazování ropných produktů v motorových palivech produkty, které mají původ ve fotosyntéze. Při tomto přírodním procesu se spotřebovává oxid uhličitý ze vzduchu k tvorbě přírodních látek. Tímto způsobem dochází ke snižování kumulovaného množství oxidu uhličitého ze spalovacích procesů v ovzduší. Současná legislativní opatření tento směr podporují.

Problematika náhrady ropných produktů v motorových palivech produkty přírodního původu však má své limity. Jedno z těchto omezení tkví ve vlastním složení alternujícího paliva. V případě motorové nafty, paliva pro vznětové Diesellové motory, je nejrozšířenější náhradou methylester řepkového oleje. Dávkování methylesteru do motorových paliv je omezeno jeho aditivními fyzikálními vlastnostmi a jeho vlivem na životnost motorů, a to v množství do 8 % objemu paliva. Druhé omezení je spojeno s druhem oleje, který je pro tuto aplikaci vhodný, tedy s olejem produkovaným z řepky olejné. Jiné oleje pro reesterifikaci nenašly uplatnění, neboť jejich příměs do motorové nafty se neosvědčila. Třetím omezením je strop v možnosti využití orné půdy na zvyšování produkce. V této oblasti jsou ještě rezervy v zemích třetího světa, kde se však produkují oleje jiného druhu, než je olej řepkový. Hektarový výnos oleje z řepky olejné je daleko nižší, než je tomu u jiných olejnin, ale z těch jsou reesterifikační produkty pro motorová paliva nepoužitelné. Přitom, vezme-li se v úvahu uhlovodíkový zbytek z jejich mastných kyselin, nabízí se vysoce kvalitní motorové palivo. Z tohoto důvodu se vývoj v oblasti biopaliv zaměřuje na možnosti výroby biopaliv z jiných olejů, než je řepkový olej, jehož cenu navíc zvyšuje vysoká poptávka, a jsou dnes známy metody, které dovedou uhlovodíky z těchto olejů získat. Jednou z metod je katalytická hydrogenace přírodních olejů a tuků, respektive triglyceridů mastných kyselin, z nichž jsou odstraněny atomy kyslíku a vznikají příslušné uhlovodíky dle složení mastných kyselin a glycerin přechází na propanovou frakci. Tato metoda, nazývaná odborně HVO (Hydrogenated Vegetable Oils), produkuje vysoce kvalitní diesellová paliva, avšak nároky na zařízení, katalyzátory a vodík ji činí natolik ekonomicky náročnou, že dosud nenašla širší praktické uplatnění. Jiné hydrogenační postupy dávají přírodní triglyceridy mastných kyselin do zpracovávané ropy v legislativou stanoveném množství a při následném odsiřování hydrogenačním procesem vzniká ze síry sulfan a přirozeně je současně i odstraněn kyslík z molekul triglyceridů mastných kyselin. Tuto metodu aplikuje jen málo rafinérií, z důvodu prakticky nemožné kontroly aditivace produktu biosložkou, neboť zde vzniklé uhlovodíky jsou identické s ropnými a proces tak naráží na legislativní bariéru. Podobně jako při hydrogenaci lze získat uhlovodíky z přírodních triglyceridů mastných kyselin také tím, že ze struktury triglyceridů mastných kyselin je odstraněn kyslík, tedy jejich dezoxidací.

Patent US 2011232163 A1 popisuje získávání uhlovodíků co by biopaliva postupem, kdy se pyrolýzní olej, získaný rozkladem lignocelulóзовých hmot, zahřívá na teploty 280 až 370 °C při tlaku 12 až 30 MPa. Do takto připravené hmoty se přivádí oxid uhelnatý a voda, které působí katalyticky, v poměrech 0,5 : 1 až 5 : 1 a tlaku na přeměnu pyrolýzního oleje na uhlovodíky.

Článek „Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review: 73, 1364-0321“ popisuje zkušenosti řady autorů s reakcemi probíhajícími při deoxidaci triglyceridů vyšších mastných kyselin a vliv

reakčních podmínek na jejich průběh přeměny na uhlovodíky použitelné jako motorová paliva. Deoxidaci rostlinných olejů provádí různě, v rozmezí 300 až 450 °C, všichni v přítomnosti katalyzátorů na bázi kovových sulfidů nebo kovových katalyzátorů obsahujících Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Rh, Ir and Os. Tyto kovové prvky jsou ukotveny na aktivním uhlí a katalytický efekt spatřují autoři v katalytické soustavě Pd/C, Pt/C, Ru/C, Mo/C, Ni/C, Rh/C, Ir/C či Os/C. Kromě toho se zabývají účinky katalyzátoru na nosičích Al₂O₃ v různých modifikacích jejich struktury nebo používají katalyzátory na bázi nanomateriálů, jako jsou NiMoS nebo CoMoS. Všechny studie pracují s rozpouštědly a pracují v atmosféře obsahující vodík, který má vesměs pozitivní vliv. Některé práce uvádí parciální tlak vodíku 9 až 10 MPa. Závěrem článku je konstatování, že u většiny popisovaných postupů dochází k značné inaktivaci katalyzátorů, proces deoxidace klesá s delším řetězcem mastné kyseliny. Proces deoxidace se zvyšuje s nižším bodem varu použitého rozpouštědla. Dále se konstatuje, že uvedené metody vyžadují další výzkum, neboť jsou neekonomické.

V patentu EP 2129746 A1 je popsán způsob výroby alifatických a cyklických uhlovodíků metodou dezoxidace přírodních látek. Tato metoda využívá kombinovaného záření magneto-elektrického a infračerveného na roztok přírodních olejů a tuků s příměsí dezoxidačního činidla na bázi organických sloučenin s vysokým obsahem uhlíku, zejména těžkých ropných produktů, jako je asphalt. Působením tohoto záření dochází k lokálnímu ohřevu roztoku asfaltu v oleji a na stěnách zářiče dochází k dezoxidační reakci, ze které jsou vygenerovány páry uhlovodíků. Po jejich zkondenzování se získá směs benzínové a naftové frakce. Tyto frakce se destilačně oddělí na motorovou naftu a benzín. Nízká výtěžnost metody, která je odvislá od velikosti aktivních ploch zářiče, však neumožňuje průmyslové využití. Tento nedostatek se snaží odstranit další známý způsob, využívající zařízení popsané v CZ 306462 (B6) 2017-02-01. V tomto provedení reakční směs prakticky identická jako v předchozí publikaci, to jest roztok asfaltu v přírodním oleji, je dezoxidována v tenkém filmu této směsi na stěnách reaktoru, které se temperují na teplotu 400 až 650 °C. Roztíraná vrstva roztoku se zároveň podrobuje katalytickému působení železa, při kterém dochází k reakci atomů kyslíku obsažených v molekulách zpracovávaného oleje a/nebo tuku a/nebo jejich směsi, s atomy uhlíku z přídavku organických sloučenin rozpuštěných ve vstupním roztoku, za vzniku reakčních produktů, které jsou v plynném stavu průběžně odváděny z reakčního prostoru k ochlazení a kondenzaci. Plynná fáze je směsí propanu a jeho derivátů a kapalnou fází lze považovat za směs benzínu s naftou. Oproti metodě předešlé tato metoda sice výrazně zvyšuje rychlost produkce, ale postrádá výhodu autoregulace, která u předcházející metody spočívá v tom, že zářič ponořený do kapaliny se ohřívá na teplotu roztoku asfaltu v přírodním oleji, z kapalné hmoty oleje se stane uhlovodík, jehož bod varu je nižší než bod varu kapaliny, páry odcházejí od povrchu zářiče a ten je zaplaven další kapalinou, takže se po nějakém čase ustaví rovnováha zabráňující přehřátí a produkt dezoxidační reakce v sobě neobsahuje degradační podíly. Ulpívání hmoty na přehřátém válci reaktoru naopak k této degradaci přispívá a svůj negativní podíl na tomto jevu má i struktura použitého dezoxidačního činidla. Nezreagované těžké ropné frakce se usazují na stěnách reaktoru a degradují a degradační produkty se rozpouštějí ve vzniklém biopalivu, které je pak výrazně tmavého zabarvení, což snižuje jeho prodejnost, neboť používání jediného dosud známého biopaliva, metylesteru řepkového oleje, vneslo do paliv žluté zabarvení a konvence se jen těžko boří.

Podstata vynálezu

Nedostatky výše uvedených způsobů výroby motorových paliv odstraňuje dezoxidace triglyceridů mastných kyselin uhlíkem způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sloupcem čistého uhlíku, vybraného ze skupiny tvořené rozmělněným dřevěným uhlím, kanálovými, retortovými, termickými, acetylenovými, lampovými gumárenskými sazemí nebo jejich směsí s měrným povrchem 1 až 155 m²/g, a jehož vrstvy se vlivem gravitace neustále posouvají a který se uvnitř sloupce ve vertikálním směru vyhřívá a v místě vyhřívání dosahuje teploty 650 až 950 °C, současně proudí v opačném směru působení gravitace kapalně triglyceridy mastných kyselin o vstupní teplotě 50 až 100 °C, čímž se vyplňují mezery mezi částicemi uhlíku,

- vrstvy uhlíku se ochlazují a kapalné triglyceridy mastných kyselin se zahřívají, tím se teploty horizontálním směrem od vyhřívaného místa směrem k obvodu sloupce snižují, ve vrstvách, kde teplota po obvodu sloupce dosahuje 350 až 450 °C, dochází na povrchu částic uhlíku k dezoxidačnímu rozkladu triglyceridů mastných kyselin a k tvorbě par produktů, které z tohoto
- 5 prostoru odcházejí ve směru proti působení gravitace a uvolněný prostor po těchto produktech je zaplněn jednak triglyceridy, proudícími proti směru gravitace, tak i čistým uhlíkem ve směru gravitace, dezoxidací na povrchu částic uhlíku se triglyceridy mastných kyselin rozkládají na alifatické uhlovodíky odvozené ze struktury mastných kyselin a na produkty odvozené ze struktury glycerinu, teploty varu vzniklých produktů jsou nižší, než je teplota rozkladu
- 10 triglyceridů mastných kyselin a rozkladné produkty ve formě par a plynů odcházejí horní vrstvou nesmočeného čistého uhlíku vyhřátého na obvodu sloupce čistého uhlíku na 500 °C, následným ochlazením se tyto páry a plyny rozdělí na kapalná motorová paliva a hořlavé plyny, proces dezoxidace probíhá kontinuálně při normálním tlaku.
- 15 Celý proces se reguluje úpravou teploty vyhřívání a rychlostí proudění kapalných triglyceridů mastných kyselin, při němž se po obvodu sloupce ve vertikálním směru udržuje teplotní gradient od 50 do 500 °C a v 70 až 85 % výšky sloupce čistého uhlíku se nastaví po obvodu sloupce teplota v rozmezí 350 až 450 °C.
- 20 Zařízení k provádění tohoto postupu je kontinuální a spočívá v tom, že sestává z reaktoru, který má dolní reakční část, pro průběh dezoxidační reakce, a horní prostor pro odvod plyných rozkladných produktů dezoxidační reakce a doplňování čistého uhlíku, dno a stěny reaktoru v dolní reakční části jsou opatřeny tepelnou izolací, stěnou nade dnem reaktoru a tepelnou izolací prochází přívodní potrubí pro přívod triglyceridů mastných kyselin, celou dolní reakční částí
- 25 reaktoru vertikálně prochází nejméně jeden topný element, jehož teplota se pohybuje v rozmezí 950 až 1000 °C, reakční část reaktoru mezi topnými elementy je vyplněna čistým uhlíkem, nad tepelnou izolací reaktoru je v horním prostoru reaktoru umístěno výstupní potrubí pro odvod plyných rozkladných produktů dezoxidační reakce triglyceridů mastných kyselin, v horním prostoru reaktoru nad výstupním potrubím je umístěna perforovaná přepážka se stěrkou pro
- 30 dávkování čistého uhlíku, nad perforovanou přepážkou je nádoba pro akumulaci čistého uhlíku, která je přes těsnici uzávěr propojena s hermeticky uzavřenou násypkou čistého uhlíku.
- Topné elementy jsou vyhřívány elektricky nebo spaliny, jejich teplota je regulovatelná a pohybuje se v rozmezí 950 až 1000 °C.
- 35 Elektrický topný element sestává z první trubky, vertikálně umístěné v celé délce reakční části reaktoru, která je v horní části zaslepená a v dolní části zakončená v úrovni dna reaktoru, v první trubce je umístěna keramická trubice, na níž je navinutý odporový drát napojený na přívod proudu.
- 40 Topný element vyhříváný spaliny sestává z druhé trubky, která je rovněž vertikálně umístěná v celé reakční části reaktoru. Do reakční části reaktoru vstupuje dnem reaktoru a vystupuje boční stěnou reaktoru v horní reakční části reaktoru.
- 45 Reakční část reaktoru je s výhodou mezi tepelnou izolací a topnými elementy do výšky 1/3 ode dna reakční části vyplněna keramickými anebo kovovými částicemi ke zlepšení přestupu tepla.
- Přívodní potrubí pro přívod triglyceridů mastných kyselin je přes dávkovací čerpadlo propojeno se zásobníkem triglyceridů mastných kyselin.
- 50 Výstupní potrubí pro odvod plyných rozkladných produktů je spojeno s chladičem, který je spojen s uzavřenou sběrnou nádobou pro zkondenzovanou kapalinu, sběrná nádoba je v horní části propojena prvním potrubím pro odvod plyných produktů s plynojemem.
- 55 Plynojem je s výhodou spojen s pohonem spalovacího motoru elektrocentrály, která je zdrojem

elektrického proudu v odporových drátech navinutých na keramické trubice.

Druhé trubky pro spaliny umístěné vertikálně v reakční části reaktoru jsou s výhodou v dolní reakční části reaktoru propojeny s prostorem topeniště spojeného s přívodem topného plynu z propan-butanové bomby přes první ventil a třetí trubicí pro přívod vzduchu, v horní reakční části reaktoru druhé trubky pro spaliny ústí přes prostor sběru spalin do atmosféry a plynojem je přes druhý ventil propojen s prostorem topeniště.

Mezi stěnou reaktoru a tepelnou izolací jsou instalována tepelná čidla.

Na rozdíl od známých způsobů deoxidace triglyceridů mastných kyselin, které probíhají v jejich roztocích s látkami bohatými na uhlík, například asfaltem, případně nízkým obsahem čistého uhlíku, nebo různých katalyzátorů či v prostředí vodíku, při teplotách roztoků o teplotách 300 až 450 °C reakce podle vynálezu probíhá v heterogenním prostředí, kde sloupcem čistého uhlíku, jehož vrstvy se vlivem gravitace neustále posouvají a který je vyhříván topnými elementy, které mají teplotu 950 až 1000 °C, proudí v opačném směru působení gravitace kapalné triglyceridy mastných kyselin. Kolem topného elementu a vrstvou částic čistého uhlíku, s nimiž je v těsném kontaktu, protéká chladnější kapalina triglyceridů, která se zahřívá a tím ochlazuje topný element i vrstvu čistého uhlíku. Proudící kapalina triglyceridů mastných kyselin se vstupní teplotou 50 až 100 °C se postupně zahřívá a vrstva čistého uhlíku se ochlazuje a tím se teploty horizontálním směrem od vyhřívaného místa směrem k obvodu sloupce snižují. Částice čistého uhlíku, které jsou v přímém kontaktu topného elementu, se zahřívají nad teplotu potřebnou k aktivaci uhlíku a iniciují dezoxidační proces, který probíhá spontánně na povrchu částic uhlíku ve vrstvách, kde teplota po obvodu sloupce dosahuje 350 až 450 °C. Při dezoxidačním rozkladu triglyceridů mastných kyselin dochází k tvorbě par a plynů produktů, které z tohoto prostoru odcházejí ve směru proti působení gravitace a uvolněný prostor po těchto produktech je zaplněn jednak triglyceridy, proudícími proti směru gravitace, tak i čistým uhlíkem ve směru gravitace. Triglyceridy mastných kyselin se rozkládají na alifatické uhlovodíky odvozené ze struktury mastných kyselin a na produkty odvozené ze struktury glycerínu. Teploty varu vzniklých produktů jsou nižší, než je teplota rozkladu triglyceridů mastných kyselin a rozkladné produkty ve formě plynů odcházejí vrstvou nesmočeného na 500 °C vyhřátého čistého uhlíku z reaktoru, následným ochlazením se tyto plyny rozdělí na kapalná motorová paliva a hořlavé plyny. Uvolněné místo po rozložených triglyceridech mastných kyselin a spotřebovaném uhlíku se automaticky kontinuálně doplňuje dalším uhlíkem a kapalinou triglyceridů mastných kyselin, které se opět postupně temperují. Dezoxidační reakce probíhá kontinuálně při atmosférickém tlaku. Celý proces lze regulovat úpravou vyhřívací teploty a rychlostí proudění kapalných triglyceridů mastných kyselin, tak aby se po obvodu sloupce ve vertikálním směru udržoval teplotní gradient od 50 do 500 °C a aby se v 70 až 85 % výšky sloupce čistého uhlíku po obvodu sloupce ustálila teplota v rozmezí 350 až 450 °C.

Dezoxidační reakce triglyceridů mastných kyselin čistým uhlíkem podle předloženého vynálezu probíhá kontinuálně v heterogenní soustavě a při atmosférickém tlaku, na povrchu částic čistého uhlíku, které jsou ve značném přebytku. Její průběh lze jednoduše regulovat. Získané produkty nejsou znečištěny žádnými dalšími látkami, jako jsou dosud používaná rozpouštědla nebo katalyzátory a jejich nosiče.

Zařízení k provádění tohoto způsobu deoxidace triglyceridů mastných kyselin na pevné fázi dezoxidačního činidla, kterým je čistý uhlík, sestává z reaktoru, jehož dolní reakční část je naplněna čistým uhlíkem, který je vyhříván vertikálně umístěnými topnými elementy, jejichž teplota se pohybuje v rozmezí 950 až 1000 °C. V horním prostoru reaktoru je umístěna perforovaná přepážka se stěrkou pro kontinuální dávkování čistého uhlíku z nádoby pro akumulaci čistého uhlíku. Do reaktoru je dávkovacím čerpadlem přívodním potrubím dodáván tekutý triglycerid mastných kyselin o teplotě cca 50 °C ze zásobníku triglyceridů mastných kyselin. Tekutina se v reakční části ohřívá a postupně stoupá a vyrovnává svou teplotu s čistým uhlíkem umístěným v reakční části. V dezoxidační zóně při teplotě 350 až 450 °C na vnitřní stěně

reaktoru v reakční části dochází k rozkladu mastných kyselin a reakční plyny prochází nesmočeným čistým uhlíkem do neizolovaného horního prostoru reaktoru a odchází výstupním potrubím do chladiče. Zkondenzovaná kapalina o teplotě 50 až 60 °C je jímána v uzavřeném sběrné nádobě. Plyné rozkladné produkty jsou z horní části sběrné nádoby kontinuálně
 5 odváděny prvním potrubím do plynojemu. Tyto plyné produkty slouží k pohonu spalovacího motoru elektrocentrály, která dodává proud a vyhřívá první trubky elektricky vyhřívanému topnému elementu nebo se spaliny využijí k vyhřívání druhých trubek topného elementu.

Jsou-li k ohřevu reakční části reaktoru použity spaliny, je reakční část reaktoru vyhřívána průchozími druhými trubkami pro odvod spalin, které vznikají z plyného paliva přicházejícího do prostoru topeniště přívodem topného plynu. Vzduch k hoření do topeniště vstupuje třetí
 10 trubkou. Druhé trubky ústí v prostoru sběru spalin a odchází druhým potrubím pro odvod spalin do atmosféry. Před naplněním reakční části reaktoru triglyceridy je reaktor vyhříván topným plynem, nejlépe propan-butanem. Pomocí prvního ventilu z plynové bomby je napojen přívod
 15 topného plynu do prostoru topeniště a zapálen. Po vyhřátí reaktoru na teplotu nad 400 °C je dávkováním triglyceridů čerpadlem nastaven v reakční části reaktoru vertikálním směrem teplotní gradient 50 až 500 °C a začne probíhat reakce dezoxidace. Plynojem se začíná naplňovat. Poté, co se plynojem naplní do poloviny, otevře se druhý ventil pro přívod plynu z plynojemu do prostoru topeniště a přívod plynu od plynové bomby se prvním ventilem uzavře.

V reaktoru v průběhu dezoxidace postupuje proud vstupní suroviny reaktorem směrem nahoru, proti tomuto proudu se doplňuje spotřebovaný uhlík a páry rozkladných produktů odcházejí výstupním potrubím z horního prostoru reaktoru. Ohřev pomocí topných elementů, elektricky
 25 vyhříváných prvních trubek anebo spalinami vyhříváných druhých trubek, se reguluje průchodem elektrického proudu anebo množstvím topného plynu. Teplotní gradient uvnitř reaktoru se zvyšuje ode dna nahoru a jeho optimum se stanoví dle naměřených teplot po obvodu sloupce čistého uhlíku, mezi stěnami reaktoru a tepelnou izolací. Při kontinuálním, optimálním procesu způsobu dezoxidace se v 70 až 85 % výšky po obvodu sloupce čistého uhlíku v reakční části reaktoru udržuje přibližně konstantní teplota v rozmezí 350 až 450 °C. Reakční optimum se
 30 reguluje jednak přívodem energie do topných elementů a jednak rychlostí proudění vstupní suroviny. Kapacitu zařízení lze upravovat výškou sloupce čistého uhlíku. Zařízení je snadno obsluhovatelné a jeho provoz je vysoce ekonomický. Při jeho provozu nevznikají žádné odpady.

35 Objasnění výkresů

Obr. 1 znázorňuje reaktor s elektrickými vyhřívanými topnými elementy.

Obr. 2 znázorňuje reaktor, kde topnými elementy jsou druhé trubky vyhřívané plynem.

Obr. 3 znázorňuje reaktor s elektrickými vyhřívanými topnými elementy, spojený s chladičem reakčních produktů a plynojemem, který je propojen s elektrocentrálou.

Obr. 4 znázorňuje reaktor, kde topnými elementy jsou druhé trubky vyhřívané spalinami, spojený
 45 s chladičem reakčních produktů a plynojemem, který je propojen s topeništěm.

Příklady uskutečnění vynálezu

50 Příklad 1

Pro výrobu motorového paliva byl jako surovina použit použitý fritovací olej z produkce firmy Viking group s.r.o. Čáslav, v množství 1000 litrů, a zařízení podle vynálezu znázorněné na obr. 1 a 3. Reaktor 1 o rozměrech půdorysně 600 x 600 mm s výškou 1600 mm, opatřený přívodním
 55 potrubím 3 pro přívod vstupní suroviny a výstupním potrubím 6 pro odvod par produktů. Reakční

část 4 má půdorys o rozměrech 400 x 400 mm a výšku 700 mm. Do jejího dna jsou vertikálně přivařeny topné elementy 5 v počtu devíti kusů. Topné elementy 5 sestávají z prvních trubek 11 délky 700 mm, které jsou v horní části zaslepeny a v dolní části mají otvor procházející dnem reakční části 4. Přes tyto otvory jsou v topných elementech 5 zafixovány keramické trubice 12, na nichž je navinutý odporový drát KANTAL A1 o průměru 2 mm, s vývody pod dno reaktoru 1 a je napojen na přívod proudu. Reakční část 4 je z vnější strany opatřena tepelně izolační vrstvou 2 Isofrax 50 ve dvou vrstvách. Prostor v reakční části 4 mezi jejími stěnami a topnými elementy 5 je do výšky 1/3 ode dna (200 mm) vyplněn směsí keramických a kovových částic o zrnitosti do 20 mm, ke zlepšení přestupu tepla. Nad touto vrstvou je prostor vyplněn do výšky zaslepení topných elementů 5 sazemí (gumárenské saze granulované). Saze jsou umístěny v uzavřené a utěsněné násypce 10, pomocí uzávěru se přivádějí do prostoru 9 pro akumulaci čistého uhlíku, jehož dno je tvořeno válcovitým sítím 7 a uvnitř prostoru se kruhovitě pohybuje sítěrka 8, která dávkuje přes síto saze do horního prostoru 35 reaktoru 1. Mezi vertikální stěnou reakční části 4 reaktoru 1 a tepelnou izolací 2 po obvodu sloupce čistého uhlíku jsou instalována teplotní čidla pro stanovení teplot v daných místech. Do reaktoru 1 je dávkovacím pístovým čerpadlem 19 přes přívodní potrubí 3 dodáván olej, který čerpadlo nasává ze zásobníku 20 triglyceridů mastných kyselin. Rozkladné produkty odcházejí z horního prostoru 35 reaktoru 1 výstupním potrubím 6 do trubkového chladiče 21, který je chlazen průchodem vzduchu dodávaným radiálním ventilátorem 22. Zkondenzovaná kapalina o teplotě 50 až 60 °C je jímána do uzavřené sběrné nádoby 23 o objemu 200 litrů propojovacím potrubím 24 chladič 21 - sběrná nádoba 23. Plynne rozkladné produkty jsou z horní části sběrné nádoby 23 kontinuálně odváděny prvním potrubím 25 do membránového plynojemu 26 o maximálním objemu 1 m³. Tyto plynne produkty slouží k pohonu spalovacího motoru elektrocentrály 27 s elektrickým výkonem 10 kW. Tento zdroj elektrické energie napájí regulovaný zdroj 28 elektrického proudu s parametry konstantního výstupního stejnosměrného napětí 40 V a s regulovaným proudem 0 až 200 A. Regulovaný elektrický proud je pomocí kabelů 29 silového proudu paralelně připojen ke každému z vinutí všech devíti topných těles 5, jejichž teplota lze regulovat a může dosahovat teploty 950 až 1000 °C. Kapalný produkt byl ze sběrné nádoby 23 periodicky přečerpáván pomocí zubového čerpadla 30 do zásobníku 31 produktu o objemu 1000 litrů.

V prostoru reaktoru 1 byla pomocí elektrického proudu nastavena na vstupu teplota 50 °C a ve výšce 75 % sloupce uhlíku byla teplota čidla na vnitřní stěně reaktoru 1 až 420 °C, a to při průtoku vstupního oleje kolem 100 litrů za hodinu. Vzhledem k tomu, že reakce látek v reaktoru 1 má indukční periodu cca 150 minut, byla první stadia ohřevu provedena napojením na místní elektrický rozvod. Ze zpracovaného použitého oleje 1000 litrů bylo získáno 870 litrů kapaliny, jejíž vlastnosti ukazuje destilační křivka tabulka 1. Kromě oleje se spotřebovalo také přibližně 20 kg sazí.

Tabulka 1

Destilační křivka

Parametr	Jednotka	Hodnota	Metoda	Nej
Hustota při 15 °C	kg/m ³	841,4	SOP 18/01	±0,02%
Bod vzplanutí, PM	°C	<20	SOP 25/02	
Obsah vody, KF	% hmotn.	0,320	SOP 23/02	±2%
Začátek destilace, IBP	°C	75	SOP 20/01	±3%
10 % obj.	°C	180	SOP 20/01	±5%
20 % obj.	°C	216	SOP 20/01	±5%
30 % obj.	°C	235	SOP 20/01	±5%
40 % obj.	°C	249	SOP 20/01	±5%
50 % obj.	°C	261	SOP 20/01	±5%
60 % obj.	°C	273	SOP 20/01	±5%
70 % obj.	°C	284	SOP 20/01	±5%
80 % obj.	°C	298	SOP 20/01	±5%

	90 % obj.	°C	317	SOP 20/01	±5%
	do 100 °C predestiluje	% obj.	2	SOP 20/01	±5%
	do 200 °C predestiluje	% obj.	15	SOP 20/01	±5 %
	do 250 °C predestiluje	% obj.	41	SOP 20/01	±5 %
5	do 300 °C predestiluje	% obj.	81	SOP 20/01	±5%
	Conradsonův				
	karbonizací zbytek	% hmotn.	0,25	STN EN ISO10370 sa	±10%

10 (metody SOP jsou podnikovými normami společnosti Naftové doly Hodonín, kde se analýzy prováděly)

Příklad 2

15 V zařízení podle vynálezu (obr. 2 a 4) bylo k rozkladu 200 litrů slunečnicového oleje použito zařízení s ohřevem reaktoru pomocí spalín o teplotě 950 až 970 °C. Toto zařízení je rozměrově shodné se zařízením z předchozího příkladu. V konstrukční odlišnosti je reakční část 4 opatřena průchozími druhými trubkami 13 pro odvod spalín, které vznikají z plynného paliva přicházejícího do prostoru topeniště 14 přívodem topného plynu 15. Vzduch k hoření vstupuje do topeniště 14 třetí trubkou 16. Druhé trubky 13 ústí v prostoru 17 sběru spalín a odchází odvodním druhým potrubím 18 do atmosféry. Po naplnění reakční části 4 sazemi byl pomocí prvního ventilu 32 pro přívod plynu z plynové bomby napojen topný plyn (propan-butan), druhý ventil 34 pro přívod plynu z plynojemu 26 byl uzavřen a třetím ventilem 33 byl nastaven průtok propan-butanu potrubím 15 a zapálen. Po 30 minutách se spustilo dávkování čerpadlem 19. Po dalších 10 minutách se ustavila u dna reaktoru 1 teplota 150 °C a v dezoxidační části až 450 °C. V tomto režimu bylo všech 200 litrů zpracováno za dalších 95 minut. Poté, co se plynojem 26 naplnil do poloviny, byl otevřen přívod plynu z plynojemu 26 do hořáku topeniště 14 druhým ventilem 34 a prvním ventilem 32 byl přívod od plynové bomby uzavřen.

30 Z této zkoušky bylo získána 165 litrů produktu. Jeho destilační křivka se od předchozí výrazně nelišila. Další detekce produktu se neprováděla. Spotřeba sazí činila 4 kg.

35 Vzniklý produkt byl zbaven lehkých podílů tak, že byl po dobu 12 hodin uložen v evakuované nádobě při podtlaku 0,05 MPa, poté byl přefiltrován na rukávci s otvory 1 mikrometr a tento roztok posloužil k motorové zkoušce jako bio příměs k motorové naftě, v poměru 85 % nafty s 15 % produktu podle vynálezu. Po osmihodinové zkoušce na motorové brzdě nebyly zjištěny žádné podstatné anomálie oproti spalování čisté nafty.

40 Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný při výrobě motorových paliv z přírodních triglyceridů mastných kyselin, zejména použitých odpadních olejů a tuků. Je vysoce ekonomický.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby motorových paliv z přírodních triglyceridů mastných kyselin dezoxidací uhlíkem, **vyznačující se tím**, že sloupcem čistého uhlíku, jehož vrstvy se vlivem gravitace neustále posouvají a který se uvnitř sloupce ve vertikálním směru vyhřívá na teplotu 650 až 950 °C, současně proudí v opačném směru působení gravitace kapalné triglyceridy mastných kyselin o vstupní teplotě 50 až 100 °C, teploty horizontálním směrem se od vyhřívání místa směrem k obvodu sloupce snižují, ve vrstvách, kde teplota po obvodu sloupce dosahuje 350 až 450 °C, dochází na povrchu částic uhlíku k dezoxidačnímu rozkladu triglyceridů mastných kyselin a k tvorbě par a plynných produktů, jejichž teploty varu jsou nižší, než je teplota rozkladu triglyceridů mastných kyselin, a které odcházejí horní vrstvou nesmočeného vyhřátého čistého uhlíku, následným ochlazením se tyto páry a plyny rozdělí na kapalná motorová paliva a hořlavé plyny, proces dezoxidace probíhá kontinuálně při normálním atmosférickém tlaku.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nastavení teplotního gradientu po obvodu sloupce čistého uhlíku ve vertikálním směru v rozmezí od 50 do 500 °C a nastavení teploty v rozmezí 350 až 450 °C po obvodu sloupce čistého uhlíku v 70 až 85 % výšky sloupce čistého uhlíku se upravuje teplotou vyhřívání sloupce čistého uhlíku a rychlostí proudění kapalných triglyceridů mastných kyselin.
3. Zařízení k provádění způsobu podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že sestává z reaktoru (1), který má dolní reakční část (4), pro průběh dezoxidační reakce, a horní prostor (35) reaktoru (1) pro odvod plynných rozkladných produktů dezoxidační reakce a doplňování čistého uhlíku, dno a stěny reaktoru (1) v reakční části (4) reaktoru (1) jsou opatřeny tepelnou izolací (2), stěnou reaktoru (1) nad jeho dnem a tepelnou izolací (2) prochází přívodní potrubí (3) pro přívod triglyceridů mastných kyselin, reakční část (4) reaktoru (1) je vertikálně rozdělena nejméně jedním topným elementem (5), který prochází celou reakční částí (4) reaktoru (1), reakční část (4) reaktoru (1) mezi topnými elementy (5) je vyplněna čistým uhlíkem, nad tepelnou izolací (2) reaktoru (1) je v horním prostoru (35) reaktoru (1) umístěno výstupní potrubí (6) pro odvod plynných rozkladných produktů dezoxidační reakce triglyceridů mastných kyselin, v horním prostoru (35) reaktoru (1) nad výstupním potrubím (6) je umístěna perforovaná přepážka (7) se stěrkou (8) pro dávkování čistého uhlíku, nad perforovanou přepážkou (7) je nádoba (9) pro akumulaci čistého uhlíku, která je přes těsnicí uzávěr propojena s násypkou (10) čistého uhlíku.
4. Zařízení podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že reakční část (4) reaktoru (1) je mezi tepelnou izolací (2) a topnými elementy (5) do výšky 1/3 ode dna reakční části (4) vyplněna keramickými a/nebo kovovými částicemi ke zlepšení přestupu tepla.
5. Zařízení podle nároku 3 a 4, **vyznačující se tím**, že přívodní potrubí (3) pro přívod triglyceridů mastných kyselin je přes dávkovací čerpadlo (19) propojeno se zásobníkem (20) triglyceridů mastných kyselin.
6. Zařízení podle nároku 3 až 5, **vyznačující se tím**, že výstupní potrubí (6) pro odvod plynných rozkladných produktů je spojeno s chladičem (21), který je spojen s uzavřenou sběrnou nádobou (23) pro zkondenzovanou kapalinu, sběrná nádoba (23) je v horní části propojena potrubím (25) pro odvod plynných produktů s plynojemem (26).
7. Zařízení podle nároku 3 až 6, **vyznačující se tím**, že mezi stěnou reaktoru (1) a tepelnou izolací (2) jsou instalována tepelná čidla.
8. Zařízení podle nároku 3 až 7, **vyznačující se tím**, že topné elementy (5) sestávají z prvních trubek (11), vertikálně umístěných v celé délce reakční části (4) reaktoru (1), které jsou v horní části zaslepené a v dolní části zakončené v úrovni dna reaktoru (1), v prvních trubkách (11) jsou

umístěny keramické trubice (12), na nichž je navinutý odporový drát napojený na přívod elektrického proudu.

5 9. Zařízení podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že zdrojem (28) elektrického proudu v odporových drátech navinutých na keramické trubice (12) je elektrocentrála (27), jejíž pohon spalovacího motoru je spojen s plynojemem (26).

10 10. Zařízení podle nároku 3 až 7, **vyznačující se tím**, že topnými elementy (5) jsou druhé trubky (13) pro spaliny, které jsou vertikálně umístěné v celé délce reakční části (4) reaktoru (1), které vstupují dnem reaktoru (1) do reakční části (4) reaktoru (1) a vystupují stěnou reaktoru (1) v horní reakční části (4) reaktoru (1).

15 11. Zařízení podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že druhé trubky (13) pro spaliny umístěné v reakční části (4) reaktoru (1) jsou v dolní reakční části (4) reaktoru (1) propojeny s prostorem topeniště (14) spojeného s přívodem (15) topného plynu z propan-butanové bomby přes první ventil (32) a třetí trubkou (16) pro přívod vzduchu, v horní reakční části (4) reaktoru (1) druhé trubky (13) pro spaliny ústí přes prostor (17) sběru spalin do atmosféry a plynojem (26) je přes druhý ventil (34) propojen s prostorem topeniště (14).

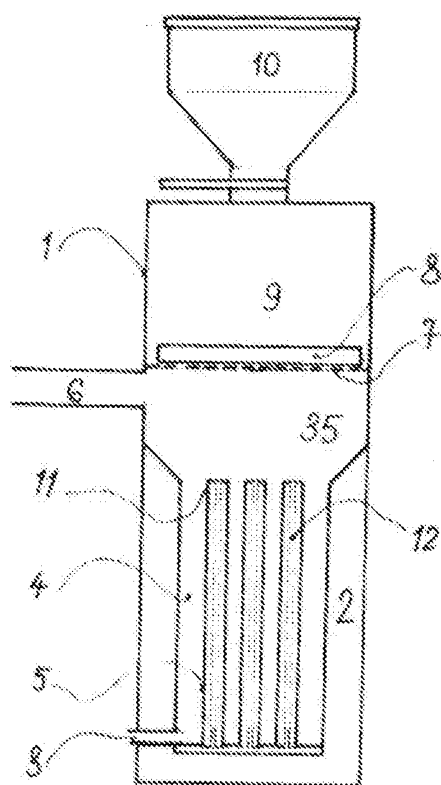
20

4 výkresy

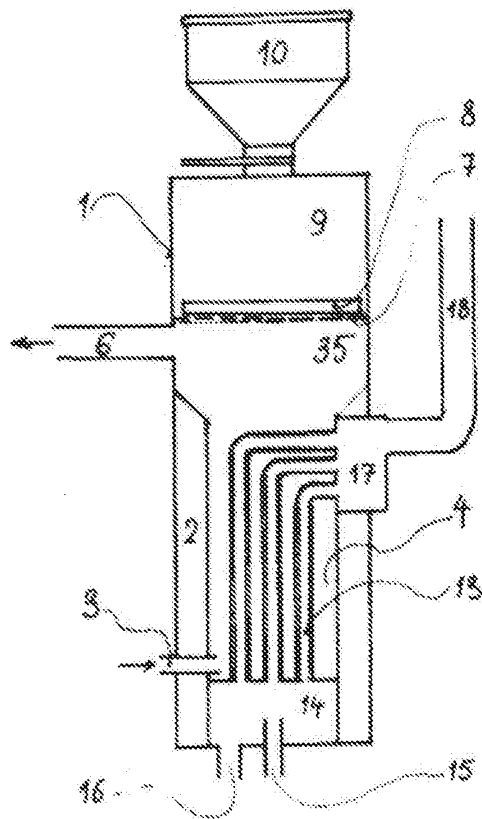
Seznam vztahových značek

- 1 reaktor
- 2 tepelná izolace
- 3 přívodní potrubí
- 4 reakční část
- 5 topný element
- 6 výstupní potrubí
- 7 perforovaná přepážka
- 8 stěrka
- 9 nádoba pro akumulaci čistého uhlíku
- 10 násypka
- 11 první trubky
- 12 keramické trubice
- 13 druhé trubky
- 14 topeniště
- 15 přívod topného plyn
- 16 třetí trubka
- 17 prostor sběru spalin
- 18 druhé potrubí pro odvod spalin
- 19 dávkovací čerpadlo
- 20 zásobník triglyceridů mastných kyselin
- 21 chladič
- 22 ventilátor
- 23 sběrná nádoba
- 24 propojovací potrubí
- 25 první potrubí pro odvod plyných produktů
- 26 plynojem
- 27 elektrocentrála
- 28 zdroj elektrického proudu
- 29 kabely silového proudu
- 30 čerpadlo
- 31 zásobník produktu

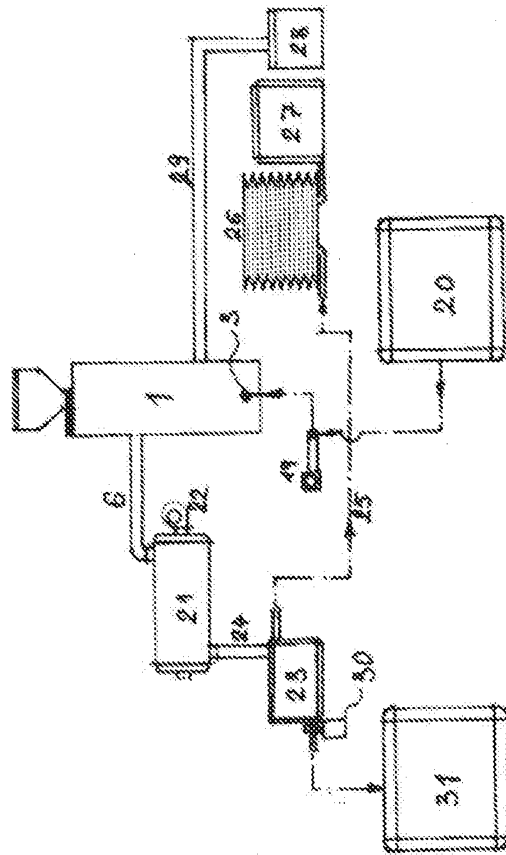
- 32 první ventil pro přívod plynu z plynové bomby
- 33 třetí ventil
- 34 druhý ventil pro přívod plynu z plynojemu
- 35 horní prostor reaktoru 1



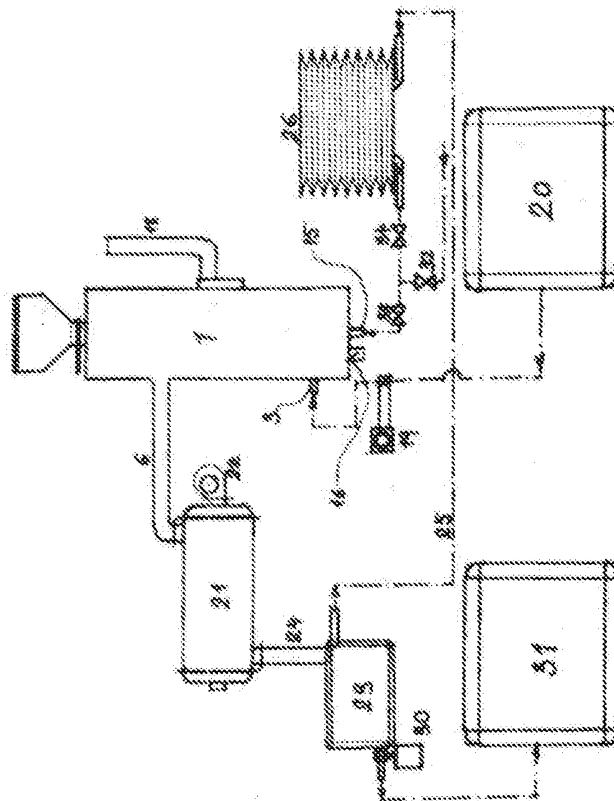
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4