ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 809-94

(13) A3

5(51)

B 01 D 17/05
B 01 D 11/04
B 01 D 9/02
C 11 B 7/00

(22) 06.04.94

(32) 06.04.93

(31) 93/694

(33) AT

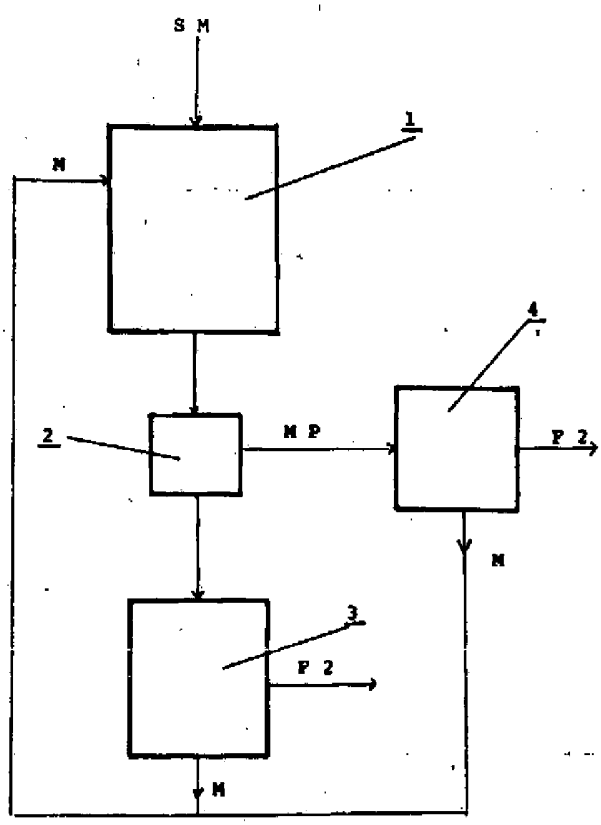
(40) 16.11.94

(71) Wimmer Theodor, Heiligenkreuz, AT;

(72) Wimmer Theodor, Heiligenkreuz, AT;

(54) Způsob frakcionačního dělení směsi esterů mastných kyselin a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Způsob spočívá ve využití extraktivní krystalizace pomocí močoviny. Získají se dvě frakce: jedna s vyšší teplotou tuhnutí než výchozí směs esterů a druhá s teplotou tuhnutí nižší. Obě frakce mají použití jako pohonné hmoty pro Dieslovy motory. Vhodný roztok močoviny, který se při postupu využívá se během procesu opět uvolňuje a může být použit bez úpravy do další operace. Zařízení je tvořeno: směšovačem (1), filtračním zařízením (2), usazovákem (3) a vyhřívaným zásobníkem (4).



advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
DOŠLO
26. IV. 94
Č.j.
PV 1708

Způsob frakcionačního dělení směsi esterů mastných kyselin a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu rozdělování směsí esterů mastných kyselin s jednomocnými nižšími alkoholy, zejména methanolem a ethanolem, do dvou frakcí, jedné s vyšší teplotou bodu tuhnutí než má výchozí směs a druhé s nižší teplotou bodu tuhnutí než má výchozí směs. Přitom se využívá extraktivní krystalizace za použití roztoku močoviny. Vynález se dále týká zařízení k provádění tohoto zpoůsobu a použití obou frakcí jako pohonné hmoty pro Dieselovy motory.

Dosavadní stav techniky

Směsi esterů mastných kyselin a nižších jednomocných alkoholů, zejména methanolu a ethanolu se připravují v provozním měřítku katalytickou reesterifikací přírodních olejů a tuků nebo přímou esterifikací směsi volných kyselin, získaných z těchto olejů či tuků reakcí s příslušnými alkoholy. Typické příklady takovýchto směsí esterů jsou směsi vzniklé esterifikací palmového oleje, řepkového oleje nebo oleje slunečnicového.

Tyto směsi esterů mastných kyselin se používají buď jako výchozí produkty pro chemické výrobky tukového průmyslu jako jsou například tenzidy nebo jako náhražkové pohonné hmoty pro Dieslovy motory nebo jako mazadla.

Podle složení mastných kyselin výchozího materiálu mají tyto směsi esterů mastných kyselin různě vysoké teploty bodu tuhnutí. Ty jsou pro každou směs esterů mastných kyselin charakteristické. Tak například produkt, získaný esterifikací řepkového oleje methanolem má teplotu bodu tuhnutí cca -12°C

a produkt obdobně připravený ze slunečnicového oleje cca 0°C.

Závažným nedostatkem směsí methyl- nebo ethylesterů mastných kyselin získaných z rostlinných olejů či tuků je jejich teplota bodu tuhnutí, která je v porovnání s minerálními pohonnými hmotami pro Dieselovy motory relativně vysoká a omezuje tak jejich použitelnost při nízkých teplotách.

Je známo, že lze snížit teplotu bodu tuhnutí ropných destilátů pomocí přísad, například ethylen-vinylových polymerizátů. Tato problematika je popsána v patentech DE 1 914 756 a DE 2 515 805.

Aplikace této metody na estery vzniklé esterifikací rostlinných olejů je sice principielně možné, vzhl edem k nepatrné účinnosti těchto přísad na estery připravené z rostlinných olejů by však přidávaná množství přísad musela být významně zvýšena. Tím by se na druhé straně zhoršila způsobilost motoru a zejména by se zvýšila tendence ke karbonizaci.

Dále je známo, že teplotu bodu tuhnutí rostlinných olejů resp. od nich odvozených esterů lze snížit a tím současně zlepšit jejich tekutost přídavkem methanolu, ethanolu, propylalkoholu a dalších nízkovroucích alkoholů nebo uhlovodíků jako je benzen, hexan a další. Požadavky na estery odvozené od rostlinných olejů při jejich použití jako pohonné hmoty pro Dieselovy motory se strany mezinárodních orgánů pro normalizaci však takovéto přídavky zakazují.

Dále je znám rakouský patent 387 399, podle kterého lze snížit teplotu bodu tuhnutí směsí esterů mastných kyselin takovým způsobem, že se podíly tuhnoucí při vyšších teplotách odstraní ochlazením a následným odstředěním pevného podílu. Tento postup vyžaduje na jedné straně velkou spotřebu energie na chlazení a přitom na druhé straně poskytuje nízké výtěžky druhé složky tuhnoucí při teplotě nižší. To je způsobeno vlastnostmi složky, která se má oddělit. Kromě toho je realizace tohoto postupu technicky velice náročná.

Z patentových spisů GB 1 240 513 a US 5 106 542 je dále známo, že lze směsi esterů mastných kyselin dělit na frakce s vyšším a nižším obsahem silně nenasycených mastných kyselin při tvorbě adduktů s močovinou. Tyto postupy však nejsou pro daný účel vhodné, protože vyžadují přidávání a později odstranování organických rozpouštědel a přinášejí komplikované problémy týkající se zařízení a technického vedení procesu. Navíc vznikají vedlejší produkty, které je třeba odstraňovat. Proto se pro řešení předkládaného úkolu nehodí.

Vznikla proto potřeba navrhnout vhodný a hospodárný postup, který by odděloval ze směsí esterů mastných kyselin nižších jednomocných alkoholů, zejména methylalkoholu a ethylalkoholu frakce, které by bylo možno použít jako pohonné hmoty pro Dieselovy motory.

Tento úkol je vyřešen předloženým vynálezem.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu se směsi esterů mastných kyselin s nižšími jednomocnými alkoholy rozdělují následujícím postupem

a/ směs esterů mastných kyselin se při teplotě místnosti nechá reagovat za intenzivního míchání s vodným roztokem močoviny

b/ vzniklý pevný močovinový addukt se mechanicky oddělí

c/ směs zbylá po oddělení pevného podílu, sestávající ze dvou kapalných fází se rozdělí. Olejovitá fáze je tvořena estery mastných kyselin s nižší teplotou bodu tuhnutí než je výchozí materiál a představuje frakci 1. Druhá je fáze vodná, tvořená roztokem močoviny.

d/ pevný močovinový addukt se rozštěpí zahřátím na dvě kapalné fáze. Lehčí olejovitá fáze, tvořená estery mastných kyselin s vyšší teplotou bodu tuhnutí než má výchozí materiál představuje frakci 2. Odděluje se od druhé fáze,kterou je vodný roztok močoviny.

e/ roztoky močoviny, vzniklé při krocích c/ a d/ se spojí a použijí se pro další operace.

Koncentrace použité močoviny je závislá na okolní teplotě, při níž probíhá směšování. S výhodou činí 30 - 60 % hmot. při teplotách mezi + 15 a + 30°C.

Pevný močovinový addukt vzniklý smíšením močoviny se směsí esterů mastných kyselin s nižšími jednomocnými alkoholy se odděluje známými postupy - filtrací, pomocí odstředivky anebo kalolisu. Pak se takto získaný pevný podíl zahřeje na teplotu 40 až 100°C. Přitom produkt roztaje a rozdělí se na dvě kapalné fáze.

Rozdělování kapalných fází získaných po odfiltrování pevného močovinového adduktu a po jeho rozštěpení se rovněž provádí známými způsoby a sice sedimentací, odstředováním nebo dekantací. Výhodná je jednoduchá sedimentace v usazováku. Oba vodné roztoky močoviny se spojí a použijí se pro další frakcionační operaci.

Jako výchozí materiál mohou být použity libovolné směsi esterů mastných kyselin získané reesterifikací nebo přímou sterifikací z přírodních rostlinných nebo živočišných olejů či tuků. Mohou to být například methyl- nebo ethylestery, získané působením příslušných alkoholů na řepkový olej, slunečnicový olej, sojový olej, lůj nebo stolní olej. Esterové frakce, získané postupem dle tohoto vynálezu mohou být znovu nasazeny jako výchozí surový materiál a podrobeny znova další frakcionaci stejným postupem dle vynálezu.

Hmotnostní poměr směsi esterů mastných kyselin k roztoku močoviny může ležet v rozmezí 1:0,5 až 1:20: Na jedné straně závisí tento poměr na složení směsi esterů a na druhé straně na požadované teplotě bodu tuhnutí frakcí, které se mají získat. Estery z řepkového oleje nebo slunečnicového oleje se s výhodou zpracovávají při hmotnostním poměru 1 díl směsi esterů k 2 až 10 dílům roztoku močoviny.

Technická realizace uvedeného postupu frakcionace esterů mastných kyselin s nižšími jednomocnými alkoholy se provádí s výhodou na zařízení, které tvoří rovněž součást tohoto vynálezu.

Toto zařízení sestává ze směšovače pro výchzí materiál, směs esterů mastných kyselin, určen. k frakcionaci a vodný roztok močoviny, dále z filtračního zařízení nebo centrifugy pro oddělování pevných močovinových adduktů od obou kapalných fází, z usazováku, opatřeného u dna vypouštěcím otvorem a sloužícího k oddělování frakce 1 od vodného roztoku močoviny. Další částí zařízení je vyhřívaný zásobník pro pevný močovinový addukt, sloužící současně k oddělování frakce 2 od vodného roztoku močoviny. U dna je opatřen vypouštěcím zařízením. Vodný roztok močoviny, získávaný v tomto zásobníku, se spojuje s roztokem močoviny z usazováku a společným vedením se vrací zpět do směšovače k další frakcionační operaci.

Frakce 1,získaná postupem podle vynálezu na zařízení dle vynálezu, tvořená směsí esterů s nižší teplotou bodu tuhnutí než měla výchozí směs esterů, získaná z kapalného systému po oddělení pevného močovinového adduktu, má použití jako pohonná hmota pro Dieselovy motory vhodná pro teploty mezi -15 a -30°C.

Frakce 2, získaná stejným procesem, tvořená směsí esterů s vyšší teplotou bodu tuhnutí než měla výchozí směs esterů, podrobovaná frakcionaci a vzniklá rozštěpením močovinového adduktu má použití jako pohonná hmota pro Dieselovy motory vhodná pro teploty vyšší než 0°C.

Postup dle vynálezu přináší následující podstatné výhody:
Vzhledem k nepřítomnosti organických rozpouštědel mají výsledné frakce stejný stupeň čistoty jako výchozí směs esterů a nemusí být zbavovány rozpouštědel.

Kromě močoviny a vody nejsou potřeba žádné další látky. Roztok močoviny má po oddělení obou frakcí a spojení roztoků odpadajících ve stupních c/ a d/ stále stejnou koncentraci a může být bez jakékoliv úpravy vracen znovu do procesu k dalším operacím. Nevznikají žádné vedlejší nebo odpadní produkty.

Podle výchozího materiálu a podle volby reakčních podmínek mohou být získávány frakce esterů mastných kyselin o teplotách bodu tuhnutí až do -30°C nebo o teplotách bodu tuhnutí libovolně nastavených. Frakce s teplotou bodu tuhnutí vyšší než výchozí směs esterů mohou být použity jako "letní" pohonné hmoty pro automobilové motory nebo pro pohon stacionárních Dieselových motorů.

Přehled obrázků na výkrese

Zařízení dle vynálezu je blíže osvětleno pomocí výkresu, na kterém je jako obr.1 znázorněno schematicky uspořádání jednotlivých částí zařízení včetně naznačení sledu jednotlivých technologických operací.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zařízení znázorněné na obr.1 sestává ze směšovače 1, filtračního zařízení 2, usazováku 3 a vyhřívaného zásobníku 4. Postup frakcionace směsí esterů mastných kyselin na tomto zařízení probíhá následovně:

Do směšovače 1 se přivádí výchozí směs esterů mastných kyselin spolu s roztokem močoviny jako proud SM. Vzniká pevný močovinový addukt MA, který se mechanicky oddělí ve filtračním zařízení 2 nebo v centrifuze a vede se do vyhřívaného zásobníku 4. Směs zbylá po oddělení pevného podílu, sestávající ze dvou kapalných fází se rozdělí v usazo-

váku 3. Olejovitá fáze se získá jako frakce F1, vodný roztok močoviny M se vrací do další operace. Pevný močovinový addukt MP se ve vyhřívaném zásobníku 4 rozštěpí na dvě kapalné fáze. Lehčí olejovitá fáze představuje frakci F2, vodný roztok močoviny M se vrací do další operace.

Příklad 2

200 g esteru získaného z řepkového oleje esterifikací methanolem o teplotě bodu tuhnutí -12°C bylo přidáno do 1 000 g 45% vodného roztoku močoviny při teplotě 25°C. Směs byla intensivně míchána 5 minut. Přitom se vyloučil krystalický močovinový addukt. Tato suspenze byla přefiltrována přes filtrační nuč. Filtrát se během několika minut rozdělil do dvou kapalných fází, které byly odděleny v dělicí nálevce. Těžší vodná fáze se může spojit s roztokem močoviny, vzniklým při oddělování frakce 2 k použití při další operaci. Výtěžek lehčí fáze /frakce 1/ činil 135 g. Teplota bodu tuhnutí činila -25°C.

Pevný močovinový addukt byl zahřát na cca 60°C. Přitom se roztavil a během několika minut se rozdělil na dvě kapalné fáze. Ty byly od sebe odděleny v dělicí nálevce. Takto vzniklá těžší fáze byla vytvořena vodným roztokem močoviny. Spolu s výše zmíněným vodným roztokem močoviny z oddělování fáze 1 se vrací k použití do další operace. Výtěžek lehčí fáze - frakce 2 činil 63 g. Jeho teplota tuhnutí činila -2°C.

Příklad 3

200 g esteru získaného z řepkového oleje esterifikací metanolem o teplotě bodu tuhnutí -12°C bylo přidáno k 600 g 40% vodného roztoku močoviny při teplotě 19°C. Směs byla intensivně míchána a dále zpracována postupem uvedeným v příkladu 2.

Frakce 1: výtěžek 120 g, teplota bodu tuhnutí -10°C
Frakce 2: výtěžek 75 g, teplota bodu tuhnutí +5°C.

č.j. 01970 S
DOŠLO
06. IV. 94
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob frakcionačního dělení směsi esterů mastných kyselin a nižších jednomocných alkoholů, zejména methanolu nebo ethanolu extraktivní kristalizací za použití močoviny, přičemž se získá jedna frakce s nižší a druhá frakce s vyšší teplotou bodu tuhnutí než výchozí materiál, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

a/ směs esterů mastných kyselin za teploty místnosti podrobí za intenzivního promíchávání reakci s vodným roztokem močoviny

b/ vzniklý pevný močovinový addukt se mechanicky oddělí

c/ ze zbylého kapalného systému, tvořeného dvěma kapalnými fázemi se oddělí olejovitá fáze tvořená estery mastných kyselin s nižší teplotou bodu tuhnutí než měla základní směs jako frakce 1 od vodného roztoku močoviny, tvořícího druhou fázi

d/ pevný močovinový addukt se rozštěpí zahřátím na dvě kapalné fáze, z nichž lehčí olejovitá fáze , tvořená estery mastných kyselin s vyšší teplotou bodu tuhnutí než měla základní směs se oddělí jako frakce 2 od vodného roztoku močoviny, tvořícího fázi druhou a

e/ vodné roztoky močoviny, vzniklé pochody uvedenými pod c/ a d/ se spojí a použijí pro další frakcionaci.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace vodného roztoku močoviny činí 30 až 60 % hmot.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m,že se směšování esterů mastných kyselin s vodným roztokem močoviny provádí při teplotě místnosti nebo současné teploty okolí, výhodně při teplotě + 15 až + 30°C.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že pevný močovinový addukt se štěpí na dvě kapalné fáze zahřátím na 40 až 100°C

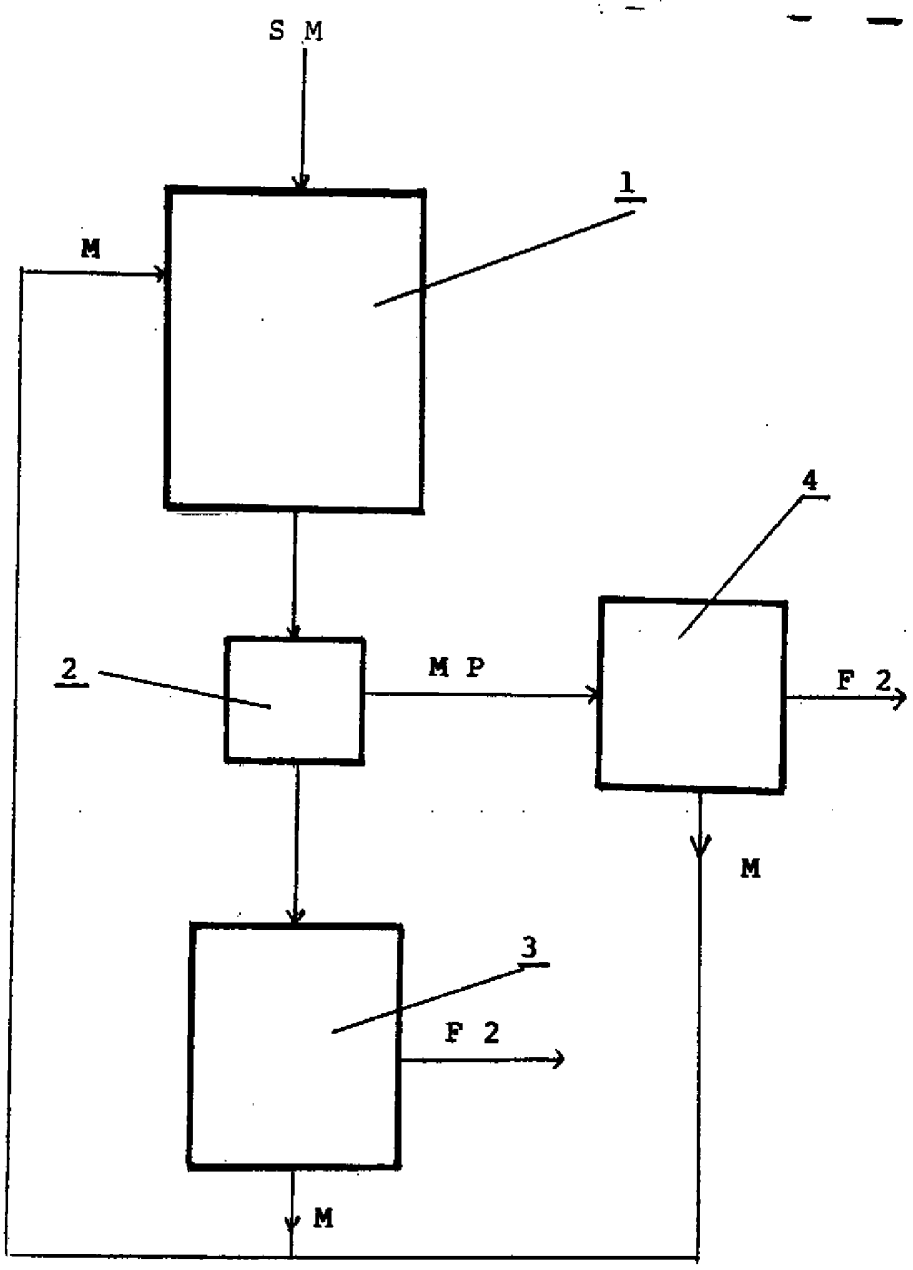
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že se estery mastných kyselin uvádějí do styku s vodným roztokem močoviny v hmotnostním poměru 1 : 20, výhodně 1 : 2 až 1 : 10.

6. Zařízení k provádění frakcionačního dělení směsi esterů mastných kyselin podle nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že sestává ze směšovače /1/ pro výchozí materiál, kterým je směs esterů mastných kyselin a roztok močoviny, dále z filtračního zařízení/2/ k oddělování pevného močovinového adduktu od obou kapalných fází, z usazováku /3/ s vypouštěcím zařízením u dna k oddělování frakce 1 od roztoku močoviny a z vyhřívaného zásobníku /4/ s vypouštěcím zařízením u dna pro pevný močovinový addukt, jeho štěpení působením tepla a oddělování frakce 2 od roztoku močoviny.

7. Použití frakce 1, připravené podle některého z nároků 1 až 6 jako pohonné hmoty pro Dieselovy motory při teplotách -15°C až 30°C.

8. Použití frakce 2, připravené podle některého z nároků 1 až 6 jako pohonné hmoty pro Dieselovy motory při teplotách nad 0°C.

č.j.
0 1 9 7 0 8
DOŠLO
06. IV. 94
ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.



Obr. 1