

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.03.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.10.2006**
(Věstník č. 10/2006)

(21) Číslo dokumentu:

2005-155

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07C 31/22 (2006.01)
C11B 13/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Koropečký Igor Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ

(72) Původce:

Skopal František Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ
Komers Karel Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ
Machek Jaroslav Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ
Koropečký Igor Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ

(74) Zástupce:

ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 8,
Praha 6, 16000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob získávání koncentrovaného glycerolu
a směsi vyšších mastných kyselin z
glycerinové fáze, vznikající při výrobě
bionafty**

(57) Anotace:

Glycerinová fáze, vznikající při výrobě bionafty, se zbaví nadbytečného alkoholu a při zvýšené teplotě se za intenzivního míchání přidá potřebné množství hydroxidu alkalického kovu buď v tuhé fázi nebo ve vodném roztoku. Tím se převedou alkylestery, rozpuštěné v glycerinové fázi, na mýdla příslušného alkalického kovu. Při tom vzniká hustá reakční směs, obsahující jako hlavní složky glycerol, vodu a mýdla. K této směsi se přidá potřebné množství kyseliny sírové nebo fosforečné. Tím dojde k uvolnění vyšších mastných kyselin, dosud vázaných v mýdlech, za vzniku suspenze krystalické málo rozpustné alkalické soli použité kyseliny v kapalně fázi, tvořené emulzí vyšších mastných kyselin, glycerolu a vody. Po přidání malého množství demineralizované vody se alkalické soli z reakční směsi odstraní mechanickou separací. Získaný filtrát se po skončení separace rozdělí sedimentací na dvě nemísitelné kapalně fáze. Horní lehčí, obsahující směs vyšších mastných kyselin, a spodní těžší, obsahující hlavně glycerol a vodu. V obou vrstvách mohou být ještě v malých množstvích látky, obsažené ve zpracovávaných surovinách, jako jsou organická barviva, steroly apod., a dále soli vzniklé při rozkladu mýdel.

Způsob získávání koncentrovaného glycerolu a směsi vyšších mastných kyselin z glycerinové fáze, vznikající při výrobě bionafty

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu získávání koncentrovaného glycerolu a směsi vyšších mastných kyselin z glycerinové fáze, vznikající při výrobě bionafty z přírodních tuků, zejména z řepkového oleje.

Dosavadní stav techniky

Bionafta, obchodovaná též pod názvem „Biodiesel“, je náhradní palivo do vznětových motorů. Vyrábí se katalytickou reesterifikací přírodních triglyceridů, obsažených v rostlinných olejích nebo živočišných tucích, a to alkoholýzou jednosytným nízkomolekulárním alkoholem. Při této reakci vznikají dvě vzájemně nerozpustné kapalné fáze : lehčí, obsahující bionaftu jako směs alkylesterů mastných kyselin použitého tuku, a těžší tzv. glycerinová fáze. V Evropě je nejčastěji výchozí surovinou řepkový, slunečnicový, sojový nebo i dovážený palmový olej. Nejčastěji používaným alkoholem a katalyzátorem jsou methanol a hydroxid alkalického kovu, zejména hydroxid draselný nebo sodný.

Surová glycerinová fáze obsahuje tyto hlavní složky : glycerol, alkalická mýdla vzniklá reakcí katalyzátoru s volnými mastnými kyselinami obsaženými ve zpracovávaném tuku, nezreagovaný alkohol použitý k reesterifikaci, nezreagovaný katalyzátor, vodu, alkylestery a dále některé specifické látky, charakteristické pro použitý postup reesterifikace. Procentické zastoupení jednotlivých složek kolísá v širokých mezích pro různé reesterifikační postupy a pro různou kvalitu zpracovávaného tuku. Například obsah glycerolu může tvořit 30 až 55 % hmotn., obsah alkoholu 2 až 19 % hmotn., obsah alkalických mýdel 20 až 30 % hmotn., obsah alkylesterů 5 až 10 % hmotn. surové glycerinové fáze.

Surová neupravená glycerinová fáze, přestože obsahuje tržně zajímavé látky jako glycerol a mastné kyseliny obsažené v mýdlech a alkylesterech, má jen velmi malou tržní hodnotu.

Dosavadní používané způsoby zhodnocení glycerinové fáze jsou zaměřeny především na separaci katalyzátoru, mýdel a alkylesterů od vodného roztoku glycerolu a ve vodě rozpustných složek, a dále na následnou koncentraci glycerolu odpařením těkavých složek, jako je alkohol a voda. Používá se různě modifikovaný následující postup. K surové případně zahřáté surové glycerinové fázi se přidá za míchání určité množství alkoholu a následně

potřebné množství kyseliny sírové, fosforečné nebo solné k rozložení mýdel. Po určité době míchání se alternativně nejdříve mechanickou separací odstraní krystalická alkalická sůl příslušné kyseliny a kapalná fáze se zbaví odpařením alkoholu a části vody. Buď se potom získaná kapalná fáze sedimentací rozdělí na dvě kapalně nemísitelné fáze : těžší koncentrovaný glycerol a lehčí směs alkylesterů a mastných kyselin. Nebo se získaná kapalná směs nejdříve rozdělí na dvě fáze a každá fáze se zbaví soli, alkoholu a vody separátně. Zastoupení alkylesterů a mastných kyselin v lehčí kapalně fázi je vždy přibližně v poměru 1 : 1

Nevýhodou těchto postupů je, že vyžadují přidávání alkoholu do reakční směsi při zahájení procesu a jeho odstraňování na konci procesu. Další nevýhodou je složení lehčí kapalně fáze, obsahující přibližně 50 % alkylesterů a 50 % mastných kyselin. Její další zhodnocení znamená obtížnou separaci obou složek nebo převedení mastných kyselin na alkylestery případně opačně alkylesterů na mastné kyseliny.

Podstata vynálezu

Nevýhody výše uvedených postupů se odstraní nebo podstatně omezí úpravou surové nezpracované glycerinové fáze podle tohoto vynálezu. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se přidá za intenzivního míchání a zvýšené teploty ke glycerinové fázi, zbavené pokud je to potřeba alkoholu, hydroxid alkalického kovu, případně ve vodném roztoku. Tím se kvantitativně zmýdelní alkylestery obsažené v glycerinové fázi. Přidáním kyseliny sírové nebo fosforečné ke vzniklé husté reakční směsi se z mýdel kvantitativně uvolní vyšší mastné kyseliny a vznikne málo rozpustná krystalická alkalická sůl použité kyseliny. Po jejím odstranění filtrací nebo odstředěním se získaný filtrát rozdělí na dvě nemísitelné kapalně fáze. Lehčí kapalná fáze obsahuje směs vyšších mastných kyselin s malým podílem příměsí přírodních organických látek, jako jsou barviva, steroly apod. Těžší kapalná fáze obsahuje vodu a malý podíl solí v glycerolu. Odstraněním vody odpařením z těžší fáze se získá koncentrovaný glycerol.

Hlavní výhodou tohoto postupu je, že při zpracování surové glycerinové vrstvy není použit alkohol a lehčí fáze obsahuje koncentrovanou až 95% hmotn. směs vyšších mastných kyselin. Postup je bezodpadový, protože alkalickou sůl je možno dále zpracovat na čisté chemikálie nebo v případě fosforečnanu draselného použít přímo jako fosforečnodraselné hnojivo.

Aby zmýdelňování proběhlo co nejrychleji a kvantitativně, glycerinová fáze se před přidáváním alkalického hydroxidu nebo jeho vodného roztoku zahřeje s výhodou na 60 až 100 °C a během přidávání vodného roztoku se reakční směs intenzivně míchá.

Po přidání potřebného množství hydroxidu alkalického kovu, ať pevného nebo v roztoku, se vzniklá reakční směs ještě 4 hodiny intenzivně míchá při zvýšené teplotě s výhodou 60 až 100 °C.

Potřebné množství alkalického hydroxidu se přidává buď formou tuhého alkalického hydroxidu nebo jeho vodného roztoku s koncentrací nad 15 %.

Potřebné množství tuhého alkalického hydroxidu mk se určí výpočtem podle obsahu alkylesterů v glycerinové fázi + 20 % podle vzorce

$$mk = 1.2 \times mg \times ce \times Mh / Me$$

kde mg je hmotnost použité surové glycerinové fáze,

ce je hmotnostní zlomek methylesterů v ní,

Mh je molární hmotnost alkalického hydroxidu a.

Me je molární hmotnost alkylesteru.

Potřebné množství vodného roztoku alkalického hydroxidu mr se určí výpočtem podle vztahu $mr = mk/c$,

kde c požadovaný hmotnostní zlomek alkalického hydroxidu ve vodném roztoku.

Po skončení zmýdelňování se k míchané reakční směsi, ochlazené s výhodou na teplotu 25 až 35 °C, přidá kyselina sírová nebo kyselina fosforečná s výhodou až do doby přechodu hodnoty pH z alkalické do kyselé oblasti. Pak se reakční směs se ještě 1 hodinu míchá.

Po odstranění tuhých solí z reakční směsi po rozkladu mýdel se filtrát rozdělí buď samovolně během 24 hodin nebo na odstředivce během 30 minut.

Způsobem podle tohoto vynálezu se z odpadního produktu – surové glycerinové fáze, vzniklé při výrobě bionafty, získávají tři prodejné produkty, a to

- koncentrovaný glycerol s obsahem nad 80 % hmotn. glycerolu,
- směs mastných kyselin s obsahem více než 92 % hmotn. vyšších mastných kyselin a
- anorganická sůl, v případě použití hydroxidu draselného a kyseliny fosforečné přímo použitelné draselnofosforečné hnojivo.

Mimo tyto tři zmíněné produkty už nevznikají další odpadní látky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zpracovává se surová nezpracovaná glycerinová fáze, odpadající při výrobě bionafty z řepkového oleje. Glycerinová fáze má kupř. následující složení v % hmotn. :

- 55 % glycerolu
- 2 % metanolu,
- 22 % alkalických mýdel,
- 10 % metylesteru,
- 11 % vody.

200 ml surové glycerinové fáze a 30 g 17 %-ního roztoku KOH ve vodě se smísí a míchá 3 hodiny při 90 °C pod zpětným chladičem, a dále asi 1 hodinu bez zpětného chladiče za účelem oddestilování alespoň poloviny přítomné vody. Pak se směs asi 1 hodinu za míchání chladí na 30 °C. Do směsi se při 30 °C za míchání přidá 19 ml koncentrované kyseliny fosforečné (85%ní) a získaná směs se další 1 hodinu míchá. Pak se filtrací oddělí asi 35 – 40 g mokrého koláče KH_2PO_4 . Je-li výsledný filtrát příliš hustý, přidá se do něj malé množství demineralizované vody pro lepší rozdělení (gravitační nebo odstředivkou) zahuštěné glycerinové fáze v množství 110 – 120 g, s obsahem 80 – 85 hmotn.% glycerolu, a lehčí organické fáze v množství 60 – 65 g, s obsahem 92 – 96 hmotn.% volných vyšších mastných kyselin použitého oleje nebo tuku.

Příklad 2

Zpracovává se surová nezpracovaná glycerinová fáze, získaná jakožto odpadní produkt při výrobě bionafty ze sojového oleje. Glycerinová fáze má kupř. následující složení v % hmotn. :

- 52 % glycerolu
- 2 % metanolu,
- 25 % alkalických mýdel,
- 9 % metylesteru,
- 12 % vody.

1 litr surové glycerinové fáze se smísí se 175 g 15%-ního roztoku KOH ve vodě a míchá se 3 hodiny při 90 °C pod zpětným chladičem, a dále asi 1 hodinu bez zpětného chladiče za účelem oddestilování alespoň poloviny přítomné vody. Pak se směs asi 1 hodinu za míchání

chladí na 30 °C. Do vzniklé směsi se při 30 °C za míchání přidá 100 ml koncentrované kyseliny sírové a směs se další 1 hodinu míchá. Pak se filtrací oddělí asi 250 g mokrého koláče K_2SO_4 . Je-li výsledný filtrát příliš hustý, přidá se do něj malé množství demineralizované vody pro lepší rozdělení (gravitační nebo odstředivkou) zahuštěné glycerinové fáze v množství 500 – 600 g, s obsahem 80 – 85 hmotn.% glycerolu, a lehčí organické fáze v množství 300 – 350 g, s obsahem 92 – 96 hmotn.% volných vyšších mastných kyselin.

Průmyslová využitelnost

Jedná se o výrazné tržní zhodnocení glycerinové fáze, vznikající při výrobě bionafty. Postup je aplikovatelný jak přímo u výrobců bionafty tak i při centrálním zpracování glycerinové vrstvy od více výrobců.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání koncentrovaného glycerolu a směsi vyšších mastných kyselin z glycerinové fáze vznikající při výrobě bionafty z rostlinných olejů a živočišných tuků, zejména z řepkového oleje, **vyznačující se tím**, že

- do surové glycerinové fáze zbavené alkoholu se přidává za zvýšené teploty až do 100 °C tuhý alkalický hydroxid nebo jeho vodný roztok s koncentrací nad 15 % ,
v množství potřebném ke zmýdelnění alkylesterů,
- vzniklá reakční směs se po ochlazení až na teplotu 25 °C mísí s kyselinou sírovou nebo fosforečnou,
- vyloučená nerozpustná alkalická sůl použité kyseliny se mechanicky odstraní s výhodou filtrací,
- zbylá kapalná fáze se po přidání malého množství demineralizované vody rozdělí do dvou kapalných fází, lehčí horní fáze obsahuje směs vyšších mastných kyselin a těžší spodní fáze obsahuje vodu a ve vodě rozpustné látky v glycerolu a
- těžší kapalná fáze se zbaví vody odpařením.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že

před začátkem přidávání alkalického hydroxidu nebo jeho vodného roztoku do surové glycerinové fáze se tato ohřeje na teplotu 60 až 100 °C.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že

reakční směs se během přidávání alkalického hydroxidu nebo jeho vodného roztoku do surové glycerinové fáze ještě 3 až 4 hodiny po skončení přidávání udržuje na zvýšené teplotě a intenzivně míchá.

4. Způsob podle nároku 1, 2, 3, **vyznačující se tím**, že

potřebné množství alkalického hydroxidu se přidává buď formou tuhého alkalického hydroxidu nebo jeho vodného roztoku s koncentrací nad 15% .

5. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že

reakční směs se před přidáváním kyseliny sírové nebo fosforečné ochladí s výhodou na teplotu 25 až 35 °C.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že

kyselina sírová nebo fosforečná se přidává k reakční směsi vzniklé zmýdlením po malých dávkách až do přechodu hodnoty pH reakční směsi z alkalické do kyselé oblasti.