

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2014-217

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07C 67/02 (2006.01)

C07C 67/48 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.04.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.10.2015**
(Věstník č. 41/2015)

(71) Přihlašovatel:
Ing. Radomír Kučera, Ústí nad Labem, CZ
Ing. Luboš Melichar, Ústí nad Labem, CZ
Ing. Stanislav Nikl, Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:
Ing. Radomír Kučera, Ústí nad Labem, CZ
Ing. Luboš Melichar, Ústí nad Labem, CZ
Ing. Stanislav Nikl, Ústí nad Labem, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Stanislav Nikl, Zlatá stezka 323, 403 21 Ústí nad Labem

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin

(57) Anotace:
Způsob přípravy esterů mastných kyselin esterifikací olejů a tuků metanolem nebo etanolem při kombinaci diskontinuální esterifikace ve vsádkových reaktorech s kontinuálním purifikačním procesem spočívá v dokonalém míchání rychloběžnými excentricky umístěnými míchadly a mžítkovém oddestilování zbytků esterifikujícího alkoholu. Vysoce účinné míchání umožňuje dostatečně vysoký stupeň konverze při esterifikaci pouze v jednom stupni. Mžítkové oddestilování zbytků esterifikujícího alkoholu výrazně zlepšuje separaci zbytků glycerinové fáze z vrstvy alkylesteru. Finální produkt splňuje normy kvality pro motorová paliva.

Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby esterů mastných kyselin s krátkými alkoholy, zejména etanolem a metanolem, použitelných v palivech pro Diesellové motory, které se často nazývají Bionafta. Zdrojem mastných kyselin jsou oleje a tuky z obnovitelných zdrojů, zejména rostlinného původu.

Kombinací esterifikace ve vsádkových reaktorech s dostatečnou kapacitou, a následným purifikačním procesem v kontinuálním uspořádání se dosahuje vysokých výkonů v porovnání se vsádkovými technologiemi a vyšší flexibility i jednoduššího řízení procesu v porovnání s kontinuálním postupem. Dokonalé předmíchání ve stacionárních směšovačích s poměrovým řízením množství oleje, alkoholu a katalyzátoru a řízením teploty nátoky a následné míchání excentrickými rychloběžnými míchadly v esterifikačním reaktoru dovolí ve většině případů vynechat reaktory 2. esterifikačního stupně. Dokonalé oddělení glycerinové a esterové fáze důležité pro přípravu kvalitního produktu je třístupňové, v reaktoru, v gravitačním separátoru a na odstředivce. Oddělení v gravitačním separátoru je usnadněno oddestilováním části nezreagovaného alkoholu mžítkovou destilací.

Dosavadní stav techniky.

Význam obnovitelných energetických zdrojů roste se zvyšujícími se cenami ropy. Zvládnutí technologií pro jejich výrobu, směšování s klasickou naftou i použití jako palivo se projevuje pozitivně v zemědělství a tvorbě krajiny i v rozvinutých zemích. Přírodní tuky mají vysoký bod tání, často se i při teplotách kolem 20 °C rozdělují a vytvářejí sedimenty. Jejich bod varu, bod zákalu i bod vzplanutí jsou vysoké. Pro odstranění těchto nedostatků jsou přírodní triglyceridy rozkládány nízkými alkoholy na jednoduché estery mastných kyselin. Protože mastné kyseliny jsou i v původní molekule oleje nebo tuku vázány esterovou vazbou s glycerolem, nazývá se tento proces *transesterifikace*, *reesterifikace* a nebo *esterifikace*. Mastné kyseliny pak tvoří acylovou složku vznikajících jednoduchých esterů. Jako nízké alkoholy jsou používány zejména metanol a etanol (USP 2 271 619). Moderní technologie již po desetiletí produkují v průmyslovém měřítku tyto alkylestery mastných kyselin, které lze i samotné, ale s výhodou ve směsi s běžnou motorovou naftou, použít jako palivo pro diesellové motory.

Esterifikace triglyceridů nižším alkoholem jako je metanol nebo etanol probíhá již při teplotách kolem 50 °C. Reakční rychlost procesu, iniciovaného katalyzátorem na bázi hydroxidů alkalického kovu (CZ 289 417 – 1999), metanolátem nebo etanolátem alkalického kovu (CZ 279 421 – 1991), ultrazvukem nebo zářením (GB 2 361 918, EP 1 411 042 A1) je dostatečně vysoká pro průmyslové využití a zvláště methylestery jsou v měřítku milionů tun ročně využívány především jako tak zvaná bionafta (PV 1184-94). Jsou známy i esterifikace za přítomnosti kyselého katalyzátoru (FR-A- 85 02 340). Procesy bez katalyzátoru pracují za podstatně vyšších teplot až 300 °C (EP0 985654 A1). Vzhledem ke složení zdrojů olejové nebo tukové složky převažují ve výsledné směsi metylestery mastných kyselin s uhlíkovým řetězcem C18 . V literatuře se nejčastěji nazývají *Bionafta*, nebo *Biodiesel*.

Alkylestery jako palivo pro Dieselové motory musí splňovat poměrně přísné, mezinárodně platné specifikace. Výrobní proces proto obsahuje několik rafinačních stupňů. Surovinou pro celý proces jsou zejména rostlinné tuky jako sojový, slunečnicový, nebo oleje z tropických rostlin. Lze ale použít i živočišné tuky. V Evropě je nejvíce využíván řepkový olej

Surové rostlinné oleje jako surovina pro výrobu *bionafty* musí být před vlastní esterifikací zbaveny v co největší míře sedimentujících nečistot, volných mastných kyselin (FFA) a dále molekulárních látek s obsahem fosforu.

Při esterifikaci nižším alkoholem (nejčastěji metanolem nebo etanolem) je důležité separovat reakční produkty, kterými jsou požadované nižší alkylestery alkoholu a mastných kyselin (Esterová vrstva) a glycerinová vrstva (glycerinová fáze), dále pak přebytný esterifikující alkohol, mýdla mastných kyselin a sole. Oddělením glycerinové fáze (GF) se posunuje rovnováha ve prospěch vyššího stupně konverze triglyceridu na požadovaný ester. Spolu s katalyzátorem i alkoholem je vnášena i voda, která může být i produktem vedlejších reakcí. V purifikačním procesu se voda přidává k vyprání vodorozpustných složek z Esterové vrstvy.

Vysvětlení používaných termínů:

FFA: Volné mastné kyseliny (Free fatty acids)

Tuková surovina: Zde triglycerid mastných kyselin samotný anebo v homogenní směsi s volnými mastnými kyselinami (FFA) či vznikajícím alkylesterem (FAME). Molární koncentrace jsou zde vztahovány vždy k molekule mastné kyseliny, které triglycerid obsahuje 3.

Esterová vrstva se nazývá oddělená směs esterů se znečišťujícími látkami, která nesplňuje normu kvality (např. DIN 51605).

Ester výsledná směs - produkt po purifikačním procesu, který ještě nemusí vyhovovat specifikaci motorového paliva.

Finální produkt - výsledná směs alkylesterů musí splňovat poměrně náročné specifikace motorového paliva co do obsahu vody, síry, fosforu, mono a diacylglycerolů, filtrovatelnosti (bod zákalu) a vstupních reagentů (tuk, použitý nižší alkohol, katalyzátor). Zlepšení oxidační stability se u *Finálního produktu* dosahuje přidávkou aditiv, na příklad na bázi butylhydroxytoluenu (BHT). Normována je i oxidační stabilita, číslo kyselosti a bod vznícení. Důležitý je i karbonizační zbytek, který je negativně ovlivněn přítomností zbytků GF. Nezbytnou součástí navrhované technologie bývá i separace glycerinu ve formě, která se může uplatnit na trhu (USP 5 527 974).

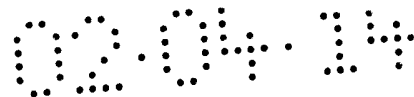
Glycerol: Je chemická sloučenina (1,2,3 propantriol)

Glycerin: Směs glycerolu a znečišťujících látek

Nevýhody současného stavu

Výstavba jednotky pro ekonomickou výrobu alkylesterů není jednoduchou ani levnou záležitostí. Největší podíl hlavního produktu – alkylesteru – se spotřebovává jako součást paliv pro Dieselové motory, což zařazuje tuto technologii do segmentu hromadné výroby, kde jednotka produkuje desítky tisíc až sta tisíce tun ročně. V případě vsádkové technologie jsou nutné aparáty o velkém objemu s nároky na zastavěný prostor. V časovém schématu se vsádkové reaktory využívají vždy jen po určitou dobu. Čas, po který se vsádkové reaktory plní, se zpravidla nevyužívá pro míchání.

Kontinuální technologie vyžaduje velmi nákladné separační zařízení jako dynamické průtokové míšiče a centrifugy i velice sofistikované procesy řízení výroby. Flexibilita kontinuálních procesů je malá, systém musí být nastaven na projektovaný výkon a tím i průchod hmoty a má přísné požadavky na stálou kvalitu vstupní suroviny. Pokud v systému vznikne chyba, která může být způsobena jak odchylkou od technologického režimu, tak i nezaregistrovanou změnou



kvalitativních parametrů vstupní suroviny, je u stávajících procesů velmi obtížné vrátit finální alkylester do technologického procesu k opravě parametru, který se odchyluje od konečné specifikace. Ve většině případů je při odchylce nebo poruše některého aparátu nutné kontinuální linku odstavit a po opravě najíždět znovu.

Dostatečně vysoký stupeň konverze, který by vedl k esterifikaci nejen triglyceridů, ale i vznikajících mono a diacyl glyceridů a tím splňoval uvedené kvalitativní normy, je obtížné dosáhnout v jednom stupni. Vícestupňová esterifikaci ve vsádkových reaktorech (CZ 302 376) je náročná na prostor, opět zvyšuje energetické a zejména investiční náklady.

Důležitá je i volba katalytického systému. Tak EP 1477551 používá směsného katalyzátoru, složeného z hydroxidu alkalického kovu a mýdel mastných kyselin, které jsou v olejích a tucích přítomné ať již volné (FFA) anebo vázané jako estery glycerolu. Malá část mýdel vzniká ovšem při alkalicky katalyzované esterifikaci vždy, takže směsný katalyzátor popisovaný v EP 1477551 samozřejmě je přítomen ve všech publikovaných postupech, které využívají ke katalýze hydroxid alkalického kovu. Snahou moderních postupů je spíše snížit obsah mýdel, která při vakuové destilaci způsobují pění i závažnou korozi vařáku a proto musí být z Esterové vrstvy pečlivě vyprány.

Pro čištění vlastního produktu – alkylesteru – se často používají procesy náročné na tepelnou energii, jako je destilace (PV 1701/2000, PV 1846/2000) nebo stripování (PV 1184-94). Vysoká teplota nutná pro odstranění zbytků těkavých alkoholů použitých k esterifikaci zhoršuje barvu výsledného produktu. Dodržení mezí, ve kterých se teplota musí pohybovat je pak náročné jak na systémy měření a regulace, tak i na lidský faktor. To platí zvláště při přímém ohřevu ale i při použití vysokotlaké páry jako teplosměnného media. Je popsáno i čištění surového esteru pomocí katexy (ATP 386 222) nebo vypírání glycerinem (WO2009/039144) Při energeticky méně náročné sedimentaci, kterou umožňují dostatečně odlišné specifické hmotnosti (hustoty) GF se specifickou hmotností ca 1,25 kg/litr a olejové fáze se specifickou hmotností ca 0,9 kg/litr, se používají dělicí procesy založené na gravitaci (DE 1 013 267 7) a nebo se účinek zvyšuje a dělicí proces urychluje v podstatně vyšším gravitačním poli průmyslových odstředivek (DE- 41 09 779 A 1). Požadované alkylestery lze rafinovat i extrakcí snadno zkapalnitelným plynem (PV 582-99). Vysoká energetická náročnost separačních procesů založených na dělení kapalina - pára byla již zmíněna (WO2012/030646).

Poměrně značný rozdíl ve specifických hmotnostech prospívá rychlému dělení Esterové vrstvy a GF, ale negativně se projevuje na stupni konverze při esterifikaci. Esterifikující metanol nebo etanol i alkalický katalyzátor se kumulují v glycerinové fázi a tím se esterifikační proces v lehčí olejové fázi pro nedostatek esterifikujícího alkoholu zastaví dříve, nežli je dosaženo stupně konverze přes 95 %. Nízký stupeň konverze se nejčastěji řeší zařazením druhého esterifikačního stupně, což zvyšuje energetické a investiční náklady i nároky na prostor jednotky.

Japonský patent (JP2010018810) řeší tento problém vysokým přebytkem alkoholu (15:1 až 30:1). Rozptýlení glycerinové fáze v Esterové vrstvě tak, aby byl dosažen dostatečně velký povrch pro pokračování esterifikace je dosahováno i působením mikrovln o frekvenci ca 2450 MHz(GB 2 361 918). Zařazení výkonného zářiče opět zvyšuje investiční náklady.

Dělení v separátorech, které využívají pouze zemské gravitační pole, je pomalé, aparáty musí být rozměrné, čímž se zvyšují investiční náklady. Dělení v odstředivkách je mnohem rychlejší a fázové rozhraní ostřejší, ale speciální odstředivky pro dělení v systému kapalina- kapalina jsou velice nákladné. Vzhledem k tmavé barvě jak Esterové, tak i glycerolové vrstvy je vizuální kontrolou obtížné postřehnout fázové rozhraní oddělených vrstev a dochází ke strhování požadovaného esteru do odpouštěné GF. Vyšší obsah esterifikujícího alkoholu v glycerinové fází



vyrovnává rozdíl specifické hmotnosti mezi Esterovou a glycerinovou fází, takže separační proces probíhá nedokonale (CZ 302 376).

Důležitým parametrem kvality finálního produktu je i obsah síry. Síra, ať již pochází z výchozí tukové suroviny anebo z rafinačních procesů se koncentruje v glycerinové fázi. Pokud není glycerinová fáze řádně oddělena, projeví se vyšší obsah síry i ve finálním produktu. Totéž platí i o karbonizačním zbytku, GF neoddělená od Esterové vrstvy zvyšuje jeho podíl nad přípustnou mez.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje anebo zmírňuje postup výroby esterů mastných kyselin z přírodních triglyceridů s jednosytnými alkoholy s 1 a/nebo 2 atomy uhlíku v molekule esterifikujícího alkoholu za katalýzy bazickým katalyzátorem esterifikací, který využívá výhodnou kombinaci vsádkové esterifikace s kontinuálním procesem purifikace esterů (CZ 302 376), včetně mísení a zahřívání již během plnění esterifikačních reaktorů.

Při postupu podle vynálezu se násada surovin (tuk, alkohol, katalyzátor) dávkuje přesně dle průtokoměrů do statických směšovačů a ohřeje na reakční teplotu, čímž dojde k zahájení reakce již před vstupem do esterifikačních reaktorů, takže doba plnění reaktorů je součástí doby zdržení nutné k dosažení potřebného stupně konverze při esterifikaci. Esterifikační reaktory s rychloběžným, excentrickým míchadlem pak umožní dosažení požadované konverze v jediném stupni.

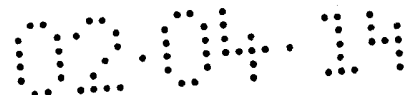
Po skončení esterifikace a separaci glycerinové fáze se z Esterové vrstvy mžitkově oddestiluje část metanolu a vody. Odstranění části esterifikujícího alkoholu výrazně urychlí a zlepší separaci Esterové vrstvy a GF v gravitačním separátoru.

Při postupu podle vynálezu je surovinou rafinovaný a neutralizovaný přírodní olej typu řepkový, sojový, slunečnicový, arašídový, kokosový, palmový, palmojádrový. Neutralizace a odslizení (degumming) může být pochopitelně i součástí výrobního závodu, ale tato předúprava není součástí tohoto vynálezu.

Environmentální dopad je snížen na minimum využitím většiny vstupujících složek a jejich komponent. Technologie podle vynálezu je prakticky bezodpadová. Dále uváděné jednotlivé technologické kroky uvádějí a popisují podstatu vynálezu.

Esterifikace

Odslizený, neutrální olej se ze zásobníku přivádí do statického směšovače. Před tímto směšovačem je během plnění reaktoru do oleje řízeně poměrově dávkován metanol nebo etanol a alkalický katalyzátor. Směs je vedena do tepelných výměníků, ve kterých se směs zahřívá a probíhá zde částečná esterifikace. K ohřátí je využita část tepla Esterové vrstvy ze sušiče a/nebo je teplo dodáno teplonosným médiem, což je pochopitelně nutné při zahájení výroby a po případných odstávkách zařízení. Alkohol se dávkuje v molárním přebytku 1,3 až 10 vztaženo na mol vstupující oleje, respektive mastných kyselin uvolňujících se při esterifikaci. Se zvyšující se teplotou směsi dávkované do vsádkového reaktoru narůstá rychlost esterifikace, která tak začne probíhat již v tepelných výměnících, kterými směs prochází do míchaných reaktorů. Směs se míchá po celou dobu napouštění reaktorů. Požadované naplnění reaktoru je měřeno hmotnostním průtokoměrem a hlídáno měřičem hladiny. Po nadávkování požadovaného množství a dosažení nastavené doby míchání se vypne míchání. Obdobným způsobem se reakční směs napouští do dalšího reaktoru. Při dokonalém míchání jak ve statických směšovačích, tak i rychloběžným



excentrickým míchadlem se v esterifikačním reaktoru při teplotě 55 až 57 °C dosáhne stupně konverze přes 96 % během 20 až 40 minut. Po této době se míchadlo zastaví a směs se ponechá dělit sedimentací opět po dobu 20 až 60 minut. Mezitím se plní další esterifikační reaktor stejným způsobem, jak je shora popsáno. I když střídání reaktorů, čerpání a sedimentace probíhají prakticky spojitě, jedná se o vsádkovou esterifikaci v diskontinuální technologické části aparatury podle vynálezu.

Obě vrstvy mají přibližně stejnou tmavou barvu, a proto je obtížné postihnout fázové rozhraní. Pro určení fázového rozhraní se využívá řádově odlišné vodivosti obou vrstev. Údaj vodivosti sondy snadno identifikuje konec průchodu GF a ventily se přestaví tak, aby Esterová vrstva protékala do homogenizačního míchaného zásobníku, který je předlohou pro nástřik na kolonu mžítkové destilace.

Esterová vrstva se vede do míchané nádrže k homogenizaci. Tato nádrž slouží současně jako vyrovnávací kapacita mezi diskontinuální a kontinuální částí výroby. Zde lze přidat, přes stacionární míšič a tepelný výměník, i novou dávku katalyzátoru a tak případně ještě zvýšit stupeň konverze.

Tepelný výměník umožňuje zvýšení teploty Esterové fáze po odstávce. Výkonné čerpadlo za homogenizátorem slouží i pro transport Esterové vrstvy k mžítkové destilaci.

Mžítková destilace

Esterová vrstva se ohřívá v tepelných výměnících, kde je využito i část tepla z oddestilované Esterové vrstvy a na koloně (flash kolona) se mžítkovou destilací odstraní větší část těkavého alkoholu s obsahem vody. Esterová vrstva se spustí do gravitačního separátoru. Mžítkové oddestilování podstatné části metanolu z Esterové vrstvy umožní podstatně lepší separaci zbytků glycerinové fáze od Esterové vrstvy. Ve většině případů pak není nutné Esterovou vrstvu práním zbavovat zbytků mýdel a prací voda na výstupu odstředivek obsahuje minimum metanolu. Oddestilovaný metanol je veden na rektifikaci společně s dalšími proudy, které pochází především ze zpracování GF.

Zpracování GF

GF: v dalších technologických krocích, se z GF oddělí mýdla mastných kyselin, oddestiluje se metanol s vodou. Rektifikací na koloně se z GF získá většina metanolu, který je dále použitelný k esterifikaci.

Neutralizace, vyprání mýdel a solí

Esterová vrstva se shromažďuje v zásobníku, který slouží jako předloha ke vstupu do neutralizace. Před stacionárním směšovačem se smísí s vodou a zředěnou kyselinou tak, aby pH bylo v rozmezí 5 až 6. Směs se dokonale promíchá v dynamickém reaktoru a čerpá na odstředivku, za kterou je zařazena vyrovnávací nádrž.

Sušení esteru

Z vyrovnávací nádrže se vypraná Esterová vrstva čerpá přes tepelný výměník do vakuového sušiče, kde se z esteru odpaří voda a alkohol. Dále se čerpá do provozních skladovacích nádrží k analýze. Pokud vysušený Ester odpovídá požadované specifikaci, je přes tepelný výměník v části esterifikace I čerpán do skladu hotového Finálního produktu. Potrubní propojení umožňuje čerpat Ester ze skladovacích nádrží do části: Esterifikace, praní, nebo sušení a tak opravit parametr, který nevyhovuje specifikaci.

Páry alkoholu a vody se zkondenzují v chladiči a vedou se do zásobníku, kde se shromažďují k dalšímu zpracování.



Postup podle vynálezu dále popisují následující příklady, které slouží k popisu a ozřejmění jednotlivých kroků, aniž by omezovaly předmět vynálezu. Dokumentují celistvost postupu a lze z nich využít i jednotlivé stupně. Vstupní surovina – odsližený a neutralizovaný rostlinný olej - je buď nakupována anebo rafinována v předchozích výrobních stupních, které nejsou zahrnuty do předmětu tohoto vynálezu. Pokud by Ester z důvodů kvality vstupní suroviny nesplňoval kvalitativní požadavky, lze zařadit i druhý esterifikační stupeň. Jako topné medium se využívá horká voda nebo teplonosné medium (TNM - termicky stabilní minerální olej). Využitím entalpie horkých proudů po destilaci a sušení se dosahuje výrazných úspor energie.

Využitelnost vynálezu

Vynález lze využít při přípravě alkylesterů mastných kyselin vhodných jako palivo Diesellových motorů jak samostatně, tak i ve směsi s běžným palivem – naftou.

Přehled obrázků

Postup výroby a princip zařízení lépe osvětluje blokové schéma uvedené na obrázku 1, který je pro přehlednost rozdělen do sekcí: Esterifikace, Neutralizace a praní a Sušení.

Příklady provedení:

Konkrétní příklady postupu podle vynálezu ilustrují dále uvedené příklady.

Příklad 1

Esterifikace řepkového oleje za katalýzy metanolátem sodným v metanolovém roztoku.

Esterifikace

Ze skladových zásobníků se čerpá za časovou jednotku 1035 h^m dílů řepkového oleje s číslem zmýdelnění 175 mgKOH/g (RO) Neutrální RO se před stacionárním směšovačem S3101 za časovou jednotku mísí s 22 h^m díly 30% metanolickeho roztoku metanolátu sodného a 120 h^m díly metanolu. Při správném uspořádání je poměr vstupujícího oleje, metanolu a katalyzátoru pro daný olej konstantní a je řízen průtokoměry spojenými s regulačními ventily softwarově. V tomto příkladu dávkování surovin odpovídá molárnímu přebytku metanolu ca 1,4.

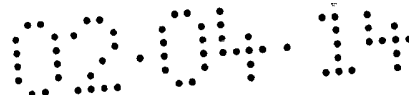
Reakční směs se v tepelných výměnících E3101 až E3103 ohřívá na teplotu ca 55 °C a vede se do topného reaktoru R3101, který v druhém kroku slouží i jako separátor. Po celou dobu čerpání se reaktor míchá rychloběžnými excentrickými míchadly a směs se udržuje na teplotě 55 až 57 °C.

Po odměření požadovaného množství, tj. 1035 h^m dílů řepkového oleje, 22 h^m dílů 30% metanolickeho roztoku metanolátu sodného a 120 h^m dílů metanolu se uzavrou přívodní ventily do R3101 a reakční směs se může dále čerpat do R3102. Přecherpání reaktoru je jištěné snímačem hladiny.

Po 40 minutách intenzivního míchání a ohřívání se vypne míchadlo reaktoru R3101 a směs se v gravitačním poli dělí 40 minut na Esterovou vrstvu a glycerinovou fázi (GF). Po této době se získají oddělená horní Esterová vrstva, obsahující převážně metylester kyselin řepkového oleje a metanol. Spodní vrstva obsahuje převážně glycerol, dále metanol a ca 1 % tvořila mýdla mastných kyselin.

Mezitím se ukončilo čerpání do R3102, ve které probíhá stejný technologický proces jako ve shora uvedeném R3101.

Otevrou se spodní ventily reaktoru a těžší GF se napouští do homogenizátoru A3101 odkud se čerpá k separaci mýdel a oddestilování metanolu. Finální GF s obsahem ca 80 % glycerolu se čerpá do skladových zásobníků.



Horní esterová vrstva se spouští do homogenizátoru A3102. Čerpadlo za A3102 dovoluje jak odčerpávání Esterové vrstvy k mžítkové destilaci, tak i její cirkulaci. Analýzou byla zjištěna ca 97 % konverze, což postačí ke splnění norem kvality Finálního produktu. *

Mžítkové oddestilování metanolu z Esterové vrstvy.

Esterová vrstva se dále čerpá přes výměník E3201, který je otápen horkou Esterovou vrstvou ze dna flash kolony C3201 a výměník E3202, otápený teplotonosným médiem, odkud pokračuje do kolony C3201, kde je za vakua oddestilován metanol se stopami vody. Obsah metanolu před vstupem do kolony byl 3 %. Po mžítkovém oddestilování (flashování) klesl pod 1 %.

Separace zbytků GF

Esterová vrstva zbavená většiny metanolu se čerpá do gravitačního separátoru H3202, který svým objemem a konstrukcí zajišťuje minimálně 2 hodinové zdržení Esterové fáze zaručující oddělení zbytku GF, kde se z oddělilo 5 hmotových dílů GF spolu se zbytky mýdel emulgovaných v Esterové vrstvě. Pokud nebyl metanol oddestilován, probíhalo dělení velice neochotně a muselo být přes směšovač S3202 přidáváno 5 hmotových dílů vody k „zatížení“ zbylé GF.

GF oddělená v separátoru H3202 se spojuje s GF oddělenou v reaktorech R3101 nebo R3102 z technologické části „Esterifikace“ a spolu s ní projde purifikačním procesem a oddestilování metanolu. Po oddestilování je čerpána do expedičních zásobníků.

Neutralizace a praní

K esterové vrstvě čerpané z nádrže H3202 se před stacionárním mísičem S 3301 přidává dávkovacím čerpadlem 1 kg kyseliny citronové ve formě 20% roztoku. Směs se ještě rozmíchá v dynamickém směšovači R3301 a rozdělí na odstředivce O 3301, za kterou je zařazena vyrovnávací nádrž H 3202. Proces je kontinuální a vystupující Ester má neutrální reakci.

Sušení

Z nádrže H 3302 se Ester čerpá přes tepelný výměník E3401-E3403 do vakuového sušiče R3401, kde se odsuší směs vody a metanolu. Vakuum je ca 5 kPa, dosahované pomocí vývěvy L3401. V prvním výměníku E3401 se využije část entalpie horkého vysušeného Esteru a na požadovanou teplotu 100 až 110 °C se vstupující Ester ohřívá horkým olejem z boileru. Částečně ochlazený a vysušený Ester se čerpá do nádrží H3402A a H3402B, ve kterých se kontrolují analytické hodnoty. Nádrže H3402A a 3402B včetně skladovacích nádrží jsou pod dusíkovou atmosférou.

Pokud Ester splňuje normy jakosti, pak se vede přes výměník E3101, kde se využije zbytkové teplo k přehřátí vstupujícího rostlinného oleje a dále do skladu hotového produktu. Pokud výsledky analýzy Esteru neodpovídají specifikaci, lze jej z nádrže H3401, nebo H3402 vést zpět k esterifikacím nebo praní, resp. sušení a tím dosáhnout požadovaných parametrů. Za časovou jednotku postupem podle příkladu 1 bylo vyrobeno 1000 hmotových dílů metylesteru kyselin řepkového oleje. Finální produkt splňoval všechny kvalitativní parametry paliva pro Diesellové motory.

Příklad 2 Esterifikace slunečnicového oleje metanolem za katalýzy hydroxidem sodným

Esterifikace

Ze skladových zásobníků se čerpá za časovou jednotku 1050 hml^{du} dílů slunečnicového oleje s číslem zmydlnění 192 mgKOH/g. Neutrální slunečnicový olej s číslem kyselosti 0,5 g KOH/g se před stacionárním směšovačem S3101 za časovou jednotku mísí s 30 hml^{du} díly 30%^{du} metanolickeho roztoku hydroxidu sodného a 200 hml^{du} díly metanolu. Při správném uspořádání je poměr vstupujícího oleje, metanolu a katalyzátoru pro daný olej konstantní a je řízen průtokoměry spojenými s regulačními ventily softwarově. V tomto příkladu se udržuje molární přebytek metanolu ca 1,7.

Reakční směs se v tepelných výměnících E3101 až E3103 ohřívá na teplotu ~~ca~~^{na} 55 °C a vede se do míchaného reaktoru R3101, který v druhém kroku slouží i jako separátor. Po celou dobu čerpání se reaktor míchá a směs se udržuje na teplotě 55 ~~±~~[±] 57 °C.

Po odměření požadovaného množství, tj. 1050 hml^{du} dílů slunečnicového oleje, 30 hml^{du} díly 30%^{du} metanolickeho roztoku hydroxidu sodného a 200 hml^{du} díly metanolu se uzavrou přírodní ventily do R3101 a reakční směs se může dále čerpat do R3102. Přecherpání reaktoru je jištěné snímačem hladiny.

Po 40 minutách intenzivního míchání a ohřívání se vypne míchadlo reaktoru R3101 a směs se v gravitačním poli během 40 minut rozdělí na Esterovou vrstvu a glycerinovou fázi (GF). Po této době se získají oddělená horní Esterová vrstva, obsahující převážně metylester kyselin slunečnicového oleje a metanol. Spodní vrstva obsahuje převážně glycerol, dále metanol a ~~ca~~[±] 1 % tvoří mýdla mastných kyselin.

Mezitím se ukončilo čerpání do R3102, ve které probíhá stejný technologický proces jako ve shora uvedeném R3101.

V R3101 se otevrou spodní ventily a těžší GF se napouští do homogenizátoru A3101 odkud se čerpá k separaci mýdel a oddestilování metanolu. Finální GF s obsahem ~~ca~~[±] 80 % glycerolu se čerpá do skladových zásobníků.

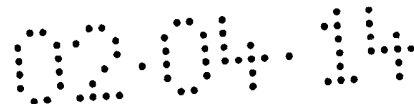
Horní esterová vrstva se spouští do homogenizátoru A3102. Čerpadlo za A3102 dovoluje jak odčerpávání Esterové vrstvy k mžtkové destilaci, tak i její cirkulaci. Analýzou byla zjištěna ~~ca~~[±] 96,5 % konverze, což postačí ke splnění kvalitativních norem Finálního produktu. Pokud byly k cirkulující Esterové vrstvě přidány 2 hml^{du} díly hydroxidu sodného v metanolickeho roztoku, tak se po 10 minutách cirkulace stupeň konverze zvýšil na 98,2 %.

Mžtkové oddestilování metanolu z Esterové vrstvy.

Esterová vrstva se dále čerpá přes výměník E3201, který je otápen horkou Esterovou vrstvou ze dna flash kolony C3201 a výměník E3202, otápený teplonosným médiem, odkud pokračuje do kolony C3201, kde je za vakua oddestilován metanol se stopami vody. Obsah metanolu před vstupem do kolony byl 3 %, po mžtkovém oddestilování (flashování) klesl pod 1 %.

Separace zbytků GF

Esterová vrstva zbavená většiny metanolu se čerpá do gravitačního separátoru H3202, který svým objemem a konstrukcí zajišťuje minimálně 2 hodinové zdržení Esterové fáze. Zde se z ní oddělilo 5 hml^{du} dílů GF spolu se zbytky mýdel emulgovaných v Esterové vrstvě. Pokud nebyl metanol oddestilován, probíhalo dělení velice neochotně a muselo být přes směšovač S3202 přidáváno 5 hml^{du} dílů vody k „zatížení“ zbylé GF.



GF oddělená v separátoru H3202 se spojí s GF oddělenou v technologické části „Esterifikace“ a spolu s ní projde purifikačním procesem a oddestilováním metanolu. Po oddestilování s obsahem glycerolu $\approx 80\%$ je čerpána do expedičních zásobníků.

Neutralizace a praní

K esterové vrstvě čerpané z nádrže H3202 se před stacionárním míšičem S3301 přidává dávkovacím čerpadlem 1 kg kyseliny fosforečné ve formě 20% roztoku. Směs se ještě rozmíchá v dynamickém směšovači R3301 a rozdělí na odstředivce O3301, za kterou je zařazena vyrovnávací nádrž H3202. Proces je kontinuální a vystupující Ester má neutrální až mírně kyselou reakci.

Sušení

Z nádrže H3302 se Esterová vrstva čerpá přes tepelný výměník E3401-E3403 do vakuového sušiče R3401, kde se oddělí směs vody a metanolu. Vakuum ≈ 5 kPa je dosahované pomocí vývěvy 3401 V prvním výměníku E3401 se využije část entalpie horkého vysušeného Esteru a na požadovanou teplotu $100 \pm 110^\circ\text{C}$ se vstupující Ester ohřívá horkým olejem z boileru. Částečně ochlazený a vysušený Ester se shromažďuje v nádržích H3402A a H3402B, ve kterých se kontrolují analytické hodnoty. Nádrže H3402A a 3402B včetně skladovacích nádrží jsou pod dusíkovou atmosférou. Analýzou Esteru byl nalezen vyšší obsah vody, nežli předepisuje norma jakosti. Příčinou byl pokles vakua dosahovaného vývěvou 3401 Ventily na potrubním propojení nádrže H3402B byly nastaveny tak, aby Ester s vyšším obsahem vody mohl být čerpán zpět přes sušič a celé sušení se opakovalo. Po této opravě Ester splňoval normu.

Aditiva nutná pro dosažení kvality Finálního produktu se přidávala v čerpací trase vybavené statickým směšovačem.

Za časovou jednotku postupem podle příkladu 2 bylo vyrobeno 1015 dílů hmotových Finálního produktu na bázi metylesteru kyselin slunečnicového oleje. ~~oleje~~

Příklad 3 Esterifikace slunečnicového oleje metanolem za katalýzy metanolátem sodným

Esterifikace

Ze skladových zásobníků se čerpá za časovou jednotku 1000 ~~hm~~^{hm} dílů slunečnicového oleje s číslem zmýdelnění 190 mgKOH/g. Neutrální slunečnicový olej se před stacionárním směšovačem S3101 za časovou jednotku mísí s 22 ~~hm~~^{hm} díly 30% metanolickeho roztoku metanolátu sodného a 175 ~~hm~~^{hm} díly metanolu. Díky řízenému průtoky byl poměr dávkovaných surovin konstantní a celkové množství odpovídalo předem nastaveným parametrům. V tomto příkladu se udržoval molární přebytek metanolu $\approx 1,7$.

Reakční směs se v tepelných výměnících E3101 až E3103 ohřívá na teplotu $\approx 55^\circ\text{C}$ a vede se do míchaného reaktoru R3101, který v druhém ~~kroku~~^{kroku} slouží i jako separátor. Po celou dobu čerpání se reaktor míchá a směs se udržuje na teplotě $55 \pm 57^\circ\text{C}$. Po odměření požadovaného množství, tj. 1000 ~~hm~~^{hm} dílů slunečnicového oleje, 22 ~~hm~~^{hm} díly 30% metanolickeho roztoku metanolátu sodného a 175 ~~hm~~^{hm} díly metanolu se uzavřou přívodní ventily do R3101 a reakční směs se může dále čerpat do R3102. Přecherpání reaktoru je jistěné snímačem hladiny.



Po 40 minutách intenzivního míchání a ohřívání se vypne míchadlo reaktoru R3101 a směs se v gravitačním poli 40 minut dělí na Esterovou vrstvu a glycerinovou fázi (GF). Po této době se získají oddělená horní Esterová vrstva, obsahující převážně metylester kyselin slunečnicového oleje a metanol. Spodní vrstva obsahuje převážně glycerol, dále metanol a ca 1 % tvoří mýdla mastných kyselin.

Mezitím se ukončilo čerpání do R3102, ve které probíhá stejný technologický proces jako ve shora uvedeném R3101.

V reaktoru R3101 se otevrou spodní ventily a těžší GF se napouští do homogenizátoru A3101 odkud se čerpá k separaci mýdel a oddestilování metanolu. Finální GF s obsahem ca 80 % glycerolu se čerpá do skladových zásobníků.

Horní esterová vrstva se spouští do homogenizátoru A3102. Čerpadlo za A3102 dovoluje jak odčerpávání Esterové vrstvy k mžítkové destilaci, tak i její cirkulaci. Analýzou byla zjištěna ca 97 % konverze. Tato hodnota postačuje ke splnění požadovaných norem kvality. Nicméně k ověření možnosti zvýšit stupeň konverze byly k cirkulující Esterové vrstvě přidány 3 hmotné díly metanolátu sodného v 30% metanolicím roztoku a po 10 minutách cirkulace se stupeň konverze zvýšil na 98,2 %.

Mžítkové oddestilování metanolu z Esterové vrstvy.

Esterová vrstva se dále čerpá přes výměník E3201, který je otápen horkou Esterovou vrstvou ze dna flash kolony C3201 a výměník E3202, otápený teplonosným médiem, odkud pokračuje do kolony C3201, kde je za vakua oddestilován metanol se stopami vody. Obsah metanolu před vstupem do kolony byl 3 %. Po mžítkovém oddestilování (flashování) klesl pod 1 %.

Separace zbytků GF

Esterová vrstva zbavená většiny metanolu se čerpá do gravitačního separátoru H3202, který svým objemem a konstrukcí zajišťuje minimálně 2 h zdržení zaručující oddělení zbytku GF. Zde se z ní během oddělení 5 hmotných dílů GF spolu se zbytky mýdel emulgovaných v Esterové vrstvě. Pokud nebyl metanol oddestilován, probíhalo dělení velice neochotně a muselo být přes směšovač S3202 přidáno 5 hmotných dílů vody k „zatížení“ zbylé GF.

GF oddělená v separátoru H3202 se spojuje s GF oddělenou v technologické části „Esterifikace“ a spolu s ní projde purifikačním procesem a oddestilováním metanolu. Po oddestilování je čerpána do expedičních zásobníků.

Praní, neutralizace kyselinou citronovou, sušení Esteru a jeho finální úprava probíhaly stejně jako v příkladu 1. Bylo získáno 970 hmotných dílů metylesteru kyselin slunečnicového oleje

Příklad 4 Laboratorní příprava etylesteru olivového oleje

Sestavená laboratorní aparatura v hrubých rysech kopírovala provozní aparaturu z obrázku 1. Z děliček nahrazujících skladové zásobníky se přes laboratorní statický směšovač a topený výměník tepla do laboratorní baňky vyhřívané topným hnízdem a vybavené vrtulovým míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem nadávkovalo 200 g olivového oleje s číslem zmýdelnění 188 mgKOH/g, dále 86 g etanolu a 8 g etanolickeho roztoku hydroxidu sodného. Etanol byl v molárním přebytku 2,6 vůči olivovému oleji. Za velmi intenzivního míchání byla směs udržována na teplotě 68 °C po dobu 35 minut, pak vypnuto míchadlo a stejnou dobu se odsazovaly glycerinová a esterová vrstva. V Esterové vrstvě bylo stanoveno 6 % etanolu.

Oddělená Esterová vrstva se spustila do děličky a pak prohnala vakuovou odparkou, kde se z ní oddestilovalo 12 g etanolu se 2 % vody. V děličce se z ochlazené Esterové vrstvy během 10 minut odsadily 4 g glycerinové fáze.

Pokud byla Esterová vrstva ponechána separaci bez mžítkového oddělení podstatné části etanolu na vakuové odparce, probíhalo dělení zbytkové GF velice neochotně, ke zrychlení separace muselo být přidáno k Esterové vrstvě 10 g vody.

V jednostupňové esterifikaci bylo dosaženo 95 % stupně konverze. Pokud byla v děličce Esterová fáze při teplotě 60 °C roztřepána s 1 g alkoholického roztoku hydroxidu sodného zvýšil se stupeň konverze na 96 %. Tato konverze postačí ke splnění norem kvality. V laboratorních podmínkách se ani při intenzivním míchání vrtulovým míchadlem zjevně nepodařilo dosáhnout takové dispergace fází, jako v provozním uspořádání.

Esterová vrstva po odsazení GF byla neutralizována, vyprána a vakuově vysušena. Uvedeným postupem bylo získáno 175 g etylesteru kyselin olivového oleje, Konečný etylester olivového oleje v podstatě splňoval kvalitativní normy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy alkylesterů mastných kyselin esterifikací triglyceridů z přírodních olejů a tuků metánolem či etánolem, katalyzovaný bazickou látkou typu hydroxid a/nebo alkoholát alkalického kovu při kterém se ve statických směšovačích a tepelných výměnících mísí a zahřívají reakční komponenty, tvořené přírodními tuky a oleji, s esterifikujícím alkoholem, představovaným metánolem nebo etánolem v molárním přebytku 1,4 až 10 vztaženo k reagujícím rafinovaným přírodním olejům a tukům za přítomnosti nejméně 2 kg katalyzátoru, vyjádřeno jako 100 %, na 1 t rafinovaných přírodních olejů a tuků, přičemž již zde dochází k částečné esterifikaci, směs dále vstupuje do vyhřívaného a míchaného vsádkového reaktoru o kapacitě, která dovoluje zdržení směsi ~~do~~ 1 hodinu, směs je i při plnění esterifikačního reaktoru intenzivně míchána, jak ve stacionárních mísičích, tak i v plněném reaktoru, přičemž po naplnění prvního reaktoru a uplynutí doby esterifikace se zastaví míchání a směs se ponechá dělit účinkem gravitace, v této době se dávkuje druhá vsádka reakčních komponent, opět přes statické směšovače a tepelné výměníky do druhého míchaného vsádkového reaktoru, který se plní stejným způsobem jako první reaktory, po rozdělení směsi v prvních reaktorech na glycerinovou fázi a Esterovou vrstvu se tyto dále separují a čistí v následném kontinuálním režimu, který plynule zpracovává jednotlivé vsádky z prvních a druhých reaktorů, které se cyklicky vyprazdňují a plní **vyznačený tím**, že se dokonalým mícháním esterifikačního reaktoru dosáhne vysokého stupně esterifikace, takže není nutné zařazovat druhý esterifikační stupeň
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se ze separované Esterové vrstvy mžitkově oddestiluje esterifikující alkohol a Esterová vrstva pro dokonalou separaci od zbytků glycerinové fáze ponechá dále dělit v gravitačním separátoru, který slouží i jako zásobník pro následující kontinuální purifikační proces.

1/1

