

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

289 417

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1999 - 4522

(22) Přihlášeno: 14.12.1999

(40) Zveřejněno: 15.08.2001

(Věstník č. 8/2001)

(47) Uděleno: 20.11.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.01.2002

(Věstník č. 1/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 10 L 1/08

C 10 L 1/18

C 10 L 1/02

C 07 C 67/03

C 07 C 67/58

C 07 C 69/52

C 11 C 3/04

C 11 C 3/10

(73) Majitel patentu:

KOROPECKÝ IGOR Doc. Ing. CSc., Pardubice,
CZ;

(72) Původce vynálezu:

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

(74) Zástupce:

Smrčková Marie Ing., Velflíkova 8, Praha 6 -
Dejvice, 16000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby bionafty z rostlinných olejů,
zejména z řepkového oleje**

(57) Anotace:

Rostlinné oleje se zpracovávají alkoholýzou katalyzovanou hydroxidem alkalického kovu a do reakční směsi vzniklé po alkoholýze se během intenzivního míchání vhání plyný oxid CO₂ tak dlouho, až se dosáhne hodnoty pH 8 až 9. Ze vzniklé reakční směsi po skončení vhnání CO₂ se odstraní alkohol a zbývající kapalná reakční směs po dealkoholizaci se rozdělí na bionaftu a glycerinovou fázi. Dealkoholizace reakční směsi se provádí evakuací nebo desorpčí za zvětšování jejího povrchu, výhodně jejím mícháním nebo rozstříkáváním, a vzniká kapalná fáze a zkondenzovaný plyný alkohol, který se jímá. Dealkoholizovaná kapalná směs se rozdělí buď během 1 až 5 hodin samovolně, nebo během 5 až 30 minut na odstředivce do dvou fází, lehčí bionafty a těžší glycerinové fáze.

CZ 289417 B6

Způsob výroby bionafty z rostlinných olejů, zejména z řepkového oleje

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby bionafty z rostlinných olejů, zejména z řepkového oleje.

Dosavadní stav techniky

10

Bionafta obchodovaná též pod názvem „Biodiesel“ je směs esterů vyšších mastných kyselin, získaná z přírodního materiálu, např. rostlinných olejů a používá se jako pohonná hmota ve vznětových diesellových motorech. V Evropě je nejčastější výchozí surovinou řepkový, případně slunečnicový olej, mimo Evropu také olej sojový a palmový.

15

Tyto oleje lze použít jako palivo pro vznětové motory po předchozí filtraci, eventuálně rafinaci v původní formě bez reesterifikace, což však vyžaduje konstrukční a poměrně nákladnou úpravu vznětových motorů, konstruovaných na klasickou fosilní naftu. Častěji je používán produkt katalytické reesterifikace těchto olejů, a to alkoholýzou vhodným jednosytným nízkomolekulárním alkoholem. Při této reakci vznikají bionafta jako směs alkylesterů mastných kyselin použitého oleje a glycerol. Pro takovou bionaftu není třeba klasické vznětové motory upravovat.

20

Nejčastěji používaným alkoholem a katalyzátorem jsou metanol a hydroxid alkalického kovu, zejména hydroxid draselný a/nebo sodný.

25

Je známa řada různých postupů výroby tohoto druhu bionafty, popsané v mnoha patentech, např. DE 3149170, DE 3150988, DE 3122453, US 2360844, US 2383632, US 2383633 a FR 2492402. Uvedené a dosud známé postupy se od sebe liší reakční teplotou, druhem oleje, druhem alkoholu, druhem katalyzátoru, poměrem výchozích komponent, provedením metanolýzy či alkoholýzy, provedením separace bionafty od glycerinové fáze, čištěním bionafty od zbytku katalyzátorů, metanolu či alkoholu, glycerolu a dalších látek a zpracováním glycerinové fáze. Z bionafty je třeba odstranit nezreagovaný metanol a hydroxid draselný současně vypráním vodou nebo vhodně okyselenou vodou. Největším problémem u všech předchozích postupů je obtížné dělení bionafty od pracích vod, protože se tvoří emulze, a vzniká nutnost likvidace pracích vod. Jiné postupy odstraňují z bionafty za vyšší teploty a sníženého tlaku nejprve metanol a následně hydroxid draselný na katexové koloně.

30

35

Tyto nevýhody částečně zlepšují dva české patenty CS 278 110 a 278 914, týkající se zpracování řepkového oleje.

40

Postup dle patentu CS 278 110 je založen na vysrážení katalyzátoru ve formě koloidních draselných solí mastných kyselin řepkového oleje, čili mýdel, která se však od bionafty obtížně separují. Postup dle patentu CS 278 914 vede ke snadnému a úplnému odstranění katalyzátoru, ale vniklá bionafta má číslo kyselosti způsobené přítomností volných mastných kyselin řepkového oleje, které překračuje čs. normu pro bionaftu ČSN 656507/Z1.

45

Podstata vynálezu

50

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí způsobem výroby bionafty dle níže uvedeného technického řešení. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že do kapalně reakční směsi, vzniklé po alkoholýze, se vhání plynný oxid uhličitý CO_2 tak dlouho, až dojde k neutralizaci veškerého katalyzátoru. Ze vzniklé kapalně reakční směsi po skončení vhánění CO_2 se odstraní alkohol a zbývající kapalná reakční směs po dealkoholizaci se rozdělí na bionaftu

a glycerinovou fází. Z katalyzátoru, tj. hydroxidu alkalického kovu se přitom vytvoří uhličitán příslušného alkalického kovu.

5 Hlavní výhodou tohoto postupu je, že CO_2 zneutralizuje pouze přítomný katalyzátor a přebytek CO_2 samovolně vyprchá z reakční směsi a není třeba jej likvidovat zvláštními postupy. Řešení je nenáročné energeticky, na suroviny i na konstrukci zařízení.

10 S výhodou se do reakční směsi po alkoholýze vhání plyn CO_2 až do doby, kdy pH této směsi dosáhne hodnoty 8 až 9, což znamená, že došlo k naprosté neutralizaci hydroxidu alkalického kovu, a že tedy není nutno dále vhnět CO_2 .

15 Aby tato reakce proběhla co nejrychleji a kvantitativně, tedy s co nejmenší spotřebou vhněného plyn CO_2 , tj. aby byl zajištěn co největší styk bublinek CO_2 s kapalnou reakční směsí po alkoholýze, je výhodné, když se tato směs během vhnění CO_2 intenzivně míchá.

20 Po skončení neutralizace se provede dealkoholizace, tj. odstranění nadbytečného nezreagovaného alkoholu z reakční směsi po skončení vhnění CO_2 , a to buď evakuací, nebo desorpcí plynem nejčastěji vzduchem při teplotě 50 až 90 °C, vždy však za vhodného zvětšování plochy povrchu této reakční směsi, s výhodou jejím mícháním nebo rozstříkáváním k docílení co největší odpařovací plochy, a tím urychlení odpařování alkoholu z ní. Dealkoholizace trvá cca 2 až 3 hodiny. Vzniká kapalná směs a zkondenzovaný plyn alkohol, který se jímá, je možno jej použít pro další reakci.

25 Po dealkoholizaci se vzniklá kapalná reakční směs rozdělí buď samovolně během 1 až 5 hodin, nebo na odstředivce během 5 až 30 minut, na fázi bionafty a těžší glycerinovou fázi. Lehčí fáze, vzniklá při dělení, obsahuje směs metylesterů tj. bionaftu. Těžší glycerinová fáze obsahuje roztok uhličitánu alkalického kovu, vody, alkalických mýdel, bionafty a použitého alkoholu v glycerolu. Voda pochází jednak z použitého oleje, jednak z použitého hydroxidu, jednak vzniká reakcí katalyzátoru s alkoholem a reakcí volných mastných kyselin, přítomných v použitém oleji s katalyzátorem. Glycerinová fáze se při postupu podle tohoto vynálezu nezpracovává.

Příklady provedení vynálezu

35 Do skleněného vsádkového reaktoru o objemu 1000 cm³, opatřeného míchadlem, bylo předloženo 500 cm³ surového filtrovaného řepkového oleje, s číslem kyselosti 1,12 mg KOH.dm³ oleje. Za intenzivního míchání byl přidán najednou roztok katalyzátoru, a to 6,07 g hydroxidu draselného KOH o čistotě 90 %, rozpuštěného ve 125 cm³ metanolu. Tato reakční směs po alkoholýze byla míchána 10 minut intenzivně, a bylo zjištěno, že během této doby dochází k nejzávažnějším reakcím. Dochází ke zreagování až 85 % hmotn. použitého řepkového oleje. Poté bylo mícháno ještě mírně kolem 120 minut pro dokončení reakce.

45 Pak bylo do znovu intenzivně míchané reakční směsi po alkoholýze zahájeno vhnění plyn CO_2 , vzniklého sublimací pevného CO_2 . Oxid uhličitý CO_2 byl ve směsi rozptylován pomocí soustavy trysek nebo skleněné frity. Současně s vhněním CO_2 bylo zahájeno měření pH reakční směsi pomocí skleněné nasycené stříbrochloridové elektrody. Neutralizace trvala asi 10 minut, až klesla hodnota pH z původní hodnoty pH 11 na hodnotu pH 8,5. Tato hodnota se již dále neměnila, takže vhnění CO_2 bylo zastaveno. Poté byl reaktor napojen na vodní vývěvu a reakční směs byla za intenzivního míchání 2 až 3 hodiny evakuována za tlaku asi 4000 Pa při pokojové teplotě, případně při mírně zvýšené teplotě kolem 30 °C. Těkající metanol byl jímán v kondenzátoru. Po skončení evakuace byla získaná kapalná reakční směs po dealkoholizaci vpravena do děličky, a ponechána v klidu. Po 3 hodinách se vytvořily dvě čiré vrstvy. Horní vrstva o objemu 490 cm³ obsahovala bionaftu, spodní vrstva o objemu 60 cm³ pak směs glycerolu, vody, uhličitánu draselného, draselných solí mastných kyselin řepkového oleje (mýdel), bionafty a metanolu.

Získané produkty měly tyto vlastnosti:

	Bionafta:	
5	výtěžek:	95 % hmotn. na řepkový olej,
	obsah řepkového oleje:	1,5% hmotn.,
	obsah metylesterů řepkového oleje:	98,5 % hmotn.,
	hustota při 20 °C:	0,88 g.cm ⁻³ ,
	vizkozita při 40 °C:	4,1 mm ² .sec. ⁻¹ ,
10	obsah metanolu:	< 0,05 % hmotn.,
	bod vzplanutí v uzavřeném kelímku:	160 °C,
	obsah draslíku:	9 mg.dm ⁻³ ,
	teplota tuhnutí:	-15 °C,
	číslo kyselosti:	0,1 mg KOH.dm ⁻³ ,
15	Conradsonův karbonizační index CCI:	0,03 % hmotn.,
	obsah síry:	0,018 % hmotn.

Všechny tyto parametry splňují ČSN č. 656 507/Z1 pro bionaftu.

20	Glycerinová fáze:	
	hustota při 20 °C:	1,11.cm ⁻³ ,
	pH:	11,
	obsah glycerolu:	50 % hmotn.,
	obsah draslíku:	5 % hmotn.,
25	obsah uhličitane draselného:	10 % hmotn.,
	obsah mýdel:	20 % hmotn.,
	obsah bionafty:	10 % hmotn.,
	obsah metanolu a vody:	5 % hmotn.

- 30 Dobu potřebnou ke stejné dokonalému rozdělení těže kapalné reakční směsi po dealkoholizaci na bionaftu a glycerolovou fázi lze podstatně zkrátit až na 5 minut na stolní odstředivce při rychlosti 5000 otáček za minutu.

- 35 Postup podle tohoto vynálezu vede k přeměně rostlinných olejů, zejména řepkového oleje, na dva prakticky využitelné a ekologické produkty, a to bionaftu a asi 55% glycerol s příměsemi. Všechny uvedené produkty vznikají odděleně a v téměř teoretickém výtěžku.

- 40 Dále se získá zpět prakticky všechen nezreagovaný alkohol, např. metanol, který lze použít k další alkoholýze, respektive metanolýze. Glycerinovou fázi lze snadno převést na čistý glycerol a přitom získat jako vedlejší produkt směs volných mastných kyselin daného oleje.

Postup podle tohoto vynálezu představuje prakticky bezodpadovou technologii. Jeho velkou předností je šetrné a přitom dokonalé odstranění zbytků katalyzátoru z bionafty.

- 45 Uvedený příklad provedení neomezuje další možné varianty a kombinace způsobu v rámci myšlenky rozsahu patentových nároků tohoto vynálezu.

Průmyslová využitelnost

- 50 Jedná se o úplné čištění metylesterů respektive bionafty od rozpuštěného katalyzátoru bez použití proplachových vod.

- 55 Postup lze aplikovat i na technologie, které dosud používaly k odstranění katalyzátoru vypírání vodou, a tím tyto technologie lze zjednodušit a zlevnit.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob výroby bionafty z rostlinných olejů, zejména z řepkového oleje, reesterifikací alkoholýzou nízkomolekulárním jednosytným alkoholem, katalyzovanou katalyzátorem, jímž je hydroxid alkalického kovu a následným zpracováním vzniklé kapalně reakční směsi po alkoholýze, **vyznačující se tím**, že do reakční směsi vzniklé po alkoholýze se vhání
10 plyný oxid uhličitý CO_2 tak dlouho, až dojde k neutralizaci veškerého katalyzátoru, přičemž ze vzniklé kapalně reakční směsi po skončení vhánění oxidu uhličitého CO_2 se odstraní alkohol, a zbývající kapalná reakční směs po dealkoholizaci se rozdělí na bionaftu a glycerinovou fázi.

2. Způsob výroby bionafty podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že do reakční směsi vzniklé po alkoholýze se vhání plyný oxid uhličitý tak dlouho, až reakční směs dosáhne hodnoty
15 pH 8 až 9.

3. Způsob výroby bionafty podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že reakční směs, vzniklá po alkoholýze, se během vhánění oxidu uhličitého CO_2 intenzivně míchá.
20

4. Způsob výroby bionafty podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že po skončení neutralizace se ze vzniklé reakční směsi, při zvětšování jejího povrchu, odstraňuje
evakuací těkající alkohol, který se dále kondenzuje a jímá.

5. Způsob výroby bionafty podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že po skončení neutralizace se ze vzniklé reakční směsi, při zvětšování jejího povrchu, odstraňuje
25 desorpce plynem, nejčastěji vzduchem při teplotě 50 až 90 °C těkající alkohol, který se dále kondenzuje a jímá.

6. Způsob výroby bionafty podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že zvětšování povrchu reakční směsi při její dealkoholizaci se provádí jejím mícháním nebo
30 rozstřikováním.

7. Způsob výroby bionafty podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že rozdělení dealkoholizované reakční směsi na fázi bionafty a těžší glycerinovou fázi probíhá
35 samovolně a trvá 1 až 5 hodin.

8. Způsob výroby bionafty podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že rozdělení dealkoholizované kapalně směsi na fázi bionafty a těžší glycerinovou fázi se provádí na
40 odstředivce a trvá 5 až 30 minut.

45

Konec dokumentu
