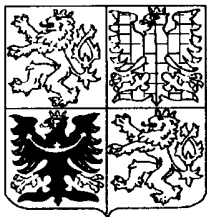


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(12)

(22) 13.05.94

(40) 15.11.95

(21) 1184-94

(13) A3

6(51)

C 11 C 1/08

C 11 B 11/00

C 10 L 1/02

(71) Leodolter Alois ing., Unterpurkla, AT;

(72) Leodolter Alois ing., Unterpurkla, AT;

(54) **Způsob čištění alkylesterů mastných kyselin**

(57) Surové alkyestery mastných kyselin, připravené alkalickou reesterifikací rostlinných a/nebo živočišných olejů či olejů odpadních působením methanolu či ethanolu, se čistí působením vodní páry. V jediném pracovním pochodu se estery takto zbavují přebytečného alkoholu a zbytků glycerinu a alkálií. Obsah případně přítomných fosfatidů se přitom podstatně snižuje. Takto upravené alkylestery mastných kyselin se hodí k použití jako pohonné hmoty pro Diesellovy motory, zejména pro motory s přímým nástřikem.

~~JUDr. Miloš VŠETČKA  
advokát  
120 00 PRAHA 2, Hšíkova 2~~

PV 1184-94

|                                |   |          |       |        |    |
|--------------------------------|---|----------|-------|--------|----|
| PRÁVNÍ<br>VLÁSTNÍCI A<br>HŘÍL. | URAD<br>PRÁVNÍ<br>OVĚHO<br>VLÁSTNÍCI A<br>HŘÍL. | 13. V 94 | 00510 | 026726 | 81 |
|--------------------------------|---|----------|-------|--------|----|

Způsob čištění alkylesterů mastných kyselin

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění alkylesterů mastných kyselin, získaných alkalickou reesterifikací glyceridů mastných kyselin rostlinného nebo živočišného původu. Tyto estery se hodí pro použití jako pohonné hmoty pro Diesellové motory, zejména pro rychloběžné Diesellové motory s přímým nástríkem.

### Dosavadní stav techniky

Použití nosičů energie, vyrobených z přírodních surovin, které lze vypěstovat má pro zemědělství velký význam zejména proto, že odpadají starosti s jejich obstaráváním.

Vhodnost použití reesterifikovaných rostlinných olejů jako pohonných hmot pro Diesellové motory je z literatury známa. Jako prameny lze citovat publikace "Grundlagen der Landtechnik" 32/1982 a "Energy in Agriculture" 2/1983. K technické reesterifikaci se obecně používají jednomocné alkoholy s 1 až 4 uhlíkovými atomy. Jako homogenní katalyzátory slouží hlavně sloučeniny alkalických kovů a zinku.

Takovýto postup je popsán např. v patentovém spise US 2 360 844, kde je poukázáno na ekonomickou důležitost co nejmenšího přebytku reesterifikačního alkoholu. Výchozí látka musí být přitom zbavena co nejdůkladněji volných mastných kyselin a fosfatidů anebo musí být jako olej připravena šetrným lisováním jak je například popsáno v německém patentovém spise DE-A1 2 915 538. Tak se docílí nízkého obsahu fosfatidů. Volné mastné kyseliny musí být podle postupu navrženého v německém patentovém spise De-OS 3 319 590 předem ve zvláštním reakčním stupni esterifikovány. V patento-

vém spise US-A 4 695 411 a v rakouském patentovém spise ATP 386 222 jsou m.j. popsány postupy esterifikace surových olejů s vyšším číslem kyselosti. Naposled jmenovaný patentový spis popisuje způsob čistění surového esteru mastné kyseliny pomocí katexu. Přitom se ale daří odstranit pouze katalyzátor, nikoliv volný glycerin a přebytečný alkohol. Takto získaná pohonná hmota je sice omezeně použitelná pro motory s komůrkou, u rychloběžných motorů s přímým nástřikem byly pocho-pitelně zjištěny silné usazeniny.

V Evropě jsou prakticky u všech zemědělských tažných vozidel používány výhradně Dieselovy motory. Motory traktorů jsou opět prakticky ve všech případech Dieselovy motory s přímým nástřikem, které jsou navíc provozovány v oblasti slabého zatížení, což je s hlediska spalování velmi nepříznivé. Proto byl na základě rozsáhlého testování stanoven v rakouském standardu pro methylester z řepkového oleje obsah volného glycerinu na hodnotu nejvýše 0,03 % hmot. Teplota bodu vzplanutí byla dále určena hodnotou 55° C. Těchto hodnot se nedá dosáhnout ani při použití stechiometrického množství reesterifikačního alkoholu bez odstranění alkoholu z vyrobeného esteru z přírodního oleje. Přebytečný alkohol představuje dobré rozpouštědlo jak pro mýdla tak pro volný glycerin a ze směsi esterů musí být odstraňován už jen z tohoto důvodu co nejdůkladněji.

Katalyzátor je v surovém esteru přítomen ve formě mýdla. Mýdla již jen v malých množstvích ovlivňují spolu s glycerinem nepříznivě karbonizační zbytek.

Rostlinný olej získaný lisováním za horka nebo extrakcí obsahuje velké množství sloučenin fosforu, které musí být odstraněno zpravidla jako slizovitá látka při rafinaci oleje. Toto opatření je velice náročné s hlediska spotřeby energie. Oleje se musí následně před reesterifikací ještě sušit. Při reesterifikaci nerafinovaných rostlinných olejů nevádí tyto fosfatidy při reesterifikační reakci. Z největší části zůstávají v esteru, ze kterého se dají v malém rozsahu odstranit působením jontoměniče nebo přídavkem vody. Zvyšují ale

zároveň velmi silně karbonizační zbytek. K zajištění dlouhodobé provozuschopnosti motoru je proto nutné, aby ze surového esteru rostlinného oleje byl co nejdůkladněji odstraněn zbytkový alkohol, volný glycerin, a dále aby byly odstraněny mýdla a fosfatidy.

Aby bylo zabezpečeno spolehlivé zásobování zemědělství pohonnými hmotami je výhodné vyrábět biogenní pohonnou hmotu pro Dieselovy motory v decentralizovaných co možná nejmenších výrobních zařízeních při farmách nebo v majetku menších společností.

#### Podstata vynálezu

Tento vynález řeší problém čistění surových esterů mastných kyselin připravených alkalickou reesterifikací rostlinných a/nebo živičišných glyceridů mastných kyselin. Navrhovaný postup je jednoduchý, takže může být zvládnut a úspěšně provozován v podmínkách kvalifikovaných zemědělských provozů za použití prostředků, které tam jsou k dispozici.

Estery mastných kyselin, určené k čistění, jsou s výhodou takové, které byly připraveny reesterifikací rostlinných olejů nebo použitých odpadních olejů z potravinářských výrob nebo případně i z jiných oblastí techniky - může jít např. o biogenní mazadla nebo hydraulické kapaliny, které nabývají stále většího významu. Tyto oleje se vyrábějí jak postupem lisování za studena, tak za horka, mohou být rafinované nebo nerafinované a mohou být získány i extrakcí z rostlinných surovin. Reesterifikace se provádí výhodně působením methanolu nebo ethanolu, který se použije v přebytku 02 % hmot. až 7 % hmot. vztaženo na nasazovaný olej, v přítomnosti katalyzátoru, kterým je s výhodou technický hydroxid draselný přítomný v množství 1,4 % hmot. a 1,7 % hmot. vztaženo na nasazovaný olej.

Způsob čistění surových esterů mastných kyselin podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se na surový ester mastné kyseliny působí vodní parou. Přitom dochází k odehnání pře-

bytečného alkoholu. Zároveň se vytváří specificky těžká vodná fáze, obsahující alkálie, glycerin a fosfatidy. Tato fáze se oddělí a odstraní.

Výchozí produkt, který se podrobuje reesterifikaci se může získat např. z olejnatých plodů lisováním za studena v šnekovém lisu. Výhodou jsou zde nízké technické i energetické nároky ale především prakticky naprostá nepřítomnost fosfatidů v za studena vylisovaném oleji. Dále je možno použít starý použitý pokrmový olej nebo použitý technický olej rostlinného původu.

Reesterifikace se provádí s výhodou reakcí s ethylalkoholem nebo methylalkoholem. Oba uvedené alkoholy se dají vyrobit z domácích zdrojů, ze surovin, které se dají vypěstovat.

Reesterifikace se provádí v reaktoru za intenzivního míchání, při teplotách  $-15^{\circ}\text{C}$  až  $+100^{\circ}\text{C}$ , výhodně při  $-10$  až  $+70^{\circ}\text{C}$ . Jako katalyzátor se s výhodou použije hydroxid draselný. Výhoda hydroxidu draselného spočívá v tom, že draselná sůl má další použití jako minerální hnojivo. Musí se získat z glycerinové fáze např. vysrážením působením kyseliny solné nebo fosforečné.

Reakce probíhá lépe, když se pracuje ve dvou nebo ve třech stupních a mezitím se opatrně oddtahuje vydělující se glycerinová fáze. Alkohol, obsahující rozpuštěný katalyzátor se přitom rozdělí do částí 70 % : 30 % resp. 70 % : 25 % : 5 %. Kromě toho bylo ověřeno, že je výhodné přidat k výchozí směsi glyceridů nevyčištěnou ale glycerinu prostou směs esterů v množství 5 až 50 %, výhodně 10 až 15 %. Zlepší se reakce v prvním stupni a tím i celý reesterifikační proces.

Směs esterů musí být pak podle předpisů zbavena přebytečného alkoholu aby mohlo být dosaženo předepsané teploty bodu vzplanutí  $55^{\circ}\text{C}$ . Maximální povolené množství přebyteč-

ného alkoholu přítom činí 0,3 % hmot. Stejně tak je třeba odstranit jemně rozptýlený volný glycerin, katalyzátor ve formě mýdla a případně přítomné fosfatidy.

Všechny čtyři vyjmenované nečistoty lze postupem dle tohoto vynálezu odstranit v jediném pracovním pochodu přímým přiváděním vodní páry k esteru. Alkohol může být odehánán podle tlaku vodní páry, která je k dispozici v libovolném množství až ke zbytku představujícímu množství nižší než 0,05 % hmot. Této hodnotě odpovídá teplota bodu vzplanutí vyšší než 150°C. Zbytek katalyzátoru, přítomný v esteru jako bezvodé mýdlo v množství řádově 200 ppm až 400 ppm, volný glycerin, který po 5 pracovních hodinách je ještě přítomen v esterové hmotě v množství okolo 0,3 % hmot. a případně přítomné fosfatidy se působením vodní páry shromáždí v jedné fázi a mohou být nakonec odstraněny. Zbytky katalyzátoru a glycerinu, které zůstanou ještě v produktu, představují množství menší než 1 % původních hodnot. Množství fosfatidů je nižší než 10 % původního množství. Fosfatidy je možno vysrážet působením kyselin aniž by se prakticky zvýšilo číslo kyselosti esterů.

Aby se zajistilo dobré rozdělení a rozptýlení proudu vodní páry do hmoty esteru, vede se vodní pára do nádoby trubkovitého tvaru jemněporézní deskou na níž je esterová hmota. Při teplotě esteru nižší než 100°C kondensuje vodní pára silně uvnitř esteru. Proto může být pracovní stupeň dle vynálezu provozován s výhodou kontinuálně. Přítom je účelné přivádět vodní páru protiproudem, aby mohlo být teplo odtékajícího horkého esteru získáváno v tepelném výměníku zpět a znovu použito s co nejmenším dodatkovým přírůstkem nové energie k ohřátí surového esteru na teplotu nad 100°C. Tímto opatřením lze docílit velmi nízké spotřeby páry. Přítom nevzniká vůbec kondenzát. Odháněný alkohol obsahuje pouze malé množství vody a může být proto snadněji opět převáděn na alkohol absolutní, který je možno dále znovu použít pro operaci reesterifikace.

Postup dle vynálezu je blíže osvětlen v příkladech provedení, které následují.

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

Do reakční nádoby bylo při teplotě okolní místnosti a produktů 5 až 20°C vneseno 1 500 l čerstvého za studena vy-lisovaného řepkového oleje spolu s 200 l methylesteru řepko-vého oleje prostého glycerinu ale nevyčistěného a dále 170 l methanolu, ve kterém bylo rozpuštěno 16 kg hydroxidu drasel-ného 90%. Směs byla intenzivně smíchána. Po sedimentaci gly-cerinové vrstvy a jejím opatrném a pečlivém odstranění z re-aktoru bylo k reesterifikačnímu produktu přidáno dalších 68 l methanolu, ve kterém bylo rozpuštěno 7 kg hydroxidu drasel-ného. Vzniklá směs byla intenzivně míchána avzniklá glyceri-nová fáze byla opět oddělena a odstraněna. K takto připrave-nému methylesteru z řepkového oleje byla potom v trubkovité nádobě přiváděna protiproudem vodní pára o tlaku 3 bar, při-čemž teplo odváděného vyčistěného methylesteru bylo přes te-pelný výměnník přenášeno na přiváděný surový methylester. Podmínkami postupu byl bod vzplanutí vyčistěného methyleste-r nastaven na hodnotu cca 150°C. Po 3 hodinách sedimentace vykazoval produkt obsah draslíku nejvýše 3 ppm. Volný glyce-rin byl přítomen v množství nižším než 5 ppm.

#### Příklad 2

##### Srovnávací příklad

Surový methylester z řepkového oleje připravený stejným způsobem jako v příkladě 1, byl místo vodní parou podroben čistění za pomoci jontoměniče. Bezprostředně po regeneraci jontoměničového sloupce byl ve vyčistěném methylesteru sta-

noven obsah draslíku 8 ppm. Po průchodu cca 1 000 l esteru stoupl obsah zbytkového katalyzátoru na hodnotu okolo 60 ppm a na této hodnotě zůstal po delší dobu. Po průchodu dalších 8 000 až 10 000 litrů stoupl náhle obsah draslíku na 200 ppm. To znamená, že jontoměnič se již vyčerpал a je třeba ho regenerovat. Teplota bodu vzplanutí vyčistěného esteru činila cca 40°C, obsah volného glycerinu činil přibližně 0,05 % hmot.



## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob čistění alkylesterů mastných kyselin připravených alkalickou reesterifikací glyceridů mastných kyselin rostlinného a/nebo živočišného původu, používaných jako pohonné směsi pro Dieselovy motory, zejména pro Dieselovy motory s přímým nástřikem, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se na surové alkylestery mastných kyselin působí vodní parou, čímž se odežene přebytečný alkohol a současně se vytváří specificky těžká vodná fáze, obsahující alkálie, glycerin a fosfatidy a tato fáze se odděluje.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se čistění podrobují alkylestery mastných kyselin, připravené z glyceridů mastných kyselin, kterými jsou rostlinné oleje, získané lisováním za studena či za tepla nebo extrakcí rostlinných olejnatých materiálů, nebo použité odpadní oleje z potravinářských výrob či z technického použití, přičemž na tyto oleje se působí methanolem nebo ethanolem, použitými výhodně v přebytku 0,2 až 7 % hmot., přednostně 2 až 5 % hmot. vztaženo na množství nasazeného oleje, za přídavku hydroxidu draselného, výhodně technického, použitého jako katalyzátoru v množství 1,4 až 1,7 % hmot. vztaženo na množství nasazeného oleje.

3. Způsob podle některého z nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se alkylestery mastných kyselin zpracovávají s vodní parou při teplotě zpracováváných esterů 50 až 170°C.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že zpracovávání alkylesterů s vodní parou se provádí kontinuálně a vodní pára se přivádí protiproudě vzhledem k proudu esterů.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m, že se jako alkylester mastné kyse-  
liny použije methylester připravený z řepkového oleje.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a -  
č u j í c í s e t í m, že po provedeném čišťení působení  
vodní páry se na alkylester působí kyselinou k odstraně-  
případně přítomných zbytkových fosfatidů.