

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

**2008-411**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

*C11B 3/06* (2006.01)  
*C07C 67/00* (2006.01)  
*C10L 1/18* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSL OVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.06.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **03.02.2010**  
(Věstník č. 5/2010)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:

Kolomazník Karel Prof. Ing. DrSc., Zlín, CZ

Klein Karel, Zlín, CZ

Vašek Vladimír Prof. Ing. CSc., Zlín, CZ

Uhlířová Michaela Mgr., Zlín, CZ

Mynařík Alois Ing., Otrokovice, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s  
obsahem volných mastných kyselin pro  
alkoholytickou výrobu bionafty**

(57) Anotace:

Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin, zejména překračuje-li obsah volných mastných kyselin limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá mastná kyselina (nasycená nebo nenasyčená) spočívá v tom, že se provede esterifikace volných mastných kyselin za použití organické baze nebo směsi organických bazí.

**CZ 2008 - 411 A3**



Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty a to zejména v těch případech, kdy obsah volných mastných kyselin překračuje limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá mastná kyselina, nasycená nebo nenasycená.

### Dosavadní stav techniky

Současnou hlavní surovinou pro výrobu bionafty je v USA sojový olej a v Evropě pak olej řepkový. Téměř dvojnásobná cena bionafty oproti klasické naftě je dána především vysokou cenou těchto vstupních surovin.

Bionafta však může být vyrobena i z jiných výchozích materiálů, jejichž cena je značně nižší než cena řepkového, sójového či jiných klasických rostlinných olejů. Alternativními zdroji tuků pro výrobu bionafty mohou být např. živočišné tuky, které jsou ale zatím často spíše nepříjemným odpadem, jenž se většinou bez zvláštního užitku likviduje. Jejich cena je v každém případě podstatně nižší než cena olejů z pěstovaných rostlin, a v některých případech je dokonce i „záporná“ (to v případech, kdy se platí se za jejich likvidaci).

Potenciálně vhodnými surovinami pro výrobu bionafty jsou tedy odpadní tuky z koželužen, jatek i značná množství použitého (přepáleného) kuchyňského oleje. Využití odpadních tuků a olejů jako levné suroviny je ale dosud omezeno tím, že tyto tuky obsahují volné mastné kyseliny (nasycené i nenasycené), které značně komplikují jejich použití pro výrobu bionafty.

Po chemické stránce je bionafta směs methyl, případně ethylesterů vyšších mastných kyselin – stearové, palmitové, olejové, linolové, linolenové atd., které vzniknou reesterifikací příslušných triglyceridů jmenovaných kyselin. Reesterifikace (methanolýza) tuků, tj. triglyceridů, je dnes nejčastěji katalyzována alkalickými hydroxidy, převážně hydroxidy draslíku nebo sodíku. Vedlejší nežádoucí reakce - zmýdelnění, se potlačuje nevodným prostředím a vhodným pH reakční směsi. Katalytická přítomnost alkalických hydroxidů však vyžaduje prakticky pouze zanedbatelný obsah volných kyselin ve vstupní surovině, neboť jejich přítomnost neutralizuje katalyzátor za vzniku draselných, případně sodných mýdel a vody. Uvedená skutečnost tak dnes prakticky vylučuje přímé použití surovin s vyšším

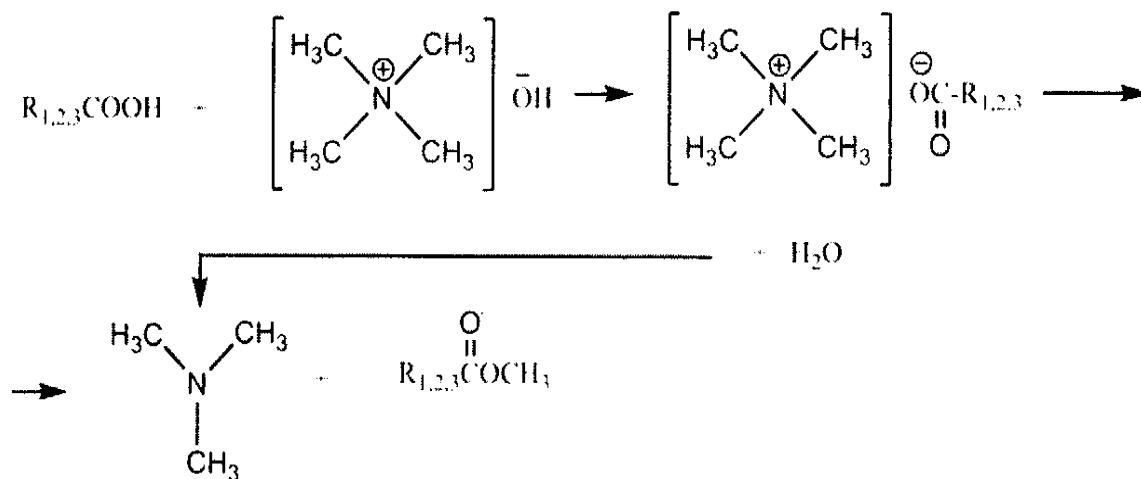
obsahem volných mastných kyselin pro výrobu bionafty. Je nezbytné předem odstranit ze vstupní suroviny volné kyseliny, nebo provést jejich esterifikaci methylalkoholem. Esterifikace se při doposud známých postupech katalyzuje silnými anorganickými kyselinami, nejčastěji kyselinou sírovou. Jiný způsob je založen na použití vysoké teploty (240°C) a tlaku (9 MPa), kdy esterifikace proběhne přímo. Náročné procesy předúpravy kyselých odpadních tuků mohou tak zcela eliminovat hlavní ekonomickou výhodu spočívající v nízké ceně výše uvedených vstupních surovin; jinak řečeno - přídavné provozní náklady za současných podmínek komplikují zavedení výroby bionafty z odpadních kyselých tuků a olejů do průmyslové praxe.

### Podstata vynálezu

K odstranění výše specifikovaného nedostatku známého stavu techniky do značné míry přispívá způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se provede esterifikace volných mastných kyselin za použití organické báze nebo směsi organických bází.

Organickou bází, resp. bazemi je s výhodou alespoň jeden amin vybraný ze skupiny zahrnující tetramethylammonium hydroxid, butylamin, isopropylamin, propylamin, ethylamin a další jim příslušné organické báze.

Esterifikace za použití silných organických bází v silně alkalickém bezvodém prostředí probíhá např. při použití tetramethylammonium hydroxidu (TMAH) podle následujícího mechanismu:



Hlavní přednost je v tom, že esterifikace proběhne v nevodném prostředí, čímž se prakticky eliminují nežádoucí vedlejší reakce. Vznikající trimethylamin je plyn, který se snadno odstraní z reakční směsi. Přebytek použité silné organické zásady působí jako katalyzátor při následné reesterifikaci triglyceridů mastných kyselin. Další nezanedbatelnou výhodou je, že výsledná bionafta neobsahuje alkalický kov.

Stejným mechanismem působí také ostatní organické baze jako je např. butylamin, propylamin, isopropylamin, ethylamin apod. Chemismus esterifikace je pak dán následujícím schématem:



Kde R může být methyl-, ethyl-, isopropyl-, propyl-, butyl- aj. radikál a  $R_1$  uhlovodíkový zbytek volné mastné kyseliny. Vznikající plynný amoniak se snadno odstraní, čímž se nekomplikuje zpracování reakční směsi, a nadbytečná organická база pak působí, stejně jako v případě tetramethylammonium hydroxidu, jako alkalický katalyzátor v následující methanolýze – transesterifikaci zbylých triglyceridů. Identifikace koncentrace vznikajícího plynného čpavku pak slouží k automatizovanému řízení esterifikačního procesu.

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

702g kyseliny stearové bylo zahříváno spolu s 370g N-butylaminu (34% přebytek) za teploty varu směsi (105°C) po dobu 10 hodin. Průběh esterifikace, tj. vznik butylstearátu, byl sledován množstvím uvolněného čpavku, jeho absorpcí v kyselině sírové a následnou acidobazickou zpětnou titrací. Reakční směs byla analyzována, přičemž konverze kyseliny stearové na butylstearát po 10 hodinách byla 45%.

#### Příklad 2

500g odpadního koželužského tuku ve složení 40% nenasycených triglyceridů mastných kyselin a 60% triglyceridů nasycených mastných kyselin, s číslem kyselosti 45mg KOH/g tuku bylo smícháno se 150g 25% roztoku tetramethylammonium hydroxidu (TMAH) v methylalkoholu. Následně bylo přidáno 4500g methylalkoholu a reakční směs byla

zahřívána 8 hodin při teplotě bodu varu  $65^{\circ}\text{C}$ . Po skončení reakce směs byla ochlazená a pH upraveno organickou kyselinou na 7. Nadbytečný methylalkohol byl oddestilován a byla získána separovaná vrstva surové bionafty.

### Příklad 3

500g odpadního kuchyňského oleje s číslem kyselosti 10 mg KOH/g oleje bylo smícháno s 15g 100% isopropylaminu, přidáno 5 000g methylalkoholu a vše vařeno při teplotě bodu varu  $65^{\circ}\text{C}$  po dobu 10 hodin. Potom byla reakční směs zchlazena, neutralizována organickou kyselinou, přebytečný methylalkohol oddestilován a po separaci glycerinové vrstvy byla získána surová bionafta.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholytickou výrobu bionafty, zejména překračuje-li obsah volných mastných kyselin limitní hodnotu čísla kyselosti, případně je-li vstupní surovinou čistá mastná kyselina, nasycená nebo nenasycená, vyznačující se tím, že se provede esterifikace volných mastných kyselin za použití organické baze nebo směsi organických bazí.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že organickou bazí, resp. bazemi je alespoň jeden amin vybraný ze skupiny zahrnující tetramethylammonium hydroxid, butylamin, isopropylamin, propylamin, ethylamin a další jim příslušné organické baze.
3. Způsob podle nároku 1 vyznačující se tím, že k identifikaci průběhu esterifikační reakce s vazbou na systém jejího automatizovanému řízení se průběžně sleduje množství vznikajícího amoniaku.