

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235223**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424259**

(22) Data zgłoszenia: **12.01.2018**

(51) Int.Cl.

C07C 67/03 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C07C 69/24 (2006.01)

(54)

Sposób i układ wytwarzania estrów metylowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO INNOWACYJNO
WDROŻENIOWE EKOMOTOR SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK KUŁAŻYŃSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Bogusława Rzepecka-Reder

PL 235223 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ wytwarzania estrów metylowych zwłaszcza jako bio komponenty paliw drugiej generacji.

Znany jest ze zgłoszenia wynalazku PL 414 068, w którym ujawniono sposób i układ do ciągłej transestryfikacji olejów roślinnych, a w którym sposób polega na tym, że w układzie przepływowym olej roślinny ewentualnie mieszaninę olejów, miesza się z alkoholem w homogenizatorze i dozuje się do podgrzewacza wstępnego, w którym mieszaninę reakcyjną miesza się i podgrzewa wstępnie do temperatury 35°C–50°C za pomocą ciepła odpadowego reakcji. Po czym mieszaninę kieruje się do przepływowego reaktora zawierającego katalizator. W tym reaktorze podgrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 50°C–65°C i utrzymuje się temperaturę poniżej temperatury wrzenia alkoholu, w wyniku czego zachodzi reakcja transestryfikacji do estru oleju roślinnego. Reakcję transestryfikacji prowadzi się przez 1–6 godzin, korzystnie 2 godziny z szybkością przepływającej mieszaniny reakcyjnej wynoszącą 1–4 litrów/h, następnie produkty transestryfikacji z reaktora, kieruje się poprzez filtr cząstek stałych do rozdzielacza faz, w którym oddziela się glicerynę z resztkowym alkoholem od surowego bioestru, po czym w wyparce bioestru alkohol oddziela się od bioestru, natomiast w wyparce gliceryny alkohol oddziela się od gliceryny, a odzyskany alkohol z obu wyparek kieruje się do zbiornika alkoholu do ponownego użycia. Glicerynę odprowadza się do zbiornika magazynowego gliceryny, natomiast surowy bioester do zbiornika magazynowego bioestru. Układ realizujący sposób ma zbiornik oleju i zbiornik alkoholu połączone przewodami zaopatrzonymi w zawory z homogenizatorem, zaś homogenizator poprzez podgrzewacz wstępny połączony jest z co najmniej jednym przepływowym reaktorem wyposażonym w układ grzewczy. Reaktor połączony jest poprzez filtr cząstek stałych z rozdzielaczem faz, a ten z kolei połączony jest poprzez zbiornik buforowy bioestru i wyparkę bioestru ze zbiornikiem bioestru oraz poprzez zbiornik buforowy gliceryny i wyparkę gliceryny ze zbiornikiem gliceryny. Ponadto obie wyparki połączone są ze zbiornikiem alkoholu.

Również znany jest ze zgłoszenia PL 401 837, sposób i układ do ciągłej transestryfikacji olejów roślinnych, w którym sposób polega na tym, że w układzie przepływowym olej roślinny ewentualnie mieszaninę olejów miesza się z mieszaniną ługu z alkoholem i dozuje się do mieszalnika statycznego, w którym uzyskaną mieszaninę podgrzewa się wstępnie do temperatury 35°C–50°C za pomocą ciepła odpadowego reakcji, w podgrzewaczu, z którego mieszaninę kieruje się do przepływowego reaktora mikrofalowego, w którym mikrofalami dodatkowo podgrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 50°C–65°C, przy czym temperaturę w reaktorze mikrofalowym utrzymuje się poniżej temperatury wrzenia alkoholu, w wyniku czego zachodzi reakcja transestryfikacji do estru metylowego (lub etylowego) oleju roślinnego. Produkty transestryfikacji z reaktora mikrofalowego, kieruje się do rozdzielacza faz i oddziela się glicerynę z resztkowym alkoholem od surowego bioestru, po czym w separatorze alkoholu oddziela się alkohol od gliceryny, a odzyskany alkohol kieruje się do zbiornika katalizatora z alkoholem do ponownego użycia, zaś glicerynę odprowadza się na zewnątrz do zbiornika magazynowego. Surowy bioester pompuje się pompą surowego bioestru do płuczki bioestru, do której podają się wodę myjącą. Z płuczki bioestru odprowadza się zasoloną wodę, a alkohol odzyskany z odmytego bioestru kieruje się do zbiornika katalizatora z alkoholem do ponownego użycia. Odsolony bioester pompuje się pompą poprzez filtr cieczowy do zbiornika bioestru oraz układ do jego realizacji.

Również w patencie PL 191 214 sposób wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, polegającego na reakcji transestryfikacji tłuszczów pochodzenia roślinnego metanolem, w obecności katalizatora. Istotą wynalazku jest to, że jako katalizator stosuje się pylisty tlenek wapnia albo pylisty bezwodny wodorotlenek baru, korzystnie o uziarnieniu poniżej 0,1 mm. Ponadto korzystne jest dodanie do mieszaniny reakcyjnej 5%–20% wagowych tetrahydrofuranu, w przeliczeniu na masę tłuszczu. Estrы metylowe wytworzone w/w sposobem znajdują zastosowanie, zwłaszcza jako cieczy wiążące do procesu aglomeracji sferycznej węgla kamiennych, paliw lub jako paliwo do silników wysokoprężnych.

Natomiast w zgłoszeniu wynalazku PL 381 913 proces wytwarzania czystych estrów metylowych odbywa się w dwóch stopniach metanolizy. W pierwszym stopniu metanolizy do mieszalnika tłoczy się ze z kontenera transportowego aktywator „S” i metanol odwodniony ze zbiorników przy uruchomionym mieszadle i wprowadza się małymi porcjami wodorotlenek potasu (KOH) równocześnie chłodząc w taki sposób, by temperatura mieszaniny wynosiła 30–40°C, mieszając do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku potasu. Przy uruchomionym mieszadle wprowadza się do reaktora olej rzepakowy podgrzany do temp. 35–45°C oraz mieszaninę katalizującą i miesza się w czasie 30–40 min. Zachodzi częściowa transestryfikacja oleju rzepakowego w wyniku czego powstaje mieszanina zawierająca głównie estrы

metylowe kwasów tłuszczowych, glicerynę i nieprzereagowany olej rzepakowy. Mieszanina poreakcyjna o temp. 35–45°C kierowana jest na wirówkę celem jej rozdzielenia na fazę paliwową I (estrową) i fazę glicerynową I kierowaną do odrębnych zbiorników. Faza paliwowa I o temp. 30–40°C kierowana jest do reaktora drugiego stopnia metanolizy i poddawana procesowi mieszania w czasie 45–60 min i jest kierowana do zbiornika a następnie na wirówkę celem rozdzielenia na fazę paliwową II i fazę glicerynową II. Faza paliwowa II po dwukrotnym myciu jest kierowana do adsorbentu gdzie po zmieszaniu z adsorbentem w próżni i po odwirowaniu następuje ich rozdzielenie na czyste estry metylowe (biopaliwo) i szlam adsorbenta. W opracowaniu <http://skarbimierz.pl/wp-content/uploads/2016/08/ROS-metyloestry.pdf> (maj 2016) oraz skarbimierz.pl/wp-content/uploads/2016/08/Odpowiedzi-dla-RDOŚ-Synchem.docx (2016) przedstawiono sposób i układ wytwarzania estrów metylowych do produkcji biopaliw, przedstawiono proces produkcji biodiesla z olejów roślinnych oraz zużytych oleji posmażalniczych oraz tłuszczy zwierzęcych, który będzie składać się z następujących węzłów: – dwufazowego węzła rafinacji olejów, w którym poddawany jest rafinacji chemicznej poprzez podgrzanie oleju do temperatury 90°C i poddaniu reakcji z kwasem fosforowym oraz ługiem sodowym, gdzie reakcja z kwasem fosforowym zachodzić będzie w czasie ok. 30 minut w reaktorze/mieszalniku, a następnie olej kontaktowany będzie z roztworem ługu sodowego, w celu częściowego zmydlenia wolnych kwasów tłuszczowych, mieszanina ta trafiać będzie do separatora odśrodkowego (wirówki) w celu odwirowania zanieczyszczeń, z kolei po tym procesie olej będzie przemywany gorącą wodą w reaktorze rafinacji w celu usunięcia zawartych w nim pozostałości zanieczyszczeń fosforowych, a następnie rafinacji fizycznej (odkwaszania), w której olej po podgrzaniu w wymiennikach ciepła kierowany będzie do deareatora, w którym z oleju usunięte zostaną woda oraz powietrze. Następnie olej kierowany będzie do procesu destylacji, w którym oddestylowane zostaną w kolumnie pracującej pod obniżonym ciśnieniem kwasy tłuszczowe i odbierane będą w zbiorniku buforowym, a olej po ochłodzeniu kierowany będzie do odpowiedniego zbiornika na bazie magazynowej; – węzeł estryfikacji kwasów tłuszczowych, w którym zachodzi reakcja kwasów tłuszczowych powstałych w procesie rafinacji olejów (lub pozyskanych ze źródeł zewnętrznych) z gliceryną. Proces zachodzić będzie okresowo w mieszalnikach, które dzięki specjalnej konstrukcji, służyć będą również do usuwania wody i metanolu z surowców. Parametry procesu – czas reakcji, temperatura – zależą będą od jakości stosowanych surowców. W reakcji stosowany będzie katalizator w postaci organicznej soli tytanu (IV). Produkt powstały po reakcji estryfikacji kierowany będzie do zbiornika na bazie magazynowej, z którego pobierany będzie do procesu transestryfikacji; – węzeł produkcji biodiesla, w którym wydzielona jest: sekcja transestryfikacji i separacji gliceryny, w której prowadzona jest reakcja transestryfikacji mieszanki olejowej z metanolem zachodzi w obecności katalizatora, gdzie przewiduje się zastosowanie katalizatora homogenicznego – metanolan sodu lub katalizatora węglowego heterogenicznego, a kierowane do reaktorów transestryfikacji surowce będą w odpowiednich proporcjach odmierzane przez przepływomierze i podawane z bazy magazynowej za pomocą pomp, a ich homogenizację zapewniać będzie kawitator, z którego mieszanina kierowana będzie do podgrzewacza, aby temperatura reakcji była ok. 60°C. Mieszanina poreakcyjna wymagać będzie oddzielenia fazy glicerynowej i estrowej, które odbywać się będzie w separatorze. Oddzielone produkty reakcji trafiać będą do zbiorników buforowych; – sekcja mycia i oczyszczania biodiesla, w której oczyszczanie zachodzić będzie poprzez podwójne przemywanie estru roztworem kwasu octowego i wody w mixerach, a następnie oddzielenie fazy wodnej wraz z wymytymi zanieczyszczeniami w separatorze odśrodkowym, która kierowana będzie następnie do węzła oczyszczania gliceryny. Ester metylowy oczyszczony kierowany będzie do zbiornika destylacji rzutowej, pracującego pod obniżonym ciśnieniem. Oczyszczony i osuszony ester metylowy pompowany będzie do zbiorników manipulacyjnych na bazie magazynowej; – sekcja oczyszczania gliceryny poreakcyjnej, gdzie gliceryna poreakcyjna zgromadzona w zbiorniku buforowym przetransportowana zostanie poprzez aparat usuwający nadmiar metanolu do reaktora zakwaszania. Do reaktora dozowany będzie kwas solny, który reagować będzie z mydlami zawartymi w glicerynie i rozkładać je do kwasów tłuszczowych i chlorku sodu. Mieszanina poreakcyjna zasilać będzie następnie separator faz, zapewniający rozdział fazy lekkiej (kwasów tłuszczowych wraz z fazą olejowo-estrową) oraz fazy ciężkiej wodno-glicerynowej. Frakcja kwasów tłuszczowych będzie wykorzystywana w procesie estryfikacji, natomiast faza wodno-glicerynowa transportowana będzie do reaktora neutralizacji. Do reaktora dozowany będzie następnie ług sodowy w takiej ilości, aby utrzymać pH w środowisku reakcji na poziomie 6–8. W reaktorze nadmiar uprzednio dawkowanego kwasu solnego będzie neutralizowany do chlorku sodu, który będzie całkowicie rozpuszczony w fazie wodnej mieszaniny. Zneutralizowana gliceryna trafi następnie do procesu zatężania/destylacji. Destylacja gliceryny ma na

celu zatężenie gliceryny surowej poprzez oddestylowanie wody i metanolu. Zatężanie gliceryny odbywać się będzie w baterii specjalnie zaprojektowanych wyparek. Zatężona gliceryna po ochłodzeniu trafi do zbiornika magazynowego; – sekcja destylacji, w której metanol w procesie produkcji biodiesla odzyskiwany jest w postaci bezwodnej i uwodnionej. Bezwodny metanol z procesu destylacji mieszaniny poreakcyjnej, zawracany będzie bezpośrednio do zbiornika na metanol odwodniony. Metanol zawodniony z procesu osuszania przemytego estru oraz destylacji gliceryny, trafiać będzie do zbiornika buforowego, z którego zasilana będzie kolumna rektyfikacji metanolu. Specjalnie zaprojektowana kolumna rektyfikacyjna pozwoli na rozdzielanie mieszaniny metanol – woda i uzyskanie metanolu rektyfikowanego w zbiorniku, który ze względu na czystość odpowiadającą wymaganiom reakcji transestryfikacji, wykorzystywany będzie ponownie w analizowanej instalacji; kolejny węzeł to destylacji biodiesla, która ma na celu usunięcie z estru nieprzereagowanych cząstek oleju (glicerydów) oraz niepożądanych związków barwnych oraz wszelkich związków organicznych obecnych w olejach, które, nie będąc glicerydami, nie weszły w reakcję z alkoholem, odbywać się będzie w kolumnie destylacyjnej, pracującej pod obniżonym ciśnieniem. W procesie tym zanieczyszczenia będą frakcją o wyższej temperaturze wrzenia, dlatego będą gromadzić się na spodzie kolumny w postaci tzw. pitch'u (pozostałości). Ester po opuszczeniu kolumny kierowany do zbiorników manipulacyjnych na bazie magazynowej.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, tłuszczem poddawanym tym procesom są zużyte oleje posmażalnicze oraz tłuszcze zwierzęce, które w zbiorniku przygotowania tłuszczów we wstępnej fazie poddaje się ogrzewaniu do temperatury upłynnienia tłuszczów, a następnie poddaje znanym procesom wytwarzania biopaliw w następującej kolejności: upłynnione zużyte oleje posmażalnicze oraz tłuszcze zwierzęce poddaje się rafinacji, przy czym w pierwszej fazie rafinacji poddawane są rafinacji chemicznej, w której podgrzewa się je do temperatury 90°C i poddaje reakcji ze znanym kwasem fosforowym w czasie od 2 do 30 min, a następnie kontaktuje się z znanym roztworem ługu sodowego oraz kieruje do separatora odśrodkowego i przemywa gorącą wodą, w drugiej fazie rafinacji poddawane są rafinacji fizycznej, w której usuwana jest woda i powietrze w deaeratorze oraz poddaje procesowi destylacji oddzielającemu kwasy tłuszczowe od tłuszczów, następnie kwasy-tłuszczowe po rafinacji poddawane są procesowi estryfikacji w obecności katalizatora A, znanej organicznej soli tytanu (IV), gliceryny oraz kwasów tłuszczowych pozyskanych z procesu transestryfikacji i procesu zakwaszania gliceryny, a temperatura reakcji nie może przekraczać temperatury wrzenia metanolu 64,7°C, kolejnym etapem jest proces transestryfikacji, w którym produkty po estryfikacji reagują z katalizatorem B, w postaci znanego metanolanu sodu i metanolu oraz metanolu pozyskanego z suszarki próżniowej wydzielonego po procesie płukania fazy estrowej oraz metanolu pozyskanego z kolumny rektyfikacji metanolu, a następnie w separatorze produkt uzyskany po procesie transestryfikacji rozdzielany jest na fazę estrową i fazę glicerynową, przy czym fazę estrową poddaje się myciu roztworem kwasu octowego i wody w płuczce z separatorem odśrodkowym, suszeniu w suszarce próżniowej, destylacji w kolumnie do destylacji pracującej pod obniżonym ciśnieniem, w której zanieczyszczenia są frakcją o wyższej temperaturze wrzenia i gromadzą się na spodzie kolumny w postaci pitch'u, a estry metylowe kierowane są do zbiornika estru metylowego II generacji, natomiast fazę glicerynową oczyszcza się za pomocą kwasu solnego i wody pozyskanej z płuczki z separatorem odśrodkowym w reaktorze zakwaszania, a powstałą mieszaninę poreakcyjną kieruje się do separatora faz, który wydzieli fazę lekką zawierającą kwasy tłuszczowe wraz z fazą olejowo-estrową oraz fazę ciężką wodno-glicerynową, którą kieruje się do reaktora neutralizacji, w którym traktuje się ją ługiem sodowym w takiej ilości, aby utrzymać pH w środowisku reakcji na poziomie neutralnym, a zneutralizowana gliceryna poddawana jest procesowi zatężania w wyparce i kierowana do zbiornika gliceryny surowej.

Korzystnie, gdy w końcowym etapie do zbiornika estru metylowego II generacji (17) są dozowane dodatki uszlachetniające polepszające parametry użytkowe CFPP uzyskanego biodiesla II generacji oraz ester metylowy.

Istota układu według wynalazku polega na tym, że ma zbiornik przygotowania tłuszczów połączony kolejno z reaktorem rafinacji chemicznej, reaktorem rafinacji fizycznej, który z kolei połączony jest poprzez zbiornik tłuszczów rafinowanych z reaktorem estryfikacji, a poprzez zbiornik kwasów tłuszczowych z reaktorem transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym, który połączony jest poprzez zbiornik produktów po estryfikacji oraz zbiornik kwasów tłuszczowych z reaktorem estryfikacji, przy czym reaktor rafinacji chemicznej połączony jest z dopływem kwasu fosforowego oraz dopływem ługu sodowego, reaktor estryfikacji połączony jest z dopływem gliceryny, z kolei reaktor transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym połączony jest ze zbiornikiem metanolu, zbiornikiem wody technologicznej oraz z separatorem, który połączony jest ze zbiornikiem biodiesla I i II generacji poprzez kolejno zbiornik estru

po transestryfikacji, płuczką z separatorem odśrodkowym, suszarkę próżniową, kolumnę do destylacji pod obniżonym ciśnieniem, zbiornik estru metylowego II generacji oraz ze zbiornikiem gliceryny surowej poprzez kolejno zbiornik gliceryny po transestryfikacji, reaktor zakwaszania, separator faz, reaktor neutralizacji, wyparkę, przy czym płuczka z separatorem odśrodkowym połączone jest z dopływem kwasu octowego i wody oraz połączona jest z reaktorem zakwaszania, który z kolei połączony jest z dopływem kwasu solnego, natomiast suszarka próżniowa połączona jest przewodem zbiornika metanolu, a kolumna do destylacji pod obniżonym ciśnieniem oraz wyparka połączone są z kolumną rektyfikacji metanolu, która z kolei połączona jest z przewodem zbiornika metanolu, odpływem wody oraz z wyparką, natomiast separator faz połączony jest ze zbiornikiem kwasów tłuszczowych, a zbiornik estru metylowego II generacji połączony jest z dopływem dodatków uszlachetniających i dopływem estru metylowego.

Zaletą sposobu wytwarzania estrów metylowych według wynalazku jest możliwość wykorzystania różnych surowców odpadowych. Surowcami odpadowymi są tłuszcze posmażalnicze UCO (z angielskiego: Used Cooking Oil), wolne kwasy tłuszczowe FFA (z angielskiego: Free Fatty Acids), tłuszcze zwierzęce AF (z angielskiego: Animal Fats). Z surowców odpadowych wytwarzany jest biodiesel II generacji.

Zaletą sposobu wytwarzania estrów metylowych według wynalazku jest otrzymywanie wysokiej czystości estrów metylowych w wyniku zastosowania procesu destylacyjnego pod obniżonym ciśnieniem w etapie wytwarzania biodiesla drugiej generacji.

Produktem ubocznym reakcji katalitycznej estryfikacji (transestryfikacji) metanolem tłuszczów jest woda technologiczna, z przeznaczeniem do celów energetycznych i jako surowiec biogazowni oraz gliceryna surowa. Z uwagi na zawartość zanieczyszczeń może znaleźć zastosowanie jako paliwo w biogazowni lub dodatek do współspalania.

Kolejnym produktem ubocznym jest pozostałość podestylacyjna (pitch). Ten produkt powstaje w wyniku destylacji estru jako tzw. frakcja ciężka. Podczas tego procesu usuwane są nieprzereagowane cząsteczki oleju, związki barwne oraz wszelkie związków organiczne obecne w tłuszczach. Pitch ma bardzo wysoką wartość opałową i jest cennym surowcem dla biogazowni.

Zaletą układu jest możliwość prowadzenia procesu ciągłego oraz zastosowania instalacji bezciśnieniowej o dużej wydajności umożliwiającej odzyskiwanie metanolu i wykorzystywanie go ponownie w projektowanej instalacji podczas ciągłości procesu.

Przykład 1

Sposób wytwarzania estrów metylowych do produkcji biopaliw z tłuszczów z zastosowaniem procesu transestryfikacji w obecności metanolu i katalizatora homogenicznego polega na zastosowaniu tłuszczy ze zużytych olei posmażalniczych oraz tłuszczy zwierzęcych, które w zbiorniku przygotowania tłuszczy 1 we wstępnej fazie poddaje się ogrzewaniu do temperatury 60°C, do stanu ich upłynnienia, a następnie poddaje dwufazowej rafinacji, przy czym w pierwszej fazie rafinacji poddawane są rafinacji chemicznej 2, w której podgrzewa się je do temperatury 90°C i poddaje reakcji z kwasem fosforowym w czasie od 10 do 30 min, a następnie kontaktuje się z roztworem ługu sodowego oraz kieruje do separatora odśrodkowego i przemywa gorącą wodą. W drugiej fazie poddawane są rafinacji fizycznej 3, w której usuwana jest woda i powietrze w deaeratorze oraz poddaje się je procesowi destylacji oddzielając kwasy tłuszczowe od tłuszczy. Następnie kwasy tłuszczowe po rafinacji poddawane są procesowi estryfikacji 6 w obecności katalizatora A, korzystnie organicznej soli tytanu (IV) oraz gliceryny, przy czym temperatura reakcji nie może przekraczać temperatury wrzenia metanolu 64,7°C. Kolejnym etapem jest proces transestryfikacji 8, w którym produkty po estryfikacji 6 reagują z katalizatorem B, w postaci katalizatora homogenicznego, metanolanem sodu dodawanego w ilości 1% w stosunku do masy tłuszczowej i metanolu i w separatorze 12 rozdzielane są na fazę estrową 13 i fazę glicerynową 19. Przy czym fazę estrową 13 poddaje się myciu roztworem kwasu octowego i wodą w płuczce z separatorem odśrodkowym 14, następnie suszeniu w suszarce próżniowej 15, destylacji w kolumnie do destylacyjnej 16, pracującej pod obniżonym ciśnieniem, w której zanieczyszczenia są frakcją o wyższej temperaturze wrzenia i gromadzą się na spodzie kolumny w postaci pitch'u. Estry metylowe kierowane są do zbiornika estru metylowego 17, natomiast fazę glicerynową 19 oczyszcza się za pomocą kwasu solnego w reaktorze zakwaszania 20. Powstałą mieszaninę poreakcyjną kieruje się do separatora faz 21, w którym wydziela się fazę lekką zawierającą kwasy tłuszczowe wraz z fazą olejowo-estrową oraz fazę ciężką wodno-glicerynową, którą kieruje się do reaktora neutralizacji 22. W tym reaktorze traktuje się je ługiem sodowym w takiej ilości, aby utrzymać pH w środowisku reakcji na poziomie neutralnym a zneutralizowana gliceryna poddawana jest procesowi zatężania w wyparce 23.

Przykład 2

Układ do wytwarzania estrów metylowych ma zbiornik przygotowania tłuszczów 1 połączony kolejno z reaktorem rafinacji chemicznej 2, reaktorem rafinacji fizycznej 3, który z kolei połączony jest poprzez zbiornik tłuszczów rafinowanych 4 z reaktorem estryfikacji 6, a poprzez zbiornik kwasów tłuszczowych 5 z reaktorem transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym 8, który połączony jest poprzez zbiornik produktów po estryfikacji 7 oraz zbiornik kwasów tłuszczowych 9 z reaktorem estryfikacji 6, przy czym reaktor rafinacji chemicznej 2 połączony jest z dopływem kwasu fosforowego oraz dopływem ługu sodowego. A reaktor estryfikacji 6 połączony jest z dopływem gliceryny. Z kolei reaktor transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym 8 połączony jest ze zbiornikiem metanolu 10, zbiornikiem wody technologicznej 11 oraz z separatorem 12, który połączony jest ze zbiornikiem biodiesla I i II generacji 18 poprzez kolejno: zbiornik estru po transestryfikacji 13, płuczka z separatorem odśrodkowym 14 suszarkę próżniową 15, kolumnę do destylacji pod obniżonym ciśnieniem 16, zbiornik estru metylowego II generacji 17 oraz ze zbiornikiem gliceryny surowej 24 poprzez kolejno zbiornik gliceryny po transestryfikacji 19, reaktor zakwaszania 20, separator faz 21, reaktor neutralizacji 22, wyparkę 23, przy czym płuczka z separatorem odśrodkowym 14 połączony jest z dopływem kwasu octowego i wody oraz połączona jest z reaktorem zakwaszania 20, który z kolei połączony jest z dopływem kwasu solnego. Natomiast suszarka próżniowa 15 połączona jest przewodem zbiornika metanolu 10, a kolumna do destylacji pod obniżonym ciśnieniem 16 oraz, wyparka 23 połączone są z kolumną rektyfikacji metanolu 25, która z kolei połączona jest z przewodem zbiornika metanolu 10, odpływem wody oraz i wyparka 25. Ponadto separator faz 21 połączony jest ze zbiornikiem kwasów tłuszczowych 9, a zbiornik estru metylowego II generacji 17 połączony jest z dopływem dodatków uszlachetniających i dopływem estru metylowego.

Opis schematu

- 1 Zbiornik przygotowania tłuszczów (tłuszcze posmażalnicze (UCO) i tłuszcze zwierzęce (AF))
- 2 Reaktor rafinacji chemicznej
- 3 Reaktor rafinacji fizycznej
- 4 Zbiornik tłuszczów rafinowanych
- 5 Zbiornik kwasów tłuszczowych
- 6 Reaktor estryfikacji
- 7 Zbiornik produktów po estryfikacji
- 8 Reaktor transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym
- 9 Zbiornik kwasów tłuszczowych
- 10 Zbiornik metanolu
- 11 Zbiornik wody technologicznej
- 12 Separator
- 13 Zbiornik estru po transestryfikacji
- 14 Płuczka z separatorem odśrodkowym
- 15 Suszarka próżniowa
- 16 Urządzenie do destylacji pod obniżonym ciśnieniem
- 17 Zbiornik estru metylowego II generacji
- 18 Zbiornik Biodiesla I i II generacji
- 19 Zbiornik gliceryny po transestryfikacji
- 20 Reaktor zakwaszania
- 21 Separator faz
- 22 Reaktor neutralizacji
- 23 Wyparka
- 24 Zbiornik gliceryny surowej
- 25 Kolumna rektyfikacji metanolu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów metylowych do produkcji biopaliw z tłuszczów z zastosowaniem procesu dwufazowej rafinacji: rafinacji chemicznej z udziałem kwasu fosforowego i kontaktowaniu ługiem sodowym i fizycznej, estryfikacji w obecności organicznej soli tytanu (IV) oraz gliceryny, transestryfikacji w obecności metanolanu sodu oraz metanolu, separacji uzyskanego produktu na fazę glicerynową, fazę estrową oraz oczyszczanie jej przez destylację, **znamienny tym**, że tłuszczem poddawanym tym procesom są zużyte oleje posmażalnicze oraz tłuszcze zwierzęce, które w zbiorniku przygotowania tłuszczów (1) we wstępnej fazie poddaje się ogrzewaniu do temperatury upłynnienia tłuszczów, a następnie poddaje znanym procesom wytwarzania biopaliw w następującej kolejności: upłynnione zużyte oleje posmażalnicze oraz tłuszcze zwierzęce poddaje się rafinacji, przy czym w pierwszej fazie rafinacji poddawane są rafinacji chemicznej (2), w której podgrzewa się je do temperatury 90°C i poddaje reakcji z znanym kwasem fosforowym w czasie od 2 do 30 min, a następnie kontaktuje się z znanym roztworem ługu sodowego oraz kieruje do separatora odśrodkowego i przemywa gorącą wodą, w drugiej fazie rafinacji poddawane są rafinacji fizycznej (3), w której usuwana jest woda i powietrze w deaeratorze oraz poddaje procesowi destylacji oddzielającemu kwasy tłuszczowe od tłuszczów, następnie kwasy tłuszczowe po rafinacji poddawane są procesowi estryfikacji (6) w obecności katalizatora A, znanej organicznej soli tytanu (IV), gliceryny oraz kwasów tłuszczowych pozyskanych z procesu transestryfikacji (8) i procesu zakwaszania gliceryny (20), a temperatura reakcji nie może przekraczać temperatury wrzenia metanolu 64,7°C, kolejnym etapem jest proces transestryfikacji (8), w którym produkty po estryfikacji (6) reagują z katalizatorem B, w postaci znanego metanolanu sodu i metanolu oraz metanolu pozyskanego z suszarki próżniowej (15) wydzielonego po procesie płukania fazy estrowej (14) oraz metanolu pozyskanego z kolumny rektyfikacji metanolu (25), a następnie w separatorze (12) produkt uzyskany po procesie transestryfikacji (8) rozdzielany jest na fazę estrową (13) i fazę glicerynową (19), przy czym fazę estrową (13) poddaje się myciu roztworem kwasu octowego i wody w płuczce z separatorem odśrodkowym (14), suszeniu w suszarce próżniowej (15), destylacji w kolumnie do destylacji (16) pracującej pod obniżonym ciśnieniem, w której zanieczyszczenia są frakcją o wyższej temperaturze wrzenia i gromadzą się na spodzie kolumny w postaci pitch'u, a estry metylowe kierowane są do zbiornika estru metylowego II generacji (17), natomiast fazę glicerynową (19) oczyszcza się za pomocą kwasu solnego i wody pozyskanej z płuczki z separatorem odśrodkowym (14) w reaktorze zakwaszania (20), a powstałą mieszaninę poreakcyjną kieruje się do separatora faz (21), który wydzieli fazę lekką zawierającą kwasy tłuszczowe wraz z fazą olejowo-estrową oraz fazę ciężką wodno-glicerynową, którą kieruje się do reaktora neutralizacji (22), w którym traktuje się ją ługiem sodowym w takiej ilości, aby utrzymać pH w środowisku reakcji na poziomie neutralnym, a zneutralizowana gliceryna poddawana jest procesowi zateżnienia w wyparce (23) i kierowana do zbiornika gliceryny surowej (24).
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w końcowym etapie do zbiornika estru metylowego II generacji (17) są dozowane dodatki uszlachetniające polepszające parametry użytkowe CFPP uzyskanego biodiesla II generacji oraz ester metylowy.
3. Układ do wytwarzania estrów metylowych, **znamienny tym**, że ma zbiornik przygotowania tłuszczów (1) połączony kolejno z reaktorem rafinacji chemicznej (2), reaktorem rafinacji fizycznej (3), który z kolei połączony jest poprzez zbiornik tłuszczów rafinowanych (4) z reaktorem estryfikacji (6), a poprzez zbiornik kwasów tłuszczowych (5) z reaktorem transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym (8), który połączony jest poprzez zbiornik produktów po estryfikacji (7) oraz zbiornik kwasów tłuszczowych (9) z reaktorem estryfikacji (6), przy czym reaktor rafinacji chemicznej (2) połączony jest z dopływem kwasu fosforowego oraz dopływem ługu sodowego, reaktor estryfikacji (6) połączony jest z dopływem gliceryny, z kolei reaktor transestryfikacji z aparatem grawitacyjnym (8) połączony jest ze zbiornikiem metanolu (10) zbiornikiem wody technologicznej (11) oraz z separatorem (12), który połączony jest ze zbiornikiem biodiesla I i II generacji (18) poprzez kolejno zbiornik estru po transestryfikacji (13) płuczką z separatorem odśrodkowym (14) suszarkę próżniową (15), kolumnę do destylacji pod obniżonym ciśnieniem (16), zbiornik estru metylowego II generacji (17) oraz ze zbiornikiem gliceryny surowej (24) poprzez kolejno zbiornik gliceryny po transestryfikacji (19), reaktor

zakwaszania (20) separator faz (21), reaktor neutralizacji (22), wyparkę (23), przy czym płuczka z separatorem odśrodkowym (14) połączona jest z dopływem kwasu octowego i wody oraz połączona jest z reaktorem zakwaszania (20), który z kolei połączony jest z dopływem kwasu solnego, natomiast suszarka próżniowa (15) połączona jest przewodem zbiornika metanolu (10), a kolumna do destylacji pod obniżonym ciśnieniem (16) oraz wyparka (23) połączone są z kolumną rektyfikacji metanolu (25), która z kolei połączona jest z przewodem zbiornika metanolu (10), odpływem wody oraz z wyparką (23), natomiast separator faz (21) połączony jest ze zbiornikiem kwasów tłuszczowych (9), a zbiornik estru metylowego II generacji (17) połączony jest z dopływem dodatków uszlachetniających i dopływem estru metylowego.

Rysunek

