

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236395**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414706**

(22) Data zgłoszenia: **06.11.2015**

(51) Int.Cl.

C02F 9/00 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób utylizacji ścieków z procesu wytwarzania estrów metylowych
kwasów tłuszczowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.05.2017 BUP 10/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL
ORLEN POŁUDNIE SPÓŁKA AKCYJNA,
Trzebinia, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TADEUSZ PORĘBSKI, Warszawa, PL
SŁAWOMIR TOMZIK, Warszawa, PL
KATARZYNA POLARCZYK, Józefów, PL
WŁODZIMIERZ RATAJCZAK, Warszawa, PL
MARZENA TALMA-PIWOWAR, Warszawa, PL
DAWID BERNY, Chrzanów, PL
ŁUKASZ SURMA, Trzebinia, PL
MARCIN CZERWONKA, Chrzanów, PL
ALICJA MILCZAREK, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska

PL 236395 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji ścieków z procesu wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych przez transestryfikację olejów roślinnych alkoholem metylowym.

Otrzymane w procesie transestryfikacji olejów estry metylowe kwasów tłuszczowych są stosowane jako paliwo lub dodatek do paliwa do silników wysokoprężnych, nazywanego biodieslem. Przy produkcji tych estrów w czasie operacji suszenia i destylacji gliceryny oraz w trakcie operacji wymywania metanolu z otrzymanych estrów powstają ścieki, które zawierają zwykle 2,0÷3,0% wag. metanolu i 1,5÷3,0% gliceryny oraz do 1% innych zanieczyszczeń organicznych a także sole, zwłaszcza siarczany potasu w stężeniu do 0,5%. W wytwórniach estrów ścieki te są poddawane oczyszczaniu w biologicznej oczyszczalni ścieków, po czym są kierowane do wód powierzchniowych. Rozwiązanie takie nie jest korzystne, gdyż powoduje straty metanolu i gliceryny obecnych w ściekach, zwiększa zużycie wody w procesie oraz generuje znaczne koszty prowadzeniem procesu biologicznego oczyszczania.

Metanol ze ścieków można w sposób stosunkowo prosty odzyskać stosując do tego celu proces rektyfikacji, jednak wydzielenie w ten sposób gliceryny nie jest opłacalne, gdyż wymaga oddestylowania ze ścieków znacznych ilości wody, która stanowi blisko 95% przerabianych ścieków. Destylacja wody jest procesem energochłonnym i koszty destylacji w tym przypadku znacznie przewyższają wartość odzyskanej gliceryny.

Stwierdzono, że poddając ścieki z procesu wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych dwustopniowej filtracji na membranach, tj. procesowi mikrofiltracji i osmozy odwróconej, uzyskuje się po drugim stopniu permeat zawierający od 0,7÷1,2% metanolu oraz retentat zawierający do 6÷7% gliceryny. Permeat z taką zawartością metanolu nie może być wykorzystany jako woda procesowa lub woda obiegowa chłodząca w wytwórni estrów zaś odzyskiwanie gliceryny z retentatu zawierającego niewielką jej ilość jest ekonomicznie mało opłacalne.

Permeat o jakości wymaganej dla wody procesowej lub wody obiegowej chłodzącej uzyskano ze ścieków z których, przed poddaniem ich filtracji na membranach, usunięto metanol przez destylację. Ciecz wyczerpaną po destylacji, która jest nieco mętna z powodu obecności w niej mikrocząstek emulsji i zawiesin i wykazuje wskaźnik mętności w przedziale 10÷100 NTU, (NTU – nefelometryczna jednostka mętności), poddaje się procesowi mikrofiltracji z zastosowaniem membran ceramicznych, uzyskując retentat zawierający zatężone cząstki emulsji i zawiesin obecne w ścieku, który zawraca się do procesu wymywania metanolu z estrów, oraz jednofazowy, przezroczysty permeat – filtrat który poddaje się dalszej obróbce, polegającej na poddaniu go ponownej filtracji z użyciem membran polimerowych, dokładniej poddaniu go procesowi osmozy odwróconej. W wyniku tej operacji uzyskuje się filtrat – permeat o czystości, umożliwiającej ponowne wykorzystanie go w wytwórni estrów jako wody procesowej lub wody obiegowej chłodzącej. Jako retentat, to znaczy ciecz zatrzymaną na membranach, uzyskuje się roztwór zawierający 14÷18% gliceryny, który kieruje się do przerobu do procesu destylacji gliceryny, uzyskiwanej przy produkcji estrów z olejów roślinnych. Okazało się więc, że w wyniku takiego działania otrzymano retentaty o znacznie zwiększonej zawartości gliceryny, której odzyskiwanie jest ekonomicznie uzasadnione.

W wyniku obróbki ścieków sposobem według wynalazku odzyskuje się produkty, które można ponownie wykorzystać w procesie wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Sposób utylizacji ścieków z produkcji estrów przez transestryfikację olejów roślinnych alkoholem metylowym, według wynalazku polega na tym, że ze ścieków usuwa się przez destylację metanol, zaś ciecz wyczerpaną poddaje się mikrofiltracji z zastosowaniem membran ceramicznych, uzyskując retentat zawierający cząstki emulsji i zawiesin, oraz permeat, który poddaje się procesowi osmozy odwróconej z zastosowaniem membran polimerowych, w wyniku której uzyskuje się retentat zawierający glicerynę oraz, jako permeat, wodę o czystości wymaganej dla wody procesowej lub wody obiegowej chłodzącej.

Korzystnie proces destylacji prowadzi się stosując kolumnę rektyfikacyjną z dwiema warstwami wypełnienia, w której warstwa powyżej punktu zasilania kolumny ma zdolność rozdzielczą równą 8 pólk teoretycznych (PT) a warstwa poniżej tego punktu ma zdolność rozdzielczą 16 pólk teoretycznych (PT), przy czym kolumna pracuje przy stosunku oroszenie : destylat wynoszącym najkorzystniej 6–8 : 1, a uzyskana ciecz wyczerpana zawiera korzystnie nie więcej niż 0,1% wag. metanolu, korzystniej nie więcej niż 0,05%.

Korzystnie proces mikrofiltracji prowadzi się na membranach ceramicznych, o odcięciu nie mniejszym niż $0,14\ \mu\text{m}$ (to znaczy zatrzymujących cząstki zawiesin i emulsji o rozmiarach większych niż $0,14\ \mu\text{m}$).

Korzystnie permeat z mikrofiltracji, poddawany następnie procesowi osmozy odwróconej, ma wskaźnik mętności nie wyższy niż 1 NTU.

Korzystnie proces osmozy odwróconej prowadzi się stosując kompozytowe membrany polimerowe typu SW z aktywną warstwą poliamidową.

Korzystnie oddestylowany metanol zawraca się do procesu wytwarzania estrów.

Korzystnie retentat po mikrofiltracji, zawierający cząstki emulsji i zawiesin, zawraca się do procesu wymywania metanolu z estrów.

Korzystnie retentat zawierający glicerynę, uzyskany z procesu osmozy odwróconej, kieruje się do procesu destylacji gliceryny, uzyskiwanej przy produkcji estrów z olejów roślinnych.

Utylizację ścieków z procesu wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych sposobem według wynalazku zilustrowano w przykładach.

Przykład 1

Ścieki z procesu produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych przez transestryfikację metanolem w obecności zasadowego katalizatora, wytwarzane w trakcie w czasie operacji suszenia i destylacji gliceryny oraz w trakcie operacji wymywania metanolu z wyprodukowanych estrów, zawierające między innymi (% wag): metanol – 2,5%, glicerynę – 2,3%, 3-metoksy 1,2-propanodiol – 0,3% oraz siarczan potasu – 0,15%, podaje się w ilości 50 kg/godz. pompą dozującą poprzez podgrzewacz do kolumny rektyfikacyjnej. W kolumnie znajdują się dwie warstwy wypełnienia, przy czym warstwa powyżej punktu zasilania kolumny ma zdolność rozdzielczą równą 8 PT a warstwa poniżej tego punktu – zdolność rozdzielczą 16 PT. Kolumna pracuje przy stosunku oroszenie : destylat równym 6 : 1. Ze szczytu kolumny odbiera się w ilości 5,0 kg/godz. destylat zawierający średnio 24,2% metanolu. Z dołu kolumny odbiera się ciecz wyczerpaną o temperaturze $100,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$, w ilości 45,0 kg/godz. zawierającą średnio 0,082% metanolu, 2,55% gliceryny, 0,34% 3-metoksy 1,2-propanodiolu oraz 0,17% siarczanu potasu.

Po 8 godzinach pracy kolumny rektyfikacyjnej szarżę destylacji przerywa się i zebrane w zbiorniku 360 kg cieczy wyczerpanej, schłodzonej do temperatury poniżej 35°C , mającej wskaźnik mętności równy 60 NTU, poddaje się procesowi mikrofiltracji. W tym celu ze zbiornika surowca ciecz wyczerpaną podaje się pompą w ilości 5000 kg/godz. do modułu membranowego z membraną ceramiczną o odcięciu $0,14\ \mu\text{m}$ i powierzchni aktywnej równej $0,35\ \text{m}^2$. Proces mikrofiltracji prowadzi się przy ciśnieniu trans-membranowym równym $0,21 \pm 0,22\ \text{MPa}$. Z modułu uzyskuje się średnio 100 kg/godz. permeatu. Permeat gromadzony jest w oddzielnym zbiorniku, natomiast retentat zawraca się do zbiornika z surowcem. W miarę upływu czasu filtracji ilość cieczy, cyrkulującej w układzie zbiornik surowca – pompa – moduł membranowy – zbiornik surowca, zmniejsza się. Po odebraniu 300 kg permeatu filtrację przerywa się. Uzyskany permeat ma wskaźnik mętności równy 0,7 NTU a retentat ma wskaźnik mętności powyżej 200 NTU.

Permeat uzyskany w trakcie mikrofiltracji podaje się pompą w ilości 1100 kg/godz. do modułu membranowego z poliamidową, kompozytową membraną polimerową typu SW, o powierzchni aktywnej $2,8\ \text{m}^2$. Proces osmozy odwróconej prowadzi się przy ciśnieniu transmembranowym równym $5,0 \pm 6,0\ \text{MPa}$. Z modułu uzyskuje się średnio 30 kg/godz. permeatu. Permeat gromadzi się w oddzielnym zbiorniku, natomiast retentat zawraca się do zbiornika z surowcem. W miarę upływu czasu ilość cieczy, cyrkulująca w układzie zbiornik surowca – pompa – moduł membranowy – zbiornik surowca, zmniejsza się. Po zebraniu 250 kg permeatu filtrację przerywa się. Uzyskany permeat zawiera 0,05% metanolu, 0,01% gliceryny oraz 0,01% siarczanu potasu, a w retencie stwierdzono zawartość 0,24% metanolu, 15,3% gliceryny, 2,1% 3-metoksy 1,2 propanodiolu oraz 0,91% siarczanu potasu.

Przykład 2

Ścieki z procesu produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z olejów roślinnych przez transestryfikację metanolem w obecności zasadowego katalizatora, wytwarzane w trakcie w czasie operacji suszenia i destylacji gliceryny oraz w trakcie operacji wymywania metanolu z wyprodukowanych estrów, zawierające między innymi (% wag): metanol – 2,3%, glicerynę – 2,1%, 3-metoksy 1,2-propanodiol – 0,25% oraz siarczan potasu – 0,2%, podaje się w ilości 50 kg/godz. pompą dozującą poprzez podgrzewacz do kolumny rektyfikacyjnej. Kolumna rektyfikacyjna opisana w przykładzie 1., pracuje przy stosunku oroszenie : destylat równym 8 : 1. Ze szczytu kolumny odbiera się w ilości 5,0 kg/godz. destylat zawierający średnio 22,4% metanolu. Z dołu kolumny odbiera się ciecz, wyczer-

paną o temperaturze $100,3 \pm 101,7^{\circ}\text{C}$, w ilości 45,0 kg/godz. zawierającą 0,070% metanolu, 2,35% gliceryny, 0,28% 3-metoksy 1,2-propanodiolu oraz 0,23% siarczanu potasu.

Po 16 godzinach pracy kolumny rektyfikacyjnej szarżę destylacji przerywa się i zebrane w zbiorniku 720 kg cieczy wyczerpanej, schłodzonej do temperatury poniżej 35°C , mającej wskaźnik mętności 40 NTU, poddaje się procesowi mikrofiltracji w warunkach jak w przykładzie 1. Po zebraniu 650 kg permeatu filtrację przerywa się. Uzyskany permeat ma wskaźnik mętności równy 0,85 NTU a retentat ma wskaźnik mętności powyżej 200 NTU.

Permeat uzyskany w trakcie mikrofiltracji poddaje się procesowi osmozy odwróconej w warunkach jak w przykładzie 1. Po odebraniu 570 kg permeatu filtrację przerywa się. Uzyskany permeat zawiera 0,04% metanolu, 0,01% gliceryny, oraz 0,015% siarczanu potasu, a w retentacie stwierdzono zawartość 0,20% metanolu, 18,4% gliceryny, 2,3% 3-metoksy 1,2-propanodiolu oraz 1,76% siarczanu potasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utylizacji ścieków z produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych przez transestryfikację olejów roślinnych alkoholem metylowym, **znamienny tym**, że ze ścieków usuwa się przez destylację metanol, zaś ciecz wyczerpaną poddaje się mikrofiltracji z zastosowaniem membran ceramicznych, uzyskując retentat zawierający cząstki emulsji i zawiesin, oraz permeat, który poddaje się procesowi osmozy odwróconej z zastosowaniem membran polimerowych, w wyniku której uzyskuje się retentat zawierający glicerynę oraz, jako permeat, wodę o czystości wymaganej dla wody procesowej lub wody obiegowej chłodzącej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces destylacji prowadzi się stosując kolumnę rektyfikacyjną z dwiema warstwami wypełnienia, w której warstwa powyżej punktu zasilania kolumny ma zdolność rozdzielczą równą 8 pólk teoretycznych a warstwa poniżej tego punktu ma zdolność rozdzielczą 16 pólk teoretycznych, przy czym kolumna pracuje przy stosunku oroszenie : destylat wynoszącym 6–8 : 1, a uzyskana ciecz wyczerpana zawiera nie więcej niż 0,1% wag. metanolu, korzystnie nie więcej niż 0,05%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces mikrofiltracji prowadzi się na membranach ceramicznych, o odcięciu nie mniejszym niż $0,14\ \mu\text{m}$.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że permeat z mikrofiltracji, poddawany następnie procesowi osmozy odwróconej, ma wskaźnik mętności nie wyższy niż 1 NTU.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces osmozy odwróconej prowadzi się stosując kompozytowe membrany polimerowe typu SW z aktywną warstwą poliamidową.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddestylowany metanol zawraca się do procesu wytwarzania estrów.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że retentat po mikrofiltracji, zawierający cząstki emulsji i zawiesin, zawraca się do procesu wymywania metanolu z estrów.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że retentat zawierający glicerynę, uzyskany z procesu osmozy odwróconej, kieruje się do procesu destylacji gliceryny otrzymywanej przy produkcji estrów z olejów roślinnych.