

**Magdalena MICAŁ**  
**Barbara PASIERB**  
studentki Politechniki Rzeszowskiej

**Jolanta WARCHOŁ**  
Politechnika Rzeszowska

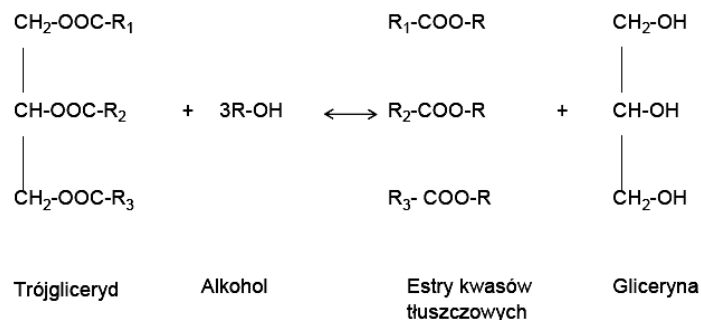
## **OCZYSZCZANIE GLICERYNY Z PRODUKCJI BIODIESLA**

Właściwości gliceryny pozwalają na jej zastosowanie jako składnika kosmetyków, leków i produktów żywnościowych. Wykorzystywana jest także jako surowiec wyjściowy w wielu syntezach chemicznych. Jednakże zastosowania te wymagają bardzo dużej czystości użytej gliceryny. Przemysł biodiesla dostarcza około 11% wagowych surowej gliceryny. Jego szybki rozwój, a więc dostępność coraz większej ilości surowej gliceryny, determinuje poszukiwania efektywnych i ekonomicznych metod oczyszczania. W pracy przedstawiono przegląd metod oczyszczania gliceryny.

### **1. Wprowadzenie**

Zależność człowieka od różnego rodzaju energii i jej zmian cenowych staje się coraz bardziej zauważalna, co wymusza poszukiwanie alternatywnych źródeł energii. Jednym z nich są estry metylowe kwasów tłuszczowych, znane jako biodiesel [1]. Uzyskiwany z olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych surowiec jest biodegradowalny i nietoksyczny, posiada niski profil emisji, przez co nie jest szkodliwy dla środowiska [2]. Dyrektywa UE (2003/30/EC), której celem jest wspieranie użycia biopaliw w transporcie, poprzez zobowiązanie wszystkich krajów członkowskich do zastąpienia 5,75% paliw kopalnianych biopaliwami do 2010 roku sprzyja szybkiemu wzrostowi produkcji biopaliw. Produktem ubocznym procesu jest gliceryna otrzymywana w ilości ok. 11% wagowych [3]. Schemat otrzymywania gliceryny przedstawiono na rys. 1.

W reakcji transestryfikacji powstają dwa produkty: faza estrowa (lżejsza) i faza glicerynowa (cięższa). Ze względu na różnicę w gęstościach obie fazy można łatwo rozdzielić w dekanterach lub wirówkach. Surowa gliceryna zawiera katalizator, metanol, wodę oraz nieprzereagowane mono-, di- i triglicerydy. Udział tych domieszek jest zbyt duży, aby znalazły użyteczne zastosowanie w przemyśle chemicznym lub farmaceutycznym [4].



Rys. 1. Schemat otrzymywania gliceryny

Konwencjonalne metody oczyszczania surowego roztworu gliceryny obejmują początkowe jego zakwaszenie z użyciem kwasów mineralnych. Następuje usunięcie katalizatora reakcji transestryfikacji oraz powstałego mydła. Reakcja kwasu z mydłem daje wolne kwasy tłuszczowe i sól, podczas gdy jego reakcja z zasadowym katalizatorem daje sól i wodę [3]. Jedną z często stosowanych opcji jest użycie wodorotlenku potasu jako katalizatora transestryfikacji i kwasu fosforowego do zakwaszenia. Powstałą solą będzie więc fosforan potasu, który może być użyty jako nawóz [5]. Możliwe jest również użycie kwasu chlorowodorowego i kwasu siarkowego. Ponieważ wolne kwasy tłuszczowe nie są rozpuszczalne w glicerynie, więc stanowią górną warstwę, którą można usunąć. Niektóre sole nierozpuszczalne w glicerynie można strącić [4]. Nadmiar kwasu neutralizuje się roztworem sody kaustycznej, przy czym usuwany jest również kolor i nieprzyjemny zapach z gliceryny. Po tym etapie oczyszczania zawartość soli w surowej glicerynie, wynikająca z użycia homogenicznych zasadowych katalizatorów, takich jak metylan sodu, waha się w granicach 5÷7% [4]. Kolejny etap oczyszczania gliceryny wymaga usunięcia metanolu poprzez destylację próżniową i zawrócenia go do produkcji biodiesla. Po usunięciu metanolu czystość gliceryny wynosi zaledwie 85%, natomiast wymagany stopień czystości 99,5%. W związku z tym konieczne jest zastosowanie wysokoselektywnych metod oczyszczania.

## 2. Metody oczyszczania gliceryny

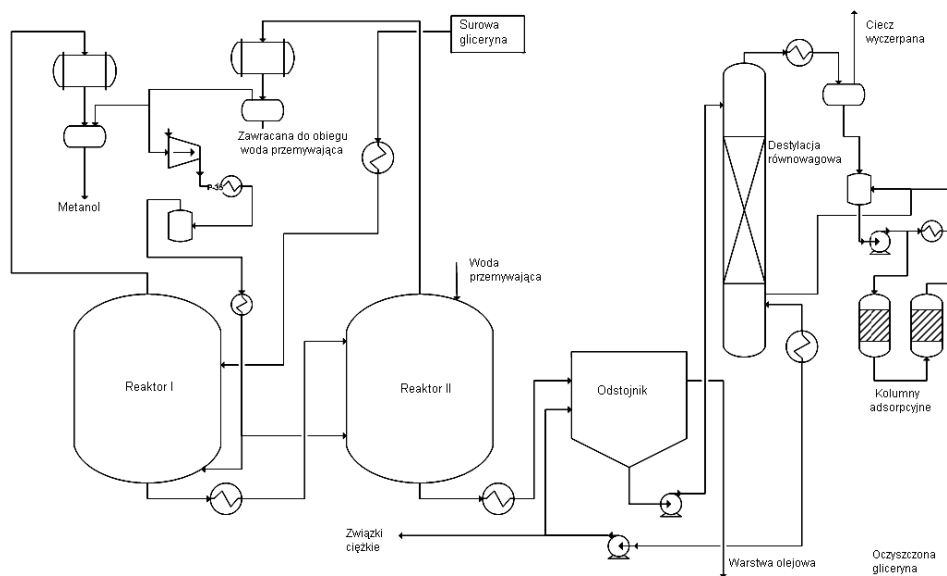
W ostatnich latach zaproponowano kilka metod oczyszczania gliceryny. Różnią się one zarówno technologią procesu, jak i efektywnością. Dalej przedstawiono ich krótką charakterystykę.

### Patent Aikena

W 2006 roku John Aiken opatentował pięć kroków rozdzielania i oczyszczania gliceryny. Proces ten umożliwia produkowanie gliceryny o czystości

wyższej niż 99,5% z typowej surowej gliceryny, która zawiera mieszaninę mono-, di- i triglicerydów, nadmiar metanolu, wodę, estry alkilowe kwasów tłuszczowych, pozostały katalizator i sole [3].

Na rysunku 2. przedstawiono uproszczony diagram metody Aikena. Surową glicerynę o czystości 86÷92% ogrzewa się w reaktorze I, w którym – w wyniku odwróconej reakcji – odzyskiwane są triglicerydy. Jako czynnik barbotujący mieszaninę stosowany jest azot, który umożliwia także usunięcie metanolu i wody, w związku z czym reakcja jest przesunięta w kierunku tworzenia glicerydów. Temperatura wewnątrz reaktora utrzymywana jest w granicach 120÷160°C. Gazowo-parowy strumień jest następnie przekazywany do skraplacza, aby oddzielić skroplony metanol i wodę od azotu, przy czym azot zwracany jest do reaktora. Następnie ciecz jest podgrzewana w reaktorze II do 120÷160°C, by zostały usunięte resztki metanolu. Nieprzereagowane estry metylowe reagują, tworząc metanol i triglicerydy. Do reaktora II dodawana jest także woda używana do przemylwania, która zawiera glicerynę. Podobnie jak w reaktorze I, barbotaż azotem stosowany jest do mieszania mieszaniny wewnątrz reaktora i usunięcia wody i metanolu, które ulegają skropleniu. Po oddzieleniu od azotu przemylwająca woda zwracana jest do obiegu. Warunki procesu są dobierane tak, aby wypływający strumień gliceryny zawierał maksymalnie 0,5% udziału masowego metanolu i ok. 5% udziału masowego wody.



Rys. 2. Uproszczony diagram oczyszczania gliceryny metodą Aikena, na podstawie [3]

Usytuowany po reaktorze II odstojnik jest równocześnie zbiornikiem zasilającym dla kolumny destylacyjnej. Tu usuwana jest warstwa olejowa ze strumienia gliceryny poprzez obniżenie  $\text{pH} < 7$ . Część strumienia z dolnej części kolumny destylacyjnej jest zawracana do odstojnika. Ciecz zawierająca wstępnie oczyszczoną glicerynę kierowana jest na kolumnę odpędową, pracującą w temp.  $185^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $0,7\div 2,7$  kPa. Około  $80\div 90\%$  gliceryny ze strumienia zasilającego jest skraplane w dwóch skraplaczach. Pierwszy skraplacz stosowany jest do wykroplenia gliceryny, natomiast w drugim skraplana jest woda, która jest kierowana do strumienia cieczy wyczerpanej. Dolny produkt kolumny, który zawiera glicerynę i związki ciężkie, jest zawracany do odstojnika.

Ostatnim krokiem rafinacji gliceryny jest usuwanie koloru i pozostałych zanieczyszczeń w kolumnach adsorpcyjnych. Jako adsorbenty stosuje się takie materiały, jak: węgiel aktywny, żywice jonowymienne czy sita molekularne [3].

### Destylacja

Destylacja to proces rozdzielania ciekłej mieszaniny związków chemicznych przez odparowanie i skraplanie jej składników (destylat). Do końca lat 50. XX w. była to jedyna metoda produkcji gliceryny wysokiej klasy czystości (85%) [4]. Produkty destylacji bardzo często poddawane są dodatkowym zabiegom oczyszczania przez adsorpcję na węglu aktywnym [6]. Pozwala to na zwiększenie czystości gliceryny do  $99,5\div 99,7\%$ .

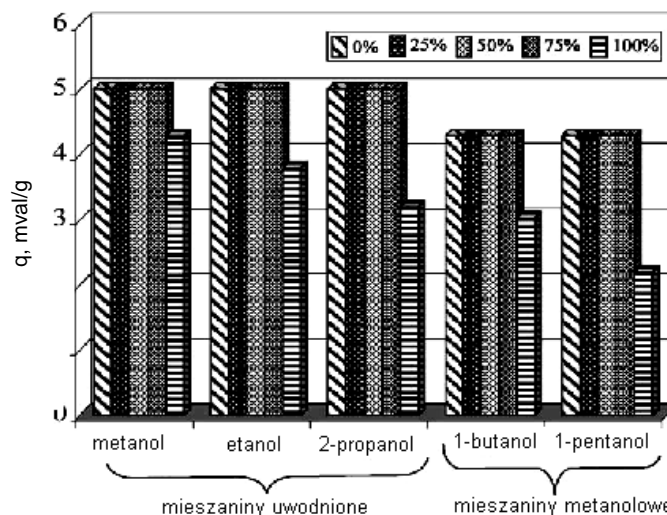
Unowocześnienie technologii obecnie pozwala na prowadzenie procesu destylacji w sposób ciągły, z jednoczesnym zmniejszaniem strat [7]. Destylacja próżniowa to jeden ze sposobów oczyszczania gliceryny, prowadzony w temperaturze  $200^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem  $5\div 15$  hPa [6]. W trakcie procesu odzyskuje się kilka frakcji destylatu, z których tylko frakcja początkowa w ilości  $10\div 20\%$  spełnia wymaganie gliceryny chemicznie czystej. Istnieje konieczność częstego odprowadzania frakcji stężonych soli, które zarastają powierzchnie grzejne. Ze względu na dużą pojemność cieplną gliceryny wymagane jest doprowadzanie dużych ilości energii, co w znacznym stopniu zwiększa koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

### Wymiana jonowa

Rozcieńczony roztwór gliceryny ( $40\div 50\%$ ) o niskiej zawartości soli można oczyścić w procesie wymiany jonowej. W trakcie procesu usuwane są substancje jonowe: sole nieorganiczne, składniki mydeł, substancje barwiące i powodujące zapach. Substancje niejonowe, takie jak chromofor, usuwa się w procesie adsorpcji [7].

Efektywność procesu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury [8] i zmniejszeniem ilości wody w mieszaninie gliceryny. Wpływ zawartości wody obserwuje się przy zawartości wody powyżej 75% wagowych (rys. 3.), co można tłumaczyć zmniejszeniem polarności mieszaniny gliceryna/woda [9]. Zaletą

procesu wymiany jonowej jest możliwość wielokrotnego użycia żywicy, którą poddaje się procesowi regeneracji za pomocą roztworów skoncentrowanych kwasów lub zasad [14]. Jako wymiennicze stosuje się wysokoefektywne żywice syntetyczne: AMBERLITE 252, AMBERLITE IR120.



Rys. 3. Efektywność usuwania jonów  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$ ) na żywicy Amberlite IR-120 z roztworów organicznych o różnej zawartości wody, % wagowej, na podstawie [1]

Dołączenie procesu wymiany jonowej do cyklu technologicznego obejmującego etapy: dodatek koagulanta niejonowego i filtrację, pozwala uzyskać glicerol o czystości 99%. Proces wymiany jonowej staje się nieekonomiczny, gdy zawartość soli wynosi 5÷7% [4]. Wyższe stężenie soli niekorzystnie wpływa na równowagę wymiany jonowej i zwiększa zużycie czynników regenerujących [6]. Firma Rohn i Hass przy współpracy z Novasep Procesa opatentowała technologię AMBERSEP BD50 do oczyszczania gliceryny o dużej zawartości soli. System zapewnia utylizację wody poprocesowej i mniejsze zużycie energii. Technologia ta umożliwia także krystalizację soli opuszczającej separator [4, 10].

Istnieje również możliwość oczyszczania gliceryny na jonitach monosferycznych (o jednorodnym rozmiarze ziarna). Kolumna zasilana jest na przemian roztworem rozdzielanym i czystą wodą, co prowadzi do wymycia rozdzielanych frakcji. Objętość roztworu zasilającego nie powinna przekraczać 15÷30% objętości złoża, temperatura zaś powinna mieścić się w zakresie 20÷95°C (optymal-

nie 70÷80°C). Efektywność procesu zależy od objętości i stężenia roztworu zasilającego, szybkości przepływu przez kolumnę oraz wielkości ziaren jonitu [6].

### **Ekstrakcja z płynem w stanie nadkrytycznym**

Ekstrakcja z płynem nadkrytycznym jest to metoda oparta na dobrej rozpuszczalności płynu w temperaturze i ciśnieniu zbliżonym do krytycznego. Proces wyklucza termiczny rozkład glicerolu, dlatego przy niższych nakładach mocy uzyskuje się glicerol dobrej czystości. Dobra rozpuszczalność płynu nadkrytycznego wiąże się z odpowiednią temperaturą i ciśnieniem. Wraz ze wzrostem temperatury, ciśnienia i stosunku nadkrytycznego CO<sub>2</sub> do surowej gliceryny jej stopień czystości się zwiększa [11].

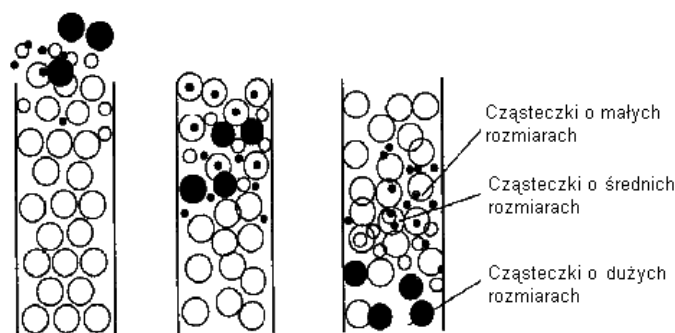
### **Metody adsorpcyjne**

Adsorpcja to zjawisko zmian stężenia substancji na powierzchni adsorbentu [12]. Rolę adsorbentu może pełnić węgiel aktywny, który aktywowany jest parą wodną [11]. Jest on doskonałym adsorbentem cząstek organicznych. Proces ten jest ekonomicznie opłacalny, gdyż umożliwia uzyskanie gliceryny o zawartości soli <5 mg/dm<sup>3</sup> i o słabym zabarwieniu. Z roztworu gliceryny usuwane są: woda, jony K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>, produkty zmydlenia i śladowe ilości metanolu [4]. Na pojemność adsorpcyjną węgla znaczny wpływ mają temperatura, odczyn pH roztworu, a także obecność tlenu rozpuszczonego w roztworze. Wadą stosowania węgla aktywnego jest wysoki koszt jego regeneracji (termicznej lub chemicznej), powodującej straty węgla aktywnego [12]. Ponadto bardzo często wymagane jest wstępne oczyszczanie roztworu gliceryny [13].

Proces adsorpcji można przeprowadzić także w kolumnie chromatograficznej. Metoda rozdzielania mieszanin polega na rozdzieleniu składników dwóch faz: ruchomej (gaz, ciecz, ciecz w stanie nadkrytycznym–fluid) i nieruchomej (np. ciało stałe) [14]. Proces składa się z następujących etapów: regeneracja złoża, płukanie złoża i właściwe oczyszczanie gliceryny. Metoda ta zwana jest także filtracją żelową. Cząstki są rozdzielane na podstawie ich wielkości i średnicy. Substancje o większej zdolności adsorbowania przesuwają się wzdłuż kolumny wolniej niż substancje słabiej adsorbowane. Złoże następnie poddaje się płukaniu. W pierwszej kolejności wymywane są cząsteczki o największej masie molekularnej (rys. 4.).

Chromatografia fazy zawróconej (RPC) to proces wymywania, w którym faza ruchoma jest bardziej polarna niż faza nieruchoma. Ze względu na dobrą selektywność tej metody możliwe jest wysokoefektywne rozdzielenie. Obecnie prowadzone są badania nad produkcją materiałów, które w odróżnieniu od tradycyjnego żelu silikonowego są bardziej odpowiednie dla celów przemysłowych [15]. Objętość próbki w czasie procesu może wynosić 15-30% objętości kolumny. W przypadku mniejszych ilości mieszaniny stosuje się krótsze kolumny chromatograficzne (0,05÷0,02 m), ale o większej średnicy (0,05÷0,08 m). Po-

zwala to uzyskać większe prędkości przepływu o ok.  $0,2 \div 0,3$  m/h [15]. Porównanie metod chromatograficznych przedstawiono w tab. 1.



Rys. 4. Przebieg filtracji żelowej, na podstawie [3]

Tabela 1. Chromatograficzne metody oczyszczania gliceryny, na podstawie [3, 14]

Metoda	Kryteria rozdziału	Ważne parametry
Żelowa filtracja	wielkość cząsteczki	długość kolumny
Chromatografia jonowymienna	ładunek cząsteczki	pH, siła jonowa
Wzajemne oddziaływanie hydrofobowe	hydrofobowość	polarność, siła jonowa
Chromatografia fazy zawróconej	hydrofobowość	polarność, siła jonowa
Chromatografia powinowactwa	oddziaływanie biospecyficzne	Ligand, eluent

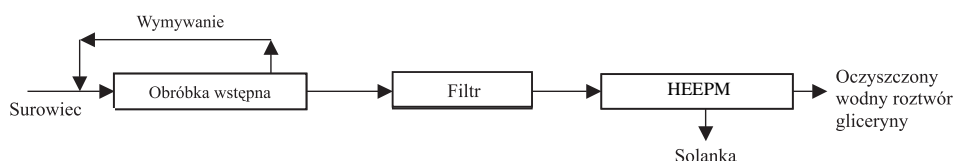
Zaletą metod chromatograficznych jest łatwość przystosowania zestawu badawczego do różnorodnych związków chemicznych. Rozdzielona substancja jest od razu gotowa do identyfikacji i oznaczenia ilościowego. Wadą tej metody jest duży koszt aparatury doświadczalnej i konieczność wstępnego oczyszczania roztworu gliceryny.

### Procesy membranowe

Procesy membranowe są technikami pozwalającymi na separację zanieczyszczeń na poziomie molekularnym lub jonowym. Są to procesy stosunkowo nowe, stanowiące alternatywę dla energochłonnych termicznych procesów, takich jak destylacja lub odparowanie.

Opatentowana przez korporację EET technologia HEEPM, metoda oparta na procesie elektrodializy HEED i nanofiltracji, pozwala uzyskać glicerynę czystości 99,7%. Elektrodializa jest procesem elektromembranowym, w którym jony są transportowane przez membranę pod wpływem pola elektrycznego. Jony kierowane są z obszaru o niższym stężeniu do obszaru o wyższym stężeniu.

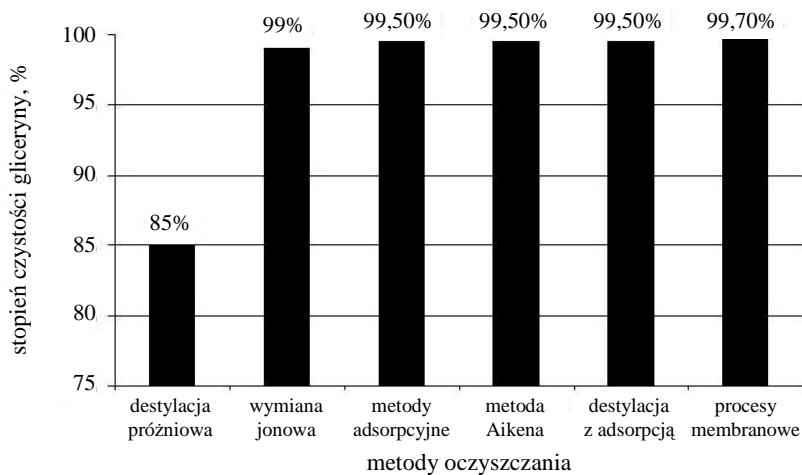
Nanofiltracja i odwrócona osmoza są procesami, w których strumień gliceryny jest bezpośrednio podawany na półprzepuszczalną membranę, nieprzepuszczalną dla jonów. Nanofiltracja, jak i odwrócona osmoza zachodzą pod wpływem różnicy ciśnień. Schemat procesu HEED przedstawiono na rys. 5. Gliceryna najpierw poddawana jest obróbce wstępnej, tak aby usunięte zostały stałe zanieczyszczenia organiczne oraz związki organiczne nadające mieszance barwę. Następnie bezbarwna ciecz o niskiej zawartości soli oczyszczana jest w procesie elektrolizy i technologii HEED (Wysoko Efektywna Elektrodializa) w połączeniu z nanofiltracją lub odwróconą osmozą [16]. Technologię HEEPМ można zastosować przed lub po usunięciu metanolu ze strumienia surowej gliceryny.



Rys. 5. Schemat oczyszczania gliceryny przy zastosowaniu technologii HEEPМ, na podstawie [16]

### 3. Podsumowanie

Gliceryna jest substancją biodegradowalną, nietoksyczną, niedrażniącą oraz bardzo stabilną w typowych warunkach magazynowania i kompatybilną z wieloma innymi substancjami chemicznymi. Te właściwości umożliwiają jej zastosowanie jako składnika kosmetyków, leków i produktów żywnościowych.



Rys. 6. Metody oczyszczania gliceryny



Wykorzystywana jest także jako surowiec wyjściowy w różnych syntezach chemicznych. Jednakże we wspomnianych zastosowaniach wymagany jest wysoki stopień czystości użytej gliceryny [17, 18]. Szybki rozwój przemysłu biodiesla, a więc też coraz większej ilości surowej gliceryny, motywuje do poszukiwania efektywnych i ekonomicznych metod oczyszczania. Dlatego stosowane metody są ciągle rozwijane i udoskonalane.

Na rysunku 6. porównano metody oczyszczania gliceryny, przedstawione w niniejszej pracy. Jak widać, najmniejszy stopień oczyszczania gliceryny (85%) uzyskano dla destylacji próżniowej. Końcowy produkt, pomimo usunięcia metanolu, zawiera nadal duże stężenie soli. Fakt ten, a także energochłonność procesu powodują, że jest on nieopłacalny. Największy efekt oczyszczania zapewnia proces membranowy (99,7%). Niestety duże koszty inwestycyjne są czynnikiem limitującym jego praktyczne zastosowanie.

## Literatura

- [1] Carmona M., Valverde J.L., Perez A., de Lucas A., Rodriguez J.F.: Purification of glycerol/water solution from biodiesel synthesis by ion-exchange, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 84, nr 8, 2009, s. 1130÷1135.
- [2] Ma F., Hanna M.A.: Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, no 70, 1999, s. 1÷15.
- [3] Lancrenon X., Fedders J.: An innovation in glycerin purification, *Biodiesel Magazine, Contributions*, June 2008.
- [4] Hoogendoorn A., Adriaas T., Kasteren J.M., Jayaraj K.M.: Glycerine purification via biocatalysis and column adsorption for high-quality applications, *Ingenia Consultants & Engineers*, 2007.
- [5] Gerpen J.V.: Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, no 20, 2004, s. 1÷11.
- [6] Misiąg I.: Opis patentowy. Sposób otrzymywania gliceryny farmaceutycznej, PL, 194652 B1.
- [7] Christoph R., Schmidt B., Steinberger U., Dilla W., Karinen R.: Glycerol, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, [http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a12\\_477/current/paf](http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a12_477/current/paf)
- [8] Valverde J.L., de Lucas A., González M., Rodríguez J.F.: Ion-exchange equilibria in nonaqueous and mixed solvents on the cationic exchanger Amberlite IR-120, *Journal of Chemical and Engineering*, no 46, 2001, s. 73÷78.
- [9] De Lucas A., Valverde J.L., Romero M.C., Gomez J.: The ion exchange equilibria of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  in nonaqueous and mixed solvents on a strong acid cation exchanger, *Chemical Engineering Science*, no 57, 2002, s. 1943÷1954.
- [10] Rohm and Haas: Glycerin purification from biodiesel with AMBERSEP BD50 Technology, 21 May 2008, <http://www.amberlyst.com/glycerol.htm>
- [11] Akhumov A.R., Sabirzyanov A.N., Sagdjev A.A., Gumenov F.M.: Solubilizing ability of supercritical  $\text{CO}_2$  to hydrolytic glycerin mixtures, 15 May 2002.
- [12] Ościk J.: Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979, s. 15÷16.

- [13] Chromatography: Concepts and Definitions, <http://www.resonancepub.com/chromtutorial.htm>, 19 May 2008.
- [14] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 2002.
- [15] Gunter J.: Process-Scale Chromatography, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, doi: 10.2002/14356007,b03\_10,2000.
- [16] EET Corporation, Glycerol Purification, <http://www.eetcorp.com/heepm/glycerine.htm>, 18 May 2008.
- [17] Wolfson A., Litvak G., Dlugy C., Shotland Y., Tavor D.: Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium, Industrial Crops and Products, no 30, 2009, s. 78÷81.
- [18] Canizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A.: Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, Journal of Hazardous Materials, B131, 2006, s. 243÷248.

## GLYCERINE PURIFICATION FROM BIODIESEL PRODUCTION

### Summary

The biodiesel manufacture yields 10 wt % of glycerol. It contains 50 wt % glycerol leaving the separator contains methanol, catalyst and soap. Although glycerol has more than 1000 uses, including many application as an ingredient or processing aid in cosmetics, explosives, toiletries, personal care, drugs and food products, it has become a low-value byproduct or a waste with an attached disposal cost. The above application require a highly purified product while crude glycerol is only suitable for mixing with feed for animals. Methods such as ion exchange, adsorption and membrane technologies, have been applied for the elimination of sodium chloride from aqueous media. The comparison of applying methods identified that membrane process is the most effective one since it allowed to achieve 99,7% purified glycerol.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w maju 2010 r.*