



**POLITECHNIKA GDAŃSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

**ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH:**

- **Otrzymywanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych**
- **Analiza jakościowa metodą TLC**
- **Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych**

Instrukcję przygotowała:

mgr inż. Monika Perkowska

*Gdańsk 2005*

## 1. Podstawowe terminy

**Oleje roślinne** otrzymuje się je z roślin oleistych w wyniku procesu tłoczenia lub ekstrakcji. Oleje to estry glicerolu i kwasów tłuszczowych inaczej acyloglicerole.

**Olej rzepakowy** podstawową rośliną oleistą w Polsce jest rzepak. Olej rzepakowy otrzymuje się w wyniku tłoczenia nasion rzepaku, a najczęściej poprzez ekstrakcję.

**Tłoczenie** metoda wyodrębniania oleju z nasion roślin oleistych pod wpływem siły nacisku w prasach ślimakowych. W procesie tłoczenia otrzymujemy olej i tzw. wytloki, które stosowane są jako pasza dla zwierząt.

**Ekstrakcja** metoda rozdzielania substancji polegająca na wymywaniu rozpuszczalnikiem pożądaných składników mieszaniny. Podczas ekstrakcji z odpowiednio rozdrobnionej fazy stałej do roztworu przechodzą substancje rozpuszczalne w danym rozpuszczalniku, który następnie się odparowuje. Do tego procesu stosuje się urządzenia zwane ekstraktorami gdzie substancja stała jest wielokrotnie omywana czystym rozpuszczalnikiem.

**Kwasy karboksylowe** związki organiczne zawierające co najmniej jedną grupę karboksylową  $-COOH$ .

**Kwasy tłuszczowe** wyższe, nasycone lub nienasycone kwasy karboksylowe o prostych łańcuchach węglowodorowych zawierających parzystą liczbę atomów węgla w cząsteczce. Występują powszechnie w postaci estrów związanych w tłuszczach. Kwasy tłuszczowe nasycone zawierające do 8 atomów węgla w cząsteczce są cieciami, wyższe są ciałami stałymi. Nienasycone **k.t.** są na ogół ciekłe.

**Estry** związki organiczne powstające w wyniku reakcji kwasów z alkoholami. Naturalne oleje, tłuszcze to estry glicerolu (alkohol trójwodorotlenowy) i kwasów tłuszczowych.

**Acyloglicerole** (tri-di-monoacyloglicerole) czyli estry glicerolu i kwasów tłuszczowych. Monoacyloglicerole zawierają w cząsteczce jedną resztę kwasów tłuszczowych, diacyloglicerole mają dwie reszty kwasów tłuszczowych a **triacyloglicerole** posiadają w swojej cząsteczce trzy reszty kwasów tłuszczowych.

**Transestryfikacja** jest procesem polegającym na wymianie chemicznie związanej gliceryny w cząsteczce triacyloglicerolu na dodany alkohol metylowy lub etylowy w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego.

**Estry metylowe kwasów tłuszczowych** powstają w wyniku procesu transestryfikacji alkoholem metylowym oleju roślinnego bądź tłuszczu zwierzęcego.

**Estry etylowe kwasów tłuszczowych** powstają w wyniku procesu transestryfikacji alkoholem etylowym oleju roślinnego bądź tłuszczu zwierzęcego.

**Biodiesel** olej napędowy (paliwo do silników Diesl'a) stanowiący lub zawierający biologiczny komponent w postaci metylowych estrów rzepakowych.

**Chromatografia** metoda rozdzielania substancji wykorzystująca różnice w szybkości ich przemieszczania się w ośrodku porowatym. W zależności od stanu skupienia, w którym znajdują się rozdzielane substancje wyróżnia się chromatografię gazową i chromatografię ciekłą. Rozdzielane substancje w mieszaninie gazowej lub ciekłej wraz z eluentem (obojętny gaz nośny lub rozpuszczalnik) stanowią fazę ruchomą wędrują przez ośrodek porowaty- fazę nieruchomą. Podczas tej wędrówki następuje zróżnicowanie drogi jaką przebyły poszczególne składniki mieszaniny w danym czasie, czyli ich rozdział. W zależności od formy, jaką ma faza nieruchoma, wyróżnia się chromatografię bibułą, **cienkowieściową** (**ch.** ciekła) oraz kolumnową (**ch.** gazowa i ciekła).

**Chromatografia cienkowieściowa (TLC)** fazę nieruchomą stanowi rozwinięta powierzchnia żelu krzemionkowego (Silica Gel), sproszkowanego tlenku glinu, sproszkowanej, modyfikowanej celulozy lub innego materiału porowatego naniesionego ciekłą warstwą na podłożu płytki metalowej lub plastikowej.

## Podstawowe właściwości fizykochemiczne estrów metylowych kwasów tłuszczowych

- **Gęstość** masa jednostki objętości danej substancji:

$$d = \frac{m}{v} \quad d = [kg \cdot m^{-3}] = [g \cdot cm^{-1}]$$

- **Lepkość**- miara tarcia wewnętrznego podczas przesuwania się względem siebie warstw cieczy.

**Lepkość kinematyczna**-stosunek lepkości dynamicznej (współczynnik tarcia wewnętrznego cieczy) do gęstości płynu w danej temperaturze:

$$\nu = \frac{\eta}{d} \quad [\nu] = [cm^2 \cdot s^{-1}]$$

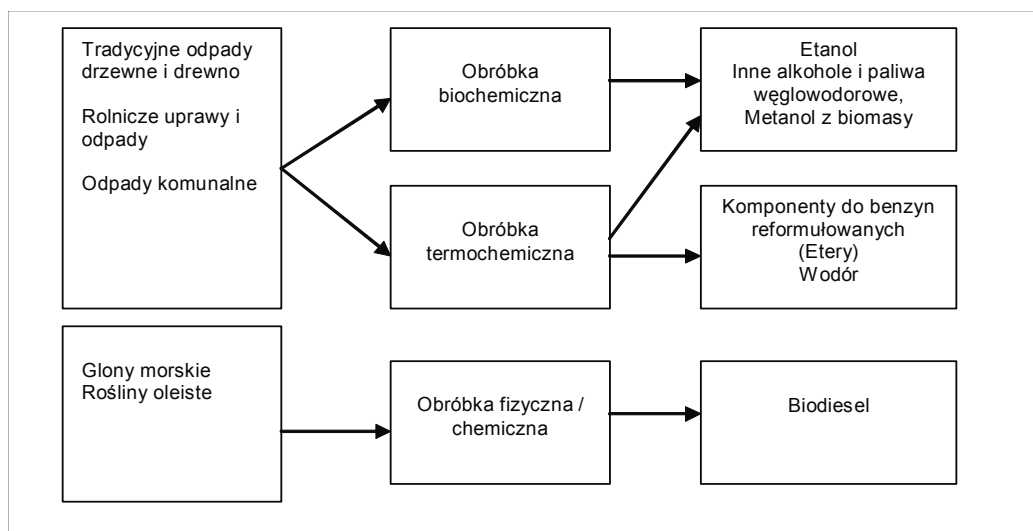
- **Temperatura zapłonu** najniższa temperatura przy której następuje zapalenie par oleju od zewnętrznego źródła ognia (miara zawartości lotnych składników).
- **Ciepło spalania** ilość energii cieplnej otrzymana przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy lub objętości paliwa przy ochłodzeniu produktów spalania do początkowej temperatury reagentów oraz całkowitym skropleniu pary wodnej zawartej w spalinach.
- **Wartość opałowa** ilość energii cieplnej, uzyskanej w wyniku całkowitego i zupełnego spalania jednostki masy lub objętości paliwa w procesie, w którym produkty spalania oziębione do początkowej temperatury reagentów zawierają wodę w postaci pary. Wartość opałowa jest to zatem ciepło spalania pomniejszone o ciepło kondensacji pary wodnej zawartej w spalinach. Para ta składa się z pary wodnej zawartej w spalonym paliwie i powstałej ze spalania wodoru.
- **Liczba cetanowa** jest to wskaźnik, który charakteryzuje zdolność paliwa do samozapłonu w silniku z zapłonem samoczynnym (Diesla). Oznacza się przez porównanie przebiegu spalania w silniku znormalizowanym z paliwem wzorcowym mieszaniny etanu (LC=100) i  $\alpha$ -etylnaftalenu (LC=0).

## 2. BIOPALIWA

### 2.1. Biopaliwa płynne

Kolejne kryzysy paliwowe spowodowały rozwój technologii w dziedzinie produkcji i wykorzystania biopaliw płynnych. Do biopaliw płynnych zaliczamy: bioetanol, olej roślinny, biopaliwo z olejów roślinnych (**biodiesel**), biometanol oraz bioolej. W skali światowej największe znaczenie ma bioetanol i biodiesel.

**Etanol**- jest alkoholem etylowym (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) powstającym w wyniku fermentacji alkoholowej cukrów (zboża, ziemniaki, kukurydza) a następnie procesów destylacji i rektyfikacji. Można go również pozyskać syntetycznie- np. z etylenu.



Rys.1 Ścieżka transformacji od zasobów do biopaliw

**Metanol**- jest alkoholem metylowym ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), znanym od dawna jako alkohol drzewny, produkowanym w procesie suchej destylacji drewna w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Jest używany jako paliwo silnikowe w czystej postaci bądź jako komponent tlenowy do benzyn w postaci MTBE (eter metylowo- tert- butylowy).

**Biooleje**- powstają w wyniku przetwarzania biomasy metodą szybkiej pirolizy, tj. w czasie ok. 1 sekundy w temperaturze  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  przez kondensację „par” wytwarzanych z biomasy.

**Olej rzepakowy**- może znaleźć zastosowanie jako paliwo do celów opałowych. Natomiast z uwagi na wysoką temperaturę zapłonu w odniesieniu do oleju napędowego oraz dużą lepkość blokuje filtry w silnikach spalinowych. Może to doprowadzić do zniszczenia silnika. Obecnie silniki o zapłonie samoczynnym (Diesla) budowane są do zasilania olejem napędowym i nie mogą być bez przekonstruowania zasilane olejami roślinnymi. Zastosowanie nieprzetworzonego oleju roślinnego, np. rzepakowego, w silnikach o zapłonie samoczynnym z wtryskiem bezpośrednim (np. w ciągnikach) powoduje zazwyczaj tworzenie się nadmiernych ilości osadów (nagaru), w komorze spalania, głównie wokół otworów wtryskowych rozpylaczy, zmieniając ich charakterystykę.

Trudności w bezpośrednim zastosowaniu oleju rzepakowego jako paliwa wynikają z kilku cech istotnie różniących go od olejów napędowych, a szczególnie:

- lotność- olej napędowy odparowuje co najmniej w  $85\%$  do temperatury  $350^\circ\text{C}$ , zaś olej rzepakowy zaczyna się rozkładać już w  $250^\circ\text{C}$  i w ogóle nie odparowuje,
- lepkość kinematyczna- różni się znacznie i tak w temperaturze  $10^\circ\text{C}$  olej napędowy wykazuje lepkość ok.  $1 \cdot 10^{-5} [\text{m}^2/\text{s}]$ , podczas gdy olej rzepakowy ponad  $9 \cdot 10^{-5} [\text{m}^2/\text{s}]$ .
- podatność na samoczynny zapłon- charakteryzowana jest liczbą cetanową; dla oleju napędowego wynosi ona ok. 50, zaś dla oleju rzepakowego 32- 36.

Z tych właśnie powodów olej roślinny poddawany jest dalszemu przetwarzaniu metodami chemicznymi w celu uzyskania pełnowartościowego paliwa do silników z zapłonem samoczynnym.

## 2.2 Biodiesel

Biodieselem nazywamy olej napędowy stanowiący lub zawierający biologiczny komponent w postaci metylowych estrów rzepakowych.

Biodieslem są więc następujące rodzaje paliw:

- 100%, czyste EMKT, nazywane po prostu biodieslem,

- mieszanki paliwowe w których komponentem są metylowe/ etylowe estry wyższych kwasów tłuszczowych, takie jak:
  - tzw. B20 (20% biodiesla - EMKT i 80% oleju napędowego),
  - tzw. B80 (80% biodiesla i 20% oleju napędowego),
  - inne mieszanki estrów i oleju napędowego.

Surowcem dla produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych są tłuszcze zwierzęce i oleje roślinne:

- olej słonecznikowy,
- olej bawełniany,
- olej sojowy,
- olej kukurydziany,
- **olej rzepakowy (najczęściej stosowany).**
- stosuje się również odpadowe oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce.

### 2.2.1. Rzepak jako surowiec do otrzymywania biopaliw

W Polsce rzepak można uprawiać niemal na terenie całego kraju, jednak produkcja koncentruje się w rejonie Żuław, Pomorza Zachodniego, Kujaw, Lubelskim, Opolskim, Wrocławskim, Olsztyńskim. W uprawie jednoznacznie dominuje ozima forma rzepaku, która plonuje o 30% wyżej niż forma jara. Na cele spożywcze i energetyczne należy uprawiać odmiany podwójnie ulepszone „00”, o niskiej zawartości kwasu erukowego i glukozynolanów. Wynika to z faktu, że związki te występujące w nasionach rzepaku, częściowo przechodzą do oleju, zaś znaczna część pozostaje w produkcie ubocznym, jakim jest śruta poekstrakcyjna lub wytlók.

Olej rzepakowy najczęściej zawiera (w % wag.):

- 2% kwasu stearynowego,
- 4% kwasu palmitynowego,
- 8% kwasu linolenowego,
- 13% kwasu arachidowego,
- 14% kwasu linolowego,
- 40% kwasu erukowego w postaci triglicerydów.

W procesie ekstrakcji oleju rzepakowego na biopaliwo, można wykorzystać olej o dużej zawartości kwasu erukowego, otrzymanego z odmian tradycyjnych.

Bezpośrednie zastosowanie oleju rzepakowego jako paliwa silnikowego, jak już wspomniano, jest utrudnione głównie z powodu zbyt dużej lepkości. Lepkość ta może dodatkowo rosnąć w wyniku reakcji polimeryzacji składników o charakterze nienasyconym, np. lepkość oleju rzepakowego jest 10-krotnie większa niż oleju napędowego pochodzenia naftowego. Aby oleje roślinne mogły być użyte jako paliwo silnikowe, należy je zmodyfikować.

Lepkość można zmniejszyć przez:

- rozcieńczenie oleju roślinnego paliwem dieslowskim pochodzenia naftowego (metoda ta jest jednak tylko częściowo skuteczna);
- mikroemulgowanie z alkoholami małowcząsteczkowymi, np. metanolem lub etanolem w obecności jonowego bądź niejonowego emulgatora;
- pirolizę lub kraking i następnie wydzielenie odpowiedniej frakcji w drodze destylacji;
- transestryfikację (określaną również jako alkoholizę) małowcząsteczkowymi alkoholami (metanolem, etanolem i butanolem).

Najczęściej stosuje się proces transestryfikacji.

Ostatnie lata przyniosły znaczny postęp w zakresie możliwości produkcji paliwa z rzepaku, a mianowicie są dostępne w naszym kraju urządzenia do tłoczenia oleju i dalszego

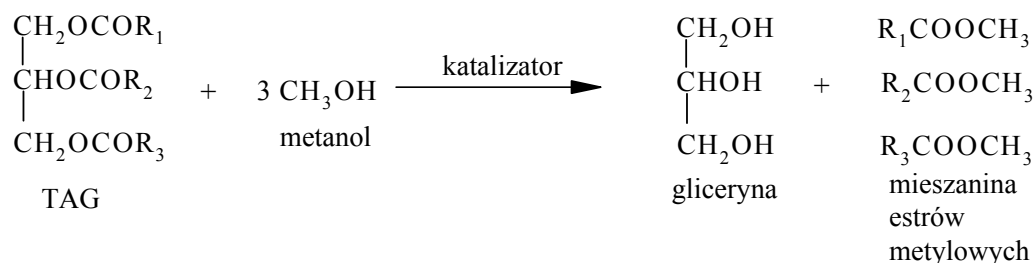
przetworzenia na biopaliwo. W procesie technologicznym przetwarzania rzepaku na paliwo wyróżnia się następujące etapy:

- wycłoczenie oleju lub ekstrakcja rozpuszczalnikiem,
- przygotowanie oleju do procesu transestryfikacji np. przez jego odkwaszenie,
- przygotowanie mieszaniny katalitycznej,
- proces transestryfikacji,
- sedymentację,
- filtrację.

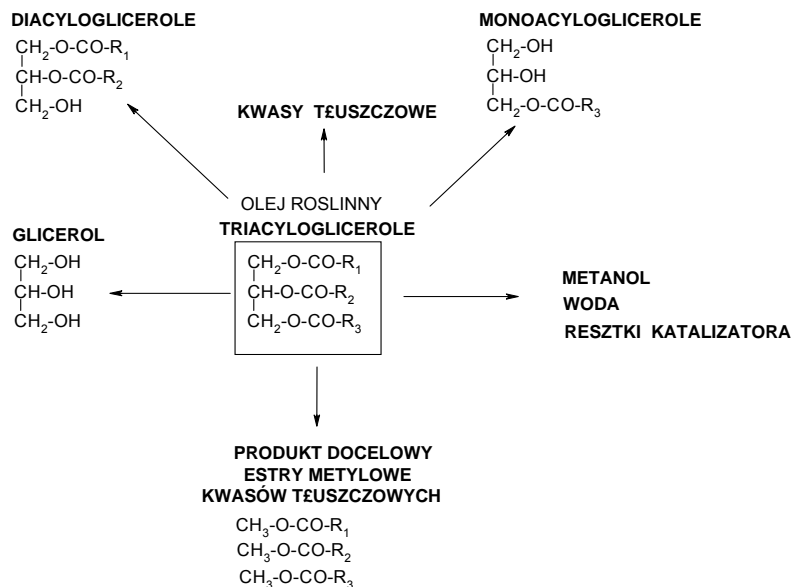
Podczas wycłaczania oleju powstaje produkt – wytłoki rzepakowe, które przeznacza się na paszę odpowiednich proporcjach dla wszystkich grup zwierząt.

### 3. PROCES TRANSESTRYFIKACJI

Transestryfikacja polega na wymianie chemicznie związanej gliceryny w cząsteczce triacyloglicerolu (TAG) na dodany alkohol metylowy lub etylowy w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego:



Rys. 2 Schemat reakcji transestryfikacji



Rys. 3 Schemat procesu transestryfikacji

Proces transestryfikacji określa się również jako alkoholizę bądź metanolizę.

Właściwości produktów procesu transestryfikacji zależą od chemicznego składu oleju roślinnego i stopnia jego oczyszczenia, a także od użytego alkoholu i warunków procesu tj.:

- stosunek moli alkoholu i oleju,

- temperatury,
- czasu prowadzenia procesu,
- rodzaju użytego katalizatora.

Reakcja transestryfikacji przebiega:

- w temperaturze otoczenia, jeśli stosuje się katalizator alkaliczny,
- w temperaturze ok. 100°C, jeśli używa się katalizatora kwaśnego
- W temperaturze powyżej 250°C, jeśli nie stosuje się katalizatora.

Otrzymywanie estrów metylowych i etylowych jest realizowane przede wszystkim w obecności katalizatorów zasadowych: KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa.

Ze schematu procesu transestryfikacji (rys.3) oleju roślinnego metanolem widać, że oprócz pożądanego produktu metanolizy tj. mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych, powstaje wiele produktów ubocznych, które muszą zostać usunięte z mieszaniny poreakcyjnej, ponieważ estry jako ewentualne biopaliwo powinny być odpowiedniej czystości.

Alkoholiza biegnie do chwili ustalenia się stanu równowagi zależnej od stosunku ilościowego związków biorących udział w procesie.

Najefektywniejszymi katalizatorami procesu transestryfikacji są katalizatory alkaliczne. Jeżeli do katalitycznej metanolizy jest używany wodorotlenek sodu, to prawdopodobnie rzeczywistym katalizatorem jest metanolan sodu, powstający w reakcji NaOH z CH<sub>3</sub>OH.

Jak już wspomniano można prowadzić proces transestryfikacji bez udziału katalizatora. Wymaga to jednak stosowania znacznie wyższych temperatur (powyżej 250°C). Transestryfikację olejów roślinnych można prowadzić również metodą enzymatyczną, stosując biokatalizatory w postaci enzymów, np. immobilizowaną lipazę (*lipase candida rugosa*).

### 3.1. Kinetyka reakcji transestryfikacji

W praktyce przemysłowej proces transestryfikacji prowadzi się najczęściej w temperaturze 60-70°C w obecności katalizatora alkalicznego. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji estrów, zwykle stosuje się nadmiar metanolu. Wymaga się aby substrat olejowy był prawie całkowicie odkwaszony ( liczba kwasowa oleju nie powinna przekraczać 0,4 mg KOH/g) a metanol powinien być całkowicie bezwodny.

W początkowym okresie transestryfikacji, reagenty tworzą układ dwufazowy, co powoduje, że szybkość reakcji jest uwarunkowana procesem dyfuzji. Z chwilą pojawienia się na powierzchni rozdziału faz estrów, działających na układ jak obustronny rozpuszczalnik, tworzy się monowarstwa. Reakcja przebiega w dwóch obszarach: dyfuzyjnym, zależnym od prędkości wymiany masy oraz kinetycznym, zależnym od stężenia reagentów.

Wyniki badań wpływu rodzaju zasady na stopień przereagowania triacylogliceroli oleju rzepakowego do estrów metylowych, ukazują iż największą wydajność procesu osiąga się przy użyciu jako katalizatora wodorotlenku cezu a w następnej kolejności wodorotlenku potasu, wodorotlenku sodu a najniższą wartość uzyskano dla wodorotlenku litu.

Szybkość reakcji transestryfikacji rośnie wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku, użytego katalizatora. Zastosowanie mocniejszej zasady, zwiększenie temperatury jak również wzrost stosunku molowego metanolu do oleju powoduje zwiększenie stopnia przereagowania oleju rzepakowego do estrów metylowych.

Wydajność procesu transestryfikacji zawiera się w przedziale 88% do 95% oznacza to, że z 1 kg oleju uzyskuje się 0,880- 0,950 kg biopaliwa.

### 3.2. Estry metylowe kwasów tłuszczowych

W wyniku procesu transestryfikacji otrzymuje się głównie estry metylowe kwasów tłuszczowych czyli biopaliwo oraz glicerynę i mydła oraz inne produkty nieprzereagowane. W nazewnictwie polskim używa się określenia **REM** (rzepakowe estry metylowe), w

nazewnictwie niemieckim **RME** (Raps Methyl Ester) natomiast w nazewnictwie angielskim **FAME** (Fatty Acid Methyl Ester). W ten oto sposób uzyskujemy naturalne, nieszkodliwe dla środowiska paliwo do silników Diesla, który nie wymaga przebudowy czy przeróbki. Jedynie należy zastosować inne uszczelki, odporne na rozpuszczające działanie FAME. Paliwo to może być mieszane w dowolnych proporcjach z olejem napędowym z ropy naftowej. Zaleca się stosować najbardziej efektywną mieszankę zawierającą 15-30% biopaliwa i 85-70% oleju napędowego z ropy naftowej.

Mieszaninę estrów metylowych otrzymanych z procesu transestryfikacji można rozdzielić za pomocą destylacji frakcyjnej na poszczególne estry, które można następnie poddać hydrolizie do indywidualnych kwasów tłuszczowych o wysokiej czystości. Dzięki temu tłuszcze mogą być źródłem kwasów alifatycznych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

### **3.3. Transestryfikacja oleju odpadowego**

Obecnie stosowane technologie przetwarzania olejów roślinnych na paliwa do silników Diesla stawiają ostre wymagania jakościowe surowcom, narzucając wysoką zawartość triglicerydów. Jednak w ramach ochrony środowiska jak i poprawy ekonomiki obecnych procesów reestryfikacyjnych należy wykorzystać również jako substraty w procesie transestryfikacji przepracowane oleje roślinne i niektóre tłuszcze zwierzęce.

Większość wytwarzanych olejów jadalnych jest spożywana, przy czym znaczna ich część stosowana do smażenia pozostaje jako odpad. Z ekonomicznego punktu widzenia oleje posmażalnicze są alternatywnym surowcem do produkcji biopaliwa.

W wielu krajach zużyte oleje posmażalnicze z zakładów spożywczych są gromadzone w oddzielnych pojemnikach i przeznaczone do dokarmiania zwierząt hodowlanych, natomiast olej zużywany w gospodarstwach domowych jest wylewany do kanalizacji, stanowiąc tym samym dodatkowe zanieczyszczenie ścieków.

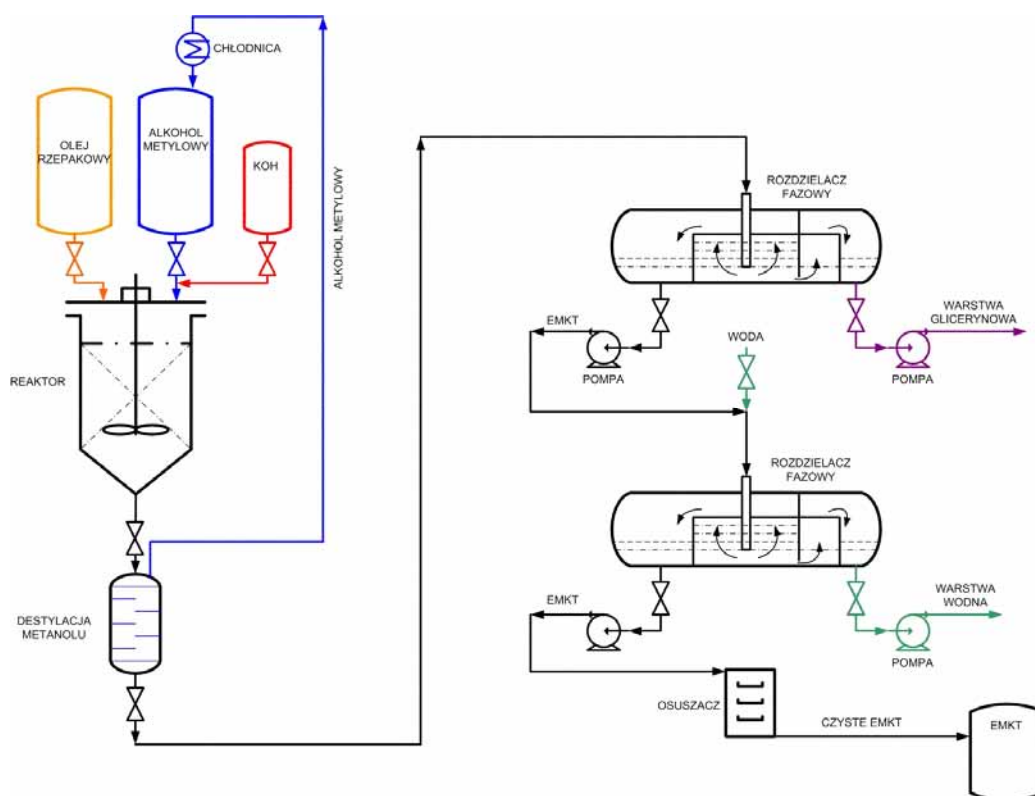
Przykładem racjonalnego zagospodarowania olejów odpadowych jest Austria. Rocznie odzyskuje się tam ok. 5 kg oleju na osobę (czyli 37 tys. ton w skali kraju). Biopaliwo wyprodukowane z tej ilości oleju może pokryć 1,5% zapotrzebowania Austrii na paliwa.

W 1994 r. w Mureck w Austrii uruchomiono pierwszą fabrykę do produkcji EMKT pochodzących ze zużytych olejów smażalniczych. Fabrykę uruchomiła firma Vogel & Noot.

### **3.4. Przemysłowy sposób wytwarzania EMKT**

Na Rys.4 znajduje się schemat technologiczny procesu wytwarzania EMKT oleju rzepakowego z zastosowaniem katalizatora zasadowego. Olej rzepakowy znajdujący się w zbiorniku zostaje skierowany do reaktora, do którego wprowadza się mieszankę katalityczną ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ). Z reaktora po procesie transestryfikacji mieszanina reakcyjna zostaje skierowana do rozdzielacza fazowego. Przechodzi ona przez odparowywacz, gdzie zostaje odparowany metanol, który zwracany jest ponownie do procesu. Odzysk metanolu prowadzi do obniżenia kosztów procesu jak również uzyskane paliwo ma lepszą jakość, gdyż nie jest zanieczyszczone resztkami metanolu. W rozdzielaczu fazowym następuje rozdział na warstwę estrów metylowych i warstwę glicerynową. Otrzymane estry, które mają mieć zastosowanie jako paliwo muszą wykazać wartość pH na poziomie 7, obecność ewentualnych alkaliów uszkadza pompę wtryskową silnika, dlatego kierowane są do przemycia wodą. Można stosować przemycanie wodą z dodatkiem kwasu. Po dodaniu wody ponownie kieruje się estry do rozdzielacza i po oddzieleniu warstwy wodnej, która zawiera ewentualne zanieczyszczenia i mydła warstwę estrów osusza się na bezwodnym siarczanie sodu (lub żelu krzemionkowym- Silicagel). Po tym procesie otrzymuje się z dobrą wydajnością, wysokiej jakości biopaliwo.





Rys. 4. Schemat procesu wytwarzania EMKT z zastosowaniem katalizatora zasadowego

### 3.5. Produkcja biodiesla

Tabela 1 Możliwość produkcji biodiesla z rzepaku w Polsce

Wyszczególnienie	Etap realizacji programu		
	wstępny	pośredni	docelowy
Powierzchnia uprawy rzepaku - tys. ha	550	750	1000
Plon rzepaku - t/ha	2,2	2,5	3,0
Produkcja rzepaku - tys. ton	1100	1875	3000
Rzepak na olej konsumpcyjny- tys. t	850	850	850
Rzepak na biodiesel - tys. t	250	1025	2150
Produkcja biodiesla (EMKT)- tys. ton	83	342	750
EMKT w krajowym zużyciu oleju napędowego (2000r.) %	1,37	5,62	12,36
Produkty dodatkowe:			
Gliceryna surowa - tys. ton	13	51	105
Śruta rzepakowa - tys. ton.	150	630	1295

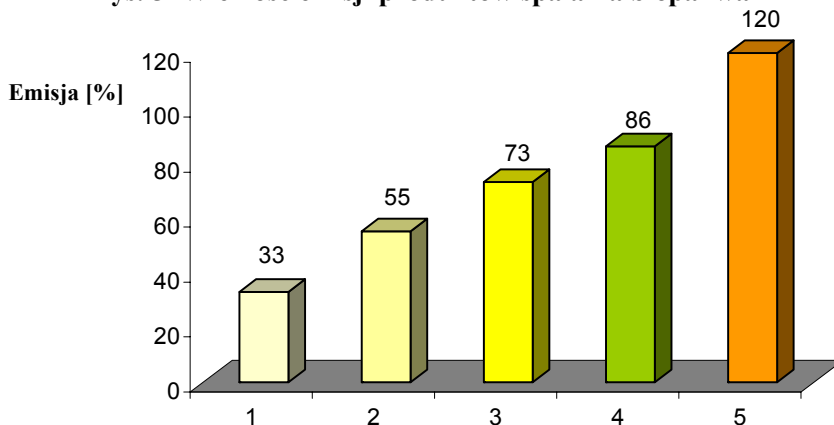
W tabeli nr 1 zamieszczono szacunkowe dane dotyczące możliwości produkcji biodiesla w Polsce (po zatwierdzeniu przez Rząd ustawy o biopaliwach).

### 3.6. Rozwój zrównoważony a produkcja biopaliw

Badania nad zastosowaniem biopaliw na bazie olejów roślinnych prowadzone były w transporcie podziemnym, powietrznym i naziemnym. Wyniki potwierdzają pozytywny wpływ biopaliw na środowisko, w porównaniu z paliwami pochodzenia mineralnego. Dotyczy to w szczególności:

- obniżenie emisji siarki,
- obniżenie emisji dwutlenku węgla, tlenku węgla, i cząstek stałych,
- następuje obniżenie zadymienia spalin,
- brak jest związków siarkowych i kancerogennych (między innymi pirobenzenu), związków mutagennych oraz innych węglowodorów,
- antywybuchowe właściwości,
- biodegradowalność,
- podczas stosowania biodiesla moc i moment obrotowy dla większości silników nie ulegają zmianie,
- wskutek nieco większego godzinowego zużycia paliwa o ok. 8-14%, rekompensuje się spadek wartości opałowej paliwa, co świadczy o wyższej sprawności energetycznej procesu spalania szczególnie przy wyższych obciążeniach,
- obciążenia mechaniczne i cieplne pozostają na tym samym poziomie,
- dodatek estrów metyloowych kwasów tłuszczowych do bezsiarkowych olejów napędowych poprawia właściwości smarne oleju.

Rys. 5 Wielkość emisji produktów spalania biopaliwa



- 1- stopień zadymienia
- 2- węglowodory
- 3- tlenki węgla
- 4- cząstki stałe
- 5- tlenki azotu

Rys. 5 przedstawia wielkość emisji produktów spalania biopaliwa. Zastosowano paliwo skomponowane z udziałem estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, silnik Diesla oraz test Euro 2, BR 900. Przyjęto, że emisja produktów spalania oleju napędowego pochodzenia naftowego wynosi 100%.

Biopaliwo wykazuje tylko nieco wyższą emisję tlenków azotu w porównaniu z paliwem konwencjonalnym jednak pozostałe parametry emisji są znacznie niższe. Dodatkowe

zmniejszenie emisji szkodliwych produktów spalania biopaliwa można uzyskać dzięki zastosowaniu katalizatorów spalania. Ich dobór jest ułatwiony ze względu na brak związków siarki w biopaliwie.

Biodiesel ulega biodegradacji przynajmniej dwa razy szybciej niż olej napędowy ropopochodny. Biodiesel jako komponent- dodatek do oleju napędowego poprawia biodegradowalność oleju napędowego. Dobra biodegradowalność paliw zawierających biodiesel wynika z prostej budowy cząsteczki estru metylowego (prosty łańcuch węglowy z dwoma atomami tlenu na jednym końcu). Tradycyjne paliwa ropopochodne zawierają mniej tlenu oraz stanowią bardzo skomplikowane mieszaniny węglowodorów z wielokrotnymi wiązaniami podwójnymi a także łańcuchami cyklicznymi. Taka skomplikowana struktura decyduje o ich niskiej biodegradowalności oraz dużej toksyczności.

Biodiesel jest paliwem bezpiecznym, jeśli chodzi o przechowywanie i stosowanie. Stosowanie biodiesla nie wiąże się z ryzykiem wybuchu par, gdyż nie zawiera lotnych związków.

#### Literatura:

- a. Rzepak jako surowiec do produkcji biopaliwa i paszy, Seminarium AWRSP, *RZEPAK- energetyczne wykorzystanie biomasy szansą dla rolnictwa*, Malbork-Jastrzębia Góra, 2002
- b. Krajowa Agencja Poszanowania Energii S.A. , Analiza możliwości stosowania nośników energii produkowanych w oparciu o surowce ze źródeł odnawialnych, Warszawa 2000
- c. Szalajko U., Fiszer S. Oleje roślinne jako substytuty surowców naftowych do produkcji paliw silnikowych, *Przemysł Chemiczny*, 79,8,2000
- d. Grzybek A., Wybrane aspekty polityki biopaliw- opłacalność produkcji, Materiały seminaryjne *Energia ze źródeł przyjaznych środowisku*, 2002
- e. Mittelbach M., Enzelsberger H., Transesterification of Heated Rapeseed Oil For Extending Diesel Fuel, *JAOCS*, 76,5, 1999
- f. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, *Energy Conversion & Management*, 42, 2001
- g. Demirbas A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non- catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management* 44, 2003.

## Ćwiczenia laboratoryjne

### 1. Metanoliza oleju rzepakowego

#### 1.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie procesu transestryfikacji zasadowej oleju rzepakowego w celu otrzymania estrów metylowych kwasów tłuszczowych czyli paliwa do silników Diesl'a.

#### 1.2. Surowce i odczynniki

Olej rzepakowy rafinowany

Alkohol metylowy cz.d.a

Wodorotlenek potasu cz.d.a

Żel krzemionkowy (Silica Gel)

Papierek wskaźnikowy

#### 1.3. Szkło i aparatura

Kolba stożkowa ze szlifem  $V = 250 \text{ cm}^3$

Rozdzielacz  $V = 250 \text{ cm}^3$

Lejki

Termometr do  $100^\circ\text{C}$

Kolba okrągłodenna

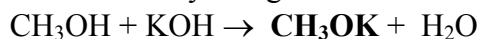
Wyparka próżniowa

Waga elektroniczna

Palnik

#### 1.4. Przygotowanie katalizatora procesu transestryfikacji

Rzeczywistym katalizatorem reakcji transestryfikacji jest metanolan potasu, który powstaje w wyniku reakcji alkoholu metylowego i wodorotlenku potasu według reakcji:



W celu przygotowania 1 M roztworu metanolanu potasu należy rozpuścić 56g wodorotlenku potasu w  $1 \text{ dm}^3$  alkoholu metylowego.

#### 1.5. Wykonanie ćwiczenia

Odważyć 150 g oleju rzepakowego do kolby stożkowej. Olej należy podgrzać do temp. ok.  $40^\circ\text{C}$  następnie dodać  $22,5 \text{ cm}^3$  metanolanu potasu (roztwór 1M)- pierwszy etap transestryfikacji zasadowej. Należy mieszać intensywnie mieszaninę reakcyjną- wstrząsać energicznie przez ok. 30 min. Następnie przelać roztwór do rozdzielacza (pobrać próbkę do analizy TLC- **próbka nr 1** ok. 10ml) i pozostawić do rozdzielenia na dwie frakcje:

- górną: warstwa estrów metylowych kwasów tłuszczowych- EMKT,
- dolną: warstwa glicerynowa.

Po całkowitym rozdzieleniu przelać górną frakcję estrów metylowych ponownie do kolby stożkowej (pobrać niewielką próbkę ok. 10 ml do analizy TLC **próbka nr 2**) dodać  $7,5 \text{ cm}^3$  metanolanu potasu drugi etap transestryfikacji zasadowej. Ponownie energicznie wstrząsać mieszaninę reakcyjną przez ok. 15 min. i następnie przelać roztwór do rozdzielacza.

Pozostawić do momentu wydzielenia się dwóch frakcji. Dolną frakcję odrzucić a górną należy poddać procesowi oczyszczania obejmującego następujące etapy:

- przemyć wodą do pH neutralnego,
- filtracja Silica Gel w celu osuszenia i oddzielenia ewentualnych resztek mydeł.

### **1.6. Obliczanie wydajności procesu transestryfikacji**

Otrzymane estry metylowe kwasów tłuszczowych przelać do kolby okrągłodennej (wcześniej zważonej) odparować resztki metanolu w wyparce próżniowej a następnie zważyć frakcję estrów metylowych.

Otrzymane estry metylowe kwasów tłuszczowych przeznaczyć do analizy TLC (**próbka nr 3**) i wyznaczenia wielkości fizyko- chemicznych.

#### **Opracowanie wyników**

Obliczyć wydajność procesu transestryfikacji zasadowej, przeprowadzić dyskusję wyników.

## **2. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii cienkowarstwowej podziałowej TLC**

### **2.1. Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest analiza jakościowa otrzymanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii TLC.

### **2.2. Surowce i odczynniki**

Estry metylowe kwasów tłuszczowych

Eter etylowy

Eter naftowy

Kwas octowy

Jod

### **2.3. Szkło i aparatura**

Komora chromatograficzna

Płytki chromatograficzne TLC

Mikropipeta

Suszarka

Palnik

Penseta

### **2.4. Wykonanie ćwiczenia**

Otrzymane w ćwiczeniu nr 1 estry metylowe kwasów tłuszczowych rozcieńczyć eterem naftowym. Za pomocą mikropipety nanosić punktowo krople badanych estrów na płytkę. Przy nanoszeniu punktowym odległość między poszczególnymi punktami o średnicy 3-5 mm nie powinna być mniejsza niż 10 mm. Zwykle nanosi się 1-5  $\mu$ l. Następnie komorę chromatograficzną napełnić mieszaniną rozpuszczalników w następującym stosunku objętościowym eter naftowy- eter etylowy- kwas octowy (85:15:1). Zanurzenie płytek nie powinno przekraczać 5-8 mm. Rozwijanie polega na przepuszczaniu układu przez płytkę z sorbentem i naniesionymi substancjami techniką wstępującą. Zwykle długość drogi rozwijania wynosi ok. 10 cm (odległość od startu do czoła układu). Chromatogramy rozwijają się w temperaturze pokojowej. Po rozwinięciu płytkę chromatograficzną należy wysuszyć i następnie wywołać w parach jodu. W tym celu jod należy zaktywować podgrzewając w zamkniętym naczyniu do momentu pojawienia się brunatnych par jodu.

#### **Opracowanie wyników**

Należy porównać uzyskane chromatogramy z rozwinięcia poszczególnych próbek EMKT próbka nr 1,2 i 3. Należy zwrócić szczególną uwagę na obecność plam trójglicerydów.

Należy opisać płytki chromatograficzne przeprowadzić dyskusję wyników.

### 3. Pomiar właściwości fizykochemicznych estrów metylowych kwasów tłuszczowych

#### 3.1. Piknometryczny pomiar gęstości:

Piknometr jest to szklany przyrząd laboratoryjny, służący do wyznaczania gęstości cieczy i ciał stałych. Zaopatrzony jest w korek kapilarny lub termometr ze szlifem albo w najprostszym typie - zakończony długą, wąską szyjką.

Objętość piknometru zwykle nie przekracza 30 ml i jest kalibrowana za pomocą wody.

**Zasada pomiaru** polega na zważeniu pustego piknometru oraz napełnionego badaną próbką (estry metylowe kwasów tłuszczowych- EMKT). Znając objętość naczynia pomiarowego oblicza się gęstość badanej cieczy ze wzoru:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1}$$

$m_1$  : masa pustego piknometru [g],

$m_2$  : masa piknometru napełnionego EMKT [g],

$m_3$  : masa piknometru napełnionego wodą o temperaturze 20°C [g].

W pierwszym etapie należy zważyć suchy piknometr z dokładnością 0,0002g następnie napełnia się go wodą destylowaną o temperaturze 20°C i ponownie waży, po wysuszeniu piknometr napełnia się badanymi EMKT (temp. 20°C) i ponownie waży.

Dokonać pomiaru gęstości oleju napędowego pochodzenia mineralnego z zachowaniem tych samych warunków pomiaru.

#### Opracowanie wyników

Obliczyć gęstość badanych cieczy i porównać otrzymane wartości gęstości EMKT i oleju napędowego. Porównać otrzymane wartości gęstości z danymi literaturowymi. Przeprowadzić dyskusję wyników- sformułować wnioski.

#### 3.2. Pomiar lepkości wiskozymetrem Höpplera

W wiskozymetrze Höpplera (Rys.6) lepkość badanego ośrodka wyznaczana jest na podstawie czasu opadania kuli o znanej wielkości i gęstości na określonym odcinku pionowo ustawionej rurki. W tym przypadku lepkość wyznaczana jest ze wzoru:

$$\eta = F \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K$$

gdzie:

$\eta$  - lepkość dynamiczna [cP],

F - czas opadania kuli [s],

$\rho_1$  - gęstość kuli [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],

$\rho_2$  - gęstość badanej cieczy w temperaturze pomiaru [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],

K - stała kuli [ $\text{cP}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ] (patrz Tabela 2)

**Tabela 2 Charakterystyczne parametry kul.**

Nr kuli	Średnica kuli dla 20°C [mm]	Masa kuli [g]	Gęstość kuli dla 20°C [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Stała kuli K [ $\text{cP}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
1	15,803	4,9812	2,410	0,00913
2	15,628	4,8170	2,410	0,0741
3	15,148	4,3862	2,410	0,789
4	14,148	3,5781	2,413	5,37
5	13,500	10,0269	7,784	10,6
6	10,000	4,0835	7,80	40,5

Do określenia gęstości olejów mineralnych dla temperatur wyższych niż 20°C, można posłużyć się zależnością:

$$\rho_2 = \rho_0 - (t_1 - t_0) \cdot k$$

gdzie:

k – współczynnik charakteryzujący zmianę gęstości ze zmianą temperatury [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ],

$t_0$  – 20°C,

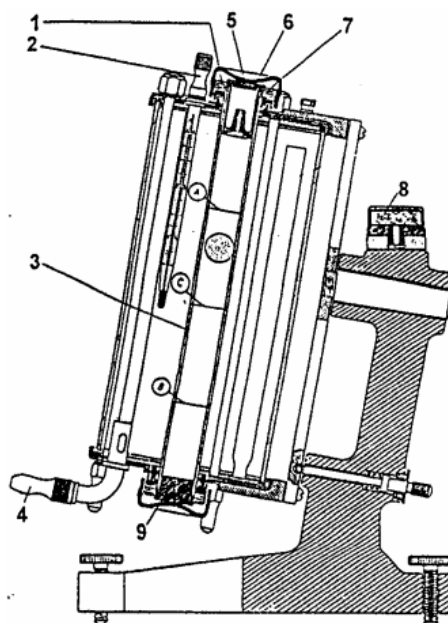
$t_1$  – temperatura pomiaru [°C],

**Tabela 3. Zmiana gęstości spowodowana zmianą temperatury dla olejów mineralnych**

Gęstość oleju [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Współczynnik k [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ]	Gęstość oleju [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Współczynnik k [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ]
0,76	0,00075	0,88	0,00063
0,80	0,00070	0,92	0,00062
0,84	0,00065	0,96	0,00060

#### Wykonanie pomiaru:

1. Przed przystąpieniem do pomiaru należy wypoziomować wiskozymetr,
2. Ustawić temperaturę w termostacie na 20°C i włączyć obieg cieczy termostatującej,
3. Dokręcić dolną nakrętkę w wiskozymetrze zgodnie z Rys. 6 i napełnić rurkę badaną próbką estrów metylowych kwasów tłuszczowych,
4. Następnie należy umieścić w środku kulkę. Kulę należy tak dobrać, aby jej czas opadania pomiędzy punktami A-B zawierał się w przedziale 15-300 s,
5. Przyrząd skrócić zgodnie z Rys. 6,
6. Odcinając zatyczkę obrócić o 180° komorę wiskozymetru i poczekać na opadnięcie kuli,
7. Następnie należy obrócić komorę do poprzedniego położenia i rozpocząć pomiar, Następuje opadanie kuli. Należy zmierzyć czas opadania pomiędzy punktami (przyjmując za momenty graniczne, początek lub koniec kulki) oraz temperaturę pomiaru,
8. Pomiar wykonać dla temperatur 20°C, 40°C, 60°C,
9. Zlać EMKT do właściwej butelki, wytrzeć do sucha kulę i rurkę przyrządu.
10. Wykonać te same czynności, stosując jako próbkę olej napędowy pochodzenia mineralnego.



Rys.6 **Wiskozymetr Höpplera**: 1 – uszczelka, 2 – termometr, 3 – rurka pomiarowa, 4 – kruciec cieczy termostatującej, 5 – nakrętka, 6 – górny element rurki pomiarowej, 7 – pierścień, 8 – poziomica, 9 – dolny element rurki pomiarowej.

### Opracowanie wyników

Obliczyć lepkość badanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych dla poszczególnych temperatur. Przedstawić na wykresie zmianę lepkości EMKT w f-cji temperatury.

Obliczyć lepkość badanego oleju napędowego pochodzenia mineralnego dla poszczególnych temperatur. Przedstawić na wykresie zmianę lepkości oleju napędowego w f- cji temperatury.

Porównać otrzymane wartości lepkości dla EMKT i oleju napędowego. Porównać otrzymane wartości z danymi literaturowymi. Przeprowadzić dyskusję i sformułować wnioski.

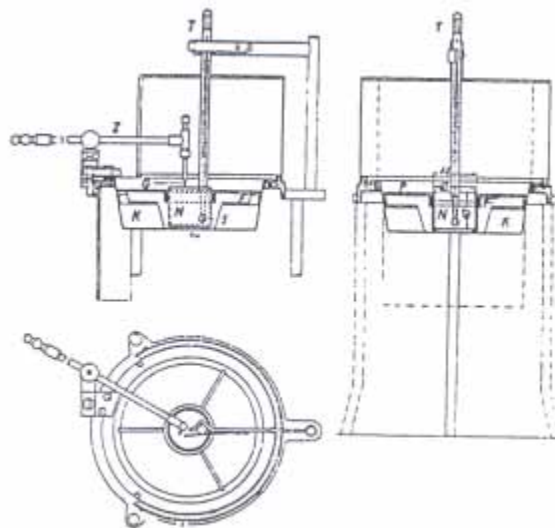
### 3.3. Pomiar temperatury zapłonu i temperatury palenia metodą Marcussona (Rys.7)

**Temperatura zapłonu** – najniższa temperatura, przy której w ściśle określonych warunkach następuje zapalenie par oleju od zewnętrznego źródła ognia (miara zawartości lotnych składników).

**Temperatura palenia** – najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu, palą się przez pewien okres (podany w normie) po oddaleniu płomienia.

Temperatura palenia według tej metody jest to najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu palą się co najmniej przez 3 sekundy po oddaleniu płomienia. Przed wykonaniem każdego pomiaru należy tygiel N dokładnie wyczyścić i osuszyć.





Rys.7 **Aparat Marcussona**: K - metalowe naczynie, F - pierścień żebrowy, N - tygiel, P - krążek, T - termometr, Z - zapalnik, G – palnik.

#### **Wykonanie pomiaru:**

1. Aparat musi być umieszczony w świetle przyćmionym i w miejscu wolnym od przewiewu,
2. Produkty o temperaturze zapłonu powyżej 220°C ogrzać do 50°C i wlać do tygla do podanej wysokości. Natomiast produkty o temperaturze zapłonu poniżej 220°C wlewać w temperaturze pokojowej,
3. Po umieszczeniu tygla N w pierścieniu F zanurzyć termometr T w ten sposób, aby odległość dna naczynka termometru od dna tygla wynosiła 2mm, a odległość naczynka rtęciowego od ściany 5mm,
4. Ogrzewać w ten sposób, aby przyrost temp. wynosił 3-4°C na minutę,
5. Od temp. niższej o około 30°C od przypuszczalnej temp. zapłonu zbliżyć palnik G do powierzchni produktu tak, aby płomyk długości 10 mm znajdował się ogółem przez 2 sekundy na powierzchni produktu, po czym palnik cofnąć,
6. Odczytać temperaturę zapłonu, a następnie temperaturę palenia.

Należy wykonać co najmniej 2 pomiary (dla których różnica nie może przekraczać 4°C) używając do każdego pomiaru świeżej próbki produktu.

Po dokonaniu pomiaru temperatury zapłonu i palenia EMKT, przeprowadzić pomiar temperatury zapłonu i palenia oleju napędowego pochodzenia mineralnego.

#### **Opracowanie wyników**

Dokonać porównania otrzymanych wartości temperatur zapłonu i palenia dla poszczególnych cieczy, porównać z danymi literaturowymi. Przeprowadzić dyskusję wyników.