

Renata Sadek¹, Karolina Chałupka*¹, Katarzyna Bawolak*¹, Stanisław Dźwigaj²

* karolina.chalupka@p.lodz.pl; katarzyna.bawolak@p.lodz.pl

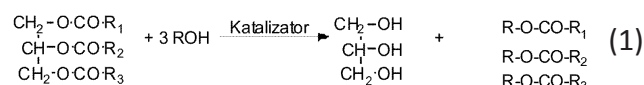
¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

² Laboratoire de Reactivite de Surface, University of Pierre and Marie Curie, CNRS

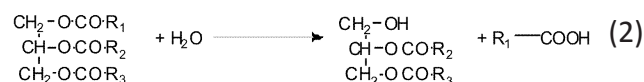
Produkcja biodiesla w procesie transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych

Wstęp

Z powodu stopniowego wyczerpywania się światowych złóż ropy naftowej oraz troski o środowisko naturalne coraz intensywniej poszukuje się alternatywy dla konwencjonalnych paliw ropopochodnych. Do takich zamienników takich paliw należy biodiesel, który można otrzymać w wyniku transestryfikacji kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych [1]. Proces ten polega na reakcji kwasów tłuszczowych z alkoholem w obecności katalizatora, w wyniku której powstaje glicerol i odpowiedni ester (Równanie 1) [2].



R₁, R₂ oraz R₃ stanowią reszty kwasów tłuszczowych, pochodzące najczęściej od kwasu palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego lub linolenowego. Woda, obecna w olejach i tłuszczach lub powstała podczas zmydlenia wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), powoduje zahamowanie reakcji transestryfikacji w wyniku hydrolizy triglicerydów do diglicerydów. Podczas tego procesu powstają również FFA (Równanie 2) [2].



Alkohole stosowane w procesie transestryfikacji

Alkoholami używanymi w procesie transestryfikacji są: metanol, etanol, propanol, butanol i alkohol amylovny. Spośród nich najczęściej stosowany jest metanol, głównie ze względu na niską cenę, reaktywność, łatwość otrzymywania i odzyskiwania oraz dużą polarność. Ponadto homogeniczny katalizator alkaliczny np. NaOH łatwo się w nim rozpuszcza [3]. Metanol charakteryzuje się jednak niską temperaturą

wrzenia (337,7 K), istnieje więc duże ryzyko wybuchu jego par [1,4,5].

Istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność reakcji transestryfikacji jest wielkość stosunku molowego alkoholu do triglicerydów. Zgodnie ze stechiometrią reakcji stosunek ten wynosi 3:1. W celu zwiększenia wydajności reakcji oraz rozdzielenia estru od glicerolu konieczny jest nadmiar alkoholu, którego ilość zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora. Przy stosunku molowym metanolu do oleju, wynoszącym 6:1 uzyskuje się ester metylowy z wydajnością powyżej 98%. Zbyt duża ilość alkoholu może utrudnić rozdzielanie glicerolu od estru [2,6]. Kolejnym czynnikiem jest czas prowadzenia reakcji. Jej szybkość jest zależna od stopnia dyfuzji oleju do alkoholu. Zbyt długie prowadzenie reakcji może spowodować obniżenie wydajności procesu w wyniku hydrolizy estrów, która prowadzi do powstania FFA. Z kolei wolne kwasy tłuszczowe w środowisku zasadowym mogą ulec zmydleniu [2]. Na wydajność transestryfikacji wpływa również temperatura reakcji, która powinna być niższa od temperatury wrzenia alkoholu, co zapobiegnie jego odparowaniu. W zależności od rodzaju użytego katalizatora optimum temperatury, przy której otrzymuje się największą wydajność, mieści się w zakresie od 298 do 393 K [2,5]. Niezmiernie ważne jest także stężenie użytego katalizatora, którego wzrost powoduje zwiększenie powstawania estrów. Niewystarczająca ilość katalizatora może natomiast skutkować powstawaniem di- i monoglicerydów. Dodanie nadmiaru katalizatora alkalicznego powoduje, że alkohol reaguje z triglicerydami, tworząc mydła. [2,5,6].

Katalizatory stosowane w procesie transestryfikacji

Jako katalizatory transestryfikacji mogą być wykorzystane zarówno katalizatory homogeniczne, heterogeniczne, jak i enzymatyczne (Tabela 1).



Tabela 1. Katalizatory stosowane w transestryfikacji

Kataliza	Właściwości	Katalizator	Przykłady	Odnosiniki literaturowe
Homogeniczna	Zasadowe	Wodorotlenki	KOH	[7]
		Alkoholany	CH ₃ ONa	[7]
		Węglany	K ₂ CO ₃	[7]
	Kwasowe	Kwasy nieorganiczne	H ₂ SO ₄	[7]
		Kwasy organiczne	Kwas p-toluenosulfonowy	[8]
Heterogeniczna	Zasadowe	Tlenki metali ziem alkalicznych	MgO	[7]
		Sole metali ziem alkalicznych	Al ₂ O ₃ /KNO ₃	[7]
		Hydrotalcyt	Mg-Al HT	[7]
		Zeolity	NaX	[9,2]
	Kwasowe	Mieszanka tlenków metali	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	[7]
		Stałe hetropolikwasy	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	[7]
		Zeolity	H-ZSM-5	[8]
Inna		Enzymatyczne	Lipaza	[11]

Wybór katalizatora zależy od następujących czynników [11]:

- powstawania produktów ubocznych,
- kosztów katalizatora,
- obecności wolnych kwasów tłuszczowych w oleju.

W reakcji katalizowanej zasadą bardzo ważne jest, aby olej oraz alkohol były bezwodne. Obecność wody może spowodować tworzenie się mydła (Równanie 3).



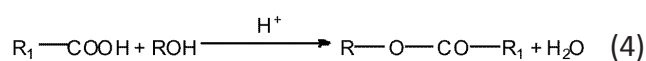
Zjawisko to jest niepożądane z kilku powodów [2]:

- powstałe mydło hamuje proces rozdzielenia estrów od gliceryny,
- potrzebne są większe ilości katalizatora, co powoduje, że koszt transestryfikacji rośnie,
- zmniejsza się wydajność otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych.

Do najbardziej aktywnych homogenicznych katalizatorów zasadowych należą alkoholany metali alkalicznych, ponieważ dają wysokie wydajności (94-98%) nawet przy niskich stężeniach (0.5-1%). Wymóg warunków bezwodnych sprawia jednak, że bardzo trudno jest je zastosować w typowych procesach przemysłowych. Transestryfikację z wykorzystaniem homogenicznych katalizatorów zasado-

wych prowadzi się w niskiej temperaturze i pod niewielkim ciśnieniem (333-338 K i 1.4-1.2 bar) [12]. Do heterogenicznych katalizatorów alkalicznych należą: tlenki metali ziem alkalicznych, tlenki metali, hydrotalcyt. Charakteryzują się one wysoką selektywnością oraz **łatwością** odzyskiwania, a przez to możliwością powtórnego wykorzystania. Reakcje przy ich użyciu przeprowadzane są w wysokiej temperaturze i pod dużym ciśnieniem [2].

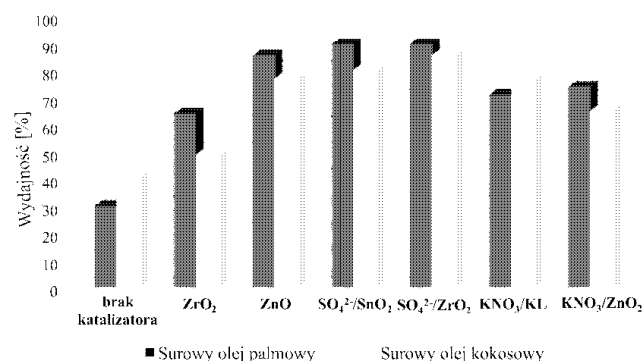
Katalizatory kwasowe mogą być używane w przypadku, gdy zastosowany olej zawiera dużą ilość wolnych kwasów tłuszczowych. W ich obecności FFA reagują z alkoholem, w wyniku czego powstają odpowiednie estry (Równanie 4) [2].



Najczęściej używanymi homogenicznymi katalizatorami kwasowymi w transestryfikacji są: kwas siarkowy(VI), kwas solny oraz kwas sulfonowy. Reakcje z ich użyciem cechuje wysoka wydajność, jednakże zachodzą one wolno (ponad 3 godziny). W obecności homogenicznego katalizatora kwasowego optymalny stosunek alkoholu do oleju wynosi 20:1 [12]. Zastosowanie ich w transestryfikacji olejów roślinnych może spowodować korozję aparatury pomiarowej [1]. Heterogeniczne katalizatory kwasowe mogą pracować

w wyższej temperaturze niż zasadowe [10]. Niewątpliwą ich zaletą jest to, że po zakończonej reakcji można je łatwo oddzielić od powstałych produktów [11]. Coraz więcej uwagi poświęca się zastosowaniu enzymów takich jak lipazy jako katalizatorów. Zostały one wyizolowane z takich gatunków bakterii jak: *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei*. Można wyróżnić dwa główne typy biokatalizatorów enzymatycznych: zewnątrzkomórkowe oraz wewnątrzkomórkowe lipazy. W obu przypadkach enzym zostaje poddany immobilizacji na powierzchni nośnika. W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie bezpośrednim użyciem całych bakterii. W ten sposób można obniżyć koszty produkcji biodiesla, ponieważ unieruchomienie lipazy można przeprowadzić już w procesie hodowli komórek. Niewątpliwą zaletą biokatalizatorów jest łatwe oddzielenie ich od produktów reakcji oraz niewrażliwość na obecność wody oraz FFA [11].

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ obecności różnych katalizatorów na wydajność transestryfikacji oleju palmowego oraz kokosowego. W przypadku zastosowania $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ obserwujemy największe wydajności. Aktywność katalizatorów użytych w transestryfikacji oleju palmowego i kokosowego maleje według następującego szeregu: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{KNO}_3/\text{KL} > \text{ZrO}_2$. Największe wydajności estrów metylowych otrzymano w wyniku transestryfikacji oleju palmowego. Zawiera on mniejszą ilość wolnych kwasów tłuszczowych oraz wody (Wykres 1) [13].



Rysunek 1. Wpływ zastosowanego katalizatora na wydajność transestryfikacji surowego oleju palmowego i kokosowego.

Warunki procesu: $T = 473 \text{ K}$, $p = 50 \text{ barów}$; w atmosferze azotu, przy zawartości katalizatora 3 % wag.; $\text{CH}_3\text{OH}:\text{olej} = 6:1$ [13]

Podsumowanie

Transestryfikacja naturalnych olejów stanowi obecnie najpopularniejszą metodę otrzymywania biodiesla. Wydajność tego procesu zależy nie tylko od rodzaju i aktywności

zastosowanego katalizatora, ale również od rodzaju oleju (zawartość wody i FFA) oraz warunków w jakich przeprowadzana jest reakcja (temperatura, ciśnienie, stosunek molowy reagentów i masa katalizatora). W transestryfikacji częściej wykorzystuje się katalizatory alkaliczne niż kwasowe, ponieważ powodują one mniejszą korozję aparatury. Biodiesel stanowi bardzo obiecującą alternatywę dla tradycyjnych paliw, ponieważ podczas jego spalania powstają mniejsze ilości zanieczyszczeń oraz jest pozyskiwany z odnawialnych źródeł.

Literatura

- [1] Demirbaş A., 2002, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management*, 43, 2349–2356.
- [2] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- [3] Ma F., Hanna M. A., 1999, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, 1–15.
- [4] Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., 2009, A comparative study of $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy*, 34, 1145–1150.
- [5] Ganesan D., Rajendran A., Thangavelu V., 2009, An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 8, 367–394.
- [6] Barnwal B.K., Sharma M.P., 2005, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363–378.
- [7] Dalai A. K., Issariyakul T., Baroi C., 2012, Biodiesel Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts: A Review, *Catalysis for Alternative Energy Generation*, Chapter 6, 237–262.
- [8] Chai F., Cao F., Zhai F., Chen Y., Wang X., Su Z., 2007, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349, 1057–1065.
- [9] B. Żmudzińska-Żurek, J. Grzywacz-Wątroba, 2012, Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych, *Nafta-Gaz*, 68, 306–312.
- [10] Abbaszaadeh A., Ghobadian B., Reza M., Najafi G., 2012, Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148.
- [11] Schuchardt U., Serchelia R., Vargas R.M., 1998, Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 199–210.
- [12] Anikeev V.I., Yakovleva E.Y., 2012, Transesterification of Rapeseed Oil in Supercritical Methanol in a Flow Reactor, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86, 1646–1653.
- [13] Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., 2006, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61–66.

