

Ewa Radziemska, Witold Lewandowski, Ewa Szukalska, Maria Tynek, Andrzej Pustelnik i Krzysztof Ciunel

Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12
email: ewarad@chem.pg.gda.pl
tel./fax 58 347 18 74

BIOPALIWA Z RZEPAKU. PRZYGOTOWANIE SUROWCA DO OTRZYMYWANIA BIODIESLA W WARUNKACH GOSPODARSTWA ROLNEGO ORAZ PILOTOWE METANOLIZY

RAPESEED BIOFUEL.

PREPARATION OF RAW MATERIAL FOR BIODIESEL PRODUCTION IN AGRICULTURAL HOUSEHOLD CONDITIONS. PILOT METHANOLYSIS PROCESSES

Abstrakt: Scharakteryzowano olej rzepakowy jako surowiec do produkcji biodiesla i opisano etapy procesu transestryfikacji. Oceniono metody wydobywania oleju rzepakowego poprzez tłoczenie w warunkach gospodarstwa rolnego i scharakteryzowano oleje pod względem przydatności do reakcji metanolizy (zawartość fosforu, LK, LOO, skład kwasów tłuszczowych). Przeprowadzono wstępne laboratoryjne reakcje transestryfikacji i na ich podstawie wytypowano parametry reakcji w skali ćwierćtechnicznej. Stopień konwersji oleju do estrów metylowych kwasów tłuszczowych (EMKT) oznaczano poprzez pomiar współczynnika załamania światła.

Słowa kluczowe: biopaliwo, olej rzepakowy, transestryfikacja

Summary: Rapeseed oil has been characterized as a raw material in biodiesel production and stages of this process have been described. An evaluation of methods of extracting oil from rapeseed has been performed. The oil has been evaluated on its usefulness for methanolysis process (phosphorus content, fatty acid composition, acid and peroxide values). Preliminary transesterification reactions have been conducted on a laboratory scale and, based on the obtained results, parameters for household scale process have been chosen. The stage of oil-into-FAME conversion has been determined through refractive index measurement.

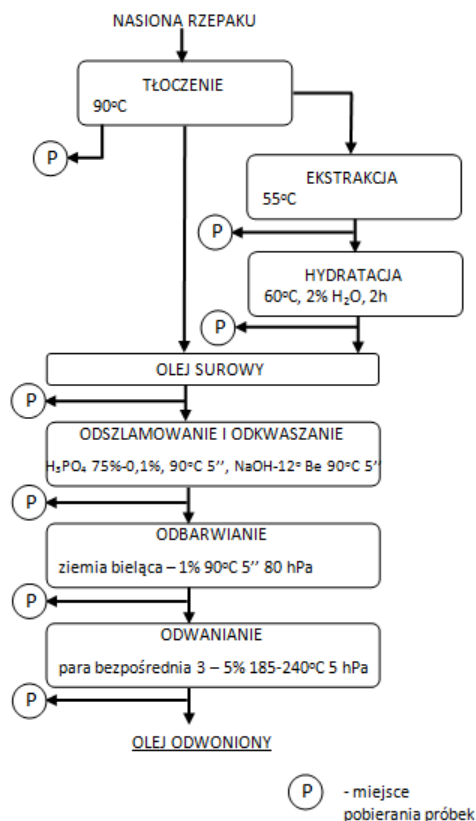
Keywords: biodiesel, rapeseed oil, transesterification

Olej rzepakowy - polski surowiec do otrzymywania biodiesla

Biopaliwa, czyli paliwa pochodzące z biomasy roślinnej, powstają wskutek chemicznego przetwarzania olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych. Surowcem do otrzymywania biodiesla w Polsce jest przede wszystkim olej rzepakowy z odmian nasion podwójnie ulepszonych, tzw. dwuzerowych („00”), tj. małoerukowych (zawartość kwasu erukowego <1%) i małowłókocynolowych (zawartość glukozylinolowych alkenowych < 25 $\mu\text{mol/g}$ s.m. beztłuszczowej). Olej przeznaczony na biopaliwa musi spełniać określone standardy. Wymagania te, zawarte w normie dotyczącej estrów metylowych jako paliw do silników wysokoprężnych [1, 2], spełnia olej rzepakowy. Liczba jodowa (LJ) nie przekracza 120 jednostek, zawartość kwasu linolenowego nie przekracza 12%, a kwasy tetraenowe w tym oleju nie występują. Natomiast zawartość wolnych kwasów tłuszczowych

(WKT) i zawartość fosforu zależą od metody wydobywania oleju oraz metody i stopnia rafinacji oleju surowego. Obecne w oleju surowym stosunkowo duże ilości soli Fe i Cu, wpływające niekorzystnie na jego odporność na utlenianie, również są w znacznym stopniu usuwane podczas rafinacji.

Na właściwości oleju wpływa sposób jego pozyskiwania z nasion. W przypadku oleju rzepakowego jego wydobywanie w warunkach przemysłowych odbywa się metodą dwustopniową, tj. poprzez tłoczenie, a następnie ekstrakcję wyciągu rozpuszczalnikami (heksan, benzyna ekstrakcyjna). Następnie olej surowy poddawany jest częściowej lub pełnej rafinacji. Przykładowy schemat technologiczny wydobywania oleju rzepakowego i jego rafinacji podaje Płatek i współpracownicy [3] - rysunek 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny wydobycia oleju rzepakowego i jego rafinacji

Fig. 1. Technological scheme for rapeseed oil extraction and refining

Charakterystykę oleju rzepakowego po poszczególnych etapach wydobycia i rafinacji przemysłowej podaje tabela 1. Sposób tłoczenia (np. na zimno lub gorąco), metody filtracji oleju tłoczonego i ewentualnie jego rafinacja powodują duże zróżnicowanie jakościowe oleju rzepakowego [5, 6]. W tabeli 2 porównano oleje rzepakowe tłoczone w różny sposób.

Tabela 1. Porównawcza charakterystyka olejów rzepakowych surowych i rafinowanych [4]

Table 1. Comparison of raw and refined rapeseed oil characteristics [4]

Lp.	Wskaźniki jakościowe oleju	Rodzaj badanego oleju			
		1	2	3	4
1	Stabilność oksydacyjna [godz.] (met. Rancimat, 120°C)	7,42	4,91	4,44	5,59
2	Liczba nadtlenkowa [milirównoważniki aktywnego tlenu/kg]	3,36	6,99	2,83	0,49
3	Zawartość fosforu [mg/kg]	149	21,0	12,5	5,9
4	Zawartość WKT [%]	1,47	0,06	0,08	0,05
5	Zawartość żelaza [mg/kg]	2,34	2,15	1,0	0,66
6	Zawartość miedzi [mg/kg]	0,32	0,26	<0,05	<0,05

Legenda:

- 1 - olej surowy (mieszanka oleju tłoczonego i ekstrakcyjnego hydratowanego w stosunku ok. 3:1)
- 2 - olej odszlamowany i odkwaszony
- 3 - olej odbarwiony
- 4 - olej odwoniony

Tabela 2. Porównawcza charakterystyka olejów rzepakowych tłoczonych i rafinowanych [5]

Table 2. Comparison of extracted and refined rapeseed oil characteristics [5]

Wyróżniki jakościowe	Rodzaj oleju					
	A	B	C	D	E	F
Barwa ogólna spektrofotometryczna 1000 ($A_{460} + A_{666}$)	780	401	1240	492	17	14
Zawartość wody i substancji lotnych [%]	0,1	0,04	0,05	0,04	0,06	0,02
LK [mg KOH/g]	1,3	0,88	3,05	0,88	0,2	0,12
LOO [m.równ.aktywnego tlenu/kg]	2,0	1,6	2,8	1,6	0,4	0,2
Zawartość P [mg/kg]	162	88,9	211	60,9	5,9	8,9
Zawartość Fe [mg/kg]	1,8	0,6	4,8	0,7	0,03	0,04
Stabilność oksydacyjna [godz.] Test Rancimat, 120°C	4,37	4,81	3,79	5,41	6,01	5,43

Legenda:

- A - tłoczony na zimno
- B - tłoczony na zimno z nasion łuszczonego
- C - tłoczony na gorąco (filtracja - filtr Niagara)
- D - tłoczony na gorąco (filtracja - prasa ramowa, filtr membranowy)
- E - tłoczony i rafinowany met. klasyczną
- F - tłoczony i odkwaszony destylacyjnie

Surowiec do otrzymywania biopaliwa powinien być maksymalnie tani, dlatego proces wydobywania oleju z nasion rzepaku ogranicza się do tłoczenia, a pomija się drogi zabieg ekstrakcji, czego wadą jest pozostawienie znaczącej ilości tłuszczu w wytloku, który jest produktem ubocznym. Również proces rafinacji oleju surowego ogranicza się do minimum.

Wstępna rafinacja oleju do produkcji biodiesla prowadzona jest w celu usunięcia nadmiaru fosfolipidów, soli Fe i Cu i uzyskania możliwie małej liczby kwasowej (LK), tj. małej zawartości wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) i nadtlenkowej (LOO). W procesie transestryfikacji WKT reagują z KOH, tworząc mydła, co jest niepożądane, gdyż utrudnia oczyszczenie fazy glicerynowej, a dodatkowo wzrasta zapotrzebowanie na katalizator. Według Walisiewicz-Niedbalskiej [7], LK oleju do transestryfikacji nie powinna przekraczać 1 mg KOH/g (tj. zawartość WKT < 0,5%). Według innych danych dopuszcza się zawartość 3% WKT (tj. LK = 6) [8].

Obecne w oleju fosfolipidy podnoszą jego odporność na utlenianie (tj. rośnie stabilność oksydacyjna), ale jednocześnie jako związki powierzchniowo czynne silnie emulgują układ reakcyjny i utrudniają rozdział fazy estrowej od glicerynowej. Zawartość fosforu w oleju kierowanym do transestryfikacji nie powinna przekraczać 10 ppm [1]; wg Walisiewicz-Niedbalskiej [7] dopuszcza się stężenie 50 ppm.

Olej rzepakowy kierowany do metanolizy powinien być pozbawiony wilgoci (zawartość wody < 0,5%) [7], gdyż jej obecność powoduje hydrolizę triacyloglicerolu TG, w wyniku czego powstają WKT, co sprzyja tworzeniu się mydeł.

Uzyskanie oleju o pożądanym wskaźnikach zależy również od jakości nasion rzepaku, na którą wpływają:

- stopień dojrzałości nasion,
- obecność nasion uszkodzonych,
- wilgotność nasion kierowanych do przechowywania,
- warunki i czas przechowywania.

W nasionach drobnych, niedojrzałych, skielkowanych, zepsutych i mechanicznie uszkodzonych stwierdza się większą zawartość WKT [9].

Drugim surowcem do otrzymywania EMKT jest alkohol metylowy. W warunkach przemysłowych stosuje się alkohol techniczny, który zależnie od gatunku zawiera mniejsze lub większe ilości wody. Im wyższa jest zawartość wody, tym większe będzie zużycie katalizatora i większa zawartość wytworzonych mydeł.

Stosując oleje starannie rafinowane, o większej czystości, np. oleje przeznaczone na cele spożywcze, a także czysty i bezwodny metanol, otrzymuje się biopaliwo o dużej zawartości estru metylowego (96,5÷99%) [7, 10].

Otrzymywanie biopaliwa

Proces technologiczny otrzymywania biodiesla z oleju rzepakowego składa się z następujących etapów:

1. Otrzymanie oleju z nasion rzepaku

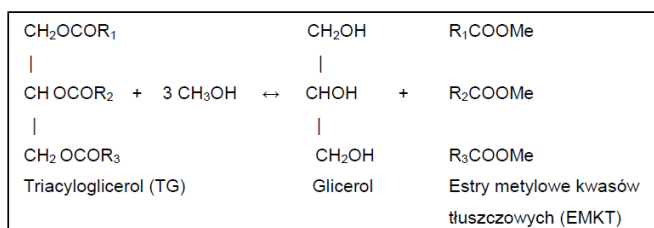
W warunkach gospodarstwa rolnego otrzymywanie oleju z nasion rzepaku może odbywać się wyłącznie poprzez tłoczenie.

2. Przygotowanie oleju do estryfikacji

Celowe jest przeprowadzenie rafinacji wstępnej: odśluzowania i odkwaszenia. W warunkach gospodarstwa rolnego przeprowadzenie tych procesów nie jest możliwe. Olej tłoczony powinien przynajmniej zostać poddany procesowi sedymentacji lub filtrowania. Należy zatem spodziewać się, że otrzymane paliwo będzie gorszej jakości - może nie spełniać wszystkich wymogów normy [1], a przede wszystkim wydajność transestryfikacji może być mniejsza od wymaganej, tj. 96,5%.

3. Transestryfikacja (metanoliza)

W typowej produkcji biodiesla olej i metanolowy roztwór katalizatora (jest to najczęściej KOH, NaOH lub ich metanolany) są mieszane ze sobą. Mechaniczne mieszanie jest niezbędne, gdyż olej i metanol nie rozpuszczają się wzajemnie. Sumaryczna, uproszczona reakcja olejów roślinnych (a ściślej: TG) z metanolem przedstawia się następująco:



Po zakończonej reakcji następuje w stosunkowo krótkim czasie rozdział na polarną fazę glicerolową (faza dolna) i niepolarną fazę estrową (faza górna). Dla wzbogacenia fazy estrową poddaje się niekiedy powtórnej estryfikacji metanolem [11].

Stechiometryczna ilość metanolu to 3 mole na 1 mol triacyloglicerolu. Najczęściej jednak, w celu przesunięcia stanu równowagi w kierunku estru (reakcja metanolizy jest reakcją równowagową), stosuje się nadmiar alkoholu, np.

100%. Wówczas stosunek molowy CH_3OH do TG wynosi 6:1 [10,12].

Katalizatory

W reakcji transestryfikacji mogą być stosowane różne katalizatory chemiczne. Najefektywniejsze są katalizatory alkaliczne - NaOH, KOH i ich metanolany [10, 12-15]. W przypadku stosowania metanolanów substraty reakcji, tj. olej i metanol, muszą być bezwodne, gdyż woda rozkłada katalizator. Jeżeli do katalizacyjnej metanolizy jest używany wodorotlenek sodu lub potasu, to prawdopodobnie rzeczywistym katalizatorem jest metanolan sodu/potasu, powstający w reakcji NaOH/KOH z CH_3OH . Obecnie coraz częściej proponowane są dla tej reakcji biokatalizatory, którymi są immobilizowane lipazy [16]. Reakcja metanolizy może być również prowadzona bez katalizatora, w warunkach nadkrytycznych, pod ciśnieniem 8,7÷36 MPa [17].

Ilość katalizatora zależy od jego rodzaju, jakości substratów, czasu i temperatury reakcji. W przypadku powszechnie stosowanych katalizatorów alkalicznych zmienia się w zakresie od 0,2 do 2% masowych w stosunku do masy oleju (najczęściej od 1 do 1,7%) [10, 11, 13]. Olej nierafinowany wymaga większych ilości katalizatora. Przy katalizatorach zasadowych zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) w oleju nie powinna przekraczać 0,5÷1%. Oprócz konieczności zastosowania w tym przypadku większych ilości katalizatora, powstające w tym procesie mydła utrudniają rozdział fazy estrowej i glicerolowej.

Temperatura reakcji

Stosując katalizatory alkaliczne można prowadzić reakcję w temperaturze pokojowej [10-12]. Inne katalizatory wymagają wyższych temperatur [18].

Czas reakcji

Czas reakcji jest bardzo zróżnicowany i w zależności od pozostałych parametrów może zmieniać się od kilku minut do kilku godzin [10, 11, 14, 18]. Dla katalizatorów alkalicznych nie przekracza zazwyczaj 30÷60 min [11, 15].

Mieszanie

Parametr ten jest ważny zwłaszcza w początkowym okresie reakcji ze względu na brak wzajemnej rozpuszczalności substratów [10]. Odpowiednio intensywne mieszanie zwiększa powierzchnię kontaktu substratów.

4. Rozdział grawitacyjny fazy estrowej i glicerolowej lub poprzez odwirowanie.
5. Odzyskiwanie metanolu z obu faz metodą destylacji.
6. Oczyszczanie biodiesla.
7. Oczyszczanie fazy glicerolowej.

Celem tej pracy było opracowanie technologii wydobycia oleju rzepakowego poprzez tłoczenie i jego wstępne oczyszczenie w warunkach możliwych do uzyskania w gospodarstwie rolnym oraz przeprowadzenie wstępnych, labo-

ratoryjnych badań reakcji metanolizy tego oleju w celu wytypowania parametrów reakcji w skali ćwierćtechnicznej.

Wydobywanie oleju z nasion rzepaku metodą tłoczenia

Celem badań było opracowanie metody tłoczenia oleju z nasion rzepaku, która dawałaby maksymalny stopień odolejenia przy możliwie najmniejszym nakładzie energetycznym.

Surowiec

Nasiona rzepaku odmiany podwójnie ulepszonej zakupiono w gospodarstwie rolnym. Enzym ułatwiający wydobycie oleju z nasion zakupiono w firmie ONT Biopaliwa. Według dostawcy, enzym stosowany w ilości 1 kg/Mg nasion podnosi wydajność wydobycia tłuszczu o ok. 5÷7%. Dodatkową jego zaletą ma być zmniejszenie zawartości fosforu w oleju tłoczonym.

Analizy

Zawartość wilgoci i substancji lotnych oznaczano przy użyciu wagosuszarki typ Max 50/1, firmy Radwag. Metoda ta jest zgodna z obowiązującą normą [19]. Zawartość tłuszczu w nasionach i wyłoku oznaczano metodą Soxhleta, zgodnie z normą [20]. Zawartość fosforu oznaczano metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP) [21], w aparacie Perkin Elmer „Optima 4200 DV”. Liczbę kwasową (LK) i nadtlenkową (LOO) oznaczano zgodnie z normami, odpowiednio, [22] i [23]. Stabilność oksydacyjną oleju oznaczano metodą Rancimat [24] w temperaturze 120°C. Pomiar współczynnika załamania światła przeprowadzono w temperaturze 30°C (n_D^{30}), zgodnie z normą [25]. Skład kwasów tłuszczowych oleju oznaczono metodą GLC. Stosowano chromatograf gazowy Perkin

Elmer Autosystem XL z kolumną kapilarną J&W Scientific DB-23 o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m oraz detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Wyniki są średnią 3 pomiarów.

Tłoczenie oleju

Stosowano wyciśnięcie do nasion roślin oleistych o wydajności 6 kg/godz. Do tłoczenia używano każdorazowo od 2 do 3 kg nasion. Zastosowano 4 warianty obróbki nasion:

- bez obróbki (próba odniesienia),
- suszenie nasion przez 30 min, w temperaturze 80°C, w kondycjonerze laboratoryjnym (prażni),
- suszenie nasion przez 60 min, w temperaturze 80°C, w kondycjonerze laboratoryjnym (prażarni),
- obróbka nasion enzymem; operację przeprowadzono w prażarni (jw.), w temperaturze pokojowej, w czasie 15 min, stosując stężenie enzymu zalecane przez producenta, tj. 1 kg/Mg. Enzym w roztworze rozpylono na nasiona.

Wyniki

Tabela 3 podaje charakterystykę nasion przed tłoczeniem oraz ilość wytłoczonego tłuszczu przed i po filtracji, prowadzonej w laboratoryjnym filtrze Seitza. Olej przed filtracją był ciemny, mętny i zawierał widoczne części włókien nasiennych. Po filtracji był klarowny, o barwie żółtopomarańczowej. Szczególnie dużo osadu przy filtracji stwierdzono dla próbki nr IV. Było to powodem dużej różnicy w ilości wydobytego tłuszczu przed i po filtracji. Nie podano wyników dla obróbki nasion enzymem, gdyż nie uzyskano poprawy wydajności tłoczenia. Dodatkowo należy nadmienić, że trudne jest równomierne rozproszanie małej ilości enzymu na stosunkowo dużą masę nasion.

Tabela 3. Charakterystyka nasion rzepaku oraz efektywność metod tłoczenia

Table 3. Rapeseed characteristics and effectiveness of extraction methods

Oznaczana wielkość	Obróbka nasion przed tłoczeniem			
	I bez obróbki	II bez obróbki	III 30 min, 80°C	IV 60 min, 80°C
Charakterystyka nasion				
Zawartość wody [%]	6,51	6,05	5,93	4,37
Zawartość tłuszczu [%] w przeliczeniu na masę nasion	42,0	41,8	42,7	43,9
Zawartość tłuszczu [%] w przeliczeniu na suchą masę	44,7	44,7	45,4	45,9
Wydobyty tłuszcz				
Ilość tłuszczu [%] w przeliczeniu na masę nasion	przed filtracją	24,8	24,7	27,3
	po filtracji	22,9	22,7	25,7
Ilość tłuszczu [%] w przeliczeniu na suchą masę	przed filtracją	26,5	26,3	28,9
	po filtracji	24,5	24,2	27,2

Tabela 4. Charakterystyka oleju tłoczonego

Table 4. Extracted oil characteristics

Badana wielkość	Olej z tłoczenia			
	I	II	III	IV
Zawartość wody i substancji lotnych [%]	0,22	0,15	0,16	0,15
Zawartość fosforu [mg/kg]	11,3	12,4	35,9	41,4
LK [mg KOH/g]	1,63	1,49	0,84	0,76
LOO [m.równ. aktywnego tlenu/kg]	1,1	1,0	1,5	1,3
Stabilność oksydacyjna [godz.] (Rancimat, 120°C)	4,14	3,92	4,54	5,24
n_D^{30}	1,4697	1,4696	1,4698	1,4698

Tabela 4 podaje charakterystykę chemiczną olejów tłoczonych. Skład kwasów tłuszczowych olejów rzepakowych wydobytych różnymi metodami był, w granicach błędów oznaczenia, jednakowy (14:0 - 0,1%; 16:0 - 4,4%; 16:1 - 0,3%; 18:0 - 1,8%; 18:1 - 62,6%; 18:2 - 19,6%; 18:3 - 9,1%; 20:0 - 0,6%; 20:1 - 0,1%; 22:0 - 0,4%; 22:1 - 1,0%). Obliczona liczba jodowa (LJ) wynosiła 112,2.

Wnioski

1. Pilotowe badania tłoczenia oleju z nasion rzepaku wykazały, że największą wydajność tłuszczu otrzymuje się w przypadku suszenia nasion przez 30 min w temperaturze 80°C. Dłuższe podgrzewanie nasion (60 min) powoduje, że olej zawiera dużą ilość śluzów, co w konsekwencji daje mały uzysk oleju po filtracji.
2. Zastosowanie enzymu nie polepsza wydajności tłoczenia.
3. Oleje uzyskane z nasion wstępnie ogrzewanych mają zdecydowanie większą zawartość fosforu. Oleje te charakteryzują się większą stabilnością oksydacyjną, co można przypisać większej zawartości w nich fosfolipidów, które działają przeciwutleniająco.

Wstępne badania laboratoryjne metanolizy oleju rzepakowego

Reakcję metanolizy prowadzono w płaskodennej kolbie stożkowej, umieszczonej w łaźni glicerolowej, stojącej na mieszadle magnetycznym. Parametry reakcji: ilość oleju - 20 g, ilość metanolu - 100% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej, tj. 6 moli alkoholu:1 mol TG, stęż. KOH: od 0,5 do 2% w stosunku do masy oleju, temperatura pokojowa (ok. 20°C) oraz 50°C, intensywność mieszania: 300 obr./min, czas reakcji: od 0,5 do 30 min. Po upływie ok. 30 min od zakończenia reakcji następowało samoistne rozdzielanie mieszaniny na 2 fazy: estrową - górną i glicero-

lową - dolną. Fazę estrową oczyszczano przez 3-krotne przemycie nasyconym roztworem NaCl, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego wobec fenoloftaleiny. Estry suszono przez dobę bezwodnym Na₂SO₄.

Przeprowadzono szereg prób transestryfikacji metanolem oleju rzepakowego tłoczonego. Ze względu na założone w pracy oszczędności energetyczne reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej i w 30°C. Ponadto zmieniano stężenie katalizatora, stosunek molowy metanolu do oleju (w granicach od 4:1 do 8:1) i intensywność mieszania (300 i 600 obr./min). Parametry reakcji i charakterystykę produktu podaje tabela 5. Zawartość EMKT (czyli stopień konwersji TG w estry) obliczono z równania: $y = -5832,2x + 8563,9$, gdzie: y = zawartość EMKT [%], $x = n_D^{30}$ [26].

Badania prowadzono na oleju z I i IV próby tłoczenia. Mimo różnic w zawartości fosforu i LK w tych olejach nie stwierdzono różnic w przebiegu metanolizy. Większość prób przeprowadzono w temperaturze pokojowej ze względu na założoną w pracy maksymalną oszczędność energii. W żadnej z prób uzyskanego biodiesla nie otrzymano wymaganej przez normę zawartości estrów, równej co najmniej 96,5%.

Zawartość estrów ok. 92% uzyskano, stosując następujące parametry reakcji: CH₃OH:oleju = 6:1; 1,5% KOH; temperatura pokojowa; czas reakcji = 30 min i mieszanie = 300 obr./min. Podniesienie obrotów do 600 obr./min lub zwiększenie ilości metanolu (CH₃OH:oleju = 8:1) lub temperatury do 30°C podnosi zawartość estru w produkcie do ok. 94%. Natomiast obniżenie stosunku CH₃OH:oleju do 4:1 zmniejsza zawartość estru do ok. 80÷88%. Najmniejsza zawartość estru była w tym przypadku po 10 i 20 min reakcji. Należy nadmienić, że dla oleju rzepakowego rafinowanego, w podwyższonej temperaturze reakcji (50°C) i przy dużym stężeniu KOH (2%), wysoki stopień konwersji osiągany jest bardzo szybko - już w pierwszych minutach reakcji [26].

Tabela 5. Parametry zmiennej reakcji metanolizy oleju rzepakowego tłoczonego i charakterystyka produktów

Table 5. Methanolysis reaction variable parameters for extracted rapeseed oil and product characteristics

Lp.	Nr tłoczenia	Temp. [°C]	Czas reakcji [min]	Stęż. KOH [%]	Mieszanie obr./min	CH ₃ OH:oleju [mol/mol]	n_D^{30}	EMKT [%]
1	I	Pokojowa	30	0,5	300	6:1	1,4565	68,3
2	I			1,0		6:1	1,4536	86,2
3	I			1,5		6:1	1,4532	88,5
4	IV			1,5		6:1	1,4526	91,7
5	IV			1,5		8:1	1,4523	93,8
6	IV			1,5		6:1	1,4522	94,4
7	I		10	1,0	600	4:1	1,4545	81,0
8	I		20	1,0		4:1	1,4547	79,8
9	I		30	1,0		4:1	1,4538	85,0
10	I			1,5		4:1	1,4532	88,5
11	I			1,5		4:1	1,4530	89,7
12	I			1,5		6:1	1,4524	93,2
13	IV			1,5		6:1	1,4523	93,8
Wzorzec (estry oleju tłoczonego otrzymane metodą z BF ₃)							1,4517	97,3

Wnioski

Biorąc pod uwagę uzyskane laboratoryjnie wyniki, reakcja transestryfikacji oleju tłoczonego, nierafinowanego powinna być prowadzona w następujących warunkach:

1. CH₃OH:oleju - co najmniej jak 6:1,
2. stężenie KOH - co najmniej 1,5%,
3. czas - ok. 30 min,
4. temperatura pokojowa lub wyższa,
5. mieszanie możliwie jak najintensywniejsze.

Zwiększenie stężenia estrów w produkcji powyżej maksymalnie uzyskanych - 94% może wymagać przedłużenia czasu reakcji lub zastosowanie metody dwustopniowej metalizacji.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach grantu MNiSzW Nr N504 479534.

Literatura

- [1] PN-EN 14214: Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody.
- [2] Knothe G.: *Analyzing biodiesel: standards and other methods*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **84**, 823-833.
- [3] Płatek T., Węgrowski J. i Krygier K.: *Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oleju rzepakowego. Cz. I. Charakterystyka surowców*. Tłuszcze Jadalne, 1997, **32**(1), 3-24.
- [4] Płatek T., Węgrowski J., Jerzewska M. i Krygier K.: *Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego. Cz. V. Podsumowanie i wnioski*. Tłuszcze Jadalne, 1999, **34**(1-2), 32-41.
- [5] Mińkowski K. i Ptasznik S.: *Metoda pozyskiwania oleju rzepakowego a jego przydatność do produkcji estrów metylowych*. Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Biopaliwa 2003 - uprawy - technologia - zastosowanie”. Warszawa, czerwiec 2003.
- [6] Górecka A., Wroniak M. i Krygier K.: *Wpływ ogrzewania nasion rzepaku na jakość wytłoczonego oleju*. Rośl. Oleis., 2003, **24**, 567-576.
- [7] Walisiewicz-Niezbalska W.: *Metanoliza*, [W:] Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku, red. W. Podkówkó. Wyd. Uczeln. Akademii Rolniczo-Technicznej, Bydgoszcz 2004, 42-69.
- [8] Vogel, Noot, Patent nr WO-92/00266, cyt. [5].
- [9] Niewiadomski H.: *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa 1993.
- [10] Matyschok H.: *Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małowcząsteczkowymi alkoholami, głównie alkoholem metylowym*. Chemik, 2001, **10**, 267-277.
- [11] Makareviciene V. i Prutenis J.: *Aspekty produkcji biopaliwa rzepakowego*. Tłuszcze Jadalne, 2002, **37**(1-2), 9-19.
- [12] Mahajan S., Konar S. i Boocock D.: *Standard biodiesel from soybean oil by a single chemical reaction*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 641-644.
- [13] Mahajan S., Konar S. i Boocock D.: *Variables affecting the production of standard biodiesel*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2007, **84**, 189-195.
- [14] Haas M. i Scott K.: *Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2007, **84**, 197-204.
- [15] Zhou W. i Boocock D.: *Phase distributions of alcohol, glycerol and catalyst in the transesterification of soybean oil*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 1047-1052.
- [16] Hsu A., Jones K., Marmer W. i Foglia T.: *Production of alkyl esters from tallow and grease using lipase immobilized in a phyllosilicate sol-gel*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2001, **78**, 585-588.
- [17] He H., Sun S., Wang T. i Zhu S.: *Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical metanol*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 399-404.
- [18] Nimecevic D., Puntigam R., Wörgetter M. i Gapes R.: *Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols*. J. Amer. Oil Chem. Soc., 2000, **77**, 275-280.
- [19] PN-EN ISO 665:1995. Nasiona oleiste. Oznaczanie wilgotności i zawartości substancji lotnych.
- [20] PN-EN ISO 659:1995. Nasiona oleiste. Oznaczanie zawartości oleju (metoda odwoławcza).
- [21] PN-EN: 14107:2004. Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów - estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) - Oznaczanie zawartości fosforu metoda spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP).
- [22] ISO 660:1996. Animal and vegetable fats and oils - Determination of acid value and acidity.
- [23] ISO 3960: 1998. Animal and vegetable fats and oils - Determination of peroxide value.
- [24] ISO 6886:1996. Animal and vegetable fats and oils - Determination of oxidation stability.
- [25] ISO 6320:1995. Animal and vegetable fats and oils - Determination of refractive index.
- [26] Radziemska E., Szukalska E., Tynek M., Pawłowicz R., Pustelnik A. i Ciunel K.: *Biopaliwa z rzepaku. Wybór i adaptacja do oleju rzepakowego metody określania stopnia konwersji oleju do estrów metylowych*. Tłuszcze Jadalne, 2009, w druku.