



Dominik GRYGIEL, Henryk KOMSTA

BADANIE ZASTOSOWANIA CaO PRZY TRANSESTRYFIKACJI OLEJU RZEPAKOWEGO DO ESTRÓW WYŻSZYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań zastosowania tlenku wapnia CaO jako katalizatora przy produkcji biodiesla. Z uwagi na to że stosowany najczęściej, w tym procesie, katalizator KOH jest relatywnie drogi, sprawdzono możliwość zastosowania kompozycji katalizatorów CaO+KOH w procesie transestryfikacji oleju rzepakowego. Wyniki badań wykazały wpływ CaO na jakość otrzymanego produktu.

WSTĘP

Estry wyższych kwasów tłuszczowych, jako paliwo swoje główne zastosowanie znajdują w silnikach wysokoprężnych w postaci paliwa zwanego biodiesel. Najszerzej stosowaną w praktyce metodą otrzymywania estrów jest proces transestryfikacji. Transestryfikacja (alkoholiza) polega na reakcji alkoholu z trójglicerydami wyższych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych w obecności katalizatora, a rezultatem tej reakcji jest powstanie estrów monoalkoholi i mieszaniny glicerynowej (jako produktu ubocznego).

Powszechnie stosowanymi katalizatorami są homogeniczne roztwory alkaliów i kwasów. Najskuteczniejsze są związki alkaliczne (wodorotlenek sodu lub potasu). Skutecznie katalizują reakcję transestryfikacji już w temperaturze pokojowej. Bardzo ważna w przypadku stosowania tego typu katalizatorów jest wysoka jakość produktów wejściowych (oleju rzepakowego oraz alkoholu metylowego). Obecność wolnych kwasów tłuszczowych oraz wody w oleju poddawanemu reakcji powoduje dezaktywację katalizatora oraz zakłócenia procesu, poprzez tworzenie się mydeł [1].

Homogeniczne katalizatory kwasowe znacznie wolniej katalizują proces alkoholizy. Jednak reakcja może być prowadzona dla oleju o dużej liczbie wolnych kwasów tłuszczowych oraz o większej zawartości wody. Nie ma zatem potrzeby stosowania wysokiej jakości surowca. Homogeniczne katalizatory kwasowe mogą być stosowane np. do transestryfikacji zużytych olejów spożywczych (posmażalniczych). Wymagają jednak wysokich temperatur oraz dużego nadmiaru alkoholu w stosunku do oleju.

Pomimo, że stosowanie katalizatorów homogenicznych ma wiele zalet, istnieje kilka mankamentów takiego rozwiązania. Otrzymany w wyniku reakcji produkt zawiera obok estrów m.in. zużyty katalizator, nieoczyszczoną glicerynę oraz nadmiar metanolu.

Aby otrzymane estry mogły być stosowane jako paliwo należy po separacji gliceryny, poddać dodatkowym procesom oczyszczania - mycia oraz suszenia. Ten etap w technologii produkcji biodiesla ma duży wpływ na koszt uzyskania tego paliwa.

W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych w procesie transestryfikacji. Takie rozwiązanie może wpłynąć na uproszczenie procesu produkcji biodiesla oraz obniżenie jego kosztów. W związku z tym, że katalizatory heterogeniczne nie rozpuszczają się w mieszaninie reakcyjnej prostsze jest późniejsze ich odseparowanie z otrzymanego produktu. Odzyskany katalizator poddany ponownej aktywacji może zostać ponownie wykorzystany, co stanowi istotny aspekt proekologiczny przemawiający za stosowaniem tego typu katalizatorów.

Problemowi zastosowania tlenku wapnia CaO, jako katalizatora procesu transestryfikacji poświęcono szereg artykułów w czasopismach naukowych o tematyce paliwowej oraz katalizacyjnej. Rezultaty badań wykazują m.in., że tlenek wapnia charakteryzuje się dobrą aktywnością oraz dużą trwałością, co jest bardzo istotne przy produkcji biodiesla [2,3,4,5].

Obecnie najszerzej stosowanym katalizatorem w procesie transestryfikacji jest wodorotlenek potasu KOH będący katalizatorem heterogenicznym. Z uwagi na jego relatywnie wysoką cenę postanowiono sprawdzić możliwość częściowego zastąpienia KOH tlenkiem wapnia CaO.

Przyjęto założenie, że masa badanego katalizatora, będącego kompozycją katalizatorów KOH i CaO, wynosi 1g.

Zbadano wpływ wielkości udziału CaO w badanym katalizatorze na skuteczność procesu transestryfikacji oraz jakość otrzymanego produktu.

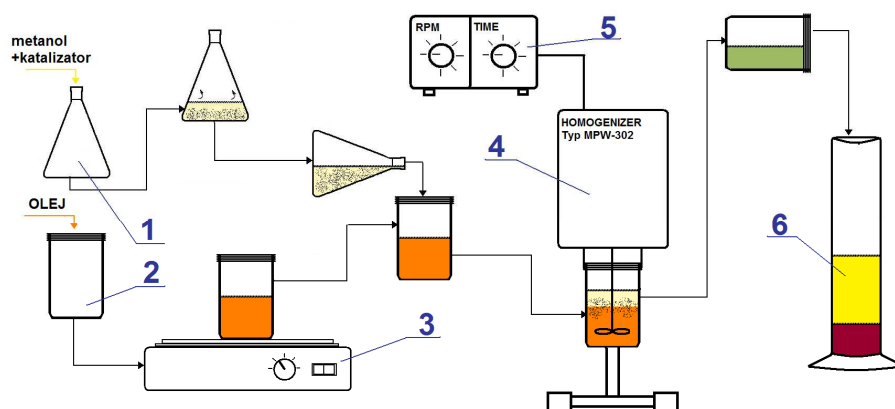
1. METODYKA BADAŃ

Katalizator CaO uzyskano prażąc techniczne wapno hydratyzowane, w temp. 1000°C przez okres 4 godzin.

Badania zostały przeprowadzone na oleju rzepakowym o liczbie kwasowej 1,01 mg KOH/g. Transestryfikacji z udziałem 25g metanolu poddano 90g oleju. Reakcja przebiegła w temperaturze 70°C przy mieszaniu przez 10 minut. Określono wpływ dodatku CaO na wydajność procesu określaną procentowym udziałem wydzielonej fazy polarnej (glicerynowej) w otrzymanym produkcie transestryfikacji oraz parametry otrzymanego estru określane stopniem zanieczyszczenia uzyskanych estrów.

1.1. Opis stanowiska badawczego i przebieg procesu transestryfikacji

Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na stopień przereagowania tłuszczu w procesie transestryfikacji jest mieszanie. Do przeprowadzenia reakcji zestawiono stanowisko wyposażone w mieszalnik turbinowe, którego prędkość mieszania wynosiła 15000 obr/min. Schemat stanowiska przedstawiono na rys.1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze składało się z:

1. Kolby szklanej na mieszaninę katalizatora z metanolem
2. Naczynia reakcyjnego
3. Płyty grzewczej
4. Mieszalnika turbinowego „Homogenizer typ MPW-302”
5. Układu sterowania (wyłącznik czasowy, regulator obrotów)
6. Cylindra sedymentacyjnego

Proces transestryfikacji przeprowadzono według następującego schematu:

- odmierzenie i ogrzanie do temperatury 70 °C porcji oleju,
- odmierzenie porcji metanolu oraz katalizatora,
- wymieszanie razem ogrzanej porcji oleju z metanolem i katalizatorem,
- proces estryfikacji mieszaniny oleju, metanolu i katalizatora z jednoczesnym jej mieszaniem mieszadłem turbinowym,
- rozdzielanie grawitacyjne mieszaniny poestryfikacyjnej w cylindrze miarowym przez okres 24 godzin,
- określenie metodą wagową masę uzyskanych faz estrowej i glicerynowej,
- oznaczono liczbę kwasową oraz zawartość mydeł w uzyskanym estrze.

1.2. Badanie jakości otrzymanych estrów

Zwykle w procesie alkoholizy końcowy produkt zanieczyszczony jest zarówno wolnymi kwasami jak i mydłami. Są to produkty procesów ubocznych towarzyszących metanolizie.

Liczba kwasowa jest wskaźnikiem zawartości wolnych kwasów tłuszczowych określanym w mgKOH/g. Jest to ilość miligramów wodorotlenku potasu niezbędnych do zobojętnienia tych kwasów w jednym gramie produktu. Według normy dotyczącej jakości paliw do silników wysokoprężnych dopuszczalna zawartość wolnych kwasów wynosi 0,5 mgKOH/g [6,7]. Oznaczanie liczby kwasowej wykonano zgodnie z normą PN-ISO 660.

Innym niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym procesowi transestryfikacji jest powstawanie mydeł. Zawartość mydeł podawana jest również w mgKOH/g. Jest to ilość miligramów wodorotlenku potasu jaka związana jest w formie mydeł z kwasami tłuszczowymi w jednym gramie produktu.

Oznaczenie zawartości mydeł w estrach przeprowadzono według następującego schematu. Do suchej kolby stożkowej odważono dokładnie około 8 g badanego estru. Próbkę tą rozcieńczono 50 cm³ toluenu oraz taką samą ilością alkoholu izopropylowego. Do tak przygotowanej próbki dodano kilka (2–3) kropli roztworu błękitu bromowo – fenolowego,

następnie miareczkowano roztworem 0,1 M HCl aż do zmiany zabarwienia próbki z niebieskiej lub niebiesko zielonej do żółtej. Zawartość mydeł określono według zależności

$$\text{zawartosc mydeł} = \frac{V_i \cdot 0,1 \cdot 5,6}{m} \text{ [mgKOH/g]} \quad (1)$$

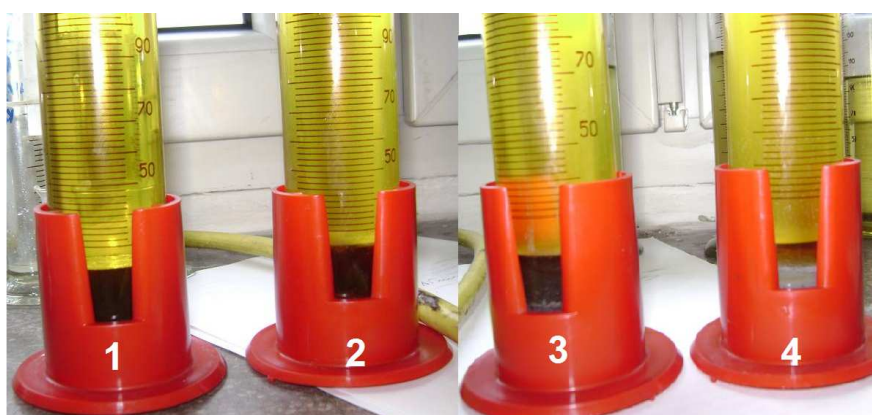
V_i – objętość zużytego roztworu 0,1 M HCl

m – masa badanej próbki

2. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

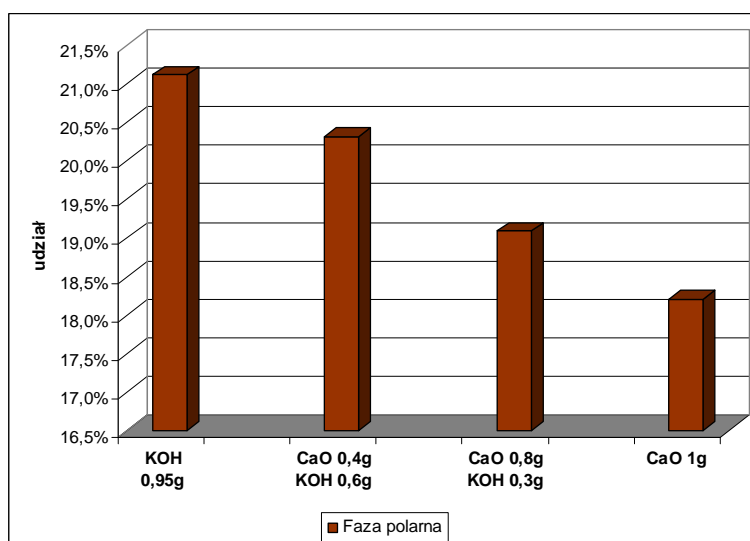
Badaniami objęto produkty transestryfikacji otrzymane przy użyciu katalizatorów KOH lub CaO oraz ich kompozycji o składzie (0,4g CaO+0,6g KOH) i (0,8g CaO+0,2g KOH).

Próbki z otrzymanymi produktami reakcji transestryfikacji (mieszanin estrów i gliceryn) przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Fotografia próbek estrów.

W badaniach przyjęto procentowy udział fazy polarnej (glicerynowej) w produkcie reakcji transestryfikacji jako wskaźnik wydajności procesu. Wyższy procentowy udział fazy polarnej w badanej próbce oznacza także wyższą jakość uzyskanego produktu finalnego. Wskaźnik wydajnościowy w zależności od zastosowanego katalizatora zilustrowano na rysunku 3.



Rys. 3. Procentowy udział fazy glicerynowej w zależności od zastosowanego katalizatora

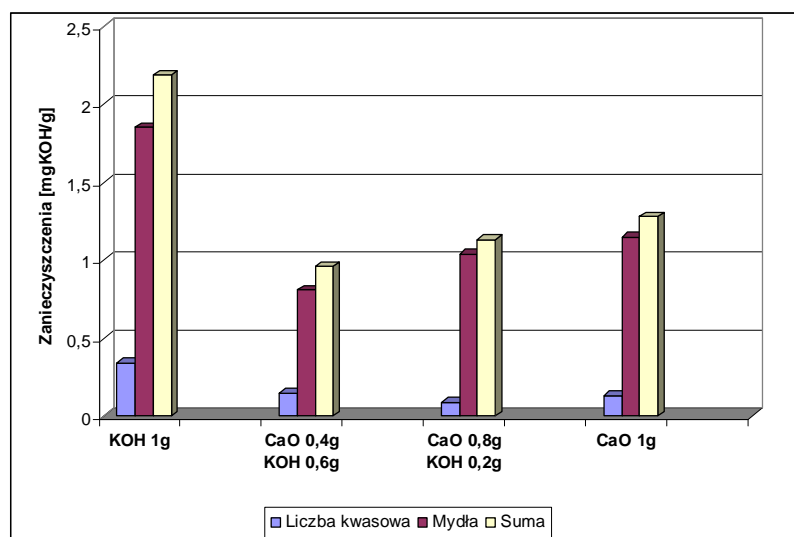
Jak wynika z przeprowadzonych badań najwyższy udział fazy polarnej uzyskano przy procesie realizowanym w obecności samego katalizatora KOH. Wydzielona faza polarna stanowiła 21% otrzymanego produktu.

Skuteczność reakcji wraz z ilością zastąpionego wodorotlenku potasu ma tendencję spadkową. Przy zastosowaniu kompozycji katalizatorów składającej się z 0,6g KOH i 0,4g CaO zaobserwowano zmniejszenie stopnia wydzielania fazy glicerynowej do 20% w badanej próbce.

Zmniejszenie udziału KOH do poziomu 0,2g przy jednoczesnym wzroście udziału CaO do 0,8g spowodowało dalszy spadek stopnia wydzielania fazy glicerynowej do poziomu 19%.

Całkowicie zastąpienie KOH katalizatorem wapniowym CaO obniżyło stopień wydzielania fazy glicerynowej do wartości 18%. Porównując wydajność procesu z zastosowaniem 1g KOH do transestryfikacji w obecności 1g CaO spadek wydajności wyniósł 3%.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań stopnia zanieczyszczenia uzyskanych estrów określanego zawartością mydeł oraz liczbą wolnych kwasów tłuszczowych w badanych próbkach.



Rys. 4. Zawartość zanieczyszczeń w uzyskanych estrach

Jak wykazały przeprowadzone badania dodatek tlenku wapnia CaO wpływa na zawartość mydeł w estrze oraz na liczbę wolnych kwasów tłuszczowych.

Stosując odpowiednią kompozycję katalizatorów heterogenicznego oraz homogenicznego uzyskano produkt o mniejszym stopniu zanieczyszczenia w porównaniu z produktem wytworzonym z użyciem samego katalizatora KOH. Uzyskano zatem produkt o wyższej jakości. Najlepszą jakość estrów w przypadku przeprowadzonych badań otrzymano stosując katalizator złożony z 0,4g CaO oraz 0,6g KOH.

PODSUMOWANIE

Tlenek wapnia CaO wykazuje mniejszą aktywność w porównaniu do wodorotlenku potasu KOH.

Wydajność reakcji estryfikacji, zachodzącej w obecności samego katalizatora CaO, oceniana na podstawie udziału uzyskanej gliceryny jest o kilka procent niższa w porównaniu z wydajnością reakcji przeprowadzanej z udziałem tylko katalizatora KOH.

Należy kontynuować badania wpływu kompozycji katalizatorów (KOH+CaO) na proces transestryfikacji oleju rzepakowego. Uzyskane wyniki badań wstępnych wskazują na

pozytywny rolę katalizatora CaO w ograniczeniu ilości wolnych kwasów tłuszczowych oraz mydeł w badanych próbkach. Zatem można stwierdzić, że stosując CaO jako dodatek katalityczny przy produkcji biodiesla można obniżyć ilość zanieczyszczeń w uzyskanym paliwie czyli poprawić jego jakość.

Zastosowanie katalizatora heterogenicznego w procesie transestryfikacji może mieć wpływ na obniżenie kosztów produkcji tego biopaliwa, ze względu na łatwość odseparowania katalizatora z otrzymanego produktu oraz poprawę jakości otrzymanych estrów.

STUDY OF APPLICATIONS CaO IN TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL TO FATTY ACID METHYL ESTERS (FAME)

Abstract

The paper presents the results of the research on the use of calcium oxide CaO as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. Since the currently used catalyst KOH is relatively more expensive, the use of CaO+ KOH catalyst combination in the process of rapeseed oil transesterification process has been investigated. The results have confirmed the positive influence of the CaO+KOH combination on the quality of the product.

BIBLIOGRAFIA

1. Baczewski K, Kałdoński T.: *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*. WKiŁ, Warszawa 2004.
2. Granados M. L., Zafra Poves M.D., Alonso D. M., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno-Tost R, Santamaria J., Fierro J.L.G.: *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007); s.317–326
3. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J.: *Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production*. Fuel 87 (2008); s.2798–2806
4. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J.: *Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol*. Applied Catalysis A: General 334 (2008); s.357–365
5. Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X.: *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel 87 (2008); s.216-221
6. PN-EN 590+A1:2011 *Paliwa do pojazdów samochodowych -- Oleje napędowe -- Wymagania i metody badań*.
7. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lutego 2012 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych*. (Dz.U. z dnia 7 lutego 2012 r.)

Autorzy:

Mgr inż. Dominik GRYGIEL – Politechnika Lubelska

Prof. dr hab. inż. Henryk KOMSTA – Politechnika Lubelska