

POROVNÁNÍ KYSELE A BAZICKY KATALYZOVANÉ TRANSESTERIFIKACE KAFILERNÍHO TUKU METHANOLEM

ALEXANDRA PROŠKOVÁ, JIŘÍ KUČERA
a ZDENKA KOPICOVÁ

*Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová 7, 102 31
Praha 10
a.proskova@vupp.cz*

Došlo 8.12.08, přijato 29.1.09.

Klíčová slova: biopaliva, transesterifikace, živočišné tuky, kafilerní tuk, methanol

Úvod

Od r. 2006 roste spotřeba ropných produktů rychleji než těžba ropy, což má za následek nejen rostoucí cenu, ale také klesající dostupnost¹. Protože nelze očekávat, že se tento trend v budoucnu změní, trvá již několik let snaha nahradit ropu jiným zdrojem energetické suroviny. Motorovou naftu je možné, s jistými výhradami, nahradit transesterifikovanými rostlinnými nebo živočišnými tuky². Použitím rostlinných i živočišných tuků jsou odčerpávány potravinářské suroviny, ať už tím, že se využívají vyprodukované tuky pro nepotravinářskou výrobu, nebo tím, že se omezují osevní plochy potravinářských plodin³. Proto byla vyvinuta značná snaha využít k výrobě transesterifikovaných tuků odpadní oleje a tuky, např. použité fritovací oleje u velkozpracovatelů^{4–6}, oleje získané z defektních kávových zrn⁷, případně oleje produkované řasami⁸. Ani tyto suroviny nevyhovují po všech stránkách. Jejich hlavním nedostatkem je velké rozptýlení zdrojů (použité fritovací oleje), malé množství vzhledem k potřebě (defektní kávová zrna) nebo prozatím nepřiměřené náklady na pěstování (řasy).

Na druhé straně je k dispozici velké množství odpadního živočišného tuku v kafilériích, který je relativně levný a soustředěný v několika velkokapacitních závodech. Tento tuk se od předcházejících liší tím, že vzniká jako odpad a jeho kvalita může kolísat podle ročního období, způsobu odběru i kvality zpracování. Obecně platí, že kafilerní tuk má v porovnání s rafinovanými tuky vyšší číslo kyselosti dané jak zdrojem, tak i způsobem zpracování. Této skutečnosti musí být přizpůsobena technologie.

Transesterifikace tuků může probíhat dvojím mechanismem, jako obecně kyselé katalyzovaná solvolýza, která probíhá atakem protonu v místě karboxylového kyslíku, přesunem elektronů a uvolněním glycerolu z esteru. Reakce probíhá tím lépe, čím je větší reaktivita alkoholu tvořícího reakční prostředí a čím je větší přebytek tohoto alko-

holu. Tato reakce probíhá v podstatě stejným mechanismem jako kyselé katalyzovaná esterifikace a řídí se stejnými pravidly. Poněkud odlišně probíhá bazicky katalyzovaná transesterifikace. Báze přemění alkohol v alkoholát a ten atakuje ester s následným uvolněním glycerolu. Obě metody transesterifikace jsou přibližně stejně často využívány při transesterifikaci rostlinných olejů. V případě odpadních tuků, zejména kafilerních živočišných tuků, je komplikujícím faktorem hydrolyza tuku, ke které dochází v průběhu separace i skladování. Ta se projevuje poměrně vysokým číslem kyselosti, tj. vysokým obsahem volných mastných kyselin, které v kyselém prostředí tvoří estery běžným mechanismem esterifikace, zatímco v bazickém prostředí nereagují. Při transesterifikaci tuků je uvolňovaným alkoholem glycerol a nejčastěji používaným rozpouštědlem vysoce reaktivní methanol. Transesterifikace v alkalickém prostředí má některé výhody proti transesterifikaci v prostředí kyselém (např. nižší koroze), ale v případě transesterifikace odpadních živočišných tuků je nutné porovnat skutečné výtěžky reakce, což bylo předmětem této práce.

Experimentální část

Použitá surovina

Kafilerní tuk byl získán ze závodu firmy Agris s.r.o., Medlov, ČR. Tento tuk je získáván převážně z vepřového a hovězího odpadu s malým množstvím ostatních živočišných tuků. U každé šarže se stanovují základní vlastnosti, především číslo kyselosti, které v závislosti na mnoha faktorech, včetně ročního období, kolísá mezi 20 a 40 mg KOH/g. Zpracování zahrnuje expanzní sušení, separaci za vysokého tlaku a teploty a konečné ochlazení. Bod tuhnutí se zpravidla pohybuje v rozmezí 40–50 °C. Číslo kyselosti použitého vzorku bylo 23,63 mg KOH/g.

Analytické metody

Obsah mastných kyselin v kafilerním tuku jsme stanovili plynovou chromatografií, postupem podle Bannona⁹. Pro plynovou chromatografii jsme použili přístroj Hewlett-Packard, model 6890N.

Podle obsahu jednotlivých mastných kyselin jsme vypočítali teoretický výtěžek methylesterů, který byl 808 mg methylesterů z 1 g tuku. Konverzi jsme pak vyhodnotili v procentech tohoto teoretického výtěžku.

Číslo kyselosti jsme stanovili podle ČSN 58 0130.

Pracovní postup

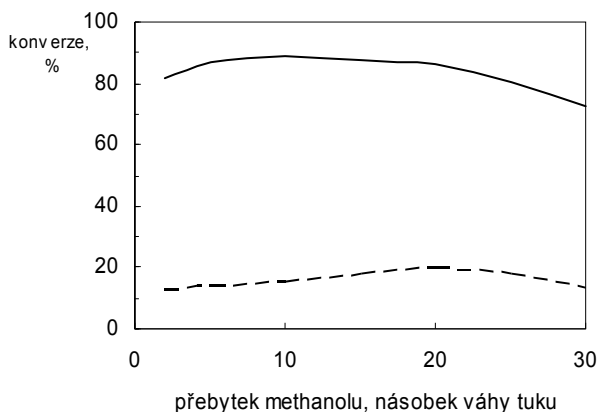
Transesterifikaci jsme prováděli v 500ml baňkách s kulatým dnem při různých teplotě, různých dávkách katalyzátoru (kyselina sírová, NaOH), v různém přebytku methanolu a při různých reakčních dobách. Reakce jsme prováděli pod zpětným chladičem. Přebytek methanolu jsme volili v rozmezí dvojnásobku váhy tuku až jeho třicetnásobku, dobu reakce jsme volili v rozpětí 2–9 h, reakční teplotu

v rozmezí 70–95 °C a dávku katalyzátoru (NaOH, kyselina sírová) v rozmezí 1–12 % pro NaOH a 1–5 % pro H₂SO₄. Optimalizace parametrů probíhala v pořadí: přebytek methanolu, reakční doba, dávka katalyzátoru a teplota. V každém následujícím optimalizačním stupni jsme použili optimální hodnotu parametru z předcházejícího stupně.

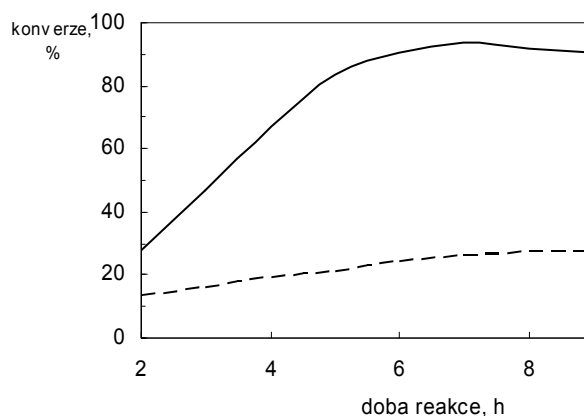
Výsledky a diskuse

Jako počáteční podmínky pro optimalizaci přebytku methanolu jsme volili koncentraci NaOH 6 % a koncentraci H₂SO₄ 1 %. Různé koncentrace obou katalyzátorů jsme volili proto, že jsme předpokládali nižší účinnost alkalického katalyzátoru vzhledem k přítomnosti volných mastných kyselin (jak odpovídá zjištěnému číslu kyselosti tuku). Teplotu jsme volili 80 °C a dobu reakce 4 h pro reakci v alkalickém prostředí. Pro kyselý prostředí jsme od začátku volili drastičtější podmínky, a to 95 °C a 7 h, neboť pro modelové jednodruhové tuky byly tyto podmínky vhodné. Přebytek methanolu jsme volili v rozmezí dvou- až třicetinásobku shodně pro oba katalyzátory. Výsledek ukazuje obr. 1. Jak je z obrázku patrné, optimální přebytek methanolu je pro kyselou katalýzu podstatně nižší než pro katalýzu alkalickou. Obě optima jsou poměrně plochá a pokles konverze při vyšším přebytku methanolu lze vysvětlit zředěním směsi. Zatímco optimální přebytek methanolu při kyselé katalýze je cca desetinásobek, pro alkalickou katalýzu je optimální přebytek dvacetinásobný.

Tyto hodnoty jsme použili v dalším experimentu, kdy jsme optimalizovali dobu reakce v rozmezí dvou až devíti hodin. Toto rozmezí jsme volili proto, že doba dvou hodin je téměř jistě příliš nízká, zatímco doba přesahující devět hodin je z praktického hlediska nevhodná. Doba reakce má obecně pozitivní vliv na průběh reakcí a neočekávali jsme



Obr. 1. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na přebytku methanolu. — kyselá katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: koncentrace NaOH 6 %, teplota 80 °C, reakční doba 4 h, kyselá transesterifikace: koncentrace H₂SO₄ 1 %, teplota 95 °C, reakční doba 7 h

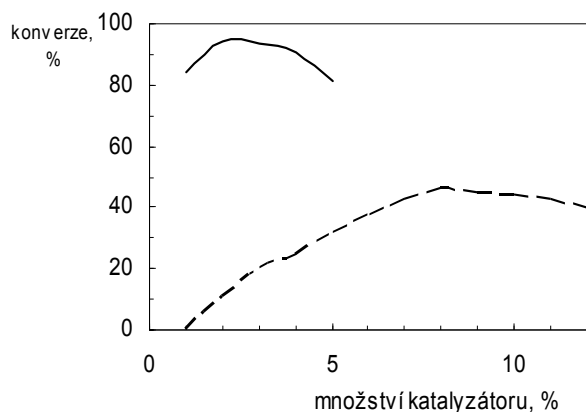


Obr. 2. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na době reakce. — kyselá katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: koncentrace NaOH 6 %, teplota 80 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, kyselá transesterifikace: koncentrace H₂SO₄ 1 %, teplota 95 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný

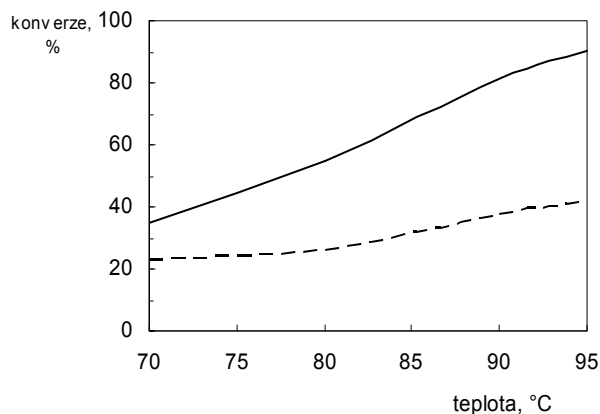
v tomto případě překvapení. Průběh ukázal, že se v tomto parametru kyselá i alkalická transesterifikace prakticky shodují. V obou případech koncentrace produktu (a tím i konverze) narůstá cca prvních sedm hodin a dále se již v podstatě nemění. Je však výrazný rozdíl mezi alkalickou a kyselou katalýzou, kde kyselá katalýza vede k vyšší konverzi v optimálním čase. Výsledky jsou patrné z obr. 2. V obou případech je za optimálního přebytku methanolu a v optimální době reakce konverze při bazicky katalyzované transesterifikaci jen cca 20 %, zatímco kyselá katalyzovaná transesterifikace vede v obou případech ke konverzi vyšší než 90 %.

Výsledky optimalizace přebytku methanolu a doby reakce mohou být dále ovlivněny optimální koncentrací katalyzátoru. V obou předcházejících experimentech jsme použili různou dávku katalyzátoru pro kyselou a alkalickou reakci. V dalším jsme se pokusili stanovit pro oba typy reakce optimální dávku katalyzátoru, přičemž jsme respektovali obecně nižší nezbytnou dávku kyseliny při kyselá katalyzované reakci, než báze při bazicky katalyzované reakci. Proto jsme dávku kyseliny sledovali v rozmezí koncentrací 1–5 % a koncentraci NaOH v rozmezí 1–12 %. Koncentrace NaOH podobné koncentracím H₂SO₄ jsme použili pro případ, že by z nějakých důvodů i zde tato nízká koncentrace byla ne-li optimální, tedy alespoň dostačující. Ukázalo se však, že optimální koncentrace, která je v případě kyselá katalyzované transesterifikace 2–3 %, je v případě alkalicky katalyzované transesterifikace 8 %. Překvapivě však bylo, že se při optimální dávce NaOH zvýší konverze až na 45 %. Výsledky jsou shrnuty v obr. 3.

Konečně posledním optimalizovaným parametrem byla teplota. Zvýšení teploty obecně vede k urychlení reakce (pokud nedochází současně k tepelnému rozkladu



Obr. 3. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na množství katalyzátoru. — kyselé katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: teplota 80 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 4 h, kyselá transesterifikace: teplota 95 °C, přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h



Obr. 4. Závislost konverze při transesterifikaci kafilerního tuku na teplotě. — kyselé katalyzovaná reakce, - - - bazicky katalyzovaná reakce; reakční podmínky: alkalická transesterifikace: přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h, koncentrace NaOH 8 %, kyselá transesterifikace: přebytek methanolu dvacetinásobný, reakční doba 7 h, koncentrace H₂SO₄ 2 %

produktu, což není tento případ). Proto ve shodě s očekáváním v celém rozsahu sledovaných teplot konverze vzrůstala. V případě kyselé katalyzované reakce bylo dosaženo při nejvyšší teplotě (95 °C) konverze opět více než 90 %. Také při bazicky katalyzované transesterifikaci jsme dosáhli za těchto optimalizovaných podmínek nejvyšší konverze, tj. 42 %. Průběh závislosti je uveden na obr. 4.

Závěr

Prokázali jsme, že kafilerní tuk, vyrobený převážně z vepřového odpadu a kadaverů s malým přídavkem hovězího a dalších druhů tuku, je vhodnou surovinou pro transesterifikaci s cílem výroby biopaliva. Možná je jak kyselé, tak i bazicky katalyzovaná transesterifikace, přičemž bazicky katalyzovaná esterifikace vede k nižší konverzi. Nižší konverze při bazicky katalyzované transesterifikaci je dána pravděpodobně relativně vysokým obsahem volných mastných kyselin, které jsou snadno esterifikovány v kyselém prostředí, ale nereagují v prostředí alkalickém. V alkalickém prostředí při teplotě 95 °C, v dvacetinásobném přebytku methanolu a s 8 % NaOH jsme po 8 h reakce dosáhli konverze 45 %. Při kyselé katalyzované transesterifikaci byl optimální přebytek methanolu desetinásobek, koncentrace kyseliny sírové 2,5 %, teplota a doba reakce stejná jako u bazicky katalyzované transesterifikace. Za těchto podmínek jsme dosáhli výtěžek přes 90 %.

Bazicky katalyzovanou transesterifikaci kafilerního tuku lze i přes nízkou konverzi použít, pokud by byly nezařadované volné mastné kyseliny předeny na směs uhlovodíků např. krakováním¹⁰.

Autoři děkují Ministerstvu zemědělství ČR za finanční podporu (v rámci projektu NAZV ev.č. QG60079).

LITERATURA

1. <http://www.lifeaftertheoilcrash.net>, staženo 3.4.2008.
2. Myniyappa P. R., Brammer S. C., Nouredini H.: *Bioresour. Technol.* 56, 19 (1996).
3. Stein K.: *J. Am. Diet. Assoc.* 107, 1870 (2007).
4. Canacki M.: *Bioresour. Technol.* 98, 183 (2007).
5. Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M.: *Bioresour. Technol.* 89, 1 (2003).
6. Zhang, Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M.: *Bioresour. Technol.* 90, 229 (2003).
7. Oliveira L. S., Franca A. S., Camargos R. R. S., Ferraz V. P.: *Bioresour. Technol.* 99, 3244 (2008).
8. Xiaoling Miao, Qingyu Wu: *Bioresour. Technol.* 97, 841 (2006).
9. Bannon C. D., Craske J. D., Hilliker A. E.: *JAOAC* 62, 1501 (1985).
10. Pioch D., Lozano P., Rasoonantoandro M. C., Graille J., Geneste P., Guida A.: *Oleagineux* 48, 289 (1993).

A. Prošková, J. Kučera, and Z. Kopicová (*Food Research Institute, Prague*): **Comparison of Acid- and Alkali-Catalyzed Transesterification of Rendering Plant Fat with Methanol**

Acid- and alkali-catalyzed transesterifications of fat from rendering plant as a source for production of biodiesel fuels were compared. The alkali-catalyzed reaction gives lower conversions of triglycerides, probably due to high contents of free fatty acids. The acid-catalyzed transesterification is more appropriate as it gives high yields of triglycerides but requires higher temperatures and long reaction times.