

Transestryfikacja

Wprowadzenie

Obecnie ponad 80% zużywanej energii na świecie jest pozyskiwane z paliw kopalnych, z czego ok. 58% tej ilości przypada na transport. Szacuje się, że przy obecnym tempie eksploatacji złóż, za niespełna 10 lat nastąpi ich wyczerpanie. Dlatego też, należy wiązać przyszłość z paliwami alternatywnymi, które nie tylko zaspokoją zapotrzebowanie na paliwa i energię ale również będą przyjazne środowisku naturalnemu [1].

1. Biopaliwa

Biopaliwa są to wszystkie paliwa otrzymywane w procesie przetwórstwa produktów roślinnych. Wyróżnia się następujące biopaliwa [2]:

- stałe (słoma, pelet, siano, drewno itd.),
- ciekłe (bioetanol, biometanol, ester metylowy oleju rzepakowego),
- gazowe (biogaz, gaz generatorowy).

Wg przyjętych w Polsce regulacji prawnych do biopaliw stosowanych do napędów silników spalinowych zalicza się [2]:

- benzyny silnikowe zawierające powyżej 5% obj. biokomponentów lub powyżej 15% obj. eterów,
- olej napędowy zawierający powyżej 5% obj. biokomponentów,
- ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter oraz czysty olej roślinny,
- biogaz,
- biowodór,
- biopaliwa syntetyczne.

Kryteria jakie winny spełniać biopaliwa ciekłe są następujące [2]:

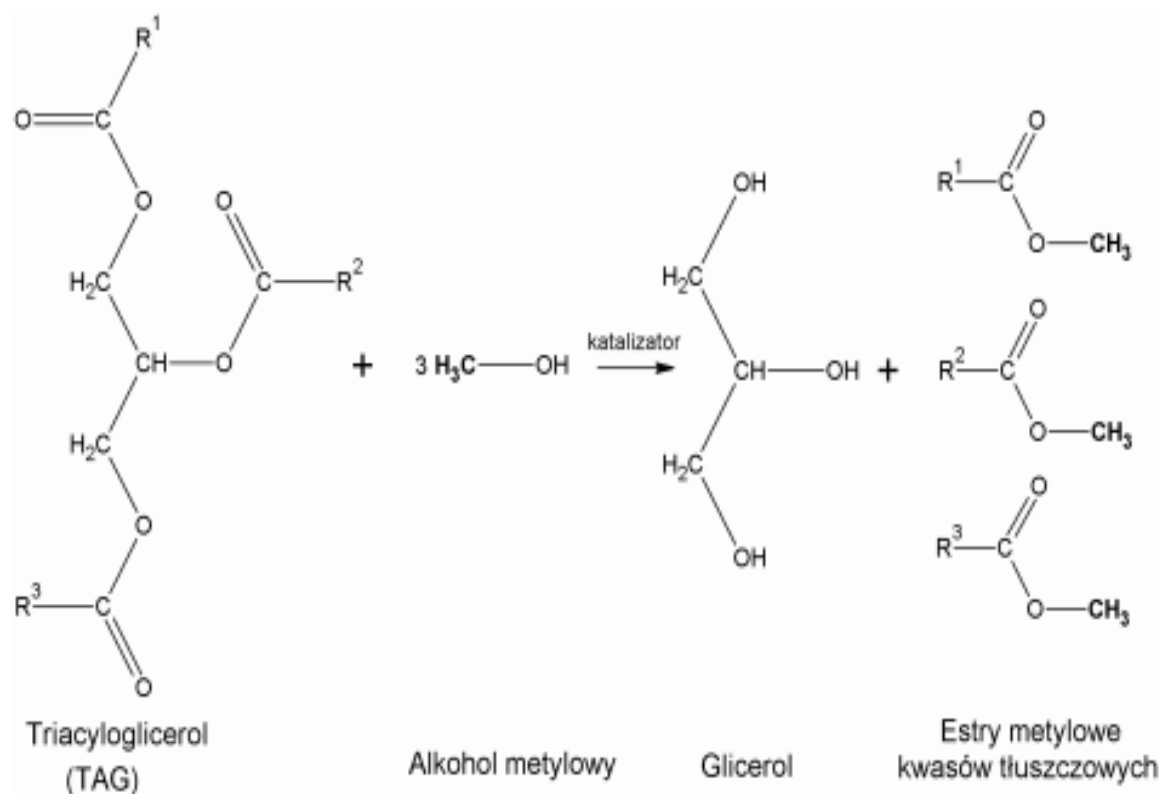
- występowanie w dostatecznie dużych ilościach,
- koszt wyprodukowania i dystrybucji porównywalny z paliwami konwencjonalnymi,
- brak konieczności wprowadzania zasadniczych zmian konstrukcyjnych w silnikach,
- łatwość magazynowania,
- niska toksyczność paliwa i produktów jego spalania.

Biokomponenty są to substancje wytwarzane z biomasy, do których zalicza się [2]:

- bioetanol,
- biometanol,
- dimetyloeter,
- ester metylowy albo etylowy kwasów tłuszczowych,
- czysty olej roślinny,
- syntetyczne węglowodory.

2. Transestryfikacja

Transestryfikacja jest reakcją pomiędzy dużą cząsteczką triacyloglicerolu a małą cząsteczką alkoholu alifatycznego (metanol, etanol) w obecności odpowiednio dobranego katalizatora. Mechanizm transestryfikacji przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Transestryfikacja triacyloglicerolu z udziałem metanolu [2]

Na podstawie wzoru strukturalnego przedstawionego na Rysunku 1 można stwierdzić, że stosunek molowy triacyloglicerolu do metanolu wynosi 1:3. W produktach reakcji powstają estry metylowe kwasu tłuszczowego oraz glicerol w stosunku molowym 3:1. W praktyce stosuje się duży nadmiar alkoholu w celu przesunięcia równowagi reakcji ku pożądanym produktom.

W produktach reakcji transestryfikacji pojawiają się również produkty pośrednie takie jak [2]: diacyloglicerole oraz monoacyloglicerole.

Wydajność reakcji transestryfikacji zależy od [2]:

- stosunku molowego oleju do metanolu,
- chemicznego składu oleju roślinnego i stopnia jego czystości,
- rodzaju użytego alkoholu,
- temperatury procesu,
- czasu prowadzenia procesu,
- rodzaju użytego katalizatora.

Do reakcji transestryfikacji używa się m.in. [1,3]:

- olej słonecznikowy,
- olej rzepakowy,
- olej sezamowy,
- olej sojowy,
- olej z orzeszków ziemnych,
- zużyty olej kuchenny.

Reakcja transestryfikacji charakteryzuje się szerokim wachlarzem możliwości doboru reagentów, katalizatorów, temperatury itd. W Tabeli 1 przedstawiono m.in. rodzaj katalizatora oraz wydajność produktu w zależności od panujących warunków reakcji.

Tabela 1. Porównanie warunków reakcji i wydajności różnych typów katalizatorów stosowanych w transestryfikacji oleju odpadowego [1]

Katalizator	Warunki reakcji			Wydajność [%]	Komentarze
	Temperatura, [°C]	Rodzaj alkoholu [stosunek molowy]	Czas reakcji, [h]		
NaOH	60	Metanol (7:1)	0,33	88,8	Nadmiar katalizatora doprowadził do powstania mydła
KOH	87	Metanol (9:1)	2	87	-
H ₂ SO ₄	95	Metanol (20:1)	20	90	-
H ₂ SO ₄	70	Metanol (245:1)	4	99	-
H ₂ SO ₄	65	Metanol (30:1)	69	99	-
K ₃ PO ₄	60	Metanol (6:1)	2	97,3	-
Olej palmowy popiołu	60	Metanol (18:1)	0,5	71,7	-
Zeolit Y (Y756)	460	Metanol (6:1)	0,37	26,6	-
Katalizator na bazie węgla pochodzących ze skrobi	80	Metanol (30:1)	8	92	-
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · 6H ₂ O (PW ₁₂)	65	Metanol (70:1)	14	87	zeolit stosowano do równoczesnej adsorpcji wody
Zr _{0,7} H _{0,2} PW ₁₂ O ₄₀ (Zr HPW)	65	Metanol (20:1)	8	98,9	Nanostrukturalne kat. z podwójnymi miejscami kwasowymi
ZS / Si	200	Metanol (18:1)	5	98	-
SO ₄ ²⁻ / TiO ₂ -SiO ₂	200	Metanol (9:1)	4	90	-
SO ₄ ²⁻ / SnO ₂ -SiO ₂	150	Metanol (15:1)	3	92,3	-

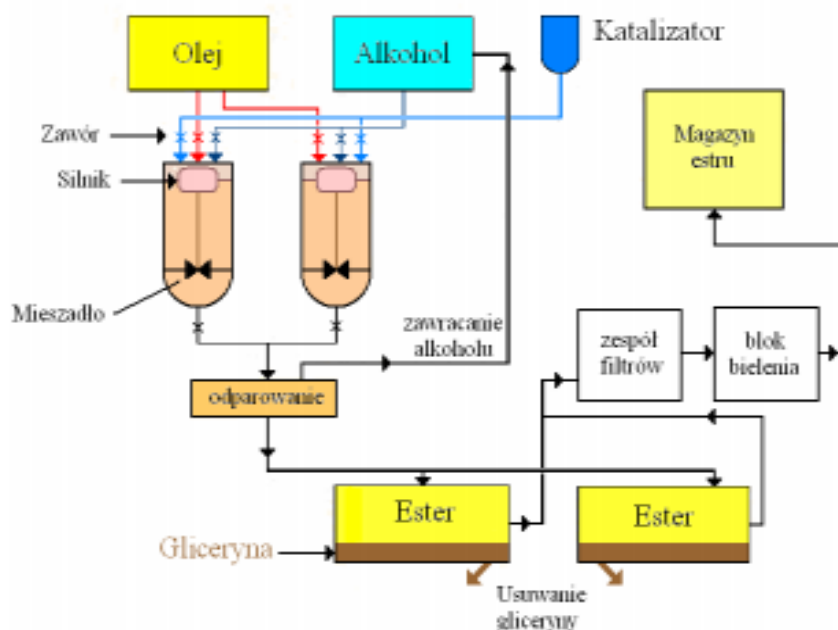
3. Przemysłowe metody transestryfikacji

Na skalę przemysłową proces transestryfikacji realizowany jest w zakresie temp. 60-70° C w obecności katalizatora zasadowego. W reakcji stosuje się duży nadmiar metanolu w celu osiągnięcia wysokiego stopnia przereagowania estrów. Po procesie nieprzereagowany alkohol jest regenerowany i ponownie używany.

Obecnie jest stosowane kilka technologii produkcji biopaliw. Kolejność procesów i operacji jednostkowych jest tożsama, bądź zbliżona. Występujące różnice wynikają z [2]:

- zastosowanych parametrów fizycznych prowadzenia procesu,
- rodzaju katalizatora,
- metod oczyszczania estru i gliceryny.

Na Rysunku 2 przedstawiono technologiczny schemat produkcji estrów. Reagenty reakcji wprowadzone są wraz z katalizatorem do reaktora wyposażonego w mieszadło. Po przereagowaniu substancji zawartość reaktora kierowana jest do oddestylowania nieprzereagowanego alkoholu. Następnie produkty przepływają do zbiorników, w których dochodzi do rozwarstwienia frakcji glicerynowej i estrowej. Po tej operacji frakcja estrowa kierowana jest na zespół filtrów w celu oczyszczenia, po czym trafia do magazynu



Rysunek 2. Schemat procesu produkcji estrów olejów roślinnych [2]

4. Właściwości fizykochemiczne

Parametry fizykochemiczne: oleju rzepakowego, estru metylowego oleju rzepakowego oraz zimowego oleju napędowego są zróżnicowane ze względu na odmienny skład chemiczny – Tabela 2.

Lepkość kinematyczna jest parametrem mówiącym o możliwości poprawnego rozpylenia paliwa. Im jest większa tym trudniej poprawnie rozpylić paliwo.

Temperatura zablokowania zimnego filtra jest wskaźnikiem określającym zdolności przepływowe paliwa w niskich temperaturach. Im jest ona wyższa tym szybciej dochodzi do wykrystalizowania kryształków parafiny, które przepływając przez filtr będą go zatykały.

Skład frakcyjny (przebieg destylacji) niska lotność związków jest przyczyną utrudnionego rozruchu silnika, a kraking termiczny powoduje odkładanie się koksów na rozpylaczach i ściankach komory spalania.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego, estrów metylowych oleju rzepakowego i zimowego oleju napędowego [2]

Parametr	Olej rzepakowy	Estry metylowe oleju rzepakowego (RME)	Olej napędowy
Masa cząsteczkowa [g/mol]	900	300	120 – 320
Gęstość przy 20°C [g·cm ⁻³]	0,92	0,88	0,83
Lepkość kinematyczna w 20°C [mm ² ·s ⁻¹]	75	6,9 - 8,2	4,2
Liczba cetanowa	40 - 44	45 - 59	47 – 58
Temperatura zapłonu [°C]	317 - 324	ok. 170	62
CFPP [°C]	5 – 18	-7	do -20
Wartość opałowa [MJ·kg ⁻¹]	37,3	37 – 39	42,3 – 42,7
Przebieg destylacji: początek destylacji 50% koniec destylacji	nie odparowuje, rozkłada się w temp. pow. 250°C	302°C 339°C 386°C	176°C 280°C 358°C
Siarka [%]	0,009 – 0,012	0,002 – 0,006	0,28

5. Koszt produkcji biopaliwa

Obecnie głównym problemem przy produkcji biopaliwa jest jego wysoki koszt. Szacuje się, że koszt wyprodukowania biopaliwa rzepakowego wynosi 2 zł/ dm³. Gdyby uwzględnić obciążenia fiskalne cena wzrosłaby do 3,5 zł/dm³[4]. Na dzień dzisiejszy dużą zachętą do korzystania z biopaliw są ulgi podatkowe.

Literatura

- [1] Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed . Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel. *Biotechnology Advances* 28 (July-August 2010) str. 500-518.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000388>

- [2] Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Zakład Technologii Chemicznej. Transestryfikacja oleju rzepakowego. Lublin 2007.
<http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/biopaliwa.pdf>

- [3] D. Russo, M. Dassisti, V. Lawlor, A.G. Olabi. State of the art of biofuels from pure plant oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (August 2012) str. 4056-4070.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112001189>

- [4] Koszt produkcji biopaliw płynnych.
http://www.kib.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=149%3Akoszty-produkcji-biopaliw-pynnych&catid=29&Itemid=167&lang=pl