



Využití odpadních živočišných tuků jako druhotných surovin pro výrobu biopaliv

Alexandra Prošková, Jiří Kučera, Zdenka Kopicová
Výzkumný ústav potravinářský Praha v.v.i., Radiová 7, 102 31 Praha 10

Souhrn

Biopalivem uvedeným v názvu je míněn častěji používaný a ve světě rozšířený název biodiesel. Oleje a tuky nelze jako palivo používat přímo, ale jako estery nižších alkoholů. V rámci experimentálních podmínek byly sledovány hlavní proměnné u kyselé transesterifikace tuku kuřecího, vepřového a hovězího, a to poměr metanolu k tuku, množství katalyzátoru, reakční teplota a i doba reakce, které mají zásadní vliv na produkci metylesterů (tj. biopaliva) z tuku. U všech testovaných tuků probíhala transesterifikační reakce nejlépe při poměru metanolu k tuku 30:1w/w, další zvýšení na 40:1w/w již nemělo na reakci výrazný vliv. Jako katalyzátor byla použita kyselina sírová a vliv jejího množství na tvorbu metylesterů byl sledován v oblasti koncentrací 1-5% (v/v). U vepřového a hovězího tuku bylo dosaženo maximálních výtěžků při koncentraci 1 až 2% (v/v) kyseliny sírové, u tuku kuřecího až při 4% (v/v). Z hlediska reakčních teplot vhodných pro transesterifikaci je nutné v případě všech testovaných tuků a kyselé katalyzované reakce používat teplotu co nejvyšší tj. za normálního tlaku 95°C. Takto vysoká teplota reakci výrazně urychluje, při nižších teplotách by bylo nutné pracovat s velmi dlouhými reakčními časy. Za těchto podmínek bylo 100% konverze dosaženo po 7 až 9 hodinách.

Úvod

Biodiesel je palivo vyrobené z rostlinných, živočišných nebo odpadních tuků, které se může v různém poměru přimíchávat do ropného paliva, a tím jej nahrazovat při použití do dieselových motorů. Jeho hlavní výhodou je, že se jedná o palivo obnovitelné, biodegradovatelné a netoxické, které neobsahuje síru ani aromatické sloučeniny. V současné době jsou předmětem výzkumu ale i výroby především rostlinné oleje (Crabbe E. et al. 2001, Al-Widyan M.I. et al. 2002, Vicente G. et al. 2004). Využití je možno i odpadní kuchyňské tuky (Zhang Y. et al. 2003). Výzkum zabývající se využitím živočišných tuků tímto způsobem je daleko méně častý než rostlinných tuků, ale objevuje se také, a to především v poslední době (Vicente G. Et al. 2004, Wyatt V. T. et al. 2005). V práci jsme se zaměřili na živočišné tuky, neboť odpadní živočišné tuky se zdají být výhodnější než rostlinné tuky, jak z hlediska ekonomického, tak i po stránce ochrany životního prostředí, neboť odpadají náklady na pěstování a tím tedy i např. používání hnojiv. Oleje a tuky nelze jako palivo používat přímo, neboť se objevuje celá řada problémů. Jedním z nejvýznamnějších je především jejich vysoká viskozita. Tento problém je možno odstranit tzv. transesterifikací. Principem této reakce je převedení triacylglycerolů mastných kyselin tuků na estery nižších alkoholů, jako další využitelný produkt této reakce odpadá glycerol. Transesterifikaci je možno provádět v kyselém nebo alkalickém prostředí, případně enzymaticky.

Výsledky

V rámci experimentálních podmínek byly sledovány hlavní proměnné, a to poměr metanolu k tuku, množství katalyzátoru (tj. kyseliny sírové), reakční teplota a i doba reakce, které mají zásadní vliv na produkci metylesterů (tj. biopaliva) z tuku.

Vliv množství metanolu

U všech testovaných jednodruhových tuků byl nutný poměrně výrazný přebytek metanolu v poměru k tuku, i když teoreticky kompletní transesterifikace by byla možná při stechiometrickém poměru 3:1, pro kompletní reakci byl proto testován hmotnostní poměr metanol : tuk od 10:1w/w do 40:1w/w. Na obr. 1 je znázorněna závislost přebytku metanolu vzhledem k množství hovězího tuku na tvorbu metylesterů. Je zřejmé, že nejvyšších výsledků bylo dosaženo při poměru metanol: tuk 30 až 40:1, přičemž výsledky v tomto rozsahu koncentrace metanolu byly téměř identické. Při poměru metanolu vzhledem k testovanému hovězímu tuku 30:1 činilo množství metylesterů 766,2 mg/g, při poměru 40:1 se jednalo o 768,4 mg/g, což v obou případech znamená 100% výtěžek. U kuřecího a vepřového tuku byl průběh obdobný tj. při testovaném poměru 10:1, případně 20:1 probíhala transesterifikační reakce pomalu, k výraznému zrychlení dochází při poměru 30:1, další zvýšení na 40:1 již nemá na reakci výrazný vliv.

Vliv množství kyseliny sírové

Vliv množství kyseliny sírové na tvorbu metylesterů je také poměrně výrazný, v oblasti námí testovaných koncentrací 1-5% (v/v) vztaheno na reakční směs byl jeho průběh u vepřového a hovězího tuku podobný tj. při koncentraci 1 až 2% (v/v) kyseliny sírové bylo dosaženo maximálních výtěžků a jejím dalším zvyšováním docházelo k mírnému poklesu tvorby metylesterů. U kuřecího tuku byla tendence odlišná, vyšších výtěžků bylo dosahováno až při koncentraci 4% v/v.

Na obr. 2 je znázorněna závislost tvorby metylesterů z vepřového tuku na množství katalyzátoru tj. kyseliny sírové. V tomto případě má závislost klesající tendenci hlavně při zvýšení koncentrace kyseliny na 5% (v/v). Maximální výtěžek metylesterů, který byl v tomto případě získán při koncentraci 1% v/v je 813,4 mg/g tuku, což činí 84,3% z celkových možných.

Vliv teploty a času

Důležitým parametrem ovlivňujícím stupeň transesterifikace je samořejmě také používaná teplota a čas. Z hlediska reakčních teplot vhodných pro metylaci je nutné v případě všech testovaných tuků a kyselé katalyzované reakce používat teplotu co nejvyšší tj. za normálního tlaku 95°C. Takto vysoká teplota reakci výrazně urychluje, při nižších teplotách by bylo nutné pracovat s velmi dlouhými reakčními časy. Reakční čas pochopitelně velmi závisí na ostatních použitých parametrech.

Z obr. 3 je znázorněna rychlost tvorby metylesterů u hovězího tuku v závislosti na stoupající teplotě a je zřejmé, že se vzrůstající teplotou roste i reakční rychlost. Při teplotě 95°C a době reakce 7 hod bylo získáno 734,4 mg ME z 1 g tuku, což činí za 7 hod 96,7% možného výtěžku.

Závěr

Mezi nejdůležitější parametry, které mají vliv na transesterifikaci tuků je molární poměr metanolu k triacylglycerolům, typ a množství katalyzátoru, reakční teplota a také reakční čas. Teoreticky stechiometricky kompletní transesterifikace dle reakce je možná při molárním poměru metanolu k triacylglycerolům 3:1 při výtěžku 3 moly metylesterů a 1 mol glycerolu. Nicméně již dříve citované práce ukázaly, že při tomto poměru je reakční rychlost velmi pomalá a k posunu rovnováhy reakce směrem k tvorbě esterů je potřeba použít výrazný přebytek metanolu. V případě kyselé katalyzované reakce jsme testovali všechny tuky při molárním přebytku metanolu 10:1 až 40:1. U jednodruhových tuků tj. kuřecího, vepřového a hovězího probíhala transesterifikační reakce nejlépe při poměru 30:1w/w, další zvýšení na 40:1w/w již nemělo na reakci výrazný vliv. Jako katalyzátor byla použita kyselina sírová a vliv jejího množství na tvorbu metylesterů byl sledován v oblasti koncentrací 1-5% (v/v). U vepřového a hovězího tuku bylo dosaženo maximálních výtěžků při koncentraci 1 až 2% (v/v) kyseliny sírové, u tuku kuřecího až při 4% (v/v). Z hlediska reakčních teplot vhodných pro transesterifikaci je nutné v případě všech testovaných tuků a kyselé katalyzované reakce používat teplotu co nejvyšší tj. za normálního tlaku 95°C. Takto vysoká teplota reakci výrazně urychluje, při nižších teplotách by bylo nutné pracovat s velmi dlouhými reakčními časy. Za těchto podmínek bylo 100% konverze dosaženo po 7 až 9 hodinách.

Literatura

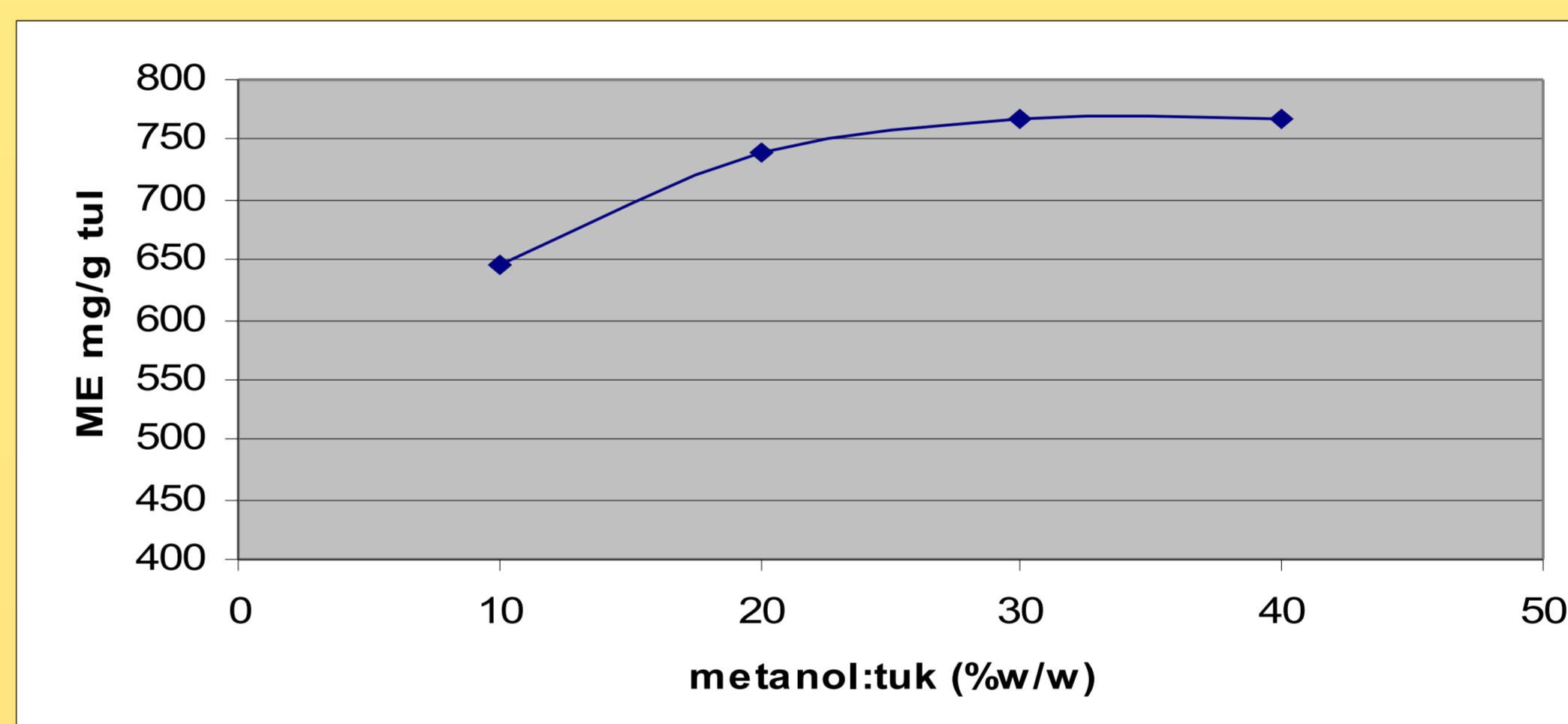
- Al – Widyan M.I., Al – Shyoukh A.O.: Bioresource Technology, 85, 253-256, 2002.
- Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A.: Process Biochemistry, 37, 65-71, 2001.
- Vicente G., Martínez M., Aracil J.: Bioresource Technology, 92, 297-305, 2004.
- Wyatt V.T., Hess M.A., Dunn R.O., Foglia T.A., Haas M.J., Marmor W.N.: JAOCS, 82, 8, 585-590, 2005.
- Zhang Y., Dubé M.A., McLean D.D., Kates M.: Bioresource Technology, 89, 1-16, 2003.

Cíl

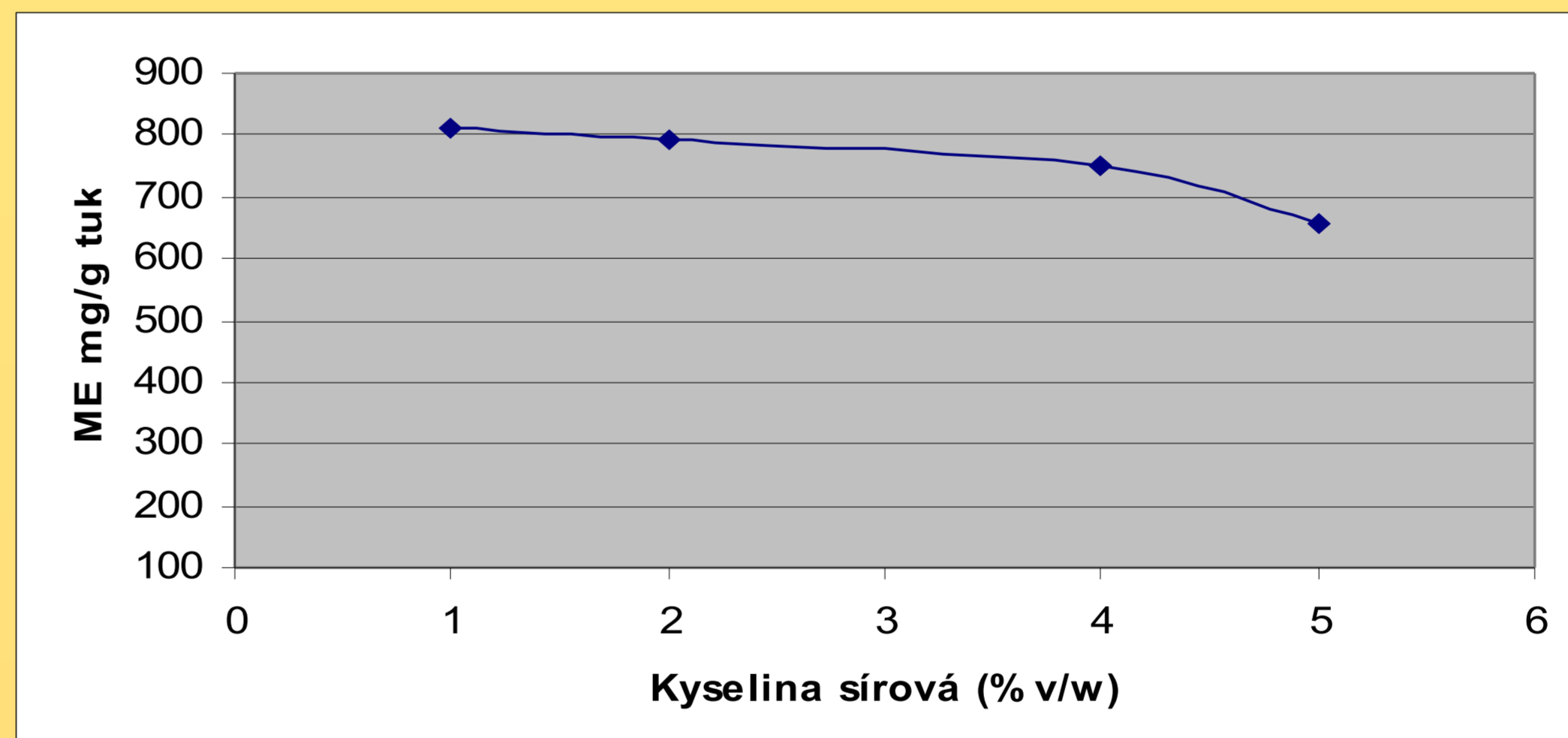
Cílem práce byla optimalizace podmínek kyselé transesterifikace nejběžnějších živočišných tuků s ohledem na další využití v případě odpadních živočišných tuků ve směsi jako je tuk kafelní.

Materiál a metody

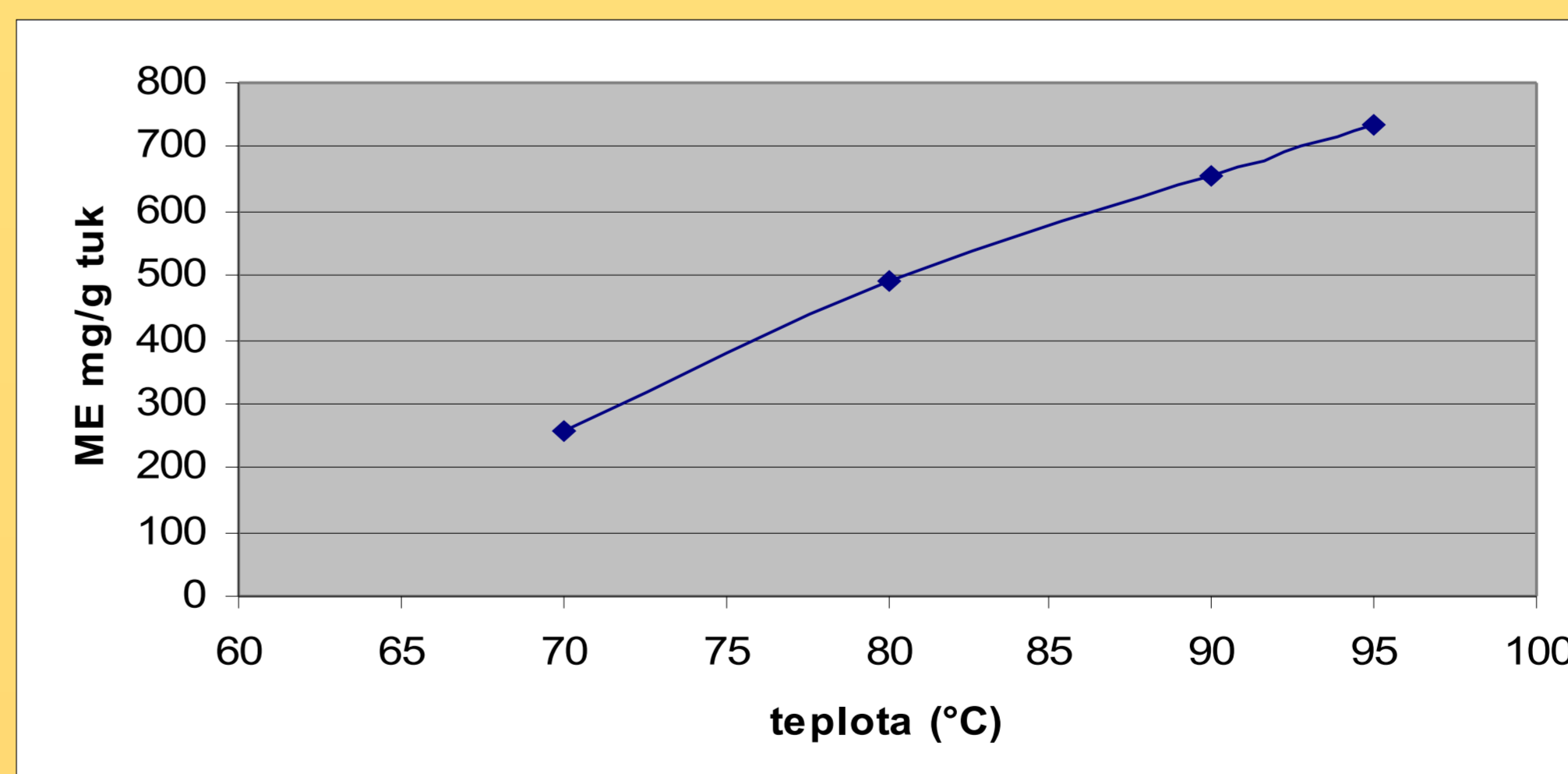
Surový kuřecí tuk, surové vepřové sádlo a surový hovězí lůj byly dodány Českou zemědělskou univerzitou. Tuky byly nejprve vyškvařeny, a poté uchovávány při -18°C. Methanol, diethylether, hexan a kyselina sírová byly od firmy Lach – Ner, s.r.o., Česká republika. Standardy methylesterů mastných kyselin byly od firmy Sigma. Vlastní esterifikace byly prováděny v kulatých baňkách zahříváním pod zpětným chladičem na vodní lázni. Složení mastných kyselin a průběh transesterifikace byl sledován metodou kapilární plynové chromatografie na chromatografu Hewlett – Packard 6890N s nástřikem split (240°C) za použití kolony DB-23, 60m, 0,25mm, 0,25um a detektorem FID (280°C).



obr.1. Vliv množství metanolu na tvorbu metylesterů u hovězího tuku; 1,77% H₂SO₄, 95°C, 7 hod.



obr.2. Vliv množství kyseliny sírové na průběh esterifikace u vepřového tuku; metanol:tuk 30:1(w/w), 95°C, 7 hod.



obr.3. Vliv reakční teploty na tvorbu metylesterů u hovězího tuku; metanol:tuk 30:1(w/w), 1% H₂SO₄, 7 hod.