

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ



TECHNOLOGIA CHEMICZNA

**CZYNNOŚCI JEDNOSTKOWE NA PODSTAWIE PROCESU
OTRZYMYWANIA ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH**

M. Joskowska, J. Łuczak, K. Piszcz

Gdańsk 2020/21

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z czynnościami jednostkowymi stosowanymi do otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (biopaliwa) z oleju rzepakowego rafinowanego oraz posmażalnicy.

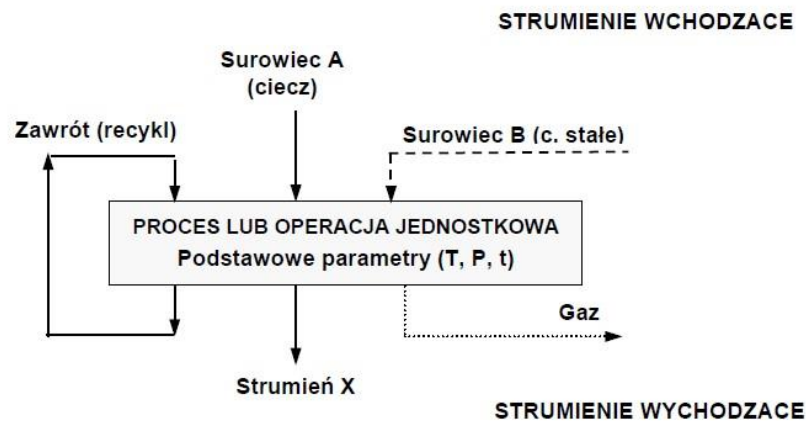
2. WPROWADZENIE

2.1. CZYNNOŚCI JEDNOSTKOWE, SCHEMAT IDEOWY

Procesy podstawowe/czynności jednostkowe - elementarne etapy, jakie można wyróżnić w dowolnym procesie produkcyjnym przemysłu chemicznego, charakteryzujące się:

- określonym zespołem przemian fizycznych charakterystycznych ze względu na zachodzącą reakcję chemiczną (*procesy jednostkowe*),
- określonym zespołem przemian fizycznych (bez reakcji chemicznej) charakterystycznych ze względu na ich skutek (*operacje jednostkowe*),

Schemat ideowy (blokowy) to graficzne przedstawienie procesu technologicznego polegające na zestawieniu poszczególnych procesów i operacji jednostkowych (czynności jednostkowych) w kolejności ich realizacji oraz wszystkich występujących strumieni masowych (Rys. 1). Jest on szczególnie przydatny w przypadku skomplikowanych technologii, składających się z wielu procesów i operacji oraz licznych, cyrkulujących strumieni masowych. Ułatwia analizę całego procesu oraz opracowywanie bilansu masowego.



Rys. 1. Elementy schematu ideowego

Konstruując schemat ideowy, procesy i operacje jednostkowe przedstawia się na ogół w formie prostokątów, w których zamieszcza się ich nazwy oraz podstawowe parametry procesowe. Strumienie masowe przedstawia się w formie linii zaopatrzonej w strzałki wskazujące kierunek przepływu. Schemat ideowy powinien zawierać zestawienie czynności jednostkowych w kolejności zgodnej z rzeczywistym biegiem procesu:

- symbole umieszcza się w kolejności głównego ciągu technologicznego, w pionowym układzie poczynając od góry arkusza;

- istotne jest rozbitcie całego procesu technologicznego „na czynniki pierwsze”, to jest procesy i operacje jednostkowe oraz sprecyzowanie ich parametrów;
- ciągi procesów pomocniczych powinny się rozmieścić obok ciągu głównego lub na odrębnych arkuszach;
- zwykle, strumienie masowe wchodzące rysuje się „od góry”, natomiast wychodzące „od dołu” prostokątów oznaczających poszczególne procesy i operacje jednostkowe;
- można graficznie wyróżnić stan skupienia dla poszczególnych strumieni (ciekłe, gazowe, ciała stałe).

2.2. ESTRY METYLOWE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH JAKO BIOPALIWO

Biopaliwa to stałe, ciekłe lub gazowe paliwa powstające w wyniku przetworstwa biomasy. Najczęściej wytwarzane są z jadalnych surowców takich jak buraki cukrowe, trzcina cukrowa, ziemniaki, zboża oraz rośliny oleiste (rzepak, słonecznik, soja). Ponadto surowcami do produkcji biopaliw mogą być także drewno i jego opady, słoma oraz oleje innych roślin – najczęściej niejadalnych.

Jednym z najpowszechniej stosowanych biopaliw w Polsce są estry metylowe kwasów tłuszczowych (EMKT), potocznie zwane biodieslem, przeznaczone do silników wysokoprężnych (Diesla). Jako biopaliwa stosuje się:

- 100%, czyste EMKT,
- mieszanki paliwowe w których komponentem są metylowe estry wyższych kwasów tłuszczowych, takie jak:
 - tzw. B20 (20% EMKT i 80% oleju napędowego),
 - tzw. B80 (80% EMKT i 20% oleju napędowego), -
 - inne mieszanki estrów i oleju napędowego.

Surowcem dla produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych są tłuszcze zwierzęce i oleje roślinne: olej słonecznikowy, olej bawełniany, olej sojowy, olej kukurydziany, olej rzepakowy (najczęściej stosowany w Polsce). Stosuje się również odpadowe oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce.

W Polsce rzepak można uprawiać niemal na terenie całego kraju, jednak produkcja koncentruje się w rejonie Żuław, Pomorza Zachodniego, Kujaw, Lubelskim, Opolskim, Wrocławskim, Olsztyńskim. Na cele spożywcze i energetyczne należy uprawiać odmiany podwójnie ulepszone „00”, o niskiej zawartości kwasu erukowego i glukozyolanów. Wynika to z faktu, że związki te występujące w nasionach rzepaku, częściowo przechodzą do oleju, zaś znaczna część pozostaje w produkcie ubocznym, jakim jest śruta poekstrakcyjna lub wyciek. Olej rzepakowy najczęściej zawiera (w % mas.):

- 50-66% kwasu oleinowego;
- 18-30% kwasu linolowego;
- 6-14% kwasu linolenowego;
- 0-5% kwasu galoleionowego;
- 0-5% kwasu erukowego w postaci triacylogliceroli.

Trudności w bezpośrednim zastosowaniu oleju rzepakowego jako paliwa wynikają z kilku cech istotnie różniących go od olejów napędowych, a szczególnie:

- lotność - olej napędowy odparowuje w około 85% przy podwyższeniu temperatury do 350°C, zaś olej rzepakowy zaczyna się rozkładać już w 250°C,
- lepkość kinematyczna - w temperaturze 10°C olej napędowy wykazuje lepkość ok. $1 \cdot 10^{-5}$ [m²/s], podczas gdy olej rzepakowy ponad $9 \cdot 10^{-5}$ [m²/s]. Lepkość może dodatkowo rosnąć w wyniku reakcji polimeryzacji składników o charakterze nienasyconym,
- podatność na samoczynny zapłon - charakteryzowana jest liczbą cetanową; dla oleju napędowego wynosi ona ok. 50, zaś dla oleju rzepakowego 32–36.

Z tych właśnie powodów olej roślinny poddawany jest dalszemu przetwarzaniu metodami chemicznymi w celu uzyskania pełnowartościowego paliwa do silników z zapłonem samoczynnym.

Aby oleje roślinne mogły być użyte jako paliwo silnikowe, należy je zmodyfikować. Lepkość można zmniejszyć przez:

- rozcieńczenie oleju roślinnego paliwem dieslowskim pochodzenia naftowego (metoda ta jest jednak tylko częściowo skuteczna);
- mikroemulgowanie z alkoholami małowcząsteczkowymi, np. metanolem lub etanolem w obecności jonowego bądź niejonowego emulgatora;
- pirolizę lub kraking i następnie wydzielenie odpowiedniej frakcji w drodze destylacji; • transestryfikację (określaną również jako alkoholizę) małowcząsteczkowymi alkoholami (metanolem, etanolem i butanolem).

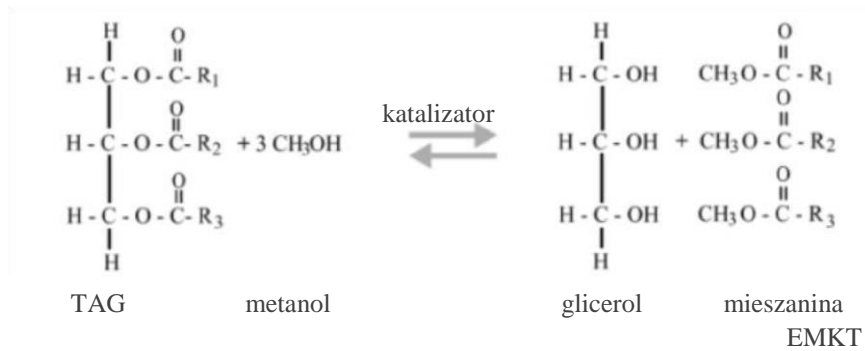
Najczęściej stosuje się reakcję trans estryfikacji olejów roślinnych metanolem. Ostatnie lata przyniosły znaczny postęp w zakresie możliwości produkcji paliwa z rzepaku, a mianowicie są dostępne w naszym kraju urządzenia do tłoczenia oleju i dalszego przetworzenia na biopaliwo. W procesie technologicznym przetwarzania rzepaku na paliwo wyróżnia się następujące etapy:

- wytłoczenie oleju lub ekstrakcję rozpuszczalnikiem;
- przygotowanie oleju do procesu transestryfikacji np. przez jego odkwaszenie;
- przygotowanie mieszaniny katalitycznej, proces transestryfikacji, odparowanie metanolu;
- rozdzielenie faz, neutralizację i osuszenie EMKT.

Podczas wytłaczania oleju powstaje produkt – wytloki rzepakowe, które przeznacza się na paszę w odpowiednich proporcjach dla wszystkich grup zwierząt.

2.3. TRANSESTRYFIKACJA

Transestryfikacja polega na wymianie chemicznie związanej w cząsteczce triacyloglicerolu (TAG) gliceryny na dodany alkohol metylowy lub etylowy w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego zgodnie z reakcją (Rys. 2):



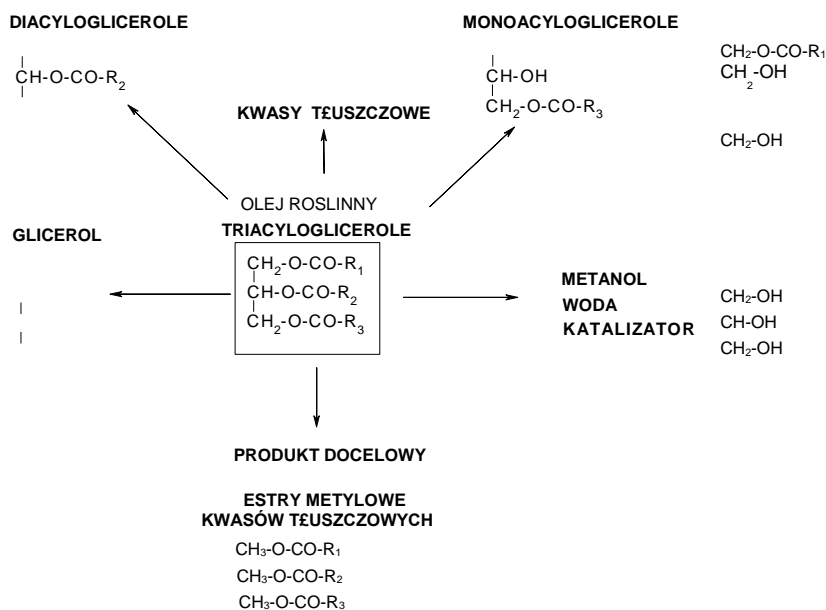
Rys. 2. Schemat reakcji transestryfikacji oleju roślinnego metanolem

Otrzymywanie estrów metylowych i etylowych kwasów tłuszczowych jest realizowane przede wszystkim w obecności katalizatorów zasadowych: KOH, NaOH, Na₂CO₃, CH₃COONa.

W wyniku reakcji otrzymuje się dwie frakcje:

- górną – mieszanina estrów metylowych kwasów tłuszczowych;
- dolną – glicerynową.

Obok produktu głównego - estrów metylowych kwasów tłuszczowych (EMKT) powstają nieprzereagowane monoacyloglicerole i diacyloglicerole. Na Rys. 3 wyszczególniono produkty powstające w wyniku reakcji. Produkty uboczne muszą zostać usunięte z mieszaniny poreakcyjnej, ponieważ estry jako biopaliwo powinny charakteryzować się określoną normami czystością.



Rys. 3. Możliwe produkty reakcji transestryfikacji

Reakcję transestryfikacji określa się również jako alkoholizę bądź metanolizę. Właściwości produktów procesu transestryfikacji zależą od chemicznego składu oleju roślinnego i stopnia jego oczyszczenia, a także od użytego alkoholu i warunków procesu tj.:

- stosunku molowego alkoholu i oleju;

- temperatury;
- czasu prowadzenia procesu;
- rodzaju użytego katalizatora.

Proces transestryfikacji może być prowadzony w różnych warunkach, przykładowo:

- jeśli stosuje się katalizator alkaliczny, proces może być prowadzony w temperaturze otoczenia,
- jeśli używa się katalizatora kwaśnego - w temperaturze ok. 100°C,
- jeśli nie stosuje się katalizatora - w temperaturze powyżej 250°C.

Transestryfikację olejów roślinnych można prowadzić również metodą enzymatyczną, stosując biokatalizatory w postaci enzymów, np. immobilizowaną lipazę (*lipase candida rugosa*).

W praktyce przemysłowej proces transestryfikacji prowadzi się najczęściej w temperaturze 60–70°C w obecności katalizatora alkalicznego. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji estrów, zwykle stosuje się nadmiar metanolu. Wymaga się aby substrat olejowy był prawie całkowicie odkwaszony (liczba kwasowa oleju nie powinna przekraczać 0,4 mg KOH/g), a metanol powinien być całkowicie bezwodny.

Wyniki badań wpływu rodzaju zasady na stopień przereagowania triacylogliceroli oleju rzepakowego do estrów metylowych, ukazują iż największą wydajność procesu osiąga się przy użyciu jako katalizatora wodorotlenku cezu a w następnej kolejności wodorotlenku potasu, wodorotlenku sodu a najniższą wartość uzyskano dla wodorotlenku litu.

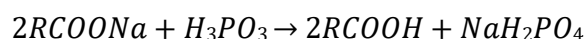
Zastosowanie mocniejszej zasady, podwyższenie temperatury jak również wzrost stosunku molowego metanolu do oleju powoduje zwiększenie stopnia przereagowania oleju rzepakowego do estrów metylowych. Wydajność procesu transestryfikacji zawiera się w przedziale 88–98%.

2.4. FRAKCJA GLICERYNOWA

Przerób surowej frakcji glicerynowej obejmuje w pierwszym etapie zakwaszenie w celu rozdzielenia kwasów tłuszczowych i gliceryny, a następnie odparowanie toksycznego metanolu. Oczyszczanie można przeprowadzić za pomocą kwasu mineralnego np. 85% kwasu fosforowego.

Dodatek kwasu powoduje rozdział wód na trzy fazy:

- **Górną** – zawiera ona wolne kwasy tłuszczowe. Obecne w wodach glicerynowych mydła ulegają kwaśnej hydrolizie tworząc wolne kwasy tłuszczowe zgodnie z reakcją:



- **Środkową** – zakwaszona frakcja glicerynowa zawierająca metanol;
- **Dolną** – zawierającą kwaśny fosforan sodu oraz strącone białka, śluzę i inne zanieczyszczenia. Do oczyszczania surowych wód glicerynowych można stosować także kwas siarkowy. Wówczas dolną warstwę stanowi siarczan sodowy.

Na podstawie objętości i składu frakcji górnej można wnioskować o surowcu i sposobie przeprowadzania transestryfikacji. Jeżeli ilość frakcji górnej jest duża może to oznaczać, że surowiec (olej, tłuszcz) użyty do produkcji EMKT charakteryzował się wysoką liczbą kwasową $LK > 1$. Kwasy tłuszczowe wydzielone jako warstwa górna podczas oczyszczania wód glicerynowych można poddać estryfikacji metanolem otrzymując EMKT.

W wyniku transestryfikacji i oczyszczenia frakcji glicerynowej można otrzymać glicerynę o stężeniu 97% przy zawartości popiołu 2% i pozostałości organicznej 0,5%. Destylacja próżniowa tego surowca daje produkt o jakości technicznej.

Warstwa dolna oprócz soli i w/w zanieczyszczeń zawierać może też mydła oraz glicerol. Zakwasza się ją 10% HCl wydzielając tym samym KT. Glicerynę można odzyskać ługując ją ostrożnie wodą lub metanolem tak, aby ograniczyć jej zasolenie. Pozostały roztwór fosforanu lub siarczanu po neutralizacji mlekiem wapiennym i zatężeniu może być stosowany jako nawóz mineralny.

2.5. TRANSESTRYFIKACJA OLEJU ODPADOWEGO

Obecnie stosowane technologie przetwarzania olejów roślinnych na paliwa do silników Diesla stawiają ostre wymagania jakościowe surowcom, narzucając wysoką zawartość triacylogliceroli. Jednak w ramach ochrony środowiska jak i poprawy ekonomii obecnych procesów reestryfikacyjnych wykorzystuje się również jako substraty w procesie transestryfikacji przepracowane oleje roślinne i niektóre tłuszcze zwierzęce.

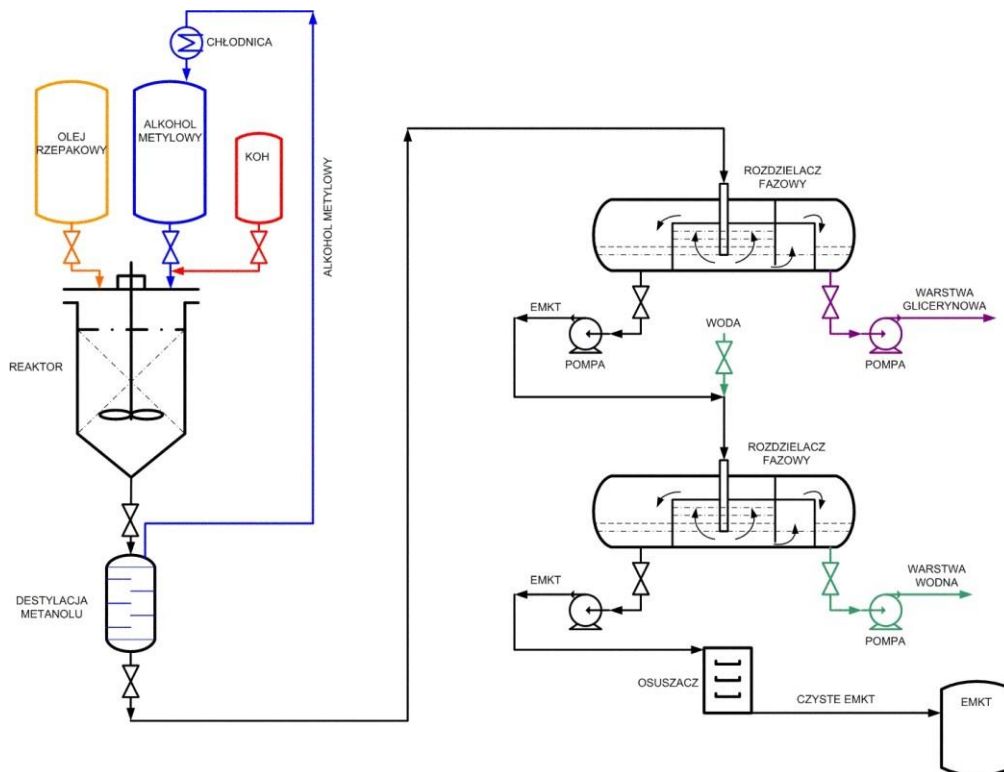
Większość wytwarzanych olejów jadalnych jest spożywana, przy czym znaczna ich część stosowana do smażenia pozostaje jako odpad. Z ekonomicznego punktu widzenia oleje posmażalnicze są alternatywnym surowcem do produkcji biopaliwa.

W wielu krajach zużyte oleje posmażalnicze z zakładów spożywczych są gromadzone w oddzielnych pojemnikach i przeznaczane do dokarmiania zwierząt hodowlanych, natomiast olej zużywany w gospodarstwach domowych jest wylewany do kanalizacji, stanowiąc tym samym dodatkowe zanieczyszczenie ścieków.

Przykładem racjonalnego zagospodarowania olejów odpadowych jest Austria, gdzie w 1994 r. w Mureck w Austrii firma Vogel & Noot uruchomiła pierwszą fabrykę do produkcji EMKT pochodzących ze zużytych olejów posmażalniczych.

2.6. PRZEMYSŁOWY SPOSÓB WYTWARZANIA EMKT

Na Rys. 4 przedstawiono schemat technologiczny procesu wytwarzania EMKT oleju rzepakowego z zastosowaniem katalizatora zasadowego. Olej rzepakowy oraz mieszaninę katalityczną (katalizator w metanolu) wprowadza się do reaktora.



Rys. 4. Schemat procesu wytwarzania EMKT z zastosowaniem katalizatora zasadowego

Z reaktora, po procesie transestryfikacji, mieszanina reakcyjna przechodzi przez odparowywacz, gdzie zostaje odparowany metanol i zawrócony do procesu transestryfikacji. Odzysk metanolu prowadzi do obniżenia kosztów procesu, jak również polepszenia jakości produktu. W rozdzielaczu fazowym następuje rozdział na warstwę estrów metylowych i warstwę glicerynową. Otrzymane estry, które mają mieć zastosowanie jako paliwo muszą wykazać wartość pH na poziomie 7, obecność ewentualnych alkaliów uszkadza pompę wtryskową silnika, dlatego kierowane są do przemycia wodą. Można stosować przemywanie wodą z dodatkiem kwasu. Po dodaniu wody ponownie kieruje się estry do rozdzielacza i po oddzieleniu warstwy wodnej, która zawiera ewentualne zanieczyszczenia i mydła warstwę estrów osusza się. Proces umożliwia otrzymanie z dobrą wydajnością, wysokiej jakości biopaliwa.

2.7. ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY A PRODUKCJA BIOPALIW

Badania nad zastosowaniem biopaliw na bazie olejów roślinnych prowadzone były w transporcie podziemnym, powietrznym i naziemnym. Wyniki potwierdzają pozytywny wpływ biopaliw na środowisko, w porównaniu z paliwami pochodzenia mineralnego. Dotyczy to w szczególności:

- obniżenia emisji tlenków siarki;
- obniżenia emisji tlenku węgla(IV), tlenku węgla(II), i cząstek stałych (niższe zadymienie);
- niższa emisja związków kancerogennych (PAH);
- antywybuchowe właściwości;

- biodegradowalność;
- dodatek estrów metylowych kwasów tłuszczowych do beziarkowych olejów napędowych poprawia właściwości smarne oleju.

Biopaliwo wykazuje natomiast wyższą emisję tlenków azotu w porównaniu z paliwami konwencjonalnym. Zmniejszenie emisji szkodliwych produktów spalania biopaliwa można uzyskać dzięki zastosowaniu katalizatorów redukujących NO_x. Ich dobór jest ułatwiony ze względu na brak związków siarki w biopaliwie.

EMKT ulegają biodegradacji przynajmniej dwa razy szybciej niż olej napędowy ropopochodny, stąd jako komponent/dodatek do oleju napędowego poprawiają biodegradowalność oleju napędowego. Dobra biodegradowalność paliw zawierających EMKT wynika z prostej budowy cząsteczki estru metylowego (prosty łańcuch węglowy z dwoma atomami tlenu na jednym końcu). Estrы są paliwem bezpiecznym w przechowywaniu i stosowaniu, ze względu na brak ryzyka wybuchu par.

Literatura:

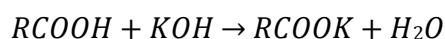
- a. Synoradzki L., Wisiański J. (red.), Projektowanie procesów technologicznych. Od laboratorium do instalacji przemysłowej, Warszawa 2006.
- b. Juliszewski T., Biopaliwo rzepakowe, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2007.
- c. Praca zbiorowa pod red. Podkówa W., Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku, Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz, 2004.
- d. Praca zbiorowa pod red. Knothe G., The biodiesel handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.
- e. Kupczyk A. Borowski P., Powąska M., Ruciński D., Biopaliwa transportowe w Polsce, Stan aktualny i perspektywy, Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, WEMA Wydawnictwo-Poligrafia Sp. z o.o., Warszawa 2011.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. LABORATORIUM 1 – ANALIZA CHEMICZNA SUROWCA

Celem ćwiczenia jest opisanie jakości surowca poprzez wyznaczenie liczby kwasowej następujących próbek olejów: olej rafinowany, olej posmażalniczy oraz mieszanina oleju rafinowanego i posmażalniczego w stosunku 1:1.

Liczba kwasowa (LK) – wyraża ilość miligramów wodorotlenku potasu potrzebną do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) zawartych w 1 g badanego oleju. Zawartość WKT jest konsekwencją stopnia hydrolizy triacylogliceroli.



Zasada metody polega na odmiareczkowaniu wolnych kwasów tłuszczowych znaną ilością KOH wobec fenoloftaleiny.

Do kolby stożkowej odważa się odpowiednią ilość tłuszczu. Wielkość próbki należy dobierać się w zależności od przewidywanej liczby kwasowej, a mianowicie przy LK do 5 - ok. 10 g (olej rafinowany, mieszanina olejów), przy LK powyżej 5 - ok. 5 g (olej posmażalniczy). Do kolby dodaje się 50 cm³ mieszaniny alkoholowo-eterowej (alkohol etylowy: eter etylowy - 1:1), miesza się, dodaje kilka kropel fenoloftaleiny i miareczkuje 0,1N roztworem KOH do uzyskania utrzymującego się przez 1 min. jasnoróżowego zabarwienia. Wynik oblicza się z następującego wzoru:

$$LK = \frac{V \cdot 5,61}{m}$$

gdzie, V - objętość ściśle 0,1M roztworu KOH zużytego do miareczkowania [cm³]; m - odważka oleju [g];

5,61 - ilość KOH zawarta w 1cm³ ściśle 0,1M roztworu KOH [mg].

Wykonać **trzy** powtórzenia oznaczenia LK.

Spotyka się sposób wyrażania kwasowości oleju w tzw. stopniach kwasowości (°K), czyli cm³ 0,1 M KOH/10 g tłuszczu. Do przeliczenia liczby kwasowej, stopni kwasowości oraz % wolnych kwasów tłuszczowych (w przeliczeniu na kwas oleinowy) stosuje się odpowiednie mnożniki (Tabela 1).

Tabela 1. Przeliczniki liczby kwasowej, stopni kwasowości oraz % wolnych kwasów tłuszczowych na kwas oleinowy

Liczba kwasowa (LK) [mg KOH/1 g]	Stopnie kwasowości (°K) [cm ³ 0,1M KOH/10 g]	Wolne kwasy tłuszczowe (WKT) [%]
1	1,781	0,503
0,561	1	0,282
1,989	3,542	1

Dopuszczalne wartości LK zalecane przez polskie normy (z punktu widzenia przydatności do spożycia) w wybranych olejach/tłuszczach wynoszą (tabela 2):

Tabela 2. Dopuszczalne wartości LK zalecane przez polskie normy

Olej/tłuszcz	Liczba kwasowa (LK)
olej sojowy	0,3 ^[1]
olej słonecznikowy	0,3 ^[1]
olej rzepakowy	0,3 ^[1]
olej palmowy	0,3 ^[1]
olej kokosowy	0,3 ^[1]
oliwa z oliwek	6,6 (rafin. 0,6) ^[2]
smalec	1,1 ^[3]

Zgodnie z normą PN-EN 14214:2004 liczba kwasowa EMKT nie powinna przekraczać 2,0 mg KOH/g.

3.2. TRANSESTRYFIKACJA OLEJU RZEPAKOWEGO

Celem ćwiczenia jest otrzymanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych w wyniku transestryfikacji zasadowej oleju rzepakowego: rafinowanego, posmażalniczego oraz mieszaniny oleju rafinowanego i posmażalniczego w stosunku 1:1.

Wykonanie ćwiczenia

Transestryfikację oleju prowadzi się z 2-krotnym stechiometrycznym nadmiarem metanolu. Do kolby okrągłodennej odważyć 150 g oleju. W kolbie stożkowej odważyć obliczoną ilość NaOH oraz CH₃OH (0,5% mas. katalizatora w stosunku do masy oleju) i dokładnie wymieszać do całkowitego rozpuszczenia NaOH. Roztwór katalizatora w alkoholu dodać do oleju. Mieszaninę reakcyjną ogrzewać w 60°C przez 1h. Po ostygnięciu, należy przelać mieszaninę reakcyjną do rozdzielacza i pozostawić do rozdzielenia na dwie frakcje:

- **górną**: warstwa estrów metylowych kwasów tłuszczowych - EMKT;
- **dolną**: warstwa glicerynową.

Frakcje rozdzielić, frakcję estrową zważyć.

Opracowanie uzyskanych wyników

W tabeli S1 przedstawionej we wzorze sprawozdania zebrać wyniki oznaczeń LK. Przeprowadzić statystyczną analizę wyników – przeprowadzić test Q-Dixona, obliczyć średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru, odchylenie standardowe wartości średniej arytmetycznej oraz przedział ufności. Wartość średnią LK przeliczyć na %WKT.

W tabeli S2 przedstawionej we wzorze sprawozdania zebrać wartości LK uzyskane przez wszystkie podgrupy laboratoryjne. Wszystkie tabele opatrzyć odpowiednim tytułem. We wnioskach porównać i przedyskutować wyniki uzyskane przez wszystkie podgrupy.

W punkcie 2 we Wzorze sprawozdania zebrać informacje dotyczące prowadzenia procesu transestryfikacji.

3.3. LABORATORIUM 2 – OCZYSZCZANIE FAZY ESTROWEJ

Celem ćwiczenia jest oczyszczanie fazy estrowej otrzymanej w trakcie laboratorium nr 1 oraz analiza zawartości glicerolu w fazie glicerynowej.

3.3.1. Oczyszczanie frakcji estrowej

W wyniku syntezy przeprowadzonej podczas laboratorium nr 1 w rozdzielaczu znajdują się dwie frakcje:

- **górna:** warstwa estrów metylowych kwasów tłuszczowych (EMKT);
- **dolna:** warstwa glicerynową.

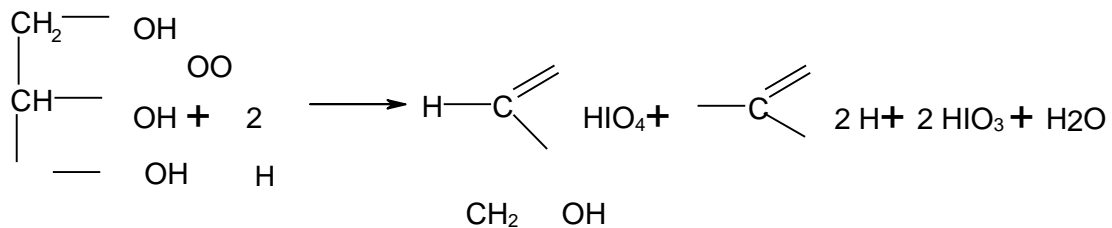
Fracje rozdzielić, górną warstwę poddać procesowi oczyszczania obejmującego następujące etapy:

- oddestylowanie nadmiaru metanolu;
- przemycie wodą do uzyskania pH 7 (w rozdzielaczu);
- osuszenie z zastosowaniem żelu krzemionkowego (jednoczesne oddzielenie ewentualnych resztek mydeł).

Otrzymany produkt estry metylowe kwasów tłuszczowych zważyć.

3.3.2. Oznaczenie zawartości glicerolu w fazie glicerynowej

Zasada oznaczenia - metoda polega na utleniającym działaniu kwasu m-nadjodowego na dwie sąsiadujące grupy hydroksylowe w glicerynie, przy czym następuje rozerwanie łańcucha węglowego i powstaje jedna cząsteczka kwasu mrówkowego oraz dwie cząsteczki aldehydu wg reakcji:



Otrzymany kwas mrówkowy miareczkuje się 0,1 M wodorotlenkiem sodowym.

Odważyć próbkę badanej gliceryny w ilości według tabeli 4 i przenieść do kolby stożkowej. Próbkę rozpuścić w 50 cm³ wody, dodać 5 kropli błękitu bromotymolowego, całość zobojętnić 0,1 M roztworem NaOH do wystąpienia czysto niebieskiego zabarwienia. Następnie dodać pipetą 50 cm³ roztworu m-nadjodanu sodu, wymieszać, lekko zamknąć szklanym korkiem i pozostawić na 20 min w ciemnym miejscu. Po upływie tego czasu dodać 10 cm³ roztworu glikolu etylenowego w wodzie (1:1), wymieszać i ponownie pozostawić w tych samych warunkach. Do próbki dodać 5 kropli roztworu wskaźnika błękitu bromotymolowego i miareczkować 0,1 M roztworem wodorotlenku sodu. Równoległe wykonać w tych samych warunkach próbę ślełą.

Tabela 4. Wielkość odważki frakcji glicerynowej do oznaczania zawartości glicerolu

Przewidywana zawartość glicerolu, %		Odważka, g	
90 - 100	0,45		
80 - 90	0,50		
70 - 80	0,55		
60 - 70	0,65	poniżej 60	0,75

Zawartość gliceryny oblicza się w procentach wg wzoru:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot f \cdot 0,009202 \cdot 100}{m}$$

gdzie:

X - zawartość gliceryny [%];

V - objętość 0,1M NaOH zużytego na miareczkowanie próby właściwej [cm^3];

V_1 - objętość 0,1M wodorotlenku sodowego zużytego na miareczkowanie próby ślepej [cm^3];

f - mnożnik przeliczeniowy na ściśle 0,1M wodorotlenek sodowy (1); m - naważka próbki badanej, [g];

0,009209 - masa gliceryny odpowiadającej 1 cm^3 0,1 M NaOH.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń różniących się nie więcej niż 0,5%.

Zgodnie z normą PN-EN 14214:2004 maksymalna zawartość wolnego glicerolu w EMKT wynosi 0,02%.

Sprawozdanie nr 2. Opracowanie wyników:

W punkcie 2 we Wzorze sprawozdania zebrać informacje dotyczące prowadzenia procesu transestryfikacji. Obliczyć wydajność procesu transestryfikacji zasadowej. W dyskusji wyników porównać wydajności procesu uzyskane przez poszczególne grupy.

Uzyskane wyniki oznaczeń zebrać w tabeli S3 i S4. Przeprowadzić statystyczną analizę wyników podobnie jak przy oznaczaniu LK.

Proces otrzymywania i oczyszczania EMKT przedstawić na schemacie ideowym.

3.4. LABORATORIUM 3 – ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA EMKT

Celem ćwiczenia jest ocena właściwości użytkowych (gęstość, współczynnik lepkości, temperatura zapłonu) otrzymanego produktu.

3.4.1. Oznaczenie gęstości:

Gęstość otrzymanego biopaliwa wyznaczyć metodą piknometryczną, uwzględnić temperaturę otoczenia. Czysty, wysuszony piknometr zważyć na wadze analitycznej, zanotować wynik ($m_{p1} \pm 0,001\text{g}$). Piknometr napełnić wodą destylowaną, wysuszyć i zważyć, notując wynik ($m_w \pm 0,001\text{g}$). Piknometr wysuszyć, ponownie zważyć (m_{p2}), napełnić biopaliwem i zważyć notując masę ($m_b \pm 0,001\text{ g}$). Wyznaczyć średnią arytmetyczną z co najmniej trzech oznaczeń. Jeśli wyniki dwóch oznaczeń różnią się o wartość większą niż $0,005\text{ g/cm}^3$ - pomiar powtórzyć. Wyprowadzić wzór na obliczenie gęstości w temperaturze pomiaru.

Stosując współczynnik korekcyjny obliczyć gęstość EMKT w temperaturze 15°C. W tym celu zastosować wzór, w którym gęstość ρ_T w temperaturze badania T w zakresie temperatur 20° do 60°C oznacza się wg EN ISO 3675.

$$\rho_{15} = \rho_T + 0,723(T - 15)$$

3.4.2. Oznaczenie lepkości:

Lepkość otrzymanych estrów wyznaczyć wiskozymetrem Höpplera w temperaturze 40°C. Lepkościomierz Höpplera to urządzenie składające się z termostатовanej rury szklanej, do której wlewa się badaną ciecz. Pomiar polega na zmierzeniu czasu t , który zajmuje kuli o średnicy d i znanej gęstości ρ_1 , opadającej w cieczy o gęstości ρ_2 , przebycie określonego odcinka o długości l (oznakowanego kreskami na szkłe).

W wiskozymetrze Höpplera lepkość badanego ośrodka wyznaczana jest na podstawie czasu opadania kuli o znanej wielkości i gęstości na określonym odcinku pionowo ustawionej rurki.

Lepkość wyznaczana jest ze wzoru:

$$\eta = F \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K$$

gdzie,

η - lepkość dynamiczna [cP]; F - czas opadania kuli [s]; ρ_1 - gęstość kuli (dla kulki nr 2 $\rho_1 = 2,410 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

ρ_2 - gęstość badanej cieczy w temperaturze pomiaru [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$];

K - stała kuli (dla kulki nr 2 $K = 0,0741 \text{ cP}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$);

Pomiar lepkości przeprowadzić w temperaturze 40°C.

Starannie umyć, suchą rurę pomiarową umocować w aparacie i zamknąć zakrętką od dołu, po czym napełnić badaną cieczą. Za pomocą szczypic wprowadzić do wnętrza napełnionej rury kulę dobraną tak, aby czas jej opadania wynosił więcej niż 10 i mniej niż 180 sekund. Parametry charakterystyczne kul podane są w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyczne parametry kul

Nr kuli	Średnica kuli dla 20°C [mm]	Masa kuli [g]	Gęstość kuli dla 20°C [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Stała kuli K [$\text{cP}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
1	15,803	4,9812	2,410	0,00913
2	15,628	4,8170	2,410	0,0741

3	15,148	4,3862	2,410	0,789
4	14,148	3,5781	2,413	5,37
5	13,500	10,0269	7,784	10,6
6	10,000	4,0835	7,80	40,5

3.4.3. Pomiar temperatury zapłonu metodą Pensky-Martens

Temperatura zapłonu – najniższa temperatura, przy której w ściśle określonych warunkach następuje zapalenie par oleju od zewnętrznego źródła ognia (miara zawartości lotnych składników).

Temperatura palenia – najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu, palą się przez pewien okres (podany w normie) po oddaleniu płomienia.

Temperatura palenia według tej metody jest to najniższa temperatura, przy której zapalone pary badanego produktu palą się co najmniej przez 3 sekundy po oddaleniu płomienia.

Do wyznaczenia temperatury zapłonu otrzymanych EMKT zastosowany zostanie półautomatyczny aparat Pensky'ego–Martensa przeznaczony do pomiaru temperatury zapłonu olejów mineralnych i innych cieczy łatwopalnych zgodnie z normami m.in. ASTM D 93 i ISO 2719. Zastosowana metoda polega na ogrzewaniu próbki w tyglu zamkniętym przy określonej prędkości mieszania i zbliżaniu w ustalonych odstępach czasu płomienia, aż do momentu w którym nastąpi zapalenie się par produktu. Za temperaturę zapłonu przyjmuje się najniższą temperaturę, w której pary badanego produktu tworzą z powietrzem mieszaninę zapalającą się przy zbliżeniu płomienia.

Do czystego i osuszonego tygla ustawionego poziomo wlać badany produkt do poziomu zaznaczonego wskaźnikiem, a następnie umieścić go w aparacie. Wkładając tygiel upewnić się, że jego ścianka powyżej znaku nie jest zwilżona próbką. Na tygiel założyć pokrywę testową (z mieszadłem, zapadką i urządzeniem zapłonowym). Pokrywa musi ściśle zakrywać tygiel. Blokada na dolnej krawędzi pokrywy musi zgadzać się z odpowiadającym jej urządzeniem na tyglu.

Urządzenie odchylić to góry, aby sprzęgła mieszadła i zanurzenia załączyły się całkowicie. Włączyć aparat na krótko i uaktywnić klawisz Test/Igniter. Sprzęgło mieszadła dopasuje się automatycznie do napędu wraz z obrotami silnika. Umieścić termometr w pokrywie urządzenia.

Otworzyć dopływ gazu i ustawić płomień zapłonika na około 4 mm. Rozpocząć mieszanie (*Stirrer*) i ogrzewanie próbki (*Heater Power*). Ogrzewanie należy uregulować, aby przyrost temperatury wynosił 5-6°C/min. Mieszadło uregulować, aby prędkość obrotowa wynosiła 100 rpm. W temperaturze około 20°C niższej od przewidywanej temperatury zapłonu rozpocząć wykonywanie pomiaru. Aby zanurzyć zapłonnik z płomieniem w tyglu wcisnąć klawisz *Test/Igniter*, po około 5 s rozpocznie się zanurzanie. W czasie wykonywania próby przerwać mieszanie. Kolejne pomiary wykonywać co około 1°C. za temperaturę zapłonu należy przyjąć temperaturę, przy której nastąpi pierwsze nagłe zapalenie się par produktu wewnątrz tygla (niebieski płomień nad całą

powierzchnią produktu). Zapaleniu produktu towarzyszy zazwyczaj lekki wybuch i zgaśnięcie płomienia palnika. Po wykonaniu oznaczenia wyłączyć zasilanie aparatu i zamknąć dopływ gazu. Odchylić urządzenia do tyłu, a po schłodzeniu wyjąć tygiel, zdjąć osłonę i wyczyścić wszystkie części.

Sprawozdanie nr 3. Opracowanie wyników badań:

W punkcie 4, 5 i 6 we Wzorze sprawozdania zebrać uzyskane podczas pomiarów wyniki. Przeprowadzić odpowiednie obliczenia (tabele S5-S7). W tabeli S7 zestawzić uzyskane wyniki własne razem z wynikami pozostałych podgrup oraz porównać je z wartościami przedstawionymi w odpowiedniej normie (podać źródło literaturowe). We wnioskach porównać wyniki uzyskane przez wszystkie grupy z danymi normatywnymi.

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ



*SPRAWOZDANIE Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z
PODSTAW TECHNOLOGII CHEMICZNEJ*

**CZYNNOŚCI JEDNOSTKOWE NA PODSTAWIE PROCESU
OTRZYMYWANIA ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW
TŁUSZCZOWYCH**

PROWADZĄCY:

NAZWISKA OSÓB WYKONUJĄCYCH
ĆWICZENIE:

1.	
2.	
3.	
4.	
5.	

KIERUNEK STUDIÓW:

GRUPA:

DATA WYKONANIA ĆWICZENIA: DATA ODDANIA
SPRAWOZDANIA:

1. **Analiza chemiczna i organoleptyczna surowca** (pod numerem grupy proszę wpisać rodzaj surowca, zaznaczyć wyniki własne):

Tabela S1.....

Numer analizy	Masa próbki [g]	Objętość titranta [cm ³]
1.		
2.		
3.		

Tabela S2....

	Grupa I	Grupa II	Grupa III
Barwa			
Zapach			
LK [mg KOH/g]			

2. **Transestryfikacja oleju rzepakowego :**

- surowiec do otrzymywania EMKT:.....
- masa oleju, m_o g,
- masa metanolu, m_m g,
- masa NaOH, m_kg,
- warunki prowadzenia reakcji:.....
- wydajność reakcji, X.....%,

3. **Analiza chemiczna glicerynowej**

Tabela S3.....

Numer analizy	Masa próbki [g]	Objętość titranta próba właściwa [cm ³]	Objętość titranta próba ślepa [cm ³]
1.			
2.			
3.			

Tabela S4.....

	Grupa I	Grupa II	Grupa III
glicerol [%]			

4. **Pomiar gęstości biopaliwa**

Temperatura pomiaru:..... Gęstość
 wody w temperaturze pomiaru.....

Tabela S5.....

		Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3
czysty, wysuszony piknometr	m_{p1}			
piknometr napełniony wodą	m_w			
czysty, wysuszony piknometr	m_{p2}			
piknometr napełniony biopaliwem	m_b			
gęstość biopaliwa w T	ρ_o			
gęstość biopaliwa w 15°C	ρ_{15}			

5. **Pomiar współczynnika lepkości biopaliwa** Temperatura pomiaru:..... stała
 kuli:..... czas opadania kuli:.....

1)..... sek.

2)..... sek.

3)..... sek.

6. **Pomiary temperatury zapłonu biopaliwa** temp. zapłonu EMKT:.....

Tabela S6.....

Lp.	Temperatura pomiaru [°C]	Wynik obserwacji płomienia
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
8.		
9.		
10.		

Tabela S7.....

	Grupa I	Grupa II	Grupa III	Wartości literaturowe
Gęstość w 15°C [kg/m³]				
Lepkość kinematyczna [mm²/s]				
Temperatura zapłonu [°C]				

