

Biodízel

A gyakorlat célja

Az átészteresítési reakciók bemutatása a biodízelgyártás példáján.

Bevezető¹

Legalább három módja van annak, ahogyan növényi és állati eredetű zsíradékokat dízel-motorok meghajtására használhatunk. Mindhárom módszer alkalmazható friss és használt zsíradékkal is.

- Használhatjuk a zsíradékot módosítás nélkül – a továbbiakban az angol *straight vegetable oil* (módosítatlan növényi olaj) név után az SVO rövidítést használjuk.
- Keverhetjük kerozinnal, benzinnel vagy biodízel üzemanyaggal.
- Átalakíthatjuk biodízellé.

A biodízel zsírsavak metil- vagy etilésztere. A biodízel tisztább, mint az SVO, bármilyen dízel-üzemű motorhoz használható a motor átalakítása nélkül, ráadásul a hideg időben mutatott tulajdonságai jobbak. Az SVO-val ellentétben a biodízelt hosszú ideje tesztelik, használják a világ számos országában.

A biodízel tiszta, biztonságos, használatra kész alternatív üzemanyag, az SVO üzemanyagrendszerek jó része azonban még mindig csak kísérleti fázisban van. Másrészt a biodízel jóval drágább, és először elő kell állítani.

A bio- és petroldízel összehasonlítása²

A biodízel üzemanyagok bruttó (tömegegységre vonatkoztatott) égéshője 9-13%-kal alacsonyabb a D2-es üzemanyagénál (gázolajénál). A biodízel viszkozitása kétszer nagyobb, ám zavarosodási- és dermedéspontja jóval magasabb, mint a D2 üzemanyagé. A bio-üzemanyagok kisebb erőt és nyomatékot adnak nagyobb fogyasztás mellett.

Az etil- és metil-észterek fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint a belőlük kihozható teljesítmény nagyban hasonlít egymáshoz, energiatartalmuk is közel azonos. Az etil-észterek viszkozitása valamivel nagyobb, míg zavarosodási-³ és dermedéspontja⁴ kisebb, mint a metil-észtereké. Az égéstechnikák alapján a metil-észterek némileg nagyobb erőt és nyomatékot produkálnak, mint az etil-észterek. Fogyasztásban gyakorlatilag nincs különbség. Az etil-észterek néhány kedvező tulajdonsága az égés során keletkező jelentősen kevesebb korom, alacsonyabb kipufogó hőmérséklet és alacsonyabb dermedéspont. Az etil-észterek jobban elhasználják az injektorokat és nagyobb a glicerin-tartalmuk, mint a metil-észtereknek.

¹ A gyakorlat a 'Journey to Forever: Make your own biodiesel' című cikk alapján készült. (Forrás: http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html)

² Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters, University of Idaho, Dec 1994

³ Az a hőmérséklet, ahol a desztillált üzemanyagban megindul a kristályosodás.

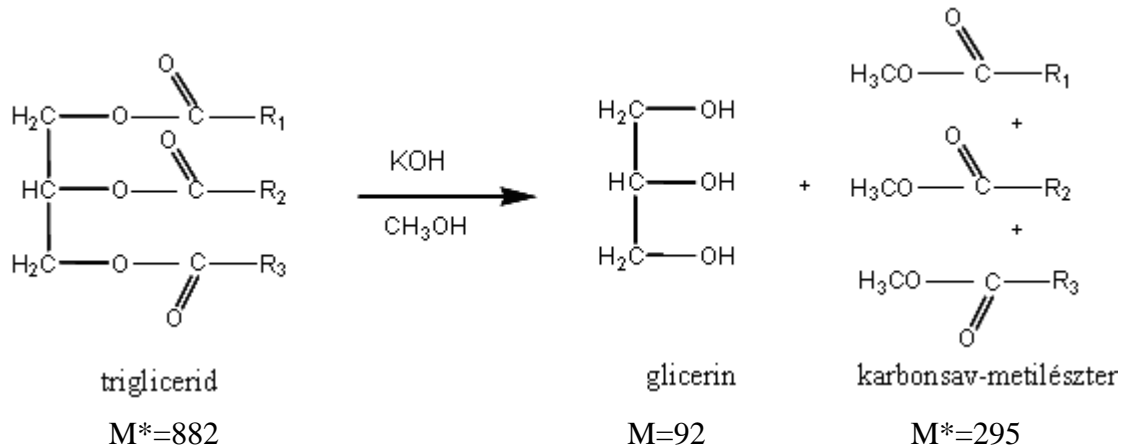
⁴ Az a hőmérséklet, ahol a folyadék már nem összenyomható.

A biodízel előállítása

Reakció

A biodízel előállítási folyamata során triglicerideket (olajat és zsírt) alakítanak metil-, illetve etilészterré, míg melléktermékként glicerint keletkezik. A termék és a melléktermék kétfázisú rendszert alkot, melyben a felső fázis az észter, az alsó a glicerint. A folyamatot átészteresítésnek nevezik, amelyben a glicerint (háromértékű alkohol) kémiai reakcióban egyértékű alkoholra cseréljük lúg katalizátor jelenlétében.

Reakcióegyenlet:

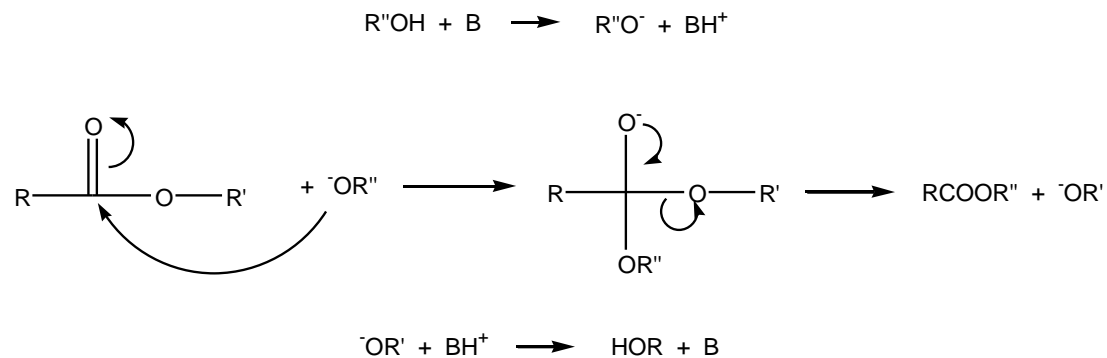


M^* : átlagos molekulatömeg

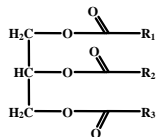
HOOC- R_1 , R_2 , R_3 :

- Palmitinsav	[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$]:	4.0 - 9.0 %
- Sztearinsav	[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$]:	1.0 - 7.0 %
- Olajsav	[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$]:	14.0 - 40.0 %
- Linolsav	[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$]:	48.0 - 74.0 %

Reakció mechanizmus



Szükséges vegyszerek:

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g · mol ⁻¹
Növényi olaj		50 ml		~882*
Vízmentes metanol	CH ₃ OH	10 ml/7,91 g	0,3030	32,04
Kálium-hidroxid	KOH	0,25 g +	0,0044+	57,00
ecetsav	CH ₃ COOH	-	-	60,05
magnézium-szulfát	MgSO ₄	-	-	120,37
Aceton (propanon)	CH ₃ C(O)CH ₃	-	-	58,08
toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	-	-	78,11

* Az általunk használt napraforgó olaj összetétele GC-MS mérés alapján: palmitinsav- (9%); linolsav- (90%); sztearinsav-glicerinszter (1%)

Eszközök:

Fűthető mágneses keverő; gömblombik (100 ml); mágneses keverőbaba, bűretta, rázótolcsér, léghűtő, Erlenmeyer lombikok, főzőpoharak, mérőhengerek, tolcsérek, viszkoziméter.

Munkavédelem:

A metanol mérgező, ne lélegezzük be a gőzeit. A kálium-hidroxid maró hatású anyag, bőrre ne kerüljön!

Gyakorlati munka:

1. A használt növényi olajból 1 ml-t izopropanollal 10 ml-re hígítunk, majd 0,01 M NaOH-dal, fenoltalein jelenlétében megtitráljuk. A kapott eredményből kiszámítjuk az olaj szabad karbonsav tartalmát.
2. A használt olaj szabad karbonsav-tartalma alapján kiszámítjuk, hogy annak közömbösítésére mennyi KOH-ra van szükség. Ezt a mennyiséget, és *ezen felül* 0,25 g szilárd KOH-ot 10 ml 99+%-os metanolhoz adunk és oldódásig keverjük. Az egyensúlyi reakcióban kis mennyiségű kálium-metoxid keletkezik.
3. Mérjük ki 50 ml növényi olajat egy 100 ml-es csiszolatos gömblombikba (az olaj tömegét is mérjük meg, és számítsuk ki a moláris mennyiségét!). Melegítsük az olajat 65°C-ra vízfürdőn, mágneses keverőn. Adjuk hozzá a már elkészített kálium-metoxid-oldatot, majd folytassuk a melegítést egy órán át intenzív keverés közben (léghűtő).
4. A reakció leteltével hagyjuk kicsit lehűlni és szétválni a reakcióelegyet, öntsük rázótolcsérbe*. A metil-észter a glicerines fázis tetején úszik majd.
5. Óvatosan engedjük le az alsó fázist, majd kis mennyiségű 10 %-os ecetsavval semlegesítsük a felső fázist (nem szabad erősen rázni, mert nehezen szétváló emulzió keletkezik!). Ismételt elválasztás után mossuk háromszor vízzel a terméket, szintén óvatosan rázva, és válasszuk el. Az észteres fázist öntsük Erlenmeyer lombikba, adjunk hozzá szárított MgSO₄-ot, és időnként rázogatva szárítsuk legalább 20 percig, majd redős szűrőn szűrjük.
6. Mérjük meg a termék tömegét, és számoljunk kitermelést (moláris mennyiség alapján! Kitermelés – az elméletileg elérhetőhöz képest hány százalékos az előállítási

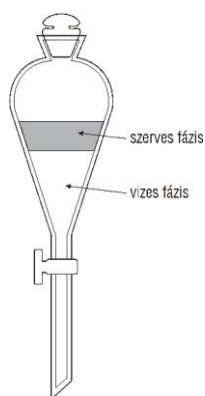
folyamatban a kívánt termék képződése). Mérjük meg a biodízel és a kiindulási olaj sűrűségét, valamint viszkozitását** Ostwald-féle viszkoziméterrel.

*Folyadék/folyadék extrakció

Extrakció során két, egymással nem elegyedő fázis segítségével az egyik fázisban oldott anyagot a másik fázisba visszük át, lehetőleg a többi jelenlevő anyag átvitele nélkül. A biodízel feldolgozása során először a glicerint választjuk el a biodízeltől, majd a KOH-ot, metanolt és a maradék glicerint a szerves reakcióelegyből vizes ecetsavoldattal, majd vízzel folyadék/folyadék extrakcióval távolítjuk el. Az egymással nem elegyedő vizes és szerves fázisban a vegyületek megoszlása a megoszlási hányadossal jellemezhető:

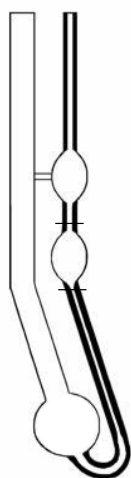
$$K = c_{\text{szerves}}/c_{\text{vizes}},$$

ahol c_{szerves} az adott anyag egyensúlyi koncentrációja a szerves fázisban, c_{vizes} az adott anyag egyensúlyi koncentrációja a vizes fázisban. Ez az érték független a vegyület aktuális koncentrációjától (viszonylag híg oldatoknál), kizárólag az alkalmazott fázisok és a vegyület anyagi minősége határozza meg.



Ha a reakcióelegy elvált (éles határvonal a fázisok között), óvatosan leengedjük a glicerint (a felső csap nyitva legyen, örvény ne keletkezzen). A rázótolcsér alatt mindig tartunk egy lombikot! Kb. 15 mL 10 %-os ecetsavat öntünk a biodízeltől, és óvatosan rázzuk. Elválás után az alsó, ecetsavas fázist leengedjük, majd 3x~15mL vízzel mossuk a biodízelt, az ecetsavas mosással megegyező módon. Az elválasztás végén a tisztított terméket a felső nyíláson öntjük ki. Mivel a biodízel ekkor még vizet tartalmaz, MgSO_4 szárítószerrel szárítjuk.

**Viszkozitásmérés



Az olaj és a biodízel viszkozitását Ostwald-féle módosított viszkoziméterrel mérjük, az aktuális szobahőmérsékleten.

A zsírtalanított, száraz viszkoziméterbe 6 ml mérendő folyadékot öntünk (az összehasonlítandó folyadékok térfogata feltétlenül azonos legyen), majd a termosztátba helyezzük a viszkozimétert. A folyadékot felszívjuk a felső jel fölé, majd stopperórával megmérjük, hogy mennyi idő alatt folyik le a felső jeltől az alsó jelig. 3-3 párhuzamos mérést végzünk vízzel, olajjal és biodízellel.

Olaj vagy biodízel mérése után legalább kétszer kevés izopropanollal mossuk át a viszkozimétert, többször felszívva az izopropanolt a jel fölé, majd többszörös acetonos mosás után sűrített levegővel kiszárítjuk. Víz mérése után elegendő acetonnal öblíteni és szárítani a készüléket.

Ismerve a víz dinamikai viszkozitását, az alábbi képlet alapján számítsuk ki az olaj és a biodízel viszkozitását (η_x) az aktuális hőmérsékleten:

$$\eta_x / \eta_{\text{v\u00edz}} = \rho_x \cdot t_x / \rho_{\text{v\u00edz}} \cdot t_{\text{v\u00edz}}$$

ahol t_x a m\u00e9rend\u0151 folyadék \u00e1tfoly\u00e1s\u00e1nak ideje, t_0 a v\u00edz \u00e1tfoly\u00e1s\u00e1nak ideje, ρ_x a m\u00e9rend\u0151 folyadék s\u00fcr\u00fas\u00e9ge, $\rho_{\text{v\u00edz}}$ a v\u00edz s\u00fcr\u00fas\u00e9ge.

A v\u00edz dinamikai viszkozit\u00e1sa \u00e9s s\u00fcr\u00fas\u00e9ge a h\u0151m\u00e9rs\u00e9klet f\u00fcggv\u00e9ny\u00e9ben

H\u0151m\u00e9rs\u00e9klet - T - ($^{\circ}\text{C}$)	Dinamikai viszkozit\u00e1s - η - (N s/m^2) $\times 10^{-3}$ (v. <i>mPa·s</i> v. <i>centipoise</i>)	S\u00fcr\u00fas\u00e9g - ρ - (kg/m^3)
10	1,307	999,7
15	1,139	999,1
20	1,002	998,2
22	0,955	997,8
25	0,891	997,0
30	0,798	995,7

A s\u00fcr\u00fas\u00e9get m\u00e9r\u0151hengerek segítségével hat\u00e1rozzuk meg, szint\u00e9n az aktu\u00e1lis szobah\u0151m\u00e9rs\u00e9kleten, az olaj \u00e9s a biod\u00edzel t\u00f6meg- \u00e9s t\u00e9rfogatm\u00e9r\u00e9s\u00e9vel.

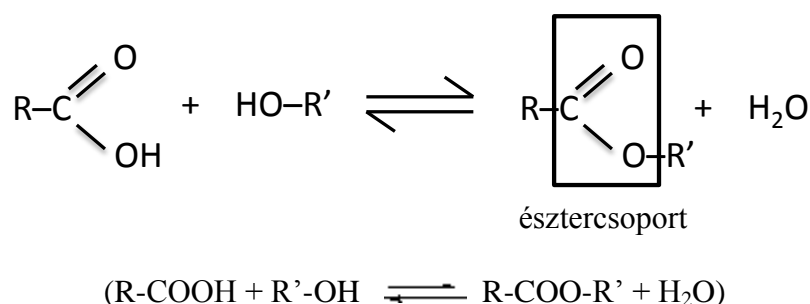
A GYAKORLAT ELMÉLETI HÁTTERE

SZERVES ÉSZTEREK

Ajánlott olvasmány alkoholokról, karbonsavakról és karbonsavszármazékokról:

- Náray-Szabó Gábor: Kémia
- <http://szerves.chem.elte.hu/oktatas/ea/SzaboD/index>
- Szerves kémia előadásanyag

A szerves észterek karbonsavakból és alkoholokból vízkilépéssel származtathatók:

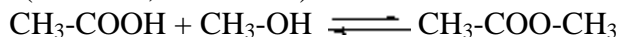


Nevezéktan:

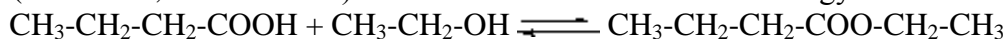
Alkánsav és alkil-alkohol észtere: alkil-alkanoát.

Például:

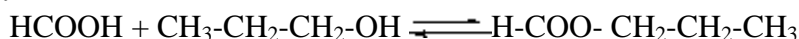
Ecetsav (=etánsav, acetic acid) és metilalkohol észtere: metil-acetát vagy metil-etanoát



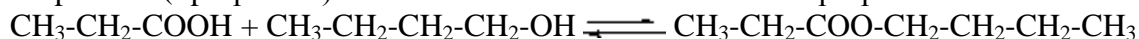
Vajsav (=butánsav, butanoic acid) és etilalkohol észtere: etil-butirát vagy etil-butanoát, stb.



Hangyasav (=metánsav, formic acid) és propilalkohol észtere: propil-metanoát vagy propil-formiát

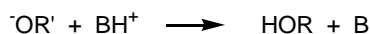
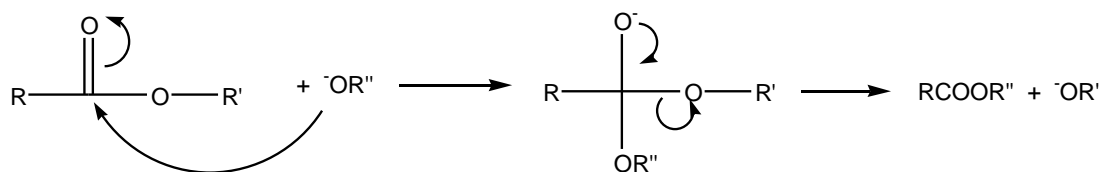
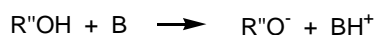


Propionsav (=propánsav) és butanol/butilalkohol észtere: butil-propionát

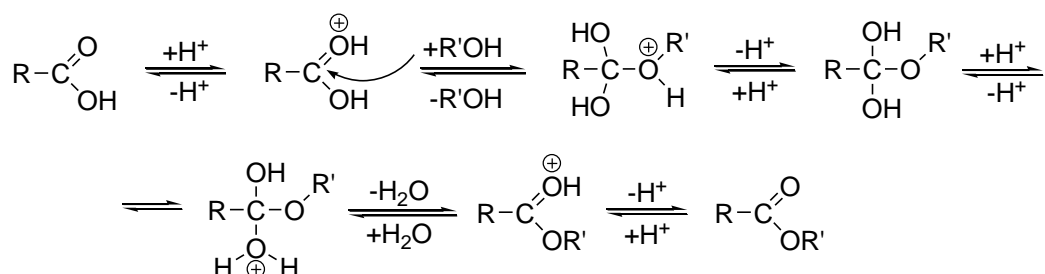


Az észterek többféleképpen is előállíthatók:

- Közvetlen, savkatalizált észteresítéssel karbonsavból és alkoholból,
- Alkoholok savkloridokkal vagy savanhidridekkel történő acilezésével,
- Karbonsavak sóit alkil-halogenidekkel reagáltatva,
- **Átészteresítéssel:** Észtereket más észterekből átészteresítéssel is elő lehet állítani, ekkor az észterbe beépíteni kívánt alkoholból alkoholát-iont képzünk (pl.: Kálium-metoxid, nátrium-etoxid stb.), amely nukleofil szubsztitúcióban beépül a kiindulási észterben lévő alkoxi-csoport helyére. Jó példa erre a trigliceridek (három zsírsav és egy glicerinnmolekula által alkotott észter) átészteresítése metanollal (biodízel gyártás).

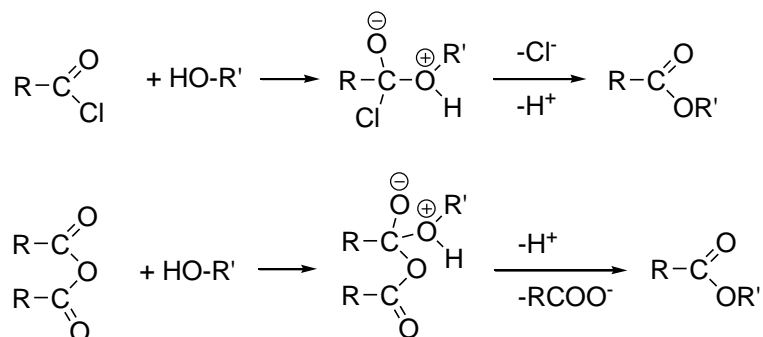


Közvetlen észterezés (Fischer-módszer): A karbonsavak és alkoholok egymással vízkilépés közben közvetlenül észtert képeznek. Az egyensúly beállása protonkatalízissal gyorsítható. A közvetlen észterezéskor egy nukleofil szubsztitúciós reakció játszódik le, melynek lépései a következők:

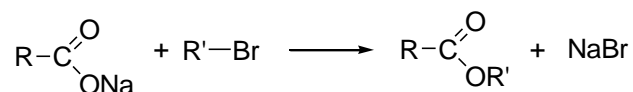


A folyamatot visszafelé is olvashatjuk, ez a savkatalizált észterhidrolízis mechanizmusa. Az észterképződés irányába többféleképp el lehet tolni az egyensúlyt: nagy feleslegét vesszük valamelyik kiindulási anyagnak (rendszerint az olcsóbb alkoholnak), illetve elvonjuk valamelyik terméket (rendszerint a vizet benzol vagy toluol hozzáadásával azeotróp desztillációval).

Acilezés savkloriddal és savanhidriddel: Alkoholokból és fenolokból (illetve alkoholátokból és fenolátokból) savhalogenidek és savanhidridek segítségével is előállíthatunk észtereket. Ezek a reakciók is nukleofil szubsztitúciós mechanizmust követnek.



Karboxilát-só észteresítése: Karbonsavak sói is észteresíthetők alkil-halogenidekkel. Jodidokkal és bromidokkal könnyen megy a reakció, míg alkilklorid esetén jodidion katalizátor hozzáadására lehet szükség (Finkelstein reakció – halogén csere alkilcsoporton).

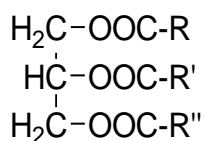


Néhány fontosabb észter

Etil-acetát: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, kellemes szagú, színtelen folyadék. Az egyik leggyakrabban használt észter, főleg oldószerként alkalmazzák, jó oldószere lakkoknak, ragasztóknak.

Butirátok: A kellemetlen szagú vajsav ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) kellemes, gyümölcsillatú észterei. A metilészter alma-, az etilészter ananász-, az izopentilészter körteillatú. Az izovajsav ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$) észterei közül a metilészter sárgabarack-, a propilészter eper-, az izopentilészter banánillatú. Ezeket az észtereket főleg az illatszeripar és a likőripar hasznosítja.

Zsírok és olajok: Állati vagy növényi eredetű természetes anyagok, nagy szénatomszámú karbonsavak (zsírsavak) glicerinnel alkotott észterei. A glicerinnel alkotott észterei a gliceridek. Ezek közül azokat, amelyekben a glicerinnel mindhárom hidroxilcsoportja acilezve van, triglicerideknek nevezzük. A zsírok és olajok a természetes trigliceridek közé tartoznak.



Nem egységes vegyületek, hanem többféle triglicerid keverékei, amelyek egymástól a savkomponensekben különböznek. Egy molekulán belül is lehetséges, hogy három azonos vagy különböző zsírsav található. Nagyrészt táplálékként hasznosítják, ezen kívül szappanokat, bőrápoló szereket, gyertyákat, zsírsavakat, zsíralkoholokat, lágyítókat és biodízel készítenek belőlük.

Az állati zsíradékok telített (palmitinsav, sztearinsav), a növényi olajok elsősorban telítetlen (azaz kettős kötést tartalmazó) zsírsavakat tartalmaznak (olajsav, linolsav, linolénsav).

Ellenőrző kérdések:

Szerkezeti képletek:

Metanol, etanol, propanol, butanol, glicerinnel, hangyasav, ecetsav, propionsav, vajsav (butánsav), etilacetát, olajsav, linolsav, palmitinsav, sztearinsav, triglicerid, biodízel, aceton (2-propanon), toluol.

1. Hogyan használhatunk állati és növényi eredetű zsíradékokat dízelmotorok meghajtására?
2. Mi a biodízel? (szerkezet, definíció)
3. Milyen zsírsavak fordulnak elő a napraforgóolajban, melyek telítettek/telítetlenek?

4. Írja fel a biodízel előállítás reakcióegyenletét!
5. Írja fel a gyakorlat során felhasználandó vegyszerek szerkezeti képletét! Melyiket mire használja a gyakorlat során?
6. Mire kell odafigyelni a gyakorlaton a veszélyes anyagok használatánál (munkavédelem)?
7. Vázolja fel a gyakorlat menetét!
8. A biodízel előállítás reakciója után melyik fázist dolgozzuk fel?
9. Írja fel a megoszlási hányadost a folyadék/folyadék extrakcióban!
10. Milyen módszerekkel jellemezzük a kapott biodízelt?
11. Milyen adatokat kell ismerni a biodízel viszkozitásának kiszámításához?
12. Soroljon fel 4-féle észteresítési eljárást!
13. Rajzolja fel a metil-butanoát, etil-acetát stb. képletét!