

# **Biodízel**

## A gyakorlat célja

Az átészteresítési reakciók bemutatása a biodízelgyártás példáján.

### Bevezető<sup>1</sup>

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

- Használhatjuk a zsiradékot 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 üzemanyagrendszer jó része azonban még mindig csak kísérleti fázisban van. Másrészt a biodízel jóval drágább, és először elő kell állítani. Használt növényi olaj feldolgozásával kisebb tisztaságú biodízel állítható elő, így viszont kisebb területű, egyébként élelmisznövény termesztésére használt vagy erdős területre van szükség a növényi olaj előállítására.

### A bio- és petroldízel összehasonlítása<sup>2</sup>

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-<sup>3</sup> és dermedéspontja<sup>4</sup> kisebb, mint a metil-észtereké. Az égésteztek 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.

---

<sup>1</sup> A gyakorlat a 'Journey to Forever: Make your own biodiesel' című cikk alapján készült. (Forrás: [http://journeytoforever.org/biodiesel\\_make.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html))

<sup>2</sup> Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters, University of Idaho, Dec 1994

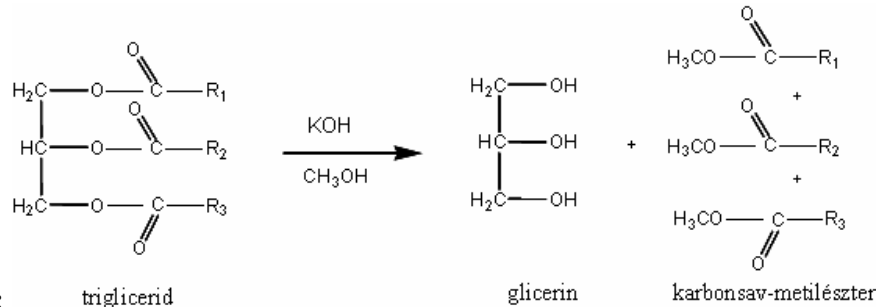
<sup>3</sup> Az a hőmérséklet, ahol a desztillált üzemanyagban megindul a kristályosodás.

<sup>4</sup> 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 etil-észterré, 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. A gyakorlat során a melléktermékként keletkező glicerint is tisztítjuk, valamint izoláljuk a kálium-sókat, műtrágya adalékként használható  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  formájában<sup>5</sup>.

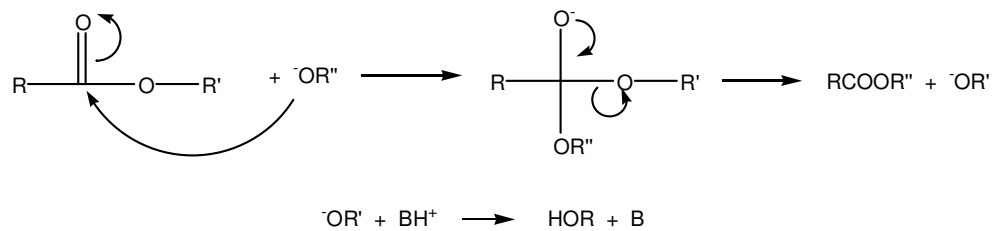
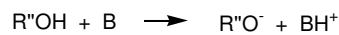


### Reakcióegyenlet:

$\text{HOOC-R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ :

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

### Reakció mechanizmus



### Atomhatékonyság

	$+ 3 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{OOCR}_n + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{H}_{\text{atom}}$		
$M^*=882$	$M=32$	$M^*=295$	$M=92$	<b>90,5%</b>

$$\text{H}_{\text{atom}} = 100 \cdot \frac{M_{\text{céltermék}}}{M_{\text{kiindulási anyagok}}} = 100 \cdot \frac{3 \cdot 295}{(882 + 3 \cdot 32)} = 90,49\%$$

$M^*$ : Átlagos molekulatömeg.

<sup>5</sup> M. Hájek, F. Skopal: Purification of the glycerol phase after transesterification of vegetable oils. 44<sup>th</sup> International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, Sept 21-22, 2009.

## Szükséges vegyszerek:

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g·mol <sup>-1</sup>
Növényi olaj		50 ml		882*
Vízmentes metanol	CH <sub>3</sub> OH	10 ml/7,91 g	0,3030	32,04
Kálium-hidroxid	KOH	0,245 g +	0,0044	56,11
ecetsav	CH <sub>3</sub> COOH			
magnézium-szulfát	MgSO <sub>4</sub>			
foszforsav	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
izopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> OH			

\* 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, rázótölcsér, léghűtő, Erlenmeyer lombikok, főzőpoharak, mérőhengerek, üvegszűrő, szívópalack, viszkoziméter

## Munkavédelem:

A metanol mérgező, ne lélegezzük be a gőzeit. A kálium-hidroxid és a cc. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> maró hatású anyag, bőrre ne kerüljön! Védőkesztyű használat!

## 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. Az olaj szabad karbonsav-tartalma alapján kiszámítjuk, hogy annak közömbösítésére mennyi KOH-ra van szükség. Ezt a mennyiséget, és *ezen felül* 0,245 g szilárd KOH-ot 10 ml 99+-os metanolhoz adunk és oldódásig keverjük. Az egyensúlyi reakcióban kis mennyiségű kálium-metoxid keletkezik. Bolti növényi olaj használata esetén nincs szükség titrálásra és nagyobb mennyiségű KOH-ra.

3. Melegítsünk 50 ml növényi olajat (mérjük meg a tömegét, és számítsuk ki a hozzávetőleges moláris mennyiséget) a gyakorlatvezető által megadott hőmérsékletre (55°C – 70°C-ra) vízfürdőn. Adjuk hozzá a már elkészített kálium-metoxid-oldatot, majd folytassuk a melegítést egy órán át intenzív keverés közben (léghűtő).

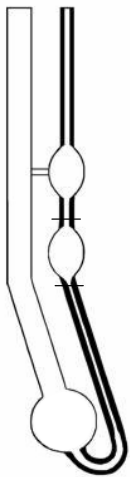
4. Hagyjuk kicsit hűlni a reakcióelegyet, öntsük át rázótölcsérbe és hagyjuk szétválni. A metil-észter a glicerines fázis tetején úszik majd.

5. Óvatosan engedjük le a glicerines alsó fázist, melyet szintén feldolgozunk. Kis mennyiségű 10 %-os ecetsavval semlegesítsük a felső fázist (nem szabad erősen rázni, mert nehezen szétváló emulzió keletkezik!). Ismételt elválasztás után mossuk néhányszor vízzel a terméket, szintén óvatosan rázva, és válasszuk el. Az észteres fázist öntsük Erlenmeyer lombikba, adjunk hozzá szárított MgSO<sub>4</sub>-ot, és időnként rázogatva szárítsuk legalább 20 percig, majd redős szűrőn szűrjük.

6. Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk kitermelést (jellemzően 87 %). Mérjük meg a termék (előző csoporté) és a kiindulási olaj viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméterrel\*, valamint sűrűségét.

7. A glicerines fázist (az előző csoportét, tömeget mérünk) hígítsuk fel metanollal (10-20 ml, könnyen keverhető legyen), és intenzív keverés mellett cc. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-val savanyítsuk pH = 3-4-ig. Legalább fél-egy óra keverés után a kivált KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sót üvegszűrőn leszűrjük, kevés metanollal mossuk, majd levegőn szárítjuk. A szűrletet rázótolcsérbe öntjük, majd elválasztjuk a felső fázisként megjelenő gliceridektől, biodízeltől és zsírsavaktól. Az alsó fázist csontszélen derítjük, majd vákuumban bepároljuk.

*\*Viszkozitásmérés*



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

A zsírtalanított, száraz viszkoziméterbe 5 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, bő vízzel kimossuk, majd acetonos öblítés 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 ( $\eta_x$ ) az aktuális hőmérsékleten:

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

ahol  $t_x$  a mérendő folyadék átfolyásának ideje,  $t_0$  a víz átfolyásának ideje,  $\rho_x$  a mérendő folyadék sűrűsége,  $\rho_{\text{víz}}$  a víz sűrűsége.

*A víz dinamikai viszkozitása és sűrűsége a hőmérséklet függvényében*

Hőmérséklet - T - (°C)	Dinamikai viszkozitás - $\eta$ - (N s/m <sup>2</sup> ) x 10 <sup>-3</sup> (mPa·s vagy centipoise)	Sűrűség - $\rho$ - (kg/m <sup>3</sup> )
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 sűrűséget kalibrált mérőhenger segítségével határozzuk meg, szintén az aktuális szobahőmérsékleten, az olaj és a biodízel tömeg- és térfogatmérésével.

## A GYAKORLAT ELMÉLETI HÁTTERE

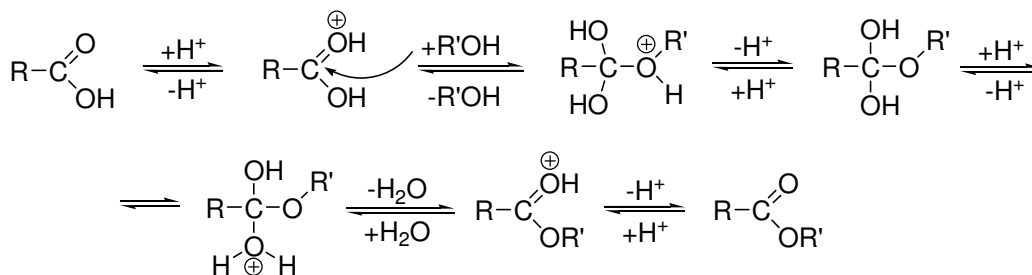
### ÉSZTEREK

Az észterek oxosavakból és alkoholokból levezethető vegyületek. Szervetlen és szerves savakkal alkotott észterek is ismeretesek, melyekben legalább egy O-H csoport helyett O-alkil csoport található.

#### Szerves észterek

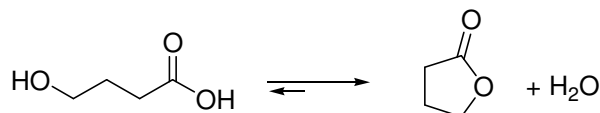
A szerves észterek családjába tulajdonképpen a karbonsavészterek tartoznak. Többféle előállításuk ismert.

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



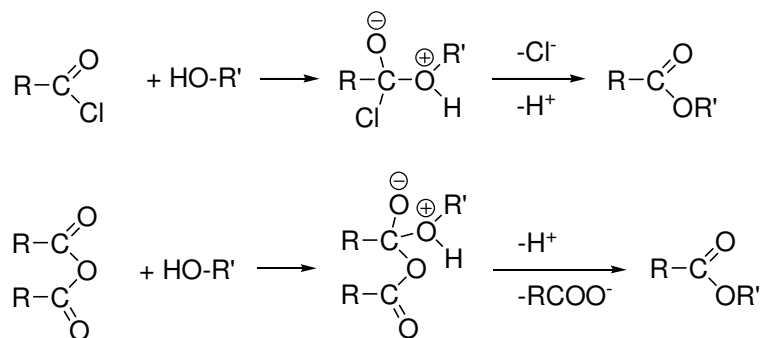
A folyamatot visszafelé is olvashatjuk, ez a savkatalizált észterhidrolízis mechanizmusa. Az észterképződés irányába többféleképp el lehet tolni az egyensúlyt: nagy feleslegét vesszük valamelyik kiindulási anyagnak (rendszerint az olcsóbb alkoholnak), illetve elvonjuk valamelyik terméket (rendszerint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

*Laktonok képződése:* A hidroxikarbonsavak képesek molekulán belüli észterképzésre, ha ezzel feszültségmentes öt- vagy hattagú gyűrűt tartalmazó lakton képződik:

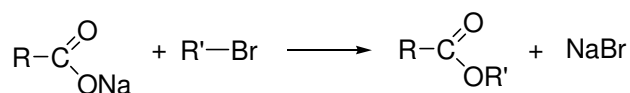


Az egyensúly olyan erősen a laktonképződés felé van eltolva, hogy a szabad sav, ha sójából felszabadítjuk, rögtön átalakul laktonná. Ennek oka, hogy a nyílt láncú észterektől eltérően a laktonok képződése molekulaszám-növekedéssel és ennek következtében entrópiánövekedéssel jár.

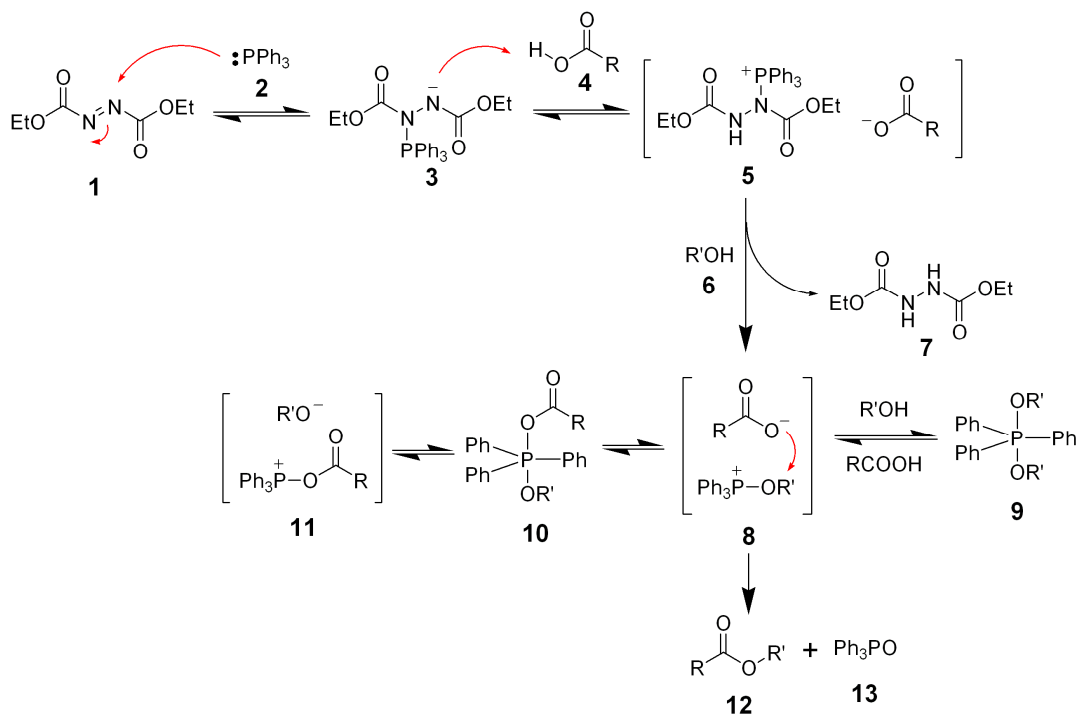
*Acilezés savkloriddal és savanhidriddel:* Alkoholokból és fenolokból (illetve alkoholátokból és fenolátokból) savhalogenidek és savanhidridek segítségével is előállíthatunk észtereket. Ezek a reakciók is nukleofil szubsztitúciós mechanizmust követnek.



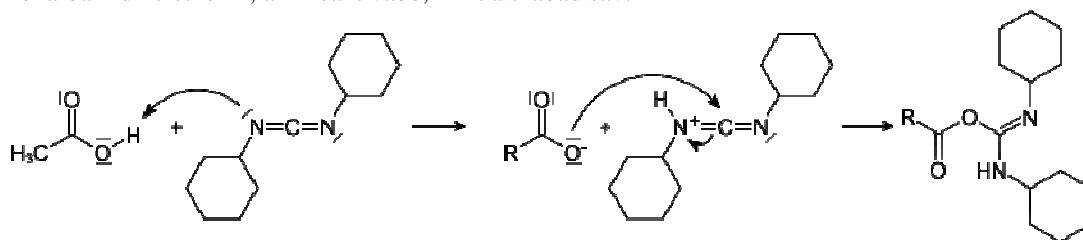
**Karboxilát-só észteresítése:** Karbonsavak sói is észteresíthetők alkil-halogenidekkel. Jodidokkal és bromidokkal könnyen megy a reakció, míg alkilklorid esetén néha jodidion katalizátort adnak a rendszerhez (Finkelstein reakció – halogén csere alkilcsoporton).



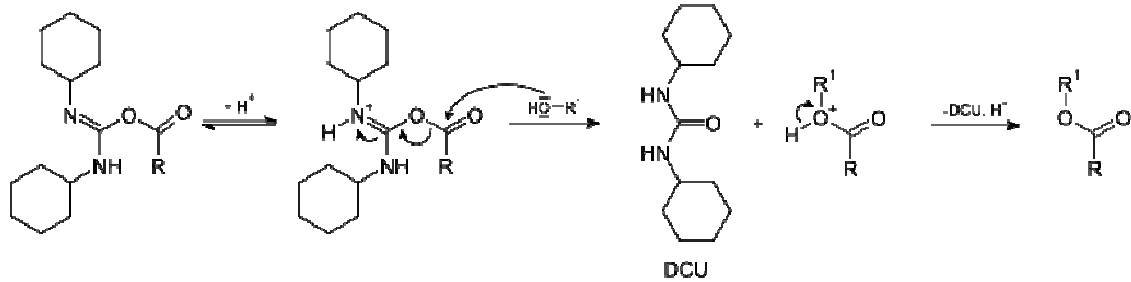
**Mitsunobu-reakció:** Oyo Mitsunobu (1934-2003) által kidolgozott reakció, melyben alkoholokat alakíthatunk át észterekké trifenilfoszfán és dietil-azodikarboxilát segítségével. A folyamat mechanizmusa a következő:



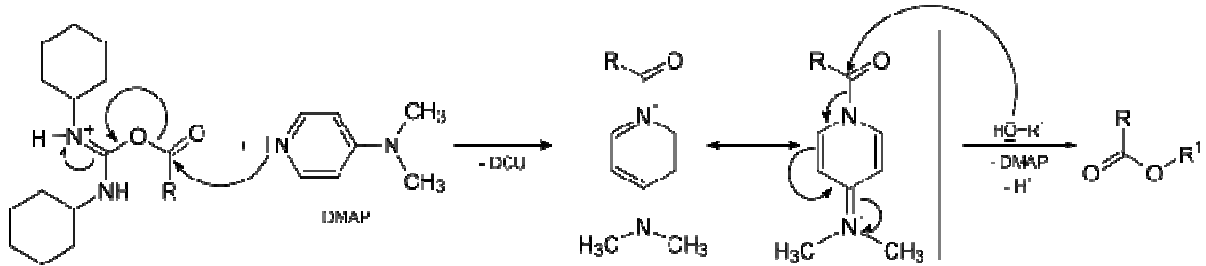
**Steglich-észteresítés:** Észteresítési reakció diciklohexilkarbodiimid (DCC), mint kapcsoló vegyület és 4-dimetilaminopiridin (DMAP), mint katalizátor segítségével. Első lépésben a karbonsav reagál a DCC-vel és O-acil izokarbamid keletkezik, ami reaktívabb, mint a szabad sav:



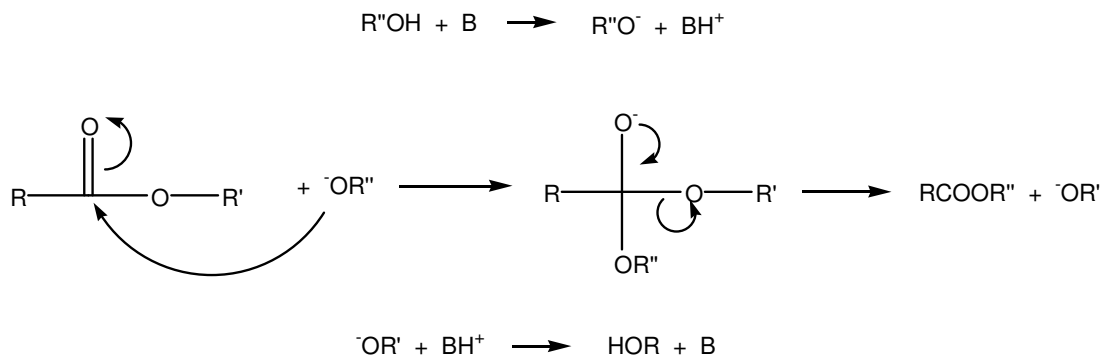
Az alkohol megtámadja ezt az intermediert, így kialakul a diciklohexilkarbamid (DCU) és a kívánt észter:



Ha az észteresítési reakció lassú, akkor mellékreakcióban átrendeződéssel az O-acil izokarbamidból N-acil karbamid keletkezik, ami inaktív az alkohol támadására. Ilyen esetben DMAP-t alkalmaznak katalizátorként:



**Átészteresítés:** Észterek előállítása másik észterből oly módon, hogy az észterbe beépíteni kívánt alkoholból képződött alkoholát-ion nukleofil szubsztitúcióban beépül a kiindulási észterben lévő alkoxi csoport helyére. Jó példa erre a trigliceridek átészteresítése metanollal (biodízel gyártás)



### Fontosabb észterek

Etil-acetát:  $CH_3COOC_2H_5$ , kellemes szagú, színtelen folyadék. Az egyik leggyakrabban használt észter, főleg oldószerként alkalmazzák jó oldószere lakkoknak, ragasztóknak.

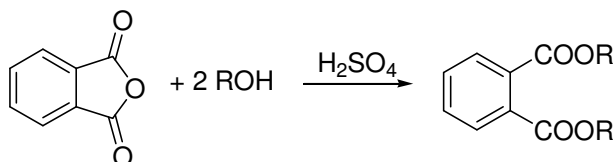
Butirátok: A kellemetlen szagú vajsav ( $CH_3CH_2CH_2COOH$ ) kellemes, gyümölcsillatú észterei. A metilészter alma-, az etilészter ananász-, az izopentilészter körteillatú. Az izovajsav ( $(CH_3)_2CHCOOH$ ) észterei közül a metilészter sárgabarack-, a propilészter eper-, az izopentilészter banánillatú. Ezeket az észtereket főleg az illatszeripar és a likőripar használja.

Viaszok. A viaszok nem egységes összetételű anyagok: nagy szénatomszámú karbonsavak és nagy szénatomszámú alkoholok észterei, pl. a méhviasz 80%-át kitevő miricil-palmitát:

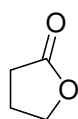




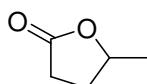
Ftalátok: A ftálsav egyes észtereit az iparban lágyítóként alkalmazzák, a felhasznált lágyítók mennyiségének kb. 2/3-át a ftálsavészterek adják (pl. dioktilftalát). Ezek előállítását ftálsavanhidridből és a kérdéses alkoholból végzik, kénsav jelenlétében.



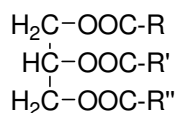
$\gamma$ -butirolakton: más néven 4-butanolid, színtelen olajszerű folyadék. Önként képződik a  $\gamma$ -hidroxivajsavból, ha azt sójából felszabadítjuk. Ipari oldószer.



$\gamma$ -valerolakton: 4-pentanolid, színtelen olajszerű folyadék. Szénhidrátok hidrolízise során keletkező levulinsav hidrogénezéskor képződik, fontos ipari oldószer.



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

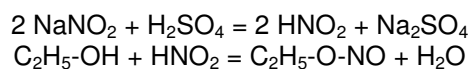


Nem egységes vegyületek, hanem többféle triglicerid keverékei, amelyek egymástól a savkomponensekben különböznek. Nagyrészt táplálékként hasznosítják, ezen kívül szappanokat, bőrápoló szereket, gyertyákat, zsírsavakat, zsíralkoholokat, lágyítókat és biodízel készítenek belőlük.

### Szervetlen észterek

#### A salétromossav észterei

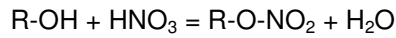
Kisebb szénatomszámú alkoholok közvetlenül észtereshetők a reakcióelegyben  $\text{NaNO}_2$ -ből kénsavval felszabadított salétromossavval:



Az alkil-nitriteket szerves szintézisben (vízmentes közegű diazotálás), valamint a gyógyászatban használják (értágító hatás).

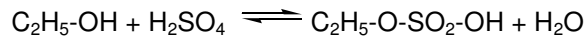
### A salétromsav észterei

Az alkoholok tömény salétromsavval észtereshíthetők, miközben alkil-nitrátok keletkeznek. A szintézis és a termék tisztítása gondosságot igényel, mert az alkil-nitrátok robbanékonyak. Legismertebb képviselőjük a glicerín-trinitrát (helytelenül nitroglicerín).

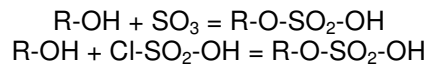


### A kénsav észterei

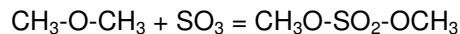
Ha alkoholokat tömény kénsavval enyhén melegítünk, egyensúlyi reakcióban a kénsav félésztere (alkil-hidrogénszulfát) képződik:



Teljesebb az átalakulás, ha az alkoholt kén-trioxiddal, vagy klórkénsavval reagáltatják:

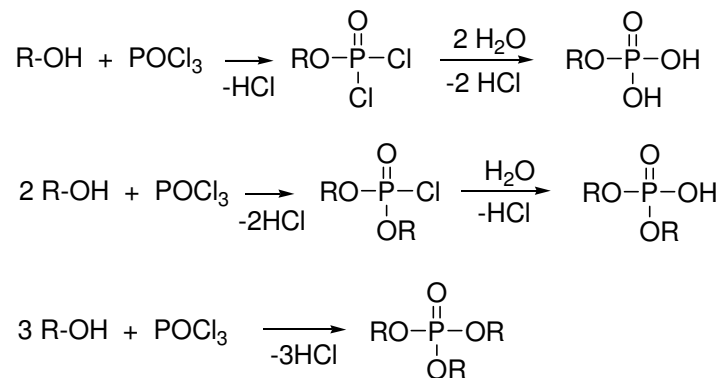


A dialkilszulfátok legfontosabb képviselője a dimetilszulfát, mely jó metilezőszer a szerves szintézisekben. Előállítható pl. dimetiléter és kéntrioxid reakciójával:

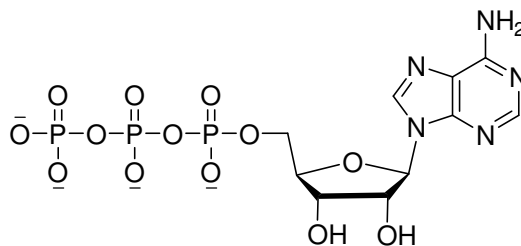


### A foszforsav észterei

A foszforsav háromértékű sav, így mono-, di- és trialkilfoszfátokat vezethetünk le belőle. Ha foszforil-kloridot ( $POCl_3$ ) különböző mennyiségű alkohollal reagáltatunk, akkor a következő reakciók játszódhatnak le:



A foszforsav észterei biológiai szempontból rendkívül jelentősek, a foszforsavészterekre jellemző kötésrendszer található meg a nukleinsavakban. A di és a trifoszforsav észterei is jelentősek (pl. adenozintrifoszfát, ATP).



Az ATP szerkezete

## Ellenőrző kérdések:

### Észterek, elnevezésük

1. Hogyan használhatunk állati és növényi eredetű zsíradékokat dízelmotorok meghajtására?
2. Mi a biodízel?
3. Írja fel az átészteresítési reakció mechanizmusát!
4. Írja fel a biodízel előállítás reakcióegyenletét!
5. Írja fel a felhasznált vegyszerek szerkezeti képletét! Melyiket mire használja a gyakorlat során?
6. A biodízel előállítás reakciója után hogyan dolgozzuk fel a fázisokat?
7. Rajzolja fel a biodízel előállításának és feldolgozásának folyamatábráját!
8. Mire kell odafigyelni a gyakorlaton a veszélyes anyagok használatánál (munkavédelem)?
9. Vázolja fel röviden a gyakorlat menetét!
10. Milyen módszerekkel jellemezzük a kapott biodízelt?
11. Milyen adatokat kell ismerni a biodízel viszkozitásának kiszámításához?
12. Soroljon fel legalább 4-féle észteresítési eljárást!
13. Írja fel a Fischer-észteresítés mechanizmusát az ecetsav és az etanol példáján keresztül!
14. Írja fel a nátrium-fenolát és az acetilklorid reakcióját!