

VYUŽITÍ KAFILERNÍHO TUKU K VÝROBĚ BIOPALIVA

Jiří Kučera, Alexandra Prošková, Zdenka Kopicová

Výzkumný ústav potravinářský Praha

Ludmila Škarková

Česká zemědělská universita v Praze

ABSTRAKT

Kafilerní tuk byl podroben transesterifikaci za různých podmínek. Průběh transesterifikace kafilerního tuku byl porovnáván s transesterifikací vepřového sádla za stejných podmínek. Byly zjištěny významné rozdíly mezi transesterifikací kafilerního tuku a sádla. Optimální přebytek methanolu pro transesterifikaci sádla byl třicetinásobek (w/w) zatímco pro kafilerní tuk pouze desetinásobek. Optimální koncentrace kyseliny sírové byla 1% pro sádlo, 2,5 % pro kafilerní tuk. Optimální doba reakce i optimální teplota byla shodná pro oba případy. Složení mastných kyselin kafilerního tuku i sádla je podobné, nikoliv identické, přitom však má kafilerní tuk mnohem vyšší obsah volných kyselin, čímž si vysvětlujeme rozdíly v průběhu reakce.

Klíčová slova: živočišné tuky; živočišné odpady; biopaliva; kafilerní tuk; transesterifikace

ÚVOD

Rezervy ropy jsou stále ještě vysoké a je pravděpodobné, že budou v budoucnu nalezeny ještě další, nové zdroje. Přesto však dostupnost ropy klesá, zatímco spotřeba roste. Tak se stalo, že v r. 2006 došlo k tzv. ropnému zlomu. Spotřeba od té doby stoupá rychleji než těžba a dochází k trvalému růstu ceny ropy ¹. Z tohoto důvodu roste potřeba vývoje nových typů paliv. Většina nových zdrojů je buď málo účinná (energie větru a slunce), nebo snižuje dostupnost potravinářských zdrojů (biodiesel a bioethanol vyráběné z potravinářských surovin) ². Přitom je však biodiesel a bioethanol prozatím jediným alternativním zdrojem pohonných hmot pro silniční dopravu.

Biodiesel se nejčastěji vyrábí transesterifikací sojového oleje (^{2;3}), palmového oleje ^{3;4} případně oleje z rýžových slupek ⁵. Konkurence mezi potravinami a biopalivem vedla ke snaze o využití některých nepotravinářských surovin, jako např. oleje z defektních kávových zrn ⁶ nebo odpadního oleje z restaurací ⁷.

Všechny tyto zdroje mají nedostatky. Využití palmového a sojového oleje odčerpává významnou potravinářskou surovinu, defektních kávových zrn je vzhledem k předpokládané spotřebě transesterifikovaných tuků velmi málo a

odpadní oleje z restaurací jsou rovněž surovinou dostupnou jen v omezeném množství, navíc jsou zdroje velmi rozptýlené. Další možností je pěstování olejtvořné řasy *Rhodotorula glutinis*⁸. Vzhledem k nákladům na kultivaci by však transesterifikace oleje z rhodotoruly byla schopná konkurovat ropě až když cena ropy stoupne nejméně na dvojnásobek současné ceny.

Na druhé straně je zde k dispozici odpadní kafilerní tuk v poměrně velkém množství, soustředěný v malém počtu kafilerii a dostupný jako surovina pro transesterifikaci bez omezení. Cena tohoto odpadu je taková, že již při dnešních relacích dovoluje výrobu biopaliva v ceně srovnatelné s cenou ropných produktů. V porovnání s obvyklými surovinami pro transesterifikaci má kafilerní tuk dvě nevýhody – obsahuje poměrně vysoké množství volných kyselin (tj. má vysoké číslo kyselosti) a má vysoký bod tuhnutí, dokonce vyšší než ostatní živočišné tuky.

Vzhledem k vlastnostem kafilerního tuku nelze využít dosavadní zkušenosti z transesterifikace jiných tuků, ať rostlinných nebo živočišných, a je proto nutné vyvinout pro tento proces nový postup. Tím se zabývá Výzkumný ústav potravinářský Praha v projektu podporovaném Ministerstvem zemědělství ČR grant.č. QG60079. Základem je předpoklad, že volné mastné kyseliny přítomné v kafilerním tuku mohou být esterifikovány obvyklou kyselé katalyzovanou reakcí za podmínek velmi podobných s reakčními podmínkami za nichž probíhá transesterifikace. Určujícím faktorem transesterifikace je přebytek jednoduchého alkoholu, nejčastěji (stejně jako v našem případě) methanolu, přičemž koncentrace kyseliny může být poměrně nízká. Esterifikace volných kyselin probíhá stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že obvykle vyžaduje vyšší koncentraci kyseliny, protože kyselina v tomto případě rovněž odebírá z prostředí vodu. Esterifikace volných mastných kyselin, v souladu s mechanismy organických reakcí, neprobíhá v alkalickém prostředí. Proto alkalicky katalyzovaná transesterifikace se týká pouze té části mastných kyselin, které jsou ve formě glyceridů.

Zabývali jsme se proto především transesterifikací/esterifikací v kyselém prostředí a stanovili optimální přebytek methanolu, optimální dávku kyseliny jako katalyzátoru, optimální dobu reakce a optimální teplotu.

MATERIÁL A METODY

Kafilerní tuk jsme získali jako dar od firmy Agris Medlov s.r.o., ČR. Tuk je v tomto závodě získáván z vepřových a hovězích karkasů s malým množstvím ostatních kadaverů. Tuková tkáň je nasekána na kusy o velikosti cca 5 cm a dále zahřívána na 135°C po dobu 20 minut za tlaku 3kg/cm². Potom je tlak uvolněn, čímž dojde k odpaření veškeré vody. Potom je tuk vytaven za tlaku 300 kg/cm² při 80°C. Při uvolnění tlaku je tuk tekutý, ale tuhne při 40-50°C.

Vepřové sádlo jsme získali z České zemědělské university v Praze.

Transesterifikaci jsme prováděli v 500 ml baňkách pod zpětným chladičem. 5 g tuku jsme dispergovali ve zvoleném objemu methanolu za přídavku zvoleného množství kyseliny sírové za směs jsme zahřívali na zvolenou teplotu po zvolenou dobu. Reakci jsme zastavili ochlazením v ledové

vodě. Při tom se vytvořily dvě vrstvy z nichž dolní obsahuje nezreagovaný tuk, kyselinu sírovou a glycerin a horní transesterifikovaný tuk a methanol. Horní vrstvu jsme oddělili a oddestilovali methanol. Pro analytické účely jsme pak methylestery extrahovali diethyletherem. Extrakt byl opakovaně promýván vodou a konečně vysušen pevným suchým síranem sodným. Diethylether byl oddestilován a suché methylestery byly použity jako hrubý výtěžek. Pro přesné stanovení methylesterů jsme použili plynovou chromatografii, metodu podle Bannona a sp. ⁹.

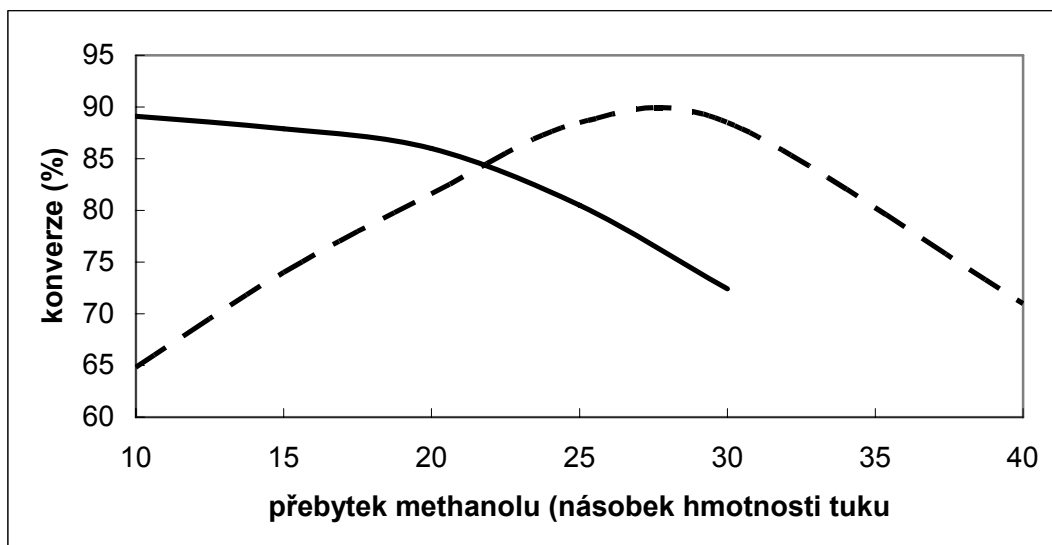
Plynový chromatograf Hewlett-Packard model 6890N byl použit pro analýzu tuků i transesterifikovaných tuků.

VÝSLEDKY A DISKUSE

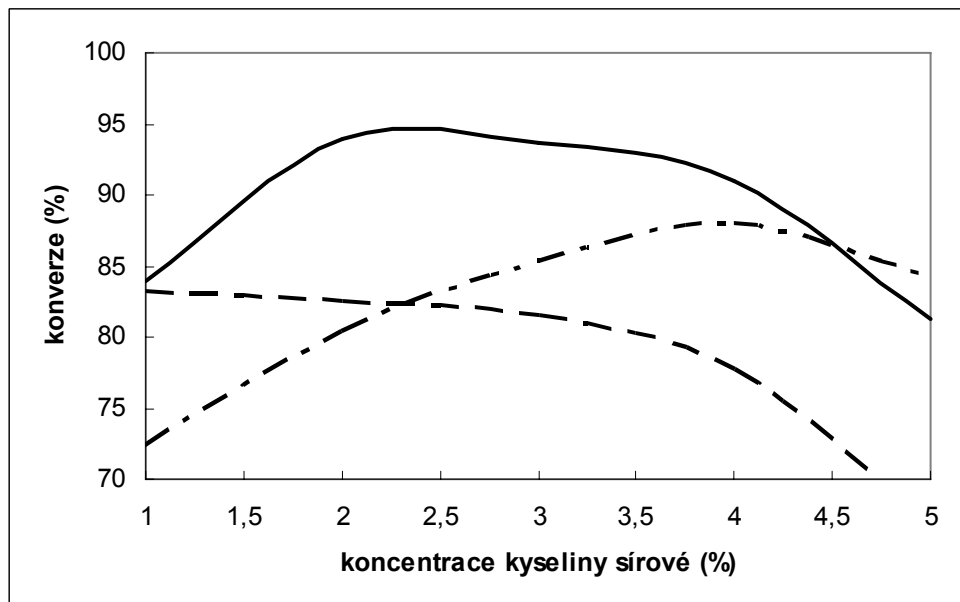
Teoretický výtěžek transesterifikace (všechny mastné kyseliny v tuku byly převedeny na methylestery) jsme získali výpočtem ze složení tuku. Pro kafilerní tuk to bylo 808 mg transesterifikovaného tuku z 1 g, u sádla to bylo 964 mg/g. Složení mastných kyselin obou tuků jsme stanovili plynovou chromatografií.

Výsledek transesterifikace závisí na relativní reaktivitě alkoholu a samozřejmě i přebytku v reakční směsi. Kafilerní tuk a sádlo vykazují v tomto směru rozdílné výsledky. Zatímco pro transesterifikaci kafilerního tuku postačí desetinásobný přebytek methanolu, transesterifikace sádla vykazuje maximum při třicetinásobném přebytku, jak ukazuje obrázek 1.

Kysele katalyzovaná transesterifikace také, samozřejmě, závisí na koncentraci kyseliny, která je v případě transesterifikace pouhým katalyzátorem, ale v případě esterifikace volných kyselin také odebírá z prostředí vodu. Obr. 2 opět ukazuje výrazný rozdíl mezi optimální koncentrací kyseliny sírové pro transesterifikaci sádla a kafilerního tuku. Tento rozdíl lze beze zbytku vysvětlit přítomností volných mastných kyselin v kafilerním tuku.



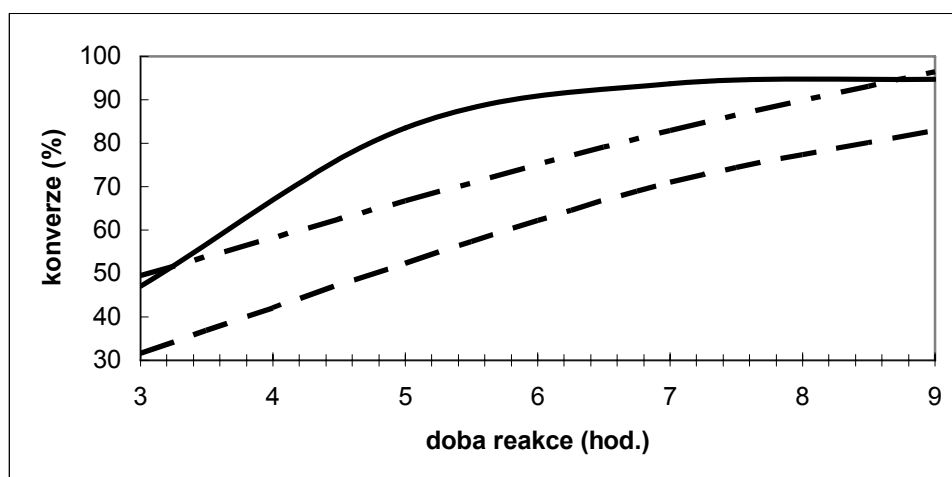
Obr.1. Vliv přebytku methanolu při transesterifikaci kafilerního tuku (RPF) a vepřového sádla. Reakční podmínky: teplota 95°C, koncentrace kyseliny sírové 1%, doba reakce 7 hodin, (plná čára – kafilerní tuk, přerušovaná – sádlo).



Obr.2. Vliv koncentrace kyseliny sírové na transesterifikaci kafilerního tuku (RPF) a vepřového sádla.

Reakční podmínky: teplota 95°C, přebytek methanolu sádlo 30× (přerušovaná čára), kafilerní tuk 10× (plná čára) a kafilerní tuk 30× (čerchovaná čára) doba reakce 7 hodin.

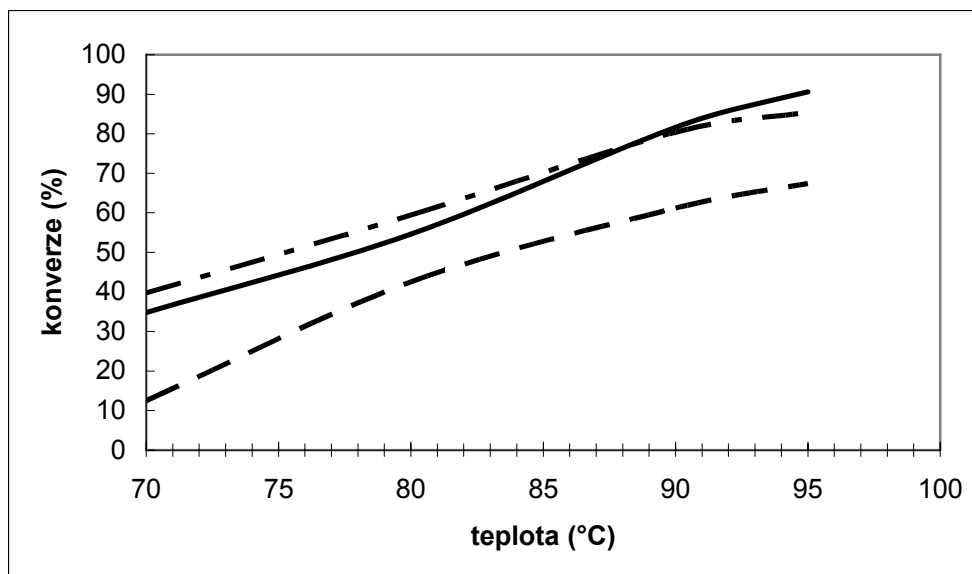
Zatímco přebytek methanolu a koncentrace kyseliny ovlivňují polohu rovnováhy reakce (koncentrace kyseliny pouze v případě kafilerního tuku – esterifikace volných kyselin), doba reakce a teplota určují rychlost s jakou této rovnováhy bude dosaženo. Obrázek 3 ukazuje, že v měřeném rozsahu doby reakce (3 – 9 hodin) konverze pro sádlo a kafilerní tuk při třicetinasobném přebytku methanolu konstantně stoupá, kafilerní tuk při desetinásobném přebytku methanolu dosahuje konečného stupně konverze po cca sedmi hodinách.



Obr.3. Vliv doby reakce na transesterifikaci kafilerního tuku (RPF) a vepřového sádla.

Reakční podmínky: teplota 95°C, koncentrace kyseliny sírové 1%, přebytek methanolu sádlo 30× (přerušovaná čára), kafilerní tuk 10× (plná čára) a kafilerní tuk 30× (čerchovaná čára) doba reakce 7 hodin.

Také závislost dosažení rovnovážné konverze na teplotě vykazuje monotónní průběh, v tomto případě pro oba tuky, jak je zřejmé z obr. 4.



Obr.4. Vliv reakční teploty na transesterifikaci kafilerního tuku (RPF) a vepřového sádla. Reakční podmínky: koncentrace kyseliny sírové 1%, přebytek methanolu sádlo 30× (přerušovaná čára), kafilerní tuk 10× (plná čára) a kafilerní tuk 30× (čerchovaná čára) doba reakce 7 hodin.

ZÁVĚR

Na základě předložených výsledků je zřejmé, že kafilerní tuk může sloužit jako výhodný materiál pro transesterifikaci. Z literatury⁵ je zřejmé, že tuk skladovaný po delší dobu a tuk z jatečního odpadu zvláště obsahuje značné množství volných mastných kyselin. To potvrzují nejen výsledky pravidelných analýz v kafilérii, ze které máme tuto surovinu, ale také průběh kysele katalyzovaná transesterifikace, jak je popsán v této práci.

Závěrem lze tedy konstatovat, že kafilerní tuk vhodný pro výrobu biopaliva transesterifikací. Je k tomu vhodný svými vlastnostmi, tím, že se nejedná o materiál vhodný pro potravinářskou výrobu I tím, že je dostupný ve velkém množství soustředěný na malý počet lokalit.

Poděkování: Autoři děkují Národní agentuře pro zemědělský výzkum za podporu této práce, (grant. č. QG60079).

LITERATURA

1. Anonymous: Life after oil crash. <http://www.lifeafteroilcrash.net> , staženo 3.4.2008.
2. Stein K.: Journal of the American Dietetic Association, 107, 1870-1878, 2007.
3. Muiyappa P.R., Brammer S.C., Nouredini H.: Bioresource Technology, 56,19-24, 1996.
4. Carter C., Finley W., Fry J., Jackson D., Willis L.: Eur.J.Lipid Sci. Technol., 109, 307-314,2007.
5. Zullaikah S., Chao Chin Lai, Ramjan-Vali S., Hsu Ju: Bioresource Technology, 96,1889-1896, 2005.
6. Oliveira L.S., Franca A.S., Camargos R.R.S., Feraz V.P.: Bioresource Technology, 99, 3244-3250, 2008.
7. Canakci M.: Bioresource Technology, 98,183-190, 2007.
8. Feiyan Xue Xu, Hui Luo, Tiawei Tan, Process Biochem. 41, 1899-1902, 2006.
9. Bannon C.D., Craske J.D., Hilliker A.E.: JAOAC 62, 1501-1507, 1985.

Utilization of rendering plant fat for production of biofuel.

JIŘÍ KUČERA, ALEXANDRA PROŠKOVÁ, ZDENKA KOPICOVÁ

FOOD RESEARCH INSTITUTE PRAGUE, RADIOVÁ 7, 102 31 PRAHA 10 –
HOSTIVÁŘ,

Abstract:

Rendering plant fat was collected and different conditions were used for transesterification. The course of transesterification of RPF was compared with transesterification of lard under the same conditions. Significant differences between transesterification of rendering plant fat and lard were determined. Optimum methanol excess for lard transesterification was found to be 30-fold, for rendering plant fat 10-fold, optimum sulfuric acid concentration was 1% for lard, 2.5 % for rendering plant fat. Optimum temperature as well as optimum reaction time was similar in both cases. The fatty acid composition of the both fats is similar, but not identical. Rendering plant fat contains higher amount of free acid, which could be the reason of observed differences.

Keywords: animal fat; animal waste; biofuel; rendering plant; transesterification