

STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY METYLESTERŮ MASTNÝCH KYSELIN POMOCÍ TLAKOVÉ DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Sabina Tomašiková, Milan Pospíšil, Zlata Mužiková, Jaroslav Černý

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
sabina.tomasikova@vscht.cz

V posledních letech se problematice znečišťování prostředí věnuje stále větší pozornost. Jedním z nejvýznamnějších zdrojů emisí je automobilová doprava. Proto se hledají nová alternativní paliva, která by byla šetrnější k životnímu prostředí a zároveň splňovala požadavky na kvalitu pohonných hmot. Jednou z možností je použití metylesterů mastných kyselin při výrobě bionafty jako alternativního diesellového paliva. Předložená práce se zabývá použitím tlakové diferenciální skenovací kalorimetrie při sledování oxidační stability metylesterů mastných kyselin s různým obsahem nenasycených kyselin.

Klíčová slova: oxidační stabilita, transesterifikace, tlaková diferenciální skenovací kalorimetrie, oxidovatelnost

Došlo 6. 6. 2013, přijato 12. 9. 2013

1. Úvod

Základní strukturu rostlinných olejů tvoří triglyceridy = estery vyšších mastných kyselin s glycerolem. Kromě triglyceridů se v rostlinných olejích mohou vyskytovat v malém množství také mono- a diglyceridy, fosfatidy, cerebrosidy, steroly, terpeny, volné mastné kyseliny, vitaminy rozpustné v tucích aj. [1, 2].

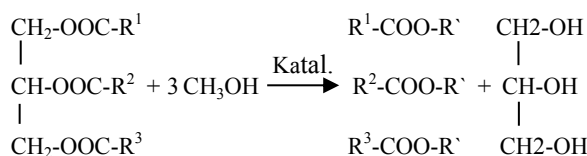
Uhlovodíkové řetězce v glyceridech pocházející z mastných kyselin pak mají největší vliv na vlastnosti produktu transesterifikace. Nejvíce zastoupené mastné kyseliny v rostlinných olejích jsou uvedeny v tabulce 1 [3]. Důležitý je zejména obsah nenasycených mastných kyselin, které mohou významně ovlivňovat jeho oxidační stabilitu, ale i nízkoteplotní vlastnosti produktu [1].

2. Teoretická část

2.1. Transesterifikace

Podstatou výroby metylesterů je transesterifikace triglyceridů v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Vstupními surovinami jsou rostlinný olej získaný z olejnatých rostlin nebo živočišný tuk a metanol [4]. Dále lze jako suroviny použít i upotřebené fritovací

oleje a tuky. Základní schéma transesterifikační reakce triglyceridů s methanolem probíhá podle následující rovnice:



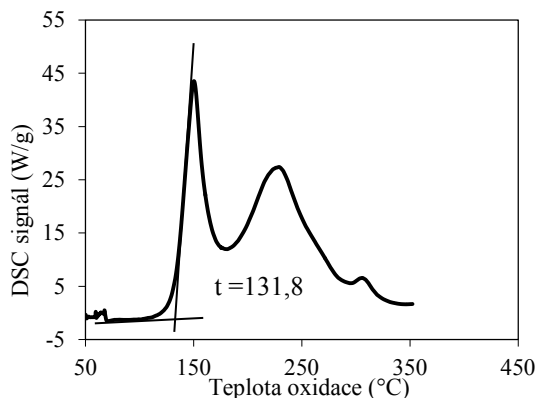
2.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytická metoda, která detekuje a kvantifikuje tepelné efekty, jichž se účastní analyzovaný vzorek. Typické jevy využívané DSC analýzou jsou např. chemické reakce, tání a tuhnutí vzorku, změna krystalického stavu apod., tedy jevy spojené s uvolňováním či spotřebou tepla. Existují dvě normované metody měření pomocí DSC - za neisotermních podmínek podle normy ASTM D 2009, tj. se stálým a definovaným nárůstem teploty během analýzy, nebo isotermní technika ASTM D 6186, která se osvědčila pro motorové oleje. V této práci byla použita metoda za neisotermních podmínek.

Tab. 1 Přehled mastných kyselin zastoupených v rostlinných olejích

Počet atomů C v uhlovodíkovém řetězci	Počet dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci			
	0 (žádná)	1	2	3
12	laurová			
14	myristová			
16	palmitová	palmitoolejová		
18	stearová	olejová	linolová	
20	arachidová			linolenová
22	behenová	eruková		

Výsledkem měření je tzv. „oxidační indukční čas“ (OIT) nebo tzv. „onset teplota“ (OOT), tj. teplota při které dochází k oxidačním reakcím a tím i zvýšení tvorby energie. Čím je OIT vyšší, tím má analyzovaný vzorek vyšší schopnost odolávat oxidaci, která je jednou z hlavních příčin degradace [5]. Ukázka záznamu signálu z oxidace metylesterů lněného oleje a jeho vyhodnocení jsou uvedeny na obr. 1.



Obr. 1 Záznam tlakové DSC analýzy a vyhodnocení oxidační stability metylesterů lněného oleje

3. Experimentální část

3.1. Příprava metylesterů mastných kyselin

V naší práci byly zvoleny následující reakční podmínky transesterifikace:

- Reakční teplota: 65 °C
- Bazický katalyzátor: hydroxid sodný
- Poměr metanol/surovina: 6/1
- Reakční doba: 1 hodina

Do aparatury bylo odměřeno 500 ml rostlinného oleje nebo živočišného tuku. Po ohřátí na 65 °C byl přidán katalyzátor rozpuštěný v metanolu. Za stálého míchání byla celá reakční směs udržována na teplotě 65 °C po dobu jedné hodiny. Po ochlazení byla oddělena spodní vrstva glycerolu. Podíl metylesterů mastných kyselin byl promyt roztokem horké destilované vody (asi 40 – 50 °C) s kyselinou chlorovodíkovou a poté horkou destilovanou vodou. Promývání metylesterů bylo provedeno za účelem neutralizace roztoku a odstranění nečistot. Nakonec byl produkt vysušen pomocí bezvodého síranu sodného.

V tabulce 2 jsou uvedeny rostlinné oleje a živočišné tuky, které byly použity pro výrobu metylesterů mastných kyselin a dále jsou zde uvedeny mastné kyseliny v nich nejvíce zastoupené. Distribuce metylesterů mastných kyselin byla stanovena na plynovém chromatografu podle normy EN 14 103. Ke kvantifikaci byla zvolena metoda vnitřního standardu. Jako vnitřní standard byl použit metylester kyseliny heptadekanové, která byla ředěna na koncentraci 10,5 mg·ml⁻¹ a přidána v množství 1 ml k 50 mg FAME.

Tab. 2 Použité oleje a tuk na výrobu esterů mastných kyselin a jejich složení získané pomocí GC/FID analýzy

Rostlinné oleje, živočišný tuk	Obsah nejvíce zastoupených mastných kyselin (v %)*				
	16:0 ¹⁾	18:0	18:1	18:2	18:3
Řepkový olej	5,7	2,2	57,9	23,9	7,9
Lněný olej	5,2	3,5	18,9	16,2	55,3
Makový olej	8,7	2,3	19,4	66,8	1,7
Slunečnicový ol.	6,5	3,7	24,9	63,7	0,1
Sojový olej	11,1	4,0	25,4	51,4	6,2
Palmový olej	43,7	4,5	39,0	10,5	0,2
Podzemnicový olej	9,0	1,9	46,9	33,2	0,3
Kukuřičný olej	10,9	1,9	29,2	55,5	0,8
Sezamový olej	9,5	5,6	40,5	42,7	0,3
Hroznojádrový ol.	8,1	3,7	26,0	59,5	1,0
Bodlákový olej	5,7	2,0	10,8	80,0	0,2
Použitý frit. olej	15,0	4,1	30,3	46,2	2,2
Vepřové sádlo	24,2	13,4	42,9	13,6	0,8
Olivový olej	11,0	3,4	77,2	5,8	0,7

*počet atomů uhlíku a počet dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci acylů

3.2. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Měření vzorků bylo provedeno na přístroji Mettler-Toledo HP27. Přibližně 1 mg vzorku byl navážen do standardního hliníkového kelímku, který byl uzavřen propíchnutým víčkem. Takto připravený vzorek byl umístěn do DSC cely současně s referenčním kelímkem. Cela byla natlakována kyslíkem na tlak 3,5 MPa. Ihned poté byla teplota cely zvyšována z 50 °C rychlostí 10 °C/min. Experiment byl ukončen při dosažení teploty 400 °C. Po celou dobu experimentu byl udržován konstantní průtok kyslíku na hodnotě 60 ml/min.

Z DSC záznamů byla vyhodnocena onset teplota, tedy teplota počátku intenzivních oxidačních reakcí

3.3. Oxidovatelnost

Pro odhad snadnosti oxidace, tzn. oxidovatelnosti, byl převzat výpočet z citovaných prací [6, 7], který je založen na vlivu počtu a umístění dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci. Nejsnadněji se oxidují estery se dvěma a více dvojnými vazbami, přičemž ještě rozhoduje jejich poloha [6]. Méně snadno se již oxidují estery s jednou nebo žádnou dvojnou vazbou. Konstanty v rovnici tedy odrážejí snadnost oxidace. Oxidovatelnost (OX) se vypočítá podle vztahu:

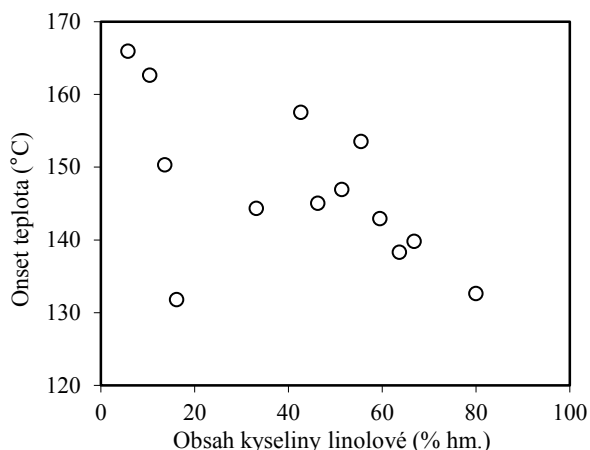
$$OX = (0,02O + L + 2Ln) / 100$$

V uvedeném vzorci odpovídá O obsahu kyseliny olejové (hm. %), L obsahu kyseliny linolové (hm. %) a Ln obsahu kyseliny linolenové (hm. %).

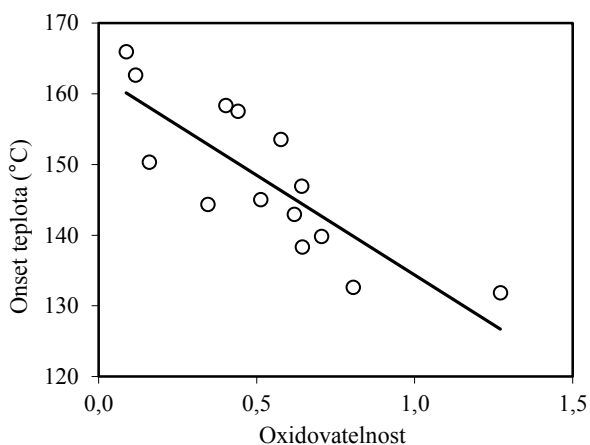
4. Výsledky a diskuze

Onset teplota metylesterů většiny rostlinných olejů se pohybovala v rozmezí 140 °C až 150 °C, v extrémních případech byly naměřeny minimální hodnoty blízké se 130 °C u nejméně stabilních vzorků a naopak maximální hodnoty 170 °C u vzorků nejstabilnějších. Podle tohoto kritéria se jeví jako nejstabilnější methylester olivového oleje a nejméně stabilní methylester oleje lněného.

Onset teplota a obsah kyseliny linolové, která je typickým představitelem nenasycených mastných kyselin, koreluje jen málo (obr. 2), korelační koeficient pro uvedenou závislost je pouze 0,3249. Snadnost a rychlost oxidace je tedy ovlivněna i ostatními složkami přítomných esterů. To dokazuje i závislost naměřené onset teploty na vypočtené oxidovatelnosti, která podrobněji zohledňuje složení olejů, resp. z nich vyrobených metylesterů. Zde byl zjištěn klesající trend s korelačním koeficientem $R^2=0,6766$ (obr 3). Hodnoty onset teploty a oxidovatelnosti, přiřazené jednotlivým surovinám, uvádí tabulka 3.



Obr. 2 Závislost onset teploty na obsahu kys. linolové



Obr. 3 Závislost onset teploty na oxidovatelnosti

Tab. 3 Oxidační stabilita rostlinných olejů měřená tlakovou DSC technikou a jejich oxidovatelnost (OX)

Rostlinné oleje a živočišný tuk	OOT (°C)	OX
Lněný olej	131,8	1,27
Bodlákový olej	132,6	0,81
Slunečnicový olej	138,3	0,64
Makový olej	139,8	0,71
Hroznojadrový olej	142,9	0,62
Podzemnicový olej	144,3	0,35
Použ. fritovací olej	145,0	0,51
Sojový olej	146,9	0,64
Vepřové sádlo	150,3	0,16
Kukuřičný olej	153,5	0,58
Sezamový olej	157,5	0,44
Řepkový olej	158,3	0,40
Palmový olej	162,6	0,12
Olivový olej	165,9	0,09

5. Závěr

Bylo připraveno 13 vzorků metylesterů přírodních olejů, z nichž 12 bylo připraveno z rostlinných olejů, jeden byl připraven z živočišného tuku. Vzorky byly připraveny bazickou transesterifikací s použitým katalyzátorem NaOH a s molárním přebytkem metanol:surovina 6:1 při 65 °C po dobu jedné hodiny.

Pro stanovení obsahu nasyčených a nenasycených mastných kyselin u jednotlivých typů metylesterů byla použita plynová chromatografie GC/FID.

Bylo ověřeno použití tlakové diferenciální skenovací kalorimetrie pro zjištění oxidační stability jednotlivých metylesterů. Ze závislosti složení metylesterů na onset teplotě můžeme usuzovat, že oxidační stabilitu metylesterů rostlinných olejů významným způsobem ovlivňuje přítomnost nenasycených esterů se dvěma a třemi dvojnými vazbami v molekule. Tato práce především srovnává sklon k oxidativním změnám pro metylestery mastných kyselin vyrobené z různých druhů rostlinných olejů.

Ačkoli se nedá předpokládat, že by byly všechny druhy rostlinných olejů v čisté formě využívány pro výrobu metylesterů, pro výrobce je velmi důležitý poznatek, že i malé koncentrace metylesterů z lněného oleje mohou zhoršit kvalitu výsledného produktu.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou MŠMT ČR v rámci projektu č. MSM 6046137304.

Literatura

1. Gerpen J. Van, Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G.: Biodiesel production technology, National Renewable Energy Laboratory, 2004.
2. Maliňáková M.: Aditivace řepkového oleje. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 1994.
3. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě, Zpráva pro MDČR, VŠCHT Praha 2006.
4. Fangrui Ma, Milford A. H.: Biodiesel production, Bioresource Technology 70, 1999, 1.
5. Černý J., Landtová D., Šebor G.: Využití tlakové DSC pro hodnocení oxidační stability motorových olejů a dalších ropných produktů, Aprochem 2001.
6. Waynick J. A.: Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, The Coordinating Research Council Task 1 Results, CRC Project No. AVFL-2b, 2005.
7. McCormick R.L., Alleman T. L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R.: Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004, Technical Report NREL 2005.

Summary

Sabina Tomašíková

Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels

Utilization of a Pressure DSC for Determination of Oxidation Stability of Biodiesel

Biodiesel is an alternative fuel for diesel engines made from renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats. The one of more important property of biodiesel is oxidation stability. This work is focused on possibility for determination of oxidation stability of biodiesel by using a pressure DSC method.