

## Technologia chemiczna - surowce

### Ćwiczenie 30

#### Estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych

Celem ćwiczenia jest synteza estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych w wyniku reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem.

#### Materiały i odczynniki:

- olej roślinny – rzepakowy rafinowany (najczęściej stosowany), słonecznikowy, sojowy lub kukurydziany,
- metanol,
- wodorotlenek potasu stały,
- kwas siarkowy 10%
- 0,1 N NaOH,
- solanka,
- błękit bromotymolowy.

#### Wykonanie ćwiczenia:

W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji estrów zwykle stosuje się nadmiar bezwodnego metanolu, a także wymaga się, aby substrat olejowy był prawie całkowicie odkwaszony (LK oleju nie powinna przekraczać 0,4 mg KOH/g). W tym celu próbkę oleju (ok. 1 g – odważonego na wadze analitycznej) rozpuścić w 10 ml ksylenu i miareczkować 0,1 N roztworem NaOH wobec błękitu bromotymolowego. Wykonać ślełą próbę. Obliczyć liczbę kwasową oleju wg wzoru:

$$LK = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 56,1}{m \cdot 1000}$$

$V_1$  – objętość alkoholowego r-ru KOH o  $c(\text{KOH})=0,1 \text{ mol/l}$

$V_2$  – objętość alkoholowego r-ru KOH o  $c(\text{KOH})=0,1 \text{ mol/l}$ , zużytego do zmiareczkowania ślepej próby,

$c$  – stężenie molowe KOH,

56,1 – masa cząsteczkowa KOH,

$m$  – masa próbki pobranej do oznaczania, g

Jeśli olej charakteryzuje się LK powyżej zalecanej normy przed przystąpieniem do transestryfikacji należy go zneutralizować roztworem węgla sodu.

Następnie odważyć 100 g oleju do kolby okrągłodennej o poj. 250 ml. Podgrzać do temperatury 40°C i następnie dodać 15 ml roztworu wodorotlenku potasu w metanolu (1-2 mol/dm<sup>3</sup> – stężenie podaje prowadzący; roztwór wodorotlenku potasu w metanolu przygotować w osobnej kolbce) przy intensywnym mieszaniu. Po wkropleniu całej ilości roztworu podnieść temperaturę do 60°C, w której utrzymywać mieszaninę reakcyjną przez ok. 1 godz. Następnie przelać roztwór do rozdzielacza i pozostawić do rozdziału na dwie frakcje: górną – warstwa estrów metylowych kwasów tłuszczowych i dolną – warstwa glicerynowa.

Po całkowitym rozdzieleniu przelać górną frakcję estrów metylowych ponownie do kolby okrągłodennej i dodać 5 ml przygotowanego wcześniej roztworu KOH w metanolu, intensywnie mieszając. Po 10 min. wprowadzić 5 ml czystego metanolu. Drugi etap transestryfikacji prowadzić w temperaturze 65-70°C przez ok. 0,5 godz. Mieszaninę reakcyjną ponownie przelać do rozdzielacza i rozdzielić, jak po pierwszym etapie transestryfikacji.

Warstwę organiczną zadać 2 ml 10% kwasu siarkowego i 100 ml wody (jeżeli wydzieli się zbyt duża ilość wolnych kwasów tłuszczowych mieszaninę należy dodatkowo przesączyć) i rozdzielić. Następnie po oddzieleniu warstwy kwasowej od estrów przemyć dwukrotnie solanką (po 100 ml). Z uzyskanego biopaliwa usunąć metanol i resztki wody na wyparce próżniowej w temp. do 90°C. Na „gęstym” sączku (niebieski) odsączyć wytrącony osad soli.

**Wyznaczyć liczbę estrową wyjściowego oleju, jak i gotowego produktu.** Wyznaczyć współczynnik załamania światła otrzymanej mieszaniny estrów.

Obliczyć wydajność procesu transestryfikacji zasadowej.

Zsyntezowane estry metylowe zostaną wykorzystane jako materiał badawczy do ćwiczenia nr 32.

### **Oznaczanie liczby estrowej**

Do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 100 ml naważyć na wadze analitycznej 0,2-0,3 g analizowanej substancji z dokładnością do 0,0002 g. Do kolby dodać 25 ml 0,1M wodnego roztworu KOH i 15 ml etanolu. Kolbę zaopatrzyć w chłodnicę powietrzną, umieścić w łaźni wodnej i utrzymywać próbkę w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny. Po ochłodzeniu, miareczkować nadmiar zasady 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. Równolegle wykonać ślepą próbę, miareczkując 25 ml 0,1M wodnego roztworu KOH i 15 ml etanolu.

Liczbę estrową (*LEs*) obliczyć według wzoru (*Uwaga*):

$$LEs = \frac{(V_{sl} - V) \cdot 0,1 \cdot 56,1}{m} - LK \left[ \frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right]$$

gdzie:

$V$  – objętość 0,1 M r-ru HCl, zużytego na miareczkowanie analizowanej próbki,  
 $V_{sl}$  – objętość 0,1 M r-ru HCl, zużytego na miareczkowanie ślepej próby,  
 0,1 – stężenie r-ru HCl  
 56,1 – masa molowa KOH,  
 $m$  – masa próbki,  
 $LK$  – liczba kwasowa.

**Uwaga:**

1. *Liczba estrowa jest to ilość miligramów KOH niezbędna do zmydlenia grup estrowych w 1 g analizowanej substancji. Obecność wolnych grup kwasowych w produkcie wymaga uwzględnienia, przy obliczeniu liczby estrowej, wartości liczby kwasowej.*

Sprawozdanie powinno zawierać:

- Krótki wstęp literaturowy.
- Schemat reakcji wraz z rysunkiem zestawu (zestawów) wykorzystywanego przy
- Opis wykonania ćwiczenia z uwagami i spostrzeżeniami.
- Sporządzić bilans materiałowy wytworzenia 1 tony estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych, zakładając stosunek masy surowców jak w instrukcji,
- Wykonać wykres Sankeya procesu.
- Podsumowanie i wnioski.

Zagadnienia:

1. Rośliny oleiste jako surowiec chemiczny.
2. Oleje roślinne – zastosowanie, utwardzanie olejów.
3. Odnawialne źródła paliw.
4. Przemysłowe metody otrzymywania biopaliw.
5. Biomasa i biogaz.