

TECHNOLÓGIA VÝROBY METYLESTEROV REPKY OLEJNEJ

Marian Mikulík, Jana Müllerová

Príspevok je venovaný výrobe metylesteru z oleja repky olejnej, ktorá je v našich podmienkach najperspektívnejšou kultúrnou rastlinou pre výrobu ekologického paliva, bionafty. V príspevku je popísaná technológia spracovania semien repky olejnej, následná úprava získaného oleja a preesterifikácia surových olejov pre získanie metylesterov, tzv. MERO.

Kľúčové slová: repka olejná, metylester, bionafta, glycerol, preesterifikácia, esterifikačný reaktor

ÚVOD

Vzhľadom k znižovaniu svetových zásob ropy, ktorá je základnou surovinou pre výrobu benzínu a motorové nafty a s ohľadom na znižovanie emisií oxidu uhličitého a iných škodlivých látok prijal Európsky parlament a Rada európskej únie v roku 2003 smernicu 2003/30/EC na postupné nahradzovanie klasických motorových palív za biopalivá a iné alternatívne palivá. Ako motorové biopalivá je možné použiť rastlinné oleje, ich deriváty, najmä estery mastných kyselín ako metylestery, prípadne etylestry, nižšie alkoholy ako je metanol, etanol, propanol a rôzne chemické produkty vyrobené z obnoviteľných surovín. V súčasnosti sú najpoužívanejšie dva druhy biopalív, a to *metylestery mastných kyselín*, označované ako *bionafta* alebo *biodiesel* a *bioetanol* (bezvodý lieh).

Metylestery je možné vyrábať z rôznych rastlinných olejov (slnečnicový, sójový, palmový). Najvýznamnejšie sú metylestery repkového oleja, tzv. MERO, ktoré majú vlastnosti zrovnateľné s motorovou naftou.

SPRACOVANIE SEMIEN REPKY OLEJNEJ

V súčasnosti sú známe dva spôsoby spracovania semien olejnin, a to lisovanie semien systémom *predlisovanie - dolisovanie* a systémom *lisovanie - extrakcia organickým rozpúšťadlom*.

Spracovanie semien repky olejnej technológiou dvojstupňového lisovania (*obr. č. 1*) sa väčšinou používa pri nižšej výrobnéj kapacite.

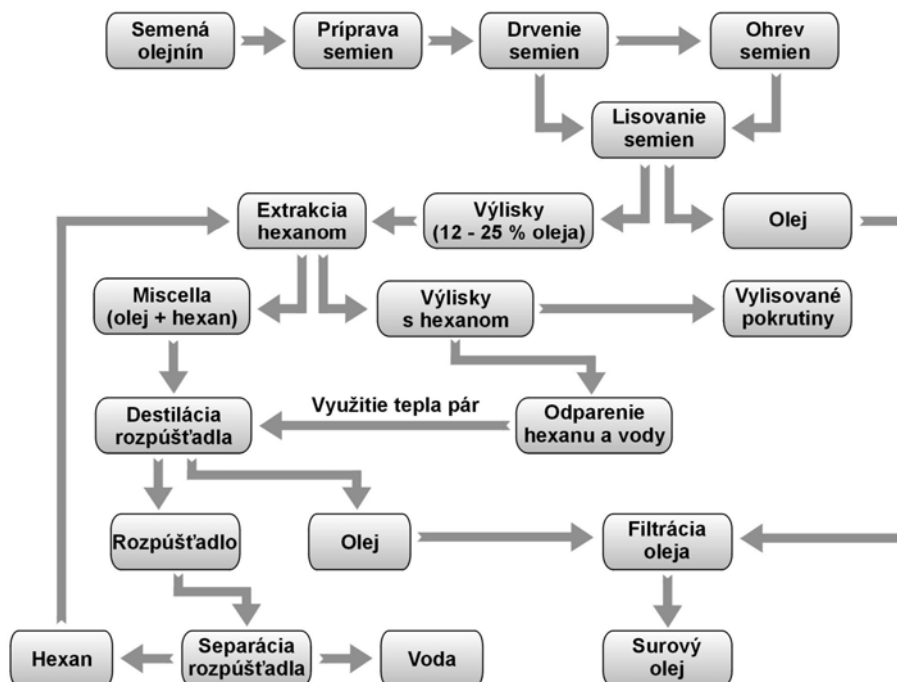


Obr. č. 1 Schéma výroby surového oleja systémom predlisovanie – dolisovanie

Ing. Marian Mikulík, PhD., marian.mikulik@fstroj.uniza.sk, KET, SjF, ŽU Žilina, Univerzitná 1, 010 26 Žilina
Ing. Jana Müllerová, PhD., jana.mullerova@fsi.uniza.sk, KTVI, FŠI, ŽU Žilina, Ul. 1. mája 32, 010 26 Žilina

Proces zahrnuje prípravu semien (čistenie, vylúpanie, kondiciovanie), drvenie, vlastné lisovanie, čistenie oleja filtráciou alebo odstredivou separáciou a úpravu výliskov. Lisovanie semien sa uskutočňuje v skrutkovicových lisoch a po vylisovaní semien ostáva vo výliskoch asi 6 až 12 % oleja, čo odpovedá výťažnosti okolo 80 %.

Pri technológii spracovania semien olejnin systémom *lisovanie – extrakcia* (obr. č. 2), sa po vylisovaní semien, kedy vo výliskoch ostáva asi 12 až 25 % oleja, pristupuje k extrakcii oleja z výliskov pomocou rozpúšťadla (hexan). V prípade, že po vylisovaní obsahujú výlisky iba 6 až 12 % oleja, extrakcia hexanom sa už neuskutočňuje.



Obr. č. 2 Schéma výroby surového oleja systémom predlisovanie – extrakcia

Zmes hexanu a oleja, tzv. *miscella*, sa ďalej spracováva destiláciou pre regeneráciu hexanu z rastlinného oleja. Rozpúšťadlo sa separuje na hexan, ktorý sa vracia späť do procesu extrakcie, a vodu. Hexan, obsiahnutý vo výliskoch sa oddestilováva s parou, čím sa ničia mikroorganizmy vo výliskoch. Pary hexanu a vody sa používajú v procese destilácie *miscelly* pre regeneráciu rozpúšťadla ako zdroj tepla. Vylisované zvyšky semien, ktoré obsahujú 1 až 2 % oleja (výťažnosť oleja je cca 98 %) sa sušia a chladia vzduchom a následne sa ukladajú do síl. Získaný olej sa filtruje. Uvedená technológia sa používa pri vyšších kapacitách spracovania semien.

ÚPRAVA VYLISOVANÝCH OLEJOV

Pretože vylisované oleje nie sú pre obsah rôznych komponentov netukového charakteru vhodné pre okamžité použitie, musia nasledovať ďalšie úpravy pre ich odstránenie. Odstraňujú sa mechanické nečistoty, minerálne látky, čiastočky semien, buničitých tkanív, bielkovín, sacharidov a taktiež voda, spôsobujúca vyzrážanie pôvodne rozpustných zložiek v oleji. Rozpustné zložky v oleji zastupujú voľné mastné kyseliny, fosfolipidy, dusíkaté zlúčeniny, ich komplexy so sacharidmi, lipochromy, alkoholy, uhľovodíky a ďalej potom tokoferoly, steroly, vitamíny A, D, E, K a vosky.

Technologické operácie, pomocou ktorých sa z olejov odstránia sprievodné a nežiaduce látky, sa nazýva rafinácia.

V prvom kroku rafinácie prebieha odslizovanie, pri ktorom sú z olejov odstraňované slizy, fosfolipidy (pre výrobu MERO sa vyžaduje, aby obsah fosfolipidov v oleji bol pod 10 ppm fosforu). Odstraňovanie slizovitých látok väčšinou prebieha pridaním vody za účelom hydratácie všetkých prítomných iskerníkových látok, ktoré sa odstránia následným odstredením. Slizovité látky, ktoré nie je možné takto hydratovať, sa premenia na hydratovateľné formy pomocou kyseliny fosforečnej alebo citrónovej, pridaním vody a odstredením.

Ďalším krokom úpravy vylisovaných olejov je neutralizácia, pri ktorej sú z olejov odstraňované voľné masťné kyseliny. Táto rafinačná úprava vychádza z poznatku, že pri pôsobení roztoku hydroxidu sodného o rôznej koncentrácii na voľné masťné kyseliny obsiahnuté v oleji dochádza pri rôznych teplotách k tvorbe sodných mydiel vo forme mydlových vločiek, ktoré sa následne od oleja oddeľujú usadzovaním alebo odstredením. Neutralizácia oleja prebieha tak, že sa do predohriateho oleja (teplota 75 až 95 °C) sprchovaním rozptýľuje roztok hydroxidu sodného (NaOH). Účinnosť neutralizácie voľných masťných kyselín sa zvyšuje spomaľovaním pohybu kvapiek roztoku hydroxidu sodného pri priechode vrstvou olejov. Toto spomalenie a následné zvýšenie účinnosti neutralizácie je možné dosiahnuť použitím roztoku hydroxidu sodného o nižšej koncentrácii a pri zmenšení veľkosti kvapiek roztoku NaOH.

PREESTERIFIKÁCIA OLEJA Z REPKY OLEJNEJ

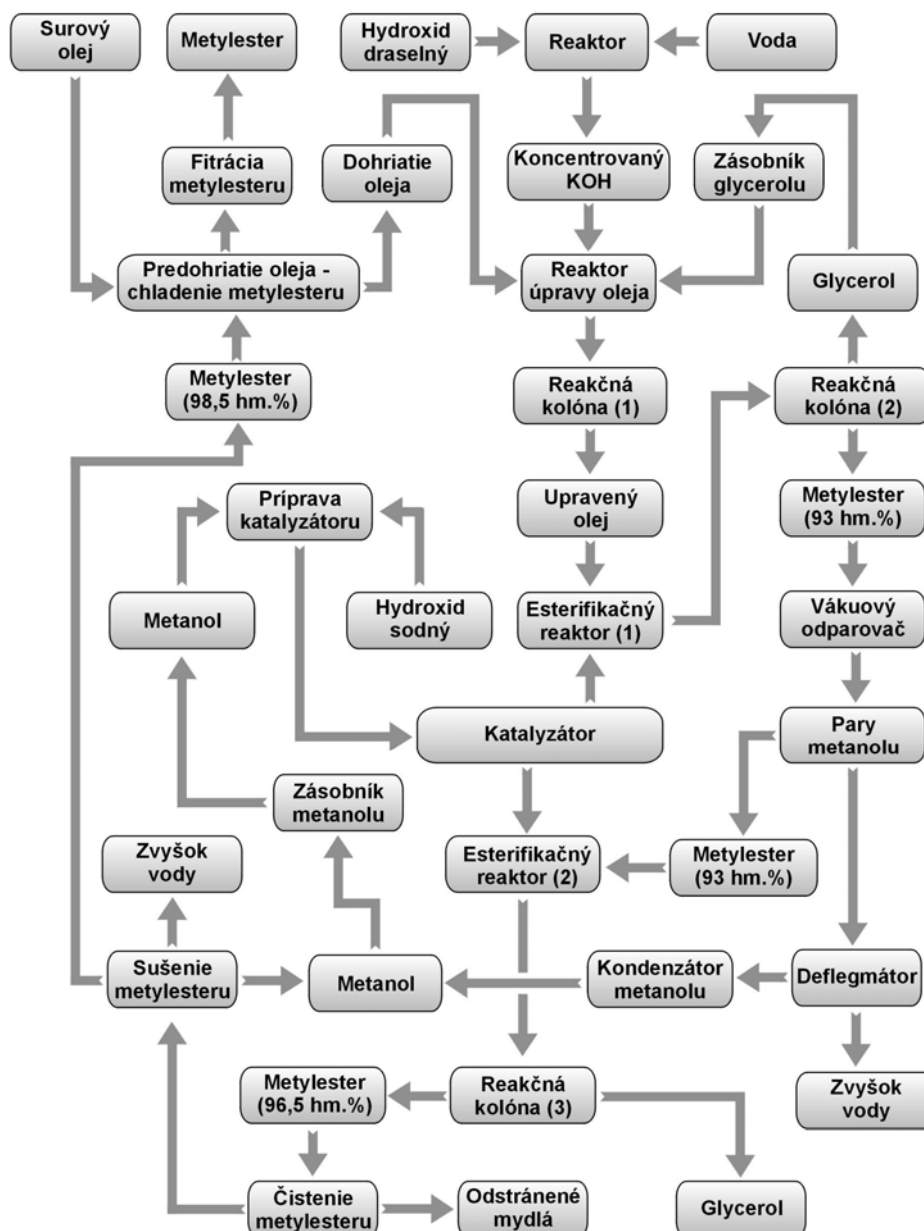
Aby bolo možné rastlinné oleje použiť priamo v bežných motoroch, je nutné ich upravovať rafinačným procesom nazývaným *esterifikácia*. Jedná sa o najpoužívanejší spôsob znižovania viskozity olejov zo semien olejných rastlín pomocou jednoduchých alkoholov. Pri výrobe MERO sa mieša metanol s hydroxidom sodným a následne s olejom vylisovaným zo semien repky olejnej. Esterifikáciou sa z olejov získavajú metylestery pri súčasnom uvoľňovaní glycerolu.

Metylestery masťných kyselín sa môžu vyrábať priamou esterifikáciou masťných kyselín metanolom alebo preesterifikáciou prírodných olejov a tukov metanolom, čo je základný technologický postup výroby MERO.

Esterifikácia masťných kyselín získaných štepením olejov a tukov prebieha pri reakcii s bezvodým metanolom. Proces sa uskutočňuje pri teplotách nad 110 °C spravidla v prítomnosti kyslých katalyzátorov (kyselina sírová, p-toluensulfonová, katexy), za normálneho alebo zvýšeného tlaku.

Preesterifikácia sa uskutočňuje v rôznych technologických modifikáciách, kedy bezvodý metanol reaguje s olejom (triacylglycerol) za prítomnosti alkalických homogénnych katalyzátorov (NaOH, KOH, K₂CO₃, aj.) alebo heterogénnych katalyzátorov, pri normálnej alebo zvýšenej teplote, v jednom alebo niekoľkých stupňoch. Po reakcii preesterifikácie sa reakčná zmes rozdelí na dve nemiešateľné fázy. *Esterová fáza* sa neutralizuje, premýva a zbavuje metanolu a vody, čím sa získava metylester. V druhej, tzv. *glycerolovej fáze* sa najskôr odstráni metanol. Pôsobením minerálnej kyseliny sa neutralizuje zvyškový katalyzátor a rozložia sa obsiahnuté mydlá, čím sa získava surový glycerol a masťné kyseliny.

Technológia výroby metylesteru rastlinných olejov preesterifikáciou je schematicky uvedená na obr. č. 3.



Obr. č. 3 Schéma technologického procesu preesterifikácie olejov

Surový repkový olej sa zo zásobných nádrží prečerpáva do dohrievacej nádrže cez doskový výmenník tepla, v ktorom sa prostredníctvom metylesteru vystupujúceho z technologického procesu preesterifikácie predohrieva.. Prečerpaný olej, dohriaty na požadovanú teplotu preesterifikačnej reakcie sa privádza do reaktora úpravy oleja. Tu sa premiešava so zmesou glycerolu a roztoku hydroxidu draselného (KOH), ktorý sa pripravuje z hydroxidu draselného a vody [4]. Reakciou s roztokom hydroxidu draselného sa v oleji znižuje obsah fosforu a mastných kyselín.

Po ukončení reakcie sa obsah reaktora (olej, glycerol a roztok KOH) prečerpáva do reakčnej kolóny (1), kde postupne doreaguje. Upravený olej o teplote 60 až 70 °C je následne prečerpávaný do odmernej nádrže, odkiaľ sa v požadovanom množstve napúšťa do turbulentného esterifikačného reaktora (1). Tu sa k oleju pridáva potrebné množstvo katalyzátoru (zmes hydroxidu sodného a metanolu) a za trvalého miešania začína pri atmosferickom tlaku prebiehať reakcia.

Hodnota konverzie oleja na metylester v tomto stupni preesterifikácie dosahuje asi 93 hmotnostných percent. Po ukončení reakcie je obsah reaktora prečerpávaný do reakčnej kolóny (2), kde prvý stupeň preesterifikácie kontinuálne pokračuje. Neustály kontakt reaktantov je zabezpečovaný prečerpávaním reakčnej zmesi a gravitačným oddeľovaním metylesteru od glycerolovej fázy. V reakčnej kolóne sa hodnota konverzie oleja na metylester zvyšuje asi o 1 hmotnostné percento.

Pretože celá preesterifikácia prebieha za prebytku metanolu, ktorý v nákladoch na výrobu metylesteru tvorí významnú položku, musí sa metylester v ďalšom kroku prebytočného metanolu zbaviť. Tento proces prebieha za zvýšenej teploty a zníženého tlaku nastriekavaním metylesteru do vákuového odparovača. Tu dochádza k odparovaniu metanolu s obsahom malého množstva vody z metylesteru. Pary metanolu a vody prechádzajú do deflegmátoru, kde nastáva kondenzácia zvyškov vody tak, aby metanol mohol byť použitý späť do reakcie. Po skondenzovaní vody prechádzajú pary metanolu do trubkového chladiča, kde kondenzujú. Po kontrole kvality je metanol vrátený späť do zásobníku metanolu, odkiaľ je opätovne používaný na prípravu katalyzátoru pre proces preesterifikácie.

Vzhľadom k tomu, že sa rovnováha reakčnej zmesi v prvom stupni preesterifikácie nemôže posunúť v smere zvýšenia koncentrácie MERO na viac ako 94,5 hmotnostných percent, ostáva nezreagovaný olej v koncentrácii 4 až 5 hmotnostných percent. Pre zvýšenie stupňa využiteľnosti reakcie je potrebné celý postup preesterifikácie zopakovať. Technologický proces druhého stupňa preesterifikácie prebieha za rovnakých podmienok a v rovnakých zariadeniach ako prvý stupeň preesterifikácie, iba reakčné látky reagujú v iných pomeroch.

Po ukončení prvého stupňa preesterifikácie vytvorený glycerol odteká z reakčnej kolóny do zásobníku glycerolu a metylester do odmernej nádrže, odkiaľ je v požadovanom množstve dávkovaný do esterifikačného reaktoru (2). Po pridaní potrebného množstva katalyzátoru do metylesteru, prebieha v esterifikačnom reaktore za nepretržitého miešania druhý stupeň esterifikácie. Po ukončení reakcie je zmes prečerpávaná do reakčnej kolóny (3), v ktorej dochádza k oddeľovaniu druhého stupňa glycerolu od metylesteru. Hodnota surového MERO po druhom stupni preesterifikácie dosahuje hodnoty asi 96,5 hmotnostných percent.

MERO získaný predchádzajúcimi technológiami je v podstate úplne oddelený od glycerolu a nezreagovaného rastlinného oleja, ale obsahuje malé množstvo alkalických mydiel, vznikajúcich sekundárnymi reakciami v dôsledku prítomnosti volných mastných kyselín v rastlinnom oleji. Čistenie metylesteru od mydiel sa uskutočňuje extrakciou teplej vody za prítomnosti deemulgátora. Extrakcia prebieha v dvoch až troch fázach v reakčných zariadeniach, ktoré sa veľmi podobajú zariadeniam prvého a druhého stupňa preesterifikácie, a to pri mierne zvýšených teplotách.

V ďalšom kroku pri teplotách 80 až 110 °C prebieha vo vákuovom odparovači odstránenie malých koncentrácií metanolu a vody. Po technologickom procese sušenia dosahuje hodnota konverzie oleja na metylester asi 98 hmotnostných percent. Po odparení metanolu a vody z metylesteru a ich následnom odvedení do kondenzátoru, je metanol ďalej oddeľovaný od odpadového destilátu vody. Vysušený metylester sa následne podrobuje konečnej filtrácii, po ktorej dosahuje vysoký stupeň čistoty.

Po filtrácii sa MERO približne skladá z asi 98 % metylesterov mastných kyselín repkového oleja, do 1 % zmesi monotriglyceridov, diglyceridov a triglyceridov, do 0,3 % volných mastných kyselín, do 0,3 % metanolu a do 0,02 % voľného glycerolu. Zvyšok tvoria nezmydeliteľné látky.

VLASTNOSTI METYLESTERU REPKY OLEJNEJ

Podľa v súčasnosti platných noriem musia metylestery splňovať požiadavky normy STN EN 14214, čo striktné splňajú iba metylestery vyrobené z repkového oleja (MERO). MERO je síce chemicky odlišný od ropných produktov, ale jeho hustota, viskozita, výhrevnosť a priebeh spaľovania sa motorovej naftě veľmi približujú. V porovnaní s motorovou naftou sa však vyznačuje podstatne lepšími parametrami v emisiách CO₂ a SO₂, mierne vyššie má iba emisie NO_x. MERO je netoxický, neobsahuje žiadne ťažké kovy, ani žiadne zdraviu škodlivé látky. Porovnanie niektorých vlastností metylesterov z rôznych rastlinných olejov v porovnaní s motorovou naftou uvádza tab. č.1 [2].

Metylestery rastlinných olejov	Hustota (16 °C)	Viskozita (40 °C)	Kalorický obsah	Cetánové číslo	Jódové číslo
	[kg·m ⁻³]	[mm ² ·s ⁻¹]	[MJ·l ⁻¹]	-	-
Palmitový	874	4,40	32,4	63 - 70	52
Repkový	882	4,20	32,8	51 - 60	114
Slniečnicový	885	4,00	32,8	61,2	129
Ľanový	891	3,70	33,0	52,5	2,1
Motorová nafta	835	2,31	35,5	> 48	-

Tab. č.1. Vlastnosti metylesterov z rastlinných olejov v porovnaní s motorovou naftou

Priemerný výnos repky olejnej na Slovensku sa pohybuje okolo 2,8 t·ha⁻¹, pričom na výrobu 1 tony repkového oleja sa spotrebuje asi 2,3 tony semien repky olejnej za súčasného vzniku asi 1,3 tony výliskov. Aj keď pre technické využitie postačuje, aby repkový olej prešiel základnou rafináciou, kedy sa získava tzv. *polorafináda* (oleje pre potravinársky priemysel podstupujú ďalšie rafinačné úpravy), je výroba MERO v porovnaní so spracovávaním ropy zatiaľ nákladná a taktiež predstavuje určitú záťaž pre životné prostredie. Pri technológii výroby MERO vznikajú veľa odpadové produkty, ktoré je potrebné likvidovať. Odpadová voda je znečistená hydroxidom draselným, čistíť rafináciou a vákuovou destiláciou je potrebné i získaný surový glycerol.

Ale i napriek tomu je možné MERO charakterizovať ako ekologické palivo pochádzajúce z obnoviteľných zdrojov, ktoré svojimi účinkami priaznivo pôsobí na životné prostredie, najmä obmedzovaním skleníkových plynov.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] JANDAČKA, J., MALCHO, M., MIKULÍK, M. (2007): *Biomasa jako zdroj energie. Potenciál, druhy, bilancia a vlastnosti palív*. Juraj Štefuň-GEORG, Žilina, 242 s.
- [2] JIŘÍČEK, I., RÁBL, V.(2005): *Energie z biomasy*, AZE 04/2005, dostupný z WWW: http://www.vscht.cz/ktt/zdrene/5.0_Energie_z_biomasy.pdf
- [3] OCHODEK, T., KOLONIČNÝ, J., JANÁSEK, P. (2006): *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy*. VŠB-TU Ostrava, 186 s.
- [4] PRIMAGRA, a.s. (2006): *Výroba metylesteru z řepky olejné*, (oznámení o záměru), PRIMAGRA, a.s., 50 s.