

ELŻBIETA SKRZYŃSKA, ANNA KĄDZIOLKA\*

## ZASADOWOŚĆ KATALIZATORÓW A ICH AKTYWNOŚĆ W REAKCJI METANOLIZY OLEJU SOJOWEGO

---

### THE BASICITY OF THE CATALYSTS AND THEIR ACTIVITY IN THE REACTION OF SOYBEAN OIL METHANOLYSIS

#### Streszczenie

W niniejszym artykule zbadano aktywność katalityczną wybranych tlenków metali ziem rzadkich w procesie transestryfikacji oleju sojowego metanolem. Największą aktywność (91–100% konwersji oleju) wykazały katalizatory: KOH/CeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> i KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. Właściwości fizykochemiczne tlenków metali ziem rzadkich określono w oparciu o metodę wskaźników Hammetta. Dowiedziono, że aktywność katalizatorów korelowała z ich mocą zasadową.

*Słowa kluczowe: biodiesel, tlenki metali ziem rzadkich, zasadowość powierzchni katalizatora*

#### Abstract

In this paper the catalytic activity of selected rare earth metal oxides was investigated in the transesterification reaction of soybean oil with methanol. The highest catalytic activity (91–100% conversion of oil) was observed over KOH/CeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. The physicochemical properties of the rare earth metal oxides were analyzed by Hammett's indicators method. It was proved that the activities of the catalysts correlated with their basic strength.

*Keywords: biodiesel, rare earth oxides, catalyst surface basicity*

---

\* Dr inż. Elżbieta Skrzyńska, mgr inż. Anna Kądziołka (Kukułka), absolwentka, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Proces transestryfikacji w obecności alkalicznych katalizatorów homogenicznych należy do najczęstszych sposobów produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych w przemyśle [1, 2]. Jednak ze względu na możliwość powstawania mydeł w reakcji neutralizacji wolnych kwasów tłuszczowych obecnych w surowcu metoda ta nadaje się tylko do surowców olejowych o niskich wartościach liczby kwasowej. Pozostałe tłuszcze przeprowadza się w estry metylowe metodą jednostopniową z użyciem katalizatorów kwasowych (najczęściej wobec  $H_2SO_4$ ) lub dwustopniowo, gdzie w pierwszym etapie prowadzona jest kwasowa estryfikacja wolnych kwasów tłuszczowych, a w drugim – zasadowa transestryfikacja triglicerydów [3–6]. Należy tu podkreślić, iż w odniesieniu do reakcji kwasowej alkoholiza zasadowa przebiega znacznie szybciej [5]. Niemniej jednak, w obu przypadkach zachodzi konieczność usunięcia użytego katalizatora poprzez jego neutralizację. W efekcie, poza niekorzystnym powstawaniem mydeł i emulgowaniem mieszaniny w trakcie przemywania surowych estrów wodą, mamy do czynienia z nieodwracalnymi stratami katalizatorów.

Chęć zmniejszenia kosztów związanych z wytwarzaniem biodiesla przyczyniła się do prowadzenia w szerokim zakresie badań nad katalizatorami heterogenicznymi. Przede wszystkim badane są materiały otrzymane przez impregnację nośników katalizatorami testowanymi uprzednio w transestryfikacji homogenicznej [3, 7, 8]. Głównie wykorzystuje się właściwości zasadowe tlenków metali ziem alkalicznych, cechujących się większą zasadowością w porównaniu do wodorotlenków [9–11], a także poszukuje się nowych układów mających aktywne centra zasadowe lub kwasowe [3, 10, 13–18].

Katalizatorami heterogenicznymi, wzbudzającymi znaczne zainteresowanie, są tlenki metali ziem rzadkich, obdarzone zarówno słabymi, jak i mocnymi centrami o charakterze zasadowym [19, 20]. Materiały te wykazują zadowalającą aktywność katalityczną w reakcji metanolizy, niezależnie od tego, czy zostały użyte w postaci czystych tlenków, czy też jako domieszka [21–23]. Wprawdzie aktywność większości z katalizatorów stałych nie jest wystarczająca do uzyskania 100% konwersji oleju, a proponowane przez badaczy warunki prowadzenia procesu (temperatura, skład reagentów oraz czas) są znacznie mniej korzystne w odniesieniu do homogenicznego procesu przemysłowego, to jednak katalizatory heterogeniczne mają szansę w przyszłości odegrać istotną rolę w procesie syntezy biodiesla. Do ich najistotniejszych zalet należą: łatwość oddzielenia od mieszaniny reakcyjnej, brak mydeł zwiększających straty surowca oraz zanieczyszczających finalny produkt, a także potencjalna możliwość regeneracji i wielokrotnego użycia katalizatorów w procesie. Zastosowanie tego typu katalizatorów w procesie transestryfikacji umożliwia obniżenie kosztów produkcji EMKT, a tym samym – obniżenie rynkowej ceny biopaliw estrowych. Szczególne znaczenie ma to w krajach UE realizujących założenia Dyrektyw Unijnych (2003/30/EC oraz 2003/96/EC), zobowiązujących kraje członkowskie do zwiększania zawartości paliw alternatywnych w paliwach transportowych. W roku 2008 było to 3,45%, natomiast w 2010 już 5,75%. W Polsce, na podstawie tzw. Narodowych Celów Wskaźnikowych [24], planuje się zwiększyć zawartość udziału biopaliw do 7,10% w 2013 roku.

## 2. Część badawcza

### 2.1. Synteza katalizatorów tlenkowych

Katalizatory na bazie tlenków metali ziem rzadkich otrzymano metodą strąceniową. Obliczoną ilość azotanu lub octanu metalu (La, Ce, Pr, Nd), rozpuszczano w 60°C w 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie mieszając, wkraplano amoniak, do osiągnięcia pH = 10. Wytrącony wodorotlenek odsączano, przemywano zimną wodą i suszono przez 10 h w temperaturze 120°C. Właściwe katalizatory otrzymano, kalcynując prekursorzy przez 4 h w piecu muflowym z dostępem powietrza w 650°C.

W przypadku katalizatorów na bazie gadolinu, dysprozu oraz iterbu, dla których materiałem wyjściowym do syntezy były tlenki metali, a także w przypadku samaru, gdzie prekursorem metalu był chlorek, w pierwszym etapie syntezy wymienione związki przeprowadzono w azotany, wkraplając do wodnej zawiesiny/roztworu stężony kwas azotowy. Pozostałe elementy syntezy katalizatorów pozostały niezmienione.

Katalizatory potasowe na nośniku cerowym otrzymano, nanosząc na powierzchnię CeO<sub>2</sub> metodą impregnacji stężonym roztworem wodnym: wodorotlenek, węgiel lub azotan potasu, w ilości odpowiadającej 10 mmol K<sup>+</sup>/g nośnika. Materiały suszono przez 4 h w 120°C i kalcynowano 6 h w 650°C.

W przypadku syntezy wodorotlenku oraz węglanu lantanu do wodnego roztworu azotanu lantanu dodawano kroplami w 60°C stężony roztwór odpowiednio amoniaku bądź węglanu amonu. Wytrącone materiały stałe sączono i wielokrotnie przemywano wodą do pH ok. 7–8. Otrzymane ciała stałe suszono przez minimum 24 h w temperaturze 120°C.

Wszystkie katalizatory przechowywano w zamkniętych fiolkach w eksykatorze.

Ilości odczynników użytych do otrzymania ok. 1,5 g katalizatora, zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

**Zestawienie surowców niezbędnych do otrzymania katalizatorów**

| Katalizator                     | Prekursor metalu   |          | Odczynnik pomocniczy |                   |
|---------------------------------|--|----------|----------------------|-------------------|
|                                 | Sól/tlenek metalu (pochodzenie)  | Masa [g] | HNO <sub>3</sub> *   | NH <sub>3</sub> * |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Reachim)         | 4,00     | –                    | do pH = 10        |
| CeO <sub>2</sub>                | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (POCh)            | 3,97     | –                    |                   |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Aldrich)         | 3,83     | –                    |                   |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Colnbrook Bucks) | 3,90     | –                    |                   |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (brak danych)                           | 1,50     | 10 cm <sup>3</sup>   |                   |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Serva)                                 | 1,50     | 10 cm <sup>3</sup>   |                   |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fluka AG, Buchs SG)                    | 1,50     | 20 cm <sup>3</sup>   |                   |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | SmCl <sub>3</sub> (Windsor – Berkshire – England)                      | 2,20     | 10 cm <sup>3</sup>   |                   |

|  |  |                     |               |            |
|--|--|---------------------|---------------|------------|
| KOH/CeO <sub>2</sub>                             | KOH (POCh)   | 0,2800 <sup>#</sup> | –             | –          |
|  | CeO <sub>2</sub>   | 1,2200 <sup>#</sup> | –             | –          |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (POCh)                          | 0,3445 <sup>#</sup> | –             | –          |
|  | CeO <sub>2</sub>   | 1,1545 <sup>#</sup> | –             | –          |
| KNO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>               | KNO <sub>3</sub> (POCh)  | 0,5055 <sup>#</sup> | –             | –          |
|  | CeO <sub>2</sub>   | 0,9945 <sup>#</sup> | –             | –          |
| La(OH) <sub>3</sub>                              | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Reachim) | 4,00                | –             | do pH = 10 |
| La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Reachim) | 4,00                | węglan amonu* |            |

\* POCh, Gliwice; <sup>#</sup> impregnacja nośnika roztworem, dokładność analityczna

## 2.2. Proces metanolizy oleju sojowego

W celu przeprowadzenia metanolizy oleju sojowego (Zucchi Włochy), do 2,5–5,0 g tłuszczu oraz 8,26 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu (alkohol techniczny, oczyszczony zgodnie z metodyką [25]) wprowadzano 0,2 g wybranego katalizatora. Całość intensywnie mieszano i ogrzewano na łaźni olejowej do temperatury z przedziału 60–90°C. PO upływnie określonego czasu proces zatrzymywano poprzez ochłodzenie zawartości kolby zimną wodą. Następnie, mieszaninę reakcyjną rozcieńczano heptanem (3 cm<sup>3</sup>) i sączono w celu oddzielenia katalizatora. Kolbę i katalizator płukano dodatkowymi 2 cm<sup>3</sup> heptanu (POCh) oraz 1 cm<sup>3</sup> mieszanki CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (1:1 obj.). Przesącz przynoszono ilościowo do rozdzielacza, płuczając probówkę kolejną porcją alkoholu (1 cm<sup>3</sup>). Fazę wodno-alkoholową oddzielono i dopełniono do 5 lub 10 cm<sup>3</sup> mieszanką CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O. Ilość gliceryny zawartej w fazie wodno-alkoholowej oznaczono chromatograficznie.

Bezpośrednio przed procesem katalizatory ogrzewano przez 1 h w temperaturze 120°C w przepływie azotu (10 cm<sup>3</sup>/min).

## 2.3. Oznaczenie stopnia konwersji oleju

Stopień przereagowania oleju obliczano metodą pośrednią, na podstawie ilości gliceryny w fazie wodno-alkoholowej. Zgodnie ze stechiometrią reakcji alkoholizy, na każdy mol przereagowanego triglicerydu przypada jeden mol uwolnionej gliceryny, a zatem, uwzględniając masy molowe reagentów, stopień konwersji  $\alpha$  można obliczyć ze wzoru:

$$\alpha = \frac{m_{gl} \cdot M_{tl} \cdot 100}{m_{tl} \cdot M_{gl}} \quad (1)$$

gdzie:

- $m_{gl}$  – masa gliceryny w fazie wodno-alkoholowej (g),
- $M_{gl}$  – masa molowa gliceryny, 92,02 g/mol,
- $m_{tl}$  – masa tłuszczu użytego w procesie (g),
- $M_{tl}$  – średnia masa molowa oleju sojowego, 892,86 g/mol.

#### 2.4. Analiza chromatograficzna gliceryny

Masę gliceryny w fazie wodno-alkoholowej, oddzielonej od pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej, określano chromatograficznie, dozując objętość 0,4  $\mu\text{l}$  na kolumnę DB-WAX (60 m, 0,32 mm, 0,5  $\mu\text{m}$ ), umieszczoną w chromatografie gazowym Shimadzu GC-17A wyposażonym w ogrzewany detektor FID oraz dozownik typu split/splitless. Jako gaz nośny użyto hel (99,999% Linde Gaz) o przepływie 1,8  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Analizę jakościową i ilościową wykonano w oparciu o czasy retencji oraz krzywe rozróżnień wzorcowych o znanym stężeniu. Zawartość gliceryny wyrażoną w gramach obliczano, korzystając ze wzoru (2). Typowa analiza trwała 35 min i prowadzona była z programowalnym narostem temperatury od 200 do 270°C.

$$m_{gl} = \frac{P_{gl}}{f_{gl} \cdot V} \quad (2)$$

gdzie:

- $P_{gl}$  – pole powierzchni pików odpowiadających glicerynie (a.u.),
- $f_{gl}$  – współczynnik przeliczeniowy dla gliceryny, wyznaczony na podstawie krzywej kalibracji roztworów gliceryny o różnym stężeniu (a.u.· $\text{cm}^3/\text{g}$ ),
- $V$  – objętość roztworu wodno-alkoholowego, poddawanemu analizie ( $\text{cm}^3$ ).

#### 2.5. Krzywa kalibracji gliceryny

Krzywą kalibracji gliceryny sporządzono, analizując odpowiedź detektora na ilość gliceryny dozowanej na kolumnę kapilarną. Ponieważ każdorazowo dozowano dokładnie 0,4  $\mu\text{l}$  roztworu, umożliwiło to sporządzenie wykresu zależności pola powierzchni od stężenia przygotowanego roztworu gliceryny. Ponadto ze względu na znaczną ilość operacji jednostkowych wykonywanych podczas właściwego oznaczenia ilości gliceryny powstającej w procesie, roztwory wzorcowe przygotowano w analogiczny sposób, co próbki otrzymane z procesu metanolizy. Naważkę gliceryny mieszano z olejem, metanolem oraz oczyszczonym biodieslem, dopasowując ilość odczynników tak, aby skład próbek był analogiczny jak w procesie, a następnie dodawano 2  $\text{cm}^3$  heptanu oraz 1  $\text{cm}^3$  mieszaniny  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1 obj.). Probki wytrząsano, rozdzielano, a następnie warstwę wodno-alkoholową dopełniano do 5 lub 10  $\text{cm}^3$ . Dodatkowo część roztworów sączono. Proporcje użytych składników przedstawiono w tabeli 2.

Zestawienie składników użytych do sporządzenia wzorcowych roztworów gliceryny

| Nr. P. | Masa gliceryny [g] | Obj. oleju [cm <sup>3</sup> ] | Obj. MeOH [cm <sup>3</sup> ] | Obj. estrów [cm <sup>3</sup> ] |
|--------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1      | 0,5271             | 0,10                          | 3,43                         | 4,47                           |
| 2      | 0,0637             | 4,00                          | 3,81                         | 0,56                           |
| 3      | 0,3173             | 2,50                          | 3,56                         | 2,80                           |
| 4      | 0,1223             | 3,50                          | 3,56                         | 1,68                           |
| 5      | 0,3223             | 1,00                          | 3,56                         | 4,47                           |
| 6      | 0,2450             | 2,00                          | 3,81                         | 3,35                           |
| 7      | 0,1320             | 3,00                          | 3,81                         | 2,24                           |
| 8      | 0                  | 5,00                          | 4,13                         | 0                              |
| 9      | 0,0262             | 3,96                          | 3,81                         | 0,50                           |
| 10     | 0,2544             | 2,00                          | 3,81                         | 3,35                           |
| 11     | 0,0708             | 4,00                          | 3,81                         | 0,56                           |
| 12*    | 1,4469             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 13*    | 0,9564             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 14*    | 0,7357             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 15*    | 0,4905             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 16*    | 0,2452             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 17*    | 0,1226             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |
| 18*    | 0,0123             | 2,50                          | 8,26                         | 2,80                           |

\* roztwory sączone

## 2.6. Analiza właściwości zasadowych katalizatorów

Zasadowość powierzchni katalizatorów zbadano, opierając się na metodzie wskaźników Hammetta [26, 27]. Do probówki zawierającej 3 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu oraz 0,2 cm<sup>3</sup> wskaźnika (roztwór alkoholowy o stężeniu 0,005 g/cm<sup>3</sup>) wprowadzono katalizator, w ilości ok. 0,025 g. Po zamieszaniu całość pozostawiano w temperaturze pokojowej na 2 godziny, w czasie których obserwowano zmiany zabarwienia. W tabeli 3 zestawiono wykaz użytych wskaźników wraz z odpowiadającymi im wartościami pKa oraz zmianami barwy.

**Zestawienie składników użytych do sporządzenia wzorcowych roztworów gliceryny**

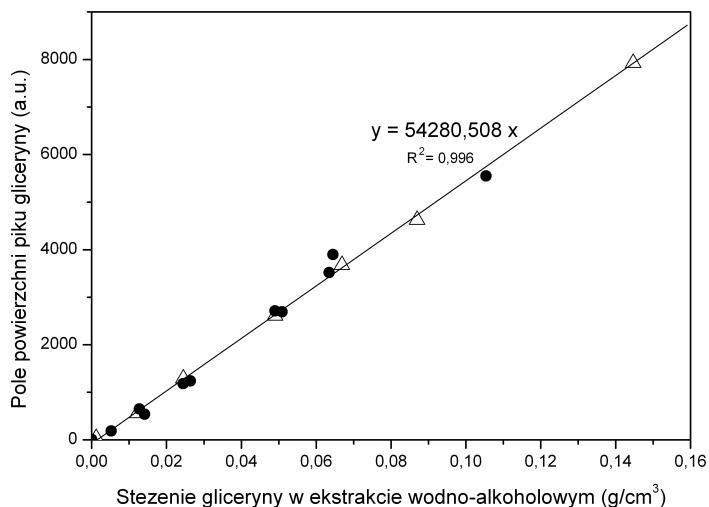
| Wskaźnik             | pKa                       | Zmiana barwy<br>(forma kwasowa → forma zasadowa)      |
|----------------------|---------------------------|---|
| Zieleń malachitowa   | pKa1 = 1,3<br>pKa2 = 12,0 | żółta → niebiesko-zielonkawa<br>niebieska → bezbarwna |
| Błękit tymolowy      | pKa = 1,7<br>pKa = 8,9    | czerwona → żółta<br>żółta → niebieska                 |
| Oranż metylowy       | pKa = 3,5                 | czerwona → żółta                                      |
| Czerwień Kongo       | pKa = 4,0                 | niebieska → czerwona                                  |
| Czerwień metylowa    | pKa = 5,0                 | czerwona → żółta                                      |
| Czerwień obojętna    | pKa = 6,8                 | czerwona → żółta                                      |
| Błękit bromotymolowy | pKa = 7,2                 | żółta → niebieska                                     |
| Czerwień fenolowa    | pKa = 7,8                 | żółta → czerwona                                      |
| Czerwień o-krezolowa | pKa = 8,5                 | żółta → czerwona                                      |
| Fenoloftaleina       | pKa = 9,4                 | bezbarwna na czerwoną                                 |
| Tymoloftaleina       | pKa = 9,7                 | bezbarwna → niebieska                                 |
| Żółcień alizarynowa  | pKa = 11,2                | żółta → pomarańczowa                                  |
| p-nitrotoluen        | pKa = 11,4                | bezbarwna → słomkowo-różowa                           |
| Indygo karmin        | pKa = 11,4–13,0           | niebieska → zielono-żółta                             |
| 1,3,5-trinitrobenzen | pKa = 14,0                | bezbarwna → pomarańczowa                              |
| 2,4-dinitroanilina   | pKa = 15,0                | żółta → czerwona                                      |
| 4-nitroanilina       | pKa = 18,4                | żółta → pomarańczowa                                  |

**3. Wyniki i ich omówienie****3.1. Krzywa kalibracji gliceryny**

Na rysunku 1 przedstawiono krzywą kalibracji, na której zestawiono wyniki analiz chromatograficznych roztworów 1–18 (tabela 2). Pełnymi symbolami zaznaczono punkty odpowiadające wzorcom niesączonej, natomiast pustymi – roztworom sączonej. Jak można zauważyć, obie serie danych układają się w linii prostej, co jednoznacznie wskazuje na brak strat gliceryny na etapie sączenia. Porównanie to dowodzi, iż zastosowana metoda analityczna może być z powodzeniem stosowana do oznaczenia zawartości gliceryny w próbkach otrzymanych z procesu metanolizy katalizowanego stałymi katalizatorami.

Wyznaczona na podstawie aproksymacji liniowej funkcja zależności pola powierzchni pików od stężenia gliceryny posłużyła do wyznaczenia współczynnika korekcyjnego  $f_{gl}$ . Dzięki temu możliwe było obliczenie masy gliceryny uwolnionej w procesie metanolizy ( $m_{gl}$ ), a tym samym – obliczenie stopnia konwersji triglicerydów oleju sojowego  $\alpha$  (odpowiednio równania 2 oraz 1).

Zaproponowana metoda analityczna charakteryzuje się wysoką czułością. Najniższe oznaczone stężenie gliceryny wynosiło  $0,00123 \text{ g/cm}^3$ , co przy zmniejszonej o połowę objętości fazy wodno-alkoholowej odpowiada przereagowaniu oleju sojowego rzędu 2%. Duża powtarzalność oznaczeń, niski koszt i dostępność odczynników, a także brak zmian w przechowywanych próbkach powodują, iż opisana metodyka stanowi interesującą alternatywę dla obecnie stosowanych technik oznaczania zawartości wolnej gliceryny w próbkach estrowych oraz produktach alkoholizy. Przykładowo opisywana w normie BN-76/6026-02 [28] miareczkowa metoda oznaczenia gliceryny w reakcji z metanadjoanem sodowym jest stosunkowo długotrwała, a niewielki błąd w odczycie punktu końcowego miareczkowania znacząco wpływa na wynik obliczonej masy. Natomiast metoda chromatograficzna zalecana przez normy ASTM D6584/PN-EN 14105 [29], wymaga stosowania mało trwałych i kosztownych odczynników silanizujących, np. N-metylo-N-trimetylosilyltryfluoroacetamidu (MSTFA). Próbka przygotowana w taki sposób do badania wymaga maksymalnie krótkiego czasu przechowywania.



Rys. 1. Krzywa kalibracji gliceryny

Fig. 1. Glycerol calibration curve

### 3.2. Proces metanolizy oleju sojowego

Pierwsze testy katalityczne, wykonane z użyciem  $\text{La}_2\text{O}_3$  jako katalizatorem, miały na celu wybranie najlepszych warunków prowadzenia procesu. Okazało się jednak, że reakcje prowadzone do 6 godzin w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przy stosunku molowym oleju do metanolu równym 1:12, oraz przy 2% zawartości katalizatora (w odniesieniu do masy oleju) nie dały



spodziewanych rezultatów. Dopiero podwyższenie temperatury do 90°C oraz zwiększenie ilości katalizatora do 4% mas. oleju pozwoliły zanotować pozytywny stopień konwersji triglicerydów. Dla porównania, w tych samych warunkach bez udziału katalizatora, stopień przereagowania oleju sojowego był poniżej dolnej granicy oznaczalności, tj. poniżej 2%.

Ponieważ, zgodnie z regułą przekory, użycie w reakcji nadmiaru metanolu powinno przesunąć równowagę metanolizy w stronę tworzenia estrów metylowych, zbadano wpływ zmiany stosunku molowego reagentów na stopień konwersji oleju. Wyniki przedstawiono w tabeli 4 razem z porównaniem wpływu ilości użytego katalizatora oraz metody jego przygotowania na wynik procesu.

Tabela 4

**Zestawienie wyników metanolizy\* oleju rzepakowego metanolem z użyciem katalizatora La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| Stosunek molowy olej sojowy:CH <sub>3</sub> OH | Katalizator La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas. oleju) | Konwersja triglicerydów α (%) |
|--|---|-------------------------------|
| 1:12   | 4**   | 0                             |
| 1:24   | 4**   | 5,2                           |
| 1:48   | 4**   | 11,9                          |
| 1:48   | 4   | 5,2                           |
| 1:48   | 6   | 10,2                          |
| 1:48   | 8   | 14,7                          |

\* Pozostałe warunki reakcji metanolizy: temperatura 90°C, czas procesu 6 godzin

\*\* katalizator suchony w przepływie azotu bezpośrednio przed procesem

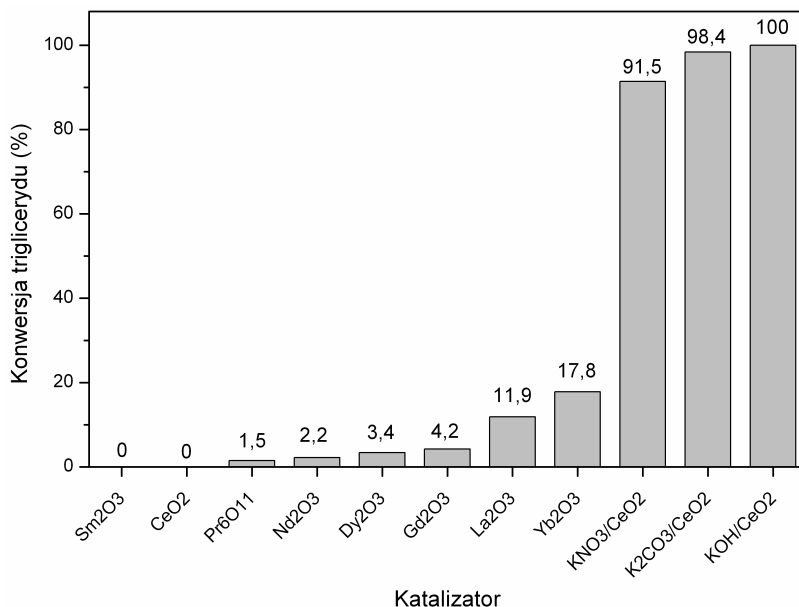
Widać zwiększenie ilości metanolu w odniesieniu do oleju sprzyja przereagowaniu triglicerydów. Przykładowo zwiększenie ilości metanolu ze stosunku molowego 1:24 do 1:48 (olej sojowy: CH<sub>3</sub>OH) ponad dwukrotnie poprawia stopień przereagowania oleju. Równie wielkie znaczenie ma ilość użytego katalizatora, gdzie wzrost masy tlenku z 4% do 8% mas. oleju zmienia prawie 3-krotnie wynik testu. Dalsze zwiększenie ilości alkoholu w mieszaninie (powyżej stosunku molowego 1:48) uniemożliwiło odczytanie zawartości gliceryny w roztworze, ze względu na zwiększenie rozcieńczenia powstającej gliceryny (stężenie poniżej granicy oznaczalności metody, tj. poniżej 0,001 g/cm<sup>3</sup>). Z drugiej strony, dalsze zwiększenie ilości katalizatora stałego nie tylko utrudniłoby mieszanie składników (zawiesina), ale również, ze względu na wybór tlenków metali ziem rzadkich, wydaje się być zabiegiem mało ekonomicznym.

W pracy poruszono także wpływ metody przygotowania katalizatora do procesu. Jak pokazano w tabeli 4, stosując 4% mas. katalizatora La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze 90°C, oraz przy stosunku molowym oleju do metanolu równym 1:48, otrzymano dwa zupełnie różne wyniki, uzależnione jedynie od tego czy bezpośrednio przed procesem katalizator wygrzano w przepływie gazu inertnego. Efekt obniżenia aktywności katalizatora w przypadku braku jego odgazowania jest niewątpliwie związany z adsorpcją na jego powierzchni wilgoci oraz ditlenku węgla, znajdujących się w powietrzu. Wygrzanie katalizatora w temperaturze 120–150°C w przepływie azotu oczyszcza jego powierzchnię z cząstek zaadsorbowanych fizycznie

[30, 31]. Skutkuje to bezpośrednio wzrostem ilości centrów aktywnych dostępnych dla reagentów, a tym samym poprawie ulega obserwowany stopień przereagowania oleju. W przypadku silnej adsorpcji ditlenku węgla na mocnych centrach zasadowych, na powierzchni tlenku mogą również powstawać stosunkowo trwałe lecz mało aktywne węglany, których usunięcie poprzez rozkład możliwe jest jedynie w wysokich temperaturach [32]. Dowodem małej aktywności katalitycznej lantanu w postaci węglanu oraz wodorotlenku przeprowadzono reakcje alkoholizy oleju sojowego z użyciem zsyntezowanych  $\text{La}(\text{OH})_3$  oraz  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ . Po 6 h procesu w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ , przy stosunku molowym oleju do metanolu równym 1:48, stopień konwersji glicerydów wynosił odpowiednio 0 oraz 1,1%.

Testy z użyciem pozostałych katalizatorów tlenkowych, suszonych w przepływie azotu bezpośrednio przed użyciem, prowadzone były w analogicznych warunkach jak reakcje z wodorotlenkiem oraz węglanem lantanu. Spośród zbadanych tlenków metali ziem rzadkich zupełną nieaktywnością w procesie metanolizy odznaczały się:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  oraz  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Tlenki neodymu, gadolinu oraz dysprozu wykazywały słabą, choć mierzalną aktywność, natomiast najlepsze rezultaty otrzymano stosując  $\text{La}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Wyniki testów zestawiono na rysunku 2.

Wiedząc, że przemysłowy proces otrzymywania biodiesla z olejów roślinnych o niskich wartościach LK prowadzi się homogenicznie z wodorotlenkiem potasu jako katalizatorem [1, 2, 33], podjęto próbę zwiększenia aktywności otrzymanych materiałów nanosząc na wybrany tlenek ( $\text{CeO}_2$ ) związki potasu w ilości 10 mmol  $\text{K}^+$ /g nośnika. Użyto trzech różnych



Rys. 2. Konwersja oleju sojowego w reakcji metanolizy z użyciem katalizatorów na bazie tlenków metali ziem rzadkich. Warunki reakcji:  $90^\circ\text{C}$ , 6 h, stosunek molowy olej: $\text{CH}_3\text{OH}$  równy 1:48, katalizator w ilości 4% mas. oleju

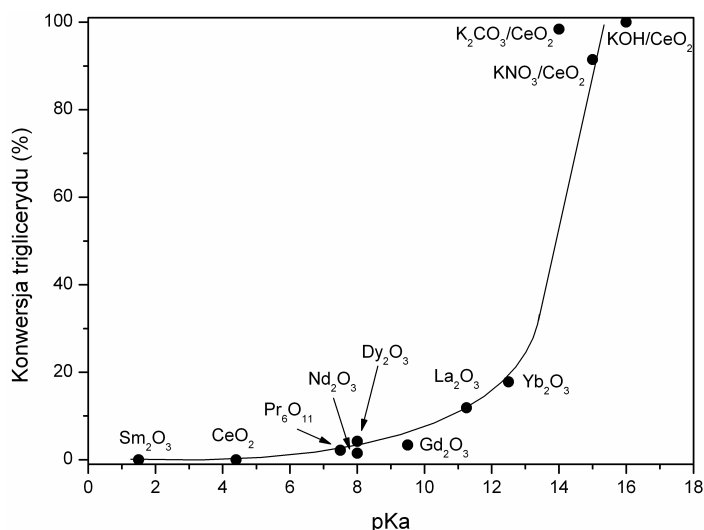
Fig. 2. Conversion of soybean oil in the methanolysis reaction over the rare earth oxide catalysts. Reaction conditions:  $90^\circ\text{C}$ , 6 h, oil: $\text{CH}_3\text{OH}$  molar ratio equal to 1:48, amount of catalyst equal to 4% of oil weight

prekursorów: wodorotlenku, węgla oraz azotanu potasu. Jak pokazano na rysunku 2 otrzymane katalizatory charakteryzowały się bardzo wysoką aktywnością w procesie metanolizy, pozwalając na osiągnięcie niemal całkowitej konwersji triglicerydów. Wyniki oznaczeń z wskaźnikami Hammetta pozwoliły powiązać aktywność testowanych katalizatorów z mocą zasadową ich powierzchni.

### 3.3. Analiza właściwości zasadowych katalizatorów

Jako że reakcja transestryfikacji wymaga obecności aktywnych centrów kwasowych lub zasadowych, to właśnie te właściwości powierzchni badanych katalizatorów decydują o ich aktywności (lub jej braku) w przeprowadzonych testach. Jako technikę badawczą wybrano metodę Hammetta, która w przeciwieństwie do powszechnie stosowanej techniki TPD, daje możliwość określenia typu centrów adsorpcyjnych oraz ich względnej mocy w fazie ciekłej. Metoda Hammetta opiera się na zastosowaniu substancji zmieniających barwę po przyłączeniu lub utracie jonu wodorowego. Substancjami tego typu są powszechnie stosowane w analizie chemicznej wskaźniki kwasowo-zasadowe. Każdemu z nich odpowiada określona wartość pKa, przy której następuje zmiana zabarwienia (tabela 3). Zgodnie z powyższym, jeśli po dodaniu wskaźnika do zawiesiny wybranego katalizatora w metanolu obserwowano zmianę zabarwienia powierzchni analizowanego tlenku bądź też zmianę barwy całego roztworu, moc zasadowa tegoż katalizatora była bliska wartości pKa użytego wskaźnika.

Wyniki oznaczeń skorelowano z rezultatami testów katalitycznych i przedstawiono graficznie na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność między wartością pKa katalizatorów na bazie tlenków metali ziem rzadkich a ich aktywnością w procesie metanolizy oleju sojowego. Warunki testów katalitycznych jak na rysunku 2

Fig. 3. Correlation between pKa of rare earth oxide catalysts and their activity in the soybean oil methanolysis. The reaction conditions the same as at figure 2

Najwyższą wartość pKa mieszczącą się w przedziale pomiędzy 15 a 18,4 zanotowano dla katalizatora KOH/CeO<sub>2</sub>, wykazującego równocześnie najwyższą aktywność w procesie transestryfikacji. Tak wysokie wartości charakterystyczne są dla tzw. super-zasad [34]. Z kolei najmniejszą moc zasadową przypisano Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego pKa mieściło się w przedziale 1,3–1,7, a zatem można go zaliczyć do grupy tlenków o zdecydowanie kwasowym charakterze powierzchni. Biorąc to pod uwagę, nie dziwi wynik uzyskanej dla niego konwersji oleju. Dla pozostałych tlenków metali ziem rzadkich, w analizowanym przedziale wartości pKa, obserwowano dość dobrą zależność wykładniczą pomiędzy mocą zasadową powierzchni a osiąganym stopniem przereagowania triglicerydów.

#### 4. Wnioski

Katalizatory na bazie tlenków metali ziem rzadkich charakteryzują się umiarkowaną aktywnością w badanych warunkach procesu metanolizy oleju sojowego. Najlepsze wyniki uzyskano nanosząc na powierzchnię tlenku ceru takie związki, jak wodorotlenek, azotan lub węglan potasu. Katalizatory te, dzięki obecności silnie zasadowych centrów aktywnych, pozwoliły przekształcić surowiec tłuszczowy w estry metylowe kwasów tłuszczowych z niemal 100% przereagowaniem.

Dzięki metodzie Hammetta można było zbadać moc zasadową centrów na powierzchni zsyntezowanych katalizatorów w warunkach prowadzenia reakcji transestryfikacji, tj. w roztworze metanolu. Zaobserwowana zależność pomiędzy wartościami pKa a konwersją pozwoliła odpowiedzieć na pytanie: dlaczego przereagowanie oleju w testach z wybranymi katalizatorami nie było zbyt zadawalające.

#### Literatura

- [1] Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., *The biodiesel handbook*, AOCS Press 2005.
- [2] Demirbas A., *Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, Springer 2008.
- [3] Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J., Lipowski A.W., Różycki K., *Postępy w rozwoju badań nad otrzymywaniem biodiesla*, Przemysł Chemiczny, 2006, 85/12, 1586.
- [4] Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówki, *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*, Wydawnictwa Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz 2004.
- [5] Wasiaś W., Wawrzyniak R., *Biopaliwa wczoraj i dziś*, Czysta Energia, 2006, 1, 30.
- [6] Matyschok H., *Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów roślinnych i tłuszczów małocząsteczkowymi alkoholami, głównie alkoholem metylowym*, Chemik, 2001, 10, 267.
- [7] Ma H., Li S., Wang B., Wang R., Tian S., *Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Heterogeneous Base Catalyst*, Journal of American Oil Chemist's Society, 2008, Vol. 85, 263.

- [8] Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*, *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, 3439.
- [9] Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., *Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol*, *Applied Catalysis A: General*, 2008, Vol. 334, 357.
- [10] Seshu Babu N., Sree R., Sai Prasad P.S., Lingaiah N., *Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La Catalyst*, *Energy and Fuels*, 2008, Vol. 22, 1965.
- [11] Ramos M.J., Casas A., Rodriguez L., Romero R., Perez A., *Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies*, *Applied Catalysis A: General*, 2008, Vol. 346, 79.
- [12] Kima H-J., Kanga B-S, Kima M-J., Park Y.M., Kim D-K., Lee J-S., Lee K-Y., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, *Catalysis Today*, 2004, Vol. 93–95, 315.
- [13] Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*, *Catalysis Communications*, 2007, Vol. 8, 1107.
- [14] Martins Garcia C., Teixeira S., Marciniuk L.L., Schuchardt U., *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*, *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, 6608.
- [15] Sunita G., Devassy B.M., Vinu A., Sawant D.P., Balasubramanian V.V., Halligudi S.B., *Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts*, *Catalysis Communications*, 2008, Vol. 9, 696.
- [16] Verziu M., Florea M., Simon S., Simon V., Filip P., Parvulescu V.I., Hardacre Ch., *Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides -Evidences of the nature of the active site and catalytic performances*, *Journal of Catalysis*, 2009, Vol. 263, 56.
- [17] de Almeida R.M., Noda L.K., Goncalves N.S., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., *Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 2008, Vol. 347, 100.
- [18] Mbaraka I.K., Shanks B.H., *Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts*, *Journal of American Oil Chemist's Society*, 2006, Vol. 83, 79.
- [19] Sato S., Takahashi R., Kobune M., Gotoh H., *Basic properties of rare earth oxides*, *Applied Catalysis A: General*, 2009, Vol. 356, 57.
- [20] Auroux A., Gervasini A., *Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces*, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, Vol. 94, 6371.
- [21] Yan S., Kim M., Salley S.O., Simon K.Y., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum*, *Applied Catalysis A: General*, 2009, Vol. 360, 163.
- [22] Sugunan S., Meera V., *Acid-base properties and catalytic activity of ABO<sub>3</sub> (perovskite-type) oxides consisting of rare earth and 3d transition metals*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1997, Vol. 62, 327.
- [23] Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., *Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>*, *Catalysis Communications*, 2007, Vol. 8, 2159.

- [24] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008–2013, Dz.U. z dnia 25 czerwca 2007 r. 110, poz. 757.
- [25] Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R., *Vogel's textbook of practical organic chemistry. Fifth edition*, Longman Group UK Limited 1989, 401.
- [26] Sun Ch., Berg J.C., *A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization*, Advances in Colloid and Interface Science, 2003, Vol. 105, 151.
- [27] Rived F., Rosea M., Bosch E., *Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution*, Analytica Chimica Acta, 1998, Vol. 374, 309.
- [28] BN-76/6026-02 Oznaczanie zawartości wolnego glicerolu metodą miareczkową.
- [29] PN-EN 14105:2004 Oznaczanie zawartości wolnego glicerolu i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli.
- [30] Sun H., Ding Y., Duan J., Zhang Q., Wang Z., Lou H., Zheng X., *Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO<sub>2</sub> supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, 953.
- [31] Boukha Z., Fitian L., López-Haro M., Mora M., Ruiz J.R., Jiménez-Sanchidrián C., Blanco G., Calvino J.J., Cifredo G.A., Trasobares S., Bernal S., *Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples*, Journal of Catalysis, 2010, Vol. 272, 121.
- [32] Sato S., Takahashi R., Kobune M., Gotoh H., *Basic properties of rare earth oxides*, Applied Catalysis A: General, 2009, Vol. 356, 57.
- [33] Biernat K., *Nowe technologie wytwarzania biokomponentów i biopaliw pierwszej i drugiej generacji*, Międzynarodowa Konferencja „Jakość paliw w Polsce i Unii Europejskiej”, Warszawa, 5–6 września 2007.
- [34] Xie W., Peng H., Chen L., *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*, Applied Catalysis A: General, 2006, Vol. 300, 67.