

**DOBIJANJE BIODIZELA IZ SUNCOKRETOVOG ULJA U PRISUSTVU
KOSOLVENATA**

Autor:

Biljana Ristić

učenica IV razreda Gimnazije „Stevan Jakovljević“ u Vlasotincu

član Fondacije „Hristifor Crnilović“ u Vlasotincu

Mentor:

dr Zoran Todorović

docent na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu

DOBIJANJE BIODIZELA IZ SUNCOKRETOVOG ULJA U PRISUSTVU KOSOLVENATA

Autor: **Biljana Ristić**

učenica IV razreda Gimnazije „Stevan Jakovljević“ u Vlasotincu

član Fondacije „Hristifor Crnilović“ u Vlasotincu

Mentor: **dr Zoran Todorović**

docent na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu

REZIME

Biodizel je smeša estara viših masnih kiselina i nižih alkohola, koji se dobija postupkom alkoholize biljnih ulja. Karakteristike biodizela su vrlo slične karakteristikama dizel goriva mineralnog porekla D-2.

U radu je ispitivana kinetika homogene katalizovane metanolize suncokretovog ulja kalijum hidroksidom u šaržnim uslovima, sa dodatkom različitih kosolvenata (tetrahidrofurana, tween-80, lecitina i samog metilestarskog sloja dobijenog iz prethodnog ciklusa metanolize. Utvrđeno je da je promena sadržaja metil estara sa vremenom u toku metanolize suncokretovog ulja sigmoidna. Početni period spore reakcije se kraćuje pri intenzivnijem mešanju reakcione smeše. Prisustvo i količina kosolventa u početnoj reakcionoj smeši doprinosi skraćenju početnog perioda spore reakcije. Uticaj kosolventa na kinetiku reakcije metanolize sastoji se u doprinosu prisutnih emulgatora i favorizovanju procesa sitnjenja kapi alkoholne faze. Ovaj efekat male količine dodatog emulgatora potvrđuje da je „autokatalitička“ priroda reakcije metanolize rezultat samo-povećanja međufazne površine zbog nastajanja mono-, diglicerida i sapuna u toku reakcije.

Ključne reči: biodizel, metanoliza, suncokretovo ulje, kalijum hidroksid (KOH), kosolvent

SUMMARY

Biodiesel is the mixture of the esters of fatty acids and alcohols, and it's the product of the transesterification reaction. The characteristics of biodiesel are very similar as characteristics of diesel D2.

In this project the kinetic of hydroxide ion catalyzed methanolize of vegetable oil with addition of cosolvents (tetrahydrofuran, tween-80, lecitin). On the graph presentation, the change of the contains of methyl esters in the reaction mixture is sigmoid. The initial period of slow reaction depends of the speed of mixing of the reaction mixture – the higher speed causes the shorter initial period. Also, the presence of the cosolvents shortens the initial period of the slow reaction. The cosolvents chop the drops of alcohol-phase, and in this way it enlarge the surface between two phases.

Key words: the biodiesel, the methanolysis, the vegetable oil, KOH, the cosolvent

1. UVOD

Evropa i svet se nalaze pred teškim problemom: kako smanjiti zagađenje i emisiju čađi u atmosferu, zbog čega nastaje globalno zagrevanje, ozonske rupe, kisele kiše itd. U poslednje vreme, visoka cena sirove nafte dodatno aktuelizuje problem alternativne energije. Takođe, izvori fosilnih goriva nisu nepresušni, što je dodatan razlog zbog čega se traga za novim vrstama pogonskih energenata. Osim obnovljivosti, prednost izvora alternativne energije je da u velikoj meri smanjuju štetne emisije automobila koji ih koriste.

Obnovljivi izvori energije su po definiciji energija koja se eksploatiše istom brzinom kojom se i obnavlja. U obnovljive izvore energije spadaju: energija vetra, energija sunca, hidroenergija, geotermalna energija i energija biomase. Upotreba biogoriva sve više se razmatra kao zamena za tradicionalna fosilna goriva. Biogoriva su tečna ili gasovita goriva za potrebe prevoza, proizvedena iz biomase. Mogu biti proizvedena neposredno iz biljaka, ili posredno iz industrijskog, komercijalnog, domaćeg i poljoprivrednog otpada. Biogoriva imaju potencijal usmeren ka smanjivanju emisije ugljen-dioksida CO₂.

Danas se masovno koriste dve vrste biogoriva: biodizel i bioetanol. I bioetanol i biodizel se mogu koristiti samostalno ili kao dodatak konvencionalnim gorivima. Karakteristike biodizela su vrlo slične karakteristikama dizel goriva mineralnog porekla D-2. Biodizel je smeša estara viših masnih kiselina i nižih alkohola, koji se dobija postupkom alkoholize biljnih ulja.

U ovom radu ispitivana je kinetika metanolize suncokretovog ulja u šaržnim uslovima na 10°C. Korišćen je metanol kao alkohol i KOH kao katalizator. Takođe ispitan je uticaj dodatka tetrahidrofurana, lecitina i TWEEN-a 80 na brzinu reakcije metanolize suncokretovog ulja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. ŠTA JE BIODIZEL

Termin biodizel odnosi se na tečno, obnovljivo gorivo, za čiju proizvodnju se, kao osnovna sirovina, koriste ulja iz semena uljanih kultura (uljana repica, suncokret, soja...) ili korišćena ulja i masti. Biodizel veoma čisto sagoreva i podseća na standardni dizel.

Biodizel je idealna zamena za konvencionalno gorivo jer je u potpunosti prilagođen postojećoj konstrukciji motora, a pritom zadovoljava i dodatne kriterijume vezane za ekologiju. Prepravke na motorima i na pumpama visokog pritiska nisu potrebne.

Može se upotrebiti kao gorivo za dizel motore sa unutrašnjim sagorevanjem u čistom obliku BD-100 (100% biodizel), ili kao mešavina sa fosilnim dizel gorivom u određenom procentu (sa udelom biodizela od 2% , 5% i 30%). Za upotrebu su najpovoljnije mešavine, jer nezahtevaju nikakvu modifikaciju na postojećim motorima [1].

Konvencionalni dizel motori bez teškoća koriste gorivo sa 20 odsto biodizela, a mnogi novi motori već mogu da koriste i čist biodizel. Ova kompatibilnost sa postojećim motorima podstakla je mnoge zemlje da se okrenu biogorivu, uverene da će na taj način moći da smanje troškove fosilnih goriva.

Evropska unija donela je odluku po kojoj zemlje članice moraju da obezbede bar minimalne proporcije biodizela i ostalih obnovljivih goriva na svojim tržištima. Referentna vrednost postavljenih ciljeva određena je u Direktivi 2003/30/EC (izračunata na osnovu energetskeg sadržaja za ukupan benzin i dizel gorivo). Unija je postavila ciljeve da do 31. decembra 2005. godine biodizel učestvuje na tržištu sa 2%, a da do 31. decembra 2010. godine taj procenat bude ne manji od 5,75. Ratifikacijom Kyoto protokola EU se obavezala da smanji ukupnu emisiju gasova za 8% do 2012. u poređenju sa nivoom 1990. godine. Do 2020. god ukupne potrošnja biodizela treba biti zastupljena sa 20% od ukupne potrošnje goriva.

Biodizel je po hemijskom sastavu mešavina metil estara masnih kiselina (FAME) koji se dobijaju iz triglicerida masti i biljnih ulja, procesom transesterifikacije sa metanolom ili etanolom u prisustvu katalizatora.

Energetska vrednost biodizela je oko 90% energetske vrednosti običnog dizela. Biodizel ima znatno višu tačku paljenja od običnog dizela (iznad 160 °C). To znači da je rizik od zapaljenja prilikom transporta, skladištenja i upotrebe znatno manji nego kod običnih dizel goriva. Biodizel ima smanjeni nivo emisije poliaromatskih ugljovodonika (Polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH) i nitro-poliaromatskih ugljovodonika koji su identifikovani kao supstance koje potencijalno uzrokuju rak.

Udeo sumpora u biodizelu je gotovo zanemariv (< 0,001%). Uz to, biodizel je lako biorazgradiv i ne predstavlja opasnost u vidu zagađenja tla i podzemnih voda u slučaju nezgode.

Kao što je pomenuto, gorivo je nižeg energetskeg sadržaja u odnosu na standardni dizel, ali sadrži veći procenat kiseonika, što pomaže boljem sagorevanju i poboljšava podmazivanje, što kompenzuje uticaj nižeg energetskeg sadržaja. Mnogo bolje je mazivo od normalnih dizel goriva i produžuje životni vek motora. Nemački kamion ušao je u Ginisovu knjigu rekorda nakon što je prešao više od 1,25 miliona kilometara (780.000 milja) na biodizel s originalnim motorom.

2.2. MANE BIODIZELA U ODNOSU NA STANDARDNI DIZEL

Zbog niže pH vrednosti od običnog dizel goriva, biodizel šteti nekim plastičnim i gumenim delovima motora koji nisu sertifikovani za upotrebu biodizela i kod njih se vremenom rastvaraju gumene cevi. On dospeva u ulje i zahteva kraće intervale promene ulja. Primećena su i oštećenja dizel pumpe koja služi za dovod goriva u motor.

Negativna strana mu je i što kao gorivo ima nešto manju energetska vrednost od fosilnog dizela, pa je i potrošnja nešto viša. Po rečima proizvođača, njihovi testovi su pokazali da ovo povećanje u realnim uslovima nije veće od 5%. Osim toga, negativno je i što ovo gorivo ima nižu tačku zgušnjavanja u odnosu na klasični evrodizel, i to na oko 10 °C.

Čak iako je prošlo više od 10 godina od pojave prvih biodizela, autoindustrija veoma sporo reaguje i pravi veoma malo automobila koji su sertifikovani za korišćenje biodizela.

2.3. PREDNOSTI BIODIZELA U ODNOSU NA STANDARDNI DIZEL

Biodizel u odnosu na standardni dizel obezbeđuje bolje paljenje i mazivost motora, što znaci veću efikasnost i trajnost, a ne zahteva prepravke na motorima. Omogućava i bolje čuvanje i rukovanje: tačka knjućanja biodizela je oko 150 °C – fosilni dizel oko 70 °C. Nije potrebno menjati transportne i skladišne sisteme radi korišćenja biodizela

Emisija čestica i gasova koji uzrokuju efekat staklene bašte je smanjena (CO₂, CO, SO₂, NO₂, čađ, benzol, itd). Biodizel je netoksičan i biodegradabilan, a osnovne sirovine za njegovu proizvodnju su obnovljive.

Na makroekonomskom nivou, razvoj proizvodnje biodizela utiče na povećanje industrijske proizvodnje, a samim tim, i na veću zaposlenost. Doprinosi ekonomskom razvoju ruralnih sredina gde postoje uslovi za gajenje biljnih kultura koje su osnove za proizvodnju biodizela i dodatnom usmeravanju sredstava ka poljoprivredi:

2.4. EKOLOŠKI ZNAČAJ BIODIZELA

Upotreba biodizela (u poređenju sa fosilnim dizelom) pogodna je u smislu zaštite životne sredine jer je smanjena emisija supstanci koje utiču na efekat staklene bašte kao i emisija drugih zagađujućih materija.

Određenje ovih efekata na životnu sredinu vrši se popularnim pristupom «Well-to-Wheel» (WTW), gde se vrši merenje neto emisije tokom celokupnog lanca proizvodnje i potrošnje. Sa druge strane, WTW rezultat emisije može značajno da varira od slučaja do slučaja, u zavisnosti od samog procesa proizvodnje i upotrebe nusproizvoda. Stoga su pozitivni efekti emisije prilikom upotrebe biodizela dati na bazi merenja izduvnih gasova (sem CO₂, koji se uvek meri na WTW bazi), pošto se ovi parametri mogu precizno odrediti.

Osnovna prednost upotrebe biodizela kao obnovljivog goriva je značajno smanjenje emisije CO₂. Takođe je redukovana emisija sumpornih oksida, suspendovanih čestica i ugljenmonoksida. Prednosti i nedostaci upotrebe biodizela zavise u mnogome od toga koja se mešavina koristi, kao i od rada motora odnosno vrste motora.

Vrednosti potencijalnog smanjenja emisije pojedinačnih zagađujućih materija prilikom upotrebe biodizela date su daljem tekstu.

Ugljend-dioksid (CO₂). Na WTW bazi, svaka tona fosilnog dizela dodaje oko 2,8 t CO₂ u atmosferu. Specifičan sadržaj ugljenika jedne tone biodizela je nešto manji, 2,4 t CO₂. Može se pretpostaviti da će ovaj ugljenik biti u potpunosti iskorišćen sledeće godine od strane useva koji će dati sirovinu za proizvodnju biljnog ulja, kao i apsorbovan kroz ugljenikov ciklus (kao glicerol i čvrsti otpad). Zato se može reći da je neto CO₂ emisija prilikom upotrebe biodizela, kada se posmatra na WTW bazi, skoro jednaka nuli.

Sumporni oksidi (SO_x). Danas, 1 t konvencionalnog fosilnog dizela u EU sadrži maksimum 350 ppm sumpora u proseku. Kada dizel sagoreva, sumpor se oslobađa u atmosferu u obliku sumpordioksida, doprinoseći formiranju kiselih kiša. Biodizel skoro da nema sumpora (sadržaj sumpora 0-0.0024 ppm). Sa druge strane, u EU se konstantno promoviše upotreba dizel goriva sa malim sadržajem sumpora-ispod 50 ppm (Velika Britanija), ispod 10 ppm (Švedska).

Azotni oksidi (NO_x). Emisija azotnih oksida iz biodizela može se povećati ili smanjiti u odnosu na emisiju iz fosilnog dizela, a u zavisnosti od generacije motora i procedure po kojoj se testiraju. Emisija azotnih oksida iz čistog biodizela se povećava za oko 6% u proseku u odnosu na fosilni dizel. Obzirom na nedostatak sumpora u biodizelu moguće je koristiti tehnike kontrolisanja azotnih oksida koje je nemoguće koristiti kod fosilnog dizela.

Ugljenmonoksid (CO). Biodizel sadrži oksigenate koji poboljšavaju proces sagorevanja i smanjuju (najmanje 20%) emisiju ugljenmonoksida.

Čvrste čestice. Udisanje suspendovanih čestica dokazano je kao ozbiljan problem i opasnost po zdravlje čoveka. Emisija u izduvnim gasovima ovih čestica je kod biodizela 40% manja nego kod fosilnog dizela.

Biodegradabilnost. Fosilni dizel se razlaže samo 50% u toku prvih 21 dan posle prosipanja, dok se biodizel razlaže 98% bez posledica, za isto vreme.

B100 smanjuje rizik od kancera za 94%, a B20 za 27%.

Tabela 2.1. Specifikacija metil estara masnih kiselina po standardu DIN EN 14214

Svojstva	Jedinica mere	Granica	Metod analize
A. Specifikacija goriva			
Sadržaj estara	% (m/m)	96,5	EN 14103
Specifična težina na 15 °C	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675
Kinematski viskozitet na 40 °C	mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 12185
Tačka paljenja (Pensky-Martens)	°C	min. 101	EN ISO 3104
Granice filtrabilnosti (CFPP) – Kontinentalna klima			ISO/CD 3679
Klasa	A	max.	5
Klasa	B	max.	0
Klasa	C °C	max. -	5 EN 116
Klasa	D	max. -	10
Klasa	E	max. -	15
Klasa		max.	-
F		20	
Sadržaj sumpora	mg/kg	max. 10	
Koksnost ostatak (iz 10 % ostatka destilacije)	% (m/m)	max. 0,3	DIN EN ISO 10370
Cetanski broj	-	min. 51	EN ISO 5165
Sadržaj pepela (sumporni pepeo)	% (m/m)	max. 0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg	max. 500	EN ISO 12937 *
Ukupne primese	mg/kg	max. 24	1 EN 12662
Korozija na bakru (3h na 50 °C)	steepen	1	EN ISO 2160
Oksidativna stabilnost, 110 °C (vreme indukcije)	h	min. 6.0	EN 14112
B. Specifikacija estara			
Kiselinski broj	mg KOH/g	max. 0,5	EN 14104
Jodni broj	g J/100g	max. 120	EN 14111
Sadržaj metil estara linolne kiseline	% (m/m)	max. 12	EN 14103

Sadržaj metal estara masnih kiselina sa više od 3 dvostruke veze	% (m/m)	max. 1	
Sadržaj metanola	% (m/m)	max. 0,2	EN 14110
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)	max. 0,8	EN 14105
Sadržaj diglicerida	% (m/m)	max. 0,2	EN 14105
Sadržaj triglicerida	% (m/m)	max. 0,2	EN 14105
Sadržaj slobodnog glicerina	% (m/m)	max. 0,02	EN 14106
Sadržaj ukupnog glicerina	% (m/m)	max. 0,25	EN 14105
Alkalni sadržaj (Na+K)	mg/kg	max. 5	EN 14108
Sadržaj fosfora	mg/kg	max. 10	EN 14109

2.5. DOBIJANJE BIODIZELA

2.5.1. SIROVINE ZA DOBIJANJE BIODIZELA

Za dobijanje biodizela mogu se koristiti sirovine bogate trigliceridima, i to najčešće: biljna ulja, životinjske masti, biljna ulja koja su već korišćena za pripremu hrane i osapunjene smeše.

2.5.1.1. Biljna ulja

Od svih pobrojanih sirovina biljna ulja se najčešće koriste. U Evropi se za dobijanje biodizela od biljnih ulja najviše koriste ulje uljane repice (82.8%) i ulje suncokreta (12.5%), dok se u Americi najviše koristi ulje soje, a u Azijskim zemljama palmino ulje (najčešće kokosove palme) [6].

Pažnja proizvođača sve više se usmerava ka uljima koja su neupotrebljiva za ishranu, i to, pre svega ka uljima mahue, semena duvana, kaučuka i uljima koja se dobijaju iz algi.

Ulje mahue, duvana i kaučuka imaju visok sadržaj slobodnih masnih kiselina, pa se zbog toga biodizel iz njih dobija postupkom koji ima dve faze:

- u prvoj fazi slobodne masne kiseline se kiselo katalizovanom esterifikacijom prevode u alkil estre viših masnih kiselina
- u drugoj fazi se trigliceridi bazno katalizovanom alkoholizom prevode u alkil estre viših masnih kiselina.

Dobijanje biodizela moguće je i iz algi. Naime, sadržaj ulja u njima je preko 50%, a sem toga, imaju visok prinos ulja po jedinici površine. Ove alge se mogu gajiti i u postrojenjima za preradu otpadnih voda.

2.5.1.2. Korišćena biljna ulja

Proizvodnja biodizela iz korišćenih ulja ima višestrukih prednosti. Alkoholizom korišćenog biljnog ulja dobija se biodizel dobrog kvaliteta, a pošto je reč o već upotrebljivanoj sirovini, može se govoriti i o ekološkoj dobrobiti.

Biljno ulje koje je već jednom upotrebljeno za pripremanje hrane, postaje štetno za zdravlje i zbog toga je njegova ponovna upotreba u iste svrhe štetna i zakonom zabranjena. Zbog kontakta ulja sa hranom dolazi do povećanja njegovog peroksidnog broja. Naime, kada se ulje izlaže visokim temperaturama, dolazi do promena njegovih karakteristika, te nastaju jedinjenja tipa aldehida, ketona i ostale otrovne i kancerogene supstance. Sem toga, prilikom prženja hrane dolazi do oslobađanja vode koja ubrzava hidrolizu triglicerida, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline.

Slobodne masne kiseline sa trigliceridima grade polimere, što dovodi do povećanja viskoznosti ulja, sa jedne strane, i smanjenja njegove molske mase i jednog broja.

2.5.1.3. Alkoholi

Pored ulja, za dobijanje biodizela neophodni su i alkoholi i katalizatori. Najčešće se koriste alifatični alkoholi: metanol, etanol, propanol, butanol i amil alkohol. Viši alkoholi se zbog visoke cene i uslova hemijske reakcije ne koriste za industrijsku proizvodnju biodizela. Prednost imaju niži alkoholi – metanol i etanol.

Zbog strernih smetnji koje su posledica prostornog rasporeda molekula alkohola, tercijarni alkoholi ne reaguju sa trigliceridima. Sekundarni alkoholi sa trigliceridima reaguju samo pod dejstvom ultrazvučne iradijacije, dok prilikom mehaničkog mešanja ne dolazi do reakcije.

2.5.1.4. Katalizatori

Reakcija alkoholize moguća je bez katalizatora jedino pod izuzetno visokim pritiskom i temperaturom. U normalnim uslovima, kao katalizatori koriste se kiseline, baze i enzimi.

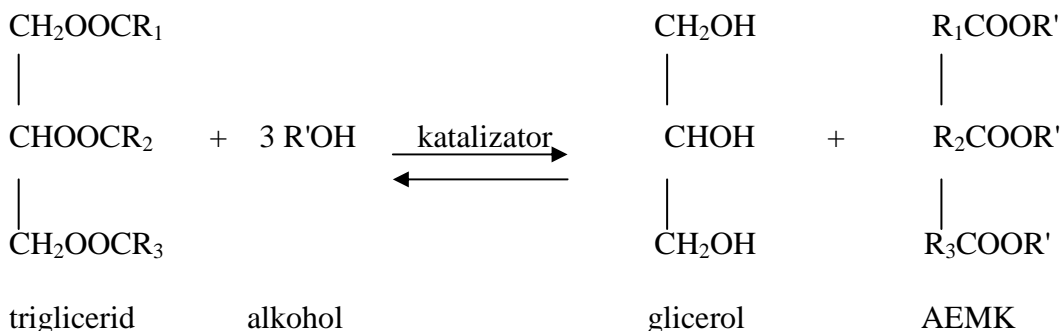
Bazni katalizatori su manje korozivni od kiselina zbog čega se oni češće koriste u komercijalnim procesima proizvodnje biodizela. Baze, najčešće korišćene kao katalizatori reakcije su: natrijum hidroksid, kalijum hidroksid, karbonati i odgovarajući natrijum i kalijum oksidi kao na primer natrijum metoksid, etoksid, peroksid ili butoksid. Alkoksidi natrijuma i kalijuma najefikasniji su bazni katalizatori jer daju visoke prenose estra (98%) u kratkom vremenskom periodu (30 min). Zbog svoje visoke cene i izrazite hidroskopsnosti oni su nepogodni za korišćenje u industrijskim razmerama [2].

Kiselo su katalizovane one reakcije kod kojih se kao sirovine koriste one sa visokim sadržajem masnih kiselina i vode. Kao kiseli katalizatori koriste se najčešće organske sulfonske i mineralne (sumporna, hlorovodonična, fosforna...) kiseline. Kod ove vrste katalizatora, prinosi reakcija su dobri, ali je loša strana što su reakcije spore i zahtevaju visoku temperaturu.

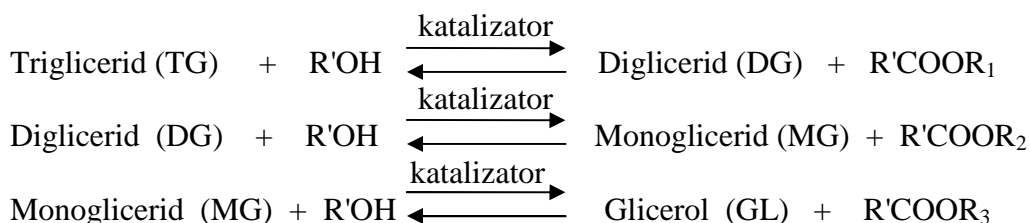
Kao enzimi koji katalizuju reakcije transesterifikacije koriste se lipaze različitog porekla naročito one sa visokom aktivnošću i stabilnošću. Bolje je koristiti imobilisane intraćelijske u odnosu na ekstraćelijske lipaze. Prednosti enzima kao katalizatora u odnosu na baze je u tome što se u reakcijama troši manje energije, a pošto ne dolazi do saponifikacije, izdvajanje proizvoda je lakše i dobija se mnogo manja količina otpadne vode. Međutim, zbog visoke cene, enzimska kataliza nije industrijski zastupljena.

2.5.2. DOBIJANJE BIODIZELA – REAKCIJA ALKOHOLIZE

Biodizel se dobija postupkom koji se naziva alkoholiza ili transesterifikacija. Reakcija teče prema sledećoj jednačini:



Ovo je skraćeni prikaz složene hemijske reakcije koja se inače sastoji iz tri hemijske reakcije pri čemu se od triglicerida postepeno dobijaju digliceridi, monogliceridi, alkil estri masnih kiselina (AEMK) i glicerol. U svakom od ovih procesa oslobađa se po jedan molekul AEMK.



Gde su R_1 , R_2 , R_3 i R' odgovarajuće alkil grupe.

U svakom stupnju se oslobađa po jedan mol alkil estra, reakcija je povratna, a ravnoteža je pomerena na stranu dobijanja estra i glicerola. Ravnoteža ove reakcije može da se pomeri u pravcu nastajanja metil estra ukoliko se koristi metanol u višku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu. [3]

2.5.3. FAKTORI KOJI UTIČU NA REAKCIJU ALKOHOLIZE

Na reakciju alkoholize utiče veliki broj različitih faktora, čije je delovanje najčešće kombinovano, a najznačajniji su:

- molski odnos alkohola i ulja
- temperatura reakcije
- čistoća reaktanta
- intezitet mešanja reakcione smeše i
- tip korišćenog katalizatora [2]

2.5.3.1. Molski odnos alkohol:ulje

Jedan od najbitnijih parametara koji utiče na prinos estra u slučaju transesterifikacije katalizovane bazama ili kiselinama u molskom odnosu **alkohol : ulje** [5].

Iz jednačine se vidi da jedan mol triglicerida reaguje sa tri mola alkohola. Ova reakcija je reverzibilna, pa se, kako bi se ravnoteža pomerila u pravcu stvaranja AEMK, alkohol dodaje u višku. Ovakav postupak iziskuje veća ulaganja za alkohol, a i otežano je kasnije odvojanje viška alkohola. Zato je optimalan odnos alkohol:ulje veoma važan za najefikasnije iskorišćenje sirovina.

Vrsta katalizatora određuje koji će biti molski odnos alkohol:ulje. Kisela kataliza iziskuje veći odnos u odnosu na bazu.

Optimalan molski odnos alkohol:ulje je 6:1 pri koncentraciji NaOH i KOH od 1% računato na masu ulja. Pri ovakvim uslovima iz raznih biljnih ulja prinos AEMK kreće se od 93-98%. Molski odnos zavisi i od prisutne količine slobodnih masnih kiselina u ulju. Što je veća količina SMK, potrebna je i veća količina alkohola.

2.5.3.2. Temperatura

Povećanje temperature dovodi do povećanja brzine reakcije, pa se ukupno trajanje reakcije skraćuje. Međutim, povećanje temperature pozitivno deluje samo do određene vrednosti iznad koje dalje povećanje ima negativan efekat na prinos AEMK. Reakcije se obično izvode u šaržnim uslovima na atmosferskom pritisku i temperaturi od 60-70 °C. Enzimski katalizovane alkoholize izvode se na temperaturi od 40-70 °C, a za bazu je dovoljna i sobna temperatura.

2.5.3.3. Mešanje reakcione smeše

Reakcija transesterifikacije dešava se na granici faza. Reakcijska smeša se kod homogeno katalizovane alkoholize sastoji iz dve faze koje se ne mešaju (ulje i alkohol u kome je rastvoren katalizator), a kod heterogeno katalizovane iz tri faze: dve tečne koje se ne mešaju (ulje i alkohol) i jedne čvrste (nerastvorni katalizator).

Reakcija transesterifikacije dešava se na granici faza, a da bi ona bila što brža potrebna je veća dodirna površina između faza. Mešanje reakcione smeše ima veliki uticaj na brzinu reakcije transesterifikacije. Na početku reakcije postoje difuzionna ograničenja, a brzina je ograničena prenosom mase triglicerida ka granici faza sa alkoholom. Povećanje brzine mešanja smanjuje ta difuzionna ograničenja, pa se, samim tim, i povećava brzina reakcije.

2.5.3.4. Vrsta i koncentracija katalizatora

Reakcije alkoholize biljnih ulja dele se na homogeno i hetero katalizovane u odnosu na to da li se katalizator rastvara u reakcionoj smeši ili ne. Kao katalizatori zastupljene su baze, kiseline i enzimi.

Baze se najčešće koriste, i to iz više razloga: vreme reakcije je kraće, potrebe za energijom su slabije i potreban je manji molski odnos alkohol:ulje. Istraživanja su pokazala da je optimalna koncentracija baznog katalizatora 1%.

Kada se za dobijanje biodizela koriste sirovine sa visokim sadržajem SMK, kataliza je kisela. Optimalna koncentracija katalizatora je od 1-5%.

2.5.4. HOMOGENO KATALIZOVANA ALKOHOLIZA

Kao što je već pomenuto, kod homogeno katalizovane alkoholize, katalizator je u potpunosti rastvoren u reakcionoj smeši, tj. u alkoholu.

Biodizel ima najveći prinos kada se koristi katalizator metoksida (natrijum, kalijum), jer su zanemarljivi gubici zbog saponifikacije triglicerida i rastvorljivosti metil estra u glicerolu, ali su skuplji od drugih baznih katalizatora [4].

Poznato je da voda izaziva hidrolizu TG, što dovodi do povećanja koncentracije SMK, pa u prisustvu baza dolazi do reakcije saponifikacije. Sapuni povećavaju viskoznost reakcione smeše i stabilizuju emulziju, što otežava izdvajanje glicerola. Kako bi reakcija bila što uspešnija, potrebno je da ulje ne sadrži vodu i SMK (optimalno je <5%). Ovakve problema vezane za saponifikaciju otklanjaju alkoksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala koji za kratko vreme daju najbolje prinose estara, međutim, zbog visoke cene ne koriste se industrijski.

U odnosu na baznu homogenu katalizu, kisela ima prednosti u slučajevima kada se koriste reaktanti sa visokim sadržajem SMK i vode. Reakcije alkoholize sa kiselim katalizatorima traju dugo, potrebna je viša temperatura i veći molski odnos alkohol:ulje. Kao katalizatori najčešće se koriste H_2SO_4 , HCl , i H_3PO_4 .

Za razliku od heterogenih katalizatora, u homogeni se, nakon završetka reakcije, uklanjaju glicerolom i ne mogu se ponovo koristiti.

2.5.5. HETEROGENO KATALIZOVANA ALKOHOLIZA

Kod heterogeno katalizovane alkoholize katalizator je nerastvoran u reakcionoj smeši. Kod ovakvih reakcija se, u odnosu na homogenu katalizu, jednostavnije izdvajaju proizvodi i katalizatori. Biodizel i glicerol dobijeni na ovaj način su čistiji i kvalitetniji, a i cena biodizela proizvedenog heterogenom katalizom je niža jer se katalizatori, zbog mogućnosti lakšeg prečišćavanja, mogu opet koristiti.

Kao heterogeni katalizatori, najčešće se koriste: oksidi, hidroksidi i alkoksidi zemnoalkalnih metala, impregnirane soli zemnoalkalnih metala, Mg-Al hidrotalcit, jonoizmenjivačke smole, zeoliti, alkilguanidini...

Aktivnost katalizatora zavisi od njihove prirode, tj. strukture, veličine i specifične površine čestica. Smanjenje veličina čestica, uzrokuje povećanje ukupne specifične površine čestica, kao i njihov broj, a samim tim pošto se broj aktivnih centara povećava, dolazi i do povećanja aktivnosti katalizatora i brzine reakcije.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. HEMIKA LIJE

U eksperimentalnom radu korišćeni su:

- jestivo suncokretovo ulje (Dijamant, Dijamant A.D., Zrenjanin)
- metanol (čistoće 99,5%, Zorka Pharma, Šabac,
- metanol HPLC grade, LAB-SCAN Dublin, Irska
- KOH (pelete, čistoće >85%, Alkaloid, Skoplje, Makedonija)
- HCl (koncetrovana, Centrohem, Beograd)
- n-heksan (HPLC grade, LAB-SCAN, Dublin, Irska)
- 2-propanol (HPLC grade, LAB-SCAN, Dublin, Irska)

Fizičko-hemijske karakteristike ulja određene su standardnim metodama za masti i ulja i date su u tabeli 3.1. Određivan je jodni, kiselinski, estarski i saponifikacioni broj. Gustina i viskozitet su određivani piknometrom i rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus v. 0,8, Fungilab s.a., Barselona, Španija) na 20°C.

Tabela 3.1. Karakteristike suncokretovog ulja

Karakteristika	
Gustina (kg/m ³)	918,4
Viskozitet (mPas)	77,1
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,29
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	190
Estarski broj (mg KOH/g)	189,71
Jodni broj	139

3.2. USLOVI HEMIJSKE REAKCIJE I OPREMA

Metanoliza suncokretovog ulja izvedena je pri molском odnosu metanol : ulje 6:1, a količina katalizatora KOH 1% računata na masu ulja. Eksperimenti su izvedeni na temperaturi od 10°C, atmosferskom pritisku u brzini mešanja reakcione smeše od 200min⁻¹.

Reakcija se odigrava u staklenoj čaši, zapremine 1l i prečnika 100 mm, koja je opremljena mehaničkom mešalicom sa dve ravne lopatice (prečnika 75mm). Rastojanje mešalice od dna suda iznosilo je 1/3 ukupne visine reakcione smeše. Brzina mešanja je merena pomoću transformatora napona. Reaktor (čaša) je uronjen u staklenu kadu sa vodom, koja je, pomoću pumpe cirkulisala iz termostatisanog kupatila. Temperatura u komori je održavana konstatnom na 10°C sa tačnošću $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

U toku reakcije uzimani su uzorci reakcione smeše u određenom vremenskom periodu, radi određivanja njenog sastava i praćenja kinetike procesa..

3.3. METANOLIZA ULJA

U staklenu čašu smo odmerili 600mg ulja i stavili smo u vodeno kupatilo da se termostatira. U normalni sud (500ml) odmerili smo 132g metanola i 6g KOH. Metanol i KOH smo mućkali sve dok se ne rastvori. Kad smo dobili rastvor metanola i KOH, dodali smo emulgator (tetrahidrofuran,

tvin 80 i lecitin) u različitim koncentracijama. Ovaj rastvor smo stavili u vodeno kupatilo da se termostatira, a zatim smo stavili u reakcioni sud, nakon čega je odmah uključena mešalica i hronometar.

U toku reakcije (u različitim vremenskim trenucima) uzimani su uzorci reakcione smeše (1cm^3). Radi zaustavljanja reakcije uzorci su kvančovani potrebnom zapreminom rastvora HCl (1:4) i odmah centrifugirani 15min na 3500 min^{-1} . Kvantitativni sastav uljanog sloja (razblaženja 1:200 u smeši 2-propanol/n-heksan; 5:4 v/v) određivan je metodom tešne hromatografije (HPLC).

3.4. ANALITIČKE METODE

Tečna hromatografija. HPLC (tečna hromatografija visokog pritiska) analize su izvedene na hromatografu Agilent 1100 Series opremljenim sa degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci su rastvarani u smeši 2-propanol/n-heksan. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz Milopore filter $0,45\mu\text{m}$. Zapremina injektiranog uzorka je $20\mu\text{l}$. Razdvajanje je izvršeno na koloni Zordaks Eclipse XDB-C18 ($4,6\times 150\text{mm}$, $5\mu\text{m}$) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/n-heksan 5:4 v/v (rastvarač B) od $1\text{cm}^3/\text{min}$, sa linearnim gradijentom od 100% A do 40% A + 60% B za 15min. Temperatura kolone je 40°C . Komponente su detektovane na 205 nm.

Stepen konverzije triglicerida izračunavan je na osnovu sadržaja triglicerida u uljano estarskoj frakciji reakcione smeše, TG (u%) pomoću jednačine (1):

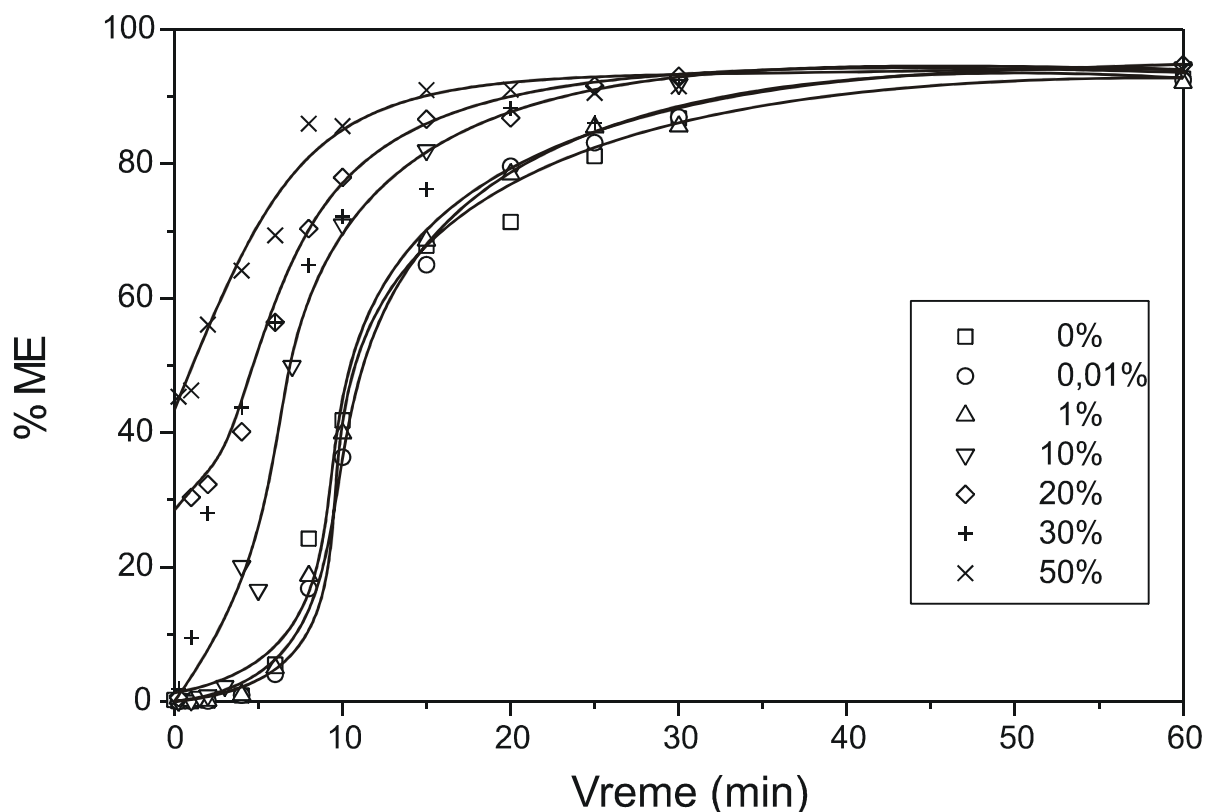
$$X_A = 1 - \text{TG}/100 \quad (1)$$

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. KINETIČKI PODACI BAZNO KATALIZOVANE METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U PRISUSTVU RAZLIČITIH KONCENTRACIJA TETRAHIDROFURANA

Ciklični etri malih molekulskih masa mogu da igraju ulogu kosolventa u reakcijama metanoliza, tj. da umesto dve faze reakcije naprave samo jednu fazu [3]. Za tu svrhu naročito su pogodni tetrahidrofuran (THF) i 1,4 dioksan, zato što se lako nalaze na tržištu, a i zato što se mešaju sa metanolom i vodom u svim razmerama. Dietil etar, premda je malo rastvorljiv u vodi, takođe se može koristiti kao kosolvent jer se meša sa metanolom. Nalaženje novih kosolventa je predmet brojnih istraživanja. Ipak od svih kosolventa treba izdvojiti tetrahidrofuran zato što se lako regeneriše. Izdvajanje iz reakcione smeše posle završene reakcije je olakšano jer i metanol i tetrahidrofuran ključaju na bliskim temperaturama (65 °C i 67 °C). Temperatura ključanja metil estara je mnogo viša od tački ključanja metanola i tetrahidrofurana. Takođe, tetrahidrofuran je jeftin, netoksičan i nereaktivan. Za molski odnos metanol:ulje 6:1 potrebno je da odnos tetrahidrofurana i metanola bude minimum 1,25 da bi reakciona smeša bila u jednoj fazi i tada se ukupna zapremina reakcione smeše poveća za 22%. S obzirom na to da je sada reakciona smeša u jednoj fazi, brzina reakcije je znatno veća nego kada se reakcija odvija u dve faze, gde postoji ograničavajući faktori usled prenosa mase reaktanata.

Uticaj količine tetrahidrofurana kao kosolventa na brzinu metanolize jasno se može videti sa slike 4.2 na kojoj je prikazana serija eksperimenata gde se menja koncentracija dodatog tetrahidrofurana. Prednosti korišćenja kosolventa u odnosu na reakcije bez kosolventa se jasno vide sa slike 4.2. Eksperimenti su izvedeni na temperaturi od samo 10 °C da bi se uticaj kosolventa jasno uočio. Sa slike se vidi da promena sadržaja metilestara sa vremenom ima sigmoidni oblik kada se eksperimenti odigravaju bez korišćenja tetrahidrofurana ili sa njegovim malim sadržajem. Tu se jasno uočava da se u početku reakcije njihov sadržaj sporo povećava, zatim naglo raste i na kraju se uspostavlja ravnoteža reakcije. Ako posmatramo brzinu reakcije možemo primetiti da se ona u početku odvija znatno brže, sve do prinosa od otprilike 70 % kada se naglo smanjuje. Za ovakvo ponašanje postoje brojni razlozi. Možemo pretpostaviti da i promena polarnosti reakcione smeše od početka reakcije do pomenute konverzije svakako utiče na brzinu reakcije. Poznato je da jonizacija hidroksidnog katalizatora zavisi od polarnosti sredine. Pošto se u toku reakcije grade metil estri i glicerol kao proizvodi menja se polarnost reakcione smeše, a samim tim menja se i jonizacija hidroksidnog katalizatora, tj koncentracija metoksidnog jona koji vrši katalizu reakcije je manja. Kada je u reakcionoj smeši prisutan kosolvent (tetrahidrofuran) izbegava se veliki višak metanola da bi reakcija bila kompletna, promena polarnosti reakcione smeše je mnogo manja i samim tim koncentracija metoksidnog jona je veća, pa je brzina reakcije u prisustvu kosolventa veća. Takođe treba preporučiti dodavanje metanola posle nekog vremena reakcije kako bi se reakcija dovela do kraja.



Slika 4.2 Promena sadržaja metil estara u uljnoj fazi sa vremenom pri metanolizi suncokretovog ulja pri koncentraciji KOH od 1% i u prisustvu različitih koncentracija tetrahidrofurana: -□- bez tetrahidrofurana (THF); -○- 0,1%; -△- 1%; -▽- 10%; -◇- 20%; + 30% i sa -x- 50%.

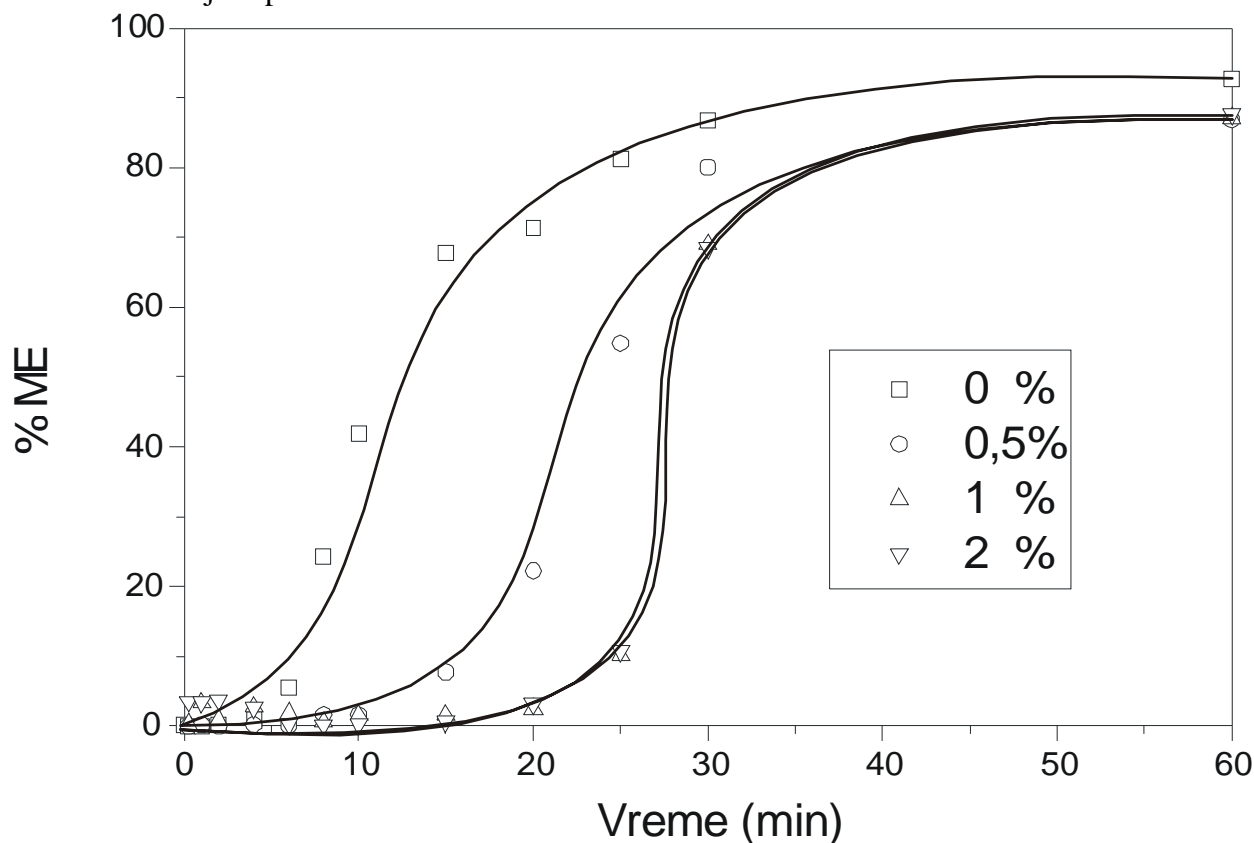
Sa povećanjem koncentracije tetrahidrofurana u reakcionoj smeši period spore reakcije se skraćuje, tako da je pri njegovoj koncentraciji od 20 % i više već posle jednog minuta sadržaj metil estara preko 30 %, a kada je koncentracija tetrahidrofurana 50 % u odnosu na sadržaj ulja već posle 15 sekundi reakcije (prvo merenje) sadržaj metil estara dostiže preko 50%. Dakle pri velikim koncentracijama tetrahidrofurana period spore reakcije se gubi i kriva promene sadržaja metil estara sa vremenom gubi sigmoidni oblik. Boocock i sar. (1996) za reakcije metanolize koje se odigravaju na 20 °C kada je molski odnos metanol:ulje 6:1 odredili su da je potreban minimalan volumetrijski odnos tetrahidrofurana i metanola od 1,25 da bi reakciona smeša bila samo u jednoj fazi, što odgovara koncentraciji tetrahidrofurana od 19,58% u odnosu na ulje. U našem radu je nađeno da kada se reakcije odigravaju na 10 °C, tj. sporije su od reakcija na 20 °C sadržaj tetrahidrofurana od 20 i više % omogućava postizanje ravnoteže reakcije za oko 10 minuta. Mi smo u našem radu pokazali da dodatak tetrahidrofurana u koncentracijama koje su veće od 20%, recimo 50% omogućava skoro trenutno odvijanje reakcije i pri niskim temperaturama, ali se tada postavlja kompromis između cene upotrebljenih sirovina i uštede u vremenu. Takođe, treba istaći da se kod reakcija koje se odvijaju u prisustvu kosolventa smanjuje uticaj mešanja. Pošto se kod reakcija u prisustvu pomenute količine kosolventa izbegava ograničenje reakcije usled ograničene difuziju reaktanata između faza pomenute reakcije se odigravaju u jednoj fazi pa je mešanje reakcione smeše manje važno.

Takođe, izdvajanje reakcionih proizvoda iz reakcione smeše (glicerola) se ubrzava. Pošto je rastvorljivost glicerola znatno veća u smeši tetrahidrofurana i metanola od metilestarske faze, formirani glicerol prelazi u fazu tetrahidrofurana i metanola. Izdvajanjem glicerola kao zasebne faze ubrzava reakciju metanolize a sprečava povratnu reakciju. Takođe, glicerol se iz dobijene smeše lako izdvaja destilacijom posle završetka reakcije i može se koristiti kao sirovina za neki drugi korisni proizvod.

4.2. KINETIČKI PODACI BAZNO KATALIZOVANE METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U PRISUSTVU RAZLIČITIH EMULAGTORA TWEEN 80 I LECITINA

Emulgatori su supstance koje imaju ulogu da povećaju površinu između dve faze i time olakšaju prenos reaktanata između faza. U cilju nalaženja novih kosolventa i emulgatora izvedena je serija eksperimanata sa dodatkom poznatih emulgatora, TWEEN 80 i često korišćenog prirodnog emulgatora lecitina.

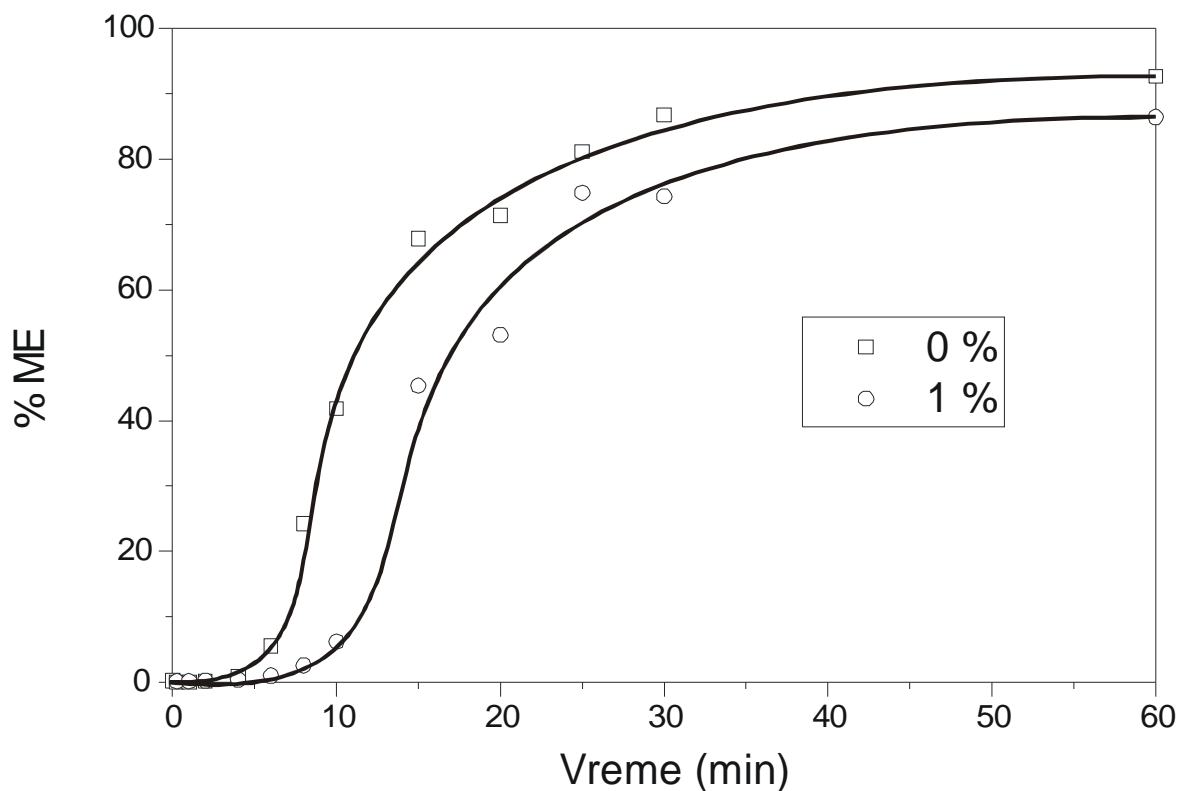
Na slici 4.3 prikazana je promena sadržaja metil estara u uljnom delu reakcione smeše u prisustvu različite količine TWEEN-a 80. Uočava se da dodatak često korišćenog emulgatora TWEEN-a 80, koji je po hemijskom sastavu polietilen sorbitan monooleat, početni period spore reakcije se produžava i uspostavljanje reakcione ravnoteže je znatno usporeno. Objašnjenje za ovakvo ponašanje TWEEN-a 80 verovatno leži u činjenici da je njegova uloga kao emulgatora mala, a pošto je on po hemijskom sastavu monoglicerid njegov dodatak povećava povratnu reakciju pa se time reakcija usporava.



Slika 4.3 Promena sadržaja metil estara u uljnoj fazi sa vremenom pri metanolizi suncokretovog ulja pri koncentraciji KOH od 1% i u prisustvu različitih koncentracija TWEEN 80: -□- 0%; -○- 0,5%; -△- 1%; -▽- 2%.

Lecitin je organska materija biljnog i životinjskog porekla i spada u lipide. Sastoji se od hidrofilnih fosfatida i lipofilnih masnih kiselina. Savršen je emulgator koji omogućava spajanje inače nespojivih jedinjenja (npr. voda i masti) u relativno stabilne emulzije. Najviše ga ima u soji, žumancetu i telu čoveka. Zbog svojih osobenosti, lecitin ima široku primenu u prehrambenoj industriji, farmakologiji i dijetologiji. Za te potrebe se izdvaja iz zrnevlja soje koja sadrži oko 1% lecitina.

Na slici 4.4 prikazana je promena sadržaja metil estara u uljnom delu reakcione smeše u prisustvu lecitina u koncentraciji od 1 % u odnosu na ulje.



Slika 4.4 Promena sadržaja metil estara u uljnoj fazi sa vremenom pri metanolizi suncokretovog ulja pri koncentraciji KOH od 1% bez dodatka lecitina (-□-) i u prisustvu 1% lecitina (-○-).

Kao i kod dodatka TWEEN-a 80 i ovde u prisustvu lecitina uspostavljanje reakcione ravnoteže je usporeno u odnosu na reakcije bez korišćenja emulgatora. Uloga lecitina kao emulgatora je zanemarljivo mala, a uticaj lecitina kao jednog diglicerida na povećanje brzine povratne reakcije je znatno veći, pa se reakciona ravnoteža uspostavlja sporije i početni period spore reakcije se produžava i na kraju posle uspostavljanja se dobija manji sadržaj metil estara nego kada se reakcija odigrava bez lecitina.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata sprovedenih ispitivanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Dodatkom tetrahidrofurana u reakcionu smešu brzina metanolize raste..
2. Pri koncentracijama tetrahidrofurana većim od 20% u odnosu na sadržaj ulja period spore reakcije se gubi i kriva promene sadržaja metil estara sa vremenom gubi sigmoidni oblik.
3. Dodatkom TWEEN-a 80 i lecitina u reakcionu smešu početni period spore reakcije metanolize se produžava i uspostavljanje reakcione ravnoteže je znatno usporeno.

6. LITERATURA

- [1] Kovačević, B., Proizvodnja i primena biodizela u Evropi, VII Savetovanje DZ SCG sa međunarodnim učešćem YUNG 2005, Zbornik radova, sveska 2., str. 11-15, Novi Sad, 4-7.10.2005
- [2] Kovačević, B., Proizvodnja i primena biodizela u Evropi, VII Savetovanje DZ SCG sa međunarodnim učešćem YUNG 2005, Zbornik radova, sveska 2., str. 88, Novi Sad, 4-7.10.2005
- [3] Milošević, M, Uticaj kosolventa na proces metanolize triglicerida suncokretovog ulja, diplomski rad (2008) 15-22
- [4] Skala, D., Glišić, S., Lukić, I., Orlović, A., Biodizel II: Novi concept dobijanja biodizela, *Hem. ind.* 58(4) (2004) 176-185
- [5] Šiler-Marinković, S.S., Tomašević, A.V., Mojović, Lj.V., Petrović, S.D., Optimizacija metanolize biljnih ulja.I: *Uticaj proizvodnih parametara*, *Hem. ind.* 50 (7-8) (1996) 303-307
- [6] www.automarket.co.yu/mozaik/biodizel.asp
- [7] www.poslovniblog.com/?p=50
- [8] www.biodizelsrbija.com/index.php
- [9] www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html
- [10] www.izvorienergije.com/biogoriva.html
- [11] www.victoriagroup.com
- [12] www.wikipedia.sr/biodizel