

METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA KATALIZOVANA KALIJUM OKSIDOM (K₂O) NA ALUMOSILIKATNOM NOSAČU*

Ivana Lukić, Marko Stamenić, Aleksandar Orlović, Dejan Skala
Tehnološko – metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Određeni nedostaci konvencionalnih načina sinteze biodizela, tj. metil estara masnih kiselina (MEMK) mogu se izbeći primenom novih tehnologija koje se baziraju na korišćenju heterogenih katalizatora. U ovom radu novi tip heterogenog katalizatora sa K₂O kao aktivnom komponentom na alumosilikatnom nosaču je sintetizovan sol-gel postupkom. Dobijeni katalizatori korišćeni su u reakciji metanolize suncokretovog ulja. Ispitana je efikasnost procesa pri različitim temperaturama (80-200°C), vremenu trajanja reakcije (15min-8h) i molarnom odnosu metanol:ulje (6:1-30:1). Sa prinosom MEMK od preko 93% za 15 minuta, pojedini katalizatori pokazali su se kao veoma aktivni i efikasni katalizatori za proces sinteze MEMK.

Ključne reči: biodizel, metanoliza, heterogeni katalizator, kalijum-oksidi

UVOD

Biodizel sve više privlači pažnju kao moguća zamena za konvencionalna dizel goriva usled činjenice da se dobija iz obnovljivih izvora, da je biodegradabilan, netoksičan i da se može koristiti u već postojećim motorima. U konvencionalnim metodama sinteze biodizela u prisustvu homogenog baznog katalizatora, kao što su natrijum ili kalijum hidroksid ili alkoksid, uklanjanje katalizatora nakon reakcije je tehnički teško i zahteva veliku količinu vode da bi se odvojili i prečistili proizvod i katalizator, a koja se kasnije tretira kao otpad. Korišćenje heterogenih umesto konvencionalnih, homogenih katalizatora može poboljšati proces sinteze biodizela i sniziti troškove proizvodnje. Heterogeni katalizatori se lakše odvajaju od proizvoda reakcije, što fazu prečišćavanja čini znatno jednostavnijom.

Na laboratorijskom nivou razvijen je veći broj heterogenih katalizatora za alkoholizu biljnih ulja sa metanolom. Komercijalni hidrotalcit [1], Na/NaOH/γ-Al₂O₃ [2], zeoliti i

* Rad saopšten na VIII Simpozijumu «Savremene tehnologije i privredni razvoj», Leskovac, 23. i 24. oktobar 2009. godine

Adresa autora: Ivana Lukić, Tehnološko – metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11020 Beograd, Srbija

E-mail: ivanal888@yahoo.com

modifikovani zeoliti [3,4], CaO [5-7] i MgO [8-10] pokazali su se kao efikasni katalizatori. Na visokim temperaturama, od 250°C pa i više, sa WO₃/ZrO₂ [6], TiO₂/ZrO₂ i Al₂O₃/ZrO₂ [7] vrednosti konverzije bile su iznad 90%, ali je vreme trajanja reakcije iznosilo i do 20h. Visoku aktivnost u reakciji sinteze biodizela pokazali su i KNO₃ [8] i KI [9] nanoseni na nosač od alumine. Konverzije su iznosile 87% odnosno 96% posle 8h na temperaturi od 65°C.

U ovom radu novi tip heterogenog katalizatora sa K₂O kao aktivnom komponentom na alumosilikatnom nosaču sintetizovan je sol-gel postupkom nakon čega je dobijeni gel sušen: na povišenoj temperaturi i atmosferskom pritisku (kserogel) ili u natkritičnim uslovima uz prisustvo natkritičnog ugljen dioksida (aerogel). Dobijeni katalizatori korišćeni su u reakciji metanolize suncokretovog ulja. Ispitana je efikasnost procesa pri različitim temperaturama (80-200°C), vremenu trajanja reakcije (15min-8h) i molarnom odnosu metanol:ulje (6:1-30:1).

EKSPERIMENTALNI DEO

Alumosilikatni gelovi sa kalijum-oksikom su sintetizovani jednostepenim hidrolitičkim sol-gel postupkom. Kao reagensi u sol-gel postupku korišćeni su sledeći reaktanti: 1-butanol, tetraetoksi orto-silan (TEOS), aluminijum sek-butoksid i bezvodni kalijum karbonat. U tipičnoj proceduri aluminijum sek-butoksid (29.1 g, 0.12 mol) je izmešan sa 1-butanolom (200 cm³), i zatim je u smešu dodat i rastvoren TEOS (8.32 g, 0.04 mol). Smeša je intenzivno mešana i zagrevana do 70°C i zatim je na dostignutoj temperaturi mešana sledećih 5 minuta dok nije dobijen potpuno proziran i homogen rastvor. Dobijeni rastvor je zatim ohlađen na sobnu temperaturu. Ohlađeni rastvor je zatim hidrolizovan sa vodom (37.5 cm³, 2.08 mol) u kojoj je prethodno bio rastvoren kalijum karbonat (2.86g, 0.021mol). Rastvor je intenzivno mešan 15 minuta i ostavljen da gelira preko noći (14 h). Nakon geliranja dobijen je gel u vidu tečnosti bele boje (kao suspenzija sitnih čestica) uvećane viskoznosti u odnosu na polazni sol (partikulatni gel). Voda, etil alkohol i višak 1-butanol su uklonjeni zagrevanjem do 150°C uz mešanje, i dobijen je ugušćeni mokri gel u kome je zaostao jedino rastvarač 1-butanol.

Kserogel katalizator je dobijen sušenjem ugušćenog gela u peći pod atmosferskim pritiskom i u atmosferi vazduha na 600 °C ili 300 °C tokom 12 h.

Aerogel katalizator je dobijen sušenjem ugušćenog gela natkritičnim ugljen dioksidom u cevnom ekstraktoru zapremine 150 cm³ uređaja za natkritičnu ekstrakciju (Autoclave Engineers SCE Screening System).

Sintetizovani katalizatori ispitani su u reakciji metanolize ulja suncokreta. Eksperimenti su izvršeni u cevnom ekstraktoru zapremine 150 cm³ uređaja za natkritičnu ekstrakciju (Autoclave Engineers SCE Screening System). Ekstraktor je opremljen sa dva grejača radi održavanja neophodne temperature i mešalicom. Temperatura je merena pomoću termopara kako u plaštu suda, tako i direktno u samom autoklavu.

Tabela 1. Parametri sol-gel sinteze i sušenja gelova

Oznaka	Odnos Al/Si	T sušenja sa natkritičnim CO ₂ , °C	p sušenja sa natkritičnim CO ₂ , bar	Temperatura i vreme žarenja
XG1	3/1	/	/	600°C, 12h
XG2	3/1	/	/	300°C, 12h
AG1	3/1	40	100	300°C, 12h
AG2	3/1	200	100	300°C, 12h

Katalizatori su aktivirani zagrevanjem u sušnici, u atmosferi vazduha na temperaturi od 120 °C u toku 2h. Pre aktivacije uzorci katalizatora su prosejani i korišćena je frakcija < 500 µm.

Odmerena količina polaznih sirovina (suncokretovo ulje, metanol i katalizator) uneta je u autoklav, koji je zatvoren po odgovarajućoj proceduri. Najpre su svi katalizatori testirani na temperaturi od 200°C i pritisku od 37 bara uz odnos metanola i ulja od 30:1 i sa 2% mas. katalizatora (u odnosu na ulje). Uzorci su uzimani otvaranjem ventila na dnu ekstraktora posle 15 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6,5 i 8 sati. Nakon filtriranja i uparavanja metanola, uzorci su analizirani korišćenjem gasne hromatografije.

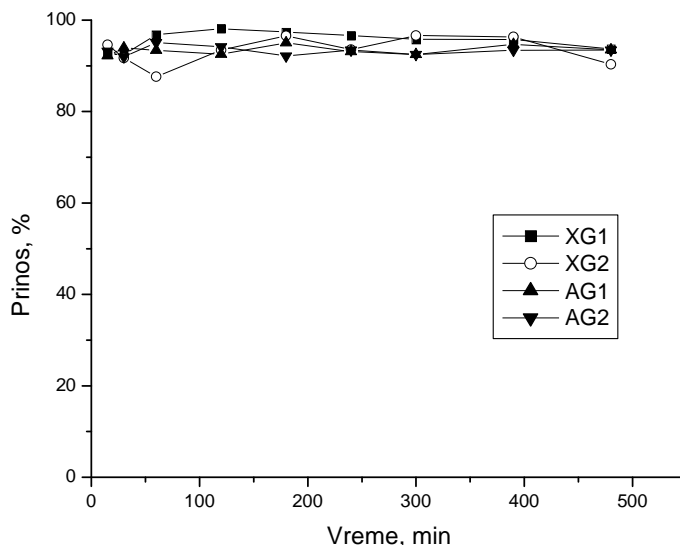
Za kserogel je ispitana mogućnost optimizacije procesa sinteze MEMK. Za ispitivanje uticaja temperature na prinos MEMK izvedeni su eksperimenti u kojima je varirana temperatura od 80-200°C, pri čemu je molarni odnos metanol:ulje iznosio 30:1, a količina katalizatora 2%mas. (u odnosu na ulje). Ispitivanje uticaja molarnog odnosa methanol:ulje vršeno je sa odnosima od 30:1, 15:1 i 6:1 na temperaturi od 120°C.

Gasnohromatografska analiza je izvedena na uređaju Varian 3400 sa plamenonjonizujućim detektorom (GC-FID) i kapilarnom kolonom punjene silikom (5m x 0.53mm debljina filma 0.5 µm).

Teksturalne karakteristike katalizatora su ispitivane BET metodom adsorpcije azota na 77K korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Thermo electron corporation.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazan je prinos MEMK u zavisnosti od vremena za reakcije metanolize izvedene sa različitim katalizatorima na sledećim uslovima: T=200°C, p=37 bar, metanol:ulje=30:1, masa katalizatora = 2% mas. (u odnosu na ulje).



Slika 1. Prinos metil estara u zavisnosti od vremena

Kao što se sa slike 1 može zaključiti svi katalizatori pokazali su veoma dobru aktivnost, sa prinosom od preko 90% već posle 15 minuta. Način sušenja dosta utiče na strukturu dobijenog katalizatora. U tabeli 2 date su vrednosti za ukupnu zapreminu pora, zapreminu mezopora, zapreminu mikropora, specifičnu površinu, poluprečnici pora koji odgovaraju maksimumu raspodele i srednja vrednost poluprečnika.

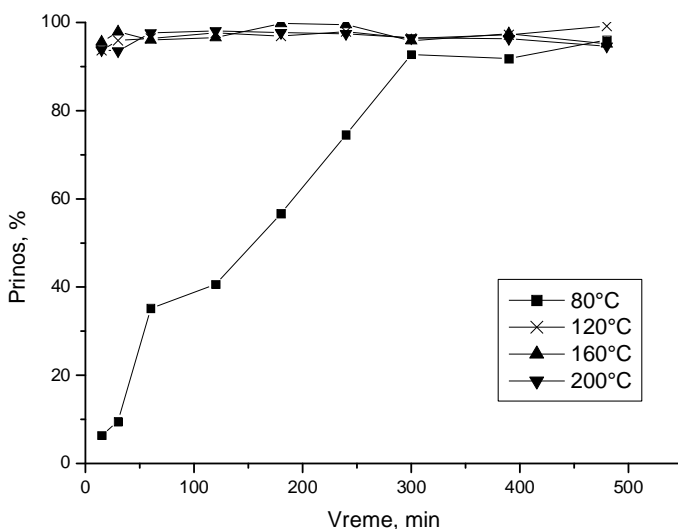
Tabela 2. Teksturalne karakteristike uzoraka XG1 i AG1

	V_{pora} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	V_{mikro} , cm^3/g	S_{BET} , m^2/g	D_{max} , nm	D, nm
XG1	0,109	0,118	0,019	55,05	3,893	5,089
AG1	0,134	0,137	0,036	107,47	3,764	3,838

Specifična površina i ukupna zapremina pora za kserogel su manje u odnosu na aerogel koji je sintetizovan sa istim parametrima sol-gel sinteze. Poluprečnici koji odgovaraju maksimumu raspodele pora, D_{max} , u oba slučajajimaju slične vrednosti koje iznose oko 3,8 nm. Kserogel X1 ima veoma sličnu i srednju vrednost poluprečnika, koja, u stvari, predstavlja meru rasipanja pora, što znači da su pore ravnomerno raspoređene oko te vrednosti. Za razliku od njega kod katalizatora X5 došlo je do pada strukture pora i pomeranja dimenzija pora ka većim poluprečnicima. Kod kserogela dolazi do loma kontinualne strukture polaznog gela, povećanja veličine čestica i promene raspodele i veličine pora usled postojanja graničnih površina između tečne, čvrste i gasovite faze. U slučaju aerogela ne dolazi (ili dolazi u vrlo maloj meri) do promene strukture polaznog gela jer se kapilarne sile javljaju u sistemu kao posledica postojanja samo granične površine čvrste i natkritične faze. To za rezultat ima da se u ovako sušenom

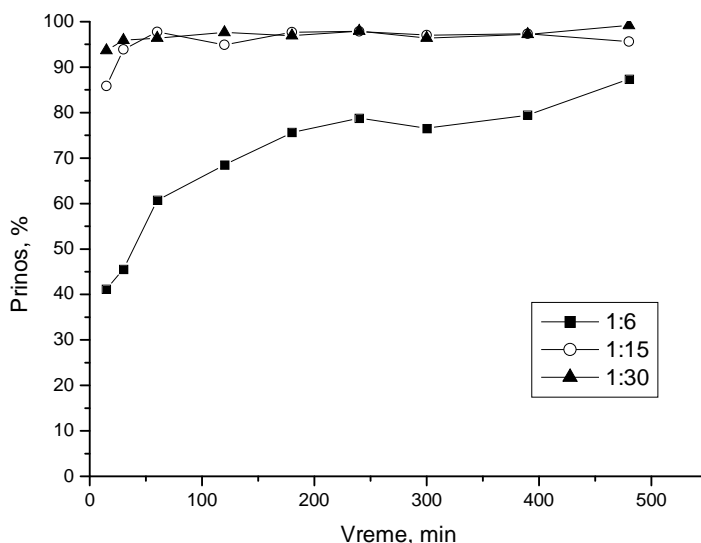
gelu zadržava struktura polaznog gela, nema aglomeracije, nema promene raspodele veličine čestica i pora. Međutim, uslovi pritiska i temperature prilikom sušenja sa natkritičnim ugljen dioksidom imaju veliki uticaj na poroznu strukturu aerogel katalizatora. Različiti uslovi pritiska i temperature rezultuju različitim gustinama natkritičnog ugljen dioksida, pri čemu je poznato da povećanje gustine natkritičnog ugljen dioksida uvećava njegovu moć rastvaranja. Iako bi se možda očekivalo da aerogelovi sušeni na nižoj temperaturi pokažu nešto lošiju aktivnost usled ekstrakcije aktivne komponente K_2O , to se nije desilo. Svi aerogelovi pokazali su veoma dobru aktivnost bez obzira na uslove sušenja natkritičnim CO_2 .

Na slici 2 prikazan je uticaj temperature na prinos MEMK. U svim eksperimentima molarni odnos metanol:ulje iznosio je 30:1, a količina katalizatora 2%mas. (u odnosu na ulje). Temperatura predstavlja jedan od faktora koji veoma utiče na reakciju alkoholize. Kao što se na slici može videti, na nižoj temperaturi prinos MEMK je znatno niži i potrebno je 5 sati da bi se postigao zadovoljavajući prinos. Može se zaključiti da je temperatura od $120^\circ C$ dovoljna za skoro potpunu konverziju triglicerida, pri čemu se postiže prinos od preko 95% već posle 15 minuta.



Slika 2. Uticaj temperature na prinos MEMK

Uticaj molarnog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK prikazan je na slici 3. Svi eksperimenti rađeni su na temperaturi od $120^\circ C$ i sa 2%mas. (u odnosu na ulje) katalizatora.



Slika 3. Uticaj molarnog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK

Pored temperature, još jedan bitan faktor koji utiče na prinos MEMK je i molarni odnos metanol-ulje. Stehiometrijski, za jedan mol triglicerida potrebna su tri mola metanola. S obzirom na to da je metanoliza povratna reakcija, u praksi se metanol uvek koristi u višku kako bi se ravnoteža usmerila ka stvaranju metil estara. Sa povećanjem molarnog odnosa povećava se i konverzija, pri čemu je odnos od 15:1 dovoljan za postizanje dobrog prinosa.

ZAKLJUČAK

Katalzatori sa K_2O kao aktivnom komponentom su veoma aktivni i sa prinosom od preko 92% za 15 minuta predstavljaju katalizatore koji bi sa uspehom mogli da se koriste za sintezu biodizela. Razlike u aktivnosti između kserogelova i aerogelova nije bilo, pri čemu su svi aerogelovi, bez obzira na uslove sušenja sa natkritičnim ugljen dioksidom pokazali praktično jednake rezultate. Može se zaključiti da porozna struktura katalizatora, kao i veličina pora nema uticaja na njegovu aktivnost, već da najverovatnije samo aktivna komponenta katalizuje reakciju.

Temperatura i molarni odnos metanol:ulje imaju veliki uticaj na reakciju metanolize. Sa porastom temperature i brzina reakcije se povećava, a isti slučaj je i sa molarnim odnosom. Utvrđeno je da su optimalni uslovi sinteze MEMK sa heterogenim katalizatorom tipa kalijum-oksida na alumosilikatnom nosaču temperatura od $120^\circ C$ i molarni odnos metanol:ulje od 15:1, pri čemu se već posle 15 minuta ostvaruje prinos MEMK od preko 93%.

LITERATURA

- [1] W. Xie, H. Peng and L. Chena, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246 (2005) 24
- [2] H. J. Kim, B. S.g Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee and K. Y. Lee, *Catal. Today* 93–95 (2004) 315
- [3] W. Xie and X. Huang, H. Li, *Biores. Tech.* 98 (2007) 936
- [4] G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy and M. J. Goff, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004) 213
- [5] Z. Huaping, W. Zongbin, C. Yuanxiong, Z. Ping, D. Shijie, L. Xiaohua and M. Zongqiang, *Chin J. Catal.* (2005) 27
- [6] M. Lopez Granados, M. D. Zafra Poves, D. Martin Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamari and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 327
- [7] A. Demirbas, *Energ. Convers. Manag.* 48 (2007) 937
- [8] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser and E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3009
- [9] G. Vicente, A. Coteron and M. Martinez, J. Aracil, *Ind. Crop. Prod.* 8 (1998) 29
- [10] L. Wang, J. Yang, *Fuel* 86 (2007) 328
- [11] S. Furuta, H. Matsuhashi and K. Arata, *Catal. Comm.* 5 (2004) 721
- [12] S. Furuta, H. Matsuhashi and K. Arata, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 870
- [13] W. Xie and H. Peng, L. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 67
- [14] W. Xie and H. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 1

SUMMARY

METHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL USING ALUMINA/SILICA SUPPORTED POTASSIUM OXIDE (K₂O) AS A HETEROGENEOUS CATALYST

(Scientific paper)

Ivana Lukić, Marko Stamenić, Aleksandar Orlović, Dejan Skala

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

Biodiesel, the most promising alternative to diesel fuel, is renewable, biodegradable, environmentally friendly and can be used in existing engines. Certain disadvantages of conventional processes of biodiesel, i.e. fatty acid methyl esters (FAME) synthesis could be avoided by applying new technologies which are based on using heterogeneous catalyst under moderate and high temperatures and pressures. Heterogeneous catalyst is easily removed from the products of reaction, making purification and neutralization process much simpler. Beside the fact that synthesis becomes less problematic for environment, it can also improve the economics of biodiesel production and lead to cheaper production costs.

In this study a new type of heterogeneous catalyst with K₂O as active component on alumina/silica support is synthesized. A starting step when producing catalyst (aerogel

and xerogel) is a sol-gel synthesis, method that provides a possibility to add different catalyst constituents in only one step. It is followed by drying of the wet gel: drying at elevated temperature and atmospheric pressure to obtain xerogel and supercritical drying with supercritical carbon dioxide to obtain aerogel.

Prepared catalysts were used in the methanolysis of sunflower oil at 200°C and 37 bar with molar ratio methanol:oil 30:1 and 2 wt% of catalyst (based on oil). For the catalysts that showed better activity the possibility to optimize the process of FAME synthesis was investigated. The efficiency of process under different temperatures (80-200°C), reaction times (15min-8h) and molar ratios of methanol to oil (6:1-30:1) was analyzed. With the yield of FAME over 93% after 15 minutes, some catalysts showed very good activity and are promising catalysts for FAME synthesis.

Key words: biodiesel, methanolysis, heterogeneous catalyst, potassium-oxide

Received / Priljen: 11. jul 2009. godine

Accepted / Prihvaćen: 10. oktobar 2009. godine