

DEJAN SKALA
SANDRA GLIŠIĆ
IVANA LUKIĆ
ALEKSANDAR ORLOVIĆ

Tehnološko–metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu,
Beograd

NAUČNI RAD

665.75.000.57

BIODIZEL II. Novi koncept dobijanja biodizela – Transesterifikacija u natkričnim uslovima metanola

U prvom članku serije na temu biodizela analizirana je proizvodnja biodizela u proteklih 20 godina, ukupno instalirani kapaciteti za proizvodnju biodizela u Evropi, trenutno iskorišćenje postojećih kapaciteta, usvojena direktiva Evropske zajednice u 2003. o supstituciji dizela mineralnog porekla dobijenog iz nafte sa biodizelom koja treba da bude primenjena do 2010. U prvom članku su navedeni standardi koji su usvojeni u nekim državama trenutno najvećim proizvođačima biodizela [1]. U drugom članku ove serije posvećene problematici biodizela analizira se nov postupak dobijanja biodizela primenom direktne konverzije triglicerida u odgovarajuće estre masnih kiselina korišćenjem metanola u natkričnim uslovima. U radu se, između ostalog, prikazuju originalni rezultati natkrične transesterifikacije triglicerida sa metanolom izvedeni sa trigliceridima životinjskog porekla (svinjska mast), uljem suncokreta i korišćenog biljnog ulja kao polazne sirovine za proizvodnju biogoriva odnosno biodizela.

Već sam naziv "biodizel" ukazuje da se radi o gorivu koje se dobija od obnovljivih sirovina za razliku od dizela mineralnog porekla dobijenog iz nafte (virgin) čija će dostupnost sigurno biti ograničena u budućnosti. Biodizel nije toksičan i biodegradabilan je, a za njegovo dobijanje mogu se koristiti sirovine domaćeg agrokompleksa, čime bi se u određenoj većoj meri smanjili troškovi uvoza nafte. Biodizel se kao alternativno gorivo može koristiti u dizel motorima u čistom stanju ali se u praksi meša u različitim odnosima u odnosu na dizel mineralnog porekla, a najčešće do 20:80 zapreminskih procenata biodizel:dizel.

Prednosti biodizela u odnosu na virgin dizel su njegove bolje karakteristike pri sagorevanju, čime se znatno smanjuje emisija čađi u atmosferu, kao i emisija ugljenmonoksida i drugih nesagorelih ugljovodonika. Biodizel ima relativno visok opseg temperature ključanja što olakšava njegov transport ali i dobre mazive karakteristike prilikom korišćenja u dizel motorima [1].

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA

Biodizel

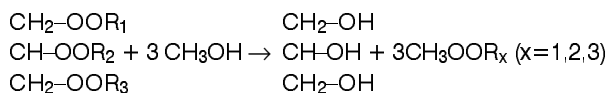
Biodizel je definisan kao gorivo koje se može kao čisto ili u mešavini sa dizelom mineralnog porekla koristiti za pokretanje dizel motora. Prefiks bio ukazuje da se dobija od sirovina biljnog porekla (repičino, suncokretovo, sojino, kukuruzno, pamučno, bademovo, palmino, laneno, kokosovo, riblje ulje, ulje od kikirikija, kao i sve vrste masti biljnog porekla) ali se može govoriti i o biodizelu ako se kao polazna sirovina za proizvodnju monoalkil estara masnih kiselina koriste masnoće (TG, trigliceridi) životinjskog porekla. Za proizvodnju estara masnih kiselina definisanog terminom biodizel, koje

predstavlja gorivo dobijeno iz obnovljivih izvora energije, najprihvatljivije je repičino ulje.

Analiza tehnoloških celina u procesu proizvodnje biodizela

Mehanizam hemijskog procesa reesterifikacije ili transesterifikacije

Najčešće primenjivan postupak sinteze metil estara masnih kiselina (MEMK) odnosno biodizela je proces transesterifikacije. Transesterifikacija je reakcija koja se uglavnom realizuje u prisustvu katalizatora, baza ili kiselina, a kao polazne sirovine u reakciji koriste se biljno ulje i metanol (ili neki drugi alkoholi). Kao alkalni katalizatori koriste se NaOH, KOH, CaO, Ba(OH)₂ koji ubrzavaju reakciju transesterifikacije i nastajanje metil estara masnih kiselina (MEMK) kako je prikazano sledećom jednačinom [2,3]:



Triglicerid metanol glicerol MEMK

Trigliceroli (trigliceridi) ali i di- odnosno mono-gliceroli su glavne komponente biljnog ulja. To su estri masnih kiselina sa glicerolom (trgovački naziv: glicerol). Masno kiselinski sastav triglicerida ulja pokazuje da su masne kiseline najčešće sa 14 do 20 ugljenikovih atoma u normalnom nizu koje u svojoj strukturi imaju jednu ili više nezasićenih, odnosno olefinskih veza, sa karboksilnom odnosno kiselinskom grupom (-COOH) na jednom kraju ovakvog lanca.

Estri nastaju reakcijom između alkohola i organskih kiselina. U reakciji pored estra nastaje i voda, a s obzirom da je esterifikacija povratna reakcija moguća je hidroliza nastalog estra u prisustvu stvorene vode kada se ponovo dobijaju alkohol i kiselina.

Kada u svom molekulu alkohol ima više -OH grupa, kao što je to slučaj kod glicerola (trgovački naziv glicerol) koji ih ima 3, moguće je da se ostvari veza jedne,

Adresa autora: D. Skala, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegejeva 4, P. Fah 494, 11001 Beograd, Srbija; skala@elab.tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Februar 16, 2004.

Rad prihvaćen: April 10, 2004.

2 odnosno 3 –OH grupe u molekulu sa karboksilnom grupom masnih kiselina, pri čemu nastaju monogliceridi (MG), digliceridi (DG) trigliceridi (TG) koje najčešće identifikujemo pod zajedničkim nazivom gliceridi.

Gliceridi (pre svega trigliceridi) glavni su sastojci masti životinjskog porekla (uglavnom TG) ali i biljnog ulja. Biljna ulja u svom sastavu imaju i manju količinu monoglicerida i diglicerida. Pored glicerida ulje može da sadrži i manje količine slobodnih masnih kiselina, slobodnih ugljovodonika, ali i vrlo male količine drugih estara.

Transesterifikacija triglicerida je reakcija u kojoj dolazi do hidrolize estarskih grupa glicerida u prisustvu alkohola (najčešće metanola) i ponovne reakcije esterifikacije u kojoj sada nastaju metil estri masnih kiselina (MEMK) kao glavni i glicerol kao sporedni proizvod. Transesterifikacija je povratna reakcija pa se ravnoteža između nastalih proizvoda i polaznih reaktanata može usmeriti ka nastajanju MEMK kada se u procesu koristi veliki višak metanola u odnosu na ulje (gliceride).

Transesterifikacija ulja (glicerida) sa metanolom se izvodi u prisustvu katalizatora (baze, kiseline, enzima) čime se povećava brzina nastajanja MEMK, ali je transesterifikaciju moguće pod određenim uslovima efikasno realizovati i bez prisustva katalizatora u natkritičnom metanolu odnosno pod sličnim uslovima i sa drugim višim alkoholima [4,9]. Enzimski katalizovana reakcija transesterifikacije je još uvek u fazi laboratorijskih ispitivanja i biće razmatrana u sledećem radu iz ove serije [10–15]. Ona ima odgovarajuće prednosti u odnosu na transesterifikaciju katalizovanu bazama odnosno kiselinama, ali je njen nedostatak što je brzina procesa transesterifikacije koja se može postići u prisustvu enzima mala pa ovaj način sinteze MEMK najverovatnije nije profitabilan u industrijskim razmerama.

Najveći broj do sada objavljenih podataka odnosi se na reakciju transesterifikacije glicerida sa metanolom u prisustvu NaOH (alkalija) na poluindustrijskom nivou. Relativno malo je podataka o kontinualnom procesu transesterifikacije na industrijskom nivou, kako za samu sintezu, tako i za separaciju reakcione smeše odnosno izdvajanje neproreagovalog metanola i stvorenog nusproizvoda glicerola.

Transesterifikacija katalizovana alkalijama

U procesu dobijanja MEMK postupkom transesterifikacije najčešće se koriste sledeći katalizatori: NaOH, KOH, karbonati, alkoksidi (Na–metoksid, Na–butoksid, Na–propoksid, Na–etoksid) [2,3]. Mnogo brža je reakcija koja je katalizovana bazama nego kiselinama. Pri tome je potrebno da ulje ne sadrži vodu, jer njeno prisustvo utiče na proces saponifikacije i smanjenje aktivnosti katalizatora, povećanje viskoznosti reakcione smeše i formiranje stabilnih emulzija, što otežava separaciju nastalog glicerola. Treba napomenuti nepovoljne karakteristike NaOH i Na–metoksida kao katalizatora koji mogu lako da reaguju sa vlagom i CO₂ iz vazduha. Da bi se sprečilo stvaranje sapuna, što pospešuje stvaranje

emulzija, polazno ulje u svom sastavu mora da ima manje od 0,5% slobodnih masnih kiselina. S obzirom da je potrebno da se obezbedi efikasan prenos mase reaktanata iz vodene (metanol) u organsku fazu (trigliceridi), proces transesterifikacije se može ubrzati dodatkom kosolventa kako bi se obezbedila reakcija transesterifikacije u homogenoj sredini.

Reakcija transesterifikacije je u poluindustrijskim uslovima najčešće realizovana na temperaturi ključanja alkohola (metanol, 60°C) i pri molarnom odnosu metanol:ulje od 6:1 [2]. Konverzija glicerida u MEMK od 90–98% može se ostvariti za oko 90 minuta kada se koristi NaOH kao katalizator (do 5 mas% u odnosu na metanol koji se koristi pri transesterifikaciji). Ako se kao rastvarač (kosolvent) upotrebi tetrahidrofuran može se znatnije ubrzati transesterifikacija. Reakcionu smešu je neophodno, nakon završene sinteze MEMK, prečistiti u cilju izdvajanja viška metanola, i odvajanja glicerola od MEMK. Različite tehnike prečišćavanja se primenjuju koje se najčešće zasnivaju na pranju proizvoda transesterifikacije zagrejanom vodom (50°C). U procesu je moguće dobiti MEMK čistoće 99% sa prinosom od oko 86% [16].

Dobijanje MEMK u industrijskim uslovima realizovano je kako na umerenim tako i na povišenim pritiscima i temperaturama. Na povišenom pritisku (90 bara) moguće je transesterifikaciju ostvariti na znatno višoj temperaturi (240°C) čime se ubrzava reakcija i skraćuje vreme potrebno da se postigne potpuna konverzija glicerida. Nedostatak ovakvog procesa je veliki utrošak energije kao i znatna investiciona ulaganja u skupu opremu koja omogućava da se sinteza MEMK izvede pod ovim uslovima. Tehnološki postupak se realizuje u reaktoru koji radi pod pritiskom, odnosno nizu destilacionih kolona gde se izdvajaju neproreagovali metanol, odnosno nastali proizvodi glicerol i MEMK (biodizel) [16].

U industrijskim uslovima izvedena sinteza na umerenim uslovima pritiska i temperature izvodi se na 65–70°C i pod pritiskom do 4 bara. Razdvajanje proizvoda i neproreagovalog metanola se zasniva takodje na primeni više destilacionih kolona. Metanol se vraća u proces i ponovo koristi u reaktoru gde se odigrava proces transesterifikacije. Pranje sa vodom sirovog biodizela koristi se u cilju obezbedjenja zadovoljavajuće čistoće biodizela i izdvajanja zaostalih količina metanola [16].

Bazno katalizovana transesterifikacija je veoma osetljiva na prisustvo nečistoća u sirovom ulju, pre svega na prisustvo slobodnih masnih kiselina i vode. Prisustvo vode utiče na ubranu saponifikaciju estera (povratna reakcija u kojoj ponovo nastaje alkohol i kiselina) dok slobodne masne kiseline lako reaguju sa NaOH pri čemu nastaju sapuni i dodatne količine vode. Ne samo da se na ovaj način troši određena količina katalizatora i time smanjuje brzina procesa, već tokom reakcije nastaje voda, odnosno sapuni, koji mogu da nagrabe vrlo nezgodne emulzije. Stvaranje emulzija predstavlja dodatni

problem kod prečišćavanja proizvoda transesterifikacije i dobijanja biodizela zahtevanog stepena čistoće. Stoga je za uspešnost procesa transesterifikacije neophodno koristiti dehidratirano ulje sa manje od 0,5 mas% slobodnih masnih kiselina i anhidrovan alkalni katalizator (NaOH). Ovi neophodni uslovi limitiraju primenu korišćenog ulja gde je uobičajeno prisustvo slobodnih masnih kiselina do oko 2 mas%. Stoga je neophodno kod korišćenja ovakve sirovine (na primer korišćenog biljnog ulja) obezbediti prethodnu pripremu, na taj način, što se u prvoj fazi, slobodne masne kiseline u prisustvu kiselog katalizatora (H_2SO_4) i metanola prevode u odgovarajuće metil estre, a zatim nakon neutralizacije, ostvaruje potpuna transesterifikacija triglicerida uz NaOH kao katalizator [16].

Transesterifikacija katalizovana kiselinama

Kao katalizatori se najčešće koriste mineralne kiseline H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, kao i organske sulfonske kiseline. Reakcija je spora i vreme trajanja reakcije iznosi 70 do 80 h. Najčešće se kiselina katalizira koristi za transesterifikaciju ulja lošijeg kvaliteta i posebno korišćeno biljno ulje [2, 16].

I pored relativne prednosti koji ima ovakav način transesterifikacije kod obrade ulja sa većim sadržajem slobodnih masnih kiselina, malo se u prošlosti primenjivao kiselinama katalizovan postupak dobijanja MEMK, pre svega, zbog, kako je navedeno, male brzine transesterifikacije. Tako je pokazano da je efikasnu transesterifikaciju sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom (1 mas%) na $65^\circ C$, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 30:1, potrebno više od 60 sati da bi se ostvarila 90%–na konverzija glicerida u odgovarajuće MEMK. Povećanje stepena konverzije glicerida moguće je ostvariti sa većom koncentracijom katalizatora u reakcionoj smeši (sumporne kiseline), dužim vremenom trajanja transesterifikacije, izvođenjem sinteze na višoj temperaturi i sa većim molarnim odnosom metanola u odnosu na ulje [2, 3]. U literaturi se ne definišu optimalni uslovi za kiselinama katalizovanu transesterifikaciju ali neki rezultati koji su nedavno objavljeni u literaturi, nakon istraživanja koja su izvedena sa korišćenim uljem, ukazuju da je moguće ostvariti 97%–nu konverziju glicerida u MEMK za 4h u reaktoru sa mešanjem reakcione smeše (400 obr/min) kada se proces izvodi na pritisku od 2–3 bara na $80^\circ C$ u prisustvu 2–3 mas% sumporne kiseline kao katalizatora [16].

Prečišćavanje proizvoda transesterifikacije

Kako je navedeno u prethodnom delu izdvajanje neproreagovalog metanola realizuje se u odgovarajućoj koloni za destilaciju, kako MEMK od glicerola tako i prečišćavanje glicerola koji predstavlja značajan nusproizvod reakcije transesterifikacije. U tehnološkom procesu nezaobilazne su reakcije neutralizacije alkalnog ili kiselog katalizatora, odnosno faze pranja MEMK toplom vodom. Pored pranja toplom vodom mogu se primeniti i

neke druge metode prečišćavanja biodizela (na primer korišćenje heksana) [16].

Analiza uticaja kisele odnosno bazne katalize

Do danas korišćeni postupci transesterifikacije, bilo da se radi o bazno ili kiselo katalizovanoj reakciji pokazuju da je poželjno da molarni odnos alkohola prema trigliceridima u reakcionoj smeši na početku reakcije bude što je moguće veći, jer se tako povećava prinos MEMK i brzina konverzije glicerida. U industrijskim uslovima najčešće se koristi odnos metanol:ulje od 6:1, a kao katalizator NaOH i KOH zbog relativno niske cene [16].

Osnovni nedostaci ovako realizovane transesterifikacije su velika potrošnja energije, problemi koji nastaju tokom separacije i izdvajanja odnosno prečišćavanja glicerola, potrebe da se baze ili kiseline neutrališu i uklone iz proizvoda (MEMK), ali i da se voda koja se koristi u nekim fazama prečišćavanja (pranje MEMK) prečisti pre ispuštanja u vodotokove. Pored toga, kako je napomenuto u uvodnom delu, prisustvo slobodnih masnih kiselina i vode, kod bazno katalizovane transesterifikacije nepovoljno utiče na tok transesterifikacije [16].

TRANSESTERIFIKACIJA U NATKRITIČNIM USLOVIMA

Transesterifikacija u natkritičnim uslovima je moguća sa alkoholima koji se nalaze na pritisku i temperaturi iznad njihove kritičnih vrednosti pritiska i temperature odnosno u natkritičnom (superkritičnom) stanju (Tabela 1).

Tabela 1. Kritični uslovi za različite alkohole [4]

Table 1. Critical parameters of some alcohols [4]

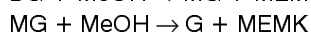
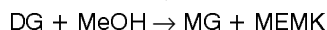
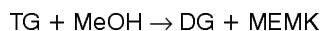
Alkohol	Kritična temperatura, $^\circ C$	Kritični pritisak, MPa
Metanol	239	8,09
Etanol	243	6,38
1-Propanol	264	5,06
1-Butanol	287	4,90
1-Oktanol	385	2,86

To je stanje koje karakteriše veliku gustinu alkohola, kao i male vrednosti difuzivnosti odnosno viskoznosti koje su bliže onima koje alkohol poseduje u gasovitom stanju. Jedna od najvažnijih karakteristika alkohola, njihova polarnost (metanola), praktično nestaje u natkritičnim uslovima. Tako se metanol u natkritičnim uslovima ponaša kao nepolaran rastvarač, pa stoga predstavlja dobar medijum za rastvaranje organske faze (triglicerida).

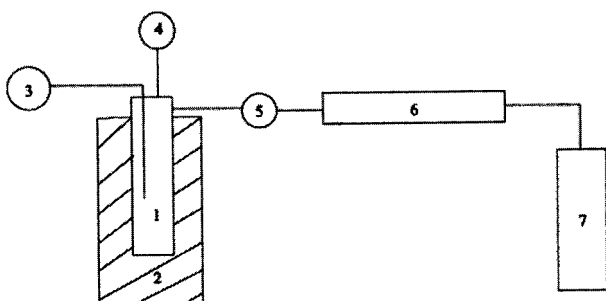
Kako su pokazala do danas izvedena ispitivanja transesterifikacije u natkritičnim uslovima (NK-TRANS), čiji su rezultati tek nedavno objavljeni [4,9], prednosti nekatalizovanog postupka transesterifikacije su u sledećem: veoma kratko vreme trajanja reakcije uz postizanje zadovoljavajućeg prinosa, prisustvo slobodnih masnih kiselina ne remeti tok transesterifikacije jer se pod ovim

uslovima ostvaruje i njihova brza konverzija u odgovarajuće MEMK. Jedna od velikih prednosti NK-TRANS je što se reakcija izvodi bez prisustva katalizatora pa kod razdvajanja proizvoda nema faze neutralizacije, odnosno nije potrebno koristiti vodu za pranje proizvoda transesterifikacije (MEMK).

Kinetiku NK-TRANS je moguće formalno prikazati uzastopno-uporednom reakcijom u kojoj nastaju od triglicerida (TG) prvo digliceridi (DG), zatim monogliceridi (MG), odnosno u svakom stupnju i tačno definisana količina MEMK kako je prikazano sledećom jednačinom:



Proces NK-TRANS može se lako realizovati u autoklavu pod pritiskom, a jedan od primenjenih načina kako je opisano literaturi i prikazano na Slici 1 [5].



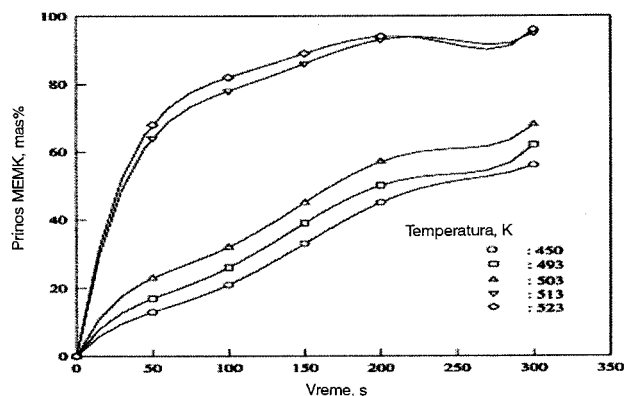
Slika 1. Sistem za MK-TRANS sa metanolom: (1) autoklav, (2) električna obloga, (3) monitor za kontrolu temperature, (4) monitor za kontrolu pritiska, (5) ventil za ispuštanje proizvoda, (6) kondenzator (7) sud za prikupljanje proizvoda [5]

Figure 1. Scheme of the unit used for supercritical transesterification: (1) autoclave, (2) electrical heating, (3) temperature measurement and control, (4) pressure measurement, (5) outlet valve, (6) condenser, (7) product recipient [5]

Proces NK-TRANS je u radu [5] realizovan u autoklavu od nerđajućeg čelika (SS 316) zapremine 100 cm³, koji je na početku reakcije punjen sa 20–30 g ulja i 30–50 g tečnog metanola. Analiziran je prinos MEMK pri korišćenju ulja lešnika kao polazne sirovine, na različitim temperaturama pod pritiskom od oko 8 MPa [5]. Dobijeni rezultati pokazuju da je najveći prinos metil estara na temperaturi 40 K iznad kritične temperature za metanol (Slika 2), dok je na temperaturi od 50 K većoj od kritične, brža i konverzija triglicerida (Slika 2).

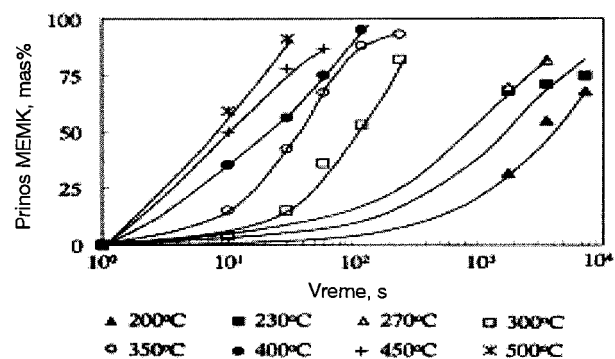
Na osnovu podataka o brzini nastajanja MEMK (Slika 3) utvrđeno je da je najbrže nastajanje MEMK ako se transesterifikacija izvodi na temperaturi iznad 350°C [8]. Iz nagiba krivih prinosa MEMK u funkciji vremena može se zaključiti da nema veće razlike da li se proces transesterifikacije izvodi na 350°C ili 500°C pa je to osnovni razlog zašto su autori definisali 350°C kao optimalnu temperaturu za realizaciju NK-TRANS [8].

Autori su zaključili, na osnovu analize nastalih proizvoda, da nepoželjne sporedne reakcije, pre svega reak-



Slika 2. Poređenje prinosa metil estara dobijenih tretmanom sa natkritičnim i subkritičnim metanolom na različitim temperaturama kao funkciji reakcionog vremena [5]

Figure 2. The yield of FAME obtained with supercritical and subcritical methanol as a function of the reaction time at different temperatures [5]

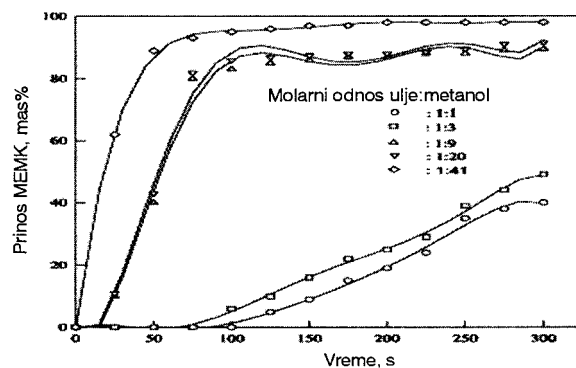


Slika 3. Uticaj temperature na brzinu nastajanja MEMK [8]

Figure 3. Influence of temperature on the rate of FAME formation [8]

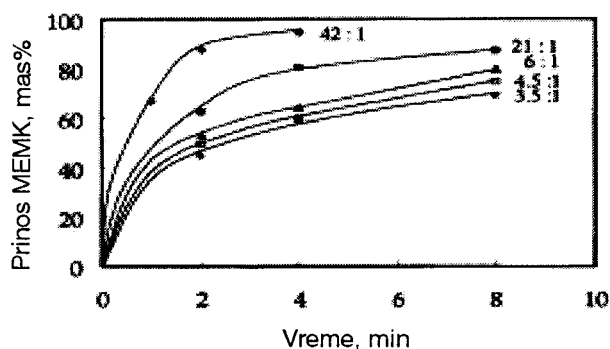
cije kreokvanja i dehidrogenovanja postaju veoma izražene na temperaturama koje su više od 400 °C što smanjuje prinos stvorenih MEMK.

Ispitivan je i uticaj molarnog odnosa metanol:ulje (1:1 do 41:1), kako je prikazano na slikama 4, 5 i 6 [6,8,9]. Utvrđeno je da je najveći prinos MEMK moguće ostvariti kada je molarni odnos metanol:ulje oko 41:1.



Slika 4. Uticaj molarnog odnosa biljnog ulja (pamuk) – metanol na prinos metil estara [5,8]

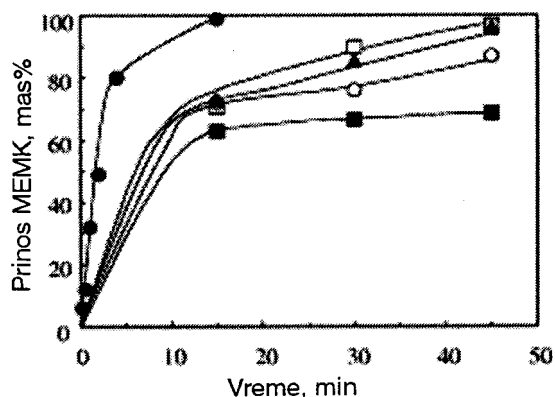
Figure 4. Influence of the oil (cotton):methanol ratio on the yield of FAME [5,8]



Slika 5. Uticaj molarnog odnosa metanol – ulje repice na reakciju transesterifikacije i prinos MEMK na 350 °C [8]

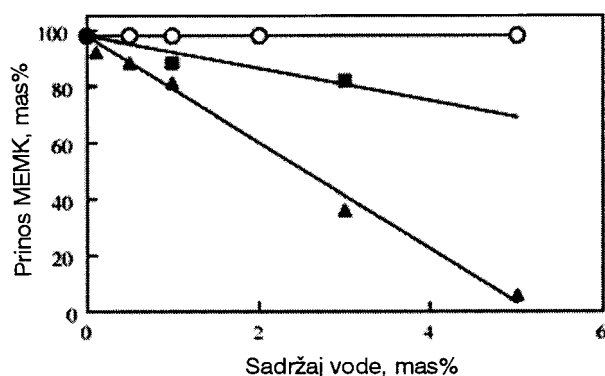
Figure 5. Influence of the molar ratio methanol:oil (rapeseed oil) on the yield of FAME at 350 °C [8]

Analiza proizvoda NK-TRANS je pokazala da se sa vremenom povećava konverzija triglicerida i da je za 30 minuta trajanja reakcije u natkritičnom alkoholu moguće



Slika 6. Prinos MEMK na 300 °C u zavisnosti od korišćenog alkohola: (●) metanol, (□) etanol, (▲) 1-propanol, (○) 1-butanol, (■) 1-oktanol [4]

Figure 6. The yield of FAME at 300 °C obtained with different alcohols: (●) methanol, (□) ethanol, (▲) 1-propanol, (○) 1-butanol, (■) 1-octanol [4]



Slika 7. Prinos metil estara pri transesterifikaciji u zavisnosti od udela vode u ulju: (○) natkritični metanol; (■) alkalna kataliza; (▲) kiselna kataliza [5].

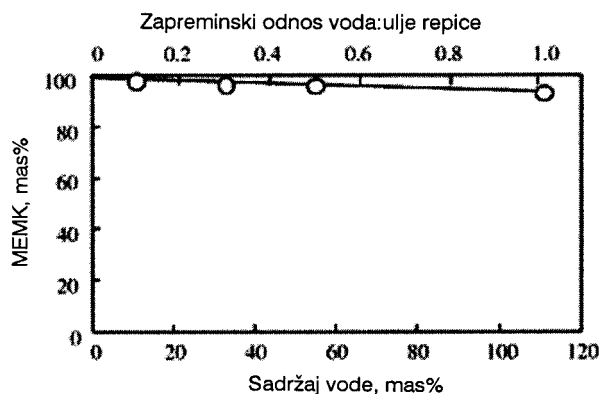
Figure 7. The yield of FAME related to the presence of water in oil: (○) supercritical methanol; (■) base-catalyzed transesterification; (▲) acid-catalyzed transesterification [5].

detektovati prisustvo svih MEMK koje mogu da se stvore procesom transesterifikacije ulja repice.

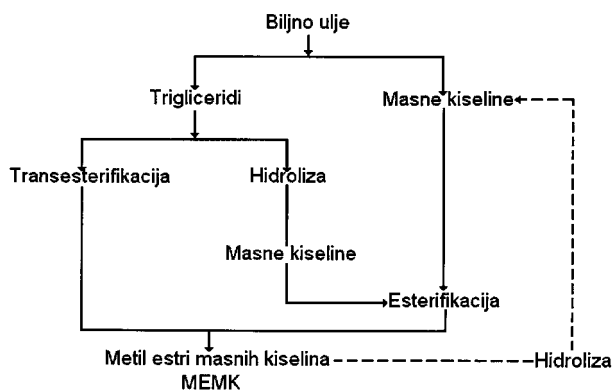
Analiza uticaja brzine nastajanja estara masnih kiselina korišćenjem metanola, etanola, 1-propanola, 1-butanola, i 1-oktanol pokazuje da je na 300 °C najveća brzina nastajanja MEMK [4]. Prinos od 100% je u slučaju metanola postignut nakon 15 do 20 minuta, sa etanolom nakon 45 minuta, a nešto manji prinos u slučaju viših alkohola posle istog vremena od 45 minuta trajanja reakcije. U svim slučajevima kako je prikazano na Slici 6, uočava se linearan deo promene prinosa sa vremenom, koji se pri dostizanju prinosa od 60 do 80% prevodi u, takođe linearnu promenu prinosa od vremena sa znatno manjim nagibom (brzinom) [4]. Ova promena najverovatnije je posledica različite rastvorljivosti pojedinih komponenata reakcione smeše tako da se u samom reaktoru (autoklavu) ne obezbeđuju potpuno homogeni uslovi već dolazi do stvaranja dve ili više faza. U svim slučajevima se prinos estara masnih kiselina, od palmitinske do linolenske uvećava sa vremenom, pa se tako u slučaju metanola, koji je korišćen kao alkohol u procesu transesterifikacije, srednja vrednost prinosa metil estara palmitinske, starinske, oleinske, linoleinske i linolenske kiseline (prinos u odnosu na ukupno stvorene MEMK) sa 70% uvećava na 95% za vreme od 4 do 8 minuta, a u slučaju butil estara navedenih masnih kiselina od 4 do 90% za vreme od 4 do 14 minuta. Takođe je pokazano na osnovu izvršenih merenja sastava MEMK da estri zasićenih masnih kiselina (palmitinska i stearinska) sporije nastaju u odnosu na brzine nastajanja nezasićenih masnih kiselina (oleinska, linoleinska i linolenska). Da bi se utvrdila reaktivnost pojedinih masnih kiselina ispitivana je NK-TRANS sa metanolom, etanolom, propanolom i butanolom u natkritičnim uslovima korišćenjem i čistih kiselina, a dobijeni rezultati upoređeni su sa brzinom nastajanja MEMK kada je transesterifikacija izvedena sa uljem repice (TG, trigliceridi). U svim slučajevima je brzina esterifikacije masnih kiselina veća od brzine transesterifikacije triglicerida, ali je najmanja razlika između ovih brzina kada se koristi natkritični metanol [4]. Objašnjenje za uočene razlike u brzinama najverovatnije je različita rastvorljivost slobodnih masnih kiselina i TG u natkritičnom alkoholu, kao i činjenica da je mehanizam transesterifikacije (uporedno-uzastopna reakcija) mnogo složeniji od mehanizma reakcije esterifikacije u slučaju korišćenja čistih masnih kiselina.

Za razliku od transesterifikacije katalizovane bazama ili kiselinama, gde je utvrđen negativan uticaj vode na prinos MEMK, novija istraživanja koja su izvedena u natkritičnim uslovima pokazala su da prisustvo vode u ulju ima mali uticaj na prinos MEMK (Slika 7). Jedino kada se proces NK-TRANS izvodi pri zapreminskom odnosu voda-ulje koji je veći od 0.4 utvrđeno je manje smanjenje prinosa MEMK (Slika 8) [5].

Može se zaključiti da prisustvo vode ima pozitivan efekat na nastajanje MEMK u natkritičnom metanolu, pre svega zbog činjenice da se pod uticajem vode ubrzava



Slika 8. Prinost metil estara ulja uljane repice tretiranog u superkričnom metanolu na 350 °C u prisustvu različite količine vode. Molarni odnos metanol-ulje je držan konstantno na 42 [5]
 Figure 8. The yield of FAME (rapeseed oil as the raw material) in supercritical methanol at 350 °C in the presence of different quantities of water. The molar ratio of methanol:oil was 42 [5]

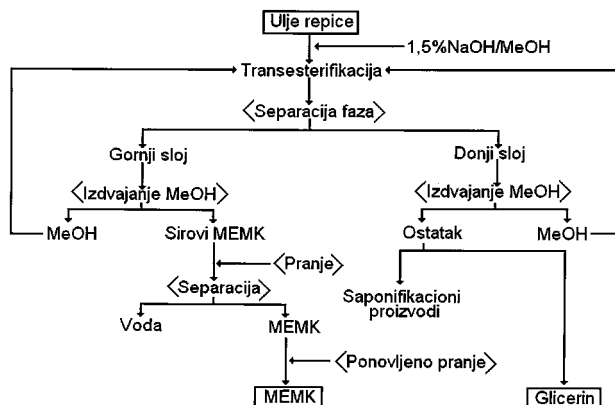


Slika 9. Transesterifikacija ulja sa natkričnim metanolom u prisustvu vode [5]
 Figure 9. Vegetable oil transesterification in supercritical methanol in the presence of water [5]

hidroliza triglicerida pri čemu nastaju slobodne masne kiseline (već nakon 4 min na 350°C). Stvorene slobodne masne kiseline zatim u natkričnom metanolu znatno brže reaguju u reakciji esterifikacije dajući odgovarajuće MEMK. Nastajanje MEMK u prisustvu znatnijeg viška vode može se prikazati shemom koja je prikazana na Slici 9 [5].

Na slikama 10 i 11 šematski je prikazana procedura klasične (bazno katalizovane) i natkrične transesterifikacije ulja repice sa metanolom. Analiza sastava MEMK dobijenih klasičnim postupkom i natkričnim metanolom pokazuje da je u slučaju NK-TRANS identifikovano znatno više različitih metil estara, dok je kod komercijalnog biodizela najveća zastupljenost metiloleata [6]

Prednosti postupka NK-TRANS u odnosu na reakciju transesterifikacije katalizovane bazama navedene su u Tabeli 2. Pri korišćenju baze kao katalizatora potrebno je da se ostvari dobro mešanje organske i vodene faze (metanola), pa se reakcija može ubrzati efikasnim mešanjem jer se celokupna reakcija odigrava na granici faza.



Slika 10. Šema procesa proizvodnje biodizela (katalizator NaOH) [6]
 Figure 10. Scheme of biodiesel production with NaOH as a catalyst [6]

ULJE REPICE

↓ ← **SC MeOH**

Transesterifikacija

↓

Separacija faza

(30 min)

↓

Gornji sloj Donji sloj

↓

Uparavanje metanola

(90 °C , 20 min)

↓

MEMK Glicerol

Slika 11. Šema procesa proizvodnje biodizela natkričnim metanolom [6]

Figure 11. Scheme of biodiesel production with supercritical methanol [6]

U natkričnim uslovima alkohol i ulje, prema raspoloživim podacima, najverovatnije pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi, kada alkohol gubi svojstva polarnog rastvarača, formiraju jednofazni sistem koji omogućava brzu reakciju transesterifikacije.

EKSPERIMENTALNI DEO

NK-TRANS je realizovana korišćenjem tri različite sirovine i to: životinjske masti, ulja suncokreta i korišćenog biljnog ulja. Neke karakteristike ovih triglicerida su prikazane u Tabeli 3.

Transesterifikacija je izvedena u autoklavu ukupne zapremine 2 dm³ sa početnim masama triglicerida (TG) i metanola (Tabela 4) koji odgovaraju molskom odnosu

Tabela 2. Uporedna analiza bazno katalizovane transesterifikacije ulja repice i NK-TRANS sa metanolom

Table 2. Comparative analysis of some effects of the classical method of biodiesel production (catalyzed with NaOH) and transesterification under the supercritical conditions of methanol

	Standardni metod	SC MeOH metod
Reakciono vreme	1-8 h	120-240 s
Reakcioni uslovi	0.1 MPa, 30-65 °C	>8.09 MPa, 239.4 °C
Katalizator	kiseline ili baze	Ne koristi se
Slobodne masne kiseline	proces saponifikacije	MEMK
Prinos	>95%	>98%
Uklanjanje radi čišćenja	metanol, katalizator, sapuni	metanol
Proces	komplikovan	jednostavan
Voda	smanjuje se prinos MEMK	Mali uticaj na prinos MEMK
Kvalitet	dobar	znatno bolji

Tabela 3. Osnovne karakteristike polazne sirovine [17]

Table 3. Some characteristics of the triglycerides used for supercritical transesterification [17]

Polazni trigliceridi	Jodni broj	Kiselinski broj	Saponifikacioni broj	Indeks refrakcije
Svinjska mast	83	1,75	168	-
Ulje suncokreta	150	0,19	162	1,4702
Korišćeno biljno ulje	109	4,15	160	1,4731

Tabela 4. Sastav polazne reakcione smeše [17]

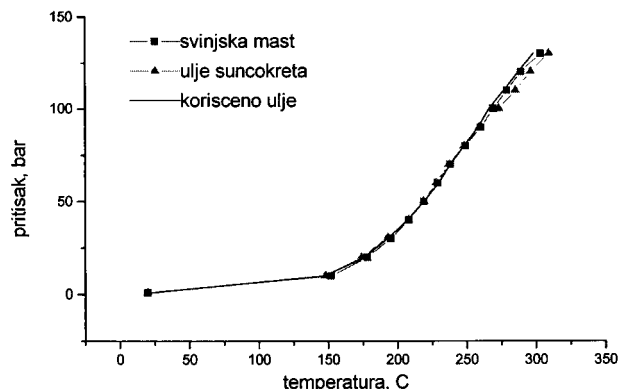
Table 4. Composition of the initial reaction mixture [17]

Polazni trigliceridi	Masa TG, g	Masa metanola	Radna temperatura, °C
Svinjska mast	306	475	300
Ulje suncokreta	305	502	300
Korišćeno biljno ulje	302	485	300

od 1:42, na radnoj temperaturi od 300°C. U autoklavu je bilo obezbedjeno efikasno mešanje sa mešalicom turbinskog tipa pri 400 o/min [17].

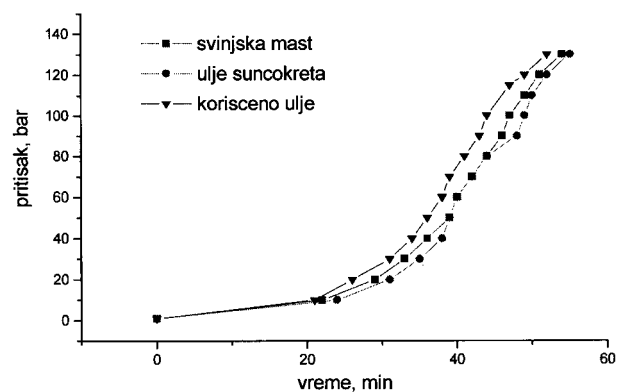
Na slikama 12 i 13 prikazana je promena pritiska u autoklavu u funkciji temperature, odnosno vremena.

U autoklavu je u svim eksperimentima nakon dostizanja radne temperature bio pritisak oko 140 bara, ali se kako je prikazano na Slici 13 ovaj pritisak dostizao za najkraće vreme kada je transesterifikacija realizovana sa korišćenim uljem (oko 50 min) dok je kod svinjske masti, odnosno biljnog ulja (suncokret) bilo potrebno oko 55



Slika 12. Zavisnost pritiska u autoklavu od temperature (period zagrevanja reakcione smeše)

Figure 12. Pressure in the autoclave versus temperature (heating of the reaction mixture)



Slika 13. Zavisnost pritiska u autoklavu od vremena (period zagrevanja reakcione smeše)

Figure 13. Pressure in the autoclave versus time (heating of the reaction mixture)

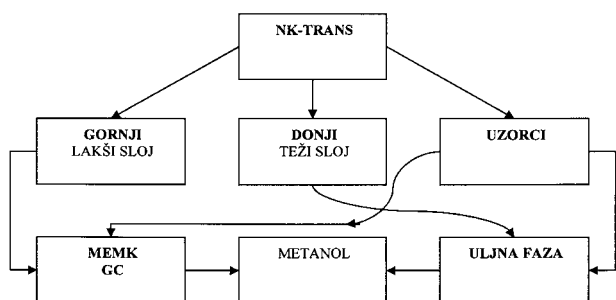
odnosno 57 minuta. Objašnjenje za ovakav efekat verovatno je prisustvo određenih količina vode odnosno slobodnih masnih kiselina kod korišćenog ulja. Kako je već napomenuto u prethodnom delu, prisustvo vode utiče na reakciju hidrolize TG, a zatim i njihove esterifikacije sa metanolom, a prisustvo slobodnih masnih kiselina njihovu brzu esterifikaciju sa metanolom. Oba efekta povećavaju pritisak u autoklavu kao posledica nastajanja MEMK koji imaju veći napon pare od polaznih triglicerida.

Postupak sinteze MEMK

Odmerena količina polaznih triglicerida i metanola uneta je u autoklav od 2 dm³, kojio je zatvoren prema odgovarajućoj proceduri. Zatim je započeto sa mešanjem reakcione smeše uz kontrolisano zagrevanje suda pomoću električnog grejača sa spoljne strane autoklava. Temperatura je merena kako u plaštu suda – električnoj oblozi, tako i direktno u samom autoklavu pomoću termopara. Razlika između temperatura električnog grejača i temperature reakcione smeše u autoklavu nije prelazila nekoliko stepeni. Nakon dostizanja radne temperature od 300°C, prekinuto je sa zagrevanjem, a zatim uzet prvi

uzorak ia autoklava koji je poslužio za GC analizu sastava MEMK, nakon 10 minuta drugi, a posle 30 minuta i treći uzorak. Poslednji, četvrti uzorak je uzet iz autoklava nakon hlađenja reakcione smeše ispod 150°C kada je pritisak u autoklavu iznosio oko 10 bara. Uzorci su u levku za odvajanje, nakon hlađenja razdvojeni na dva sloja, od kojih gornji sloj predstavlja stvorene MEMK. Iz oba sloja je izdvojen metanol uparavanjem pod apsolutnim pritiskom od 200 do 250 mbar (vakuum) na 35°C, a zatim analiziran gornji sloj kako bi se odredio masno-kiselinski sastav stvorenih MEMK (GC, Varian 3400, kolona DB5, 30 m, temperaturni program 60°C–2min izotermno, zagrevanje 60–250°C brzinom 4 o/min, izotermno na 250°C 20 minuta; temperatura injektora 250°C, FID detektora 300°C). Konverzija TG je određena na osnovu izmerene mase proizvoda transesterifikacije (MEMK).

Na slici 14 je prikazana šema postupka razdvajanja stvorenih MEMK i njihove analize, a u Tabeli 5 su prikazane izmerene mase lakše i teže faze nakon realizovanog procesa transesterifikacije.



Slika 14. Shema analitičkog postupka obrade proizvoda natkritične transesterifikacije

Figure 14. Scheme of the analytical procedure of treating product of supercritical transesterification

Tabela 5. Maseni bilansi procesa NK-TRANS

Table 5. The mass balance of supercritical transesterification

TG	Faze	Masa, g	Metanol, g	MEMK, g	Uljna faza	Gubici, %
SM	Lakša GS	440,7	229,5	150,6	–	5,7
	Teža DS	285,7	60,3	–	221	
	Uzorci	23,7	8,5	2,3	10,4	
US	Lakša GS	473,0	336,7	127,9	–	8,3
	Teža DS	252,1	56,9	–	186,2	
	Uzorci	41,2	3,5	15,6	13,1	
KU	Lakša GS	496,7	340,0	150,7	–	4,8
	Teža DS	219,7	55,3	–	161,2	
	Uzorci	43,6	4,77	15,4	21,9	

SM (svinjska mast); US (ulje suncokreta); KU (korišćeno biljno ulje); GS – gornji sloj; DS – donji sloj; Uzorci 1–4; gubici metanola.

DISKUSIJA REZULTATA

Rezultati gasno hromatografske analize prikazani su u Tabelama 6, 7 i 8 za neke ispitivane uzorke.

Tabela 6. Rezultati gasno hromatografske analize – svinjska mast

Table 6. Results of GC analysis – pork fat

MEMK udeo pojedinih kiselina	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Biodizel
C 14:0	0.93	1.02	1.00	2.81	1.24
C 16:1	0.70	1.90	1.89	4.78	2.09
C 16:0	17.30	15.88	17.08	11.90	16.87
C 17:1	0.31	0.48	0.31	3.44	0.27
C 17:0	0.26	0.81	0.57	0.72	0.24
C 18:2	12.00	30.07	17.92	7.38	32.36
C 18:1	31.24	11.88	28.60	36.70	12.26
C 18:0	8.04	8.66	10.18	5.58	8.07
C 20:2	0.84	0.78	1.26	5.02	0.58
C 20:1	1.96	1.20	1.74	1.57	3.23
Ukupno	73.60	72.69	80.54	79.89	77.22

Tabela 7. Rezultati gasno hromatografske analize – ulje suncokreta

Table 7. Results of GC analysis – sunflower oil

MEMK udeo pojedinih kiselina	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Biodizel
C 14:0	0.17	0.08	0.06	0.07
C 16:1	2.79	0.12	0.11	0.11
C 16:0	7.33	6.09	5.41	5.76
C 17:1	0.44	0.03	0.03	0
C 17:0	0.11	0.03	0.02	0.02
C 18:2	7.68	66.52	24.07	35.58
C 18:1	25.79	13.07	50.94	45.54
C 18:0	37.96	4.02	3.48	3.51
C 20:2	5.41	0.56	0.29	0.40
C 20:1	0.85	0.46	0.87	0.41
Ukupno	88.52	90.99	85.29	91.40

Tabela 8. Rezultati gasno hromatografske analize – korišćeno biljno ulje

Table 8. Results of GC analysis – used vegetable oil

MEMK udeo pojedinih kiselina	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Biodizel
C 14:0	0.08	0.13	0.02	0.02	0.18
C 16:1	4.12	0.11	0.10	0.18	0.26
C 16:0	6.09	6.71	6.08	7.18	8.19
C 17:1	2.88	0.24	0	0.06	0
C 17:0	1.67	0.05	0.28	0.05	0.19
C 18:2	15.44	42.80	34.79	18.49	56.01
C 18:1	42.88	16.82	21.96	54.42	22.53
C 18:0	1.02	5.03	3.56	4.48	4.84
C 20:2	0.85	2.61	3.17	0.55	0.98
C 20:1	0.76	0.06	0.32	0.30	0.13
Ukupno	75.78	74.57	70.26	85.73	93.31

Treba istaći da se, bez obzira na polaznu sirovinu, nakon razdvajanja lakšeg i težeg sloja, u proizvodu natkritične transesterifikacije nije utvrđeno prisustvo glicerola. Ovo je posledica relativno malog stepena konverzije triglicerida u svim slučajevima, koji je, na osnovu verifikovanih bilansa mase iznosio oko 50%: u slučaju transesterifikacije svinjske masti 52%, ulja suncokreta 47% i korišćenog biljnog ulja 55%. Kada se poredе dobijeni rezultati o prinosu MEMK vidi se da su rezultati ovog rada sa onim koji su objavljeni u literaturi slični (Slika 2, [6]). Jedina razlika je što je u radu [6] navedeno da je prinos od oko 50% ostvaren nakon 4 do 5 minuta, a u ovom radu vremensko trajanje transesterifikacije nije moguće pouzdano navesti ali je sigurno bilo nešto duže. Međutim, prema obliku krive prikazane na Slici 2, tj. na osnovu izmerenog prinosa MEMK, nije jasno da li bi se prinos na 300°C uvećavao sa vremenom trajanja esterifikacije ili bi praktično ostao konstantan. Kod poređenja dobijenih rezultata u ovom radu i rezultata objavljenih u radu [6] treba napomenuti da se radi o različitim pritiscima pod kojima je izvedena NK–TRANS što veoma u znatnoj meri utiče na konverziju ostvarenu pri transesterifikaciji. Naime, najvažniji parametar koji određuje kolika se može ostvariti konverzija TG je mogućnost potpunog rastvaranja TG u natkritičnom metanolu. Na istoj temperaturi, ali pod manjim pritiskom svakako je manja moć rastvaranja TG u natkritičnom metanolu što ima negativan efekat na konverziju i prinos MEMK.

Podatak koji ukazuje da je za oko 15–20% veći stepen konverzije ostvaren kada je u natkritičnoj transesterifikaciji kao sirovina bilo upotrebljeno (korišćeno) biljno ulje (KU) u odnosu na sveže rafinisano suncokretovo ulje (US) u skladu je sa rezultatima drugih autora koji su pokazali da je proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina (ima ih više kod KU nego kod US) znatno brži nego transesterifikacije TG. Sastav masnih kiselina kod KU se razlikuje od sastava masnih kiselina ulja suncokreta, gde za oko 2 puta ima više masnih kiselina sa 14 i 16 ugljenikoovih atoma, a i odnos nezasićenih masnih kiselina sa 18 C atoma je takav da je, zasigurno, veća rastvorljivost KU u natkritičnom metanolu od rastvorljivosti US. Taj efekat je u direktnoj vezi sa stepenom konverzije TG obe sirovine (Tabele 7 i 8).

Interesantno je da je konverzija TG u MEMK kod svinjske masti veća od konverzije kod US (za oko 10%) što je opet, najverovatnije, posledica masno kiselinskog sastava triglicerida. Rezultati GC analize (Tabele 6 i 7) pokazuju da kod svinjske masti dominira stearinska kiselina (C16), a kod US oleinska (C18), odnosno nezasićene masne kiseline (C 18:2 i C 18:1) sa dve i jednom dvostrukom vezom. Takav sastav masnih kiselina u velikoj meri određuje mogućnost većeg rastvaranja TG svinjske masti u natkritičnom metanolu, a time i veću brzinu transesterifikacije u natkritičnim uslovima.

ZAKLJUČAK

Na osnovu literaturnih podataka, kao i eksperimentalnih rezultata iz ovog rada može se zaključiti da je efekat natkritične transesterifikacije triglicerida u najvećoj meri predodređen uslovima pritiska i temperature na kojima se realizuje reakcija. Povećanje temperature mora da bude praćeno i odgovarajućim povećanjem pritiska kako bi se obezbedilo potpuno rastvaranje TG u natkritičnom fluidu. Tek u uslovima postizanja homogene reakcije smeše, koju čine trigliceridi i metanol, može se očekivati potpuna i brza konverzija TG u odgovarajuće MEMK. Veoma visoka temperatura, pa i u uslovima visokog pritiska, dovodi do neželenih reakcija razgradnje TG što može u većoj ili manjoj meri da umanji prinos stvorenih MEMK. Podjednako uspešno se reakcija NK–TRANS može ostvariti sa trigliceridima životinjskog i biljnog porekla ali i sa korišćenim uljem, pri čemu se dobija smeša MEMK koja po svom sastavu odgovara zahtevima i standardima propisanim za biodizel.

LITERATURA

- [1] D. Skala, S. Glišić, *Hem. Ind.* **58** (2) (2004)
- [2] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. of Biosci. and Bioeng.* **92** (2001) 405–416.
- [3] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Biores. Techn.* **70** (1999) 1–15.
- [4] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka, Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Biores. Tehn.* **91** (2004) 283–287.
- [5] D. Kusdiana, S. Saka, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Biores. Tehn.* **91** (2004) 289–295.
- [6] A. Demirbas, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conv.&Menag.* **43** (2002) 2349–2356.
- [7] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, **80** (2001) 225–231.
- [8] D. Kusdiana, S. Saka, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, **80** (2001) 693–698.
- [9] A. Demirbas, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conv.& Menag.* **44** (2003) 2093–2109.
- [10] M. Kaieda and all., Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in water-containing system without an organic solvent, *J. of Biosci. and Bioeng.* **88** (1999) 627–631.
- [11] K. Ban, M. Kaieda, T. Matsumoto, A. Kondo, H. Fukuda, Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles, *Biochem. Eng. J.* **8** (2001) 39–43.
- [12] M. Iso, B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, S. Shrestha, Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *J. of Mol. Cat. B*, **16** (2001) 53–58.
- [13] M.M. Soumanou, U.T. Bornscheuer, Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from

- sunflower oil, *Enzyme and Microbial Techn.* **33** (2003) 97–103.
- [14] V. Dossat, D. Combes, A. Marty, Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil, *Enzyme and Microbial Techn.* **30** (2002) 90–94.
- [15] E. Uosukainen, M. Lamsa, Y.Y. Linko, P. Linko, M. Leisola, Optimization of enzymatic transesterification of rapeseed oil ester using response surface and principal component methodology, *Enzyme and Microbial Techn.* **25** (1999) 236–243.
- [16] Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Biores. Techn.* **89** (2003) 1–16.
- [17] I. Lukić, Transesterifikacija ulja i masti u natkritičnim uslovima, Diplomski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2004.

SUMMARY

BIODIESEL II. A new concept of biodiesel production – Transesterification with supercritical methanol

(Scientific paper)

Dejan Skala, Sandra Glišić, Ivana Lukić, Aleksandar Orlović
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia and Montenegro

Biodiesel is defined as a fuel that might be used as a pure biofuel or at high concentration in mineral oil derivatives, in accordance with specific quality standards for transport applications. The main raw material used for biodiesel production is rapeseed, which contains mono-unsaturated (about 60%) and also, in a lower quantity, poly-unsaturated fatty acids (C 18:1 and C 18:3), as well as some amounts of undesired saturated fatty acids (palmitic and stearic acids). Other raw materials have also been used in the research and industrial production of biodiesel (palm-oil, sunflower-oil, soybean-oil, waste plant oil, animal fats, etc).

The historical background of the biodiesel production, installed industrial capacities, as well as Directives of the European Parliament and of the Council (May 2003) regarding the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport are discussed in the first part of this article (*Chem. Ind.* **58** (2004)). The second part focused on some new concepts and the future development of technology for biodiesel production based on the use of non-catalytic transesterification under supercritical conditions. A literature review, as well as original results based on the transesterification of animal fats, plant oil and used plant oil were discussed. Obtained results were compared with the traditional concept of transesterification based on base or acid catalysis. Experimental investigations of transesterification with supercritical methanol were performed in a 2 dm³ autoclave at 140 bar pressure and at 300°C with molar ratio of methanol to triglycerides of about 4:1. The degree of esterification strongly depends on the density of supercritical methanol and on the possibility of reaction occurring in one phase.

Key words: Biodiesel • Supercritical fluids • Supercritical methanol • Transesterification • Animal fats • Sunflower oil • Used plant oil •
Ključne reči: Biodizel • Superkritični fluid • Natkritični metanol • Transesterifikacija • Svinjska mast • Ulje suncokreta • Korišćeno biljno ulje •