

**Anita Šalić, Bruno Zelić**

ISSN 0350-350X

GOMABN 50, 2, 85-110

Pregledni rad / Review

UDK 665.3.094.942 : 665.3.094.942 : 66.021.1

# MIKROREAKTORI - PRENOSIVA POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU BIODIZELSKOGA GORIVA

## Sažetak

*U današnje vrijeme kada se raspoloživost i dostupnost fosilnih goriva drastično smanjuje, biodizelska goriva dobivena iz različitih izvora postaju sve zanimljivija. Biorazgradivost, netoksičnost i mala emisija štetnih komponenata samo su neka od svojstava koja čine biodizel ekološki prihvatljivim gorivom. Postoje različite metode za proizvodnju biodizela kao što su mikroemulzifikacija, piroliza i transesterifikacija. Glavni problemi ovih tradicionalnih pristupa proizvodnji biodizela su dugo vrijeme zadržavanja, visoki proizvodni troškovi i potrošnja energije te niska efikasnost. Kako bi se prevladali navedeni problemi, a sam proces proizvodnje biodizela dodatno unaprijedio s ekološkog i ekonomskog stajališta, intenzivno se radi na razvoju novih tehnologija. Glavne odlike novo razvijenih procesa su povećanje reakcijske brzine, smanjenje molarnog omjera alkohola i ulja te niska potrošnja energije koja je postignuta učinkovitijim prijenosom tvari i energije.*

*Mikroreaktorski sustavi pronalaze sve veću primjenu u različitim poljima počevši od kemijske industrije i biotehnologije pa sve do farmaceutske industrije i medicine. Veliki omjer površine i volumena, kratak difuzijski put, brz i efikasan prijenos tvari i topline samo su neke od prednosti mikroreaktorskog sustava. Do danas su se ove prednosti uspješno iskorištavale u organskim sintezama, a u odnosu na konvencionalne reaktorske sustave, u njima su zabilježene veće konverzije i veća produktivnost. Sve ovo navelo je istraživače da vjeruju da bi se implementacijom ove tehnologije u proizvodnju biodizelskog goriva mogao postići veliki napredak ne samo u intenzifikaciji procesa nego i u procesnoj ekonomici. U ovom radu bit će prikazana dosadašnja dostignuća u razvoju i primjeni mikroreaktorske tehnike u proizvodnji biodizelskog goriva.*

## 1. Uvod

Biodizel, ekvivalent dizela, obrađeno je gorivo proizvedeno iz bioloških izvora [1]. Glavne prednosti biodizela u odnosu na konvencionalna goriva su povećana biorazgradivost, povećana mazivost, visoka točka paljenja, netoksičnost te smanjena emisija ugljikovodika, sumpora, ugljičnog monoksida i čestica. Sve ove prednosti čine biodizel ekološki prihvatljivim gorivom [2-5].

Glavni nedostaci proizvodnje i primjene biodizela su prije svega visoka cijena sirovina, stabilnost pri skladištenju i pri izloženosti atmosferilijama, povećana emisija  $\text{NO}_x$ , niska kalorijska vrijednost i loša nisko-temperaturna svojstva [6-9]. Postoje različite metode proizvodnje biodizela koje uključuju mikroemulzifikaciju [7] (reduciranje viskoznosti biljnih ulja njihovim miješanjem s otapalima kao što su metanol, etanol te ionski i neionski amfoliti pri čemu se spontano formiraju dvije nemješljive kapljevine), pirolizu [10-14] (konverzija jednog supstrata u drugi upotrebom topline ili topline i katalizatora u odsutnosti kisika) te transesterifikaciju [15-19]. Danas se većina biodizela proizvodi u kotlastim reaktorima procesom transesterifikacije (poznate još i kao alkoholiza) biljnih ulja, otpadnih ulja zaostalih nakon prženja te životinjskih masti s kratkolančanim alkoholima kao što su metanol i etanol. Kao katalizatori u reakcijama transesterifikacije najčešće se koriste lužine, kiseline ili enzimi te u novije vrijeme superkritični uvjeti. Kao produkt reakcije nastaju esteri i glicerol [20]. Kada se govori o procesima proizvodnje biodizela, nužno je spomenuti njihove glavne nedostatke i ograničenja kao što su:

- reakcijska brzina koja može biti limitirana prijenosom tvari između nemješljivih faza alkohola i ulja;
- reakcija transesterifikacije je povratna reakcija, pa je bez kontinuirane odvodnje produkta, potpuna konverzija nemoguća;
- većina komercijalnih procesa temeljena je na šaržnoj proizvodnji čime se ne iskorištavaju prednosti kontinuiranih proizvodnih procesa [21];
- cijena biodizela je 1,5 – 3 puta veća u odnosu na dizel dobiven iz fosilnih goriva [2, 22];
- da bi se postigle visoke konverzije ulja te visoka iskorištenja na metilesterima masnih kiselina procesi katalizirani kiselinama, lužinama ili enzimima mogu potrajati 2 – 24 h [20].

Kao moguća rješenja spomenutih problema mogu se primijeniti različiti pristupi opisani u literaturi kao što su produljenje reakcijskog vremena, povećanje molarnog omjera alkohola i ulja te katalizatora, provedba pokusa pri superkritičnim uvjetima (temperature više od  $300\text{ }^\circ\text{C}$  te tlakovi viši od 40 MPa) te dodatak otapala, kao što je tetrahidrofuran, u reakcijsku smjesu [23-25]. Dodatak otapala značajno ubrzava proces proizvodnje biodizela pa ju je čak moguće provesti i unutar nekoliko minuta, međutim, na taj se način povećava broj procesnih faza te ukupna potrošnja energije.

Drugi dio problema u procesu proizvodnje biodizela vezan je za procese izolacije i pročišćavanja proizvoda. Pročišćavanje biodizela od zaostalih alkohola i katalizatora, kao i toksična otpadna voda koja nastaje u procesu, nužno je povezano s visokim operativnim troškovima i velikim utroškom energije. Kako bi se prevladali navedeni problemi, a sam proces poboljšao, intenzivno se radi na razvoju novih tehnologija. Njihov glavni cilj je poboljšati miješanje odnosno prijenos tvari i topline između kapljevitih faza, te povećati brzinu reakcije kako bi se smanjilo reakcijsko vrijeme. Neki od tih procesa opisani su i međusobno uspoređeni u tablici 1.

U statičkim miješalima miješanje je poboljšano efikasnim radijalnim miješanjem koje se javlja prilikom protjecanja fluida. Glavne prednosti ovog sustava su niski operativni troškovi i troškovi održavanja te činjenica da im je za njihov rad potrebno malo prostora jer ovaj tip miješala nema dodatnih pokretnih dijelova. Međutim, zbog toga što se ovaj proces miješanja zasniva samo na sporoj molekularnoj difuziji pri laminarnom tipu strujanja, reakcije u njemu su još uvijek relativno spore. Zbog kratkog difuzijskog puta i velikog omjera volumena i površine, proces prijenosa tvari i topline poboljšan je u mikroreaktorima. Posljedica toga je značajno povećanje reakcijske brzine u odnosu na klasične reaktorske sustave. Osim toga, njihove smanjene dimenzije značajno reduciraju troškove konstrukcije i operativne troškove.

Tablica 1: Usporedba različitih procesa intenzifikacija kontinuirane proizvodnje biodizela u odnosu na proizvodnju u klasičnim reaktorima [21]

Tehnologija	Vrijeme zadržavanja	Energetska učinkovitost (g/J)	Operativni i kapitalni troškovi	Kontrola temperature	Trenutačni status	Referencija
Statičko miješalo	~ 30 min	14,9 – 384	Niski	Dobra	Laboratorij	[26]
Mikroreaktor	28 s – nekoliko minuta	0,018	Niski	Dobra	Laboratorij	[27]
Reaktor s promjenjivim tokom	30 min		Niski	Dobra	Pilot postrojenje	
Kavitacijski reaktor	1 $\mu$ s – nekoliko sekundi	$1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$ (hidrodinamička kavitacija) $5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$ (akustična kavitacija)	Niski	Dobra	Komercijalna upotreba	
Anularni rotirajući reaktor	< 1 min		Niski	Dobra	Komercijalna upotreba	
Reaktor s mikrovalovima	Nekoliko minuta	~ 0,038 L/kJ	Niski	Dobra	Laboratorij	[28]
Membranski reaktor	1 – 3 h		Niži	Jednostavna	Pilot postrojenje	
Reaktivna destilacija	Nekoliko minuta	~ $1,6 \times 10^{-6}$	Niži	Jednostavna	Pilot postrojenje	[29]
Centrifugalni kontaktor	~ 1 min		Niži	Jednostavna	Komercijalna upotreba	

U reaktoru s promjenjivim tokom, radijalno miješanje i procesi prijenosa su povećani konstantnim, kontroliranim promjenama toka. Razvoj visoke lokalne temperature i tlaka koji rezultiraju visokim reakcijskim brzinama posljedica su urušavanja mjehurića u kavitacijskim reaktorima. Anularni rotirajući reaktor iskorištava formiranje tzv. Couette toka prilikom kojeg se dvije kapljevine trenutačno miješaju i nastavljaju gibati kroz anularni procjep između dvije cijevi. Pod tim uvjetima formira se koherentan tanki film u kojem je povećan prijenos tvari, a značajno skraćeno vrijeme miješanja. Reaktor s mikrovalovima iskorištava mikrovalno zračenje za direktan prijenos energije na reaktante na taj način povećavajući brzinu kemijske reakcije. Membranski reaktori na jednom mjestu obuhvaćaju reakciju i membranski temeljenu separaciju. Visoke reakcijske brzine u njima su postignute selektivnim odvajanjem glicerina od produkta. Separacija produkta destilacijom nakon reakcije glavna je karakteristika reaktivne destilacije. U centrifugalnom kontaktoru za izdvajanje produkta zaslužna je centrifugalna sila. Brzom rotacijom rotora unutar stacionarnog cilindra kontaktora ostvareno je intenzivno miješanje i intenzivan prijenos tvari uz istovremenu separaciju produkta centrifugalnom silom [21].

U radu će biti prikazana dosadašnja primjena i dostignuća mikroreaktorske tehnologije u proizvodnji biodizela.

## 2. Mikroreaktori

Mikroreaktori su definirani kao umanjeni reakcijski sustavi proizvedeni, barem djelomično, primjenom metodologije mikrotehnologije i preciznog inženjerstva [30]. Pojam "mikroreaktor" najčešće se upotrebljava za opis velikog broja uređaja čija je glavna karakteristika smanjena dimenzija. Posljedica smanjenja dimenzija reakcijskog sustava (tipične dimenzije mikrokanala su u rasponu od 10 do 500  $\mu\text{m}$ ) u mikroreaktorima je kratak difuzijski put molekula što rezultira vrlo visokim reakcijskim brzinama i smanjenjem ograničenja vezanih uz prijenos tvari i topline koje su jedan od najčešćih problema u konvencionalnim reakcijskim sustavima.

### 2.1. Osnovne karakteristike

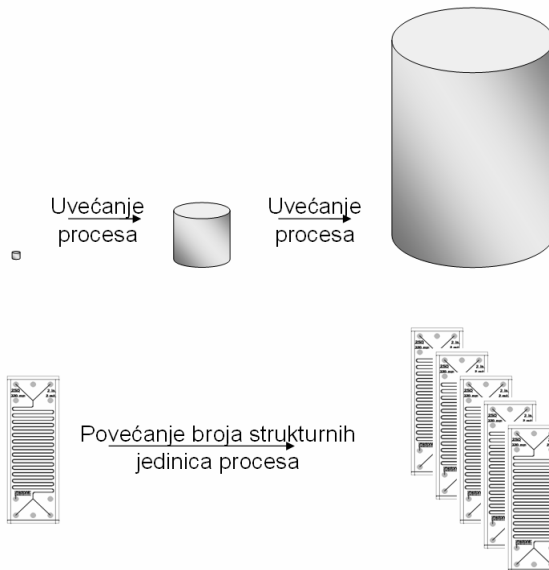
U usporedbi s klasičnim, ekvivalentnim makroreaktorima, mikroreaktore karakterizira cijeli niz prednosti [31]. Male dimenzije mikrokanala (submikrometerske i submilimeterske veličine) omogućavaju upotrebu malih količina reaktanata te strogu kontrolu procesnih uvjeta povećavajući na taj način ukupnu sigurnost procesa [32]. Osim toga, učinkovit prijenos tvari i energije, kratko vrijeme zadržavanja, male količine katalizatora i otpadnih procesnih struja, kompaktnost i jednostavnost dizajna, laminarni tok, učinkovito miješanje, kratak difuzijski put molekula te bolja kontrola procesa i smanjena potrošnja energije samo su još neke u nizu prednosti [30,33]. Nadalje, na samo jednom mikroreaktorskom čipu mogu se integrirati različite tehnike pripreme i detekcije uzoraka prije same reakcije. Unatoč svim navedenim prednostima glavni razlozi za upotrebu mikroreaktorske tehnologije ipak su visoka iskorištenja koja se postižu u procesu i sigurnost rada.

Zbog vrlo velikog omjera površine i volumena karakterističnog za mikroreaktore (mikrokanal: 10.000 – 50.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ; laboratorijski reaktori: 1000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  i proizvodni

reaktori:  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), prijenos topline je izrazito učinkovit, a reakcijska temperatura se može vrlo lako kontrolirati [34-35]. Pri tim uvjetima, koeficijent prijenosa topline zabilježen u mikrokanalu doseže vrijednost i do  $25.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  što nadmašuje prijenos topline u klasičnom makroreaktoru barem za red veličine [30,36]. Izvrstan prijenos topline u ovim uređajima također umanjuje potencijalne rizike i nesreće koje se javljaju kao posljedica toplinskih proboja pri radu na visokim temperaturama [37]. Usporedba makro- i mikro- izmjenjivača topline dana je u tablici 2.

## 2.2. Uvećanje procesa u mikroreaktorima

Još jedna od prednosti mikroreaktora u odnosu na konvencionalne reaktore je tzv. “*numbering-up*” ili povećanje broja strukturnih jedinica procesa (slika 1). Povećanje kapaciteta, uvećanje mjerila te izgradnja kompaktnih prenosivih mikrotvornica je kod mikroreaktora riješeno paralelnim ili serijskim spajanjem pojedinih mikroreaktorskih čipova [38]. U usporedbi s ovim jednostavnim umnažanjem, povećanje mjerila kod konvencionalnih reaktora zahtijeva dugotrajno planiranje i povećavanje svake reaktorske jedinice posebno. Sve to čini sam proces skupim, dugotrajnim i često vrlo kompliciranim.



Slika 1: Usporedba metodologije uvećanja procesa kod makroreaktora i mikroreaktora

Nasuprot tome, mikroreaktori određenih točno definiranih karakteristika su dostupni u slobodnoj prodaji pa se na taj način tvornice zasnovane na njihovoj primjeni mogu jednostavno i brzo konstruirati s jamstvom da se željene karakteristike osnovnih jedinica (mikročipova) neće mijenjati povećanjem ukupnog kapaciteta.

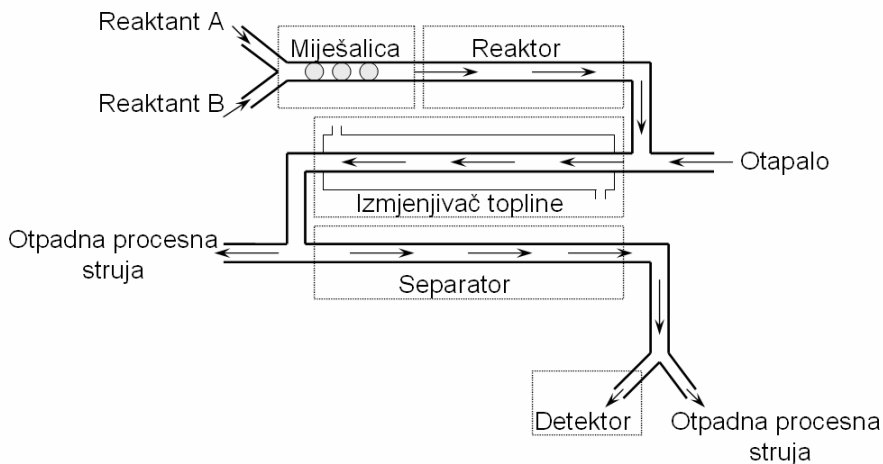
Dodatna prednost uvećanja procesa primjenom mikroreaktorskih sustava je nesmetano odvijanje kontinuiranih procesa u slučaju prestanka rada pojedine podjedinice – čipa mikroreaktora. U tom slučaju moguća je zamjena jednog čipa bez prekidanja procesa koji se odvijaju u paralelnim jedinicama [34].

Tablica 2: Usporedba makro- i mikro- izmjenjivača topline

Parametar	Cijevni izmjenjivač topline	Pločasti izmjenjivač topline	Mikroizmjenjivač topline
Omjer površine i volumena, $m^2/m^3$	50-100	850-1500	> 1500
Koeficijent prijenosa topline, $W/(m^2 K)$ (kapljevina)	~ 5000 (tube side)	3000 - 7000	> 7000
Koeficijent prijenosa topline, $W/m^2 K$ (plin)	20 - 100	50 - 300	400 - 2000
Temperatura, °C	~ 20 °C	~ 10 °C	< 10 °C
Tip strujanja	Turbulentno	Turbulentno	Laminarni

### 2.3. Mikrosustav za provedbu i analizu procesa

Posljednjih nekoliko godina, zajedno s razvojem mikrotvornica, veliki broj istraživanja fokusiran je na razvoj integriranih mikrosustava tzv. mikrosustava za provedbu i analizu procesa ( $\mu$ -TAS; slika 2).  $\mu$ -TAS sustavi uključuju pumpe, ventile, miješalice, reaktore i separatore [39] kao i svu drugu procesnu opremu nužnu za nesmetano obavljanje proizvodnje i analize i pročišćavanja dobivenog produkta. U idealnim uvjetima takvi sustavi obavljaju pripremu uzorka, miješanje, separaciju, detekciju i obradu podataka na jednom, potpuno integriranome čipu.



Slika 2: Shematski prikaz mikrosustava za provedbu i analizu procesa ( $\mu$ -TAS)

### 3. Proizvodnja biodizela u mikroreaktoru

#### 3.1. Nove tehnologije za proizvodnju biodizela na makrorazini

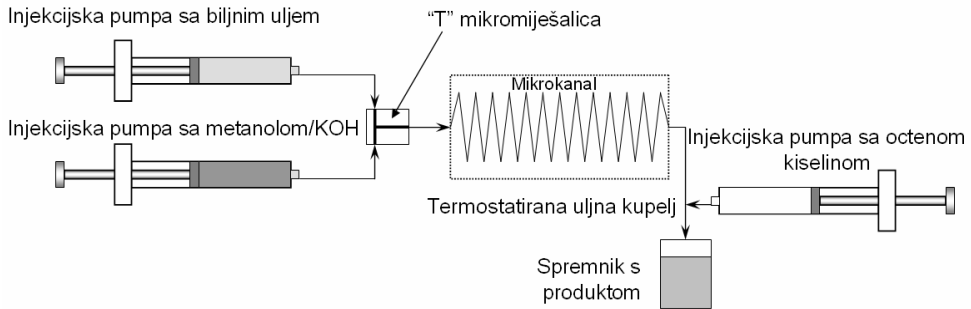
Kako povećati učinkovitost procesa te kako reducirati proizvodne troškove postali su glavni istraživački ciljevi u razvoju procesa proizvodnje biodizela. Kombinacijom novih tehnologija i znanstvenih istraživanja, do danas je ostvaren veliki napredak u ovom području. Uzimajući u obzir sve prednosti mikroreaktora, različiti pristupi i različite tehnologije implementirane su u proces proizvodnje biodizela. Dobiveni rezultati pokazali su se optimističnima i obećavajućima. Prije upotrebe mikroreaktora, na makrorazini je razvijeno nekoliko novih procesa proizvodnje biodizela koji imaju potencijal unapređenja trenutne proizvodnje. Upotrebom ultrazvučnog zračenja za sintezu biodizela, Stavarache i sur. (2007) [40] postignuli su iskorištenje od 90 % uz vrijeme zadržavanja od 20 min. Transesterifikacija u superkritičnim uvjetima i s upotrebom otapala bila je dovoljna da se unutar 10 min postigne konverzija od 97 % [41]. U svom istraživanju Demirbas (2008) [42] je upotrebom MgO kao krutog katalizatora u procesu proizvodnje biodizela pri superkritičnim uvjetima (molarni omjer metanol/ulje 4:1,  $T = 252\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 24\text{ MPa}$ ) postigao gotovo potpunu konverziju za vrijeme zadržavanja od 6 ~ 7 min. Azcab i Danisman (2008) [43] izvijestili su da je upotrebom reaktorskog sustava sa mikrovalovima za postizanje konverzije od 93,7 % potrebno vrijeme zadržavanja od samo 5 min.

#### 3.2. Proizvodnja biodizela na mikrorazini

U usporedbi s prethodno spomenutim makroprocesima, primjena mikroreaktora u provedbi procesa proizvodnje biodizela rezultirala je još kraćim vremenima zadržavanja pri kojima su postignute izrazito visoke konverzije. Canter (2006) [44] napominje da je proizvodnja biodizela moguća na mikroreaktoru veličine kreditne kartice i to pri blagim reakcijskim uvjetima. Za vrijeme zadržavanja od 4 minute postigao je konverziju od 90 %. U kapilarnom mikroreaktoru unutrašnjeg promjera 0,25 mm, 99,4 % -tno iskorištenje procesa postignuto je pri vremenu zadržavanja od 5,89 minuta u reakciji koja se odvijala u prisutnosti 1 % otopine KOH uz molarni omjer metanola i ulja 6:1 pri temperaturi od 60 °C [20]. Autori rada navode da je primjenom mikroreaktora utjecaj temperature na produktivnost procesa zanemariva, ali da sam promjer mikrokanala ima značajnu ulogu. Pri istim procesnim uvjetima, ali upotrebom mikrokanala s unutrašnjim promjerom od 0,53 mm, iskorištenje je iznosilo 95 % za vrijeme zadržavanja od približno 6 min. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da bi se veća produktivnost procesa mogla postići za kraća vremena zadržavanja i upotrebom mikrokanala s manjim unutrašnjim promjerom.

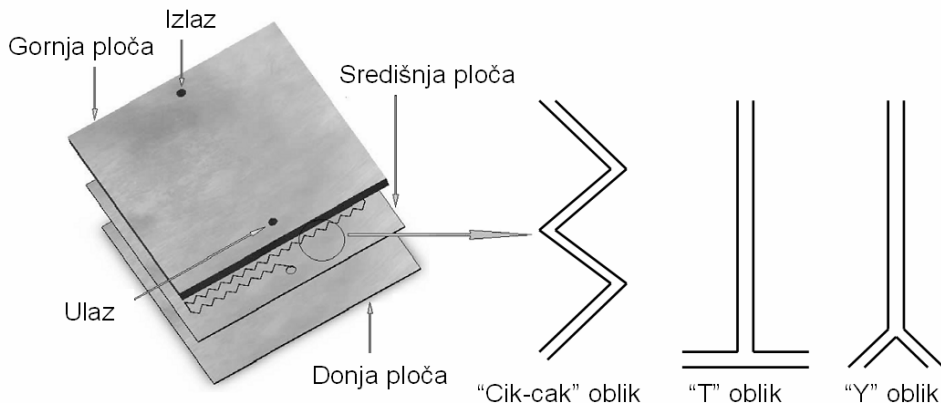
Različiti tipovi mikromiješalica, temeljenih na različitim principima rada, također su razvijeni i uspješno primijenjeni u mikroreaktorskoj tehnologiji. Svrha im je smanjiti difuzijski put te povećati međufaznu površinu između faza u mikrokanalu. Kombinacija mikromiješalica i mikrokanala uspješno je primijenjena i u procesu proizvodnje biodizela. Kao što je prikazano na slici 3, prije ulaska u reakcijski mikrokanal, procesna struja ulja i procesna struja metanol / KOH, izmiješana je pomoću mikromiješalice.

Upotrebom spomenutog sustava sastavljenog od mikromiješala „T“ oblika i mikrokanala (unutrašnji promjer = 1 mm; duljina = 160 mm) postignuta je gotovo potpuna konverzija suncokretova ulja u biodizel uz vrijeme zadržavanja od 112 s i pri reakcijskoj temperaturi od 60 °C [45].



Slika 3: Mikroreaktoski sustav za proizvodnju biodizela

Značajan napredak ostvaren je i primjenom „cik-cak“ konfiguracije mikrokanala u kontinuiranoj sintezi biodizela upotrebom lužine kao katalizatora [27]. Konfiguracija cik-cak mikrokanala prikazana je na slici 4. Intenzifikacija procesa u ovom tipu reaktora temelji se na stvaranju manjih kapljica/segmenata u odnosu na one koji nastaju u „T“ ili „Y“ konfiguraciji mikrokanala. Segmentno strujanje u mikrokanalu karakterizira veliki broj segmenata koji nastaje kao posljedica raspršivanja jedne faze u drugoj. Glavna prednost ovog tipa strujanja je složeni mehanizam prijenosa tvari koji nastaje u ovoj konfiguraciji mikrokanala. Naime, dolazi do konvekcije unutar svakoga segmenta pojedine faze i međufazne difuzije između dva susjedna segmenta. Pri vremenu zadržavanja od 28 s i temperaturi 56 °C, postignuto je iskorištenje na metilesteru od 99,5 % upotrebom metanola i ulja u molarnom omjeru 9:1 te 1,2 % natrijevog hidroksida kao katalizatora.



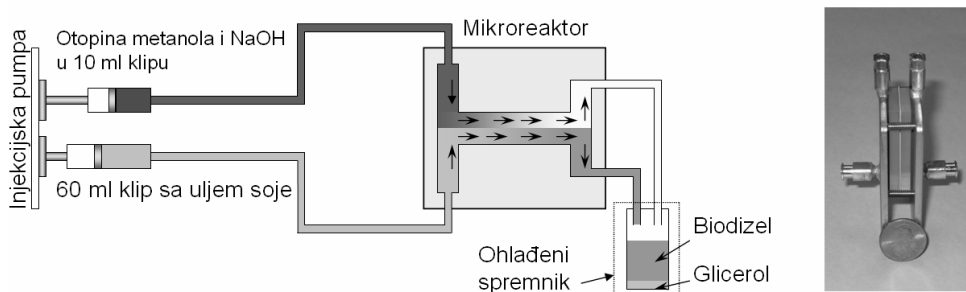
Slika 4: Usporedba različitih konfiguracija mikrokanala [27]



Dodatna prednost ovog sustava je minimalna potrošnja energije. Autori navode da je pri spomenutim uvjetima utrošak energije potreban za proizvodnju iste količine biodizela značajno manji kada se radi o proizvodnji u mikroreaktoru nego u klasičnom konvencionalnom makroreaktoru.

### 3.3. Prenosivi mikroreaktorski sustavi za proizvodnju biodizela

Jovanović i sur. (2009.) [46] razvili su i patentirali proces proizvodnje biodizela u mikrokanalu. Na slici 5 prikazana je shema procesa proizvodnje biodizela i fotografija mikroreaktorskog sustava sastavljenog od jednog mikročipa s višestrukim mikrokanalima koji se protežu duž cijele dužine mikročipa (slika 6a). Upotrebom dviju klipnih pumpi supstrati (sojino ulje i otopina metanola/NaOH) su dopremljeni u mikrokanal. Kao dio istraživanja proučavan je utjecaj promjera mikrokanala (100  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ ) i vremena zadržavanja na proces proizvodnje biodizela. Produkti reakcije transesterifikacije, biodizel i glicerol, sakupljani su u hladnome spremniku kako bi separacija faza bila učinkovitija.



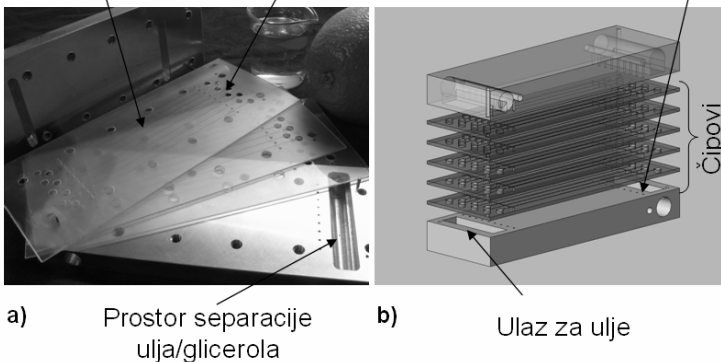
Slika 5: Shematski dijagram i fotografija bočnog prikaza jednog od mikroreaktorskih sustava korištenih za proizvodnju biodizela [46]

Pri radu s mikroreaktorima unutrašnjeg promjera 100  $\mu\text{m}$  i sojinim uljem te procesnom temperaturom od 25  $^{\circ}\text{C}$ , ostvarena konverzija sojinog ulja bila je u rasponu od 12 % za vrijeme zadržavanja od 0,4 min do 91 % za vrijeme zadržavanja od 10 minuta. Koncentracija metanola postignuta u procesu bila je 0,3 mol/L za vrijeme zadržavanja od 0,4 min dok je za vrijeme zadržavanja od 10 min ostvarena koncentracija metanola od 2,5 mol/L. Kada je za isti proces upotrijebljen mikrokanal promjera 200  $\mu\text{m}$  te pri vremenu zadržavanja od 0,4 min, postignuta je konverzija od 4 % i ukupna koncentracija estera od 0,1 mol/L, dok je za konverziju od 86 % i koncentraciju metil estera od 2,4 mol/L bilo potrebno vrijeme zadržavanja od 10 min. Kao i u nekim prethodnim istraživanjima [20] jasno je pokazan utjecaj unutrašnjeg promjera mikrokanala na proces transesterifikacije.

Sljedeći korak u razvoju procesa bio je razvoj mikroreaktora s većim brojem integriranih čipova na kojima su se, kao i u prethodnom istraživanju, nalazili višestruki mikrokanali s višestrukim ulazima za dovod supstrata u mikrokanal (slika 6b). Povezivanjem čipova na taj način povećan je ukupni kapacitet proizvodnog procesa, a s njime i količina proizvedenog biodizela.

Princip povezivanja temeljen je na „numbering-up“ metodologiji pri kojoj svaki čip zadržava jednake mikro-karakteristike u odnosu na druge. U konačnici, Jovanović i sur. (2009.) [46] uspješno su razvili prenosivo postrojenje za proizvodnju biodizela (duljina:visina:dubina = 50,8 cm : 40,64 cm : 20,32 cm). U ovome sustavu moguće je ostvariti proizvodnju od 12 ml/min biodizela ili 17,28 litara biodizela dnevno što i više nego zadovoljava potrebe prosječnog domaćinstava za gorivom.

Reakcijski kanal    Ulazi za metanol    Izlaz ulja/biodizela u drugu fazu



Slika 6: Sinteza biodizela u mikroreaktoru:

a) čip sa višestrukim kanalima b) čipovi s višestrukim mikrokanalima [46]

#### 4. Zaključak

Biodizel je biorazgradivo, netoksično i ekološki prihvatljivo gorivo s niskom emisijom štetnih tvari. Veći dio biodizela danas se proizvodi u kotlastim reaktorima upotrebom različitih otpadnih sirovina koje sadrže ulja i masti. Kako bi prevladali poteškoće u proizvodnji kao što su duga vremena zadržavanja, visoki operativni troškovi i potrošnja energije, niska efikasnost te kasnije izolacija i pročišćavanje proizvoda, svakodnevno se razvijaju nove tehnologije proizvodnje biodizela. U usporedbi s klasičnim makroreaktorima, mikroreaktori posjeduju značajan potencijal za poboljšanje procesa proizvodnje biodizela zbog učinkovitog prijenosa tvari i topline, kratkih vremena zadržavanja, malih količina reagensa, katalizatora koji se koriste u procesu i otpadnih procesnih struja koje u procesu nastaju, kompaktnosti i jednostavnosti dizajna, laminarnog toka, učinkovitog miješanja, kratkog difuzijskog puta molekula, lakše kontrole procesa, te smanjena potrošnja energije. Uz sve to, uvećanje mjerila u mikroreaktorskim sustavima provodi se vrlo jednostavno što značajno reducira kapitalne i operativne troškove te povećava profit. Na temelju dosadašnjih istraživanja smatra se da će prenosive tvornice za proizvodnju biodizela moći zadovoljiti sve potrebe kućanstva za gorivima, a pri tome će koristiti različita otpadna ulja kao supstrate.

#### Zahvala

Ovaj rad financijski je potpomogla Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske.

**Literatura**

1. Yu, X., Zhenzhong, W., Lin, Y., Tu, S.T., Wang, Z., Yan, J., Intensification of biodiesel synthesis using metal foam reactors, *Fuel* **89** (2010) 3450-3456.
2. Demirbas, A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management* **50** (2009) 14-34.
3. Murayama, T., Evaluating vegetable oils as diesel fuel, *Inform* **4** (1994) 1138-1145.
4. Dunn, R.O., Shockley, M.W., Bagby, M.O., Improving low temperature flow performance of biodiesel fuels and blends, *Inform* **5** (1994) 529.
5. Krawczyk, T., Biodiesel – alternative fuel makes inroads but hurdles remain, *Inform* **7** (1996) 801-815.
6. Marachetti, J.M., Errazu, A.F., Comparison of different heterogenous catalyst and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid, *Fuel* **87** (2008) 3447-3480.
7. Ma, F., Hanna, M.A., Biodiesel production: A review, *Bioresource Technology* **70** (1999) 1-15.
8. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gómez, J., López, F.J., Exhaust emission from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil, *Fuel*, **82** (2003) 1311-1315.
9. Canakci, M., Erdil, A., Arcaklioğlu, E., Performance and exhaust emission of a biodiesel engine, *Applied Energy* **83** (2006) 594-605.
10. Ates, F., Pütün, A.E., Pütün, E., Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel* **85** (2006) 1851-1859.
11. Zhang, H., Xiao, R., Huang H., Xiao, G., Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology* **100** (2009) 1428-1434.
12. Özbay, N., Apaydin – Varol, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy* **33** (2008) 1233-1240.
13. Boateng, A.A., Mullen, C.A., Goldberg, N., Hicks, K.B., Jung, H.G., Lamb, J.F.S., Production of bio-oil from alfalfa stems by fluidized bed fast pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47** (2008) 4115-4122.
14. Suurs, A.A.R., Hekkert, M.P., Competition between first and second generation technologies: lesson from the formation of a biofuels innovation system in the Netherlands, *Energy* **34** (2009) 669-679.
15. Kansedo, J., Lee, K.T., Bhatia, S., Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification, *Biomass and Bioenergy* **33** (2009a) 271-276.
16. Kansedo, J., Lee, K.T., Bhatia, S., *Cerbera odollam* (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production, *Fuel* **88** (2009b) 1148-1150.
17. Jacobson, K., Copinath, R., Meher, L.C., Dalai, A.K., Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Catalysis B: Environmental* **85** (2008) 86-91.

18. Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., Sakugawa, H., Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresource Technology* **100** (2009) 1510-1513.
19. Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S., Feasibility of edible oil vs non-edible oil vs waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy* **33** (2008) 1646-1653.
20. Sun, J., Ju, J., Ji, L., Zhang, L., Xu, Z., Synthesis of biodiesel in capillary microreactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47** (2008) 1398-1403.
21. Qui, Z., Zhao, L., Weatherley, L., Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing* **49** (2010) 323-330.
22. Behzadi, S., Farid, M.M., Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor, *Bioresource Technology* doi:10.1016/j.biortech.2008.06.037 (2008).
23. Saka, S., Kusidiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* **80** (2001) 225-231.
24. Boocock, D.G. B., Konar, S.K., Mao, V., Fast one-phase oil-rich processes for preparation of vegetable oil methyl esters, *Biomass Bioenergy* **11** (1996) 43-50.
25. Zhou, W., Konar, S.K., Bokock, D.G.B., Ethyl esters form the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **80** (2003) 367-371.
26. Frascari, D., Zuccaro, M., Paglianti, A., A pilot scale study of alkali-catalyzed sun-flower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation, *Energy & Fuels* **22** (2008) 1493-1501.
27. Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J., Dahlquist, E., Intensification of biodiesel synthesis using zigzag microchannel reactor, *Bioresource Technology* **100** (2009) 3054-3060.
28. Barnard, T.M., Leadbeater, N.E., Boucher, M.B., Stencel, L.M., Wilhite, B.A., Continuous-flow preparation of biodiesel using microwawe heating, *Energy & Fuels* **21** (2007) 1777-1781.
29. Kiss, A.A., Dimiani, A.C., Rothenberg, G., Biodiesel by satalytic reactive distelation powered by metal oxides, *Energy & Fuels* **22** (2008) 598-604.
30. Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 1-69.
31. Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., Mikroreaktori, *Kemija u industriji* **59** (2010) 227-248.
32. Gerey, K., Codée, J.D.C., Seeberger, P.H., Microreactors as tools for synthetic chemists – The Chemists' round-bottomed flask of the 21<sup>st</sup> century? *Chemistry - A European Journal* **12** (2006) 8434-8442.
33. Kobayashi, J., Mori, Y., Kobayashi, S., Multiphase organic synthesis in microchannel reactor, *Chemistry - An Asian Journal* **1** (2006) 22-35.
34. Pohar, A., Plazl, I., Process intensification through microreactor application, *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly* **23** (2009) 537-544.

35. Chen, G., Yuan, Q., Micro chemical technology, *Journal of Chemical Industry and Engineering* **54** (2003) 427-439.
36. Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H., Chemistry in microstructured reactors, *Angewandte Chemie International Edition* **43** (2004) 406-446.
37. Chován, T., Guttman, A., Microfabricated devices in a biotechnology and biochemical processing, *Trends in Biotechnology* **20** (2002) 116-122.
38. Carpentier, J. C., Process intensification by miniaturisation, *Chemical Engineering & Technology* **28** (2005) 255-258.
39. Santini, J.T.Jr., Richards, A.C., Scheidt, R. Cima, M.J., Langer, R., Microchips as controlled drug-delivery devices, *Angewandte Chemie International Edition* **39** (2000) 2396-2407.
40. Stavarache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol, *Ultrasonics Sonochemistry* **14** (2007) 380-386.
41. Cao, W., Han, H., Zhang, J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, *Fuel* **84** (2005) 347-351.
42. Demirbas, A., Biodiesel from vegetables oil with MgO catalytic transesterification in supercritical methanol, *Energy Sources Part A* **30** (2008) 1645-1651.
43. Azcan, N., Danisman, A., Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, *Fuel* **97** (2008) 1781-1788.
44. Canter, N., Making biodiesel in a microreactor, *Tribology & Lubrication Technology* **62** (2006) 15-17.
45. Guan, G., Kusakabe, K., Moriyama, K., Sakurai, N., Continuous production of biodiesel using a microtube reactor, *Chemical Engineering Transactions* **14** (2008) 237-244.
46. Jovanovic, G.N., Paul, B.K., Parker, J., Al-Dhubabian, A., United States Patent Application, Jul. 2, 2009; US 2009/0165366 A1.

UDK	ključne riječi	key words
665.3.094.942	biodizelsko gorivo	biodiesel fuel
665.3.094.942	transesterifikacija	transesterification
66.021.1	mikroreaktori	microreactors

### Autori

Anita Šalić, dipl. ing. (asalic@fkit.hr); dr. sc. Bruno Zelić, izv. prof. (bzelic@fkit.hr); Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

### Primljeno

04.4.2011.

### Prihvaćeno

06.5.2011.