

# Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela.

KUI – 3/2013  
Prispjelo 17. prosinca 2012.  
Prihvaćeno 22. svibnja 2013.

## I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije

D. Sinčić\*

Kemprojekt d. o. o., 10 000 Zagreb

Uobičajeni industrijski proces proizvodnje biodizela slijed je tehnoloških operacija koji započinje pripremom sirovina, nastavlja se procesom transesterifikacije, a završava odjeljivanjem faza i obradom reakcijskog produkta. Glavni je proizvod biodizel propisane kakvoće, dok se obrada faze koja sadrži glicerol i sol provodi radi dobivanja nusprodukata koji maksimalno doprinose ekonomičnosti cijelog postupka.

Ovim se procesom često bave istraživači vrlo različitih stručnih kvalifikacija bez odgovarajućeg inženjerskog obrazovanja, pa u literaturi prevladavaju kvalitativne analize. Nasuprot tom pristupu, u ovom se radu promoviraju kemijsko-inženjerski aspekti procesa proizvodnje biodizela. Takav pristup do sada nije dobivao adekvatnu pažnju unatoč ne kemijskoj, već eminentno kemijsko-inženjerskoj prirodi tog procesa. On će se elaborirati u tri nastavka. U ovom se obrađuje prijedlog potreba zamjene fosilnih goriva obnovljivim izvorima energije i u taj kontekst stavlja se i proizvodnja biodizela. Posebno se opisuju značajke industrijskih postupaka proizvodnje biodizela s naglaskom na fizikalno-kemijske karakteristike sustava homogeno katalizirane transesterifikacije. Prikazan je i sustavni pristup problemu uvećanja mjerila reakcijskog sustava.

Ključne riječi: *Kemijsko inženjerstvo, biodizel, svojstva biodizela, staklenički plinovi, biogoriva, generacije biogoriva, napredne tehnologije biogoriva, postupci uvećanja*

### Uvod

Posljednjih je desetljeća potrošnja energije značajno porasla. Najveći dio te energije dobiva se sagorijevanjem fosilnih goriva, pri čemu nastaje ugljikov dioksid. Godine 2012. stvoreno ga je 35,6 milijardi tona, pa mu je udjel u atmosferi nedavno dosegao 400 ppm.<sup>1</sup> Prema podacima iznijetim u literaturi,<sup>2</sup> potpuno iskorištavanje fosilnih goriva približit će udjel CO<sub>2</sub> u atmosferi vrijednosti od 1000 ppm. To će vjerojatno postupno uklanjati eventualne preostale dvojbe oko doprinosa emisija CO<sub>2</sub> klimatskim promjenama, jer će i efekti biti sve izraženiji. Naime, postoje i tumačenja koja presudnu ulogu klimatskim promjenama pridaju ciklusima povezanim s kretanjem Zemlje oko Sunca.

Najočitiji dokaz klimatskih promjena jest promjena srednje atmosferske temperature na čitavom području Zemljine površine. Ona je porasla za 0,6 °C u posljednjih trideset godina.<sup>3</sup> Porast udjela CO<sub>2</sub> u atmosferi uzrokovao je promjene u kiselosti voda, od predindustrijske ere povećana je za oko 30 %. Sadašnja prosječna kiselost površinskih voda oceana iznosi pH = 8,069 u odnosu na 8,179 u 19. stoljeću.<sup>4</sup> Kiselost mora mogla bi porasti do kraja 21. stoljeća za daljnjih 0,3 – 0,4 jedinica pH,<sup>5</sup> što će utjecati na iz-

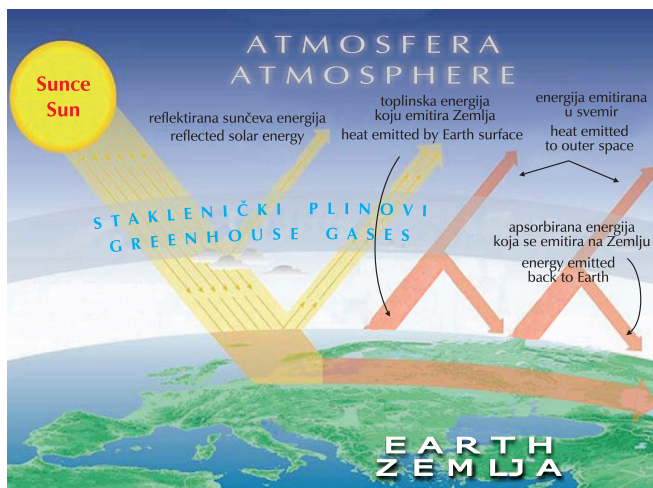
gradnju karbonatnih struktura i nestajanje pojedinih organizama.

### Obnovljivi izvori energije i biogoriva

Sagorijevanjem fosilnih goriva (nafta, ugljen, plin) dobiva se danas oko 87 % svjetske energije. Tim procesom nastaje "novi" ugljikov dioksid, do tada zakopan u Zemljinoj kori (uz nešto SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, i dr.), što rezultira stalnim povećanjem njegova udjela u atmosferi. Keelingova krivulja,<sup>1</sup> koja prikazuje mjerenja udjela CO<sub>2</sub> u atmosferi već od 1958. godine, najbolje ilustrira tu pojavu. Ugljikov dioksid slabo je reaktivan i teško se razgrađuje, pa zajedno s ostalim plinovima dopijeva u više dijelove atmosfere i stvara sloj koji dio topline koju emitira Zemlja vraća nazad. Događa se dakle proces sličan onom u stakleniku, toplinska energija koja stiže na Zemlju Sunčevim zračenjem najvećim se dijelom tu i zadržava (slika 1). Posljedica je pojava koja se naziva globalno zatopljenje koje uzrokuje klimatske promjene.

Neki drugi plinovi (npr. metan, dušikovi oksidi, fluorirani ugljikovodici) za čiji je porast udjela također najodgovornija ljudska djelatnost, imaju čak izraženija svojstva stakleničkog plina. Mjera doprinosa stanovitog plina globalnom zatopljenju je njemu svojstvena vrijednost GWP (engl. *Global Warming Potential* – potencijal globalnog zatopljenja), a konkretne vrijednosti odgovarajućih veličina i dodatna pojašnjenja nalaze se u literaturi).<sup>2,6,7</sup>

\* Dr. sc. Dinko Sinčić, dipl. ing., sadašnja adresa: Zagrebački holding, Zagreb, e-pošta: dinko.sincic@gmail.com



Slika 1 – Prikaz djelovanja stakleničkih plinova  
Fig. 1 – Illustration of the greenhouse gas effect

Saznanje i svijest da su staklenički plinovi uzrok klimatskih promjena, doveli su do donošenja Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama na skupu u Rio de Janeiru u lipnju 1992., poznatoj pod nazivom Skup o Zemlji (*Earth summit*).<sup>8</sup> Cilj je sporazuma definiran kao stabilizacija koncentracije stakleničkih plinova na razini koja će spriječiti opasne antropogene interferencije s klimatskim sustavom, ali su mu zaključci tek preporuke. Protokol iz Kyota 1997.<sup>6</sup> postavlja razvijenim zemljama obveze ograničenja ili smanjenja emisija stakleničkih plinova. Europska komisija donosi već 1996.<sup>9</sup> jedan od dokumenata u kojima upozorava na nužnost većeg korištenja *obnovljivih izvora energije*\* u cilju promocije nefosilnih izvora, ali i doprinosa zaštiti okoliša. Posebno se značajnom smatra direktiva 2009/28/EC<sup>10</sup> o promociji uporabe i proizvodnje energije iz obnovljivih izvora, koja je postavila visoke ciljeve koje treba ostvariti do 2020. godine poznate pod kolokvijalnim terminom 20–20–20, tj. 20 % smanjenje emisije stakleničkih plinova, povećanje udjela energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj potrošnji na 20 % i povećanje energetske učinkovitosti za 20 %.

U istoj se direktivi nalaže da se do 2020. dosegne udjel od 10 % energije iz obnovljivih izvora u gorivu u transportu. Tu se u prvom redu radi o dizelu i benzinu jer je uporaba ostalih pogonskih goriva (ukapljeni plin, prirodni plin) u tom segmentu potrošnje zanemariva. Taj se cilj ostvaruje vrlo različitim intenzitetom u zemljama EU-a i 2011. udjel obnovljivih izvora energije u transportu dosegao je srednju vrijednost od 3,8 %, u Njemačkoj 6,6 % a najviši je u Švedskoj, 8,8 %.<sup>11</sup> U SAD je 2005. donesen, a 2007. revidiran akt pod nazivom RFS2 (*Renewable Fuel Standard*),<sup>14</sup> kojim se također određuju ciljevi zamjene fosilnih goriva onim iz obnovljivih izvora u gorivima u prometu. U njemu se zahtijeva umješavanje 15 mlrd. galona (1 gal = 3,785 l), odnosno 45,08 mil. tona bioetanola iz kukuruza u benzin već 2015. godine. Ne planira se daljnje povećanje uporabe bioetanola iz kukuruza, već samo onog proizvedenog iz

celuloznih materijala, čija bi potrošnja 2022. trebala preteći onu iz kukuruza, i doseći 16 mlrd. galona ili 48,08 mil. tona. Potrošnja biodizela za sada je planirana na svega 3,68 mil. tona, a o eventualnim povećanjima te količine odlučivat će se za svaku godinu.

Opisana su kretanja u skladu s navikama u potrošnji. Naime, potrošnja biodizela u Europi znatno je veća od potrošnje benzina, što ne vrijedi za SAD. Omjer potrošnje dizela i benzina u Europi ( $\Psi_{\text{dizel/benzin}}$ ) 2010. iznosio je 2,75 s tendencijom rasta i predviđanjem dosezanja  $\Psi_{\text{dizel/benzin}} = 4$  2020. godine.<sup>2</sup> U SAD-u je 2011. za taj omjer vrijedila relacija  $\Psi_{\text{dizel/benzin}} = 0,24$ .<sup>12</sup> U skladu s tim su i količine proizvedenih biogoriva. Proizvodnja biodizela 2011. u Europi iznosila je 9,075 mil. tona, a bioetanola 3,35 mil. tona.<sup>12</sup> U Europskoj je uniji proizvedeno iste godine 8,607 mil. tona<sup>13</sup> biodizela, što je smanjenje u odnosu na 2010. oko 10 %, uz približno samo 36,6 % iskorištenja kapaciteta (23,54 mil.t). U SAD-u je proizvodnja bioetanola 2011. iznosila 41,77 mil. t (potrošnja 38,7 mil. tona = 13,4 mlrd. galona!), biodizela 3,23 mil. tona (potrošnja 2,93 mil. tona), što znači da je bioetanolom zamijenjeno već 9,7 % obujma benzina, ali i samo 1,5 % dizela biodizelom.

U Republici Hrvatskoj 2011. udjel je obnovljive energije u gorivima u prometu iznosio 0,2 %.<sup>11</sup> Za izračun potrebnih količina biogoriva kojima bi se zadovoljio postavljeni cilj potrebno je najprije upozoriti na činjenicu da se on odnosi na udjel energije iz obnovljivih izvora, a ne na masu. Može se pokazati da za danu potrošnju fosilnih goriva ( $m_{\text{dizel}}$ ,  $m_{\text{benzin}}$ ) potrebne mase biogoriva ( $m_{\text{biodizel}}$ ,  $m_{\text{bioetanol}}$ ) koje energetski zamjenjuju 10 % fosilnih vrijede sljedeće relacije:

$$m_{\text{biodizel}} = 0,1154 m_{\text{dizel}}$$

$$m_{\text{bioetanol}} = 0,1344 m_{\text{benzin}}$$

U Hrvatskoj je 2011. potrošeno 1 446 100 t dizela i 635 500 t benzina.<sup>15</sup> Ako se zadrži ta razina potrošnje, udovoljavanje postavljenom cilju 2020. godine traži da gorivo sadrži 166 880 t biodizela odnosno 85 411 t bioetanola. Za njihovu proizvodnju trebalo bi osigurati oko 170 000 t repičina ulja (potrebno oko 170 000 ha obradive površine) i oko 250 000 t kukuruza (potrebno je oko 50 000 ha obradive površine). Podaci o nekorisćenim poljoprivrednim površinama pokazuju da se ovdje možemo pojaviti kao ozbiljan izvoznik, a ne samo proizvođač za domaće potrebe. Za sada je stvarnost daleko od postavljenih ciljeva i izgrađeni kapaciteti za proizvodnju biodizela zaustavili su se, prema dostupnim informacijama, na oko 60 000 t, dok proizvodnje bioetanola još uvijek nemamo. U svijetu pa time i u nas zastoj u planiranju novih proizvodnih kapaciteta te zatvaranje nekih već izgrađenih pogona biodizela nastao je 2009. zbog smanjenje proizvodnje biljnih ulja, što je imalo kao posljedice znatan skok njihove cijene. Tomu treba dodati i oscilacije cijena metanola (sirovine) i glicerola (nusprodukta), što je sve zajedno rezultiralo proizvodnom cijenom biodizela višom od cijene dizela fosilnog podrijetla ("petrodizel"). Trenutačno stanje na tržištu sirovina (metanol, biljna ulja), nusproizvoda (glicerol – tehnički i farmaceutske kvalitete) te cijene petro- i biodizela, a posebno obvezujući ciljevi o zamjeni fosilnih goriva, ponovno potiču proizvodnju biodizela. Što će se u našoj zemlji u tom pogledu događati, stvar je ne samo ekonomskih već i političkih prilika u dolazećem razdoblju.

\* Na temelju različitih izvora, najprikladnijom se čini definicija *obnovljivih izvora energije* kao onih koji se stalno prirodno nadoknađuju – sunce, vjetar, geotermalna toplina, energija voda, biomasa, odlagališni plin, bioplin

## Klasifikacija i postupci proizvodnje biogoriva

Za razliku od fosilnih goriva, sagorijevanjem biogoriva u atmosferu se vraća onaj ugljikov dioksid kojeg je u procesu fotosinteze biljka iz atmosfere uzela pa nema stvaranja novog CO<sub>2</sub>. Drugim riječima, uporaba biogoriva ne uzrokuje povećanje udjela CO<sub>2</sub> u atmosferi. Prema spomenutoj Direktivi 2009/28/EC,<sup>10</sup> *biogoriva su kapljevit ili plinoviti goriva podrijetlom iz biomase koja se definira kao biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkoga podrijetla iz poljoprivrede (uključujući biljne i životinjske supstancije), šumarstva i s njima povezanih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu te biorazgradiv dio industrijskog i komunalnog otpada*. Uobičajilo se biogoriva svrstavati u generacije za koje nema precizne tehničke definicije. Prva se generacija biogoriva – *bioetanol, biobutanol* – proizvodi fermentacijom škroba iz kukuruza, pšenice, raži ili krumpira odnosno šećera iz šećerne trske ili repe, dok se *biodizel* proizvodi transesterifikacijom biljnih ulja i životinjskih masti. Druga je generacija ona za čiju se proizvodnju rabi lignocelulozni dio biomase koja potječe od ostataka proizvodnje žitarica (slama, kukuruzovina), biorazgradljivi dio otpada ili biljaka i stabala namjenski uzgajanih za proizvodnju energije (kineska trska – *Miscantus*, sudanska trava, topola) ili nejestivo ulje biljke *Jatropha curcas* za proizvodnju biodizela. Sirovine za drugu generaciju biogoriva nisu pogodne za ljudsku prehranu, pa se time izbjegava česti prigovor prvoj generaciji da hranu pretvara u gorivo. Temelj je dakle razlikovanja prve i druge generacije tip sirovine uporabljene za njihovu proizvodnju. Biogoriva druge generacije dobivaju se biokemijskim i termokemijskim metodama. Prvim se načinom dobivaju etanol, butanol i biometan (anaerobnom digestijom) koji se katalitičkim procesima mogu prevesti u biobenzin ili oksidizel. Termokemijskim postupcima općenito nazvanim BTL pretvorbom (*Biomass-to-Liquid*), biomasa se najprije prevodi u *intezni plin*,\* a potom različitim katalitičkim procesima (Fischer-Tropsch) u metanol, etanol odnosno smjese ugljikovodika (BTL benzin i BTL dizel). Trećom se generacijom biogoriva smatraju ona podrijetlom iz mikro- i makroalgi gdje se biokemijskom ili termokemijskom pretvorbom dobivaju biodizel, bioetanol i biovodik! Četvrta je generacija biogoriva temeljena na genetički modificiranim algama ili mikroorganizmima<sup>16</sup> koji neposredno proizvode biogoriva (etanol ili smjesu ugljikovodika) koja se zbog toga mogu izdvojiti jednostavnim postupcima bez destrukcije biomase. Očekuje se da će takvi postupci zbog visokih prinosa po jedinici površine i niskih troškova izdvajanja proizvedenih supstancija koje već jesu biogoriva, znatno smanjiti krajnju cijenu produkata i postići konkurentnost fosilnim gorivima bez dodatnih poticaja. Čini se da nas tehnologije četvrte generacije približavaju idealu tzv. ugljik-negativnih biogoriva – veća apsorpcija fosilnog CO<sub>2</sub> iz zraka pri sintezi od količine vraćene u atmosferu pri uporabi.

Zbog cjelovitosti informacije evo još jedne klasifikacije. Prva se generacija biogoriva dobiva postupcima zrelih tehnologija, pa se nazivaju i *konvencionalna biogoriva*.<sup>17</sup> *Napredna su biogoriva ona sljedećih generacija, a odgovora-*

\* U domaćoj se literaturi za smjesu plinova koji nastaju uplinjavanjem tvari koje sadrže ugljik ustalio termin sintetski plin (engl. *synthetic gas, synthesis gas, syngas*). U kontekstu u kojem se ovdje spominje, on je sirovina za sintezu goriva i alkohola, pa se upotrebljava termin sintezni plin.

rajuće tehnologije su u razvojnoj, pilotnoj ili demonstracijskoj fazi, pa su komercijalna postrojenja manjih kapaciteta ili ih uopće nema.

Prikaz na slici 2 ilustracija je različitih postupaka dobivanja biogoriva prve i druge generacije.<sup>18</sup> Zanimljivo je konstatirati da su jednostavniji postupci proizvodnje biogoriva vezani uz sirovine manje raspoloživosti i više cijene, dok niža cijena i veća dostupnost sirovina traži složenije tehnološke postupke. Na primjer, najjednostavniji je postupak proizvodnje bioetanola iz šećera šećerne trske, ograničenog resursa s višestrukom mogućom uporabom i relativno visokom cijenom. Ako se iz jeftine biomase želi dobiti bioetanol, potrebno je primijeniti složene tehnološke postupke predobrade, enzimske ili kemijske hidrolize te složene fermentacije i potom destilacije. Drugi je put koji polazi od postupka uplinjavanja biomase. Smjese ugljikovodika dobivene tim postupkom kao i postupkom katalitičke hidrogenacije ulja i masti nazivaju se *obnovljivi benzin i obnovljivi dizel* (ne *biodizel* kako se često krivo navodi!).

## Definicija pojma, povijest i svojstva biodizela

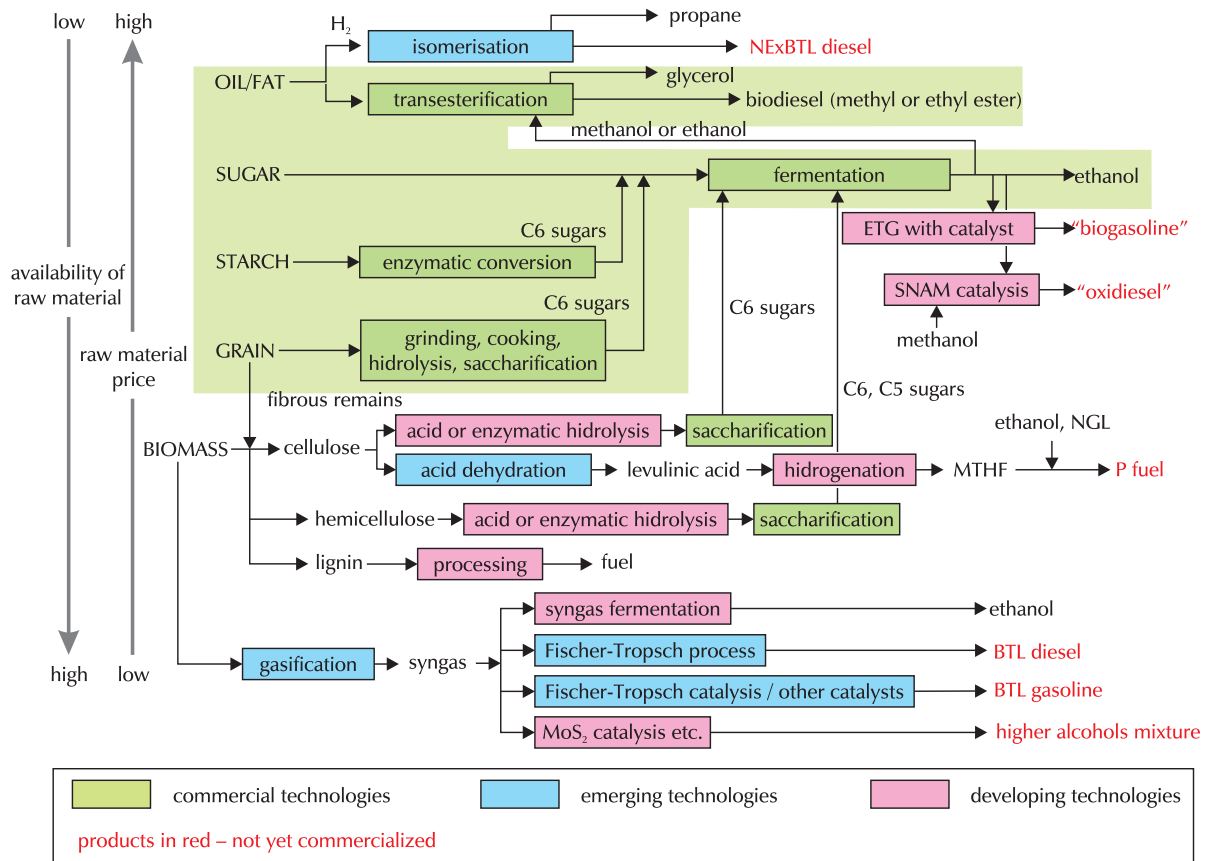
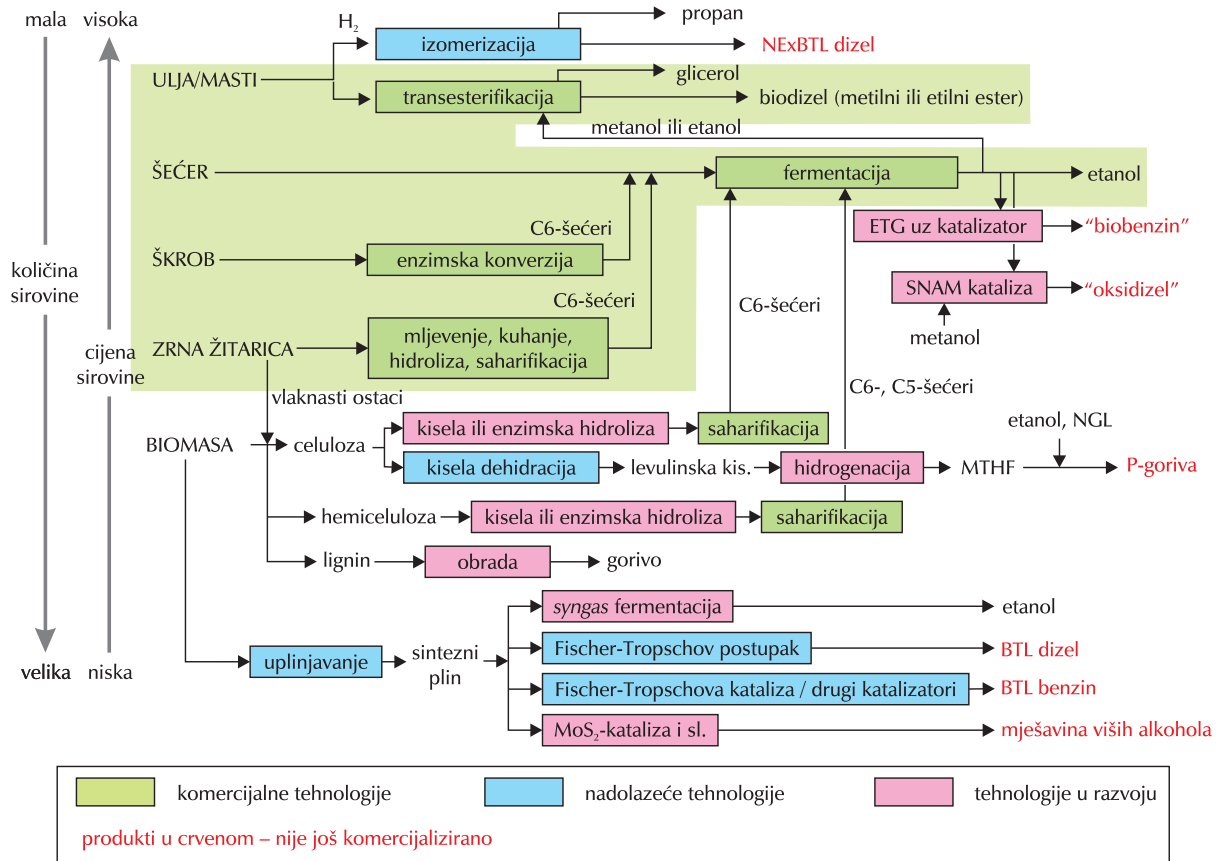
Po kemijskom sastavu *biodizel je monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina podrijetlom iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog podrijetla*. Ovo je šira definicija koju navodi američka norma ASTM D 6751,<sup>19</sup> dok europska norma EN 14214<sup>20</sup> te hrvatska norma<sup>21</sup> i Uredba o kakvoći biogoriva<sup>22</sup> govore o *biodizelu kao metilnom esteru masnih kiselina*.\*\* Masne se kiseline rijetko susreću u prirodi, ali je zato njihov spoj s glicerolom vrlo raširen. To su prirodna (biljna) ulja/masti a oni su po svom kemijskom sastavu *triacilgliceroli*, skraćeno TAG (trigliceridi, skraćeno TG), dakle esteri dugolančanih kiselina (zbog svog se podrijetla nazivaju masne kiseline) i glicerola (glicerina). Raznolikost svojstava ulja/masti potječe od masnih kiselina jer one mogu sadržavati različit broj ugljikovih atoma (najčešće od 12 do 24), međusobno različito povezanih.<sup>2</sup>

*Uz ispravan, IUPAC-ov, termin triacilglicerol, u uporabi je i termin triglicerid i u najnovijoj literaturi. Uz to norma HRN EN 14 214 također sadrži termine monogliceridi, digliceridi i trigliceridi, pa su zbog toga u ovom tekstu zadržana oba naziva uz prevladavajuću uporabu termina triacilglicerol (TAG), diacilglicerol (DAG) i monoacilglicerol (MAG).*

Biodizel se stoga ne dobiva esterifikacijom masnih kiselina (osim ako se moraju iz sirovine ukloniti slobodne masne kiseline – taj se proces naziva *predesterifikacija*, engl. *preesterification*) već transesterifikacijom njihovih estera s glicerolom, tj. ulja i masti s pomoću metanola. Hrvatski izraz za transesterifikaciju je *preesterifikacija*, pa će se i taj termin upotrebljavati u daljnjem tekstu.

Povijest biodizela moguće je smjestiti u vrijeme nastanka dizelskog motora koji je 1893. patentirao Rudolph Diesel.

\*\* U spomenutoj direktivi o biogorivima te u drugim europskim dokumentima uz navedenu kemijsku definiciju biodizela dodaje se "... of diesel quality...". Slijedom prijevoda, taj je dodatak ušao i u domaće dokumente ("koji ima kakvoću dizela...") pa čak i stručnu literaturu. Radi se stručno neutemeljenom, netočnom i nepotrebnom dodatku. Naime, kakvoća biodizela propisana je vlastitim normama (HRN:EN 14 214), čiji se parametri **djelomično** poklapaju s parametrima kakvoće dizela, a nekih, **zbog bitno različitog kemijskog sastava**, u normi kakvoće dizela EN 590 **uopće nema**. Primjenjujući isto načelo, uz definiciju bioetanola i sličnih goriva trebalo bi stajati "...kakvoće benzina..!?"

Slika 2 – Tehnološki postupci proizvodnje biogoriva<sup>18</sup>Fig. 2 – Biofuel production technologies<sup>18</sup>

Naime, 1900. na svjetskoj izložbi u Parizu pojavio se dizelski motor (konstruirala ga je jedna francuska tvrtka, a ne kako se često navodi sam Rudolph Diesel)<sup>23</sup> pogonjen na ulje kikirikija. Slijedi razdoblje u kojem su razna biljna ulja testirana kao gorivo za dizelski motor pa i sam R. Diesel 1912. godine izjavljuje da biljna ulja u budućnosti mogu postati jednako važna kao i nafta.

S vremenom su se pokazali i neki nedostaci uporabe biljnih ulja, pa G. Chavane, belgijski izumitelj, 1937. godine predlaže (i patentira postupak)<sup>24</sup> transesterifikaciju za konverziju biljnih ulja u alkilestere i njihovu uporabu kao pogonskog goriva za dizelske motore. Patent je opisao alkoholizu ulja s etanolom, ali je navedeno da se i metanol može rabiti u tu svrhu.

Samu reakcija triacilglicerola i nižih alkohola – transesterifikaciju – prvi su put opisali E. Duffy i J. Patrick 1852. U tridesetim i četrdesetim godinama prošlog stoljeća zbog proizvodnje sapuna i glicerola taj je reakcijski sustav pomno istraživan, pa se patent Bradshawa i Meulyja<sup>25</sup> smatra ishodištem postupaka "klasične" transesterifikacije.

Potaknut naftnom krizom 1973. godine, Brazil 1975. započinje s "Programa Nacional do Álcool", poticanjem proizvodnje i uporabe etanola iz šećerne trske kao zamjene za benzin. Uspjeh programa potiče i istraživanje zamjene za dizel, pa 1980. Expedito Parente, brazilski istraživač, prijavljuje prvi industrijski patent za industrijsku proizvodnju produkta pod imenom Prodiezel,<sup>26</sup> etilnog estera masnih kiselina odnosno proizvoda kojeg danas nazivamo biodizel. Od 1980 do 1984. provode se testovi i razvija Pro-sene<sup>®</sup>, biodizel odabranog sastava kao alternative kerozinu, pogonskom gorivu za avione. Prvi je letio uz uporabu biokerozina turbopropellerski avion Embraer, između gradova São José dos Campos i Brasília 1984. godine.

U Europi se prvenstvo u razvoju proizvodnje biogoriva može pripisati Austriji. Pokušaj razvoja proizvodnje bioetanola propao je jer nije dobio političku podršku,<sup>27</sup> a sirovina za biodizel – repičino ulje – poznata je austrijskim farmerima. Stoga je Savezni institut za agrikulturu pokrenuo 1973. istraživanje proizvodnje goriva iz uljane repice. Prvo pilotno postrojenje je prema Mittelbachu<sup>28</sup> instalirano u Austriji 1985. s repičinim uljem kao sirovinom. Prvo industrijsko postrojenje kapaciteta 30000 t god<sup>-1</sup> podignuto je u Austriji 1989. godine.<sup>29</sup> Slijede izgradnje biodizelskih postrojenja u Češkoj, Francuskoj, Njemačkoj i Švedskoj.

Zanimljivo je međutim reći da se termin biodizel spominje prvi put u radu objavljenom u Kini 1988. (citirano prema Knothe i dr.)<sup>23</sup>

Biodizel ima niz prednosti u odnosu na fosilno gorivo – dizel, ali i neke nedostatke.<sup>2</sup> I prednosti i nedostaci ponekad se preuveličavaju, posebno nedostaci kad se želi usporiti uvođenje biogoriva u svakodnevnu uporabu.

Kao prednosti biodizela obično se navode sljedeća svojstva:

1. Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga ugljikova dioksida.
2. Ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje ugljikova monoksida, neizgorenih ugljikovodika, čvrstih čestica, a posebice policikličkih aromata i supstan-

cija koje imaju mutageno djelovanje, nego u slučaju fosilnog goriva.

3. Dodatak 1 – 2 % biodizela fosilnom dizelu poboljšava njegovu mazivost, što je nedostatak današnjeg goriva s veoma malim udjelom sumpora.

4. Biodizel ima bolju biorazgradivost od ulja iz kojih je napravljen. Također je nešto bolja razgradivost metilnih u odnosu na etilne estere. Sve te supstancije imaju znatno bolju biorazgradivost od petrodizela.

5. Više plamište biodizela je daljnja njegova prednost, koja ima praktičnu važnost jer omogućava sigurniji rad i skladištenje. Plamište je biodizela iznad 100 °C, dok je kod petrodizela plamište iznad 55 °C.

6. Kao prednost biodizela obično se navodi i novo tržište za višak proizvedenih ulja i masti. Ova teza ima međutim i svoje protivnike, koji tvrde da je sve veće trošenje jestivih sirovina kao goriva ponajprije neetično, a uz to će dovesti do njihovog poskupljenja, potom i nestašice. U tom slučaju najveću cijenu platili bi najmanje razvijeni, od kojih mnogi i danas imaju problem nedovoljne količine hrane. Mora se međutim reći da pitanje cijene hrane, viškova ili nestašica nema veze ni s upotrebom hrane kao energetske izvora niti s glađu, već s nekom drugom politikom, i prije i sada.

7. Biodizel može smanjiti ovisnost o uvozu nafte, što je zanimljivo mnogim zemljama jer je broj onih koje proizvode svoju naftu relativno mali.

Nedostaci biodizela mogu se navesti ovim redom:

1. Biodizel u odnosu na petrodizel ima manji sadržaj energije. Oko 11 % kisika u biodizelu pomaže smanjenju čađi, ali ne pridonosi energiji, što pokazuju podaci za topline sagorijevanja. U prosjeku je sadržaj energije biodizela manji oko 12,8 % na masenoj bazi i oko 8,7 % na obujamskoj bazi, tj. za jednak obujam injektiranog goriva snaga stroja uz biodizel trebala bi biti manja 8,7 %.<sup>2</sup>

2. Dušikovi oksidi, opće formule NO<sub>x</sub>, u ispušnim se plinovima pojavljuju u većoj koncentraciji pri sagorijevanju biodizela nego petrodizela.

3. Biodizel ima višu temperaturu tečenja (tecište – engl. *pour point*) i stinjanja (stinište – engl. *gelling point*) od petrodizela, posebno ako je podrijetlom iz biljnog ulja koje sadrži zasićene masne kiseline (npr. palmino ulje). Mogući problemi u hladnijem dijelu godine uklanjaju se izborom biodizela iz repičinog ulja, miješanjem s gorivom D2 ili dodavanjem aditiva.

4. Tijekom skladištenja biodizela može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje mogu ometati ubrizgavanje goriva.

5. Biodizel može uzrokovati začepljenje različitih filtara zbog izlučivanja kristalića estera zasićenih masnih kiselina pri nižim temperaturama ili zbog produkata nastalih otapanjem taloga u spremnicima goriva.

6. Cijena i raspoloživost sirovina postaje problem. Postavljeni ciljevi zamjene fosilnih goriva i proizvodnja biljnih ulja nisu usklađeni. Zbog toga i porast cijena najvažnijih sirovina ugrožava konkurentnost cijene biodizela. Nejestiva ulja i masti te otpadna ulja su jeftina, ali ih nema dovoljno.

7. Biodizel ima redukcijska svojstva zbog kojih treba izbjegavati kontakt s metalima kao što su: bronca, olovo, bakar, kositar i cink. Ti metali poznati su kao katalizatori oksidacij-

skih procesa. Aluminij i čelik su metali kompatibilni s biodizelom.

8. Dobra svojstva biodizela kao otapala uzrok su mogućeg nepovoljnog utjecaja na gumu ili lakove odnosno materijal od kojeg su napravljene brtve, cijevi i sl. Materijali današnjih vozila udovoljavaju tim zahtjevima.

### Industrijski postupci proizvodnje biodizela

Sinteza biodizela može se provesti različitim postupcima. Prva je podjela na nekatalitičke i katalitičke postupke. Kao što im i samo ime govori, nekatalitički su postupci oni gdje se proces transesterifikacije odvija neposrednom reakcijom između ulja/masti i alkohola. Povišenjem temperature zamjetne konverzije pojavljuju se tek iznad 200 °C i to nakon nekoliko sati. Zbog toga su *Kusdiana i Saka*<sup>30</sup> (čini se prvi) pokušali unaprijediti proces nekatalitičkog dobivanja biodizela primjenjujući posebna svojstva metanola u superkritičnom stanju (kritična točka za metanol je temperatura 239 °C (512 K) i tlak 8,09 MPa. Naime, zbog smanjenja dielektrične konstante metanola nastaje jednofazni sustav ulje/alkohol, što zajedno s visokom temperaturom, omogućava pretvorbu reaktanata za nekoliko minuta. No takvi procesni uvjeti još uvijek ne čine ovaj postupak komercijalno konkurentnim.

Katalitički postupci odvijaju se uz prisutnost homogenih ili heterogenih katalizatora. Prednost je homogenih katalizatora dobar doticaj s reaktantima odnosno veća efektivna koncentracija nego u slučaju heterogenih katalizatora, što obično rezultira blažim reakcijskim uvjetima, bržom reakcijom i boljom selektivnošću. Nedostatak im je nužnost odjeljivanja neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata reakcije. Katalizatori mogu biti kiseli i alkalni o čemu se može detaljnije pročitati u literaturi.<sup>2</sup>

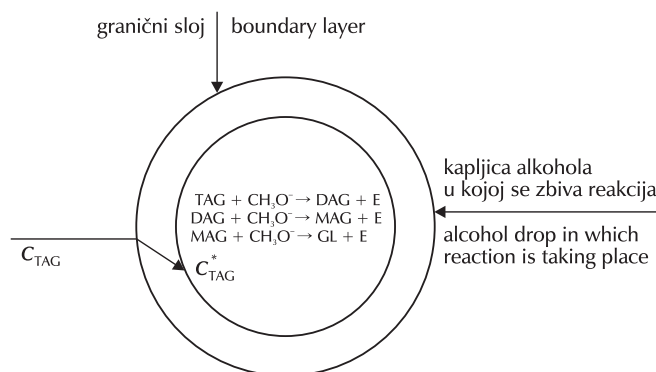
Heterogeni reakcijski transesterifikacijski sustavi odlikuju se čvrstim katalizatorom te reaktantima i produktima u kapljevitom stanju. Zbog toga je odvajanje katalizatora od reakcijskog produkta jednostavno, pojednostavljuje se čišćenje esterske faze, a glavni se nusprodukt glicerol može bez posebne obrade dobiti kao vrlo čista kemikalija. I ti katalizatori mogu biti alkalni i kiseli. Posebno se intenzivno posljednjih godina istražuju *enzimski katalizatori*, koji se nanose na čvrsti nosač i tako postaju heterogeni katalizatori, a posebno se ističu blagim uvjetima reakcije. Istraživanja se vode i na području proizvodnje biodizela transesterifikacijom *in situ*, tj. podvrgavanjem čitavih sjemenki s uljem postupku transesterifikacije. Time se želi postići povećanje ukupnog iskorištenja biodizela i izbjeći gubitke zbog nepotpunog izdvajanja ulja. Zbog manje viskoznosti očekuje se i lakše izdvajanje esterificiranog ulja iz reakcijskog produkta nego čistog ulja iz sjemenki.

Industrijski postupci moraju dati proizvod tražene kvalitete uz najnižu cijenu. Taj kriterij znatno sužava broj postupaka za proizvodnju biodizela pa su velika većina današnjih proizvodnih procesa odvija uz homogeni alkalni katalizator (KOH, NaOH, K- i Na-alkoholati). Tek se jedan industrijski postupak odvija uz heterogeni alkalni katalizator. Zbog toga će se kemijsko-inženjerski prikaz proizvodnje biodizela usmjeriti ponajprije na homogeno katalizirane postupke, a potom u manjem obujmu na tehnologiju dobivanja biodizela uz heterogeni katalizator.

## Proces homogeno katalizirane transesterifikacije

### Svojstva reakcijskog sustava

Proces transesterifikacije uz homogeni alkalni katalizator ne odvija se u homogenom sustavu. Naime, katalizator (KOH, NaOH, K- i Na-alkoholati) topljiv je u alkoholu i stvara alkoholat, pa otud naziv homogeno katalizirana reakcija. Reakcijski sustav, međutim, na početku je heterogena reakcija tipa kapljevina/kapljevina. Naime, metanol nije topljiv u biljnom ulju, pa se shematski proces preesterifikacije može prikazati kao na slici 3.



Slika 3 – Pojednostavljeni shematski prikaz procesa preesterifikacije

Fig. 3 – Simplified schematic presentation of transesterification process

Pri miješanju reakcijskog sustava metanol se dispergira (rasprši) u uljnoj fazi. Kao što je već rečeno, u kapljicama metanola otopljen je katalizator što znači da molekule ulja moraju najprije tamo dospjeti i tek onda reagirati. Uz to, topljivost je ulja u metanolu mala pa se ne može očekivati velika brzina reakcije. Nastali monoacilglicerol reagira lakše s alkoholom, dajući diacilglicerol, nego što difundira natrag u uljnu fazu, pa to može objasniti neslaganja s kinetikom drugog reda, kojom se obično ovi procesi predstavljaju. Taj se proces može prikazati kao slijedni proces: najprije se događa prijenos molekula ulja kroz granični sloj, a potom kemijska reakcija ili shematski kao na slici 4. Što je granični sloj tanji, to će difuzija biti brža, pa će i vremensko zaostajanje u odvijanju reakcije biti kraće. Debljina pak graničnog sloja zavisí izravno od hidrodinamike odnosno značajki miješanja, pa otud profili kakve za različite brzine vrtnje miješala pokazuju u svom radu npr. *Noureddini i Zhou*.<sup>31</sup> Nastali ester djeluje kao uzajamno otapalo (*engl. mutual solvent*), pa se napredovanjem reakcije postupno stvaraju uvjeti za nastajanje jednofaznog sustava koji ponovno prelazi u dvofazni s nastajanjem glicerola. To uzrokuje novu pojavu – nestajanje katalizatora iz reakcijskog sustava jer je katalizator topljiviji u glicerolu, što uzrokuje usporavanje reakcije. Zadovoljavajuće konverzije postiže se zbog toga izvedbom reakcije u dva stupnja dodavanjem svježeg katalizatora.

Prijelaz iz dvofaznog u jednofazni sustav može se eksperimentalno odrediti mjernim uređajem prikazanim na slici 4.

Otpor na fotooptorniku obrnuto je proporcionalan intenzitetu prolaznog svjetla. Nakon što sustav postane jednofazan, svjetlo lako prolazi pa se otpor ustaljuje na minimalnoj vrijednosti.

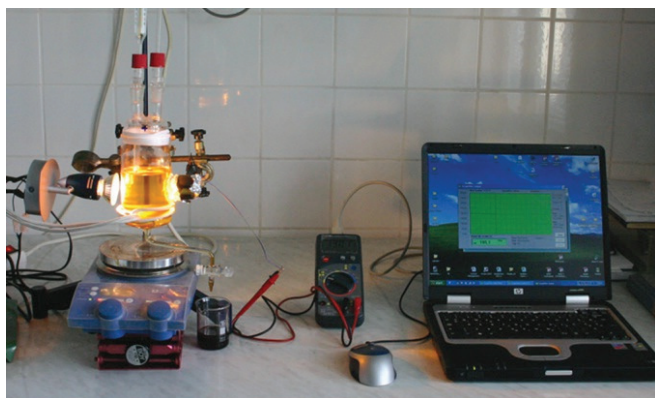
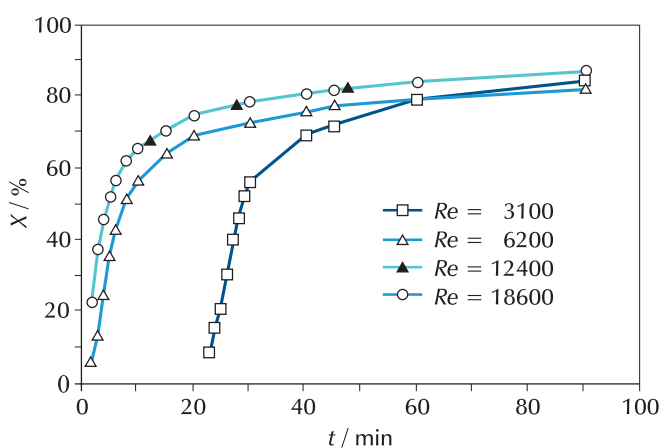
Slika 4 – Fotografija eksperimentalnog uređaja za ispitivanje heterogenosti reakcijskog sustava<sup>2</sup>

Fig. 4 – Photograph of the experimental set up for heterogeneity of reaction system examination



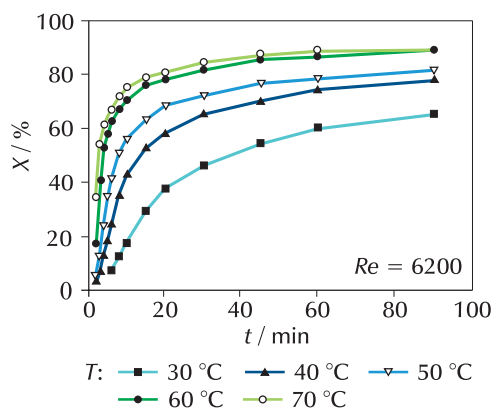
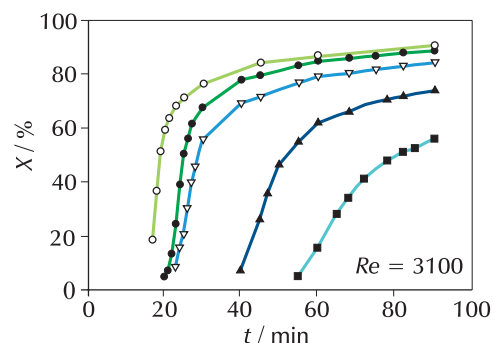
Slika 5 – Zavisnost brzine procesa transesterifikacije od brzine vrtnje miješala

Fig. 5 – Dependence of the transesterification process rate on the stirring speed

Utjecaj heterogenosti sustava na proces transesterifikacije pokazali su prvi *Noureddini i Zhu* u već citiranom radu<sup>31</sup> mjereći tijek konverzije ulja, pri čemu su ustanovili izrazitu zavisnost od Reynoldsova broja (slika 5). Naime, viši Reynoldsovi brojevi odnosno intenzivnije miješanje smanjuje heterogenost sustava smanjujući prosječni promjer čestica disperzije povećavajući tako međufaznu površinu reakcijskih komponenti.

Ovisnost konverzije o temperaturi različita je pri nižim i višim vrijednostima Reynoldsova broja, što ilustrira slika 6. Posljedica je to svojstava graničnog sloja (slika 4) a time i koeficijenta prijenosa triacilglicerola do kapljice metanola koji zavise od temperature preko viskoznosti reakcijske smjese ali i intenziteta miješanja.

Velika većina radova o sintezi biodizela usmjerena je na procesni rezultat, tj. više ili manje na uspješnost dobivanja samog produkta. Reakcijski uvjeti su pri tome obično takvi da se utjecaj fizičkih parametara sustava ne primjećuje. Zbog toga mali broj radova precizno analizira utjecaj miješanja s jasnim definiranjem najvažnijih parametara, u prvom redu tipa miješala te njegovih dimenzija kao i omjera  $d_m/d_t$  (promjer miješala/promjer posude).



Slika 6 – Zavisnost brzine procesa transesterifikacije od temperature

Fig. 6 – Dependence of the transesterification process rate on the temperature

Prvi je tu problem tipa miješala. Kad su u pitanju sustavi kapljevine – kapljevine, potrebno je da miješalo generira smičnu silu nužnu za stvaranja disperzije traženih svojstava (međufazna površina) te zadovoljavajući pumpni kapacitet radi stvaranja homogenog koncentracijskog polja. Rushtonova turbina pravi je izbor za ovakvu situaciju a *von Blotnitz*<sup>29</sup> prvi eksperimentira s tim tipom miješala. Uz to on pokazuje da iznad određene brzine vrtnje više ne dolazi do povećanja brzine reakcije. Taj rezultat potvrđuje nalaz *Noureddinija i Zhua*<sup>31</sup> da nakon dostizanja određene veličine međufazne površine otpori prijenosu tvari postaju manji od brzine same kemijske reakcije, tj. da reakcija iz režima kontroliranog prijenosom tvari prelazi u režim kontroliran kemijskom reakcijom.

*Levijit i dr.*<sup>33</sup> također odabiru Rushtonovu turbinu za svoje eksperimente i dizajn kontinuiranog reaktora za transesterifikaciju palminog ulja. Snagu miješanja odnosno brzinu vrtnje miješala odabrali su uz pomoć klasifikacije koju navode *McCabe i dr.*<sup>34</sup> blago miješanje karakterizira specifična snaga miješanja od 0,1 do 0,2 kW m<sup>-3</sup>, izrazito miješanje daje specifična snaga od 0,4 do 0,6 kW m<sup>-3</sup> a snaga od 0,8 do 2 kW m<sup>-3</sup> odgovara intenzivnom miješanju. Našli su da se visoka konverzija (iznad 98 %) može postići već pri snagama koje odgovaraju izrazitom, a ne intenzivnom miješanju. Kad se odabere snaga miješanja, odgovarajući broj okretaja miješala izračunava se iz relacije:

$$Ne = P/(\rho \cdot n_s^3 \cdot d_m^5) = f(Re), \quad Re = n_s \cdot d_m^2 \cdot \rho/\mu.$$

Vrijeme izmješavanja  $t_m$  (mixing/blending time) za Rushtonovu turbinu je prema *McCabeu*<sup>34</sup>

$$t_m = 5 \cdot (\pi \cdot d_t^2 \cdot h_k/4) / (0,92 \cdot n_s \cdot d_m^2 \cdot d_t).$$

99 %-tno izmješavanje postiže se ako je sadržaj spremnika cirkuliran pet puta prije no što napusti posudu. To znači da je minimalna brzina vrtnje za danu geometriju ona kod koje je  $t_m/t_r$  (vrijeme zadržavanja)  $< 0,2$ , što je važan kriterij za protočne sustave jer kaže da će sav materijal koji se dovodi u reaktor biti dobro izmiješan prije nego ga napusti.

U odabiru snage miješanja, a preko nje i brzine vrtnje miješala za konkretan sustav, može se doći i s pomoću minimalne snage potrebne za disperziju jedne kapljicine u drugoj. Naime, ako se povećava brzina vrtnje miješala (time i snaga miješanja) u sustavu kojeg čine dvije nemješljive kapljicine, u jednom će trenutku nestati granice faza. Brzina vrtnje pri kojoj nestaju granice faza naziva se *kritična brzina vrtnje*. Ta se brzina može izračunati iz izraza<sup>35</sup>

$$n_{s,c} = k \cdot d_m^{-2/3} (\rho_c / \rho_d)^{1/9},$$

gdje konstanta  $k$  zavisi od tipa miješala. Daljnje povećanje brzine vrtnje rezultirat će sve sitnijim kapljicama disperzne faze, što je lako uočljivo promatranjem zbijanja u providnoj posudi s miješanjem. Svrha je inženjerskih razmatranja kvantificirati stanje koje daje najbolji procesni rezultat, za što je potrebno i odrediti veličine stanja koje ga dovoljno točno opisuju. U ovom je slučaju jasno, a to potvrđuju i brojna do sada iznijeta saznanja, da je to stanje u prvom redu obilježeno veličinom kapljica disperzne faze odnosno međufaznom površinom. Veličina čestica određena je odnosom dvaju procesa: brzine cijepanja kapljica disperzne faze i njihove koalescencije, a zavisno od odnosa tih dvaju procesa i njihova intenziteta u pojedinim točkama posude i veličina nastalih kapljica nije jednaka. Zbog toga se karakterizacija takve disperzije izvodi s pomoću srednje vrijednosti promjera kapljica i to veličinama definiranim u tablici 1. Najčešće se za karakterizaciju disperzija primjenjuje Sauterov srednji promjer.

Tablica 1 – Funkcije razdiobe veličina kapljica

Table 1 – Drop size distribution formulas

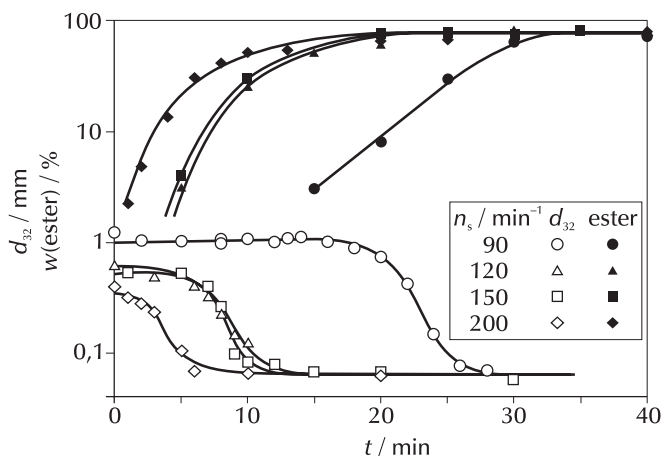
Aritmetički srednji promjer Arithmetic mean diameter	$d_{10} = \sum n_i \cdot d_i / \sum n_i$
Obujamski srednji promjer Volume mean diameter	$d_{30} = (\sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i)^{1/3}$
Sauterov srednji promjer Sauter mean diameter	$d_{32} = \sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i \cdot d_i^2$

Razdioba veličine kapljica zavisno od brzine vrtnje miješala mjerena je na sustavu suncokretovo ulje / kalijeva lužina (1 % na količinu ulja,  $r_{\text{metanol/ulje}} = 6 : 1$ , pri sobnoj temperaturi 20 °C).<sup>36,2</sup> Pokazano je da povećanje brzine vrtnje miješala rezultira najprije širenjem ( $d_{01} = 0,542$ ,  $d_{32} = 0,892$ ), a potom suženjem razdiobe kao i povećanjem pa potom smanjenjem srednje vrijednosti veličina kapljica dispergirane faze. U skladu s tim, povećanje brzine vrtnje odražava se na brzinu rasta udjela nastalog estera u reakcijskoj smjesi (slika 7).

O korelacijama brzine vrtnje i srednjeg promjera čestica može se detaljnije informirati u literaturi.<sup>2</sup>

### Uvećanje reakcijskog sustava

Navedene značajke ovog sustava važne su za pravilan odabir reakcijskih uvjeta u kojima će se ispitivanja provoditi te za dobivanje vrijednosti parametara koji ulaze u matema-



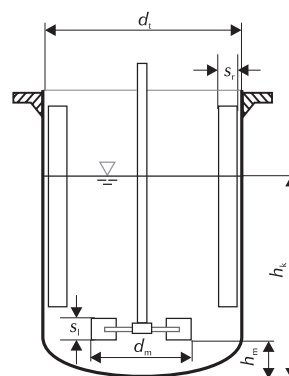
Slika 7 – Promjena Sauterova srednjeg promjera kapljica i sadržaja MEMK-a tijekom metanolize pri različitim brzinama vrtnje miješala

Fig. 7 – Change of the Sauter mean drop diameter and FAME content during methanolysis at different stirring speeds

tički model procesa. No s gledišta maksimalne konverzije odnosno skraćanja vremena reakcije jedini pravi kriterij trebao bi biti maksimalna međufazna površina, a to znači ona vrijednost Weberova broja pri kojoj Sauterov srednji promjer postaje konstantan. To bi trebalo biti i stanje gdje sustav prelazi u režim gdje kemijska reakcija, a ne prijenos tvari, kontrolira čitav proces.

Kad se jednom definiraju fizički parametri procesa koji rezultiraju takvim hidrodinamskim režimom koji daje određeni, željeni procesni rezultat u laboratorijskom mjerilu, potrebno je odrediti uvjete procesa u uvećanom odnosno industrijskom mjerilu koji će dati jednak procesni rezultat. Razvoj vlastite tehnologije stoga mora proći kroz postupak uvećanja (engl. *scale-up*). Primjena dostignuća računalne dinamike fluida (CFD – *computational fluid dynamics*) ili skupih komercijalnih računalnih programa za te namjene još uvijek nije dostupna širem krugu potencijalnih korisnika, pa će se prikazati neke metode i postupci razumljivi svakom kemijskom inženjeru, a dovoljno pouzdani i potvrđeni u praksi.

Najprije je potrebno definirati geometrijske veličine koje karakteriziraju reaktor – posudu s miješanjem – da bi se moglo definirati i značajke uvećanog sustava. Slika 8 pokazuje te veličine.



Slika 8 – Prikaz ključnih dimenzija reaktora

Fig. 8 – Main reactor dimensions



Postupak uvećanja sustava za miješanje koji predlaže Rautzen<sup>37</sup> pregledno je prikazan u tablici 2.

T a b l i c a 2 – Postupak uvećanja sustava za miješanje

T a b l e 2 – Mixing system scale-up procedure

	testovi u malom mjerilu <i>small-scale tests</i>	odaberi ispitnu opremu za modeliranje procesa <i>choose test equipment to model process</i>
		ispitivanja do postizanja željenog procesnog rezultata <i>testing until reaching the desired process result</i>
		mjerenje brzine vrtnje <i>stirring speed measurement</i>
Veličina problema miješanja <i>Magnitude of the mixing problem</i>	uvećanje opreme <i>equipment scale-up</i>	geometrijska sličnost <i>geometrical similarity</i>
		određivanje promjera miješala prema omjeru dimenzija <i>impeller diameter determination according to scale ratio</i>
	uvećanje dinamičkih uvjeta <i>scale-up of dynamic conditions</i>	odabir eksponenta uvećanja, izračun brzine vrtnje miješala <i>selection of scale-up exponent, stirring speed calculation</i>
		izračun snage miješanja <i>mixing power calculation</i>
Izbor opreme <i>Equipment selection</i>	odabir standardnog industrijskog produkta <i>standard industrial equipment selection</i>	izbor standardne snage/ brzine vrtnje <i>selection of standard power/ stirring speed</i>
		miješala za standardni izbor <i>impellers for standard selection</i>
	proračun osovine i brtvi <i>shaft and seal design</i>	proračun osovine <i>shaft design</i>
		proračun brtvljenja <i>seal design</i>
Ekonomska evaluacija <i>Economic evaluation</i>		izračun cijene <i>cost estimation</i>
		optimizacija <i>optimization</i>

Geometrijska sličnost još je uvijek najčešće primijenjeni koncept uvećanja sustava za miješanje jer pojednostavljuje postupak svodeći ga na odabir brzine vrtnje miješala u uvećanom mjerilu. Prema tom načelu omjeri različitih duljina koje karakteriziraju sustav za miješanje u procesnim uređajima različitih veličina drže se jednakim:

$$d_{m1}/d_{t1} = d_{m2}/d_{t2}; s_{11}/d_{m1} = s_{12}/d_{m2}; h_{k1}/d_{t1} = h_{k2}/d_{t2}$$

odnosno

$$R = d_{m2}/d_{m1} = d_{t2}/d_{t1} = s_{12}/s_{11} = h_{k2}/h_{k1}.$$

Ako se na temelju tog omjera izračuna promjer miješala onda treba naći brzinu vrtnje koja će osigurati jednak procesni rezultat. Ako se omjer dimenzija u različitim mjerilima napiše u nešto općenitijem obliku

$$n_{s2} = n_{s1} \cdot (1/R)^p = n_{s1} \cdot (d_{m1}/d_{m2})^p,$$

onda vrijednost eksponenta  $p$  određuje i prirodu sustava za miješanje. Na temelju eksperimentalnih i teoretskih razmatranja vrijednosti eksponenta  $p$  i odgovarajuća pravila uvećanja prikazuje tablica 3.<sup>35</sup>

T a b l i c a 3 – Vrijednosti eksponenta  $p$  pri uvećanju prema geometrijskoj sličnostiT a b l e 3 – Exponent  $p$  values by geometrical similarity scale-up

Pravilo uvećanja Scale-up rule	$p$
Jednako gibanje kapljevine, konstantan Froudeov broj, konstantna obodna brzina miješala, jednaka smična brzina ili gravitacijski efekti Equal liquid motion, constant Froude number, constant tip speed, equal shear rate or gravity effects	1
Jednaka suspenzija krutih čestica Equal suspension of solid particles	3 / 4
Jednake značajke prijenosa tvari ili jednaka snaga po jedinici obujma Equal mass transfer numbers or equal specific power	2/3
Jednako gibanje površine Equal surface motion	1/2
Jednako vrijeme miješanja Equal mixing time	0
Jednak $Re$ ili hidrodinamska sličnost Equal $Re$ and hydrodynamic similarity	2
Konstantni dobavni (pumpni) kapacitet Constant pumping capacity	3

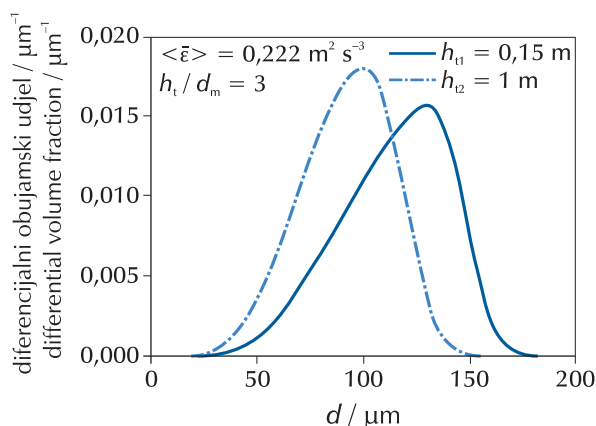
Kako se u slučaju transesterifikacije radi upravo o prijenosu mase između dviju faza to prema ovom pristupu eksponent  $p = 2/3$  treba koristiti pri prijelazu u uvećano mjerilo. Taj eksponent odgovara pravilu jednake specifične snage miješanja i to je vjerojatno najčešće primjenjivano pravilo pri uvećanju heterogenih sustava kapljevina/kapljevina. Parametre sustava za miješanje u uvećanom mjerilu pri primjeni različitih kriterija za jedan karakterističan slučaj uvećanja pokazuje tablica 4.

Koliko god pravila uvećanja temeljena na teoriji sličnosti kao upravo opisana bila praktična, radovi objavljeni posljednjih nekoliko godina pokazuju i njihove nedostatke. Glavni je zaključak da njihova primjena ne rezultira željenim rezultatom pa predlažu modifikacije. Tako *Podgorska i dr.*<sup>39</sup> polaze od činjenice da pri primjeni kriterija jednake specifične snage uvećanjem mjerila nastupaju dva procesa: povećani stupanj koalescencije uslijed ubrzane cirkulacije mase u posudi i intenzivnije razbijanje kapljica disperzne faze a rezultat izgleda kao na slici 9.

T a b l i c a 4 – Utjecaj pravila uvećanja na karakteristike sustava za miješanje,  $R = 12$ 

T a b l e 4 – Influence of scale-up rules on mixing system characteristics

Pravilo uvećanja Scale-up rules	Veliko mjerilo Large scale	
	Brzina vrtnje, $n/\text{min}^{-1}$ Stirring speed, $n/\text{min}^{-1}$	Snaga miješanja, $P/\text{kW}$ Mixing power, $P/\text{kW}$
Vrijeme izmješavanja ( $p = 0$ ) Mixing time	450	1830
Gibanje površine ( $p = 1/2$ ) Surface motion	130	44
Prijenos tvari ( $p = 2/3$ ) Mass transfer	86	12,7
Suspendiranje krutih čestica ( $p = 3/4$ ) Suspension of solid particles	70	6,7
Gibanje kapljevine ( $p = 1$ ) Liquid motion	37,5	1,0

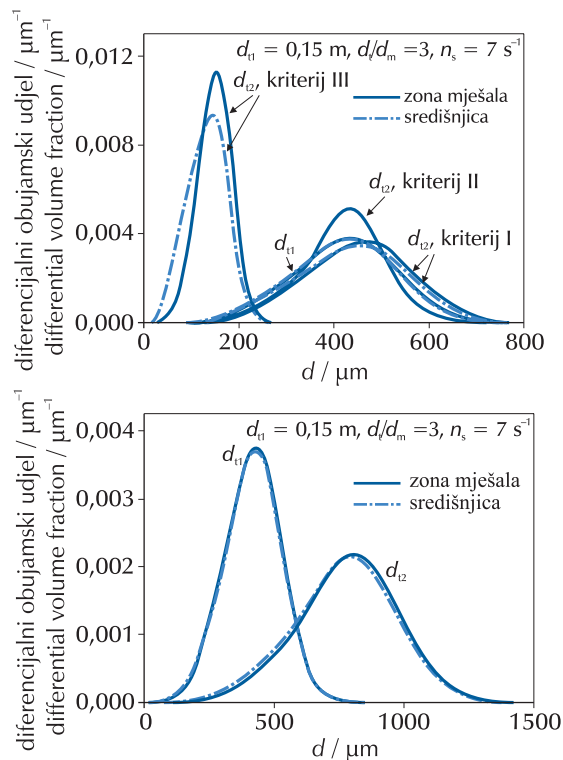
S l i k a 9 – Utjecaj uvećanja na razdiobu veličina kapi pri  $n_s d_m = \text{const.}$  i  $d_m d_t = \text{const.}$ F i g. 9 – Scale-up effects on drop size distribution at  $n_s d_m = \text{const.}$ ,  $d_m d_t = \text{const.}$ 

To znači da je u ovom slučaju u većem mjerilu nastaju kapljice manjeg promjera, a time i veća međufazna površina. Stoga se u spomenutom radu analizira tri kriterija uvećanja:

- I. jednaka snaga po jedinici mase i geometrijska sličnost
- II. jednaka snaga po jedinici mase, jednako prosječno vrijeme cirkulacije ali ne i geometrijska sličnost
- III. jednako cirkulacijsko vrijeme i geometrijska sličnost.

Rezultat prikazan na slici 10a pokazuje da kriterij I daje nešto veće kapljice u uvećanom mjerilu jer je koalescencija očito izraženija od cijepanja. Kriterij II daje gotovo identične razdiobe kapljica u malom i velikom mjerilu što znači da je u tom slučaju brzina koalescencije u ravnoteži s brzinom cijepanja kapljica. Ovdje nema niti razlike u distribu-

ciji veličine kapljica u zonama središnjice ili zone miješala zbog promijenjenog odnosa  $d_m/d_t$  i time i cirkulacijskog vremena.



S l i k a 10 – Usporedba kriterija uvećanja

F i g. 10 – Comparison of scale-up criteria

Za usporedbu slika 10b pokazuje razdiobu veličine kapljica u slučaju kriterija koji se ponekad također primjenjuje, a to su jednaka obodna brzina miješala i geometrijska sličnost. Rezultat je to smanjenja specifične snage miješanja i povećanog vremena cirkulacije što dovodi do stvaranja većih kapljica u uvećanom mjerilu. Primjena druga kriterija koja se ponekad spominju, jednak  $Re$  ili  $We$  i geometrijska sličnost, dovela bi do još većih kapljica jer je u tim slučajevima omjer specifične snage proporcionalan  $(d_{m1}/d_{m2})^4$  odnosno  $(d_{m1}/d_{m2})^{5/2}$ .

Iako je i teorijski i eksperimentalni rad na polju disperzija izuzetno opsežan, raspon rezultata je takav da ih još uvijek treba uzimati više kao opće naputke kada je u pitanju konkretan sustav kao što je to transesterifikacija odnosno proizvodnja biodizela. Stoga ipak treba napraviti vlastite pokuse i tek na temelju njih raditi proračune opisane ranije.

Kad se uzme u obzir složenost različitih aspekata sustava za miješanje i same hidrodinamike jasno je zašto Boocock<sup>40</sup> uvodi kosolvent i tako sustav pojednostavljuje prevodeći ga u homogen. Međutim, zbog problema s odvajanjem kosolventa od produkta – biodizela te njegovom cijenom, taj postupak nije doživio komercijalnu primjenu.

## Zaključak

Zamjena goriva fosilnog podrijetla obveza je koju su nametnule očite klimatske promjene, ali i iscrpljivanje tih izvora uslijed sve veće potrošnje. Od naputaka početkom deve-

desetih godina prošlog stoljeća, zamjena fosilnih goriva postala je jasno definirana obveza pa se u skladu s tim iznimno visoka sredstva ulažu u razvoj novih biogoriva. U Evropi je uporaba dizela za pogon vozila u transportu iznimno velika pa otuda i važnost proizvodnje biodizela. Najvažnija je tehnologija njegove industrijske proizvodnje homogeno katalizirana transesterifikacija. Reakcijski sustav je međutim u svom početnom dijelu heterogen pa je uočavanje i karakterizacija veza fizikalnih i kemijskih parametara sustava ključna za postavljanje optimalnog proizvodnog procesa. Pravila uvećanja iz istih su razloga posebno značajna pa je tome posvećena posebna pažnja, što nije uobičajen slučaj u radovima iz ovog područja.

## Literatura References

- Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego, 2013. URL: <http://keelingcurve.ucsd.edu/>.
- D. Sinčić, Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje, Zagreb, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, 2008.
- NASA's Goddard Institute for Space Studies. URL: [http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs\\_v3/](http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/).
- R. M. Key, A. Kozyr, C. L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, F. J. Millero, C. Mordy, T.-H. Peng, A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP) Global biogeochemical Cycles, Vol. 18, GB4031, 2004., str. 23.
- J. C. Orr, V. J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, S. C. Doney, R. A. Feely, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, R. M. Key, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, R. Matear, P. Monfray, A. Mouchet, R. G. Najjar, G. K. Plattner, K. B. Rodgers, C. L. Sabine, J. L. Sarmiento, R. Schlitzer, R. D. Slater, I. J. Totterdell, M. F. Weirig, Y. Yamanaka, A. Yool., Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms, *Nature* **437** (2005) 681–686.
- Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto, 1997.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Fourth assessment report Climate Change, Valencia, 2007.
- Konferencija Ujedinjenih Naroda o zaštiti okoliša i razvoju (Skup o Zemlji), Rio de Janeiro, 1992.
- Energy for the future: Renewable sources of energy, Green paper for a community strategy Brussels, 1996.
- Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources, Bruxelles, 2009.
- Share of renewable energy in fuel consumption of transport, 2012. URL: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>.
- US Energy Information Administration, 2012).
- The EU Biodiesel Industry, European Biodiesel Board, 2012.
- R. Schnepf, D. Jacobucci, Renewable Fuel Standard (RFS): Overview and Issues, CRS Service, 2013.
- Energija u Hrvatskoj 2011., Ministarstvo gospodarstva, Zagreb, 2012.
- N. B. Reppas, M. Sholl, S. Kosuri, B. D. Green, C. P. Ridley, F. A. Skraly, D. E. Robertson, D. A. Berry, N. B. Afeyan, Engineered CO<sub>2</sub> fixing microorganisms producing carbon-based products of interest, US Patent br. 8 227 237. 2012.
- D. Bacovsky, N. Ludwiczek, M. Ognissanto, M. Wörgetter, Status of Advanced Biofuels: A report to IEA bioenergy task 39, 2013.
- Liquid Biofuels: Substitute for petroleum, Nexant Chem. Systems, 2006.
- ASTM D6751, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, American Society for Testing and Materials.
- EN 14214:2008 Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods, CEN – European Committee for Standardization, 2008.
- HRN EN 14214:2008 Goriva za motorna vozila – Metilni esteri masnih kiselina (FAME) za Dieslove motore, Hrvatski zavod za norme, 2008.
- Vlada RH, Uredba o kakvoći biogoriva, NN br. 141/2005, 145/2010 i 33/2011.
- J. Knothe, J. Krahl, J. Van Gerpen, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2005.
- G. Chavanne, Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants (Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels). Belgian Patent **422** (1937) 877.
- G. B. Bradshaw, W. C. Meuly, Preparation of detergents, US patent 2 360 844, 1941.
- E. Parente, Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas, PI – 8007957, 1983.
- W. Körbitz, The Development of Biodiesel in Austria, Projekt ALTENER AL/2002/157: REACT – Renewable Energy Action, 2003.
- M. Mittelbach, Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel, *Bioresour. Technol.* **56** (1996) 7–11.
- J. H. Van Gerpen, C. L. Peterson, C. E. Goering, Biodiesel: An Alternative Fuel for Compression Ignition Engines, Agricultural Equipment Technology Conference, Louisville, 2007.
- D. Kusdiana, S. Saka, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* **80** (2001) 693.
- H. Nouredini, D. Zhu, Kinetics of transesterification of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74** (1997) 1457.
- H. von Blotnitz, S. A. Sadat-Rezai, J. Vardy, Conversion of plant oils to methylester-fuels: Consideration for reactor design in commercial and small scale production, CHISA, Prag, 2004.
- T. Leevijit, W. Wisutmethangoon, G. Prateepchaikul, C. Tongurai, M. Allen, Design test of a continuous reactor for palm oil transesterification, *J. Sci. Techn.* **28** (2006) 791.
- W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriot, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw Hill, 1993.
- S. Nagata, Mixing: Principles and Applications, Wiley, New York, 1975.
- O. S. Stamenković, M. L. Lazić, Z. B. Todorović, V. B. Veljković, D. U. Skala, The effect of agitation on alkali catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Biores. Technol.*, **98** (2007) 2688.
- R. Rautzen, R. R. Corpstein, D. S. Dickey, How to use scale-up methods for turbine agitators, *Chem. Eng.*, Oct. 25, (1976) 119.
- D. Mukesh, Trouble free reaction scale-up, *Chem. Eng.* **46**, Jan. (2002).
- W. Podgorska, J. Baldyga, Scale-up effects on the drop size distribution of liquid-liquid dispersions in agitated vessels, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 741.
- D. G. Boocock, Process for production of fatty acids methyl esters from fatty acids triglycerides, US Patent 6 712 867, 2004.

**Popis simbola i kratica****List of symbols and abbreviations**

$c$	– koncentracija – concentration	$t_m$	– vrijeme izmješavanja – mixing time
$d$	– promjer kapljica, $\mu\text{m}$ , mm – drop diameter, $\mu\text{m}$ , mm	$V$	– obujam, $\text{m}^3$ , l – volume, $\text{m}^3$ , l
$d_{10}$	– aritmetički srednji promjer, $\mu\text{m}$ , mm – arithmetic mean diameter, $\mu\text{m}$ , mm	$X$	– stupanj konverzije, % – conversion degree, %
$d_{30}$	– obujamski srednji promjer, $\mu\text{m}$ , mm – volume mean diameter, $\mu\text{m}$ , mm	$\mu$	– dinamička viskoznost, Pa s, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ – dynamic viscosity, Pa s, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$d_{32}$	– Sauterov srednji promjer, $\mu\text{m}$ , mm – Sauter mean diameter, $\mu\text{m}$ , mm	$\rho$	– gustoća, $\text{kg m}^{-3}$ – density, $\text{kg m}^{-3}$
$d_m$	– promjer miješala, m – impeller diameter, m	$\tau$	– vrijeme zadržavanja, min, h – residence time, min, h
$d_t$	– promjer reaktora, m – reactor diameter, m	$\psi$	– obujamski omjer – volume ratio
$h_k$	– razina kapljevine, m – liquid level, m	BTL	– postupci pretvaranja biomase u kapljevito gorivo – the process to synthesize liquid fuels from biomass – ester masne kiseline – fatty acid ester
$m$	– masa, kg, t – mass, kg, t	ETG	– postupci proizvodnje “biobenzina” iz etanola – ethanol to gasoline conversion
$Ne$	– Newtonova značajka – Newton number	FAME	– metilni ester masne kiseline – fatty acid methyl ester – glicerol – glycerol
$n$	– brzina vrtnje, $\text{min}^{-1}$ – stirring speed, $\text{min}^{-1}$	GWP	– potencijal globalnog zatopljenja – global warming potential
$n_s$	– broj kapljica – number of drops	MAG, DAG, TAG	– mono-, di-, triacilglicerol – mono-, di-, triacylglycerol
$P$	– snaga, kW – power, kW	MEMK	– metilni ester masne kiseline – fatty acid methyl ester
$p$	– tlak, parametar – pressure, parameter	MTHF	– metiltetrahidrofuran – methyltetrahydrofuran
$R$	– omjer uvećanja mjerila – scale-up ratio	NExBTL dizel	– obnovljivi dizel (ne <i>biodizel!</i> ), biogorivo dobiveno hidrogenacijom biljnih masti i ulja
$Re$	– Reynoldsova značajka – Reynolds number	NExBTL dizel	– renewable diesel (not a <i>biodiesel!</i> ), biofuel produced by hydrogenation of vegetable fats and oils
$r$	– množinski omjer – amount ratio	NGL	– kapljevine prirodnog plina – natural gas liquids
$s_l$	– širina lopatica miješala, m – width of impeller blade, m	P-goriva	– smjesa MTHF-a, etanola i ugljikovodika
$s_r$	– širina razbijača, m – width of baffle, m	P fuel	– MTHF, ethanol and hydrocarbons mixture
$t$	– vrijeme, min – time, min	TG	– triglicerid – triglyceride

**SUMMARY****Chemical Engineering Aspects of Biodiesel Production  
I. Biofuels, Biodiesel Properties and Production Technology Fundamentals***D. Sinčić*

The common industrial process of biodiesel production is a sequence of particular unit operations starting with raw material preparation, followed by transesterification reaction stage and ending with reaction mixture separation and treatment. The main product is biodiesel of prescribed quality while the treatment of glycerol and salt containing phase is carried out so that the by-products obtained maximize profitability of the entire undertaking.

The biodiesel production process is often analysed by people of various profiles without proper engineering backgrounds, so that qualitative descriptions are prevailing in the literature. Opposite to that approach, promoted in this paper are the chemical engineering aspects of biodiesel production technology. That approach has not attracted adequate attention so far despite the eminently chemical engineering nature rather than the chemical nature of that process. This will be elaborated in a three-part series. In this, the first one, the necessity of replacing fossil fuels with renewable fuels is explained and the biodiesel production put into that context. In particular, the characteristics of industrial biodiesel production are delineated along with the physical and chemical characteristics of homogeneously catalysed transesterification. The systematic approach to the scale-up procedure is described as well.

*Kemprojekt d. o. o.,  
10 000 Zagreb, Croatia*

*Received December 17, 2012  
Accepted May 22, 2013*