

# Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela.

## III. Bilance topline i nove tehnologije proizvodnje biodizela

KUI-6/2014  
Prispjelo 17. prosinca, 2012.  
Prijhvaćeno 22. svibnja, 2013.

D. Sinčić\*

Kemprojekt d. o. o., 10 000 Zagreb

Troškovi energije ključna su karakteristika svakog industrijskog postrojenja, pa posebnu važnost ima izračun toplinskih bilanci pri njegovu projektiranju. Preduvjet izračuna poznavanje je toplinskih svojstava komponenti reakcijskog sustava. U tu su svrhu u ovom radu predstavljeni podatci o toplinskim svojstvima biljnih ulja i biodizela. Posebnu važnost imaju toplinski kapaciteti komponenti biodizela, koje su ovdje prvi put cjelovito prikazane. Također je prvi put prikazan izračun topline transesterifikacije. Predstavljeni su izračuni toplinskih bilanci pojedinih faza procesa transesterifikacije. Također su prikazana dostignuća na razvoju novih industrijskih postupaka i procesnih jedinica.

Ključne riječi: *Biodizel, kemijsko inženjerstvo, toplinski kapaciteti ulja, bilance topline transesterifikacije, toplina transesterifikacije*

### Uvod

U prethodnim je radovima bilo govora o različitim kemijsko-inženjerskim aspektima proizvodnje biodizela vezanih za fizikalno-kemijske značajke sustava homogene transesterifikacije te o bilancama masa odgovarajućeg procesa.<sup>1,2</sup> Pri projektiranju procesa važno se značenje mora dati i proračunu njegovih energetske parametara, za što je preduvjet poznavanje toplinskih svojstava komponenti sustava. Reakcija transesterifikacije ne odlikuje se ekstremnim toplinskim svojstvima, pa se tom aspektu sinteze biodizela ovim postupkom ne pridaje veća pažnja. Međutim, zbog točnosti energetske bilanci prijeko je potrebno to svojstvo kvantificirati.

O navedenim temama relativno je mali broj objavljenih radova raspršenih u raznovrsnim literaturnim izvorima. Posebno se važnim čini istaći da su odgovarajući podatci često nedostupni inženjerima praktičarima pa je njihovu sistematiziranju i predstavljanju ovdje posvećena posebna pažnja. O svemu tome dodatne se informacije mogu naći u lako dostupnoj literaturi.<sup>3</sup>

Unatoč zastoju u proizvodnji i uporabi biodizela kao obnovljivog izvora energije, rad na razvoju novih procesnih jedinica i postupaka sinteze vrlo je intenzivan, što ilustriraju ovdje opisani primjeri.

### Toplinska svojstva biljnih ulja i biodizela

Za izračun toplinskih veličina i parametara procesa sinteze biodizela, potrebno je najprije poznavati toplinske kapacitete sudionika reakcije. Podatci za ključnu komponentu, biljna ulja, priopćeni u literaturi u znatnom su rasponu. Tako se za repičino ulje nalaze vrijednosti od 1,7 do 2,1 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, a neki su proračuni napravljeni s toplinskim ka-

pacitetom za sojino ulje 1,917 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> što je jednako vrijednosti toplinskog kapaciteta za biodizel. Takve se razlike ne mogu pripisati samo različitim sastavima uljnih uzoraka već i primijenjenim metodama jer normiranog postupka i metode nema. Ovdje se navode podatci iz rada<sup>4</sup> koji se može smatrati dovoljno pouzdanim (tablica 1, slika 1).

Tablica 1 – Toplinski kapaciteti nekih biljnih ulja<sup>4</sup>

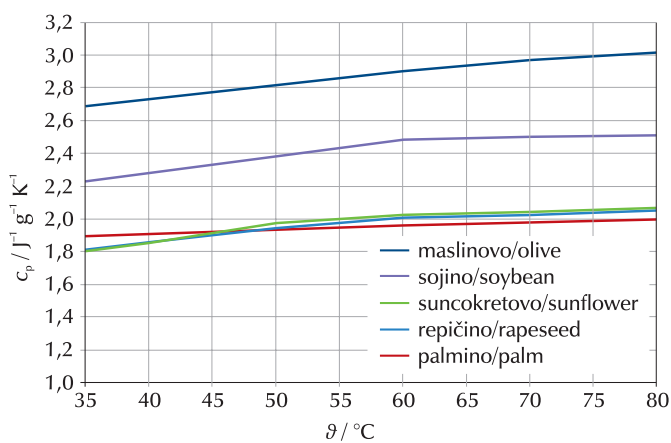
Table 1 – Heat capacities of vegetable oils<sup>4</sup>

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	Ulje Oil				
	maslinovo olive	sojino soybean	suncokretovo sunflower	repičino rapeseed	palmino palm
	$c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$				
20	–	–	–	–	1,848
40	2,721	2,269	1,833	1,833	1,902
50	2,820	2,398	1,984	1,962	1,930
60	2,890	2,470	2,030	2,008	1,959

Grafički prikaz navodi na zaključak da toplinski kapacitet raste sa stupnjem nezasićenosti ulja, što detaljni uvid opovrgava (usporedi maslinovo, repičino i palmino ulje!). Vidljivo je također da linearna aproksimacija zavisnosti kapaciteta od temperature iznad 40 °C ne vrijedi.

Specifični toplinski kapaciteti metilnih estera masnih kiselina mogu se naći samo djelomično u literaturi. Ovdje se prvi put iznose cjeloviti podatci za sve ključne sastojke biodizela, tablično i grafički!

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



Slika 1 – Toplinski kapaciteti nekih biljnih ulja i njihova zavisnost od temperature (vrijednosti za 20 °C za prva četiri ulja su ekstrapolirane!)

Fig. 1 – Heat capacities of certain vegetable oils and their dependence on temperature (values for the first four oils are extrapolated!)

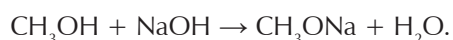
### Proračun toplina reakcija

Toplina se stanovite reakcije odnosno standardna molarna reakcijska entalpija može izračunati pomoću toplina stvaranja prema jednadžbi:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_f H_{m,i}^\circ,$$

gdje su  $\Delta_f H_{m,i}^\circ$  molarne topline stvaranja sudionika reakcije u standardnom stanju (101,325 kPa, 25 °C), a  $v_i$  pripadajući stehiometrijski brojevi ( $v_{i,\text{reaktant}} < 0$ ,  $v_{i,\text{produkt}} > 0$ ).

Ako se kao katalizator upotrebljava natrijeva lužina, onda se ona najprije otapa u metanolu prema reakcijskoj shemi:



Toplina reakcije se može izračunati iz poznatih relacija:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{ONa}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{NaOH})$$

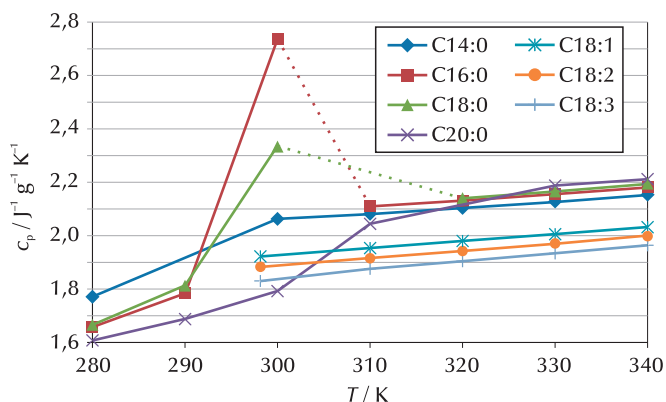
Tablica 2 – Specifični toplinski kapaciteti metilnih estera masnih kiselina (C14 : 0 – C18 : 3) T/K

Table 2 – Specific heat capacities of fatty acid methyl esters (C14 : 0 – C18 : 3) T/K

θ / K	$c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$						
	C14:0	C16:0	C18:0	C20:0	C18:1*	C18:2*	C18:3*
280	1,771	1,659	1,666	1,608	–	–	–
290	–	1,785	1,813	1,688	–	–	–
298,15	–	–	–	–	1,923	1,883	1,831
300	2,063	2,738	2,334	1,792	–	–	–
310	2,082	2,110	–	2,044	1,954	1,915	1,876
320	2,104	2,132	2,141	–	1,980	1,942	1,905
330	2,128	2,156	2,166	2,188	2,006	1,970	1,934
340	2,154	2,182	2,195	2,212	2,032	1,998	1,964

\*procijenjene vrijednosti<sup>3,5</sup>

\*estimated values<sup>3,5</sup>



Slika 2 – Ovisnost specifičnih toplinskih kapaciteta metilnih estera masnih kiselina (komponente biodizela) o duljini lanca i stupnju nezasićenosti

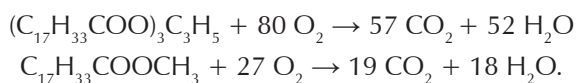
Fig. 2 – Dependence of specific heat capacities of fatty acid methyl esters (biodiesel components) on chain length and unsaturation degree

$$\Delta_r H_m^\circ = (-366,2 - 285,8 + 238,4 + 426,7) \text{ kJ mol}^{-1} = 13,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Prema ovom računu proizlazi da je reakcija pripreme katalizatora endotermna i da treba zagrijavanje. Međutim metoksid se priprema obično kao 10 %-tna otopina u metanolu, što znači da se nakon nastajanja metoksida otapa u suvišku alkohola. Toplina je otapanja natrijeva metoksida<sup>6</sup> u beskonačnom razrjeđenju 78,8 kJ mol<sup>-1</sup>, što znači da je ukupan toplinski učinak reakcije pripreme katalizatora pozitivan za 65,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

Sličnim se postupkom može izračunati toplina reakcije transesterifikacije. Zbog nedostatka svih potrebnih parametara, poznate su naime samo topline sagorijevanja sudionika reakcije i topline nastajanja metanola i glicerola, postupak je sljedeći.

Ako se pretpostavi da je jedini sastojak ulja gliceril-trioleat, oleinska je kiselina naime najzastupljenija u repičinom ulju, tada odgovarajuće reakcijske sheme izgledaju ovako:



Uvrštenjem vrijednosti toplina stvaranja,<sup>7</sup> dobije se

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= 57 \Delta_f H_m^\circ(CO_2) + 52 \Delta_f H_m^\circ(H_2O) - \Delta_f H_m^\circ(TAG) - \\ &\quad - 80 \Delta_f H_m^\circ(O_2) = 57 \cdot (-393,60 \text{ kJ mol}^{-1}) + \\ &\quad + 52 \cdot (-285,92 \text{ kJ mol}^{-1}) - \Delta_f H_m^\circ(TAG) \\ &= -35\,107,97 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= 19 \Delta_f H_m^\circ(CO_2) + 18 \Delta_f H_m^\circ(H_2O) - \\ &\quad - \Delta_f H_m^\circ(MEMK) - 27 \Delta_f H_m^\circ(O_2) \\ &= 19 \cdot (-393,60 \text{ kJ mol}^{-1}) + 18 \cdot (-285,92 \text{ kJ mol}^{-1}) - \\ &\quad - \Delta_f H_m^\circ(MEMK) = -11\,835,18 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

pa slijedi

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(TAG) &= -2195,0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_m^\circ(MEMK) &= -789,7 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Iz reakcijske sheme transesterifikacije proizlazi:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= 3 \Delta_f H_m^\circ(MEMK) + \Delta_f H_m^\circ(GL) - \\ &\quad - \Delta_f H_m^\circ(TAG) - 3 \Delta_f H_m^\circ(CH_3OH) \\ &= 3 \cdot (-789,7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-666,1 \text{ kJ mol}^{-1}) + \\ &\quad + 2195,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \cdot (-238,7 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -124,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

odnosno  $\Delta_r h^\circ = -140,1 \text{ kJ kg}^{-1}$  s obzirom na gliceril-trioleat.

Uz pretpostavku da je oslobođena toplina pri transesterifikaciji gliceril-trioleata jednaka toplini koju oslobađa i repičino ulje, tada bi se u prvom reaktoru (uz stupanj konverzije 0,9) oslobodila sljedeća toplina:

$$Q = 995,6 \text{ g mol}^{-1} \cdot 140,2 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot 0,9 = 125\,622,6 \text{ kJ}.$$

Ako se potrebni podatci uzmu iz drugog izvora,<sup>8</sup> dobije se istim postupkom da je

$$\Delta_r H_m^\circ = -5,2 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ odnosno } \Delta_r h^\circ = -5,9 \text{ kJ kg}^{-1}.$$

Eksperimentalnim je putem<sup>3</sup> procijenjena vrijednost topline reakcije transesterifikacije na  $\Delta_r h^\circ = -26,4 \text{ kJ kg}^{-1}$ , što ne potvrđuje ali ni ne odbacuje bilo koji računski dobiveni rezultat. Zbog toga je za utvrđivanje jedinstvene i točne vrijednosti prijeko potrebno provesti dodatna mjerenja i izračune. Primjenjujući, međutim, eksperimentalni rezultat na proračun topline razvijene u reaktorima zbog egzotermne reakcije, dobije se da ona može podići temperaturu ulja za oko 12,4 °C.

U dostupnoj literaturi nema rasprave o ovom problemu, a ovdje dobiveni rezultati pokazuju da je potrebno detaljnije i eksperimentalno i teorijski raspraviti uočena neslaganja.

### Bilance topline procesa homogene transesterifikacije

Ovdje će se navesti samo najvažniji rezultati proračuna toplinskih veličina procesa homogene transesterifikacije prema prikazu u literaturi.<sup>3</sup> Procesna shema tog procesa prikazana je i u drugom dijelu rada.<sup>2</sup> Temelji se na masenom protoku

1000 kg h<sup>-1</sup> produkta – biodizela. Maseni protok potrebnog ulja koji ulazi u prvi reaktor u tom je slučaju 995,4 kg h<sup>-1</sup>.

Ukupnu toplinu potrebnu za zagrijavanje reakcijske smjese može se izračunati prema izrazu:

$$\Phi_i = q_{m,i} \cdot c_{p,sr,i} \cdot \Delta\vartheta,$$

gdje je  $c_{p,sr,i}$  specifični toplinski kapacitet komponente  $i$  pri srednjoj vrijednosti temperature intervala zagrijavanja,  $q_{m,i}$  maseni protok komponente  $i$ , a  $\Delta\vartheta$  temperaturna razlika. Ako je referentna temperatura 20 °C a reakcijska 60 °C, dobije se:

$$\begin{aligned} \Phi_{RU} &= 72\,982,7 \text{ kJ h}^{-1}, \\ \Phi_{SU} &= 90\,342,5 \text{ kJ h}^{-1}, \end{aligned}$$

gdje su  $\Phi_{RU}$  i  $\Phi_{SU}$  topline u slučaju repičina, odnosno sojina ulja.

Uz pretpostavljeni množinski omjer reaktanata  $r_{\text{metanol/bijino ulje}} = 6 : 1$  i masu katalizatora koja iznosi 10 % mase metanola, proizlazi da je za zagrijavanje smjese katalizatora i metanola mase 239,4 kg, koja ulazi u prvi reaktor potrebno prema ranije navedenom izrazu

$$\Phi = 25\,217,5 \text{ kJ h}^{-1}.$$

Ukupna je toplina potrebna za zagrijavanje reaktanata i katalizatora u prvom stupnju 98 200,2 kJ h<sup>-1</sup> za repičino i 115 560,0 kJ h<sup>-1</sup> za sojino ulje.

Energija potrebna u drugom stupnju zapravo je samo toplina potrebna za zagrijavanje smjese dodatnih količina metanola i katalizatora:

$$\begin{aligned} \Phi &= q_m(CH_3OH) \cdot c_p(CH_3OH) \cdot \Delta\vartheta + \\ &\quad + q_m(CH_3ONa) \cdot c_p(CH_3ONa) \cdot \Delta\vartheta \\ &= 21,77 \text{ kg h}^{-1} \cdot 2,582 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 40 \text{ K} + \\ &\quad + 2,18 \text{ kg h}^{-1} \cdot 3,139 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 40 \text{ K} \\ &= 2\,522,1 \text{ kJ h}^{-1}, \end{aligned}$$

gdje je na temelju podatka proizvođača Na-metilata (Degussa)<sup>9</sup> za toplinski kapacitet 30 %-tne otopine natrijeva metilata izračunata vrijednost  $c_p(CH_3ONa) = 3,139 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Ukupna je, dakle, potrebna toplina za zagrijavanje smjese na temperaturu reakcije 100 722,3 kJ h<sup>-1</sup> za repičino odnosno 118 082,1 kJ h<sup>-1</sup> za sojino ulje.

U objavljenim radovima obično se zanemaruju i toplinski učinci procesa otapanja katalizatora, koji nisu beznačajni. Toplina razvijena pri otapanju jednog mola natrijeva metoksida u velikom suvišku metanola iznosi 76,8 kJ,<sup>6</sup> pa u ovom slučaju vrijedi

$$\begin{aligned} \Phi_{sol} &= \Delta_{sol} H \cdot q_{m,kat} / M_{kat} \\ &= 76,8 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 23,9 \text{ kg h}^{-1} / 54,03 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 33\,972,2 \text{ kJ h}^{-1}. \end{aligned}$$

S praktične točke gledišta i mogućnosti uštede energije ovo sigurno nije zanemarljiva količina energije. Naime, iz bilance topline

$$\Phi_{sol} = (239,4 + 23,9) \text{ kg} \cdot 2,582 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \Delta\vartheta$$

T a b l i c a 3 – *Utrošena/razvijena toplina u procesu transesterifikacije po masi biodizela*T a b l e 3 – *Heat consumed/generated in transesterification process per biodiesel mass*

Procesna jedinica, proces Process unit, process	q / kJ t <sup>-1</sup>		
	repičino ulje rapeseed oil	sojino ulje soybean oil	
R1 – prvi stupanj transesterifikacije R1 – first stage transesterification	98 200	115 560	
R2 – drugi stupanj transesterifikacije R2 – second stage transesterification	2 503	2 503	
ukupno potrebna energija total energy requirement	100 703	118 063	
razvijena toplina heat generated	otapanje metoksida metoxide dissolution	33 972	33 972
	transesterifikacija transesterification	26 244	26 244
stvarno potrebna specifična toplina actually needed specific heat	40 487	57 847	

proizlazi da je porast temperature  $\Delta\theta = 50,0$  °C. Drugim riječima, toplina otapanja natrijeva metoksida dovoljna je da smjesu metanola i katalizatora zagrije na temperaturu reakcije. Uz to, kako je pokazano u prethodnom odjeljku, transesterifikacija je blago egzotermna reakcija, pa je *ukupna potrebna energija* iz tablice 3 zapravo manja i navedena kao *stvarna potrebna energija*.

Nakon završetka reakcije transesterifikacije i separacije reakcijske smjese biodizelska se faza podvrgava čišćenju, najprije pranjem vodom u prikladnim kolonama. Nakon pranja odvaja se vodena faza, a esterska se (biodizel) odvodi u kolonu na odvajanje preostale vode i metanola. Izračun potrebne topline prikazan je u literaturi.<sup>3</sup> Tablica 4 prikazuje rezultate tog izračuna.

Obrada glicerolne faze odvija se tako da se najprije u prvoj destilacijskoj koloni odvajaju voda i metanol koji se potom odvođe u drugu kolonu. Toplina koja se troši u prvoj koloni sastoji se od topline koja je potrebna za dogrijavanje na radnu temperaturu isparivača te za samu destilaciju odnosno izdvajanje metanola i vode.<sup>3</sup> Tablica 5 prikaz je dobivenih rezultata.

T a b l i c a 4 – *Utrošena toplina za čišćenje metilnog estera (biodizela) po masi biodizela*T a b l e 4 – *Heat consumed for methyl-ester (biodiesel) purification per biodiesel mass*

Procesna jedinica Process unit	q / kJ t <sup>-1</sup>
grijalo vode za pranje washing water heater	41 913
grijalo estera ester heaters	110 015
predgrijač sušionika dryer preheater	83 868
vakuumski sušionik vacuum dryer	4 041
ukupno potrebna specifična toplina total specific heat needed	239 837

T a b l i c a 5 – *Toplina utrošena za obradu glicerolne faze po masi biodizela*T a b l e 5 – *Heat consumed for glycerol phase treatment per biodiesel mass*

Procesna jedinica Process unit	q / kJ t <sup>-1</sup>
predgrijač preheater	88 740
grijalo destilacijske kolone reboiler of distillation column	522 321
ukupno potrebna specifična toplina total specific heat needed	611 061

Metanol izdvojen u prvoj destilacijskoj koloni odvodi se u drugu, zapravo na sušenje. Ta kolona treba biti proračunata polazeći od toga da udjel vode u vršnoj struji ne smije biti veći od 0,05 % zbog toga što reciklirani metanol mora zadovoljiti uvjete za ponovnu upotrebu u transesterifikaciji. Destilacijski pak ostatak ne smije sadržavati više od 0,5 % metanola. Može se pokazati da takva kolona treba dvadesetak tavana, s tim da točno dimenzioniranje mora biti provedeno na temelju točnih podataka za svaki konkretan slučaj. Utrošena energija u toj koloni navedena je u tablici 6 pod *rekuperacija metanola*.

U destilacijskom ostatku prve kolone mora se neutralizirati katalizator. Ako je kiselina HCl, tada je ukupna razvijena toplina

$$\Phi_{\text{kat}} = 50\,388 \text{ kJ h}^{-1},$$

što je oko 8 % utroška topline u obradi glicerolne faze.

Potrošnja toplinske energije po fazama procesa proizvodnje biodizela pregledno je prikazana u tablici 6. Zbog nedostupnosti svih potrebnih podataka za točan izračun, navedene se vrijednosti mogu smatrati dobrom procjenom.

Kao što je vidljivo iz tablice 6, najviše energije troši se na prvi stupanj obrade glicerolne faze. Pojednostavljenom računom, polazeći od gornje ogrjevne vrijednosti petrodizela i veleprodajne cijene 8 kn/l, može se procijeniti da je trošak

T a b l i c a 6 – *Prikaz potrošnje energije prema fazama procesa po masi biodizela*T a b l e 6 – *Energy consumption in process parts of biodiesel per biodiesel mass production from rapeseed oil*

Faza procesa Process phase	Utrošak energije, MJ t <sup>-1</sup> Energy consumption, MJ t <sup>-1</sup>	Udjel / % Fraction / %
transesterifikacija transesterification	40,5	3,6
čišćenje biodizela biodiesel purification	239,8	21,4
obrada glicerolne faze glycerol phase treatment	611,1	54,7
rekuperacija metanola methanol recuperation	226,6	20,3
ukupno total	1118,0	100,0

energije potrošene za proizvodnju biodizela uz regeneraciju metanola oko 13 EUR po toni (za kapacitet od 30 000 t a<sup>-1</sup> iznosi približno oko 3 mil. kn), a uz dobivanje koncentriranog glicerola oko 31 EUR po toni biodizela (za kapacitet od 30 000 t a<sup>-1</sup> iznosi približno oko 7,5 mil. kn). Zbog toga su metode i postupci uštede energije vrlo značajni za profitabilnost cijelog poduhvata, pa se u tom kontekstu može razmatrati i upotreba topline razvijene pri neutralizaciji katalizatora.

U praksi se ponekad glicerol pročišćava do farmaceutske kvalitete. To znatno povisuje i troškove energije i zahtjeva investicije u dodatnu opremu. Cijena je međutim takvog glicerola znatno viša, pa odluku u svakom pojedinačnom slučaju mora donijeti investitor na temelju cjelovitih razmatranja.

## Nove tehnologije u proizvodnji biodizela

Kemijsko-inženjerska istraživanja klasičnog načina sinteze biodizela usmjerena su na razvoj djelotvornijih procesnih jedinica s ciljem da se reakcija transesterifikacije provede u što kraćem vremenu i/ili obujmu, po mogućnosti sa što manje nusproizvoda te što manjom potrošnjom energije.

Istraživanja koja su dovela do tehnologije temeljene na čvrstom katalizatoru, u laboratorijskoj su fazi kemijske prirode. Izvedba industrijskog postrojenja zahtijeva međutim primjenu sofisticiranih kemijsko-inženjerskih znanja jer je produkt rezultat vrlo složenih fizikalno-kemijskih procesa.

U nastavku se daje pregled najzanimljivijih dostignuća u oba slučaja.

### Kavitacijski reaktori

Tvrtka *The Hydro Dynamics*<sup>10</sup> razvila je novi tip reaktora, koji naziva SPR (*ShockWave Power Reactor*), a temelji se na efektu kavitacije. Kavitacija je nastanak mjehurića niskog tlaka u kapljevinau posredstvom mehaničke sile kao što je rotacija miješala. U SPR-u rotirajuće tijelo proizvodi milijune mikroskopskih mjehurića, koji pri rasprsnuću proizvode udarne valove, a ovi razbijaju procesni medij u čestice mikroskopske veličine. Zbog toga, kada se ta pojava odvija u dvofaznom sustavu kapljevina/kapljevina, nastaje velika međufazna površina. U procesnom prostoru postiže se ravnomjernija razdioba medija u usporedbi s klasičnim reaktorom s miješanjem, a vrijeme reakcije znatno se skraćuje.



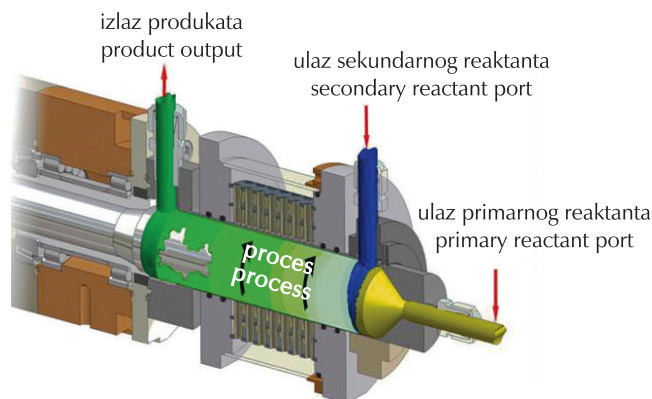
Slika 3 – Kavitacijski reaktor za proizvodnju biodizela  
Fig. 3 – Cavitation reactor for the biodiesel production

U komercijalnom SPR-u (slika 3) tipični rotor posjeduje najmanje 250 udubina radi namjerne "proizvodnje" kavitacijskih mjehurića ukupnog obujma nešto manjeg od 4 l. Svaki takav mjehurić vlada se kao malo miješalo, pa je razumljivo zašto u kratkom roku dolazi do potpunog izmješavanja faza.

Prema tvrdnjama proizvođača reakcija transesterifikacije u tom se reaktoru odvija praktički trenutno odnosno uz vrijeme zadržavanja manje od 2 s. To omogućava pravu kontinuiranu sintezu. Također, prema tvrdnjama proizvođača, moguća je upotreba i sirovine (ulja i masti) s većim udjelom primjesa uz produkt koji u potpunosti zadovoljava traženu kvalitetu biodizela, pri čemu se posebno naglašava mali udjel monoglicerida te lakoća prilagodbe velikim protocima odnosno kapacitetima postrojenja.

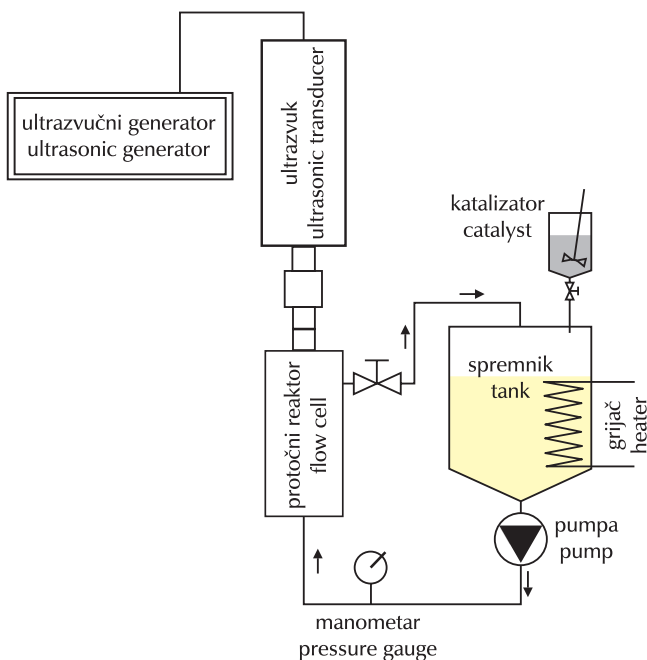
### Reaktor tipa obrtna cijev u cijevi

*Spinning Tube in Tube*<sup>11</sup> (STT, obrtna cijev u cijevi) naziv je reaktora koji je razvila tvrtka *KreidoBiofuels*, u čijem je srcu sustav dvije cijevi od kojih jedna, unutarnja, rotira. Protjecanje materijala odvija se u anularnom prostoru kao tzv. *Couetteov tok*, pa se reaktanti gibaju kroz sustav u tankom filmu zbog jake smične sile. Prema tvrdnjama proizvođača to stvara uvjete za reakciju čija je brzina za tri reda veličine veća od one u konvencionalnom reaktoru.



Slika 4 – Izvedba reaktora kao obrtna cijev u cijevi  
Fig. 4 – Spinning Tube in Tube reactor

STT 30 G naziv je za kompletne jedinice za proizvodnju biodizela, koja sadrži sve komponente potrebne za proizvodnju u skladu s važećim normama. U promotivnom materijalu tvrtka navodi da se biodizel koji zadovoljava uvjete norme ASTM D 6751 može dobiti u procesu s vremenom zadržavanja kraćim od sekunde, pri čemu jedinica proizvodnog kapaciteta od 100 000,00 t a<sup>-1</sup> zahtijeva samo 230 m<sup>2</sup> radne površine. Sam proces je kontinuiran, a prema tvrdnjama proizvođača i bez vode! Zbog tih procesnih karakteristika troškovi izgradnje odgovarajućeg pogona kao i operativni troškovi manji su, a i vrijeme izgradnje znatno je kraće. Reaktor se lakše prilagođava različitim sirovinama, čitav proces je jednostavniji, sigurniji i ne proizvodi otpadne vode, a čišćenje produkta zahtijeva manje napora.



Slika 5 – Shematski prikaz sinteze biodizela uz ultrazvuk<sup>13</sup>  
Fig. 5 – Biodiesel synthesis under ultrasonic irradiation<sup>13</sup>

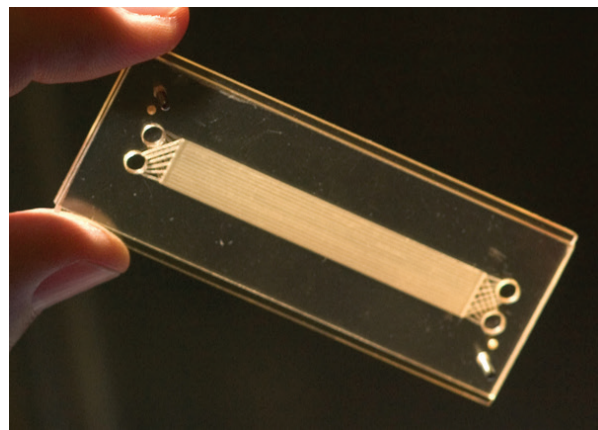
### Ultrazvučni reaktor

Primjena ultrazvuka opisana je u patentu *Maede i dr.*,<sup>12</sup> a pojednostavljeni prikaz čitavog procesa dan je na slici 5. Ultrazvučna energija primijenjena je i na reakciju transesterifikacije i na separaciju reakcijske smjese. Ultrazvuk određene frekvencije izaziva kavitaciju u kapljevinu zbog tlačnih valova koji pojačavaju prijenos tvari, a reakciju ubrzavaju lokalnim povećavanjem temperature i tlaka.

Uz manju količinu alkohola i katalizatora iskorištenje je znatno veće, a reakcija je nekoliko puta brža u odnosu na konvencionalnu izvedbu procesa. Posebno je važno da je u slučaju primjene ultrazvuka odvajanje faza znatno kraće i odvija se obično za desetak minuta. Uz to je nastali glicerol čistiji, a nastaje i manje sapuna.

### Mikroreaktori

Mikroreaktori su minijaturizirane reakcijske posude čije se dimenzije mjere submikrometarskim odnosno submilimetarskim mjerama.<sup>14</sup> Male izmjere mikroreaktora bitno smanjuju duljinu puta pri difuziji (engl. *diffusion path length*) reagirajućih molekula, što rezultira snažnom intenzifikacijom prijenosa tvari i topline. Drugim riječima, vrijeme koje je potrebno da molekule prijeđu granične slojeve nemješljivih faza smanjuje se na milisekunde ili čak nanosekunde. Kako se to postiže? U mikroreakcijskom sustavu stvara se kontinuirani stapni tok gdje dvije faze usporedno teku kroz kanal malog promjera (u konzultiranim radovima u rasponu od 0,1 do 1 mm), čime se difuzijski granični sloj smanjuje na oko 50  $\mu\text{m}$ ,<sup>13</sup> što je karakteristika koju je teško dobiti i u najintenzivnije miješanim šaržnim reaktorima. Intenzivna istraživačka djelatnost na ovom području odražava se i u sve većem broju publiciranih radova. Nedavno je prihvaćen i prvi američki patent *Methods and systems for improved bi-*



Slika 6 – Fotografija jednog mikroreaktora  
Fig. 6 – Photograph of one microreactor

*odiesel production*.<sup>15</sup> U njemu se kao prednosti ove tehnologije navode visoko iskorištenje (99,5 % u dvostupanjskom procesu), niska potrošnja energije, niski investicijski troškovi te kompaktna modularna izvedba koja omogućava primjenu i u nerazvijenim područjima.

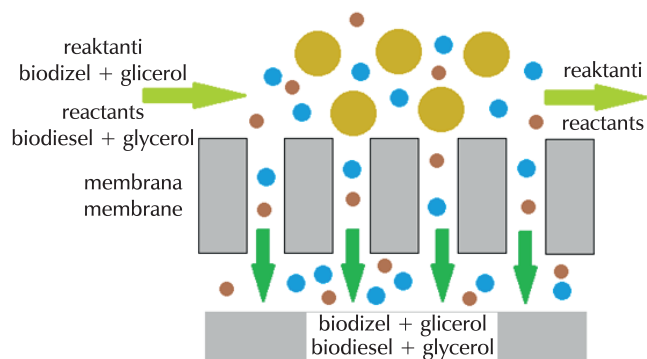
### Membranski reaktori

Membranski separacijski procesi poznata su metoda razdvajanja različitih smjesa. Uporaba membrana u reakcijskim procesima novijeg je datuma. Posebno valja istaći sljedeće prednosti membranskih reaktora:<sup>16</sup>

- integraciju reakcije i separacije u jedinstveni proces čime se izbjegavaju troškovi razdvajanja i recikliranja neizreagiranih komponenti,
- uklanjanje neželjenih sporednih reakcija.

Dva su osnovna tipa membranskih reaktora: katalitički i nekatalitički. Katalitički membranski reaktori imaju katalizator nanijet na membranu, dok u nekatalitičkim membranskim reaktorima membrana služi za razdvajanje sudionika reakcije. Materijali od kojih su membrane izgrađene su keramika, ugljen, oksidi ili metali.

Na slici 7 shematski je prikazan proces transesterifikacije u membranskom reaktoru<sup>17</sup> nekatalitičkog tipa u kojem se



Slika 7 – Shematski prikaz membranskog reaktora za sintezu biodizela

Fig. 7 – Schematic presentation of membrane reactor for biodiesel production

odvija simultano reakcija i separacija komponenti. Smjesa reaktanata (ulja, metanola i katalizatora) pumpa se kroz membranske module u kontinuiranoj petlji. Pri tome su kapljice ulja prevelike da prođu kroz pore membrana, dok su produkti topljivi u mobilnoj fazi pa mogu nesmetano prolaziti. Na taj se način praktički čisti produkti reakcije odvođe, ravnoteža pomiče u pravcu produkata, čime se povećava konverzija reaktanata. Veličina pora membrane (0,05 – 0,2  $\mu\text{m}$ ) ne dopušta prolaz niti mono- ili digliceridima niti sapunima nastalim neutralizacijom, pa je dobiveni produkt visoke kvalitete. Posebno se ističe mogućnost uporabe sirovina manjeg stupnja rafinacije i onih koje imaju visok udjel slobodnih masnih kiselina (rabljena jestiva ulja), čak do 5 %.

### Proizvodnja biodizela uz čvrsti katalizator transesterifikacije

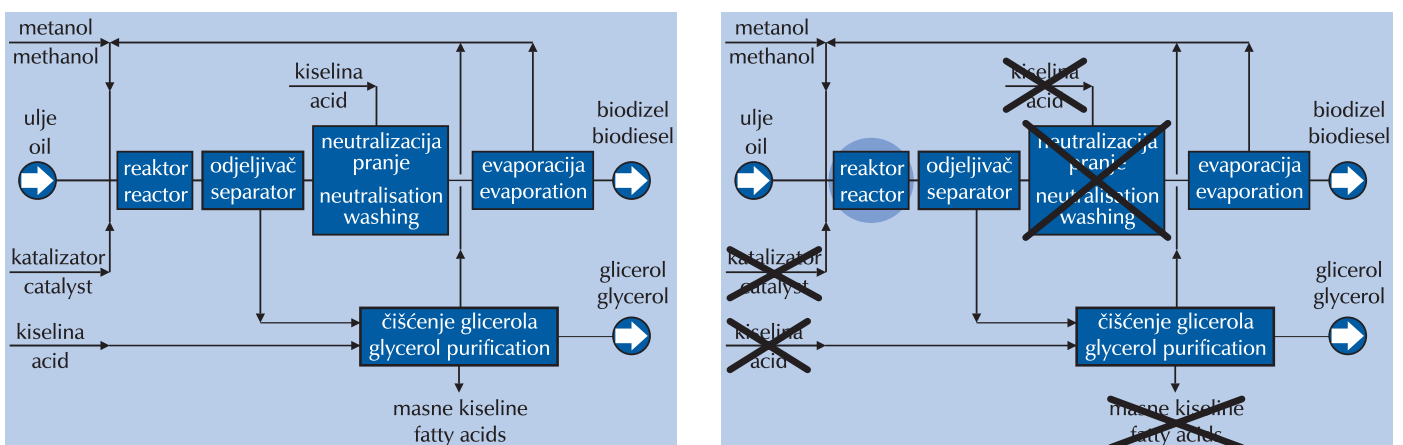
U svim do sada prikazanim postupcima proizvodnje biodizela, relativnu jednostavnost reakcijskog sustava slijede složenost i visoki troškovi čišćenja reakcijskog produkta, posebno tretman glicerolnog sloja. Iznimka u tom pogledu trebala bi biti primjena membranskih tehnologija, ali do sad usprkos obećavajućim rezultatima, prema dostupnim podacima, nisu izgrađena komercijalna postrojenja temeljena na toj tehnologiji.

Postupak baziran na drugačijoj kemiji, točnije čvrstom katalizatoru, rješava probleme čišćenja produkta. Na slici 8 lako je uočiti ključne razlike ovog u odnosu na konvencionalni postupak homogeno katalizirane transesterifikacije. Patent Francuskog instituta za naftu<sup>18</sup> pretvoren je u industrijski postupak pod imenom Esterfip-H, a komercijalizirala ga je tvrtka Axens. Prvo komercijalno postrojenje kapaciteta 160 000 t biodizela izgrađeno 2006. godine u Francuskoj, a izvješteno je i o nekoliko novih.

Reakcija transesterifikacije provodi se u dva slojna katalitička reaktora (eng. *fixed bed catalytic reactors*). Katalizator u obliku valjčića sadrži cinkove i aluminijske okside. Reakcijska smjesa se u reaktoru zagrijava na oko 200 – 210 °C i stavlja pod tlak od oko 60 bara. Prostorna brzina kapljevine (LHSV, engl. *liquid hourly space velocity*) je od 0,6  $\text{h}^{-1}$  do 0,4  $\text{h}^{-1}$ , što odgovara vremenu zadržavanja odnosno vremenu reakcije od 100 do 150 min, pri čemu se postiže konverzija od 94 do 95 %.

Reakcijska smjesa odlazi potom u isparivač, gdje se tlak smanjuje na oko 2 bara i najveći dio metanola ispari (80 – 90 %), a preko kondenzatora vraća u proces. Produkt se potom hladi na oko 50 °C i odvodi u odjeljivač, gdje se esterska odjeljuje od glicerolne faze. Esterskoj fazi se potom dodaje metanol do udjela jednakog onom u prvom reaktoru –  $w_{\text{CH}_3\text{OH}} = 45 - 55 \%$ . U sličnim uvjetima kao i u prvom reaktoru reakcija preesterifikacije se dovršava do razine monoglicerida od 0,8 %. Smanjenjem tlaka i ovdje se otpušta najveći dio metanola nakon čega se ostatak reakcijskog produkta uparava u vakuuomskom uparivaču. U drugom se odjeljivaču glicerol odvaja od esterske faze iz koje se još uklanjaju tragovi nečistoća da bi se dobio proizvod koji u potpunosti udovoljava zahtjevima norme EN 14214. Glicerol iz ovog stupnja reakcije vrlo je čist, dok se onaj iz prvog stupnja podvrgava postupku uklanjanja metanola i drugih organskih nečistoća. Metanol koji se vraća u proces ne smije imati udjel vode veći od 500  $\text{mg kg}^{-1}$  (500 ppm) kako bi nakon spajanja sa svježim metanolom i sušenim uljem maseni udjel ukupne vode ostao na razini od oko 500 do maksimalnih 700  $\text{mg kg}^{-1}$ . Glicerol se s dna kolone u kojoj se suši metanol odvodi u vakuuomski uparivač zbog uklanjanja tragova metanola, a potom u odjeljivač u kojem se razdvajaju zaostali metilni esteri i dobiva glicerol visoke čistoće. Prednosti ove tehnologije mogu se sažeti u sljedeće konstatacije: postupak ne zahtijeva regeneraciju katalizatora niti tretman s vodom, čišćenje produkta je mnogo jednostavnije, iskorištenja biodizela približavaju se teorijskim, dobiva se bez posebne dorade glicerol visoke čistoće (najmanje 98 %) koji ne sadrži nikakve soli.

Kemijsko-inženjerski aspekti ovakvog postrojenja drugačije su prirode od onih vezanih za konvencionalnu tehnologiju proizvodnje biodizela opisanu u ranijim poglavljima. Naime, procesni koraci katalitičkim reaktorima s fiksnim slojem mogu predstaviti slijedom događanja: prijenos reaktanata i energije iz središnjice kapljevine do površine katalizatora, njihova adsorpcija na površini katalizatora, eventualna difuzija u unutrašnjost katalitičke čestice, kemijska reakcija između adsorbiranih reaktanata i nastajanje adsorbiranih produkata (površinska reakcija), prijenos produkata iz unutrašnjosti zrna katalizatora do vanjske površine, desorpcija adsorbiranih produkata i konačno prijenos produkata do središnjice kapljevine. Tome se mogu dodati i mogući aspekti trovanja i regeneracije katalizatora nakon deaktivacije



Slika 8 – Usporedba procesa homogeno i heterogeno katalizirane transesterifikacije

Fig. 8 – Homogeneously and heterogeneously catalyzed transesterification process comparison

te utjecaj hidrodinamike sustava, što sve zajedno čini ovaj sustav uistinu složenim. Detaljnije informacije o tim se fenomenima mogu naći u mnogobrojnim udžbenicima o katalitičkim reaktorima.

## Zaključak

Podatci o toplinskim karakteristikama sirovina za proizvodnju biodizela kao i samog biodizela u literaturi su ili nedostupni ili znatno variraju. Ovdje su navedeni podatci za specifične toplinske kapacitete koji se čine najpouzdanijim, dok su vrijednosti za metilne estere biodizelskih komponenti, po dostupnim informacijama, prvi put sustavno izložene.

Potrošnja topline po pojedinim fazama procesa homogene transesterifikacije pokazuje da je prijeko potrebno nastojati tako strukturirati proces da ukupna potrošnja energije bude minimalna jer u protivnom mogu nastati vrlo visoki operativni troškovi. Toplina reakcije transesterifikacije relativno je mala, pa se često zanemaruje u odgovarajućim izračunima. Pokazano je da se pokušaj izračuna te topline suočava s nepouzdanim podatcima, a eksperimentalnih mjerenja u literaturi nema, pa nije moguće u ovom trenutku točno ustanoviti vrijednost te veličine.

Istraživanje i razvoj novih procesnih jedinica u kojima se odvija reakcija transesterifikacije vrlo su intenzivni. Posebno je potrebno ukazati na primjenu mikroreaktora, ali i drugih tipova procesnih jedinica temeljenih na različitim fenomenima kao što su kavitacija, membranska separacija ili primjena ultrazvuka. Iako su predstavljene mogućnosti takvih tehnologija u pogledu uštede vremena i energije te poboljšanja kvalitete produkta značajne, još uvijek nije izviješteno o njihovim komercijalnim primjenama.

Proces proizvodnje biodizela uz čvrsti katalizator izveden je kao komercijalno postrojenje. Ne postoje studije koje bi nepristrano i cjelovito analizirale njegove prednosti i nedostatke u usporedbi sa standardnim homogeno kataliziranim postupkom, jer je broj takvih postrojenja još uvijek mali. Važno je istaći da su kemijsko-inženjerski aspekti ove tehnologije vrlo složeni i u ovom su radu samo naznačeni.

Svrha je ove serije radova bila u prvom redu pokazati eminentno kemijsko-inženjersku prirodu sinteze biodizela i predstaviti ključne fenomene koji ju karakteriziraju sa željom da doprinesu poticanju kemijsko inženjerskih istraživanja sinteze ove, ali i drugih vrsta biogoriva u nas. To je, naime, jedan od ključnih preduvjeta mogućeg razvoja vlastitih tehnologija u ovom iznimno važnom području za energetske neovisnost zemlje. U protivnom ćemo i dalje biti samo tržište za inozemne tvrtke koje će nastaviti tehnološku kolonizaciju.

## Popis simbola i kratica

### List of symbols and abbreviations

$c_p$	– specifični toplinski kapacitet, $J g^{-1} K^{-1}$ – specific heat capacity, $J g^{-1} K^{-1}$
$\Delta_{sol} H_m^\circ$	– standardna molarna entalpija otapanja, $kJ mol^{-1}$ – standard molar enthalpy of solution, $kJ mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\circ$	– standardna molarna entalpija stvaranja, $kJ mol^{-1}$ – standard molar enthalpy of formation, $kJ mol^{-1}$
$\Delta_r H_m^\circ$	– standardna molarna reakcijska entalpija, $kJ mol^{-1}$ – standard molar reaction enthalpy of reaction, $kJ mol^{-1}$
$h$	– specifična entalpija, $kJ kg^{-1}$ – specific enthalpy, $kJ kg^{-1}$
LHSV	– prostorna brzina kapljevine (protok reaktanata / obujam reaktora), $h^{-1}$ – liquid hourly space velocity (reactant flow / reactor volume), $h^{-1}$
$M$	– molarna masa, $kg mol^{-1}$ – molar mass, $kg mol^{-1}$
$Q$	– toplina, $kJ$ – heat, $kJ$
$q$	– specifična toplina, $kJ t^{-1}$ – specific heat, $kJ t^{-1}$
$q_m$	– maseni protok, $kg h^{-1}$ – mass flow rate, $kg h^{-1}$
$r$	– množinski omjer – amount ratio
$T$	– termodinamička temperatura, $K$ – thermodynamic temperature, $K$
$\vartheta$	– Celsiusova temperatura, $^\circ C$ – Celsius temperature, $^\circ C$
$\nu$	– stehiometrijski broj – stoichiometric number
$\Phi$	– toplinski tok, $kJ h^{-1}$ – heat flow rate, $kJ h^{-1}$
GL	– glicerol – glycerol
kat	– katalizator – catalyst
MEMK	– metilni ester masne kiseline – fatty acid methyl ester
RU	– repičino ulje – rapeseed oil
SPR	– ShockWave Power Reactor
STT	– obrtna cijev u cijevi – spinning tube in tube
SU	– suncokretovo ulje – sunflower oil
TAG	– triacilglicerol – triacylglycerol

## Literatura

### References

1. D. Sinčić, Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije, *Kem. Ind.* **63** (1-2) (2014) 19–31.
2. D. Sinčić, Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. II. Svojstva reakcijskog produkta, kinetika procesa i bilance mase, *Kem. Ind.* **63** (1-2) (2014) 33–39.



3. D. Sinčić, Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
4. K. Chandran, T. G. Srinivasan, A. Gopalan, V. Ganesan, Standard molar enthalpies of formation of sodium alkoxides, *J. Chem. Thermod.* **39** (2004) 449.
5. Z. Kolska, J. Kukul, M. Zabransky, V. Ruzicka, Estimation of the heat capacity of organic liquids as a function of temperature by a three-level group contribution method., *Ind. Eng. Chem. Res.*, osobna komunikacija (2008).
6. K. Chandran, T. G. Srinivasan, A. Gopalan, V. Ganesan, Standard molar enthalpies of formation of sodium alkoxides, *J. Chem. Tehrmod.* **39** (2004) 449.
7. Lange's Handbook of Chemistry, J. A. Dean, ur., McGraw Hill, 1973.
8. Design Institute for Physical Properties Research (DIPPR), AIChE, project 801, 2006.
9. Tvornica Evonik (Degussa), osobna komunikacija (2008).
10. Hydro Dynamics, Inc. URL: [www.Hydrodynamics.com](http://www.Hydrodynamics.com).
11. Kreido Biofuels Inc. URL: [www.Kreido.com](http://www.Kreido.com).
12. Y. Maeda, M. Vinatoru, C. E. Stavarach, K. Iwai, H. Oshige, Method for producing fatty acid alcohol ester, US Patent 6 884 900 (2005).
13. Hielscher – Ultrasound technology. URL: [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com).
14. W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lehr, Microreactors for chemical synthesis and biotechnology – Current developments and future application, u A. Manz, H. Becker (ur.), *Microsystem technology in chemistry and life science*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1998, str. 1–10.
15. B. H. Dennis, R. E. Billo, C. R. Oliver, J. W. Priest, E. S. Kolesar, Methods and systems for improved biodiesel production, US Patent 8404005 (2013).
16. J. N. Armor, Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products, *J. Membr. Sci.* **147** (1990) 217.
17. BioDiesel Reactor (BDR) Technologies. URL: <http://www.bdrtechnologies.com/>.
18. L. Bournay, G. Hillion, P. Boucot, J.-A., Chodorge, C. Bronner, A. Forestiere, Process for producing alkyl esters from a vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol Institut Francais du Petrole, US Patent 6 878 837 (2005).

## SUMMARY

### Chemical Engineering Aspects of Biodiesel Production.

#### III. Heat Balances and New Advances in Biodiesel Technology

D. Sinčić

Energy costs are the key characteristic of any industrial plant, so that adequate importance should be given to the heat balances calculations at its design stage. The precondition for corresponding calculations is the knowledge of heat properties of reaction system components. To that end, this paper presents data on the heat capacities of vegetable oils and biodiesel. Particular importance has been given to the biodiesel components data, which are fully presented here for the first time. The heat of transesterification reaction calculation is presented here for the first time as well. The heat balances of separate production process phases are delineated. The advances in production technologies and process unit development are also described.

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

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