



# Industrijski procesi dobivanja biodizela Industrial processes of getting biodiesel

Dinko Sinčić

Zagrebački Holding, Razvojno središte za proizvodnju bioenergenata, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

## Sažetak

U radu se opisuju neki važni industrijski procesi dobivanja biodizela. Prikazane su njihove osnovne karakteristike te naglašena prikladnost šaržnim ili kontinuiranim izvedbama. Navedeni su podaci o potrošnji energije. Posebno je ukazano na važnost analize i poznavanja inženjerskih aspekata pojedine tehnologije u postupku izgradnje konkretnog postrojenja. Također je naglašena potreba za formuliranjem jedinstvenog obrasca kao temelja za mjerodavnu prosudbu ponuđenih tehnologija u tom postupku.

Ključne riječi: biodizel, biogoriva, transesterifikacija, ulje

## Summary

Certain important industrial processes for biodiesel production have been described in the paper. Their main characteristics have been described and suitability to continuous or discontinuous operation discussed. The energy consumption data for specific technologies have been presented. In particular, the importance of analysis and knowledge of engineering aspects of particular technology in the process of specific plant construction has been emphasized. Also, the need for formulation of the questionnaire as a basis for proper and unbiased evaluation of various technologies in that process has been pointed out.

Key words: biodiesel, biofuels, transesterification, oil

## 1. Uvod

Razlozi za proizvodnju biogoriva, pa tako i biodizela, mogu se danas smatrati općeprihvaćenim. Detaljno se o tome govori s različitih aspekata u literaturi, a cjelovita rasprava prikazana je i u nedavno objavljenoj monografiji (Sinčić, 2008). Poticaji koje je dala Europska unija kroz Direktivu 2003/30/EC (EC, 2003) ubrzali su razvoj industrijskih procesa pa se na tom relativno novom području pojavilo niz tvrtki koje nude svoje tehnologije. U ovom se radu predstavljaju glavne značajke nekoliko karakterističnih tehnologija proizvodnje biodizela koje se nude i našim potencijalnim investitorima.

## 2. Pregled industrijskih tehnologija

Postrojenja koja se u nas grade različitih su kapaciteta. Neka su od njih izgrađena s prvenstvenom namjerom korisne uporabe korištenih ulja za prženje, druga polaze od šire palete sirovina, ali bi se iz kapaciteta dalo zaključiti da im je prvenstvena namjena zadovoljenje potreba domaćeg tržišta. Tek se dovršava jedno postrojenje kapaciteta oko 100 000 t a<sup>-1</sup>, dok se planira nekoliko postrojenja s kapacitetima od 150 000 – 200 000 t a<sup>-1</sup>. Naravno da tako velike količine ne mogu biti namijenjene domaćem tržištu, već moraju računati na izvoz. Zbog toga je odabir lokacije iznimno važan aspekt kojem, čini nam se, pojedini investitori ne pridaju dužno značenje.

Kapacitet postrojenja određuje način proizvodnje koji može biti diskontinuiran, dakle šaržni, ili kontinuiran. Za mala postrojenja, kao i za česte promjene sirovina, pogodan je šaržni postupak jer je fleksibilniji, a svaka se šarža može prilagoditi karakteristikama sirovina (Sinčić, 2008).

Komercijalne tehnologije koje stoje na raspolaganju potencijalnim investitorima ne ograničavaju se striktno na samo šaržne ili kontinuirane procese. Stoga je podjela koja slijedi utemeljena na prosudbi autora o prikladnosti pojedinih tehnologija specifičnom načinu provedbe procesa.

### 2.1. Šaržni postupci i tehnologije proizvodnje biodizela

Tehnologija tvrtke Biorafineria SK tipičan je šaržni proces. Tu je tehnologiju razvio tim stručnjaka na čelu s J. Cvengrošem, profesorom na Slovačkom tehničkom sveučilištu, na temelju dugogodišnjeg razvojno-istraživačkog rada. Na žalost, konkretne podatke o karakteristikama tehnologije koja se komercijalno nudi nismo uspjeli dobiti. Međutim, u brojnim radovima i patentima opisani su različiti aspekti njihovog postupka sinteze biodizela, a posebno je detaljan jedan rad Cvengroša i Povžaneca (1996), koji ćemo zbog toga detaljnije predstaviti.

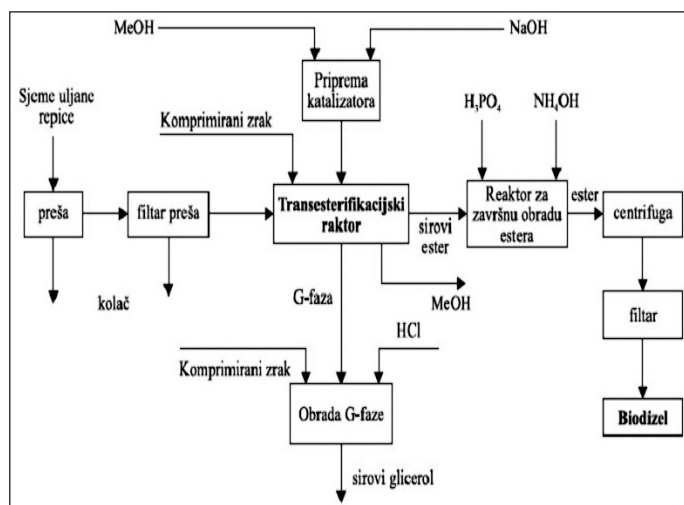
Shematski prikaz procesa opisanog u tom radu dan je na slici 1. Polazi se od hladno prešanog ulja koje je obrađeno tako da ima kiselinski broj manji od 2 mg KOH/g, a udjel vode manji od  $w = 0,1$  %. Katalizator je NaOH.

Reakcija se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju je molni omjer  $r_{\text{MeOH} + \text{IAG}} = 4,5 : 1$ , dok je  $r = 0,95 : 1$  u drugom. Faze traju 1 do 2 sata. Nakon separacije glicerolna faza (u stručnim se radovima i komercijalnim prikazima često rabi naziv G-faza) se odvodi u poseban spremnik. Nakon što je drugi stupanj završen, ester se podvrgava propuhivanju zrakom radi uklanjanja metanola, koji je već većim dijelom prešao u G-fazu. Smjesa zraka i metanola kondenzira se radi recikliranja metanola. Sirovi

Corresponding author: [dinko.sincic@zg.htnet.hr](mailto:dinko.sincic@zg.htnet.hr)

ester se obrađuje s fosfornom kiselinom radi uklanjanja ostataka katalizatora i smanjenja pepela koji potječe od natrijevih soli slobodnih masnih kiselina.

Nakon što je završen taj korak dodaje se amonijak radi neutralizacije slobodnih masnih kiselina i suvišne fosforne kiseline. Nastale soli uglavnom se istalože. Kako amonijeve soli izgaraju bez pepela, eventualni zaostatak u esteru ne čini problem. Višak amonijaka se uklanja propuhivanjem zraka. Završna obrada estera izvodi se centrifugiranjem, čime se uklanjaju i posljednji tragovi anorganskih tvari. Iskorištenje procesa je  $Y=97\%$ . Čisti ester se još filtrira ( $d_{\text{filtra}} = 4 \mu\text{m}$ ) i odvodi na skladištenje.



Slika 1. Shema postupka Cvengroša i Povžaneca (1996)  
Figure 1. Sheme of procedure Cvengroša i Povžaneca (1996)

Glicerolna faza se obrađuje najprije uklanjanjem metanola, a potom se dodaje klorovodična kiselina da se pH snizi na oko 6. Zbog zakiseljavanja alkalni sapuni se cijepaju i prelaze u polarnu fazu. Inače oni uzrokuju i prijelaz određene količine estera u G-fazu radi svojih emulzificirajućih svojstava. Zakiseljavanje izaziva razdvajanje faza, a lakšu fazu čine ester i slobodne masne kiseline. Sirovi glicerol sadrži  $w = 78 - 82\%$  glicerola,  $w = 6 - 8\%$  NaCl,  $w = 1 - 2\%$  metanola,  $w = 10 - 12\%$  vode i  $w = 1 - 2\%$  organskih supstancija, u prvom redu estera i slobodnih masnih kiselina (SMK). pH se zatim podiže na oko 8 radi vezanja SMK-a nakon čega se odvodi na sustav uparivača na daljnje pročišćavanje. Sloj iznad glicerinske faze sadrži oko 30 - 40 % SMK, a ostatak je ester.

Tvrtka **Biodiesel Technologies** ([www.biodieseltechnologies.com](http://www.biodieseltechnologies.com)) je svoj postupak zaokružila izvedbom postrojenja smještenog u kontejner dimenzija 6,1 x 2,4 x 2,6 m. To omogućuje brzu i laku instalaciju postrojenja koje je prethodno ispitano u tvornici, a kapaciteta je  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  odnosno  $8\,000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ .

Prednosti takvog postrojenja su prema navodima tvrtke BDT sljedeće:

- brza isporuka i početak rada,
- obuka radnika uključena u cijenu,
- amortizacija investicije u približno dvije godine,
- "plug&play" sustav, spremnost za rad nakon spajanja izvora energije, vode i komprimiranog zraka,
- kontinuirana proizvodnja,

- minimalan broj radnika (jedan operator po procesnoj jedinici i smjeni),
- mali volumen postrojenja,
- moguća modularna ekspanzija,
- mogućnost korištenja različitih ulja,
- proizvodnja bez onečišćenja ili otpada.

Ti navodi se moraju uzeti s dozom opreza budući da kontinuirana proizvodnja zahtijeva stalnu kvalitetu sirovina. Promjena tipa sirovina ili uzimanje korištenog i otpadnog ulja može uzrokovati poteškoće pri ugađanju procesnih varijabli.

Sam proces transesterifikacije je dvostupanjski, temperatura reakcije  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Čišćenje estera izvodi se pranjem kiselom i čistom vodom u tri stupnja. Voda se odjeljuje centrifugiranjem, a konačni produkt se dobiva sušenjem u vakuumu.

Pri uporabi korištenog ulja za prženje (KUP-a), poseban su problem slobodne masne kiseline. Za takve slučajeve BDT nudi tzv. jedinicu za predobradu s oznakom FRU (FRU – *fatty acid reduction unit*, 500/1000 označava kapacitet). To je procesna jedinica koja se priključuje na centralnu procesnu jedinicu (CPU), a instalirana je također na 6,1 x 2,4 m okvir i spremna za rad priključkom na pojne tokove i energiju. Otpadno ulje prije ulaza u FRU mora biti filtrirano ( $d_{\text{filtra}} = 25 \mu\text{m}$ ). FRU sadrži stanicu za pripremu 20 postotnog kalijevog metoksida. Ovdje se dovodi i G-faza iz CPU i miješa s uljem. Omjer pojedinih sirovina, posebice omjer metoksida i ulaznog ulja, zavisi od karakteristika ulaznog ulja. Za dobro izmješavanje upotrebljavaju se statička mješala, a temperatura se drži na  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , što također pridonosi boljem izmješavanju svih kapljevina.

Nakon reakcije smjesa se odvodi u taložnik, gdje se uljna faza odvaja od G-faze koja sadrži najveći dio masnih kiselina u obliku sapuna. Na taj se način udjel slobodnih masnih kiselina smanjuje na manje od  $w = 1,5\%$ .

Potrošnja električne energije kreće se oko  $50 \text{ kWh t}^{-1}$ , ali se u tom slučaju smanjuje potrošnja energije u CPU jer sirovina dolazi predgrijana. Također je potreban i komprimirani zrak s potrošnjom energije 5 - 7 kWh. Voda se može smanjiti ispod  $w = 0,1\%$ .

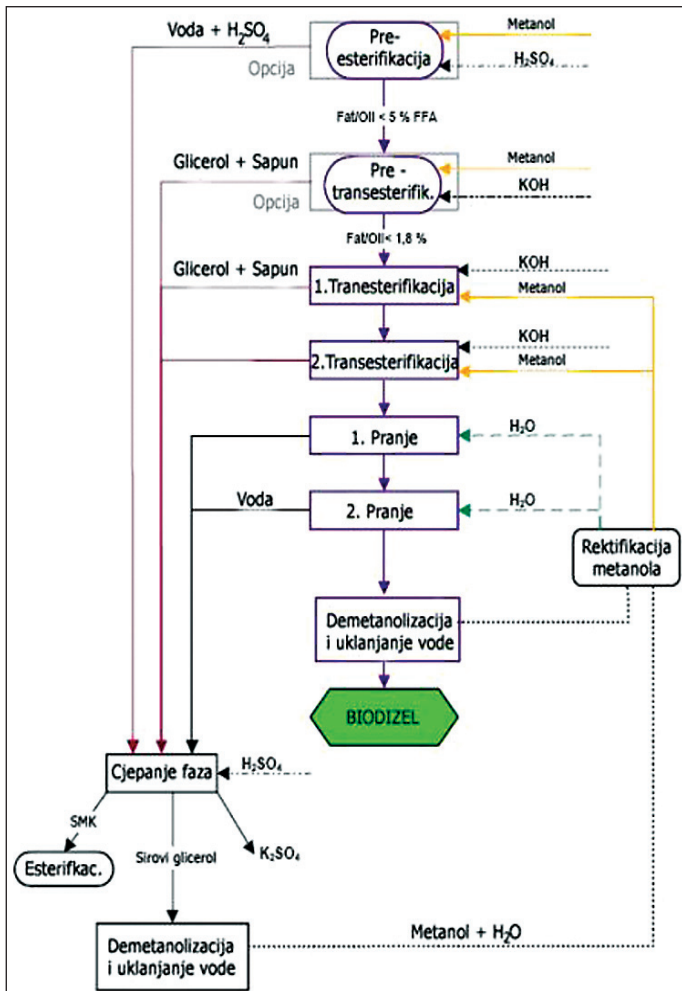
Tvrtka **Energea** (Energea Umwelttechnologie) osnovana je 1997. Prvo postrojenje kapaciteta  $40\,000 \text{ t a}^{-1}$  prema vlastitom patentu sagrađeno je 2001. u Zistersdorfu, Austrija. Većina proizvodnih postrojenja koje je izgradila ta tvrtka kapaciteta su do  $40\,000 \text{ t a}^{-1}$ , ali su izgrađena i dva postrojenja od  $250\,000 \text{ t a}^{-1}$ .

Proces na kojem se temelji tehnologija tvrtke **Energea** (Energea Umwelttechnologie; Ergun, N., 2006.) polazi od činjenice da je početak reakcije transesterifikacije dvofazni reakcijski sustav kapljevina – kapljevina. Kako je u tom periodu brzina procesa zavisna od međufazne površine, njezino povećanje postiže se posebnom izvedbom reaktora. U jednoj izvedbi je to posuda s kuglicama različitog promjera i mogućim dodacima kao što su razbijači toka, propeleri.

U drugoj modifikaciji reakcija se odvija u cijevnoj zavojnici također s različitim punilima u obliku metalnih kuglica različitih veličina kao i razbijača toka i sličnih umetaka. Jaka turbulencija izaziva raspršivanje faza, a to ima za posljedicu veliku međufaznu površinu. I ultrazvuk se može uporabiti kao način stvaranja velike reakcijske međufazne površine. Obrada



reakcijskog produkta također je moguća na dva temeljna načina: sustavom uparivača, a potom vakuumskom destilacijom. Destilacijski ostatak se odvodi na odjeljivač iz kojeg se gornja faza koja sadrži neizreagirane tvari vraća u reaktor. U drugoj modifikaciji autori navode membransku filtraciju kao metodu razdvajanja produkata.



Slika 2. Shema procesa prema patentu tvrtke Energea (Energea Umwelttechnologie)  
 Figure 2. Sheme of procedure based on patent Energea firm (Energea Umwelttechnologie)

Shema industrijskog procesa prikazana je na slici 2. Reakcija se odvija u dva stupnja. Kao katalizator se upotrebljava KOH, a za zakiseljavanje sumporna kiselina. Za manje proizvodne kapacitete prikladan je sustav koji se montira na unaprijed napravljena postolja kao zasebni moduli i to: metanol-KOH jedinica za miješanje, kontinuirani transesterifikacijski modul, modul za rekuperaciju metanola, modul za separaciju glicerol-sapuni te modul za kontinuiranu esterifikaciju sirovina ukoliko one imaju visoki kiselinski broj (korištena i otpadna ulja i sl.)

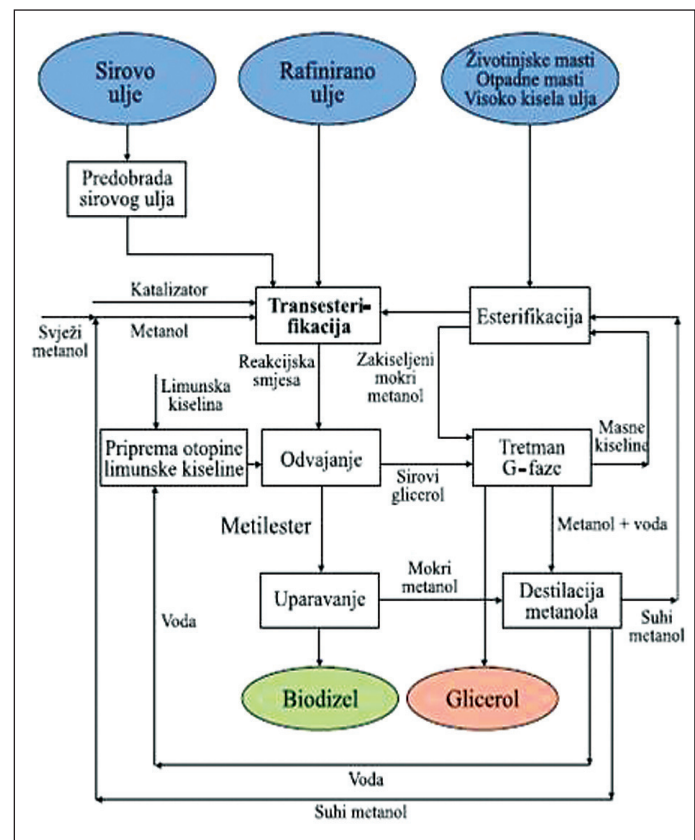
## 2.2. Kontinuirani procesi i tehnologije proizvodnje biodizela

U prethodnom su odjeljku detaljnije prikazana tri šaržna postupka proizvodnje biodizela. Pregled koji slijedi posvećen je u prvom redu postupcima prikladnim za veće proizvodne kapacitete.

Korisno je najprije upozoriti na neke procesne razlike šaržnih i kontinuiranih procesa. Kada se radi šaržnim postupkom, u početnoj fazi reakcije nastaje dvofazni, heterogeni sustav jer se metanol i ulje ne miješaju, ali s napredovanjem reakcije nastaju komponente koje djeluju kao uzajamna otapala pa dolazi do homogenizacije smjese. U kontinuiranom postupku postoji, međutim, stacionarno stanje koje je definirano s određenim udjelima produkata i reaktanta koji su u dovoljnoj koncentraciji da čine reakcijsku smjesu homogenom. To naravno povećava i brzinu reakcije, pa otuda relativno niska vrijednost za ukupno vrijeme zadržavanja procesa. Osim toga, niža viskoznost reakcijske smjese omogućava da se isti intenzitet miješanja dobiva sa znatno manjim unosom energije pa se time postiže povećanje energetske učinkovitosti sustava. Kontinuirani postupci imaju još i tu prednost da su volumeni reakcijske smjese i procesne jedinice manji pa je smanjena i opasnost od požara i sličnih akcidenta.

Prema dostupnim podacima, najveći broj postrojenja za biodizel u ovom trenutku izvodi firma Ballestra. Osnovana je u Milanu krajem četrdesetih godina prošlog stoljeća s područjem rada u ulju i detergentima. Tvrtka DeSmet osnovana je 1946., kada je Jean-Albert DeSmet razvio prvi proces za kontinuiranu ekstrakciju uljnih sjemenki. Od 2004. DeSmet Ballestra rade kao jedna tvornica.

Prvo postrojenje za proizvodnju biodizela u Italiji tvrtka Ballestra konstruirala 1993. godine. *Ballestrina* tehnologija (Oleochemicals & Biodiesel, www.desmetballestraoleo.com) temelji se na trostupanjskoj kontinuiranoj transesterifikaciji.



Slika 3. Shema postupka tvrtke Ballestra  
 Figure 3. Sheme of procedure Ballestra firm





Proces je tako dizajniran da je količina efluenata odnosno otpadnih materijala zanemariva. Prema potrebi Ballestra isporučuje cjelokupnu tehnologiju polazeći od sjemenki, dakle ekstrakciju ulja te odgovarajuće korake predobrade. Kao sirovina može se upotrebljavati repičino, sojino, suncokretovo ulje, korištena ulja, životinjske masti te općenito ulja i masti s visokim kiselinim brojem. Kao katalizator se rabi metoksid otopljen u bezvodnom metanolu. Reakcijska temperatura je niža od 60 °C i maksimalni tlak je 1,5 bara. Ukupno vrijeme zadržavanja u čitavom postrojenju je oko 2 h, a iskorištenje kontinuirane transesterifikacije 99,8 %-tno, ali se ta brojka odnosi na omjer ulje/biodizel. Kako se ne navode detalji karakteristika polaznog ulja, navedena bi brojka mogla biti čak i veća od teorijske vrijednosti!

Reaktori u kojima se odvija transesterifikacija dizajnirani su tako da se glicerol odvaja za vrijeme procesa, što sprječava povratne reakcije, a smanjuje potrošnju katalizatora. Prečišćavanje esterske faze izvodi se pranjem otopinom limunske kiseline. Prije pranja esterska faza se podvrgava uparavanju, čime se rekuperira dio metanola koji je u suvišku. Taj metanol je dovoljno suh da se može reciklirati. Dobiveni glicerol je oko 90 %-tni, pa se za eventualnu farmaceutsku upotrebu treba još pročišćavati.

Tvrtka **AT Agrartechnik GmbH** (Biodiesel International, <http://www.biodiesel-intl.com/>), utemeljena 1982.god. Od 1990. intenzivira razvojni i istraživački rad s glavnim usmjerenjem na biodizel iz repičinog ulja, ali i praktički sva druga ulja raspoloživa na tržištu, koja se mogu koristiti zasebno ili kao smjese u bilo kojem omjeru.

Zavisno od svojstava sirovina, postupak je stvar odabira potencijalnog investitora. Naime, zbog situacije na tržištu prijeko je potrebna i fleksibilnost i velikih postrojenja, mada su pravila pri promjeni sirovina drugačija u odnosu na šaržne procese.

Za sirova ulja nudi se odgovarajuća predobrada, a visok udjel slobodnih masnih kiselina rješava se predesterifikacijom. Proces se odvija u dva stupnja transesterifikacije i odvajanja produkta, nakon čega se produkt podvrgava čišćenju. Kao katalizatori rabi se kalijeva lužina, pa pri neutralizaciji sa sumpornom kiselinom nastaje kalijev sulfat, koji se može koristiti kao umjetno gnojivo. Iskorištenje je procesa oko 99%. Utrošak energenata/ t biodizela : 350 kg pare i 35 kWh pri kapacitetu 250000 t a<sup>-1</sup>. Nusprodukt glicerol je u koncentracijama 90 – 99,7% (farmaceutska kvaliteta), u skladu s zahtjevima investitora.

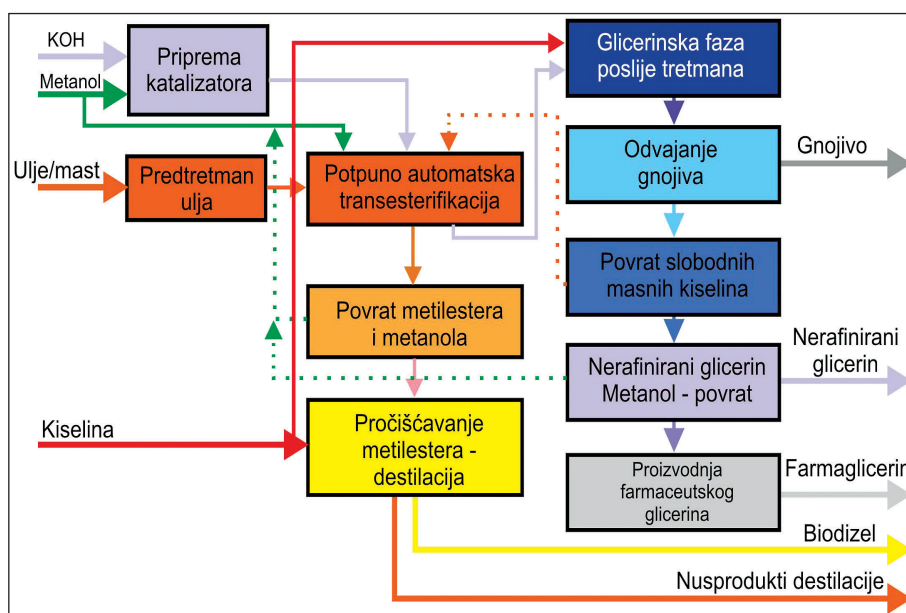
**BDI Biodiesel International AG** (Biodiesel International) osnovana 1996. kupnjom firme Vogel&Noot koja se bavi biodizelom od 1982. S ovim imenom tvrtka postoji od 2006.

Firma Vogel&Not je posebno bila usmjerena na razvoj postupaka za proizvodnju biodizela iz otpadnog ulja i masti kao sirovinama. Prvo industrijsko postrojenje izgradili su 1991. u

Murecku, Austrija. Tvrtka nudi kompletna postrojenja za proizvodnju biodizela uključujući planiranje i dizajn postrojenja, konstrukciju i puštanje u rad zajedno s tehničkim konzaltingom za vrijeme proizvodnje.

Kao sirovine mogu se rabiti vegetabilna ulja, korištena ulja, životinjske masti, smjese sirovina ili čiste supstancije. Za postrojenja koja su projektirana za jednu konkretnu sirovinu (*single feedstock plants*), ulje mora biti degumirano. Za višestruke sirovine (*multiple feedstock plants*) praktički nema ograničenja, ali zavisno o njihovoj kvaliteti primjenjuje se odgovarajuća predobrada i postobrada produkta.

Proces je potpuno automatiziran, polukontinuirani dvostupanjski uz recikliranje masnih kiselina. Zavisno od sadržaja slobodnih masnih kiselina, može se pojaviti potreba za predesterifikacijom. Kao katalizator upotrebljava se kalijeva lužina, KOH, a iskorištenje je, prema tvrdnji tvrtke, oko 100 % u slučaju jedne sirovine i do 100% u slučaju smjese sirovina. Katalizator se i ovdje pretvara u kalijev sulfat, koji se koristi kao gnojivo. Glicerol se može zavisno od želje korisnika proizvesti u



Slika 4. Shema postrojenja za proizvodnju biodizela prema postupku tvrtke BDI

Figure 4. Scheme of production plant for production of biodiesel based on procedure BDI firm

različitim stupnjevima čistoće, od 80 %-tnog do produkta farmaceutske čistoće. Također se tvrdi da nema proizvodnje otpadnih tvari niti otpadnih voda.

Shema postrojenja prikazana je na slici 4.

**CD-Process** tehnologiju razvio je J.Connemann (Transesterification of biogenic oils and fats), a plasira se kroz tvrtke Westfalia Separator Food Tec i Cimbria Sket. Jedan od prvih procesa industrijske veličine u Europi započeo je 1991. u Leeru, Njemačka. Postupno su se kapaciteti postrojenja temeljeni na toj tehnologiji povećavali, a najveći su, u izgradnji, 275 000 t a<sup>-1</sup>.

Ovaj proces zahtijeva neutraliziranu i degumiranu sirovinu. Ukoliko to nije slučaj potrebni su postupci dorade koji zavise o vrsti sirovine.

CD-tehnologija je potpuno automatizirani dvostupanjski transesterifikacijski proces uz istovremenu kontinuiranu sepa-



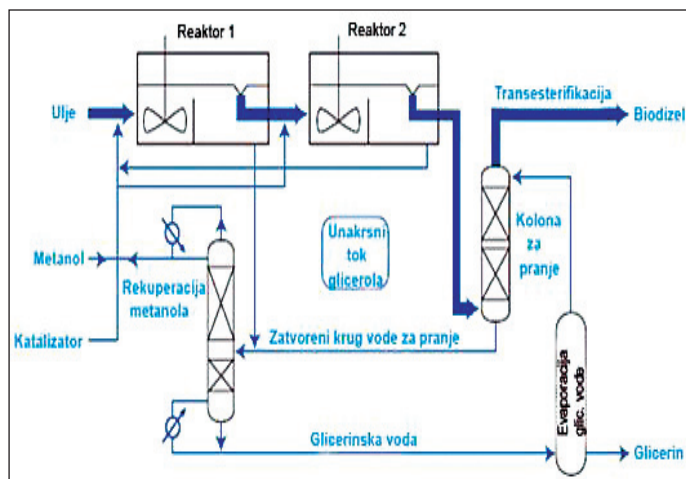
raciju glicerolne faze centrifugama, a iskorištenje je veće od 98%. Centrifuge se koriste i za odvajanje faza pri pranju esterske faze vodom. Biodiesel se nakon pranja suši u vakuumskom sušioniku. Utrošak pomoćnih sredstava je sljedeći: para: 200-400 kg t<sup>-1</sup>, struja: 20-30 kWh t<sup>-1</sup>.

Nusprodukti su glicerol različitih stupnjeva čistoće, slobodne masne kiseline te kruti NaCl kod destilacije glicerola. Raspon kapaciteta postrojenja koje se nude: 35 000 – 500 000 t a<sup>-1</sup>

**Tvrtka Lurgi** osnovana je 1897. Sada radi u okviru GEA Grupe. Prvi biodizelsko postrojenje od 100 000 t a<sup>-1</sup> izgradila je u Marlu 2002

Shema **Lurgijevog postupka** (Lurgi Biodiesel, www.lurgi.com) prikazana je na slici 7.4. Proces se odvija kroz dvije procesne jedinice, mješač i taložnik (engl. mixer-settler). U prvi reaktor se doziraju ulje, metanol i katalizator – natrijev metoksid, a u taložnom dijelu odvajaju se faze. Lakša faza koja sadrži ester odvodi se u drugi reaktor uz dodatak “svježeg” metanola i katalizatora. U drugom reaktoru se reakcija dovršava uz postizanje visoke konverzije. Teža faza iz drugog reaktora sadrži nešto glicerola, ali i suvišak metanola i katalizatora pa se vraća u prvi reaktor. Esterska faza se odvodi u kolonu za pranje, gdje se u protustrujnom kontaktu s vodom uklanjaju zaostale nečistoće. Voda iz te kolone se odvodi u jedinicu za rekuperaciju metanola u kojoj se zajedno s težom fazom iz prvog reaktora “izvlači” metanol. Destilacijski ostatak se podvrgava uparavanju nakon čega se dobiva sirovi glicerol. Kao prednosti postupka Lurgi ističe sljedeća obilježja:

- tehnologija pogodna za različite sirovine,
- kontinuirani postupak pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C, dakle na niskoj temperaturi,
- sustav reaktora s unakrsnim tokom glicerola koji omogućava maksimalnu konverziju,
- proces koristi suvišak metanola, ali se on u potpunosti reciklira,
- zatvoreni krug procesne vode rezultira u minimalnom proizvodnjom otpadne vode,
- oštra separacija faza pomoću specijalnog gravitacijskog postupka što čini nepotrebnim upotrebu centrifuga,
- visoko iskorištenje sirovina, pa 1000 kg ulja daje 1000 kg biodizela (iskorištenje 99,5 % ako se pretpostavi potpuno čisto ulje!).



**Slika 5.** Shema proizvodnog procesa tvrtke Lurgi  
**Figure 5.** Sheme of manufacturing process Lurgi firm

Zbog razloga zanimljivosti izvedbe, prikazat ćemo još dva tehnološka postupka proizvodnje biodizela.

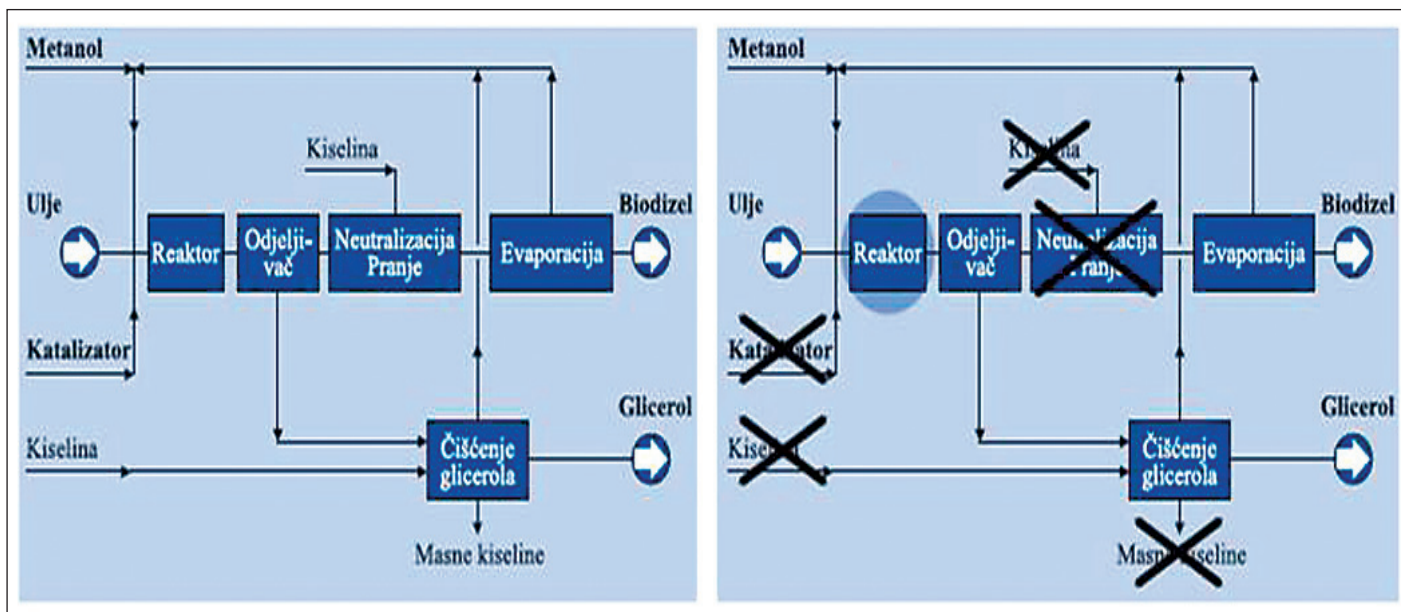
Henkelov proces i patent (Assmann, 1996.) postavlja kao cilj kontinuirani proces visokog stupnja iskorištenja koji bi imao niske troškove održavanja, niske investicijske troškove kao i troškove energije, a uz to bi bio jednostavan i siguran za vođenje. Prema autorima patenta taj problem je riješen izvedbom transesterifikacije u dva stupnja u cijevnim reaktorima. Vrijednost je Re značajke struje reakcijske smjese veća od 10 000, što osigurava dobro izmješavanje. Ulje, alkohol i katalizator se preko izmjenjivača topline zagrijavaju na 75 – 100 °C, a tlak se podiže do 10 bara. Molni omjer alkohol/ulje vrlo je visok:  $r = 5 : 1$  do  $7 : 1$ , a katalizator natrijev metoksid. Nakon statičkih mješača gdje se postiže dobro izmješavanje smjese, u samim reaktorima potrebno je ostvariti takve uvjete da je povratno miješanje (engl. *backmixing*) što manje, kako bi se izbjegla povratna reakcija glicerola i mono i diglicerida. Prema pokusima na šaržnom reaktoru autori su utvrdili da u slučaju repičinog ulja nakon dvije minute konverzija u cijevnom reaktoru dostiže  $X = 90 \%$ . Reakcijski produkt se dovodi u horizontalne cijevne separatore, gdje se reakcija zapravo dovršava. Vrijeme zadržavanja u separatoru (na temperaturi reakcije) je, naime, 15 min do 2 h. Nakon razdvajanja esterska faza se zajedno s dodatnim metanolom i katalizatorom odvodi u drugi reaktor i postupak ponavlja te se postiže ukupna konverzija  $X = 98 \%$ . Uštede na metanolu i katalizatoru mogu se povećati izvedbom procesa u tri stupnja.

Iako se upotreba cijevnog reaktora može smatrati dobrim i originalnim rješenjem, njegove karakteristike se čine kontradiktornim. Visoke vrijednosti Re značajke nužno izazivaju povratno miješanje (engl. *backmixing*) koje autori žele izbjeći zbog smanjenja nepoželjnih reakcija. Za konačnu ocjenu ovog zanimljivog procesa nedostaju konkretni podatci.

**Biox** proces je razvio Boocock (Boocock, 2004) sa željom da ukloni probleme koji su uzrokovani heterogenošću reakcijske smjese ulje/metanol. Učinio je to pretvarajući heterogeni sustav metanolize u jednofazni dodatkom kosolventa za koji je odabran tetrahidrofur, THF. Pri temperaturi od 23 °C reakcija se odvijala vrlo brzo i 95 postotna konverzija postignuta je za 20 min. Međutim, primijećeno je izrazito usporavanje reakcije nakon dosizanja određene konverzije, pa je tako 68 % estera nastalo u prvoj minuti, a samo 9 dodatnih posto u drugoj. Kao rješenje problema predloženo je znatno povećanje omjera  $r_{\text{metanol/ulje}}$  na  $27 : 1$  uz upotrebu kosolventa, čime se reakcija drastično ubrzava i konverzija od  $X = 99,4 \%$  postiže za 7 minuta.

Ta saznanja Boocock je pretvorio u tehnologiju, proces BIOX, koju je tako usavršio da se trajanje alkalne transesterifikacije mjeri u sekundama, a odvija se praktički pri sobnoj temperaturi. Tehnološki postupak je koncipiran tako da može upotrebljavati i sirovine s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina koje najprije uz kiselu katalizu pretvara u estere, također u jednofaznom procesu koji traje oko 30 minuta pri temperaturi od oko 60 °C. Prema tvrdnji autora ove tehnologije, ona je vrlo ekonomična.

Svi navedeni procesi transesterifikacije koriste katalizator koji se otapa u reakcijskoj smjesi. Izvedba same reakcije

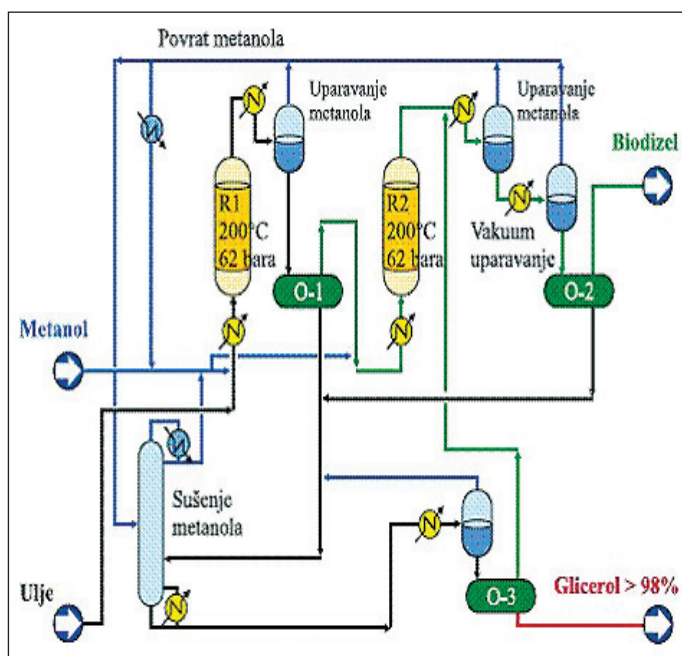


**Slika 6.** Usporedni prikaz transesterifikacije uz homogeni i heterogeni katalizator  
**Figure 6.** Comparative overview of transesterification using homogeneous and heterogeneous catalyst

je u tom slučaju jednostavna, ali je odvajanje produkata i njihovo čišćenje složeno.

(Bournay i sur., 2005.) patentirali su postupak transesterifikacije uz čvrsti katalizator, pri čemu se izbjegavaju problemi pročišćavanja reakcijske smjese. Njihov je patent komercijaliziran kroz tvrtku Axens (Baudouin, 2005.), a komercijalni je naziv tehnologije Esterfip H. Na slici 6. su klasični i novi postupak prikazani usporedno radi lakšeg uočavanja razlika.

Dakle, nema potrebe za umješavanjem katalizatora, stupanj neutralizacije i pranja nije potreban pa zbog toga niti naknadno doziranje kiselina. U navedenim uvjetima esterificiraju se i slobodne masne kiseline.



**Slika 7.** Shema postupka heterogeno katalizirane transesterifikacije, Esterfip H proces  
**Figure 7.** Scheme of procedure of heterogeneous catalyst transesterification

Sirovina mora biti rafinirana, uklonjen fosfor kao i voskovi (posebno kod suncokretovog ulja). Posebno je važno da udjel vode u ulju ne bude veći od  $w = 700 \text{ mg/kg}$  (700 ppm) jer to utječe na djelotvornost katalizatora.

Reakcija transesterifikacije provodi se u dva slojna katalitička reaktora (eng. *fixed bed catalytic reactors*) s ulazom pojnog toka pri dnu. U prvi reaktor ulazi smjesa osušenog ulja i metanola. Katalizator, u obliku valjčića, sadrži cinkov aluminat. Reakcijska smjesa se u reaktoru zagrijava na oko 200 - 210°C i stavlja pod tlak od oko 60 bara. Vrijeme je zadržavanja u reaktoru oko 150 min, pri čemu se postiže konverzija od  $X = 94$  do 95 %. Reakcijska smjesa odlazi potom u isparivač gdje se najveći dio metanola ispari (80 - 90 %), a preko kondenzatora vraća u proces. Produkt se potom hladi na oko 50 °C i odvodi u odjeljivač O-1 gdje se esterska odjeljuje od glicerolne faze. 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 vakuum uparivaču. U odjeljivaču O-2 se glicerol odvaja od esterske faze iz koje se još uklanjaju tragovi nečistoća. 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 mg/kg (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 mg/kg. Glicerol se s dna kolone u kojoj se suši metanol odvodi u vakuum uparivač zbog uklanjanja tragova metanola, a potom u odjeljivač O-3. Tu se razdvajaju zaostali metilni ester i glicerol koji je visoke čistoće.

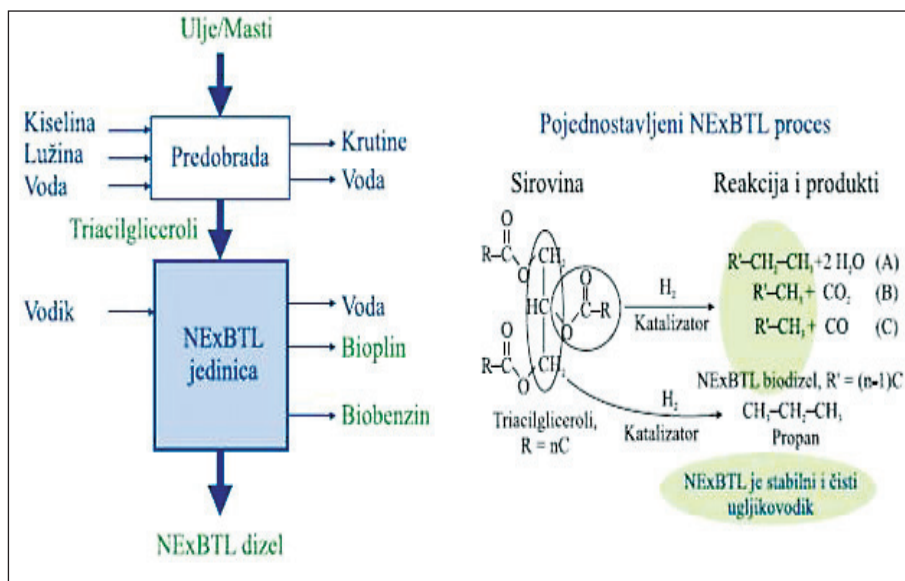
Dosadašnji prikazi odnosili su se na tehnologije koje kao svoj proizvod daju „klasični“, biodizel. Striktno govoreći proizvod tvrtke *Neste Oil* (NExBTL, 2006.) ne spada u tu kategoriju, ali radi se o produktu tipa dizela kojemu je uz to sirovina jed-





naka: ulja ili masti. Taj je produkt nazvan NExBTL odnosno obnovljivi sintetički dizel radi razlikovanja od tradicionalnog biodizela. Iako se, dakle, ne radi o esterima masnih kiselina, navest ćemo dostupne detalje procesa jer se radi o komercijalnoj tehnologiji koja bi po nekim naznakama mogla postati ozbiljan konkurent već dobro poznatim tehnologijama.

Polazna sirovina su, kao što je već rečeno, i ovdje triacilgliceroli biljnog ili životinjskog podrijetla. Međutim, umjesto transesterifikacije prema ovoj tehnologiji radi se hidrogeniranje uz katalizator. Shema postupka i reakcijska shema prikazani su na slici 8.



Slika 8. Proces NexBTI  
Figure 8. Process NexBTI

Produkt je ugljikovodik koji ne sadrži kisik niti aromatske spojeve. Nusproizvodi su propan i benzin, pa se i za njih može reći da su biogoriva. Količina vodika koji se dodaje u procesu je oko 3 % na masu ulja/masti pa je s obzirom na podrijetlo metanola ovako dobiveni dizel još više obnovljivo biogorivo.

Nepostojanje sumpora, aromata i oksigenata omogućuje da se NexBTL koristi i u gorivima koja traže iznimno stroge uvjete kvalitete kao što su California CARB diesel, švedski MK1 i ultračisto izgaranje WWFC kategorije 4.

Kvaliteta tog goriva ogleda se posebno u sljedećim karakteristikama:

- NO<sub>x</sub> emisija reducira se za više od 15 %,
- emisija čvrstih čestica smanjuje se za preko 20 %,
- emisija CO smanjuje se za preko 5 %,
- cetanski broj 84 - 89,
- temperatura zamucenja oko -30 °C,
- bolja svojstva skladištenja bez roka trajanja,
- nema aromata niti sumpora,
- obnovljivi udjel oko  $w = 97$  %.

## Zaključne napomene

Iako potpuni podatci ne postoje, procjenjujemo da tehnologije i ponuditelji ovdje navedeni sudjeluju ukupnoj izgradnji biodizelskih postrojenja u Europi s preko 90 %. Zbog toga nije jednostavno potencijalnom investitoru izabrati tehnologiju koja najbolje odgovara njegovim potrebama. Potencijalni ponuditelji, u skladu s legitimnom željom da prodaju svoju tehnologiju, nastoje istaknuti svoje prednosti, a ne spominjati moguće nedostatke svoje tehnologije. Moje iskustvo ukazuje da naši potencijalni investitori ne posvećuju dovoljno pažnje inženjerskim detaljima koji u tijeku eksploatacije mogu odrediti profitabilnost/

neprofitabilnost cijelog poduhvata. Posebno je to važno zbog toga što se informacije o svakoj pojedinoj tehnologiji iznose na različite načine. Stoga nepristrana usporedna procjena mora početi od podataka prikupljenih na temelju jedinstvenih podloga. Te podloge moraju sadržavati, između ostalog, kapacitet postrojenja, predviđene sirovine, predviđene pomoćne sustave, stupanj kvalitete glicerola, karakteristike otpada i otpadnih voda, kapacitet skladišnog prostora i, posebno važno, iskorištenje procesa. Posebno se nepotpuni odgovori mogu dobiti na pitanje iskorištenja i otpadnih tvari/voda. Proizvodnja biodizela je „zrela tehnologija“ i iskorištenja od oko 98 % su uobičajena. Međutim, problemi se javljaju kod načina izračunavanja iskorištenja koje se ponekad izražava kao omjer dobivenog biodizela i utrošenog ulja/masti, što je naravno pogrešno i daje rezultat veći od

ispravnog (Sinčić, 2008.). Drugi je moment karakteristika ulazne sirovine. Sirova ulja imaju nečistoće koje nužno smanjuju ukupno iskorištenje procesa što opet treba precizno ustanoviti pri izračunima koji se rade. Postupci predobrade, ukoliko karakteristike sirovina to zahtijevaju, rezultiraju s otpadom i otpadnim vodama pa moguće suprotne tvrdnje ponuditelja tehnologije treba precizno provjeriti.

Stoga je prijeko potrebno da potencijalni investitori poznaju tehnologiju proizvodnje biodizela u dovoljnoj mjeri da bi bili u stanju sami pripremiti jedinstvene podloge za ocjenu različitih tehnologija koje će uključivati sve elemente potrebne za utemeljenu usporednu analizu i time i utemeljenu poslovnu odluku.

Još nešto smramo važnim istaknuti i u ovom radu. „Energetske“ tehnologije u ovom vremenu trebale bi biti od posebnog zanimanja za akademsku zajednicu, fakultete i institute. To u nas nije slučaj pa se odvija nova tehnološka kolonizacija slična onoj iz vremena ekspanzije petrokemije. Svojom neaktivnošću naši joj znanstvenici daju punu potporu.



## Literatura

- Assmann G., Blasey G., Gutsche B., Continous process for the production of lower alkylesters, US Patent 5 514 820, (1996)
- Baudouin C., Biodiesel 2nd generation Technology, 6th European Fuels Conference, 2005  
NExBTL Renewable synthetic diesel, Tvornička brošura, Neste OIL, 2006
- Biodiesel International , <http://www.biodiesel-intl.com/>
- Boocock, D. G., Process for production of fatty acids methyl esters from fatty acids triglycerides, US Patent 6712867 (2004), Informacije o tehnologiji: [www.bioxcorp.com](http://www.bioxcorp.com)
- Bournay, L., Hillion G., Boucot, P., Chodorge J-A., Bronner C., Forestiere A. , Process for producing alkyl esters from a vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol US Patent 6 878 837 (2005)
- Cvengroš J., Povžanec F., Production and treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines, Biore-source Technol. 55, 145 (1996)
- Directive 2003/30/EC of the European parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, Brussels, 2003
- Energiea Umwelttechnologie, Tvornička brošura, Beč, Austria, [www.energea.at](http://www.energea.at)
- Ergun, N., Panning P., Method for producing fatty acid methyl ester and equipment for realizing the same, US Patent 6 440 057 (2002), 7 045 100 (2006)
- EP 11883225 (1999), [www.at-AgrarTechnik.de](http://www.at-AgrarTechnik.de)
- Oleochemicals & Biodiesel, [www.desmetballestraoleo.com](http://www.desmetballestraoleo.com)
- Sinčić, D. Biodiesel. Svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb (2008)
- Transesterification of biogenic oils and fats, pat. DE 4209779, US patent 5 354 878  
Lurgi Biodiesel, [www.lurgi.com](http://www.lurgi.com)
- [www.biodieseltechnologies.com](http://www.biodieseltechnologies.com), tvornička brošura

## Autor / Author

*Dr.sc. Dinko Sinčić – znanstveni savjetnik  
Zagrebački Holding  
Razvojno središte za proizvodnju bioenergenata  
Prehrambeno – biotehnološki fakultet  
Pierottijeva 6  
Zagreb*