

Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela.

KUI – 4/2014
Prispjelo 17. prosinca 2012.
Prihvaćeno 22. svibnja 2013.

II. Svojstva reakcijskog produkta, kinetika procesa i bilance mase

D. Sinčić*

Kemprojekt d. o. o., 10 000 Zagreb

Transesterifikacija biljnih ulja ili masti u konvencionalnom industrijskom postupku proizvodnje biodizela rezultira smjesom produkata koja zahtijeva posebne postupke obrade. U ovom se nastavku rada opisuju najprije svojstva faza reakcijskog produkta te značajke procesa njihova razdvajanja. Potom se predstavljaju ključne značajke kinetike procesa. Posebno se detaljno prikazuje izračun iskorištenja biodizela iz ulja različita sastava. Predstavljene su osnove izračuna bilance masa cjelovitog procesa koji uključuje reakcijske komponente, produkte dvostupanjske transesterifikacije te sustav čišćenja biodizela i nusprodukata.

Ključne riječi: *Biodizel, kemijsko inženjstvo, kinetika transesterifikacije, iskorištenje transesterifikacije, bilance masa transesterifikacije*

Uvod

U prvom je nastavku¹ ove serije članaka o kemijsko-inženjerskim aspektima proizvodnje biodizela raspravljano o značajkama procesa temeljenog na homogeno kataliziranoj transesterifikaciji. Posebno je pokazano kako heterogenost sustava utječe na procesni rezultat te kako se provodi postupak uvećanja reaktora. U nastavku te rasprave najprije se govori o razdvajanju produkata reakcije. U tu se svrhu u praksi najčešće upotrebljava gravitacijski odjeljivač u kojem se formiraju dvije faze s pretežnim udjelom estera odnosno glicerola. Stanje tog sustava karakterizira se distribucijskim omjerima za svaku pojedinu komponentu. Kinetika procesa transesterifikacije te izračun iskorištenja i bilanci masa cjelovitog sustava dopunjuju prikaz ključnih kemijsko-inženjerskih aspekata sinteze biodizela o čemu se dodatne informacije mogu naći u literaturi.²

Fazna svojstva reakcijskog produkta homogene transesterifikacije

Razdvajanje faza nakon dovršenja reakcije transesterifikacije i potom dobivanje produkta koji se naziva *biodizel* te nusproizvoda koji se mogu plasirati na tržištu (posebno glicerol, tehnički ili čisti) prvi je zadatak koji treba obaviti. Naime, reakcijski produkt sadrži osim (ne)promijenjenih nečistoća ili primjesa koje se nalaze u polaznom ulju i komponente koje su rezultat nedovršene konverzije ulja/masti te produkte neželjenih uslovnih reakcija. To su ostaci slobodnih masnih kiselina ili novonastali sapuni, suvišak

metanola, nepotrošeni katalizator kao i djelomično izreagirani triacilgliceroli. Povoljno je to što su dvije ključne komponente nastale transesterifikacijom triacilglicerola praktički međusobno netopljive. Uz to, čisti glicerol ima gustoću oko 1220 kg m^{-3} , ester oko 880 kg m^{-3} , a razliku još povećavaju otopljene primjese. Stoga već samim stajanjem u gravitacijskom separatoru nakon završetka reakcije dolazi do odvajanja faza u dva sloja od kojih je lakši gornji sloj ester s primjesama, a donji glicerol s primjesama. Drugim riječima, i jedan i drugi sloj sadrže veće ili manje količine svih reakcijskih komponenti. To se stanje može prikazati s pomoću distribucijskih omjera K , koji su definirani kao omjeri masenih udjela stanovite komponente (katalizatora, metanola) u glicerolnoj odnosno biodizelskoj fazi. Kao što je vidljivo iz prikaza eksperimentalnih rezultata u tablicama 1 i 2, i katalizator i metanol preferiraju glicerolnu fazu, pri čemu taj afinitet opada s porastom udjela metanola u smjesi i porastom temperature.³

Detaljnju analizu vladanja ternarnih sustava ester/glicerol/metanol, ulje/ester/metanol, ulje/glicerol/metanol i ulje/ester/glicerol, koji nastaju pri sintezi biodizela iz ulja biljke *Jatropha curcas* L., napravili su Zhou i sur.⁴ Slika 1 grafički je prikaz tog sustava pri različitim temperaturama.

Međusobna topljivost komponenata sustava nije osobito osjetljiva na temperaturu u području u kojem se izvode reakcije transesterifikacije iako razlike nisu zanemarive. Treba istaći još neke činjenice. Topljevost je estera u glicerolu nešto veća od glicerola u esteru. Ulje i metanol su, kao što je poznato, netopljivi međusobno, međutim oba su topljiva u esteru. Glicerol je slabo topljiv i u ulju i u esteru, pa se zato lako izdvaja iz reakcijske smjese. Nastajanjem estera tijekom reakcije topljivost metanola u fazi koju čine ulje + ester postupno se povećava i ternarna smjesa postaje homogena.

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

Tablica 1 – Razdioba kalijeva hidroksida između glicerolne i biodizelske faze pri različitim množinskim omjerima metanol/glicerol/biodizel i pri različitim temperaturama

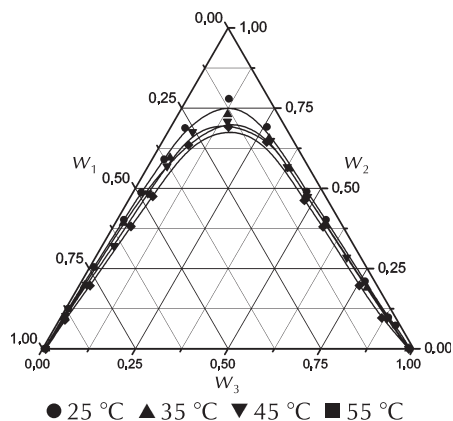
Table 1 – Phase distribution of potassium hydroxide at different methanol/glycerol/biodiesel amount ratios and at different temperatures

θ / °C	Množinski omjer metanol/glicerol/biodizel Amount ratio methanol/glycerol/biodiesel	w(katalizator) / % w(catalyst) / %		K = W _{katr, GL} / W _{kat, BD}
		glicerolna faza glycerol phase	biodizelska faza biodiesel phase	
25	0 : 1 : 3	8,60	0,088	97,6
	3 : 1 : 3	5,79	0,061	94,5
	6 : 1 : 3	4,29	0,056	77,1
75	0 : 1 : 3	8,11	0,172	47,2
	3 : 1 : 3	5,57	0,125	44,5
	6 : 1 : 3	4,13	0,119	34,7

Tablica 2 – Razdioba metanola između glicerolne i biodizelske faze pri različitim množinskim omjerima metanol/glicerol/biodizel i pri različitim temperaturama

Table 2 – Phase distribution of methanol at different methanol/glycerol/biodiesel amount ratios and at different temperatures

θ / °C	Množinski omjer metanol/glicerol/biodizel Amount ratio Methanol/glycerol/biodiesel	w(MeOH) / % w(MeOH) / %		K = W _{MeOH, GL} / W _{MeOH, BD}
		glicerolna faza glycerol phase	biodizelska faza biodiesel phase	
25	3 : 1 : 3	37,3	3,41	10,9
	6 : 1 : 3	54,2	6,38	8,5
75	3 : 1 : 3	35,9	4,79	7,5
	6 : 1 : 3	41,7	8,60	4,8



Slika 1 – Fazni dijagrami ester (w₁) + metanol (w₂) + glicerol (w₃) i ulje(w₁) + ester(w₂) + metanol (w₃) pri različitim temperaturama

Fig. 1 – Phase diagram of ester (w₁) + methanol (w₂) + glycerol (w₃) and oil(w₁) + ester(w₂) + methanol (w₃) at different temperatures

Nastajanje dviju faza u gravitacijskom odjeljivaču nakon dovršenja procesa transesterifikacije odvija se tako da se kapljice disperzne faze manjeg promjera skupljaju i stapaju u veće kapi, što se naziva koalescencijom. Ona se lakše odvija u približno neutralnom području. Naime, monoacilgliceroli i diacilgliceroli pomažu stvaranju emulzije, a one su često "osjetljive" na pH. Stoga postoji dilema da li neutralizirati odmah svu reakcijsku smjesu ili ju razdvojiti pa tek onda zasebno obraditi. Najčešće se ipak najprije izvodi sama separacija, a potom zasebno čišćenje faza. Trajanje razdvajanje faza nakon reakcije transesterifikacije značajno utječe na trajanje cjelokupnog procesa. Jedan od načina predviđanja brzine razdvajanja jest primjena relacija tzv. Stokesova taloženja.

Brzina taloženja jedne kapljice dispergirane faze može se opisati Stokesovom jednačbom:

$$v_t = 0,545 \cdot \Delta\rho \cdot d_p^2 / \mu_c$$

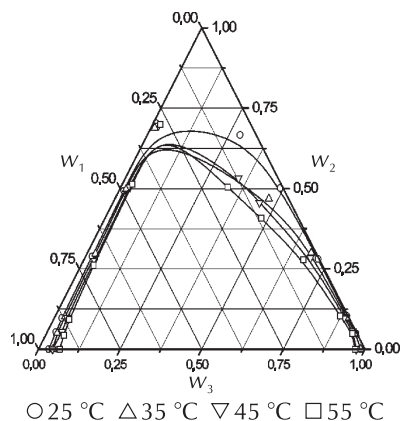
gdje su: v_t – terminalna brzina taloženja, m s⁻¹, d_p – promjer kapljica, m, Δρ – razlika gustoća kontinuirane i disperzne faze, kg m⁻³, μ_c – viskoznost kontinuirane faze, kg m⁻¹ s⁻¹.

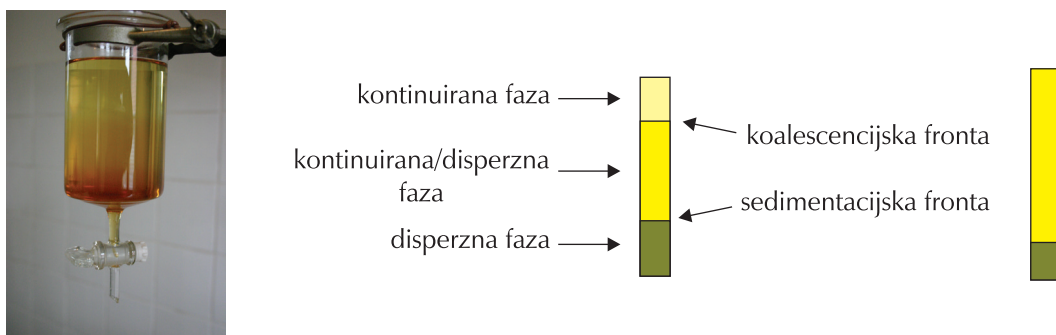
Proračun taložnika tada se izvodi na temelju promjera najmanje čestice jer je brzina taloženja proporcionalna kvadratu promjera čestice, pa one veće brže putuju prema težoj fazi. Trajanje razdvajanje faza u ovisnosti od veličini kapi disperzije pokazuju podaci u tablici 3 (viskoznost kontinuirane faze manja od 3 mPa s).

Tablica 3 – Karakteristike stabilnosti disperzije⁵

Table 3 – Stability of dispersion characteristics⁵

Veličina kapi Drop size d _p / μm	Stabilnost disperzije Dispersion stability	Vrijeme razdvajanja Separation time
> 500	vrlo slaba very weak	< 1 min
100 – 500	slaba weak	< 10 min
40 – 100	umjereno moderate	sati hours
1 – 40	jaka strong	dani days
< 1 (koloidne čestice) (colloidal particles)	vrlo jaka very strong	tjedni weeks



Slika 2 – Fotografija eksperimenta⁶ i shematski prikaz razdvajanja faza⁷Fig. 2 – Photograph of the experiment⁶ and schematic illustration of phase separation⁷

Ako se dopusti česticama disperzije da nesmetano putuju, koalescencija, dakle, može biti vrlo polagana, pa će zbog toga i vrijeme taloženja odnosno razdvajanja faza biti dugo. Stoga se za ubrzanje taloženja upotrebljavaju centrifugalni separatori ili koalescencijski uređaji ispunjeni pločastim ili mrežastim preprekama koje olakšavaju združivanje kapljica.

Razdvajanju esterske i glicerolne faze pri gravitacijskoj separaciji prikazano je na fotografiji i shematski na slici 2.

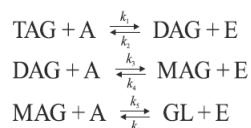
Kinetika procesa

Matematički model ovako složenog sustava, a pogotovo takav koji bi uvažavao prijelaze dvofaznog u jednofazni sustav te ponovno pojavu dvofaznog sustava, nije još objavljen u literaturi. Rad *Balanda i dr.*⁸ može biti dobra podloga za one koji smatraju da mogu učiniti nešto u tom pravcu. Zbog toga se u ovom trenutku pri opisivanju sustava homogene transesterifikacije rade dvije ključne pretpostavke:

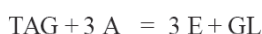
- sustav je homogen,
- brzina reakcije jednaka je bez obzira na vrstu masnih kiselina koje čine molekulu triacilglicerola.

Proces se tada shematski može prikazati nizom povrativih (reverzibilnih) i nepovrativih (ireverzibilnih) reakcija.

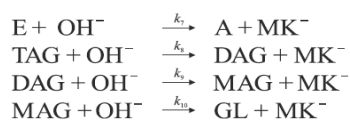
Glavne su:



Ukupna reakcija:



Reakcije saponifikacije



Iz navedenih shema proizlaze sljedeće diferencijalne jednadžbe koje opisuju reakcije koje se odvijaju pri transesterifikaciji biljnih ulja:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{TAG}}}{dt} &= -k_1 \cdot c_{\text{TAG}} \cdot c_{\text{A}} + k_2 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{E}} \\ \frac{dc_{\text{DAG}}}{dt} &= k_1 \cdot c_{\text{TAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_2 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{E}} - k_3 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{A}} + k_4 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{E}} \\ \frac{dc_{\text{MAG}}}{dt} &= k_3 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_4 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{E}} - k_5 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{A}} + k_6 \cdot c_{\text{GL}} \cdot c_{\text{E}} \\ \frac{dc_{\text{E}}}{dt} &= k_1 \cdot c_{\text{TAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_2 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{E}} + k_3 \cdot c_{\text{DAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_4 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{E}} \\ &\quad + k_5 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_6 \cdot c_{\text{GL}} \cdot c_{\text{E}} \\ \frac{dc_{\text{A}}}{dt} &= -\frac{dc_{\text{E}}}{dt} \\ \frac{dc_{\text{GL}}}{dt} &= k_5 \cdot c_{\text{MAG}} \cdot c_{\text{A}} - k_6 \cdot c_{\text{GL}} \cdot c_{\text{E}} \end{aligned}$$

Diskusiju značajki ovog, kao i složenijih modela, može se naći u literaturi.⁹

Zašto se ipak mnogi eksperimentalni rezultati mogu predočiti navedenim homogenim modelom? Uobičajena je pojava pri kemijskim pokusima da se oni izvode uz intenzivno miješanje. U ovom slučaju to ima kao posljedicu smanjenje otpora prijenosu tvari ili odvijanju reakcije u kemijski kontroliranom režimu. Ako se uz to uzorci ne uzimaju na samom početku reakcije, dobiju se rezultati u kojima se eksperimentalna mjerenja vrlo dobro podudaraju s rješenjima pojednostavljenog matematičkog modela.^{1,2} Kako su u ovim istraživanjima više pažnje posvećivalo i posvećuje kvalitativnim aspektima, takav se način opisa sustava pokazao dovoljno dobar, pa i simulacije načinjene na temelju takvog pristupa mogu dati vrlo važne i zanimljive rezultate uz zadovoljavajuće slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Zbog toga se ne treba čuditi što je tek 1998. objavljen rad (*Nourredini i Zhou*)¹⁰ koji prvi put analizira ključni kemijsko-inženjerski aspekt provedbe kemijskih reakcija – miješanje.

Proračun iskorištenja

Bilanca mase reakcije transesterifikacije temelji se na jednostavnim stehiometrijskim relacijama koje polaze od sheme reakcije koja je već ranije navedena, a zbog računa izvedenih ovdje ponovo ju navodimo (ukupna shema):



Najčešće sirovine za proizvodnju biodizela su repičino, sojino i suncokretovo ulje, pa će se najprije prikazati bilance masa za gornju reakciju čistih triacilglicerola koji su njihove sastavne komponente:

T a b l i c a 4 – *Bilance mase preesterifikacije čistih triacilglicerola*T a b l e 4 – *Mass balances of pure triacylglycerols transesterification*

Kiselina Acid	$\frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$\frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	$\frac{1000\ kg}{M_{TAG}} / kmol$	Teorijske količine reaktanata/ produkata za/iz 1000 kg ulja Theoretical quantities of reactants/ products from 1000 kg of oil			Bilanca mase Mass balance	
				$\frac{m_{CH_3OH}}{kg}$	$\frac{m_{MEMK}}{kg}$	$\frac{m_{CL}}{kg}$	ulaz input	izlaz output
							$\frac{m_{TAG} + m_{CH_3OH}}{kg}$	$\frac{m_{MEMK} + m_{CL}}{kg}$
Palmitinska, 16:0 Palmitic	807,34	270,46	1,2386	119,07	1004,99	114,07	1119,07	1119,07
Stearinska, 18:0 Stearic	891,50	298,51	1,1217	107,83	1004,52	103,30	1107,83	1107,83
Oleinska, 18:1 Oleic	885,45	296,50	1,1294	108,56	1004,55	104,01	1108,56	1108,56
Linolna, 18:2 Linoleic	879,41	294,48	1,1371	109,31	1004,58	104,73	1109,31	1109,31
Linolenska, 18:3 Linolenic	873,36	292,46	1,1450	110,07	1004,62	105,45	1110,07	1110,07

Kao što se vidi iz tablice 4, količina nastalog estera vrlo se malo mijenja, bez obzira na kiselinu koja čini triacilglicerol.

Za račune iskorištenja ulja koja su smjese čistih triacilglicerola potrebne su srednje molarne mase, kako ulja tako i njihovih metilnih estera. U tablici 5 naveden je sastav repičinog i suncokretovog ulja dobiven od Laboratorija uljare u Čepinu,¹¹ dok je podatak za sojino ulje iz literature.¹²

Srednje molarne mase u tablicama izračunate su na temelju masenih i množinskih udjela s obzirom na činjenicu da se često pri izračunavanju upotrebljavaju maseno usrednjene molarne mase. Razlike koje nastaju u proračunu iskorištenja su male, ali ipak postoje i u daljnjim izračunima upotrebljavat ćemo, naravno, množinski usrednjene molarne mase pa slijedi:

Srednja molarna masa repičina ulja: 879,05 g mol⁻¹

Srednja molarna masa suncokretova ulja: 876,45 g mol⁻¹

Srednja molarna masa sojina ulja: 871,61 g mol⁻¹

Na temelju molnih udjela pojedinih triacilglicerola dobije se:

Srednja molarna masa metilnog estera repičina ulja: 294,36 g mol⁻¹

Srednja molarna masa metilnog estera suncokretova ulja: 293,49 g mol⁻¹

Srednja molarna masa metilnog estera sojina ulja: 291,88 g mol⁻¹

Prema tome, ako je sirovina jedno od navedenih ulja sastava navedenog u tablici 5, onda je u slučaju 100 %-tnog iskorištenja na temelju gornjih vrijednosti molarnih masa lako izračunati sljedeće teorijske količine sudionika reakcije:

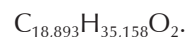
1000 kg repičina ulja i 109,36 kg metanola daje 1004,59 kg biodizela i 104,77 kg glicerola

1000 kg suncokretova ulja i 109,68 kg metanola daje 1004,60 kg biodizela i 105,08 kg glicerola

1000 kg sojina ulja i 110,29 kg metanola daje 1004,63 kg biodizela i 105,66 kg glicerola

U različitim studijama pa i u materijalima ponuđača tehnologije navode se ponekad i druge brojke pa čak npr. i količine potrebnog metanola manje od teorijske. Naravno, budući da niti jedno ulje nije čisto, stvarne brojke su manje, a ovdje navedene stoga mogu poslužiti kao mjera maksimalno mogućih vrijednosti. Također se susreću vrijednosti *iskorištenja* veće od 100 %. Do toga dolazi ako se za *iskorištenje* uzme omjer masa nastalog biodizela/masa polaznog ulja. Ispravna je definicija iskorištenja omjer mase nastalog produkta i mase produkta koji je teorijski mogao nastati. U tom je slučaju iskorištenje veće od 100 %, naravno, nemoguće.

U nekim se izračunima može primjenjivati i srednja formula biodizela. Ako je on proizveden iz repičina ulja, onda mu je srednja bruto-formula:



Detalji izračuna kao i srednje formule za biodizel proizveden iz sojina odnosno suncokretova ulja mogu se naći u literaturi.²

Bilance masa

Bilance masa i topline cjelovitog postrojenja sinteze biodizela mogu se izvesti na temelju prikaza procesnih tokova kako je to pokazano u literaturi,¹ gdje su navedeni i detalji izračuna. Taj se izračun temelji na 1000 kg h⁻¹ produkta – biodizela. Slika 3 procesna je shema sinteze s navedenim masama svih komponenata pojedinih procesnih struja.

Reakcija transesterifikacije u analiziranom se primjeru odvija u dva stupnja uz natrijev metoksid kao katalizator.

T a b l i c a 5 – Sastav repičina, suncokretova i sojina ulja i srednje molarne mase

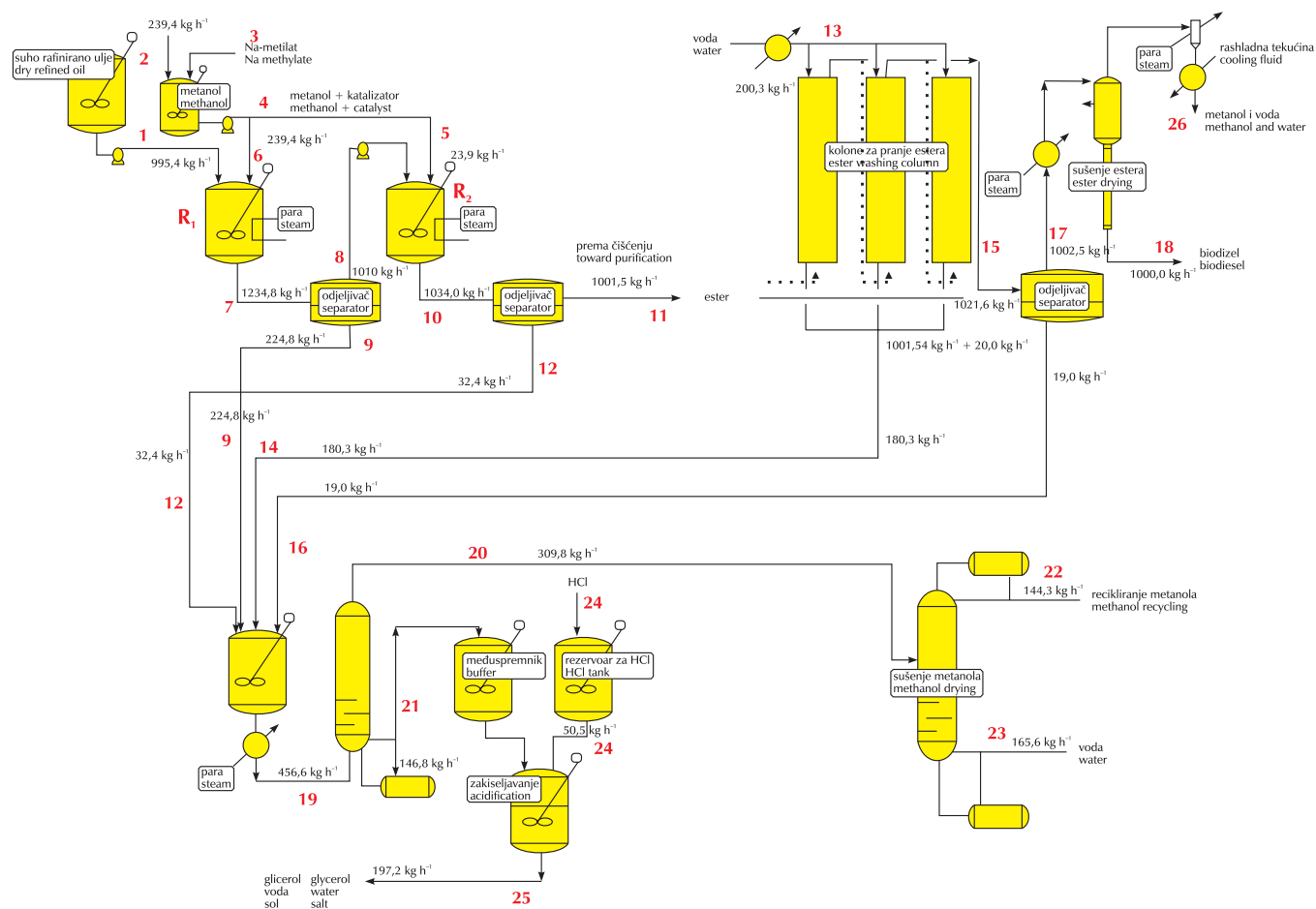
T a b l e 5 – Composition of rapeseed, sunflower and soybean oil and their mean molar masses

Repičino ulje Rapeseed oil									
Kiselina Acid	$\frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$\frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	w / %	$w \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$w \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	x / %	$x \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$x \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	
Palmitinska, 16:0 Palmitic	807,34	270,46	4,9	39,56	13,25	5,34	43,11	14,44	
Stearinska, 18:0 Stearic	891,49	298,48	1,6	14,26	4,78	1,57	14,00	4,69	
Oleinska, 18:1 Oleic	885,45	296,49	63,9	565,80	189,46	63,44	561,73	188,09	
Linolna, 18:2 Linoleic	879,41	294,48	20,8	182,92	61,25	20,79	182,83	61,22	
Linolenska, 18:3 Linolenic	873,36	292,46	8,8	76,86	25,74	8,86	77,38	25,91	
			*Σ	100,0	879,40	294,47	100,0	879,05	294,36

Suncokretovo ulje Sunflower oil									
Kiselina Acid	$\frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$\frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	w / %	$w \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$w \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	x / %	$x \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$x \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	
Palmitinska, 16:0 Palmitic	807,34	270,46	6,28	50,70	16,98	6,82	55,06	18,45	
Stearinska, 18:0 Stearic	891,49	298,48	3,44	30,67	10,27	3,38	30,13	10,09	
Oleinska, 18:1 Oleic	885,45	296,49	26,82	237,48	79,52	26,55	235,09	78,72	
Linolna, 18:2 Linoleic	879,41	294,48	62,45	549,19	183,90	62,23	547,26	183,25	
Linolenska, 18:3 Linolenic	873,36	292,46	1,01	8,82	2,95	1,02	8,91	2,98	
			Σ	100,0	876,86	293,63	100,00	876,44	293,49

Sojino ulje Soybean oil									
Kiselina Acid	$\frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$\frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	w / %	$w \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$w \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	x / %	$x \cdot \frac{M_{TAG}}{g\ mol^{-1}}$	$x \cdot \frac{M_{MEMK}}{g\ mol^{-1}}$	
Palmitinska, 16:0 Palmitic	807,34	270,46	11,75	94,86	31,78	12,69	102,41	34,31	
Stearinska, 18:0 Stearic	891,49	298,48	3,15	28,08	9,41	3,08	27,46	9,19	
Oleinska, 18:1 Oleic	885,45	296,49	23,26	205,96	68,96	22,90	202,74	67,89	
Linolna, 18:2 Linoleic	879,41	294,48	55,53	488,34	163,52	55,04	484,01	162,07	
Linolenska, 18:3 Linolenic	873,36	292,46	6,31	55,11	18,45	6,30	55	18,42	
			Σ	100,0	872,35	292,12	100,00	871,61	291,88

*Neslaganje u nekim slučajevima navedene vrijednosti zbroja i zbroja veličina navedenih u tablici uzrokovano je zaokruživanjem na dvije decimale



Slika 3 – Procesna shema proizvodnje biodizela

Fig. 3 – Process flowsheet of biodiesel production

Masa je potrebnog ulja koji ulazi u prvi reaktor u tom slučaju $995,4 \text{ kg h}^{-1}$. Množinski omjer metanol/ulje u prvom reaktoru iznosi $r = 6 : 1$, u drugom $r = 9 : 1$, a ukupna konverzija ulja 99 %. Nakon gravitacijskog odjeljivanja slojeva, ester (*biodizel*) odlazi na pranje i sušenje, dok glicerolni sloj odlazi na daljnju obradu radi recikliranja metanola, dobivanja glicerola različite čistoće (80 %-tni, farmaceutske kvalitete) te izdvajanja soli. Vrsta soli zavisi od vrste kiseline s kojom se izvodi neutralizacija katalizatora. Ako se primjeni sumporna ili fosforna kiselina, dobivena sol može se upotrebljavati kao umjetno gnojivo i tako pridonijeti profitabilnosti proizvodnje.

Zaključak

Odvajanje faza nakon završetka reakcije transesterifikacije naizgled je jednostavan proces, vidljiv prostim okom. Međutim mjerenja pokazuju da je ravnotežna razdioba pojedinih supstancija takva da može utjecati na bilance mase ukupnog procesa kao i na postupke čišćenja faza koji slijede separaciju. Veća međufazna površina tijekom transesterifikacije koja je poželjna zbog ubrzanja reakcije može znatno usporiti odvajanje faza.

Matematički je model kinetike procesa transesterifikacije čak i u slučaju pretpostavke o homogenosti sustava vrlo

složen. Radovi koji bi pošli od dvofazne prirode sustava nisu se još pojavili u literaturi.

Detaljan prikaz izračuna konverzije biljnih ulja različitog podrijetla pa time i sastava može poslužiti točnijem izračunu bilanci mase cjelokupnog sustava jer je visoko iskorištenje biodizela jedan od uvjeta zadovoljavajuće profitabilnosti industrijskog postrojenja.

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, Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
3. W. C. Chiu, M. J. Goff, G. J. Suppes, Distribution of methanol and catalyst between biodiesel and glycerin phases, *AIChE Journal* **51** (2005) 1274.
4. H. Zhou, H. Lu, B. Liang, Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jathropa curcas* L. oil with methanol, *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006) 1130.
5. Liquid-liquid Coalescer Design Manual, ACS Separations & Mass Transfer Products, ACS Industries, Houston, SAD.
6. B. Ribić, D. Sinčić, neobjavljeni rezultati (2007).

7. *J. D. Garner*, Numerical and experimental investigation of biodiesel/glycerine separation, M. Sc. Thesis, North Carolina University, 2005.
8. *L. Balland, N. Mouhab, S. Alexandrova, J. M. Cosma, L. Estel*, Determination of kinetic and energetic parameters of chemical reactions in a heterogeneous liquid/liquid system, *Chem. Eng. Technol.* **22** (1999) 4.
9. *K. Komers, F. Skopal, R. Stloukal, J. Machek*, Kinetics and mechanism of the KOH catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104** (2002) 728.
10. *H. Nouredini, D. Zhu*, Kinetics of transesterification of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74** (1997) 1457.
11. Tvornica ulja Čepin, osobna komunikacija
12. *F. Ma, M. A. Hanna*, Biodiesel production: a review, *Biore-source Techn.* **70** (1999) 1.

v_t	– terminalna brzina taloženja, $m s^{-1}$ – terminal precipitation velocity, $m s^{-1}$
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
x	– množinski udjel, % – amount fraction, %
r	– množinski omjer – amount ratio
g	– temperatura, °C – temperature, °C
μ_c	– dinamička viskoznost, Pa s, $kg m^{-1} s^{-1}$ – dynamic viscosity, Pa s, $kg m^{-1} s^{-1}$
ρ	– gustoća, $kg m^{-3}$ – density, $kg m^{-3}$
A	– alkohol – alcohol
BD	– biodizel – biodiesel
DAG	– diacilglicerol – diacylglycerol
E	– ester masne kiseline – fatty acid ester
GL	– glicerol – glycerol
MAG	– monoacilglicerol – monoacylglycerol
MEMK	– metilni ester masne kiseline – fatty acid methyl ester
MK	– masna kiselina – fatty acid
TAG	– triacilglicerol – triacylglycerol

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

c	– množinska koncentracija, $mol dm^{-3}$ – amount concentration, $mol dm^{-3}$
d_p	– promjer kapljica, μm , mm – drop diameter, μm , mm
K	– distribucijski omjer – distribution ratio
k	– koeficijent brzine reakcije, $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ – rate coefficient, $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$
M	– molarna masa, $g mol^{-1}$ – molar mass, $g mol^{-1}$
m	– masa, kg – mass, kg
t	– vrijeme, s – time, s

SUMMARY

Chemical Engineering Aspects of Biodiesel Production II. Reaction Product Properties, Process Kinetics and Mass Balances.

D. Sinčić

Transesterification of vegetable oils or fats in the conventional industrial process of biodiesel production results in the mixture of products, which requires particular treatment procedures. In this part of the paper, first the property of the reaction product phases then the characteristics of the separation process are delineated. The kinetics of the transesterification is briefly presented afterwards. Particular emphasis is given to the yield calculations for various vegetable oils. The basics of mass balances calculations of the entire process including reaction components and the products of two-stage transesterification are presented, including biodiesel and by-products purification system.

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

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