

Jasenska Petran, Ljiljana Pedišić, Mirko Orlović, Štefica Podolski, Vesna Bradač

ISSN 0350-350X

GOMABN 47, 6, 463 - 478

Pregledni rad/Review

UDK 621.892.31/.32 : 621.899 : 665.7.032.52.001.18 : 66.094.942 : 547.295.8 ' 26 : 547.426.001.37

BIOMAZIVA IZ PRIRODNIH OTPADNIH ULJA I MASTI

Sažetak

Porast ekološke svijesti potakao je istraživanja sirovina obnovljivih izvora i u industriji maziva. Zbog sve veće potrošnje raznih vrsta maziva, koja su uglavnom mineralne i sintetske sirovinske osnove, dolazi do akcidentnog, ali i neizbježnog dospijeca znatnih količina maziva u okoliš. Stoga biološki lako razgradiva maziva proizvedena iz prirodnih ulja i masti dobivaju na važnosti ukoliko je njihova primjena moguća. Biološki lako razgradiva maziva proizvedena klasičnim postupkom iz visokokvalitetnih prirodnih ulja i masti mogu biti višestruko skuplja. Niže cijene otpadnih prirodnih ulja i masti čine biološki lako razgradiva maziva konkurentnijima na tržištu.

U ovome radu biti će prikazan i postupak kemijske sinteze u kojem je biodizelsko gorivo (smjesa metilnih estera masnih kiselina) sirovina za pripremu TMP (trimetilolpropan) maziva.

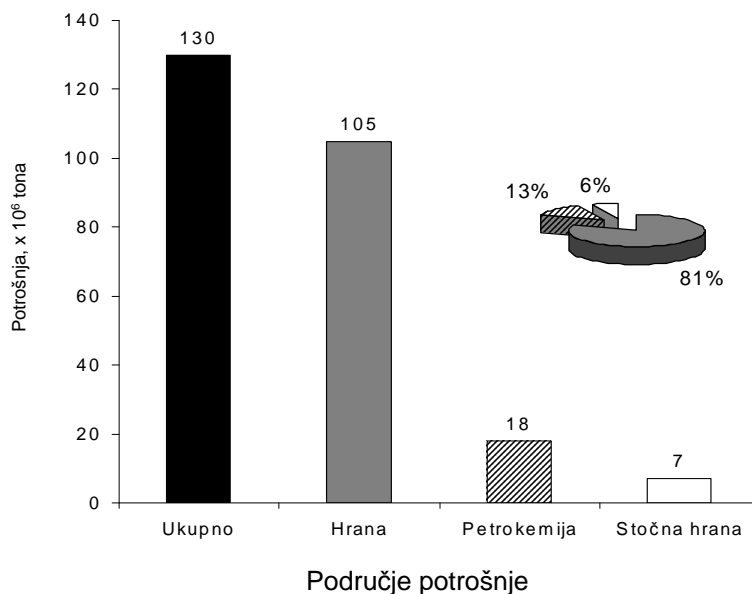
1. Uvod

Opskrba modernog društva energijom i proizvodima opće uporabe temelji se na fosilnim sirovinama. Resursi fosilnog porijekla su ograničeni a alternativni energetski i sirovinski izvori od većeg značaja još nisu poznati. Timovi istraživača prirodnih, tehnoloških, gospodarskih i socijalnih znanosti suočili su se s izazovima budućnosti održivog razvoja [1].

Biomaziva (bio bazno ulje + aditivi) djelomična su alternativa petrokemijskim proizvodima. Njihova viša cijena ograničava uporabu i na ekološki osjetljivim područjima, u čije tlo i vodu neizbježno dospijeva mazivo petrokemijske osnove. Na europskom tržištu maziva godišnja potrošnja biomaziva dostiže 172000 tona, a najveća je u Njemačkoj i skandinavskim zemljama [2].

Nesigurnost raspoloživosti sirovine (biljna ulja i masti životinjskog porijekla) za sada su prepreka razvoju novih tehnologija proizvodnje bio baznih ulja. Vjerojatno je pitanje vremena, koje ovisi o broju stanovnika našeg planeta, kada će za proizvodnju proizvoda, koji nisu hrana, biti dopuštena uporaba svježih ulja i masti isključivo onih vrsta koje ne sudjeluju u lancu ljudske prehrane. Na slici 1 prikazana

je procjena raspodjele potrošnje ulja i masti danas u svijetu [3]. Interesantna sirovinaska osnova su jednom korištena ulja i masti ("otpad") iz lanca ljudske prehrane [4].

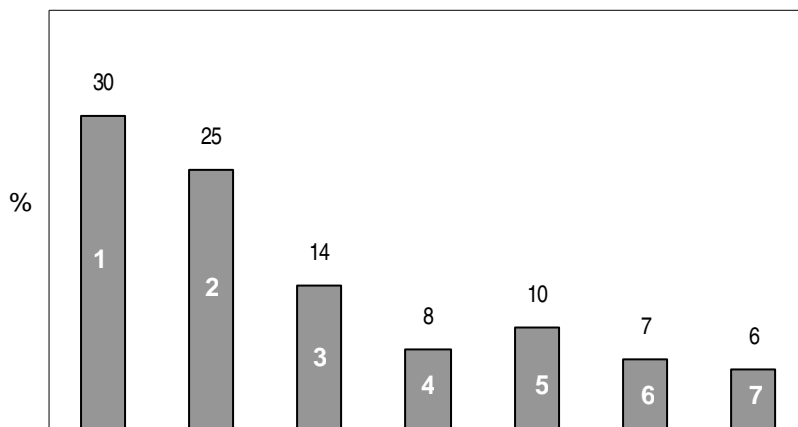


Slika 1: Procjena raspodjele potrošnje ulja i masti danas u svijetu

2. Ulja i masti – sirovinaska osnova oleokemije

Ulja i masti prirodni su spojevi u kojima dominira kemijska struktura triglicerida (spojevi s tri esterske funkcionalne grupe -CO-O-). Prerada ulja i masti započinje otkrićem sapuna (obrada sirovina lužinama) koje se pripisuje drevnim Arapima. Danas su ulja i masti sirovine za oleokemiju, koja je važni segment kemijske industrije. Slika 2 prikazuje raspodjelu najzastupljenijih prirodnih ulja i masti u svjetskoj proizvodnji. Fizikalno-kemijska svojstva masti i ulja suma su svojstava pojedinih trigliceridnih struktura. Visoki udio nekog triglicerida ima veći utjecaj na konačna svojstva masti i ulja. Složeni procesi oleokemije podešeni su heterogenom sastavu sirovine. Najznačajniji proces je kemijsko cijepanje masti i ulja, kada nastaje smjesa masnih kiselina, čiji je sastav moguće optimirati za daljnju preradu postupcima separacije.

Procesi pripreme masnih estera i amida kao baznih ulja obuhvaćaju reakcije esterifikacije, preesterifikacije i amidacije.



Vrsta ulja/masti: 1 - sojino ulje, 2 - palmino ulje, 3 - repičino ulje, 4 - suncokretovo ulje, 5 – loj, 6 - maslac, 7- laurin (C₁₂-C₁₄)

Slika 2: Maseni udio prirodnih ulja/masti u ukupnoj masi njihova svjetskog proizvoda

2.1. Reakcije esterifikacije

masne kiseline + primarni alkohol -----> esteri masnih kiselina
(petrokemikalije ili bioalkohol)

masne kiseline + sekundarni alkohol -----> esteri masnih kiselina
(petrokemikalije)

2.2. Reakcije preesterifikacije

2.2.1. ester **A** + alkohol **B** -----> ester **B** + alkohol **A**

2.2.2. masna kiselina **A** + ester **B** -----> ester **A** + masna kiselina **B**

2.2.3. ester **A** + ester **B** -----> ester **C** + ester **D**

2.3. Reakcija amidacije

masne kiseline + amonijak (petrokemikalija) -----> amidi masnih kiselina

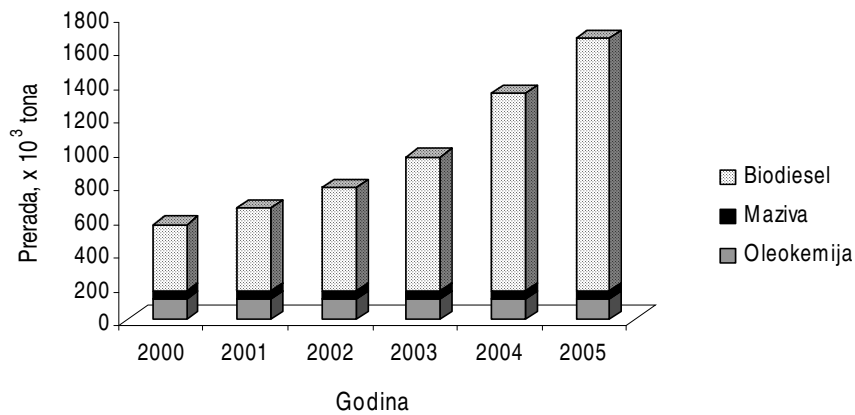
masne kiseline + amini (petrokemikalije) -----> amidi masnih kiselina

3. Bazna ulja na osnovi prirodnih triglicerida i sintetskih masnih estera

Za proizvodnju maziva kraće biološke razgradnje, mineralna bazna ulja moguće je zamijeniti bio baznim uljima koja su po kemijskom sastavu prirodni esteri (trigliceridi u ulju i mast) te sintetski masni esteri.

Raznolikost biomaziva temelji se na potpunoj međusobnoj topljivosti ulja i masti (u kojima dominira trigliceridna struktura) i sintetskih masnih estera kao baznih ulja.

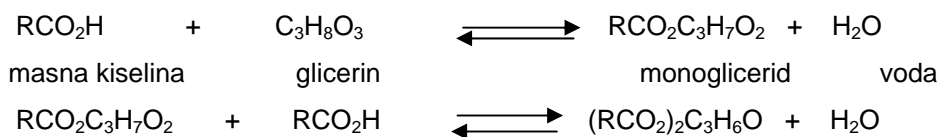
Sintetski masni esteri važna su sirovinaska osnova u kemijskoj i prerađivačkoj industriji. U proteklom desetljeću u velikom broju zemalja EU rastu kapaciteti proizvodnje metilnih estera masnih kiselina poznatih pod nazivom biodizelsko gorivo [5]. Slika 3 prikazuje stanje prerade ulja i masti u Njemačkoj u razdoblju od 2000.-do 2005. godine. Smjernica 2003/30/EU Europskog parlamenta i savjeta promiče uporabu biogoriva i drugih obnovljivih energenata u prometu, a među biogorivima je to biodizelsko gorivo (biodizel) [6]. Metilni esteri masnih kiselina (biodizelsko gorivo) u cijelom svijetu se nastoje ugraditi u biorazgradljiva maziva ulja [7].



Slika 3: Prerada ulja/masti na primjeru Njemačke u razdoblju 2000.-2005. g.

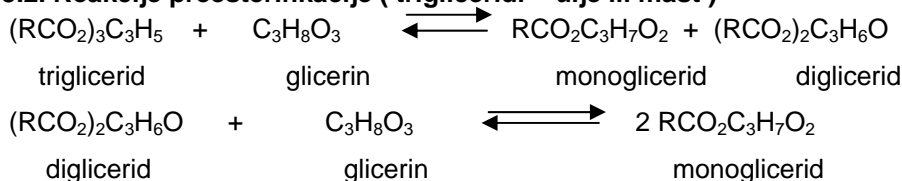
Važni sintetski masni esteri kao bazna ulja su: monogliceridi i digliceridi. Pripremaju se strogo kontroliranim reakcijama esterifikacije i preesterifikacije.

3.1. Reakcije esterifikacije



monoglicerid masna kiselina diglicerid voda

3.2. Reakcije preesterifikacije (trigliceridi = ulje ili mast)



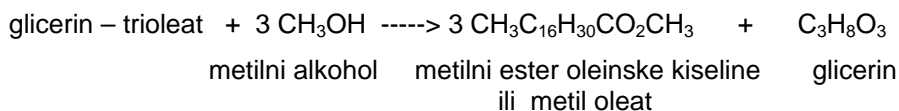
Glicerin može biti prirodnog ili sintetskog porijekla. Glicerin prirodnog porijekla je nusproizvod proizvodnje masnih kiselina iz prirodnih ulja i masti, kao i nusproizvod sinteze biodizelskog goriva iz biljnih ulja i metilnog alkohola. Sintetski glicerin se priprema reakcijom hidrolize epiklorhidrina (također sintetske petrokemikalije).

4. Biodizelsko gorivo - sirovina za pripremu TMP – baznih ulja

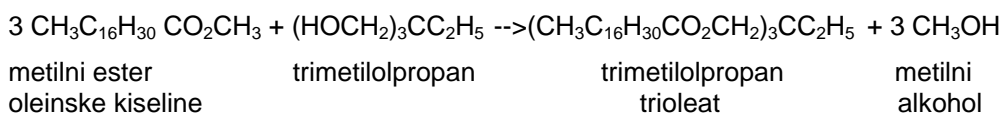
Sinteza biodizelskog goriva (smjesa metilnih estera masnih kiselina) prvi je stupanj sinteze trimetilolpropan (TMP) – baznih ulja. Pripremljeni metilni esteri masnih kiselina prevode se u drugom stupnju preesterifikacijom s trimetilolpropanom (1,1,1 tri – hidroksimetil propan) u nove esterske strukture koje su se pokazale izvrsnim baznim uljima (TMP - bazna ulja).

Kao osobito tražena sirovina za proizvodnju TMP - baznih ulja pokazala su se biljna ulja s visokim sadržajem oleinske kiseline u trigliceridnoj strukturi. Visok sadržaj oleinskih triglicerida u nekim vrstama uljarica postignut je genetskim inženjeringom.

I. stupanj

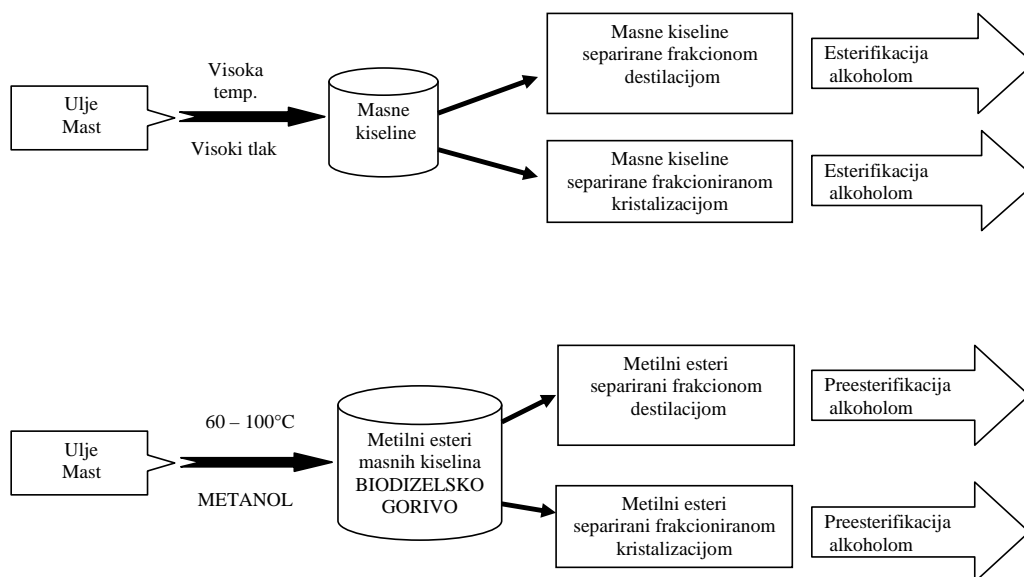


II. stupanj



Bez obzira na kemijski sastav triglicerida (tj. ulja i masti) I. stupanj sinteze moguće je provesti uz vrlo povoljne uvjete: temperatura do 100 °C, atmosferski tlak, a tehnike separacije, kojima se postiže optimalan "rez" frakcija: frakcijska destilacija, frakcijska kristalizacija, kao i sinteza II. stupnja ne zahtijevaju bitni utrošak energije. Cijepanje ulja i masti, kako bi se proizvele masne kiseline (sirovina za pripremu masnih estera), zahtijevaju daleko veći utrošak energije (slika 4.). Sintezu metilnih estera masnih kiselina moguće je provesti i iz otpadnih ulja i masti iz lanca ljudske prehrane [8].

Derivati biljnih ulja s visokim sadržajem oleinske kiseline u obliku estera (izopropiloleat, TMP trioleat, pentaeritroltetraoleat) kao jedna od komponenti koja daje mazivu neko od njegovih svojstava, najbolji su poticaj istraživačima kemijske sinteze u traženju novih struktura, a neke od njih svakako će primjenu imati i u području maziva.



Slika 4: Sheme postupaka pripreme estera masnih kiselina

5. Svojstva baznih ulja na osnovi prirodnih triglicerida i sintetskih masnih estera

Postupkom razvijenim u tvrtci INA [8] u poluindustrijskom razmjeru sintetiziran je metilni ester masnih kiselina (biodizelsko gorivo), čija svojstva zadovoljavaju stroge zahtjeve međunarodne norme. Međutim, takvi produkti imaju slabu oksidacijsku stabilnost na koju, osim samog postupka proizvodnje, utječu i uvjeti skladištenja, manipulacije te pojava autooksidacije. Autooksidacijom nastali slobodni radikali u lančanoj reakciji stvaraju dugolančane i umrežene strukture, a sve strukture uzrokuju stvaranje nepoželjnih naslaga. Oksidacijska stabilnost poboljšana je dodatkom aditiva, tzv. antioksidansa [9]. Dodatkom drugih tipova aditiva mazivu na osnovi estera mogu se dati željena svojstva [10].

U tablici 1 prikazana je usporedba nekih svojstava baznih ulja mineralnog i prirodnog porijekla. Osim kraće biološke razgradnje, neka primjenska svojstva prirodnih i sintetskih masnih estera bolja su od svojstava mineralnih baznih ulja. Proizvodi se reklamiraju kao: "obnovljivi, bio, zeleni, ekološki, prirodni, biorazgradljivi", s

namjerom da se upozori kako su pogodniji za čovjeka i okoliš u odnosu na proizvode isključivo petrokemijske osnove.

Tablica 1: Usporedba svojstava maziva u odnosu na porijeklo baznog ulja

Mazivo	Bazno ulje mineralnog porijekla		Bazno ulje prirodnog porijekla	
	Mineralna ulja	Sintetska ulja	Sintetska ulja na osnovi prirodnih ulja i masti	Prirodna ulja i masti
Sprječava trošenje	+	++	++	++
Podmazivanje	+	++	++	++
Stabilnost	+	++	++	-
Toksičnost	-	+	+	++
Biološka razgradnja	--	+	+	++
Štednja fosilnih izvora	--	--	+	++
Cijena, Euro / L	1	5	5	3

Oznake: + = dobro, ++ = odlično, - = nedostatak, -- = nedostatak-loše

Sintetska bazna ulja na osnovi prirodnih ulja i masti imaju prednost u odnosu na prirodne trigliceride (ulja i masti), ujednačene su kvalitete i ne podliježu stvaranju taloga i smola. Sintetska ulja na osnovi prirodnih ulja i masti dobrog su svojstva podmazivanja, dobrog su indeksa viskoznost, manje potrebe udjela aditiva za podmazivanje, manje toksičnosti. Nedostaci su upitna kompatibilnost s mineralnim uljima i materijalima iz kojih su proizvedene brtve, zbog sklonosti oksidaciji i hidrolizi zahtijevaju dodatak stabilizatora, a cijenom su 3 – 5 puta skuplja od mineralnih ulja.

6. Zaključak

Prirodna ulja i masti te sintetska ulja na osnovi prirodnih ulja i masti primjenjuju se u mazivima. Procjene su da je sadašnji udio tih ulja u svojstvu maziva: 1 % u motornim uljima, 10 % u hidrauličnim uljima te 10 – 20 % u uljima za obradbu materijala a imaju i tendenciju rasta.

Zbrinjavanje tržišnih viškova higijensko i zdravstveno ispravnih ulja i masti (klaonički otpad, ulja i masti iz gastronomije i domaćinstva) osigurava nižu cijenu sirovine.

Jedan od mogućih postupaka kemijske sinteze sintetskih ulja (međufaza biodizel) iz prirodnih ulja i masti, a napose otpadnih ulja i masti tehnokonomski i ekološki su obećavajući.

Literatura

- [1] BIOSTAB *Project results, EC 5th Framework programme Quality of Life and Management of Living Resources Key action Sustainable Agriculture, Fisheries and Forestry*, Graz, July, 2003.
- [2]. Whitby, R.D., *Bio-Lubricants: Applications and prospects*, 15th International Colloquium Tribology, TAE, Stuttgart, 2006.
- [3] UFOP– *Information Union zur Foerderung von Oel und Proteipflanzen* (2005.)
- [4]. Falk, O.; *Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten*, Dissertation, 2004
- [5] *Fachagentur Nachwachsende- Rohstoffe e.V.* (2005.)
- [6] Norma DIN EN 14214, 2001: *Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren. Anforderungen und Prüfverfahren.*
- [7] Da Silva, J.A.C., Habert, A.C., Freire, D.C.; *Development of a biodegradable lubricant from castor biodiesel esters*, 17th International Colloquium Tribology, TAE, Stuttgart, 2008.
- [8] Patent-HR P20030177 (*Postupak pripreme metilnih estera masnih kiselina dobivenih iz repičinog ulja; INA-industrija nafte d.d.*)
- [9] Westbrook, S. R.; *An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel*, Report to National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, SAD, 2005.
- [10] Clarens, A.F., Zimmerman, J.B., Landis, H.R, Hayes, K.H., Skerlos, S.J.; *Experimental comparison of vegetable and petroleum base oils in metalworking fluids using the tapping torque test*, *Proceedings of Japan-USA Symposium on Flexible Automation*, Denver, SAD, 2004.

UDK 621.892.31/32	ključne riječi bazno mazivo ulje, organskog polusintetskog porijekla	key words semisynthetic organic base lubricating oil
621.899	bazno mazivo ulje, iz otpadnih organskih sirovina	lubricating oil of organic waste origin
665.7.032.52	naftni i slični produkti dobiveni preradom biljnih ulja	petroleum and related products worked-up from vegetable oil
.001.18	gledište predvidivog razvoja	viewpoint of predictable development
66.094.942	transesterifikacija	transesterification
547.295.8 ' 26	esteri masnih kiselina	fatty acid, esters
547.426	trimetilolpropan (TMP)	trimethylolpropane (TMP)
.001.37	gledište evaluacije	evaluation viewpoint

Autori

Jasenka Petran¹, Ljiljana Pedišić², Mirko Orlović¹, Štefica Podolski¹, Vesna Bradač³

¹) INA-Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja

²) MAZIVA-ZAGREB d.o.o., Član INA Grupe, Zagreb

³) CROSCO d.o.o., Član INA Grupe, Zagreb

Primljeno

18.9.2008.