

Mogućnost primjene hidratiziranog vapna kao katalizatora u procesu metanolize suncokretova ulja

DOI: 10.15255/KUI.2017.049

KUI-23/2018

Izvorni znanstveni rad

Prispjelo 7. prosinca 2017.

Prihvaćeno 18. prosinca 2017.

Z. Iličković,^{a*} F. Andrejaš,^a E. Subašić^b i V. Stuhli^a^a Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, Bosna i Hercegovina^b Bimal – Tvornica jestivog ulja, Brčko, Bosna i HercegovinaOvo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Sažetak

Postojeći komercijalni procesi dobivanja biodizela uglavnom se zasnivaju na homogenoj bazno kataliziranoj metanolizi biljnih ulja. Najčešće se kao katalizatori primjenjuju NaOH i KOH i NaOCH₃. U ovom radu istraživana je mogućnost primjene hidratiziranog vapna, komercijalnog proizvoda koji se prije svega primjenjuje u građevinarstvu, kao katalizatora u procesu metanolize suncokretova ulja. Ispitivan je utjecaj procesnih parametara; mase katalizatora, omjera ulja i metanola te duljine trajanja na prinos metilnog estera i na osnovne karakteristike dobivenog biodizela. Rezultati dobiveni istraživanjima u okviru ovog rada pokazuju da se hidratizirano vapno može upotrebljavati kao učinkovit, jeftin i ekološki prihvatljiv katalizator za metanolizu suncokretova ulja.

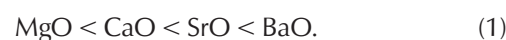
Ključne riječi

Metanoliza, suncokretovo ulje, heterogeni katalizatori, hidratizirano vapno

1. Uvod

Biodizel je naziv za gorivo dobiveno iz obnovljivih izvora koje se može upotrebljavati u nemodificiranim dizelskim motorima umjesto uobičajenog fosilnog dizelskog goriva. Biodizel je ustvari komercijalni naziv za smjesu metilnog estera, koja se danas može naći na tržištu tekućih goriva, prije svega u EU-u, gdje se i prodaje krajnjim korisnicima. Globalna proizvodnja biodizela u 2014. godini premašila je 30 milijardi litara od čega oko 39 % otpada na EU.¹ Kao osnovna sirovina za dobivanje biodizela mogu poslužiti svi izvori biomase bogati triacilglicerolima. U prvom redu tu spadaju jestiva biljna ulja, zatim nejestiva, otpadna i upotrijebljena ulja, kao i životinjske masti. Metanoliza biljnih ulja može biti podijeljena na osnovu prisutnosti i vrste katalizatora ili topljivosti katalizatora u reakcijskoj smjesi. Ovisno o tome odvija li se reakcija metanolize s ili bez prisutnosti katalizatora, metanoliza može biti katalizirana i nekatalizirana. Kemijski katalizatori metanolize razlikuju se kako po svojoj prirodi tako i na osnovi njihove topljivosti u reakcijskoj smjesi. Ovisno o tome je li katalizator u reakcijskoj smjesi topljiv ili nije, kemijski katalizirana metanoliza može biti podijeljena na homogeno, heterogeno i homogeno-heterogeno kataliziranu metanolizu. Osnovna karakteristika homogeno katalizirane metanolize je otopljen katalizator u reakcijskoj smjesi. Homogeni katalizatori metanolize mogu biti lužine i kiseline. Najčešće istraživana i u komercijalnim procesima najčešće primjenjivan način dobivanja biodizela je metanoliza katalizirana lužinama. Proces transesterifikacije s lužnatim katalizatorom uobičajen je način proizvodnje biodizela iz rafiniranih biljnih ulja. Kao lužnati katalizatori najčešće se upotrebljavaju kalijev hidroksid (KOH), natrijev hidroksid (NaOH) i natrijev metoksid (NaOCH₃). Unatoč brojnim prednosti-

ma homogeno katalizirane metanolize, glavni nedostatak joj je nemogućnost ponovne uporabe katalizatora. Pored toga, katalizator zaostaje u esterskoj frakciji, odakle ga je potrebno ukloniti, što se najčešće provodi višestrukim ispiranjem s vodom, a otpadna voda čini značajan problem za okoliš.^{2,3} Uporabom katalizatora koji se ne otapaju u reakcijskoj smjesi, pojednostavljuje se način izdvajanja i rafiniranja proizvoda, smanjuju okolišni problemi i omogućava ponovna uporaba katalizatora. Uporabom heterogenih katalizatora dobiva se kvalitetniji i čišći biodizel kao i glicerol, a zbog jednostavnijeg postupka i mogućnosti višestruke uporabe katalizatora danas se homogeno kataliza sve više nastoji zamijeniti heterogenom.^{3,4,5} U posljednje vrijeme heterogeno katalizirana metanoliza vrlo se intenzivno istražuje. U različitim laboratorijskim istraživanjima heterogeno katalizirane metanolize upotrebljavan je velik broj različitih spojeva u funkciji katalizatora.⁶ Pri tome je mnogo pozornosti posvećeno istraživanju vrste, načina pripreme i količine heterogenog katalizatora, kao i uvjetima pri kojima se izvodi reakcija metanolize. Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora ovisi o mnogo čimbenika, prije svega o njihovoj prirodi, veličini i specifičnoj površini čestica te primijenjenim uvjetima u kojima se reakcija izvodi.⁷ Između objavljenih rezultata ovih istraživanja postoje razlike oko optimalnih uvjeta procesa, pa čak i oko postojanja katalitičke aktivnosti nekih spojeva. Najveći broj istraživanja heterogeno katalizirane metanolize odnosi se na primjenu zemnoalkalijskih metala, točnije njihovih oksida kao katalizatora reakcije.³ Katalitička aktivnost oksida zemnoalkalijskih metala raste s povećanjem njihove bazičnosti i to redoslijedom;



Iako BaO ima najveću katalitičku aktivnost, činjenica da je topljiv u metanolu te da pri tome gradi toksične kom-

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Zoran Iličković,
e-pošta: zoran.ilickovic@untz.ba

pleksne spojeve, dovela je do toga da nema značajniju primjenu u praksi. Prednost SrO je u tome što nije topljiv u metanolu a ima i značajnu katalitičku aktivnost, međutim osnovni nedostatak mu je što vrlo lako reagira s CO₂ i H₂O iz zraka gradeći SrCO₃ i Sr(OH)₂ te iznimno brzo gubi katalitičku aktivnost.⁸ Da bi se katalizator regenerirao odnosno da bi došlo do razlaganja tih spojeva, katalizator se mora zagrijati na temperaturu iznad 1200 °C, zbog čega je regeneracija SrO kalcinacijom otežana.⁹ Kada su heterogeni katalizatori u pitanju, najveći broj istraživanja odnosi se na primjenu CaO kao katalizatora. Objavljeni rezultati o optimalnim uvjetima reakcije razlikuju se od slučaja do slučaja. Katalitička aktivnost CaO u mnogome ovisi o temperaturi kalcinacije. MgO kao katalizator rijetko se upotrebljava za dobivanje biodizela jer ima najmanju bazičnost. Uporabom CaO i MgO u natkritičnoj metanolizi vrijeme potrebno za postizanje visokih prinosa metilnog estera znatno se skraćuje u odnosu na nekataliziranu natkritičnu metanolizu. ZnO pokazuje slabiju katalitičku aktivnost od MgO i miješanih oksida izvedenih iz spojeva sličnim hidrotalcitima (Mg/Al i Zn/Mg/Al). CaCO₃ je jeftin katalizator, ali ima malu katalitičku aktivnost na temperaturama ispod 120 °C. Katalitička aktivnost CaCO₃ povećava se tek pri metanolizi u natkritičnim uvjetima.⁸ U katalizi metanolize od hidrokida zemnoalkalijskih metala najčešće su upotrebljavani Ba(OH)₂ i Ca(OH)₂. Katalitička aktivnost Ba(OH)₂ je visoka, ali zbog velike topljivosti Ba(OH)₂ u metanolu i topljivosti barijeva metoksida, koji nastaje u reakciji s metanolom, u uljima, metanoliza u prisutnosti Ba(OH)₂ je homogeno-heterogen sustav.^{10,11} Ca(OH)₂ ima manju katalitičku aktivnost, tako da se visok prinos MEMK (metilnih estera masnih kiselina), prema dosadašnjim literaturnim podatcima, može ostvariti samo u duljem razdoblju trajanja reakcije metanolize.¹² Osim tih katalizatora u dosadašnjim istraživanjima upotrijebljeni su i zeoliti modificirani ionskom izmjenom alkalijskih kationa ili dekompozicijom okludiranih soli alkalijskih metala,¹³ ionsko-izmjenjivačke smole koje su interesantne kao katalizatori alkoholize zbog niske cijene i mogućnosti ponovne uporabe nakon odgovarajućeg postupka regeneracije,¹⁴ kalcinirani Mg-Al hidrotalciti¹⁵ itd. Uporaba kalcijeva hidroksida Ca(OH)₂ nije značajnije obrađivana u dosadašnjim radovima o proizvodnji biodizela do nekoliko godina unatrag. Prema nekim radovima uporaba Ca(OH)₂ kao heterogenog katalizatora ima ograničenu katalitičku aktivnost,¹⁶ dok prema drugim radovima uporaba Ca(OH)₂ kao katalizatora uopće ne dovodi do reakcije nastajanja biodizela.¹⁷ U posljednje vrijeme pojedini autori su u svojim radovima potvrdili mogućnost uporabe hidratiziranog vapna kao efikasnog katalizatora metanolize sojina ulja uz konstataciju da nije potrebna nikakva dodatna aktivacija katalizatora.¹⁸

Osnovni cilj u okviru ovog rada bilo je istraživanje mogućnosti primjene hidratiziranog vapna, komercijalnog produkta koji se primjenjuje u građevinarstvu, kao katalizatora u procesu metanolize suncokretova ulja i njegov utjecaj na prinos metilnih estera suncokretova ulja (MESU), tj. biodizela. Istraživan je utjecaj procesnih parametara; omjer metanol/ulje, količina katalizatora Ca(OH)₂ i utjecaj vremena provođenja reakcije metanolize na prinos metilnih estera suncokretova ulja i njihove osnovne karakteristike te mogućnost višestruke uporabe Ca(OH)₂ kao katalizatora.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijal i metode

U eksperimentalnom dijelu ovog rada upotrijebljeni su sljedeći materijali i kemikalije:

- Rafinirano suncokretovo ulje proizvođača Bimal d. d. (Brčko, Bosna i Hercegovina), (u tablici 1 prikazane su fizikalno-kemijske karakteristike rafiniranog suncokretova ulja upotrijebljenog u ovom radu te sastav masnih kiselina.)
- Metanol p.a. proizvođača Fluka
- CaO (kalcijev oksid) puriss. p. a., min. 96 %, proizvođača Fluka i
- Ca(OH)₂ (hidratizirano vapno) proizvođača Ingram d. d. Srebrenik, BiH (u tablici 2 dane su fizikalno-kemijske karakteristike hidratiziranog vapna upotrijebljenog u istraživanjima u okviru ovog rada.)

Tablica 1 – Fizikalno-kemijske karakteristike i sastav masnih kiselina suncokretova ulja

Table 1 – Physicochemical characteristics and fatty acid composition of sunflower oil

Fizikalno-kemijski parametri Physicochemical characteristics	Granične vrijednosti Limit values	Metode Methods
gustoća (20 °C/20 °C) relative density (20 °C/ water at 20 °C)	0,918 – 0,923 kg dm ⁻³	ISO 6883
indeks refrakcije refractive index (ND 40 °C)	1,461 – 1,468	ISO 6320 : 2000
slobodne masne kiseline (kao oleinska) free fatty acids (as oleic)	maks. 0,2 %	ISO 660 : 1996
maseni udio vlage i isparljivih materija moisture and volatile matter mass fraction	maks. 0,2 %	ISO 662 : 1998
jodni broj iodine value	118 – 141	ISO 3961 : 2001
saponifikacijski broj saponification value (mg KOH/g)	188 – 194	ISO 3657 : 1998
peroksidni broj peroxide value	maks. 10 meqO ₂ kg ⁻¹	ISO 3960
sadržaj sapuna (kao Na-oleat) soap content (as Na-oleat)	maks. 50 mg kg ⁻¹	DGF C-III 15 (97)
neosapunjive tvari unsaponifiable matters	maks. 15 g kg ⁻¹	ISO 18609 : 2003
Sastav masnih kiselina Fatty acid composition	w(masna kiselina u suncokretovu ulju) / %	ISO 5508 : 1990 i ISO 5509 : 1990
	C 14:0	0,0 – 0,2
	C 16:0	5,0 – 7,6
	C 16:1	0,0 – 0,3
	C 18:0	2,7 – 6,5
	C 18:1	14,0 – 39,4

Table 1 – (nastavak)
Table 1 – (continued)

Sastav masnih kiselina Fatty acid composition	w(masna kiselina u suncokretovu ulju)/%	ISO 5508 : 1990 i ISO 5509 : 1990
C 18:2	48,3 – 74,0	
C 18:3	0,0 – 0,3	
C 20:0	0,1 – 0,5	
C 20:1	0,0 – 0,3	
C 22:0	0,3 – 1,5	
C 22:1	0,0 – 0,3	
C 24:0	0,0 – 0,5	

Tablica 2 – Fizikalno-kemijske karakteristike hidratiziranog vapna
Table 2 – Physicochemical characteristics of hydrated lime

Karakteristika Characteristics	Vrijednost Value
slobodna voda / moisture	0,85 %
gubitak žarenjem / loss on ignition	24,94 %
ostatak CO ₂ / CO ₂ residue	1,98 %
vezana voda / bound water	22,11 %
SiO ₂ / SiO ₂	0,71 %
R ₂ O ₃ / R ₂ O ₃	0,67 %
ukupni CaO / CaO total	71,98 %
aktivni CaO / CaO active	68,71 %
MgO / MgO	1,21 %
SO ₃ /SO ₃	0,31 %
nasipna gustoća / bulk density	398 kg m ⁻³
Granulometrijski sastav Granulometric composition	Vrijednost Value
ostatak na situ 0,2 mm retained in sieve 0.2 mm	0,95 %
ostatak na situ 0,09 mm retained in sieve 0.09 mm	4,15 %

2.2. Aparatura

Aparatura se sastoji od troglog staklenog reaktora, grijača s termostatom, vodenog hladila, miješalice i termometra.

2.3. Karakteristike MESU

Karakterizacija dobivenih MESU provedena je u smislu određivanja njihovih osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika, koje su definirane standardom EN14214, a to su: gustoća (Denzimetrom DMA 35N, proizvođača Anton Paar), viskoznost (stakleni kapilarni viskozimetri), kiselinski broj (titracija s 0,1 M KOH), jodni broj (metoda po Wijsu), saponifikacijski broj (metoda kuhanja s 0,5 M KOH i naknadne titracije s 0,5 M HCl) i temperatura paljenja (u otvorenoj posudi po metodi ASTM D-93). Maseni udio estera i metilnog estera linolenske kiseline određen

je laboratorijskom metodom prema standardu SRPS EN 14103:2003 "SP Laboratorija" u Bečeju, Republika Srbija. Određivanje masenog udjela (w/%) metilnog estera masnih kiselina te metilnog estera linolenske kiseline provedeno je plinskom kromatografijom na aparatu Agilent 7890. Reagensi rabljeni pri analizi su heptan, metil heptadekanoat čistoće min. 99,0 %, otopina metil heptadekanoata koncentracije 10 mg ml⁻¹. U tablici 3 prikazane su vrijednosti ispitivanih karakteristika prema važećem standardu za biodizel u EU, EN14214

Tablica 3 – Vrijednosti ispitivanih karakteristika biodizela prema EN14214

Table 3 – Values of tested biodiesel characteristics according to EN14214

Karakteristika Characteristic	Jedinica Unit	Vrijednost Value
gustoća / density	kg m ⁻³	860 – 900
kinematička viskoznost pri 40 °C kinematic viscosity at 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,5 – 5,0
kiselinska vrijednost / acid value	mg KOH/g	≤ 0,5
plamište / ignition temperature	°C	≥ 120
maseni udio estera ester mass fraction	%	≥ 96,5

2.4. Metode rada

2.4.1. Utjecaj mase katalizatora

Utjecaj mase dodanog hidratiziranog vapna kao katalizatora na prinos i svojstva dobivenih MESU ispitivan je provedbom reakcije metanolize 500 ml suncokretova ulja, u vremenu od 120 min, na temperaturi od 60 °C, uz dodatak 125 ml metanola (omjer metanol/ulje od 0,25) uz kontinuirano miješanje od 500 o min⁻¹. Hidratizirano vapno dodavano je u masenim udjelima od 3 % u odnosu na ulje (13,725 g), 4 % (18,36 g) i 5 % (22,875 g).

2.4.2. Utjecaj vremena reakcije metanolize

Utjecaj vremena reakcije metanolize na prinos i svojstva dobivenih MESU ispitivan je provedbom reakcije metanolize 500 ml suncokretova ulja na temperaturi od 60 °C, uz dodatak 125 ml metanola (omjer metanol/ulje od 0,25) i 18,36 g katalizatora Ca(OH)₂ (maseni udio 4 % u odnosu na ulje) uz kontinuirano miješanje od 500 o min⁻¹. Reakcija metanolize provedena je u vremenu od 60, 120 i 180 min.

2.4.3. Utjecaj mase dodanog metanola

Utjecaj mase dodanog metanola na prinos i svojstva dobivenih MESU ispitivan je provedbom reakcije metanolize 500 ml suncokretova ulja, na temperaturi od 60 °C, uz dodatak 18,36 g katalizatora Ca(OH)₂ (maseni udio 4 % u odnosu na ulje) te uz kontinuirano miješanje od 500 o min⁻¹ u vremenu od 60 min. Metanol je upotrijebljen u volume-

nima od: 125 ml (omjer metanol/ulje 0,25), 175 ml (omjer metanol/ulje 0,35) i 250 ml (omjer metanol/ulje 0,50).

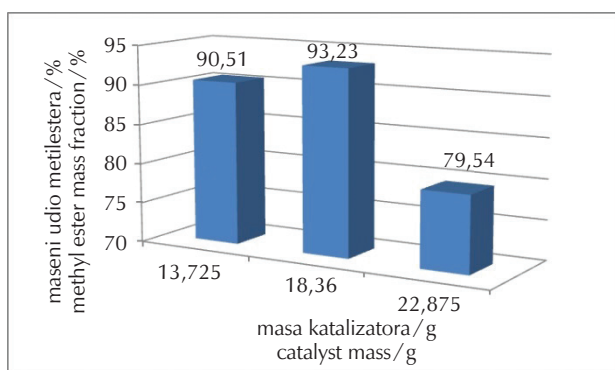
2.4.5. Utjecaj ponovne uporabe katalizatora

Utjecaj ponovne uporabe katalizatora $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na prinos i svojstva dobivenih MESU ispitivan je provođenjem reakcije metanolize 500 ml suncokretova ulja, u vremenu od 120 min, na temperaturi od 60°C , uz dodatak 125 ml metanola (omjer metanol/ulje od 0,25) i 18,36 g katalizatora $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (maseni udio 4 % u odnosu na ulje) uz kontinuirano miješanje od 500 min^{-1} .

3. Rezultati i rasprava

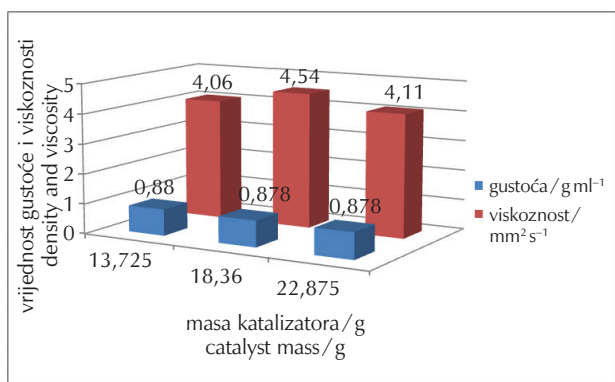
3.1. Rezultati analize utjecaja mase dodanog katalizatora $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Na slici 1 prikazan je utjecaj promjene masenog udjela metilnog estera pri uporabi različitih masa katalizatora $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dok slika 2 prikazuje promjenu gustoće i viskoznosti dobivenih metilnih estera ovisno o masi upotrijebljenog katalizatora.



Slika 1 – Utjecaj mase katalizatora na maseni udio metilnog estera

Fig. 1 – Effect of the catalyst mass on the methyl ester mass fraction



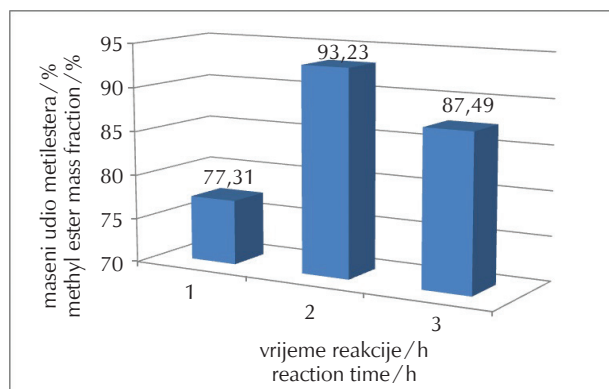
Slika 2 – Utjecaj mase katalizatora na gustoću i viskoznost biodizela

Fig. 2 – Effect of the catalyst mass on the biodiesel density and viscosity

U određenom broju literaturnih referencija, npr. (S. Gryglewicz¹⁰) navodi se kako $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nema katalitičku aktivnost, dok drugi istraživači smatraju da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizira reakciju metanolize, ali da je brzina reakcije iznimno mala te da se viši prinosi metilnih estera mogu ostvariti jedino u duljem razdoblju trajanja reakcije (5 i više sati).^{16,19} To se može pripisati činjenici da su ti autori u svojim istraživanjima upotrijebili manje udjele katalizatora 1 – 2 %. Rezultati istraživanja provedenih u ovom radu pokazuju da hidratizirano vapno ima značajnu katalitičku aktivnost i najveći maseni udio metilnih estera dobiven je pri upotrebi 18,36 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (maseni udio 4 % u odnosu na ulje). Smanjenjem mase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na 13,725 g (maseni udio 3 %) došlo je do smanjenja masenog udjela metilnih estera na 90,32 %, dok je povećanje mase katalizatora na 22,875 g (maseni udio 5 %) dovelo do znatnijeg pada masenog udjela estera (79,54 %). Ti rezultati su u skladu s rezultatima¹⁸ koji su izvodili tranesterifikaciju sojina ulja s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kao katalizatorom, s tim da su njihovi eksperimenti izvođeni pri volumnom omjeru metanol/ulje od 0,5. Kada su u pitanju karakteristike dobivenog biodizela, treba istaknuti da su osnovne karakteristike (gustoća, viskoznost) u skladu s vrijednostima navedenim u važećem europskom standardu za biodizel EN 14214.

3.2. Rezultati analize utjecaja vremena reakcije

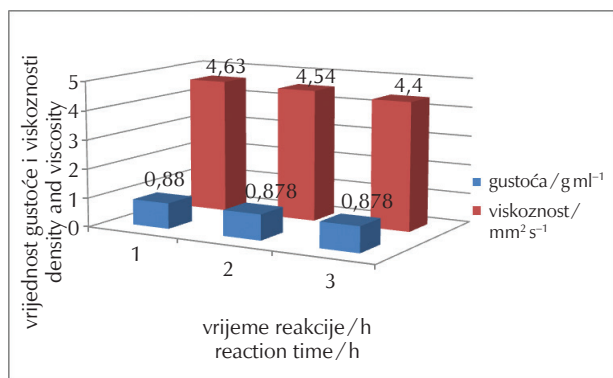
Slika 3 prikazuje utjecaj promjene vremena reakcije na maseni udio metilnog estera u dobivenom biodizelu, dok je na slici 4 prikazan utjecaj vremena trajanja reakcije na gustoću i viskoznost dobivenih MESU.



Slika 3 – Utjecaj vremena reakcije na maseni udio metilnog estera

Fig. 3 – Effect of reaction time on the methyl ester mass fraction

Istraživanja provedena u ovom radu pokazuju da vrijeme reakcije do određene granice doprinosi povećanju masenog udjela MESU, što je vidljivo iz grafa (slika 3). M. Kouzu i sur.¹⁹ u svojem radu navode da prinos MESU raste s povećanjem vremena odvijanja reakcije metanolize. Prema njima $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizira reakciju metanolize, ali je brzina reakcije iznimno mala te da se viši prinosi metilnih estera mogu ostvariti jedino u duljem razdoblju trajanja reakcije. O. Stamenko-vič¹⁶ u svojem radu tvrdi da vrijeme trajanja reakcije metanolize utječe na prinos MESU sve do određenog vremena



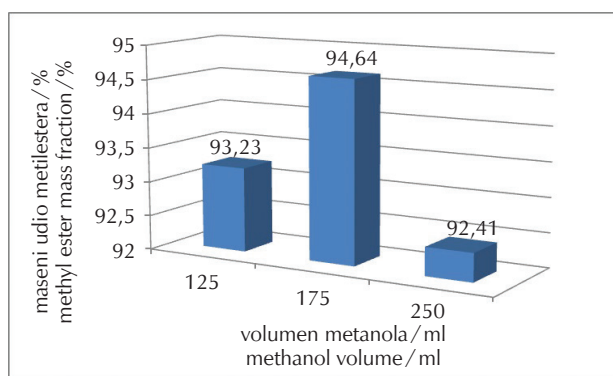
Slika 4 – Utjecaj vremena reakcije na gustoću i viskoznost biodizela

Fig. 4 – Effect of reaction time on the biodiesel density and viscosity

nakon kojeg povećanje vremena trajanja reakcije ne dovodi do povećanja prinosa MESU. S. Gryglewicz¹⁰ nasuprot tome u svojem radu tvrdi da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne dovodi do reakcije metanolize. Rezultati istraživanja provedenih u ovom radu pokazuju da je najveći maseni udio metilnih estera dobiven pri trajanju reakcije od 2 h i iznosi 93,23 %, dok je pri trajanju reakcije od 1 h maseni udio MESU 77,31 %, a pri trajanju reakcije od 3 h iznosi 87,49 %. Ti su rezultati u skladu s rezultatima koje su dobili M. Sánchez-Cantú i sur.,¹⁸ koji su izvodili transesterifikaciju sojina ulja s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kao katalizatorom, s tim da su eksperimenti provedeni u trajanju reakcije od 10 min, 30 min, 60 min i 120 min i gdje je zabilježen evidentan porast prinosa metilnih estera s povećanjem trajanja reakcije do 120 min. Kada su u pitanju karakteristike dobivenog biodizela, treba istaknuti da su osnovne karakteristike (gustoća, viskoznost) u skladu s vrijednostima navedenim u važećem europskom standardu za biodizel EN 14214.

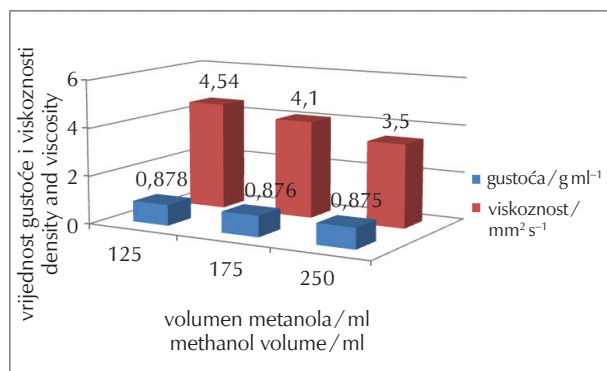
3.3. Rezultati analize utjecaja volumena metanola

Slika 5 prikazuje utjecaj promjene volumena metanola na maseni udio metilnih estera u dobivenom biodizelu. Na slici 6 prikazan je utjecaj volumena metanola na viskoznost i gustoću dobivenog biodizela.



Slika 5 – Utjecaj volumena metanola na maseni udio metilnog estera

Fig. 5 – Effect of methanol volume on the methyl ester mass fraction



Slika 6 – Utjecaj volumena metanola na gustoću i viskoznost biodizela

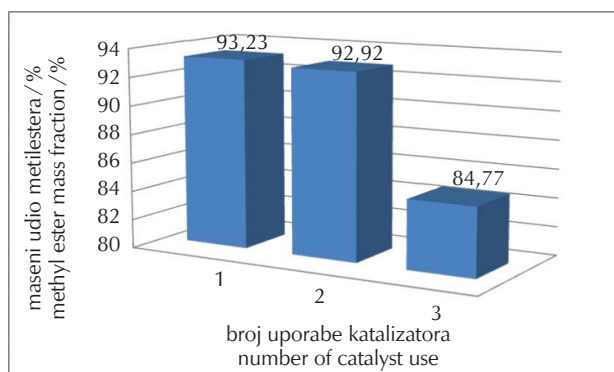
Fig. 6 – Effect of methanol volume on the biodiesel density and viscosity

Rezultati dobiveni provođenjem istraživanja u ovom radu pokazuju da povećanjem količine metanola raste prinos MESU, što je vidljivo iz grafa (slika 5). W. Xie i sur.²⁰ navode kako povećanjem molarnog omjera metanol/ulje dolazi do povećanja brzine reakcije, a samim time i prinosa MESU sve do određene vrijednosti iznad koje više nema utjecaja na prinos MESU. Rezultati istraživanja provedenih u ovom radu pokazuju da je najveći maseni udio metilnih estera dobiven pri volumnom udjelu metanola od 35 % i iznosi 94,64 %. Daljnje dodavanje metanola ne doprinosi povećanju prinosa metilnog estera, što je u skladu s rezultatima istraživanja koje su dobili M. Sánchez-Cantú i sur.,¹⁸ koji su izvodili transesterifikaciju sojina ulja s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kao katalizatorom, s time da su eksperimente izvodili s volumnim udjelima metanola od 8 do 50 % u odnosu na ulje. Najveći prinos metilnog estera ostvarili su pri volumnom udjelu metanola od 17 %, dok daljnjim povećanjem udjela metanola nije došlo do porasta prinosa metilnog estera. Treba imati u vidu da svako nepotrebno povećanje količine metanola dovodi do povećanja cijene proizvodnje zbog dodatne rekuperacije metanola, a samim time na kraju i do povećanja cijene biodizela kao konačnog proizvoda.

3.4. Rezultati analize utjecaja ponovne uporabe katalizatora $\text{Ca}(\text{OH})_2$

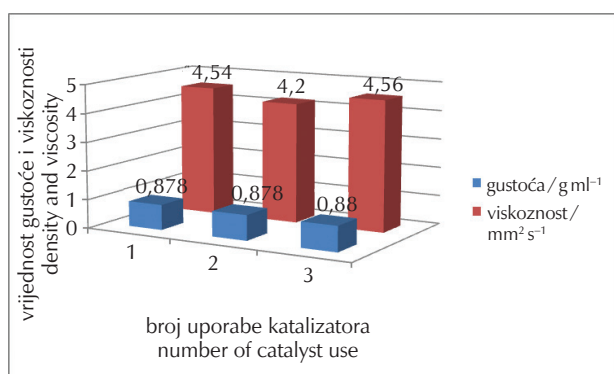
Slika 7 prikazuje utjecaj ponovne uporabe katalizatora na maseni udio metilnog estera u dobivenom biodizelu, dok je na slici 8 prikazan utjecaj ponovne uporabe katalizatora na viskoznost i gustoću biodizela.

Ponovna uporaba katalizatora dovodi do smanjenja katalitičke moći katalizatora te se nakon svake nove uporabe prinos MESU smanjuje. Rezultati dobiveni u ovom radu u skladu su s rezultatima koje su dali japanski znanstvenici¹⁹ u svojem radu, s time da je u ovom radu ostvaren viši prinos MESU. H. Kazambe-Phiri i sur.²¹ također u svojem istraživanju navode kako ponovna uporaba katalizatora smanjuje prinos metilnog estera. Rezultati istraživanja provedenih u ovom radu pokazuju da je najveći maseni udio metilnih estera dobiven uporabom svježeg katalizatora i iznosi 93,23 %. Jednom upotrijebljen katalizator daje maseni udio metilnog estera od 92,92 %, dok je primjenom prethodno dva puta upotrijebljenog katalizatora dobiven



Slika 7 – Utjecaj ponovne uporabe katalizatora na maseni udio metilnog estera

Fig. 7 – Effect of the reuse of catalyst on the methyl ester mass fraction



Slika 8 – Utjecaj ponovne uporabe katalizatora na gustoću i viskoznost biodizela

Fig. 8 – Effect of the reuse of catalyst on the biodiesel density and viscosity

maseni udio metilnog estera od 84,77 %. U literaturnim referencijama^{22,12} navedeno je da je smanjenje katalitičke moći katalizatora posljedica adsorpcije H₂O i CO₂. Rezultati dobiveni u ovom radu u skladu su s rezultatima koje su dobili M. Sánchez-Cantú i sur.¹⁸ provođenjem transesterifikacije sojina ulja s Ca(OH)₂ kao katalizatorom i koji su također katalizator uporabili tri puta i dobili 100 %-tni prinos metilnog estera kod svježeg i jednom upotrijebljenog katalizatora te maseni udio metilnog estera od 62 % kod dva puta upotrijebljenog katalizatora. Rezultati se također slažu s rezultatima koje su dobili H. Kazambe-Phiri i sur.,²² koji su u svojim istraživanjima tri puta upotrebljavali isti katalizator, ali su zabilježili slabiji prinos metilnih estera.

Zaključci

Na osnovi rezultata dobivenih provođenjem istraživanja u ovom radu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- hidratizirano vapno Ca(OH)₂ pogodan je heterogeni katalizator za proizvodnju biodizela jer pokazuje značajnu katalitičku aktivnost;
- prinos biodizela tj. maseni udio MESU koji se može do-

biti iz suncokretova ulja ovisi o parametrima vođenja procesa proizvodnje biodizela;

- masa dodanog metanola vrlo je važan čimbenik u procesu proizvodnje biodizela. Najveći maseni udio MESU dobiva se pri uporabi metanola u reakcijskoj smjesi pri volumnom udjelu od 35 % (175 ml) i iznosi 94,64 % što je najbolji rezultat pri uporabi Ca(OH)₂ kao katalizatora u ovom radu.
- Hidratizirano vapno prema rezultatima ovih istraživanja pokazuje značajnu katalitičku aktivnost kada se dodaje u masenom udjelu od 4 % u odnosu na uzeto ulje, što može objasniti tvrdnje iz spomenutih referencija^{10,16,19} u kojima se navodi da Ca(OH)₂ ima slabu katalitičku moć, jer je u tim radovima upotrijebljena znatno manja količina katalizatora (1 – 2 %). Potvrđena je mogućnost ponovne uporabe katalizatora Ca(OH)₂ u procesu metanolize suncokretova ulja. Pri tome maseni udio MESU u dobivenom biodizelu opada, tj. katalizator svakom budućom uporabom u određenoj mjeri gubi katalitičku moć.
- Rezultati dobiveni u ovom radu mogu proširiti mogućnosti uporabe komercijalnog hidratiziranog vapna, koje uz primjenu u građevinarstvu i jednim dijelom u poljoprivredi u budućnosti može zauzeti svoje mjesto kao dokazani, ekološki i ekonomski prihvatljiv katalizator za proces dobivanja biodizela.

Popis kratica

List of abbreviations

- MESU – metilni esteri suncokretova ulja
– methyl esters of sunflower oil
- MEMK – metilni esteri masnih kiselina
– methyl esters of fatty acids

Literatura

References

1. J. Groezinger, T. Boermans, A. John, Jan Seehusen, F. Wehringer, M. Scherberich, Overview of Member States Information on NZEBs, working version of the progress report – final report BUIDE14975, by Order of the European Commission (Cologne, Germany: ECOFYS Germany GmbH, 2014).
2. M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnol. Adv.* **28** (2010) 500–518, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
3. M. Zabeti, W. Daud, M. K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel Proc. Technol.* **90** (2009) 770–777, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>.
4. Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. J. N. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review, *Appl. Catal. A: Gen.* **363** (2009) 1–10, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021>.
5. A. P. Vyas, J. L. Verma, N. Subrahmanyam, A review on FAME production processes, *Fuel* **89** (2010) 1–9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.014>.
6. M. Sánchez-Cantú, L. M. Pérez-Díaz, I. P. Rosas, E. C. Torres, L.

- J. Amador, E. R. Rosas, M. R. Acosta, J. S. Valente, Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol, *Fuel* **110** (2013) 54–62, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.075>.
7. J. F. P. Gomes, J. F. B. Puna, J. C. M. Bordado, M. J. N. Correia, A. P. S. Dias, Status of biodiesel production using heterogeneous alkaline catalysts, *Int. J. Environ. Stud.* **69** (2012) 635–653, doi: <https://doi.org/10.1080/00207233.2012.693286>.
 8. M. R. Miladinović, I. Z. Lukić, O. S. Stamenković, V. B. Veljković, D. U. Skala, Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: stanje i perspektive, *Hem. ind.* **64** (2010) 63–80, doi: <https://doi.org/10.2298/HEMIND100304012M>.
 9. H. Hattori, Heterogeneous basic catalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 537–558, doi: <https://doi.org/10.1021/cr00035a005>.
 10. S. Gryglewicz, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Biores. Technol.* **70** (1999) 249–253, doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00042-5).
 11. V. Veljković, O. Stamenković, Z. Todorović, M. Lazić, D. Skala, Barium hydroxide as a catalyst in the sunflower oil methanolysis reaction, (2008) 20th Congress of the Society of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, Republic of Macedonia,
 12. M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* **87** (2008) 2798–2806, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>.
 13. G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **257** (2004) 213–223, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.07.010>.
 14. N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, Biodiesel production using ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Biores. Technol.* **98** (2007) 416–421, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.010>.
 15. W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **246** (2005) 24–32, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.008>.
 16. O. Stamenković, Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Doktorska disertacija, 2008., Tehnološki fakultet, Leskovac.
 17. S. Gryglewicz, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Biores. Technol.* **70** (1999) 249–253, doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00042-5).
 18. M. Sánchez-Cantú, L. M. Pérez-Díaz, R. Rosales, E. Ramírez, A. Apreza-Sies, I. Pala-Rosas, Commercial hydrated lime as a cost-effective solid base for the transesterification of wasted soybean oil with methanol for biodiesel production, *Energy Fuels* **25** (2011) 3275–3282, doi: <https://doi.org/10.1021/ef200555r>.
 19. M. Kouzu, J. Hidaka, Y. Komichi, H. Nakano, M. Yamamoto, A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst, *Fuel* **88** (2009) 1983–1990, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.03.013>.
 20. W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **246** (2005) 24–32, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.008>.
 21. H. Kazambe-Phiri, Y. Matsumura, T. Minowa, New Approaches to Biodiesel Production by Ethanolysis with Calcium Hydroxide Catalyst Using Thermal Pretreatment with Glycerol, *J. Japan Institute of Energy* **89** (2010) 562–566, doi: <https://doi.org/10.3775/jie.89.562>.
 22. M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. L. G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Environ.* **73** (2007) 317–326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.017>.

SUMMARY

Possibility of Using Hydrated Lime as a Catalyst in the Process of Sunflower Oil Methanolysis

Zoran Iličković,^{a*} Franc Andrejaš,^a Emir Subašić,^b and Vedran Stuhli^a

Existing commercial processes for the production of biodiesel are mainly based on homogeneous base catalysed methanolysis of vegetable oils. The most commonly used catalysts are NaOH, KOH and NaOCH₃. In this paper, the possibility of using hydrated lime, a commercial product used primarily in construction, as a catalyst in the process of methanolysis of sunflower oil, was investigated. The influence of process parameters was examined; the catalyst mass, the ratio of methanol/oil, and the time of reaction on the methyl ester yield and on basic characteristics of the resulting biodiesel. The results obtained by the research in this paper show that hydrated lime can be used as an efficient, inexpensive and environmentally friendly catalyst for the methanolysis of sunflower oil.

Keywords

Methanolysis, sunflower oil, heterogeneous catalysts, hydrated lime

^a Faculty of Technology, University of Tuzla, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina

^b Bimal – Edible Oil Factory, Brčko, Bosnia and Herzegovina