

Procesi konverzije ugljovodonika – put ka energetskejoj efikasnosti I održivom razvoju – II deo Processes of carbohydrates conversion – a way to energy efficacy and sustainable development – part two

student: Nikola Stojković, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu
preduzeće/supervisor: Rafinerija – Novi Sad, PMF – Departman za hemiju

mentor prakse: Prof. dr Aleksandra Zarubica (zarubica2000@yahoo.com) i Prof. dr Vlastimir Đokić (dzul@masfak.ni.ac.rs)



ZADATAK: Biodizel se u industriji proizvodi transesterifikacijom iz ulja uz pomoć metanola i NaOH kao homogenog baznog katalizatora. Zbog brojnih prednosti heterogene katalize, ispitali smo efikasnost CaO kao heterogenog baznog katalizatora za pomenutu reakciju. Cilj našeg rada je bio pronalaženje optimalnih uslova za upotrebu CaO kao heterogenog katalizatora za sintezu biodizela.

1. UVOD

Današnja svetska ekonomija je u velikoj meri zavisna od upotrebe fosilnih goriva koja, iako je njihov doprinos razvoju i funkciji modernog sveta nemerljiv, imaju i dve velike mane. Prva je da su fosilna goriva zagađivači životne sredine, i to i sama po sebi, a naročito ako uzmemo u obzir aditive koji im se dodaju radi povećavanja oktanskog broja (olovo, aromati, oksigenati, itd). Alternativu pomenutim aditivima čine procesi izomerizacije, koji povećavaju oktanski broj bez posledica po okolinu [1]. Druga mana fosilnih goriva je ograničenost njihovih rezervi. Alternative fosilnim gorivima, koje su u isto vreme obnovljivi i smanjuju emisiju zagađivača u okolinu su - bioetanol i biodizel. Evropska Unija je definisala minimalni obavezni udeo biodizela u svim dizel-gorivima koja se prodaju na njenoj teritoriji, a planirano je da se ovaj udeo postepeno povećava. Biodizel se industrijski proizvodi transesterifikacijom biljnih ulja ili životinjskih masti uz pomoć metanola i to homogenom baznom katalizom, koja koristi NaOH kao katalizator.

2. OPIS REALIZOVANIH AKTIVNOSTI

Suncokretovo ulje je nabavljeno od lokalnog proizvođača, a metanol (neprečišćeni) iz Metalno-sirćetnog kombinata, Kikinda. Kalcijum oksid (tehnički) je nabavljen od Centrohema, Srbija, i kalcinisan je na temperaturama od 500°C i 900°C. Pastile veličine od 1 do 1,5 mm su upotrebljene u reakcijama. Sama sinteza biodizela je obavljena u reaktoru sa visokim pritiskom (Parr 4520). Molski odnos metanola prema ulju je bio, 6:1, a maseni udeo katalizatora 1%. Reakciona smeša je mešana sa 200 rpm. Dve odvojene grupe eksperimenata su korišćene za utvrđivanje zavisnosti prinosa biodizela od temperature i pritiska. Reakcije za analizu temperaturne zavisnosti su vršene pri konstantnom pritisku, na temperaturama od 60 do 120°C, a alikvoti su uzimani u odgovarajućim vremenskim periodima. Uticaj pritiska je određivan na konstantnoj reakcionoj temperaturi od 80°C, a pritisci su varirani od 5 do 15 bar. Prinos je

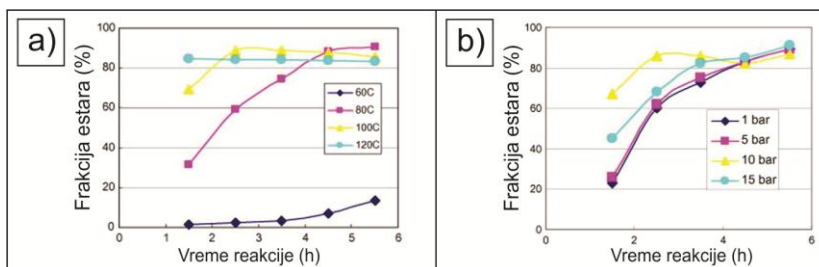
računat kao:

$$\text{Prinos(\%)} = \frac{\text{Masa sloja estara nakon odvajanja}}{\text{Ukupnamasa reaktanata na početku reakcije}} \cdot \text{čistoća(\%)}$$

Čistoća je frakcija estara u sloju biodizela određena GC-analizom. Fizičko-hemijska analiza katalizatora je uključivala termalnu (TA) i termogravimetrijsku (TGA) analizu, teksturalna određivanja (BET, karakteristike pora određene desorpcionim izotermama), istraživanje strukturne morfologije (SEM), kao i određivanje kiselinsko-baznih svojstava katalizatora (FTIR).

3. OSTVARENI REZULTATI

Prinos biodizela je mnogo manji za uzorke katalizatora kalcinirane na 500°C u odnosu na one koji su kalcinirani na 900°C, iako značajna razlika u teksturalnim svojstvima između ova dva katalizatora ne postoji. Ovo objašnjava drugi endotermni efekt (740°C) u TGA profilu, koji se verovatno može pripisati raspadu preostalog CaCO₃, koji je potpuno neaktivan kao katalizator transesterifikacije. FTIR-analiza pokazuje da katalizator kalcinisan na nižoj temperaturi poseduje samo slabo bazne centre na svojoj površini. Svi ovi uzroci vode ka neefikasnosti katalizatora, kalcinisanog na nižoj temperaturi, pa se u daljem tekstu razmatra samo CaO kalcinisan na 900°C.



Slika 1. Prinos estara u odnosu na vreme reakcije: a) temperaturu reakcije (pritisak 1 bar), b) pritisak (temp. 80°C)

Sa Slike 1a) se vidi da je katalizator neefikasan na najnižoj temperaturi reakcije (60°C), koja je i jedina testirana temperatura ispod tačke ključanja metanola. Aktivnosti na temperaturama od 80 i 100°C zavise od vremena trajanja reakcije, pri čemu su stalne konverzije nastale posle 5,5 i 2,5 sata, respektivno. Iako je za reakciju na 120°C aktivnost visoka već u ranim fazama, prinos je značajno manji u poređenju sa reakcionim temperaturama od 80 i 100°C.

3. ZAKLJUČAK

CaO kao katalizator je, kada se kalciniše na 500°C, neefikasan za sintezu biodizela transesterifikacijom, prvenstveno zbog prisustva neaktivnog CaCO₃ i slabih baznih osobina. Za CaO, kalcinisan na 900°C, pod ispitanim uslovima, najveći prinos biodizela od 91% je ostvaren na 80°C za reakciono vreme od 5,5 h, dok je za skoro istu konverziju pri 100°C, bilo potrebno manje od polovine tog vremena. Konverzija biodizela se poboljšava sa povećanjem pritiska, ali se taj efekat manifestuje samo do pritiska od 10bar. Posle toga (15bar), povećanje pritiska negativno utiče na prinos biodizela.

LITERATURA

- [1] Stojković N., Vasić M., Marinković M., Randelović M., Purenović M., Putanov P., Zarubica A., A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acid catalysts: Sulfated and phosphated zirconia, CI&CEQ, 2012, DOI: 10.2298/CICEQ110602062S.
- [2] Vujčić Đ., Čomić D., Zarubica A., Mičić R., Bošković G., Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogenous catalysts, Fuel Vol. 89, 2010, 2054- 2061.