

Dobijanje biodizela od korišćenog jestivog ulja, ispitivanje njegovih osnovnih karakteristika i uporedno ispitivanje osnovnih karakteristika smeše bio-dizela i konvencionalnog dizela u različitim odnosima

Tokom ovog rada izvršena je sinteza biodizela iz korišćenog jestivog ulja i upoređivan kvalitet dobijenog biodizela u odnosu na broj prethodnih upotreba ulja. Dobijeni biodizel se po osnovnim karakteristikama (gustina, viskoznost, kinematička viskoznost i pH) uklapa u evropske i američke standarde za biodizel. Ustanovljeno je da se kvalitetan biodizel može dobiti iz iskorišćenog ulja bez obzira na broj prethodnih upotreba. Pored toga, ispitivane su osnovne karakteristike (gustina, viskoznost, neutralizacioni broj, bromni broj i temperatura paljenja) smeše biodizela i dizela D2 u različitim zapreminskim odnosima. Utvrđeno je da bi se smeša biodizela i dizela D2, mogla normalno koristiti u vozilima sa dizel motorom, sa ili bez manjih modifikacija na njemu, u zavisnosti od procenta biodizela u smeši.

Uvod

Nafta je mrkocrna, uljasta tečnost koja se crpe iz zemlje, a po hemijskom sastavu predstavlja kompleksnu smešu raznih ugljovodonika, organskih i neorganskih nečistoća. U zavisnosti od porekla nafte njen sastav varira, ali se ona najvećim delom sastoji od zasićenih ugljovodonika. Pored ugljovodonika u

nafti postoje i jedinjenja sa kiseonikom, azotom ili sumporom u molekulu.

Dizel se dobija kao jedna od frakcija nafte koje se izdvajaju u postupku frakcione destilacije nafte.

Kako su se prirodne rezerve fosilnih goriva značajno smanjile, obnovljivi izvori goriva postaju sve značajniji. Biodizel je jedno od najperspektivnijih goriva jer se može mešati sa konvencionalnim dizel gorivom, kao i zbog činjenice da se dobija iz obnovljivih resursa. Ipak, sa ekološkog i ekonomskog stanovišta, od sirovina za sintezu biodizela najbolje je koristiti upotrebljavano jestivo ulje, jer se čuva životna sredina i dobija pogonsko gorivo, čime se ostvaruje višestruka dobit.

Biodizel je po hemijskom sastavu smeša metil estara viših masnih kiselina. Njegovo dobijanje se zasniva na reakciji alkoholize (transesterifikacije) ulja, koje je estar trohidroksilnog alkohola glicerola i viših masnih kiselina.

Kao i kod svih goriva, i kod biodizela jedan od produkata sagorevanja je i ugljen-dioksid. Tako dobijeni ugljen-dioksid biljke koriste u procesu fotosinteze, pa se može reći da on kruži u ovom procesu i samim tim ne doprinosi stvaranju efekta staklene bašte. Za razliku od konvencionalnih goriva, biodizel ne sadrži sumpor, čime se smanjuju mogućnosti pojave kiselih kiša.

Osnovne karakteristike goriva koje je potrebno odrediti, kako bi se moglo okarakterisati gorivo, su: gustina, viskozitet, neutralizacioni broj, bromni broj i temperatura paljenja.

Gustina, definisana kao masa jedinične zapremine supstance na određenoj temperaturi, predstavlja osnovnu karakteristiku svakog goriva. **Viskozitet** je fizička veličina koja karakteriše goriva i mineralna ulja i kao jedno od osnovnih merila karakteriše njihovu primenu. **Neutralizacioni broj** definiše količinu slobodne kiseline i baze u tečnim gorivima koje

štetno utiču na metalne površine motora sa kojima dolaze u dodir i, prema tome, nisu poželjne. **Bromni broj** se koristi za kvantifikaciju nezasićenih jedinjenja u ispitivanom derivatu nafte. Osim u reakcijama adicije, brom reaguje i sa jedinjenjima sumpora i azota koji se nalaze u uzorku. **Temperatura paljenja** je najniža temperatura na kojoj se iznad tečnosti stvara zapaljiva smeša njenih para i vazduha, koja se pali prinošenjem malog plamena.

Cilj. Pošto nije poznat uticaj prženja ulja na proces dobijanja biodizela, cilj ovog projekta bio je da se utvrdi da li broj prženja ulja utiče na proces dobijanja biodizela. Kako bio-dizel i konvencionalni dizel imaju razlike u svojim osnovnim karakteristikama a mogu se mešati, cilj ovog projekta bio je i da se ispituju osnovne karakteristike smeše biodizela i dizela.

Materijal i metode

Eksperiment se sastojao iz tri celine:

- Dobijanje biodizela iz korišćenog jestivog ulja
- Pravljenje smeša biodizela sa konvencionalnim dizelom
- Ispitivanje osnovnih karakteristika tih smeša

Dobijanje biodizela. Na početku eksperimenta urađena je priprema ulja koja se sastojala iz prženja 300 g krompira u jednom litru ulja "Vital" (po svakom prženju) na 170°C u trajanju od 10-12 minuta. Posle prženja ulje je ostavljeno da se ohladi. Pripremljeno je 5 različitih uzoraka sa oznakama 1, 2, 3, 4 i 5 koje ukazuju na broj ponovljenih prženja krompira u istom ulju. Pored toga, za dobijanje biodizela korišćeno je i neupotrebljeno ulje, sa oznakom 0, kako bi se mogli uporediti dobijeni rezultati.

Ulje je zagrevano na 120°C, uz konstantno mešanje, kako bi voda (ukoliko je prisutna), a koja ometa reakciju transesterifikacije, bila uklonjena. Nakon pripreme određena je količina slobodnih masnih kiselina titracijom, KOH-om (0.015 M). Masne kiseline je bilo potrebno odrediti obzirom da i one ometaju reakciju transesterifikacije (Radovanović 1993). Na osnovu rezultata titracije određena je količina KOH potrebna za odvijanje transesterifikacije ulja. Potrebna količina KOH rastvorena je u 120 mL metanola, a ovako dobijeni rastvor je dalje korišćen u eksperimentu.

Potom je izvršena reakcija transesterifikacije i prečišćavanje dobijenog proizvoda na sledeći način:

U ulje zagrejano na temperaturi između 48 i 55 °C dodat je rastvor KOH. Smeša je održavana na toj temperaturi, uz konstantno mešanje, oko sat vremena, tj. do početka razbistravanja koje pokazuje da je reakcija završena. Reakciona smeša je presuta u levak za odvajanje gde je ostavljena 12 sati kako bi se razdvojili slojevi. Glicerol je ispušten, a dobijeni bio-dizel više puta ispran destilovanom vodom da se uklone nastali sapuni koji značajno smanjuju kvalitet dobijenog biodizela. Dobijena smeša zagrejana je do 120°C, da bi se uklonila zaostala voda. Dobijena je bistra žuta tečnost bio-dizel (Boockook 1998; Staat 1998). Po dobijanju biodizela od svih 6 uzoraka ulja, određene su njegove osnovne karakteristike: gustina, viskoznost, kinematička viskoznost i pH.

Pravljenje smeša. Dobijeni biodizel mešan je sa dizelom D2 u različitim zapreminskim odnosima sa oznakama SM0, SM10, SM20, SM30, ... SM100, ukupno 11 smeša gde oznaka pored SM označava procenat bio-dizela u smeši.

Ispitivanje osnovnih karakteristika smeša. Dobijenim samešama su određeni: gustina, viskoznost, slobodne i ukupne kiseline, temperatura paljenja i bromni broj. Te karakteristike određene su na sledeći način (Vrhovac *et al.* 2005):

Određivanje gustine: piknometrom;

Određivanje viskoznosti: Ostvaldovim viskozimetrom;

Određivanje sadržaja ukupnih kiselina: uzorak mase 1 g rastvori se u 5 mL smeše za rastvaranje (smeša benzena i etanola u odnosu 3:2 i i metilensko plavo kao indikator). Rastvor uzorka se titruje 0.1 M rastvorom KOH. Na isti način se titruje 5 mL smeše za rastvaranje bez uzorka da bi se isključio uticaj eventualnih kiselih primesa.

Određivanje sadržaja slobodnih kiselina ili baza: uzorak mase 10 g zagreva se u erlenmajeru od 50 mL sa 10 mL vode 15 minuta. Vodeni rastvor se odlije i profiltrira. Malom delu filtrata doda se 2-3 kapi rastvora metil-oranža i pojava crvene boje ukazuje da postoje slobodne mineralne kiseline. Sadržaj slobodnih kiselina određuje se titracijom 5 mL filtrata 0.1 M rastvorom KOH dok crvena boja ne pređe u žutu. Ako se vodeni rastvor ne oboji crveno dodaje se fenolftalein i pojava ružičaste boje ukazuje na pojavu slobodnih baza. U ovom slučaju 5 mL filtrata se titruje 0.1 M HCl.

Određivanje bromnog broja: u erlenmajer od 500 mL, unese se odmerena masa uzorka, doda 5 mL ugljen-tetrahlorida i 50 mL glacijske sirćetne kise-

line. Ukoliko bromni broj nije poznat uzima se oko 2 g uzorka i ova proba daje približnu vrednost bromnog broja. Analizu treba ponoviti uzimajući odgovarajuću masu uzorka (tabelarni podatak). Posudu zaštititi od svetlosti i održavati temperaturu između 20 i 30 °C. U ovaj rastvor dodati rastvor bromid-bromata (51.0 g kalijum-bromida i 13.92 g kalijum-bromata se rastvori u vodi i dopuni u normalnom sudu od 1 L) ukapavanjem (30-60 kapi u minutu) uz konstantno mućkanje. Kad se rastvor oboji žuto i boja zadrži najmanje 5 sekundi brzo se doda još 1 mL bromid-bromata, posuda se zapuši i mućkanje nastavi još 40 sekundi. Tada se čep podigne i niz zidove suda ulije 5 mL rastvora KI, posuda se zapuši i promućka. Potom se doda 100 mL destilovane vode i mućkanje nastavi još minut. Odmah potom smeša se titruje natrijum-tiosulfatom. Pred kraj titracije dodaje se 2 mL rastvora skroba i titracija se završi kad se izgubi plava boja. Slepa proba se tretira na isti način, ali bez dodatka uzorka (Vrhovac *et al.* 2005.)

Određivanje temperatura paljenja: Čelična posuda napunjena je sa po 10 mL uzorka i u nju je uronjen termometar. Posuda je zagrevana na rešou, a zapaljivost smeše je proverana na svakih 2-3°C. Za temperaturu zapaljivosti se uzima ona temperatura na kojoj se na površini tečnosti pojavi kratkotrajan plavičast plamen.

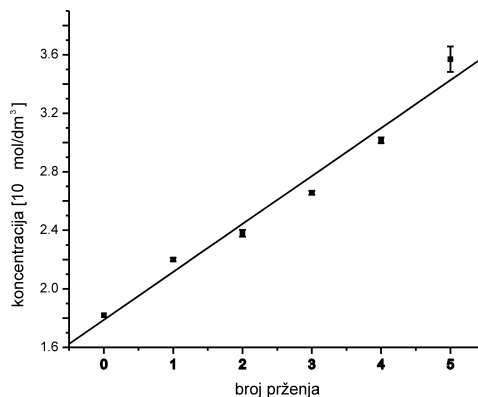
Rezultati i diskusija

Rezultati su prikazani na slici 1 i u tabelama 1 i 2. U tabelama su pored rezultata prikazane i greške merenja.

Tabela 1. Usporedni prikaz gustine (ρ), viskoznosti (η) i dinamičke viskoznosti (μ) dobijenih biodizela sa evropskim (EN14214) i američkim (USA) standardom za biogoriva

Parametar	Dobijeno		EN 14214	USA
	sr.	S. D.		
ρ [g/cm ³]	0.879	0.003	0.86–0.90	0.85–0.90
η [10 ⁻³ Pa·s]	3.61	0.06	3.5–5.0	–
μ [mm ² s ⁻¹]	4.11	0.07	3.5–5.0	1.9–9.0

Na slici 1 se vidi da broj prženja ulja direktno utiče na koncentraciju slobodnih masnih kiselina, iz



Slika 1. Grafički prikaz zavisnosti koncentracije slobodnih masnih kiselina od broja prženja ulja

Figure 1. Graphic view which shows concentration of free fatty acids in function of number of uses of oil

čega se zaključuje da što je veći broj prženja, to je veća i koncentracija slobodnih masnih kiselina. Pored toga, s povećanjem koncentracije slobodnih masnih kiselina, smanjuje se količina dobijenog biodizela, jer se reakcijom dobija više sapuna.

Na osnovu rezultata za gustinu, viskoznost i kinematičku viskoznost (tabela 1) i pH, zaključuje se da broj prženja ulja ne utiče na kvalitet dobijenog biodizela. Iz priloženih rezultata može se videti da dobijene vrednosti za gustinu, viskozitet i kinetički viskozitet ne variraju u odnosu na stepen iskorišćenosti ulja. Sve vrednosti za gustinu, viskozitet, kinetičku viskoznost se uklapaju u evropski standard (EN14214), kao i u američki standard.

Na osnovu iznesenog može se zaključiti da je biodizel propisanih karakteristika moguće dobiti i iz više puta korišćenog ulja.

S obzirom da je utvrđeno da kvalitet bio-dizela ne zavisi od broja upotreba ulja, u daljoj analizi je korišćen bio-dizel dobijen od nekorišćenog jestivog ulja i dizel D2.

Rezultati dobijeni analizama su prikazani u tabeli 2, a slobodne kiseline kao ni baze nisu prisutne ni u jednoj smeši bio-dizela i dizela.

Rezultati dobijeni za gustinu i viskozitet pokazuju da se sa povećanjem procenta bio-dizela u smeši povećava njena gustina i viskoznost. Takođe, vidi da se sa povećanjem procenta bio-dizela u smeši njena temperatura paljenja se značajno povećava.

Povećanjem procenta dizela u smeši povećava se i koncentracija ukupnih kiselina koje mogu nega-

Tabela 2. Vrednosti ispitivanih parametara za različite smeše dobijenog biodizela i dizela D2

Tip smeše	Gustina [g/cm]	Viskoznost [10^{-3} Pas]	Temperatura paljenja [°C]	Ukupne kiseline [mgKOH/g uzorka]	Bromni broj [gBr ₂ /1000g uzorka]
SM0	0.85	3.1	80	2.52	8.3
SM10	0.85	3.3	88	2.1	7.2
SM20	0.85	3.5	90	2.02	6.6
SM30	0.86	3.78	93	1.85	5.8
SM40	0.86	4.1	100	1.77	5.4
SM50	0.86	4.3	108	1.51	4.8
SM60	0.87	4.6	113	1.26	4.4
SM70	0.87	4.9	120	1.01	3.8
SM80	0.87	5.1	125	0.84	3.2
SM90	0.88	5.4	131	0.5	2.4
SM100	0.88	5.7	140	0.34	2

tivno uticati na mašinske elemente motora ukoliko pređu u slobodne kiseline koje nisu prisutne ni u jednom uzorku. Dalje, sa povećanjem procenta dizela u smeši dolazi do povećanja njenog bromnog broja, što znači da u dizelu postoji veći broj nezasićenih jedinjenja nego u bio-dizelu.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da se kvalitetan biodizel može dobiti iz korišćenog suncokretovog ulja, bez obzira na broj prethodnih upotreba ulja. Vrednosti za gustinu, viskozitet, kinetičku viskoznost i pH se znatno ne menjaju u odnosu na broj korišćenja ulja, i uklapaju se u evropski i američki standard za biodizel. Na osnovu rezultata može se zaključiti da se kvalitetan biodizel može dobiti od korišćenog jestivog ulja bez odvajanja ulja po broju prethodnih upotreba. Vrednosti za gustinu i viskozitet se povećavaju sa povećanjem procenta bio-dizela u smeši, tako da ukoliko bi se koristila smeša u kojoj je procenat bio-dizela značajno veći od procenta dizela D2 trebalo bi izvršiti promenu na sistemu dovoda goriva do pumpe za gorivo, da ne bi došlo do gubitka snage motora. Takođe zbog značajne razlike u temperaturi paljenja smeša, trebalo bi podesiti motor kako ne bi došlo do neravnomernog sagorevanja goriva i oštećenja motora. Zbog manje koncentracije jedinjenja sa sumporom i azotom u biodizelu, smeše sa većim sadržajem biodizela do-

prinose smanjenju emisije štetnih gasova, a samim tim i zaštiti životne sredine. Dolazi se do zaključka da bi se smeša biodizela i dizela D2, mogla normalno koristiti u vozilima sa dizel motorom, sa ili bez manjih modifikacija na njemu, u zavisnosti od procenta bio-dizela u smeši.

U zavisnosti od potreba i želja korisnika mogu se koristiti svi tipovi smeša, s tim da je kod većeg procenta biodizela u smeši akcenat na zaštiti životne sredine, dok je u onoj sa manjim procentom istog prevashodni cilj ušteda fosilnih goriva.

Ovo je verovatno mali doprinos u tehnologiji proizvodnje biodizela koja poprima sve više maha na našim prostorima.

Literatura

Tešić M., Martinov M. 1994. Biodizel – Standardizacija, Korišćenje i Ekonomika. *Poljoprivredna tehnika* 4(1)

Biodiesel, UFOP, Bonn, 1993

Vrhovac Lj., Petrović-Đakov D., Filipović J. 2005. *Praktikum iz organske hemijske tehnologije za 4. razred hemijske škole*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Marko Milojević

Analysis of Basic Characteristics of Biodiesel Synthesized from Used Vegetable Oil and Different Types of Mixtures of Biodiesel and Diesel

In this project the synthesis of biodiesel from used vegetable oil was done and the quality of biodiesel in function of usages of vegetable oil was analyzed. The synthesized biodiesel, by its basic characteristics, is equal to the European standard EN 14214 and the American standard for fuels. This means that a good quality biodiesel can be made from used vegetable oil no matter how many times the oil was used. Apart from that, the basic characteristics (viscosity, density, burning temperature, acids) of different types of mixtures of biodiesel and diesel D2 were also analyzed. The conclusion is that any type of mixture of biodiesel and diesel D2 could be used in diesel engines, with or without modifications on it, in regards to the percentage of biodiesel in the mixture.

