

Pregledni rad
UDC: 662.758+662.753.4

FAKTORI KOJI UTIČU NA STABILNOST BIODIZELA U TOKU SKLADIŠTENJA

Asmir Kalfić¹

¹Rafinerija ulja Modriča , E.mail: kalfic@bih.net.ba

REZIME

Biodizel je produkt hemijske reakcije transesterifikacije masti ili ulja s alkoholom u prisustvu katalizatora. Produkt reakcije je mješavina metil estera, poznata pod nazivom biodizel. Uprkos pozitivnim osobinama, biodizel ima određene negativne hemijske karakteristike kada se koristi kao alternativno gorivo. Prvi među tim problemima je problem nestabilnosti. Alternativna goriva koja proizilaze iz bioloških izvora (uključujući i biodizel) su inherentno nestabilna više od tradicionalnih fosilnih goriva. Cilj rada je da se sagledaju faktori koji utiču na stabilnost biodizela.

Ključne riječi: *biodizel, stabilnost, goriva*

THE INFLUENCE OF PARAMETERS OF BIODIESEL STORAGE STABILITY

ABSTRACT

Biodiesel is produced by chemically reacting transesterification of a fat or oil with an alcohol, in the presence of a catalyst. The product of the reaction is a mixture of methyl esters, which are known as biodiesel. Despite its positive qualities, biodiesel has certain negative chemical characteristics when it is used as an alternative fuel. Chief among these properties are its instability problems. Alternative fuels derived from biological sources (including biodiesel) are inherently more unstable than traditional petroleum fuels like diesel and gasoline. The objective of this work was to determine factors influencing biodiesel stability.

Key words: *biodiesel, stability, fuel*

UVOD

Razumjevanje stabilnosti biodizela zahtjeva poznavanje sastava polaznog biljnog ulja. Strukturu ulja čine više masne kiseline koje su preko atoma kisika vezane na glicerol i zajedno s njim tvore spoj koji se naziva triacilglicerol. Različita ulja, u svom sastavu, sadrže različite vrste lanaca masnih kiselina. Ovi lanci, razlikuju se po broju ugljikovih atoma i broju dvostrukih veza u lancu. Dvostruke veze u lancu igraju važnu ulogu u stabilnosti biodizela. Položaj i broj dvostrukih veza su značajne jer mogu da utiču na reakcije koje mogu dovesti do destabilizacije lanaca masnih kiselina. Interakcije molekula kisika sa lancem masnih kiselina pod nazivom oksidacija, je hemijski proces koji dovodi do destabilizacije biodizela. Nakon oksidacije, hidroperoksidi (jedan atom vodonika i dva atoma

kiseonika) su vezani na lanac masnih kiselina. U uljima za ishranu ovo dovodi do užeglosti dok kod biodizela, degradirani lanci polimerizuju u netopive tvari, koje dovode do začepljenja dovoda goriva.(8).

DEGRADACIJA BIODIZELA

Degradaciju biodizela uzrokuju dva glavna hemijska procesa, oksidacija i hidroliza, kao i izloženost toplini.

A. OKSIDACIJSKA STABILNOST BIODIZELA

Pojam oksidacijske stabilnosti se razlikuje od pojma stabilnosti skladištenja jer se oksidacija ne pojavljuje samo za vrijeme skladištenja nego i za vrijeme proizvodnje i korištenja.(5). Stabilnost biodizela može se mjeriti pomoću nekoliko različitih analitičkih postupaka. Obično, navodi iz literature govore, da je stabilnost biodizela pod kontrolom nekoliko mehanizama i nijedna analitička metoda nemože predvidjeti stvarne performanse u sistemima motora.(4).

Oksidacija masnih kiselina je složen proces, a nastaje zbog nezasićenih masnih kiselina i prisutnosti dvostruke veze, koji imaju visoku reaktivnost sa kisikom iz zraka. Primarni proizvodi oksidacije dvostrukih veza su alil hidroperoksidi. Hidroperoksidi su nestabilni i lako oblikuju sekundarne proizvode oksidacije. Reakcije hidroperoksida uključuju preuređivanje do proizvoda slične molekulske mase, cjepanje na kraće lance kao što su aldehidi i kiseline, zatim dimerizaciju, nastajanje proizvoda veće molekulske mase.

Molekula kisika, u reakciji sa olefinskom masnom kiselinom egzistira u dvije forme. Zajedničko osnovno stanje kisika je trojni oblik $3O_2$, što je diradikal $UO-OU$. Drugi oblik kisika je singl forma $1O_2$ koji je reaktivniji više nego trojni oblik za $22,5kJ/mol$.(3). Iznos i priroda formiranog hidroperoksida varira u zavisnosti od ta dva oblika kisika.(3).

Razlike u oksidacijskoj stabilnosti između različitih biodizela mogu biti uzrokovani sa više faktora, kao što su molekulska struktura estera masnih kiselina, prisutnost antioksidanata, prisutne nečistoće i druge degradacione promjene.(1).

Molekulska struktura estera masnih kiselina

Biodizel je mješavina estera masnih kiselina s različitom molekulskom strukturom, s različitim dužinama lanaca, stepenom nezasićenosti i oblicima. Opšte je poznato, da slijedeći hemijski aspekti mogu imati uticaj na ukupnu oksidacijsku stabilnost derivata masnih kiselina:

a) Prisutnost i broj nezasićenih veza koje su sklone oksidaciji s kisikom iz zraka.

Prisutnost bis-alil konfiguracije tj. $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ gdje je centralna metilen grupa i gdje se aktiviraju dvije dvostruke veze. Ova vrsta je vrlo sklona oksidaciji na zraku i dovodi do reakcije polimerizacije.

b) Pojava molekulske izomerizacije izazvana visokim temperaturama.

- Izomerizacija nezasićenih veza može dovesti do stvaranja reaktivnih konjugiranih i bis alil konfiguracija
- Konfiguracije cis/trans izomerizacije takođe mogu uticati na oksidacionu stabilnost. Važno je naglasiti, da iako je trans nezasićenost više stabilna nego cis, trans konjugirane nezasićenosti su više osjetljive oksidaciji od susjedne cis nezasićenosti.

Prisutnost antioksidanta

Antioksidanti mogu biti prirodno prisutni u sirovini ili mogu biti dodani tokom ili nakon obrade. Ovi spojevi, obično spriječavaju formiranje radikala, nastalih pod uticajem kisika ili svjetla. Prirodni antioksidanti su uglavnom tokoferoli.

Prisutne nečistoće i degradacija proizvoda

Neke nečistoće mogu katalizirati stvaranje radikala i razgradnju ulja putem već formiranih radikala. Nastali degradacijski proizvodi su osjetljivi na daljnju degradaciju i stvaraju spojeve koji mogu djelovati kao katalizatori degradacije. Nečistoće i degradacijski proizvodi su: preostale slobodne masne kiseline, metali, metalni joni, peroksidi, kratko lančane organske kiseline i sl. Vrlo često, prisustvo ovih nečistoća u konačnom proizvodu, povezano je sa kvalitetom procesa ili degradacijom proizvoda zbog starenja.

Oksidaciona degradacija je kombinacija više uzastopnih hemijskih reakcija koje vode do degradacije. Formiranje radikala i hidroperoksida je prvi korak oksidacione degradacije (1). Ova reakcija se obično odvija većom brzinom od brzine degradacije slijedeće reakcije, što dovodi do akumulacije peroksida i povećanja peroksidnog broja. Osim toga, brzina formiranja hidroperoksida je funkcija dostupnosti reaktivnih alkena. Tokom starenja, dostupnost preostalih reaktivnih alkena će se smanjiti i shodno tome, količina hidroperoksida se smanjuje. Ako je potrošnja hidroperoksida, kod dalje degradacije konstantna, kombinacija ta dva faktora će dovesti da vrijednost peroksida raste tokom vremena do maksimuma a zatim se počinje smanjivati. Poznato je, da najveće vrijednosti peroksida nastaju u ranijim fazama oksidacije kod polinezasićenih ulja jer se njihovi hidroperoksidi lakše razlažu (1). Slobodne masne kiseline su uzrok nestabilnosti biljnih ulja i goriva, a biće prisutni i u biodizelu ako je reakcija transesterifikacije nepotpuna i ako su prisutne soli alkalnih metala masnih kiselina u procesu neutralizacije i pranja (4).

Alkalni metali se uklanjaju sa kiselinom i formira se slobodna masna kiselina. Slobodna masna kiselina utiče na degradaciju, koroziju i termičku stabilnost biodizela. Oksidacijom može preći u aldehide, ketone, alkohole i epoksidi (4). Oksidacijska stabilnost opada sa smanjenjem molekulske mase i povećanja količine prisutnih dvostrukih veza, kao i brojem dvostrukih veza po molekuli. Reakcije nusprodukata daju niže molekulske mase od masnih kiselina. Oni će vjerovatno zadržati dvostruke veze i kao takvi su više podložni procesima polimerizacije. Ove kiseline i degradacijski nusprodukti mogu djelovati kao inicijator polimerizacije organskih spojeva, posebno onih koji sadrže nezasićene ugljike (4). Konačno, alkalni sapuni masnih kiselina mogu katalizovati nestabilnost, kao i povećanje sadržaja vode ili netopivosti.

Glicerol je potencijalni uzrok nestabilnosti biodizela. Mjerenje slobodnog i ukupnog glicerola označava učinkovitost pretvaranja triacilglicerola u metilni ester. Glicerol može stupiti u reakcije oksidacije ili termički degradirati u obliku diola ili kiselina, koji mogu pridonijeti nestabilnosti biodizela. Ova degradacija nusproizvoda katalizuje polimerizaciju nezasićenih masnih kiselina. Neizreagovani triacilgliceroli mogu biti oksidovani ili disocirani tokom vremena, što rezultira stvaranje slobodnog glicerola koji bi mogao polimerizovati ili oksidovati. Dugoročno skladištenje može rezultirati izlaganju kisikom ili metalima koji olakšavaju proces oksidacije i disociranje glicerola u obliku slobodnih masnih kiselina. Te molekule imaju tendenciju polimerizacije, formiranje naslaga koje predstavljaju problem prilikom ubrizgavanja goriva ali i koroziju (3).

B. NESTABILNOST ZBOG HIDROLIZE

Kada je biodizel izložen djelovanju vode, reakcija hidrolize ide preko esterske molekule biodizela, čime se povećava kiselost biodizela. Povećanje kiselosti biodizela direktno povećava stopu degradacije i razgradnje biodizela. To je razlog zašto je vrijednost kiselinskog broja u specifikaciji jako važna.

C. NESTABILNOST ZBOG TOPLINE

Biodizel je stabilan u prisustvu topline za kratko vrijeme, ako je zaštićen od dejstva kisika i vode. Ali ako je skladišten na visokoj temperaturi, ostali faktori, mikrobi, hidroliza i oksidacija će se povećati.

MJERENJE STABILNOSTI

Za hemijsku postojanost biodizela poželjno je imati mjeru za stabilnost goriva protiv oksidacije. Trenutno najčešći način, naveden u mnogim specifikacijama, je jodni broj ili jodna vrijednost. Jodni broj je određen brojem dvostrukih veza u mješavini lanaca masnih kiselina u gorivu, uvodeći jod u 100 g. uzorka i mjerenjem grama joda koji se apsorbira. Apsorpcija joda se događa na pozicijama dvostrukih veza, tako da veća vrijednost jodnog broja označava veći broj dvostrukih veza u uzorku (8). Vrijednost jodnog broja se koristi za kvantifikovanje broja dvostrukih veza kao glavnog uzroka nestabilnosti. Međutim, položaj i broj dvostrukih veza po molekuli su važni faktori u stabilnosti biodizela, a jodni broj ne može razlikovati ove parametre. Stoga, testiranje jodnog broja bi bilo korisno prije svega za određivanje promjena kod degradacije.

Rezultati starenja, mogu se mjeriti jodnim brojem, ukupan broj kiselina, vrijednosti aldehida, viskozitet, povećani kiselinski broj, to je dokaz propadanja a ne mjera stabilnosti. Ove vrijednosti mogu samo kvantifikovati stepen degradacije, ali one nisu predvidjele stabilnost biodizela (4,6). Metoda za procjenu oksidacione stabilnosti (OSI) Rancimat test, često se naziva indeks oksidacione stabilnosti. Temelji se na određivanju vremena (obično nazvano vrijeme indukcije) prije nego stopa oksidacijske promjene dosegne maksimum, mjerenjem povećanja vodljivosti dejonizirane vode, kroz koju struji topli zrak, noseći sa sobom hlapljive kiseline, produkte degradacije (5). Treba napomenuti i da OSI Rancimat metoda ne uzima u obzir položaj dvostrukih veza (8). Jedina metoda koja uzima u obzir i broj i položaj dvostrukih veza je poznata kao APE *allylic position equivalents* i BAPE *bis-allylic position equivalents* (5, 8).

STABILNOST SKLADIŠTENJA BIODIZELA

Stabilnost skladištenja se odnosi na sposobnost goriva da se odupre hemijskim promjenama tokom dugog skladištenja. Sastav masnih kiselina iz biodizelskog goriva je važan faktor u određivanju stabilnosti prema zraku. Uopšteno, polinezasićene masne kiseline (C18-2, linolna kiselina i C18-3 linolenska kiselina) su najviše osjetljive na oksidaciju (2, 6.). Promjene mogu biti katalizovane u prisustvu određenih metala, uključujući i onih od kojih je napravljen rezervoar za skladištenje, i svjetlo.

Ako je prisutna voda, može doći do hidrolize. Hemijske promjene u gorivu povezane sa oksidacijom, obično proizvode hidroperoksidi koji mogu pak da proizvode kratkolančane masne kiseline, aldehide i ketone. Pod pravim uslovima, hidroperoksid takođe može polimerizovati. Stoga, oksidacija je obično obilježena povećanjem kiselinskog broja i viskoznosti goriva. Često su ove promjene praćene promjenom boje biodizela, od žute do smeđe i razvijanjem mirisa. Kada je prisutna voda, esteri mogu hidrolizirati na masne kiseline dugih lanaca koje takođe uzrokuju povećanje kiselinskog broja.

Trenutno ne postoji opšte prihvaćena metoda za mjerenje stabilnosti biodizela (6). Tehnike, koje se obično koriste za fosilne dizele kao što je ASTM 2274 pokazali su se nespojivim sa biodizelom. Drugi postupci, poput indeksa stabilnosti ili Rancimat aparata, koji se naširoko koristi za ulja i masti u industriji, čini se da su više prikladne za korištenje kod biodizela. Međutim, motorna industrija nema iskustva sa tim testovima i prihvatljive vrijednosti nisu poznate. Program EU Biostab razvio je postupak sličan onome IP48/IP306, koji se koristi Rancimat aparatom te je pokazao sposobnost razlikovanja uzoraka s visokom i niskom stabilnošću. Na početku projekta odlučeno je da se procjene dvije metode ispitivanja. Prva je ASTM D4625 skladište na 43°C tokom 24 sedmice. Druga odgovara ubrzanom metodi IP48/IP306, metoda pri 90°C uz protok zraka iznad površine uzorka. Predložena je

ubrzana metoda, odnosno Rancimat test. Pročišćeni zrak 10 l/h prelazi preko površine uzorka od 3 g. na temperaturi od 80°C tokom 24h. zatim se mjere vrijednosti peroksida, sadržaj estera i sadržaj polimera (2).

Aditivi kao što su BHT i TBHQ (t- butilhidrokinon) služe kako bi se poboljšala stabilnost skladištenja biodizela. Bilo koje gorivo, koje će biti uskladišteno više od 6 mjeseci, da li je fosilni dizel ili biodizel, treba tretirati sa antioksidantima (2).

FAKTORI KONTROLE STABILNOSTI BIODIZELA:

SASTAV SIROVINE

- Sadržaj nezasićenih masnih kiselina

USLOVI OKOLINE

- Izloženost kisiku - oksidacija
- Sadržaj vode - uzrokuje reakcije hidrolize koja povećava kiselost i nestabilnost goriva.
- Mikrobna prisutnost - Prisutnost vode u gorivu uzrokuje rast mikroorganizama. Mikrobi proizvode enzime lipaze tokom svog životnog ciklusa, koji pomažu degradaciju biodizela.
- Izloženost suncu - povećava stopu i magnitudu oksidacije. Ovo svojstvo ne mogu eliminisati antioksidanti. Dakle, biodizel ne bi trebao biti izložen sunčevoj svjetlosti.
- Izloženost metalima tokom skladištenja - Neki metali kao što su Cu i Mn mogu djelovati kao oksidacioni katalizatori povećanja, proizvodnje i razgradnje peroksida.(8).
- Sadržaj prirodnih antioksidanata - Prirodni antioksidanti, derivati vitamina E (tokoferol) su prirodno prisutni u mnogim biljnim uljima te mogu produžiti vijek trajanja biodizela.

ZAKLJUČAK

Tokom skladištenja, biodizel može biti podvrgnut uslovima koji pospješuju oksidaciju njegovih nezasićenih komponenti. Produkti nastali tokom oksidacije i kasnije degradacije, mogu ozbiljno narušiti kvalitet i upotrebu biodizela. Male količine visoko nezasićenih komponenti imaju nesrazmjerno snažan učinak na oksidacijsku stabilnost. Stopa oksidacije zavisi o broju dvostrukih veza i njihovog položaja. Reakcije oksidacije se obično pokreću na pozicijama alil do dvostruke veze.

Metode za procjenu oksidacione stabilnosti (OSI), često se naziva indeks oksidativne stabilnosti temelji se na određivanju vremena, obično nazvano indukcijsko vrijeme. Prisutnost metala, kao što su Cu, Fe i Ni takođe smanjuju oksidacionu stabilnost ali efekat je manji nego u prisustvu nezasićenih masnih komponenti. Od tih metala, Cu ima najjači katalitički uticaj. Izloženost suncu takođe povećava stopu oksidacije.

Reakcija biodizela sa vodom, reakcija hidrolize odvija se preko esterske molekule biodizela, čime se povećava kiselost biodizela. Povećanje kiselosti biodizela direktno povećava stopu degradacije i razgradnje biodizela U prisustvu topline, biodizel je stabilan ali na kratko vrijeme, ako nije izložen kisiku i vodi. Ali ako je skladišten na visokoj temperaturi, povećavaju se ostali faktori, mikrobi, hidroliza i oksidacija. Prirodni antioksidanti, derivati vitamina E (tokoferol) su prirodno prisutni u mnogim biljnim uljima te mogu produžiti vijek trajanja biodizela.

LITERATURA

1. Berthiaume D., Tremblay A. (2006): Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends NRC, pp.6-8.
2. Gerpen J. V.: Biodiesel Production and Fuel Quality, University of Idaho, pp. 1-12.
3. Kapilan N., Ashok Babu T.P. and Reddy R.P. (2009): Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability, International Journal of ChemTech Research. Vol.1, No.2, pp 278-282.
4. Kenreck G. (2007): Improving Biodiesel Stability with Fuel Additives , Biodiesel magazine, pp.1-5.
5. Knothe G. and Dunn R. O. (2003): Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals, JAOCS, Vol. 80, no. 10, pp.1021-1023
6. Sadadinović J. (2008): Organska tehnologija, Tuzla, pp. 89-100.
7. www.bellperformance.net Stability of Biodiesel Fuel and Bell Performance BIO DEE-ZOL Additive pp.1-4
8. Brevardbiodiesel.org, Stability of Biodiesel and the Jodine Value.