

*Stručni rad
Professional paper
UDC: 662.756.3*

ZNAČAJ ODREĐIVANJA JODNOG BROJA KOD BIODIZELA

Asmir Kalfić¹

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

REZIME

Jodni broj se koristi za kvantifikovanje dvostrukih veza, glavnih uzroka nestabilnosti biodizela. Položaj i broj dvostrukih veza po molekuli su važan faktor za stabilnost biodizela a jodni broj ne može razlikovati ove parametre. Danas, sastav i molekulska struktura raznih ulja, sirovina za biodizel su jasno identifikovani. Stoga, jodni broj bi bio koristan za određivanje promjena u bazi ulja od degradacije. Rezultati starenja, mogu se mjeriti jodnim brojem, ukupan kiselinski broj, anisidna vrijednosti (aldehidi) i viskoznost. Povećani kiselinski broj je dokaz propadanja a ne mjera stabilnosti. Ove vrijednosti mogu samo kvantifikovati stepen degradacije, ali one nisu predvidjele stabilnost biodizela ili mješavine biodizela. Visoka kiselost je vezana za probleme korozije i stvaranja naslaga u motoru Cilj rada je prikazati značaj određivanja jodnog broja kod biodizela.

Ključne riječi: *Jodni broj, biodizel, stabilnost*

THE IMPORTANCE OF DETERMINATING THE JODINE NUMBER OF BIODIESEL

ABSTRACT

Iodine value (IV) can be used to quantify the number of double bonds, a major cause of instability. However, the position and number of double bonds per molecule are important factors in the stability of B100, and the IV can't distinguish these parameters. Today, the composition and molecular structures of various oil feedstocks that B100 is commonly derived from have been clearly identified. Therefore, IV testing would be useful primarily for determining changes in the base oils from degradation. The results of aging can be measured by IV, total acid number, anisidine value (aldehydes) and viscosity. Acid number increases as B100 ages; this is the evidence of degradation and not a measure of stability. These metrics can only quantify the degree of degradation, but they don't predict the stability of B100 or biodiesel blends. A high acidity is related to corrosion problems and deposits formation in the engine. The Objective of this work was to presentation importance of determining the IV of biodiesel.

Key words: *Jodine value, biodiesel, stability*

UVOD

Za poredenje hemijske postojanosti različitih biodizela poželjno je imati mjeru za stabilnost goriva protiv oksidacije. Trenutno najčešći način, naveden u mnogim specifikacijama, je jodni broj ili jodna

vrijednost. Jodna vrijednost je određena mjerenjem broja dvostrukih veza u mješavini lanaca masnih kiselina u gorivu, uvodeći jod u 100 g. uzorka i mjerenjem grama joda koji se veže reakcijom adicije. Evropski standard EN14214 propisuje jodni broj max. 120, dok u SAD-u ASTM standard ne precizira jodne vrijednosti. Sadašnje ograničenje jednog broja u EU je prepreka za proizvodnju biodizela na bazi ribljeg ulja, suncokretovog ulja i sojinog ulja. Logika je bila, što je veća nezasićenost biodizela, veći jodni broj, veća je tendencija oksidacije odnosno polimerizacije, što ima za posljedicu stvaranja naslaga u motoru. Međutim razlika u jodnom broju između metil estara ulja repice (jodni broj max. 120) i metil estara soje (jodni broj 131) je relativno niska tako da uzrok problema treba tražiti na drugom mjestu. Jodni broj se ne može nužno uzeti za mjeru stabilnosti biodizela, jer ne uzima u obzir položaj dvostrukih veza koje su sklone oksidaciji.

JODNI BROJ I STABILNOST

Adicija joda se događa na pozicijama dvostrukih veza, tako da veća vrijednost jednog broja označava veći broj dvostrukih veza u uzorku, a to znači veću i bržu oksidaciju, ali po *Knothe i Dunnu* jodni broj ne korelira dobro sa stabilnošću jer ne uzima u obzir položaj dvostrukih veza. (3,2) Razlike u oksidacionoj stabilnosti između različitih biodizela mogu biti uzrokovani sa više faktora, kao što su molekulska struktura estara masnih kiselina, prisutnost antioksidanata, prisutne nečistoće i druge degradacione promjene. (3,7).

Opšte je poznato, da slijedeći hemijski aspekti mogu imati uticaj na ukupnu oksidacionu stabilnost derivata masnih kiselina:

- a) Prisutnost i broj nezasićenih veza koje su sklone oksidaciji s kiseonikom iz vazduha
- b) Prisutnost bis-alil konfiguracije tj. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ gdje je centralna metilen grupa i gdje se aktiviraju dvije dvostruke veze. Ova vrsta je vrlo sklona oksidaciji na vazduhu i dovodi do reakcije polimerizacije.
- c) Pojava molekulske izomerizacije izazvana visokim temperaturama.
 - Izomerizacija nezasićenih veza može dovesti do stvaranja reaktivnih konjugovanih 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 konjugovane nezasićenosti su više osjetljive oksidaciji od susjedne cis nezasićenosti.

Koliko dobra je korelacija jednog broja i hemijske stabilnosti biodizela pokazali su *Prankl i Woergeter*. Testiranje je obavljeno na biodizelu sa različitim vrijednostima jednog broja i utvrđeno: Motori su rastavljeni i prije i poslije testiranja. Nema neobičnih naslaga koje se mogu naći u cilindru, brizgaljkama i ventilima. Pokazalo se, da je moguć rad motora sa metilnim estarima koji sadrže više od 30% nezasićenih masnih kiselina, što govori, da ulje od soje sa visokim jodnim brojem, ne mora nužno naznačiti neprikladnu stabilnost biodizela. (5,6).

Takođe se pokazalo, da ulja sa istim vrijednostima jednog broja (isti stepen nezasićenosti) imaju različite oksidacione stabilnosti koje su *Knothe i Dunn* objasnili zavisnošću oksidacione stabilnosti od mjesta dvostruke veze. Naime, alil dvostruke veze imaju tendenciju da se oksidiraju lakše nego kada se nalaze na drugom mjestu. (3,5) Ovo se ne može odrediti metodom jednog broja. Glavni nedostatak jednog broja je da tretira sve dvostruke veze kao jednako reaktivne prema oksidaciji.

Osim broja dvostrukih veza, oksidaciona stabilnost zavisi o sadržaju prirodnih antioksidanata i sadržaja slobodnih masnih kiselina (*Knothe et al. 2003; Tilbury et al, 2000; Waynick 2005*) koji se ne mjere jodnim brojem. Jasan primjer loše korelacije između parametara je iskorišteno jestivo ulje.

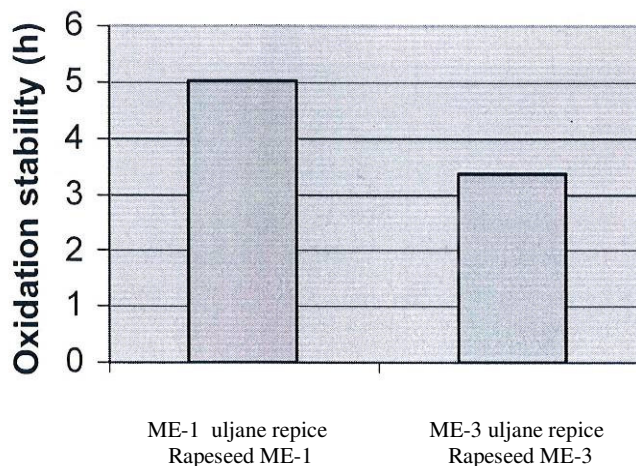
Prilikom prženja ulja antioksidansi u ulju se gube, čime se smanjuje oksidaciona stabilnost. Međutim, vrijednost jodnog broja ostaje ista jer se sastav estara ne mjenja. (*Instituto de la Grasa, CSIC, Spain*),(5).

Tabela 1. pokazuje vrijednosti jodnog broja i oksidacione stabilnosti raličitih metilestara (5).

Tabela 1: Vrijednosti jodnog broja i stabilnosti različitih FAME
Table 1: Iodine number and stability values of certain FAME

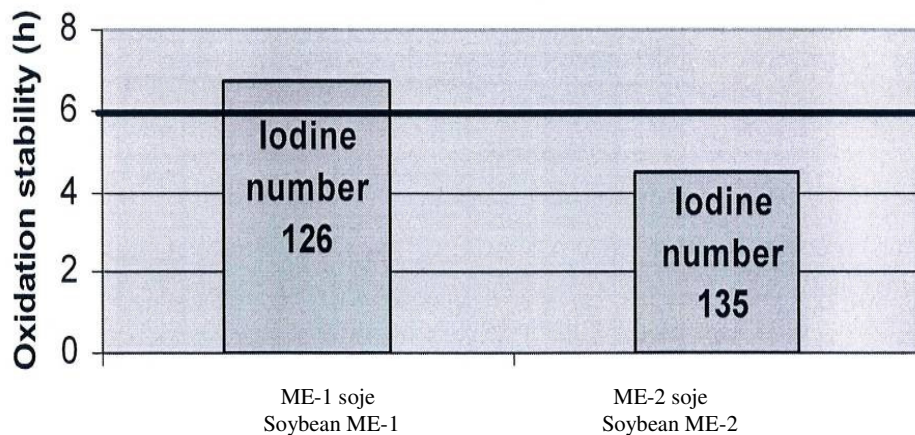
Raw material	Jodna vrijednost(gJ/100g) Jodine value(gJ/100g) (EN14111)	Oksidaciona stabilnost(h) Oxidation stability(h) (EN14112)	Sadržaj aditiva(ppm) Quantity of additive(ppm)	Oksidaciona stabilnost nakon dodatka aditiva(h) Oxidation stability after addition(h) (EN14112)
Repica ME-1 Raps ME-1	112	5.03	500	7.47
Repica ME-2 Raps ME-2	114	5.88	500	8.09
Repica ME-3 Raps ME-3	112	3.4	500	4.0-4.5
Soja ME-1 Soja ME-1	126	6.74	500	8.41
Soja ME-2 Soja ME-2	135	4.5	1000	8.30
Suncokret ME Sanflower ME	129	2.38	2000	7.28
Palma ME Palm ME	56	19.4	500	27.26

Kao što se vidi iz tabele 1. metil estari uljane repice (RME-1 i RME-3) sa istim jodnim brojem (112) imaju različite vrijednosti oksidacione stabilnosti. (5.03 i 3.4), slika 1.



Slika 1. Dva metil estara uljane repice sa istim jodnim brojem (112) imaju različite oksidacione stabilnosti (5)
Figure 1 Two RME with same Jodine number (112) have different oxidation stabilities (5)

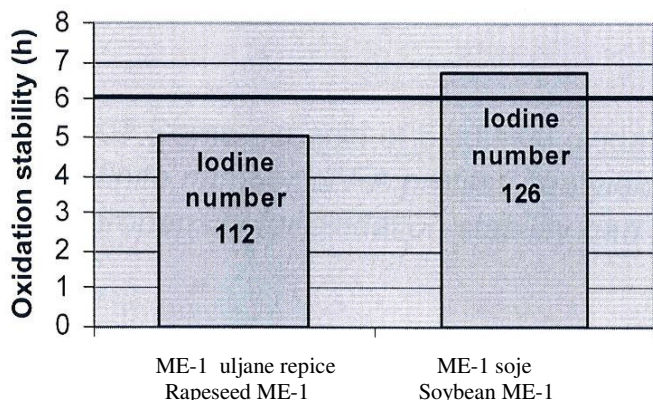
Zatim, dva različita metil estara sa jodnim brojem iznad 120, jedan ima vrijednost oksidacione stabilnosti (4.5), unutar specifikacije EN 14214, dok drugi izlazi iz okvira specifikacije (6.74), slika 2.



Slika 2. Dva FAME sa jodnim brojevima izvan specifikacije. Jedan je unutar specifikacije a drugi izlazi iz okvira specifikacije za oksidacionu stabilnost (5)

Figure 2 Two FAME out of spec. for iodine number. One is OK and the other fails in oxidation stability (5)

Takođe se vidi, da metil estar uljane repice RME-1 sa jodnim brojem 112 ima manju vrijednost oksidacione stabilnosti (5.03) nego metil estar sojinog ulja SME-1 sa jodnim brojem 126, stabilnosti (6.74), slika 3.



Slika 3. FAME sa najnižim jodnim brojem imaju najmanju vrijednost oksidacione stabilnosti (5)

Slika 3. The FAME with the lowest iodine number has the lowest oxidation stability (5)

Tabela 2. pokazuje jodne vrijednosti nezasićenih masnih kiselina i aproksimativnih smjesa masnih kiselina sojinog ulja, (4).

Drugi nedostaci vezani za jodni broj su njegova ovisnost od molekulske mase. Za isti broj dvostrukih veza, za manji lanac, jodni broj ima višu vrijednost. Npr. jodni broj eruka metil estara (C22:1) je manji od jodnog broja oleinskog metil estara (C18:1), (5).

Tabela 2. pokazuje jodne vrijednosti različitih masnih kiselina i njihovih triacilglicerola, metil, etil, propil i butil estari, te smjesu koja približno odgovara smjesi soje. Jodna vrijednost triacilglicerola i metil estara su gotovo identične. Jodna vrijednost viših estara, etil, propil i butil se smanjuje sa povećanjem alkoholne grupe što rezultira zavisnošću jodne vrijednosti o molekulskoj masi masne komponente, (4).

Tabela 2. Jodne vrijednosti nezasićenih masnih kiselina i smjesa masnih kiselina sojinog ulja
Table 2. Iodine Values of Some Unsaturated Fatty Compounds and a Mixture
Close to the Composition of Soybean Oil

Kiselina Acid	Jodna vrijednost (gJ/100g) Iodine value (gJ/100g)					
	Estari Esters					
	Kiselina Acid	Triacilglicerol Triacilglycerol	Metil Methyl	Etil Ethyl	Propil Propyl	Butil Buthyl
Oleinska C18:1 Oleic	89.86	86.0	85.6	81.7	78.2	75.0
Linolna C18:2 Linoleic	181.0	173.2	172.4	164.5	157.4	150.8
Linolenska C18:3 linolenic	273.5	261.6	260.4	248.4	237.6	227.6
Eruka C22:1 Erucic	75.0	72.3	72.0	69.2	66.7	64.3
25% $C_{18:1}$ +50% $C_{18:2}$ +10% $C_{18:3}$ ^a	140.3	134.3	133.6	127.5	122.0	116.9

^a Aproksimativna smjesa masnih kiselina sojinog ulja

^a Mixture approximating FA composition of soybean oil.

JODNI BROJ I PERFORMANSE MOTORA

Tinaut et al. 2005. izvode testove mješavinom dizel goriva sa 10% biodizela na bazi suncokretovog ulja (jodni broj 125) na putničkom vozilu tokom pređenih 80000 km. Rezultati pokazuju da nema problema sa brizgaljkama, filterima i ulju. Isti rezultati se dobijaju kod mješavine 30% biodizela na četiri autobusa tokom pređenih 30000 km.

Izvršene su tri promjene ulja na 7500 km, 15000 km i 22500 km. Analize ulja su pokazale vrlo dobre rezultate viskoznosti na 40°C i 100°C, prisutnosti vode, TBN, TAN, prisutnosti metala, netopljive materije u benzenu i metil pentanu i razrijeđenja goriva. Brizgaljke motora su rastavljene i mjerene je protok vazduha kroz injektor. Vrijednosti su upoređene i odgovaraju čistom injektoru, (5).

Prankl H., et al. 1999. testira devet automobila (5 traktora i 4 putnička vozila) sa Camelina FAME (jodni broj 150). Zaključak je da nisu nađeni neobične naslage u komori za izgaranje, ventilima i kod ubrizgavanja. Rezultati su pokazali da nema jasne razlike između ispitivanog goriva i goriva sa jodnim brojem 100-140, (5).

Agarwal A.K., Bijwe J., Das L.M., 2003. su pokazali da korištenjem lanenog ulja (jodni broj iznad 140), začepljenje injektora i formiranje naslaga je niže za biodizel mješavinu i do 20% u poređenju sa mineralnim dizelom, (5).

Zatim *Serdari et al., 1999.* su pokazali da korištenjem 10% mješavine biodizela iz suncokretovog ulja, u tri putnička automobila pri vožnji u urbanom području, nisu mogli uočiti negativne posljedice na motor, (5).

ZAKLJUČAK

Jodni broj izražava stepen nezasićenosti estara masnih kiselina. Viši jodni broj veći stepen nezasićenosti, što znači veći broj dvostrukih veza u gorivu, glavnih uzroka nestabilnosti goriva. Položaj i broj dvostrukih veza po molekuli su važan faktor za stabilnost biodizela a jodni broj ne može

razlikovati ove parametre. Alil dvostruke veze imaju tendenciju da se oksidiraju lakše nego kada se nalaze na drugom mjestu. Glavni nedostatak jodnog broja je da tretira sve dvostruke veze kao jednako reaktivne prema oksidaciji. Efikasnost esterifikacije sa slobodnim kiselinama i glycerol, su takođe važni parametri koji se ne mogu kvantifikovati koristeći jodni broj, tako da se ne očekuje da jodni broj bude pokazatelj stabilnosti.

Rezultati starenja se mogu mjeriti jodnim brojem. Stoga, testiranje jodnim brojem bi bilo korisno prije svega za određivanje promjena kod degradacije. Testiranje metil estara, sa visokim jodnim brojem na performanse motora, takođe ne pokazuje razlike u odnosu na testove sa metil estarima nižeg jodnog broja.

LITERATURA

1. Berthiaume D., Tremblay A., Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends NRC, 2006, pp.6-8.
2. Kenreck G., Improving Biodiesel Stability with Fuel Additives , Biodiesel magazine, 2007, pp.1-5.
3. Knothe G. and Dunn R. O., Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals, JAOCS, Vol. 80, no. 10, 2003, pp.1021-1023.
4. Knothe G., Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the jodine Value?, JAOCS, Vol.79, no. 9, 2002.
5. Molinero C. P., Assessment of pure biodiesel European Standard EN14214, Probiodiesel, 2006.
6. Prankl H., Worgetter M., Influence of the Jodine Number of Biodiesel To the Engine Performance, Third Liquid.
7. Sadadinović J.: Organska tehnologija. Tuzla, 2008, pp. 89-100