

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Doktorska disertacija:

***Katalizovana i nekatalizovana metanoliza triglicerida:
Kinetika reakcije i simulacija procesa***

Mr Sandra B. Glišić, dipl. inž. tehnologije

Beograd, Mart 2009

Mentor:

Dr **Dejan Skala**, redovni profesor
Tehnološko-Metalurški fakultet
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr **Slobodan Šerbanović**, redovni profesor
Tehnološko-Metalurški fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr **Vlada Veljković**, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu
Univerzitet u Nišu

Datum odbrane: _____

Zbog neselichne podrške i razumevanja, kako u privatnom tako i u poslovnom pogledu, ovaj rad posvećujem svojoj porodici.

Autor

Sadržaj:

Sažetak	6
Abstract	7
UVOD	9
TEORIJSKO-EKSPERIMENTALNI DEO	13
1. Teorijski deo	14
1.1 Biodizel	14
1.1.1 Alkoholiza	14
1.1.1.1 Alkoholiza katalizovana alkalijama (HAKA)	15
1.1.1.2 Natkritična alkoholiza (NKA)	15
1.1.2 Poredjenje natkritične i alkalno katalizovane metanolize	17
1.1.3 Analiza kinetike i mehanizma metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima	18
1.1.4 Fazna ravnoteža triglicerid-metanol u natkritičnim uslovima	18
1.2 Kinetika reakcije metanolize triglicerida	19
1.2.1 Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije	22
1.3 Ravnoteža faza	23
1.3.1 Kritične vrednosti	25
1.3.2 Klasifikacija ravnoteže faza	27
1.3.3 Izračunavanje ravnoteže faza pod visokim pritiskom	28
1.3.4 Korelacija eksperimentalnih podataka	29
1.4 Fizički i termodinamički parametri jedinjenja	33
2. Polazne sirovine	35
3. Eksperimentalni deo	36
3.1 Postupak određivanja ravnoteže metanola i ulja	36
3.2 Ispitivanje kinetike metanolize u subkritičnim uslovima	37
3.3 Eksperimentalno ispitivanje promene fazne ravnoteže	39
4. Analitičke metode	40
4.1 Definisane analitičke metode gasno-hromatografskog (kvalitativnog i kvantitativnog) određivanja komponenti smeše biodizela	40
4.2 Tečna hromatografija	41
5. Simulacija procesa	42
5.1 Ključne komponente	42
5.2 Termodinamički modeli i kinetički podaci	42
5.2.1. UNIQUAC model	42
5.2.2. UNIFAC-LL model	43
5.2.1. Electrolyt NRTL model	44
REZULTATI I DISKUSIJA	47
1. Termodinamička ravnoteža tečno-gasovito sistema ulje i metanol na visokim pritiscima i temperaturama	48
1.1 Eksperimentalni podaci i određivanje binarnih interakcionih parametara programskim paketom PhaseEquilibria2000 i ASPEN	49
1.2 Određivanje fazne ravnoteže za metanol i ulje korišćenjem programskog paketa ASPEN	55
2. Kinetika nekatalizovane metanolize triglicerida	63
2.1. Kinetika metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima	64
2.1.1. Pregled literature	64
2.1.2. Ispitivanje kinetike u subkritičnim uslovima	65
2.2. Kinetika metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima	70
2.2.1. Pregled literature i postavka modela reakcije metanolize u natkritičnim uslovima	70
2.2.2. Analiza pretpostavke da je metanoliza triglicerida povratna reakcija	73
2.2.3. Nepovratna reakcija drugog reda	79
2.2.4. Povratna reakcija drugog reda	81

2.2.5 Usporedna analiza pretpostavljenih kinetičkih modela	85
2.2.6 Složena usporedno-uzastopna reakcija	86
3. Fazna ravnoteža tokom metanolize triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima	91
3.1 Pregled literature i rastvorljivost komponenti	92
3.1.1 Rastvorljivost glicerida i metil estara u metanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima po Krastilu	94
3.1.2 Gustine analiziranih komponenti određene primenom RK-Aspen jednačine stanja	96
3.2 Fazna ravnoteža pri metanolizi triglicerida u subkritičnim uslovima	98
3.2.1 Eksperimentalna ispitivanja i simulacija fazne ravnoteže na 211 °C i 45 bar	98
3.2.2 Simulacija i fazna ravnoteža pri metanolizi ulja na 150 °C i 10 bar	105
3.3. Fazna ravnoteža metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima	107
3.4 Provera modela RK-ASPEN i simulacije faza pri metanolizi triglicerida na visokim pritiscima i temperaturama	111
3.4.1 Analiza fazne ravnoteže na 420 °C i 120 bar	111
3.4.2 Eksperimentalna ispitivanja fazne ravnoteže sistema metilestri - metanol - glicerol	114
4. Proračun – simulacija procesa	120
4.1 Pregled literature	121
4.2 Simulacije procesa	122
4.2.1 Preliminarni proračun procesa metanolize triglicerida	122
4.3 Homogeno alkalno katalizovana alkoholiza (HAKA proces)	123
4.3.1 Opis homogeno alkalno katalizovanog procesa	123
4.3.1.1 Reakcija alkoholize	123
4.3.1.2. Reciklovanje metanola	123
4.3.1.3. Proces pranja vodom	124
4.3.1.4. Prečišćavanje MEMK	124
4.3.1.5. Neutralizacija katalizatora	124
4.3.1.5. Prečišćavanje glicerola	124
4.4. Natkritična alkoholiza (NKA)	127
4.4.1. Opis natkritičnog nekatalizovanog procesa alkoholize	127
4.4.1.1. Alkoholiza	127
4.4.1.2. Izdvajanje i povratni tok (recikl) metanola	128
4.4.1.3. Prečišćavanje MEMK	128
4.4.1.4. Prečišćavanje glicerola	129
4.5. Poređenje masenog bilansa i energetske potrošnje NKA i HAKA procesa	130
4.5.1. Reakcija metanolize triglicerida	131
4.5.2. Izdvajanje metanola i vraćanje u proces	133
4.5.3. Kolona za pranje	134
4.5.4. Prečišćavanje MEMK	134
4.5.5. Prečišćavanje glicerola	134
4.5.6. Usporedna analiza ukupne potrošnje energije kod NKA i HAKA procesa	135
4.6. Analiza osetljivosti uticaja stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije u NKA procesu	136
4.7. Analiza potrošnje enrgije pri različitim načinima proizvodnje biodizela	137
4.7.1. Simulacija procesa	137
4.7.2. Kinetički podaci koji su korišćeni u simulacijama	137
4.7.3. Opis i analiza simulacije procesa	138
4.7.4. Rezultati analize	139
4.7.4.1. Uticaj temperature i pritiska na ukupnu potrošnju energije neophodnu za sintezu MEMK	141
4.7.4.2. Uticaj smanjenja molskog odnosa metanol - ulje na ukupnu potrošnju energije	141
5. Tehno-ekonomska analiza NKA i HAKA procesa	147
5.1 Pregled literature	148
5.2 Određivanje cene postrojenja za NKA i HAKA proces	150
5.3 Određivanje ukupne proizvodne cene	151
5.4 Analiza i poređenje sa podacima iz literature	153
ZAKLJUČAK	157
LITERATURA	160
Lista simbola i skraćenica	167
Prilozi	170
Biografija	181

Sažetak

Katalizovana i nekatalizovana metanoliza triglicerida: Kinetika reakcije i simulacija procesa

Glavni problem za širu primenu metil estara masnih kiselina (biodizela) je njihova visoka cena proizvodnje. Proizvodna cena biodizela bi mogla da se smanji kako smanjenjem cene sirovina (biljnih ulja, životinjskih masti, korišćenih ulja) tako i primenom efikasnijih tehnologija za njegovu proizvodnju.

Da bi se tehnologija sinteze biodizela, koja se danas najviše primenjuje u industrijskim uslovima, poboljšala ili eventualno predložila nova, neophodno je da se sam reakcioni sistem jasno definiše. U ovom radu je analizirana sinteza u natkritičnim uslovima, definisana fazna ravnoteža sistema triglicerida i metanola, kao i njihovih proizvoda, metil estara, diglicerida, monoglicerida i glicerola. Metodom doprinosa grupa izračunati su kritični parametri i na osnovu eksperimentalnih podataka rastvorljivosti triglicerida u metanolu u natkritičnim uslovima i njihovom regresijom na više temperature i pritiske, definisan je termodinamički model, koji najbolje opisuje ponašanje analiziranog sistema.

Simulacijom u programskom paketu ASPENplus analizirano je ponašanje ovako kompleksnog sistema, ravnoteža i broj faza tokom reakcije metanolize.

U zavisnosti od reakcionih uslova, pritiska i temperature, kao i molskog odnosa metanol – ulje, predloženi su kinetički modeli i određeni kinetički parametri reakcije metanolize triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima. Ovako definisani kinetički modeli su potvrdili postojanje promene faza, odnosno broja faza u reakcionom sistemu u zavisnosti od temperature i pritiska.

Sa definisanim termodinamičkim parametrima i kinetičkim modelom, izvršena je simulacija procesa natkritične proizvodnje biodizela i ovaj postupak sinteze upoređen sa homogeno katalizovanom metanolizom triglicerida. Dobijeni rezultati ukazuju da je proizvodnja biodizela u natkritičnim uslovima konkurentna i realno primenljiva u industrijskim uslovima. Na osnovu detaljne analize i simulacije procesa ukazani su nedostaci postojeće klasične tehnologije zasnovane na primeni alkalnog katalizatora. Takođe, ukazano je da će se buduća industrijska proizvodnja biodizela zasnivati na primeni heterogenog katalizatora.

Ključne reči: Biodizel, ravnoteža faza, kinetika nekatalizovane metanolize triglicerida, subkritična i natkritična metanoliza, dizajn procesa.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Abstract

Catalytic and non-catalytic methanolysis of triglycerides: Reaction kinetic and process simulation

The main obstacle for wider application of biodiesel is its relatively high cost. This is still the truth, although the price gap between petroleum based diesel fuel and biodiesel is narrowing due to the recent increase of crude oil prices. The overall cost of biodiesel fuel could be reduced either by the reduction of raw material cost (vegetable oil, animal fat, used vegetable oil) or by the application of more efficient processing technology.

For the further development of biodiesel production technology or application of some advance and new technology, it is necessary clearly defined the reaction system.

In this study it was detailed defined the phase equilibria for the system triglycerides and methanol as well as for their products (methyl esters, diglycerides, monoglycerides and glycerol). It was calculated the new value for the critical parameters based on group contribution method. Regression of experimental data for solubility of triglycerides in methanol in subcritical conditions and simulation to higher temperature and pressure, it was define the thermodynamic model which truly describe such system (RK-Aspen equation of state).

Simulation with ASPENplus software it was defined the behavior of such complex system during the reaction of methanolysis of triglycerides. The phase content and phase transition was clearly described, also.

Kinetic model and kinetic parameters of methanolysis reaction in subcritical and supercritical conditions are proposed in dependenc of temperature and pressure and methanol to oil molar ratio. Such defined the kinetic model was matched and have explanation with the phase equilibria of analyzed system (the number of phases for subcritical and supercritical conditions for reaction).

Furthermore, with defined therodinamic and kinetic data, it was performed the process design for the supercritical production of biodiesel. The obtained results are comperd with design's data for the clasicaly production of biodiesel (alkali homgenious catalysed reaction). There are compared by process parameter and process unit as well as by energy consumption. The obtained result of such analyses showed that biodiesel production at supercritical methanol represents the competitive technology for biodiesel production, and not only competitive with classical one (homogeneous alkali catalysed alcoholysis) but even less energetic required, what have influence on biodiesel price. Based on this design it was pointed the unsufficiencies of classic biodiesel technologu as well as their solutions.

The end of this study is focused on determination the best route for reducing the energy consumption in biodiesel production at supercritical condition. It was shown that future technology must be mainly based on use of heterogeneous catalyst at moderate pressure and temperature as well as at optimal molar ratio of methanol and oil.

Key words: Biodiesel, phase equilibria, kinetic of uncatalysed methanolysis of triglycerides, subcritical and supercritical methanolysis, process design.



Uvod

UVOD

Naftni i energetske eksperti predviđaju da će postojeće rezerve nafte i gasa biti dovoljne za još nekoliko dekada. Da bi se zadovoljili zahtevi i kompenzovala potražnja za rezervama nafte, goriva dobijena iz obnovljivih izvora su u središtu pažnje razvitka alternativnih tehnologija.

Obnovljivi izvori energije su po definiciji resursi koji se eksploatišu istom brzinom kojom se i obnavljaju. U obnovljive izvore energije spadaju: energija vetra, energija sunca, hidroenergija, geotermalna energija i energija biomase. Biodizel je tečni obnovljivi izvor energije iz biomase, tj. ulja dobijenih iz semena uljanih kultura kao i korišćenih biljnih ulja i životinjskih masti.

Kao što je poznato, transport i saobraćaj se gotovo 100 procentno zasnivaju na korišćenju nafte i njenih derivata (dizel gorivo, benzin, utečnjeni petrol gas i prirodni gas). Stoga alternativno gorivo, kao zamena petrodizelu, mora pre svega da bude tehnički prihvatljivo, ekonomski kompententno, prihvatljivo sa pogleda zaštite životne okoline, i lako dostupno. Upotreba biodizela je naime veoma dobra alternativa za motore sa unutrašnjim sagorevanjem koji ne samo da je u skladu sa očuvanjem životne okoline nego predstavlja i balans između agrikulture, ekonomskog razvitka i zaštite životne okoline.

Reakcijom između metanola i triglicerida (metanolizom) u prisustvu homogenog ili heterogenog katalizatora ali i nekatalizovanom metanolizom nastaju metilestri masnih kiselina (MEMK) koji se koriste kao biodizel ili tzv. "zeleno" gorivo budućnosti.

Glavni problem za širu primenu biodizela je njegova visoka cena proizvodnje i pored činjenice da se razlika u ceni između dizel goriva mineralnog porekla i biodizela smanjila pre svega usled nedavnog enormnog rasta cene sirove nafte. Proizvodna cena biodizela bi mogla da se smanji kako smanjenjem cene sirovina (biljnih ulja, životinjskih masti, korišćenih ulja) tako i primenom efikasnijih tehnologija za njegovu proizvodnju. U novije vreme problem šire primene biodizela predstavlja i skoro otkrivene činjenice da zbog niže vrednosti pH u odnosu na dizel gorivo mineralnog porekla, biodizel nepovoljno utiče na neke delove automobila za čiju izradu se koristi plastika ili guma jer ovi materijali bubre i rastvaraju se u kontaktu sa biodizelom. Primećena su i oštećenja dizel pumpe kao i injektorskih delova koja se koriste za transport goriva zbog prisustva neporeagovalih triglicerida, diglicerida i monoglicerida.

Rešenje ovih problema se može naći u primeni savremenih tehnologija metanolize tj. tehnologija kojima se može bez većih problema povećati konverzija triglicerida kao i usavršavanje procesa prečišćavanja dobijenih proizvoda u skladu sa ekonomičnošću procesa i uz manju ukupnu potrošnju energije pri proizvodnji biodizela.

Dobro je poznato da se danas još uvek benzin i dizel gorivo skoro u potpunosti dobijaju konverzijom i preradom fosilnih energenata – nafte, uglja, a u skorije vreme i prirodnog gasa. Kako potražnja za energijom u svetu neprekidno raste to je interes za razvoj i iskorišćenje obnovljivih izvora energije svakim danom sve većeg intenziteta. Biodizel stoga predstavlja gorivo koje će u skoroj budućnosti, iako nešto manjeg energetske sadržaja jer sadrži veći procenat kiseonika u svom sastavu od dizela mineralnog porekla, biti sve više prisutan u svakodnevnoj ponudi na tržištima širom sveta. Danas konvencionalni dizel motori bez teškoća koriste gorivo sa 20 procenata biodizela, a mnogi novi motori već mogu da koriste kao gorivo i čist biodizel. Zbog toga što primena biogoriva ne zahteva proizvodnju novog tipa motora za automobile (ili uz manje izmene) ova goriva već sada imaju veliku prednost u odnosu na korišćenje vodonika kao energenta. Upravo zbog toga je kompatibilnost biogoriva sa postojećim razvojem i eksploatacijom motora sa unutrašnjim sagorevanjem podstakla mnoge države da se u svojim razvojnim programima opredele za intenzivniju proizvodnju biogoriva iz obnovljivih izvora energije, uverene

da će na taj način moći da smanje ukupnu potrošnju fosilnih goriva. Evropska zajednica je sebi odredila za cilj da do 2010. godine koristi do šest odsto biodizela, što će značiti petostruko povećanje uzgoja biljne mase (soja, suncokret, repica i dr.) neophodne za proizvodnju biljnog ulja koje se u reakciji sa metanolom može prevesti u metilestre masnih kiselina ili biodizel.

Biodizel, kao alternativno gorivo za motore sa unutrašnjim sagorevanjem, definiše se kao smeša monoalkil estara masnih kiselina dugih lanaca (srednje dugih, C16 - C18 masnih kiselina) koja ima strukturnu sličnost sa dizel gorivom mineralnog porekla.

Glavna prednost primene biodizela kao goriva je njegova obnovljivost, biorazgradljivost, a pri sagorevanju daje bolji kvalitet gasova. Važna je takođe i činjenica da upotreba biogoriva ne doprinosi povećanju količine ugljen dioksida u atmosferi. Pored toga, biodizel ima relativno visoku temperaturu paljenja (150 °C) što ga čini supstancom lakšom za rukovanje, skladištenje i transport. Takođe njegova mazivna svojstva smanjuju zamor motora i tako produžavaju vek trajanja motora. Najvažnija prednost biodizela kao goriva je njegova proizvodnja iz obnovljivih izvora i njegova veoma laka primena i mešljivost sa dizel gorivom mineralnog porekla. Kao alternativno gorivo, biodizel može da se koristi kao čist ili kao mešavina sa dizel gorivom (B5, B20 ili B80). Sve ove činjenice dovode do povećanog interesovanja za proizvodnju i primenu biodizela kao goriva širom sveta.

Proizvodnja biodizela se realizuje u skladu sa standardima EN 14214:2003 ili ASTM 6751-07. Ovi standardi definišu kvalitet i sastav biodizela koji mora da poseduje najmanje 96,5 mas% MEMK. Nepreoreagovali trigliceridi, digliceridi, monogliceridi kao i glicerol, voda i druge neželjene komponente mogu da izazovu značajna oštećenja motora i gubitke snage motora prilikom sagorevanja. Stoga je neophodno da se postigne veoma veliki stepen konverzije triglicerida u reakciji sa metanolom ali i da se ostvari zadovoljavajuće prečišćavanje MEMK u završnoj fazi procesa metanolize. To su ujedno i najvažnije faze u proizvodnji biodizela.

Sinteza biodizela je reakcija između triglicerida i lakih alkohola, prvenstveno metanola (metanoliza), pri čemu nastaju metil estri masnih kiselina i glicerol. Reakcija se realizuje uz višak metanola kako bi se smanjila brzina povratne reakcije i ravnoteža što je moguće više usmerila ka stvaranju metil estara. Postoji nekoliko načina da se reakcija metanolize uspešno realizuje. Oni se danas primenjuju na industrijskom ili na nivou pilot postrojenja, odnosno laboratorijskom nivou:

1. Homogeno-alkalno katalizovana metanoliza

(Freedman i sarad., 1984, 1986; Mittelbach i Tratnigg, 1990; Nouredini i Zhu, 1997; Ma i Hanna, 1999; Srivastava i Prasad, 2000; Fukuda i sarad., 2001; Miguel i sarad., 2001; Zhang et al., 2003; Vicente i sarad., 2004, 2007a, 2007b),

2. Homogeno-kiselno katalizovana metanoliza

(Aksoy i sarad., 1988; Freedman i sarad., 1984, 1986; Harrington i Darcy-Evans, 1985; Stern i Hillion, 1990, Vicente i sarad., 2004; Zhang i sarad. 2003),

3. Heterogeno katalizovana metanoliza

(Bournay i sarad., 2005; Cantrell i sarad., 2005; Furuta i sarad., 2004, 2006; Jitputti i sarad., 2006; Kim i sarad., 2004; López i sarad., 2005; Stern i sarad., 2000; Suppes i sarad., 2004; Xie i Li, 2006, ; Xie i sarad., 2005, 2006, 2007),

4. Nekatalizovana metanoliza – reakcija u natkritičnim uslovima metanola

(He i sarad., 2007; Saka i Kusdiana, 2001; Kusdiana i Saka, 2001a, 2001b; Warabi i sarad., 2004)

5. Enzimski katalizovana metanoliza

(Nelson i sarad., 1996; Paiva i sarad., 2000; Shimada i sarad., 2002; Watanabe i sarad., 2000).

Neke od ovih tehnologija, kao homogeno alkalno katalizovana, su široko rasprostranjene u industriji. Reakcija sa heterogenim katalizatorom je nedavno zaživela u industriji (Bournay i sarad., 2005). Kompanije Asahi chemical Co. i NEDO Company iz Japana pre nekoliko godina su najavile instalaciju jednog idustrijskog postrojenja za natkritičnu alkoholizu triglicerida (Wood, 2003). Ostale

tehnologije, najviše one bazirane na enzimskoj katalizi su još na nivou laboratorijskih istraživanja prvenstveno zbog veoma visoke cene enzima kao katalizatora (Marchetti i sarad., 2007a).

U cilju rešavanja problema šire primene biodizela i povećanja njegove proizvodnje moraju da se reše problemi dostupnosti i cene sirovina (zamena jstivih ulja sa otpadnim, korišćenim, uljima i mastima koje imaju veliki sadržaj slobodnih masnih kiselina) a samim tim i tehnologija koje će moći da prerade te sirovine.

Danas, široko rasprostranjena klasična tehnologija proizvodnje biodizela (homogeno alkalno katalizovana alkoholiza – HAKA proces) ne može da koristi sirovine čiji je sadržaj slobodnih masnih kiselina veći od 3,5 mas%. Kao alternativa tome u budućnosti se vidi tehnologija bazirana na natkritičnoj alkoholizi triglicerida - NKA proces. Međutim da bi se jedan sistem realno izprojektovao i primenio u industriji, neophodno je da se poznaju svi procesni parametri: kinetika reakcije, termodinamičke i fizičke karakteristike komponenti koje učestvuju u procesu.

Cilj ove teze je da se realizuje detaljna analiza kinetike heterogeno katalizovane i nekatalizovane metanolize kao i analiza termodinamičke ravnoteže ove složene reakcije kako bi se na korektan način izvršila simulacija i tehno-ekonomska procena ovih, u industrijskim uslovima realno primenljivih postupaka sinteze metil estara masnih kiselina, odnosno biodizela.



*Teorijsko-
eksperimentalni deo*

TEORIJSKO-EKSPERIMENTALNI DEO

1. Teorijski deo

- 1.1 Biodizel*
- 1.2 Kinetika reakcije metanolize triglicerida*
- 1.3 Ravnoteža faza*
- 1.4 Fizički i termodinamički parametri jedinjenja*

2. Polazne sirovine

3. Eksperimentalni deo

- 3.1 Postupak određivanja ravnoteže metanola i ulja*
- 3.2 Ispitivanje kinetike metanolize u subkritičnim uslovima*
- 3.3 Eksperimentalno ispitivanje promene fazne ravnoteže*

4. Analitičke metode

- 4.1 Definisane analitičke metode gasno-hromatografskog (kvalitativnog i kvantitativnog) određivanja komponenti smeše biodizela*
- 4.2 Tečna hromatografija*

5. Simulacija procesa

- 5.1 Ključne komponente*
- 5.2 Termodinamički modeli i kinetički podaci*

1. Teorijski deo

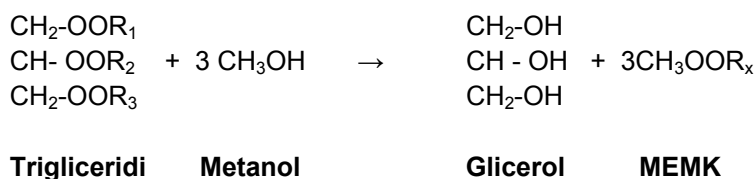
1.1 Biodizel

Metil estri masnih kiselina ili trivijalni naziv biodizel su ugljovodonici koji mogu da se upotrebe kao gorivo u dizel motorima i to najčešće u smeši sa dizel gorivom mineralnog porekla u skladu sa zahtevima kvaliteta i standarda koji se definišu za ovakvu vrstu transportne energije. Osnovna sirovina za proizvodnju biodizela je ulje biljnog porekla (pre svega ono dobijeno od uljane repice) koje u svom sastavu triglicerida sadrži mono-nezasićene (oko 60%) i takođe, u manjim količinama, polinezasićene (C18:2 i C18:3) i zasićene masne kiseline (palmitinska i stearinska). Moguće je proizvodnju biodizela bazirati i na nekim drugim sirovinama kao na primer ulje palme, suncokreta, soje, ali i korišćeno biljno ulje ili životinjske masti.

U ovoj tezi analizira se nekatalitička i heterogeno katalizovana alkoholiza biljnih ulja. Dosadašnji rezultati ukazuju da se u slučaju alkoholize pod visokim pritiscima i temperaturama, kada su dostignuti natkritični uslovi za alkohol, najčešće metanol, željeni stepen konverzije triglicerida može postići za relativno kratko vreme ako je reakciona smeša triglicerida i metanola pseudohomogena (Skala i sar., 2004). Istraživanja ravnoteže ulje-metanol tokom alkoholize u subkritičnim i natkritičnim uslovima kao i poređenje metanolize u natkritičnim uslovima (NKA) sa heterogeno alkalno katalizovanom alkoholizom (HAKA) takođe su izučavani u okviru ove teze.

1.1.1 Alkoholiza

Alkoholiza je osnovna hemijska reakcija u proizvodnji metil estara masnih kiselina (MEMK) ili biodizela. Nastajanje MEMK je reakcija između dva različita tipa organskih jedinjenja: estra (triglicerida, odnosno estra glicerola i masnih kiselina najčešće sa C14 do C20 ugljenikovih atoma u nizu) i alkohola (najčešće metanola, mada se mogu koristiti i drugi viši alkoholi kao na primer etanol, propanol, butanol itd.). Alkoholiza je najčešće realizovana u prisustvu baza ili kiselina sa viškom alkohola. Kao bazni katalizatori koriste se NaOH, KOH, CaO i Ba(OH)₂ koji efikasno ubrzavaju stvaranje MEMK u kompleksnoj reakciji koja se može prikazati sledećom zbirnom stehiometrijskom jednačinom (Fukuda i sar., 2001; Ma i Hanna 1999):



Reakcije alkoholize triglicerida i nastajanja u nizu di- (DG) odnosno monoglicerida (MG) i konačno glicerola su povratne drugog reda ali se odgovarajućim izborom odnosa polaznih reaktanata ova složena reakcija može analizirati kao niz nepovratnih reakcija (najčešće prvog reda) u kojima nastaju MEMK.

Brzina alkoholize se uvećava u prisustvu katalizatora (baze, kiseline, enzimi) ali je reakcija između metanola i triglicerida moguća i bez prisustva katalizatora pod određenim uslovima (Warabi i sar., 2004; Demirbas 2003).

Najveći broj do sada publikovanih rezultata metanolize triglicerida odnose se na primenu NaOH ili Na-metoksida kao katalizatora (kako ispitivanja u laboratorijskim uslovima, tako i način sinteze u većim razmerama u industriji). Uglavnom se proces realizuje diskontinualnim putem, a samo manji broj podataka odnosi se na kontinualnu sintezu biodizela.

Cilj ove teze je da se ukaže na prednosti i nedostatke procesa direktne alkoholize u odnosu na, pre svega, bazno katalizovan proces sinteze MEMK. Ovaj rad ima za cilj da pokaže da postoji realna osnova za primenu nove tehnologije sinteze biodizela na povišenim pritiscima i temperaturama u industrijskim uslovima.

1.1.1.1 Alkoholiza katalizovana alkalijama (HAKA)

Različita alkalna jedinjenja su katalizatori za reakciju sinteze MEMK, a najčešće se koriste: NaOH, KOH, karbonati i Na-alkoksidi (metoksid, ethoksid, propoksid, butoksid). Sadržaj slobodnih masnih kiselina u polaznom ulju je jedan od najvažnijih faktora koji određuje da li je efikasnije koristiti bazni ili kiseli katalizator. Prisustvo slobodnih masnih kiselina sa bazom koja je katalizator dovodi do stvaranja sapuna, čime se direktno utiče na smanjenje koncentracije katalizatora u reakcionoj smeši ali i stvaranje nepoželjnih emulzija. Takođe, prisustvo vode utiče na uvećanje brzine saponifikacije (razgradnja estera do kiselina i alkohola). Da bi se sprečilo stvaranje sapuna i formiranje stabilnih emulzija polazno biljno ulje mora imati manje od 0.5% slobodnih masnih kiselina.

Alkoholiza triglicerida se u poluindustrijskim postrojenjima najčešće realizuje na temperaturi ključanja metanola (60-70 °C) pri molarnom odnosu metanol:ulje od 6:1 koji je dva puta veći od stehiometrijski potrebnog (Fukuda i sar., 2001). Konverzija triglicerida u MEMK od 90-98% može se pri ovim uslovima ostvariti za oko 90 minuta, ako se koristi NaOH ili Na-metoksid kao katalizator (do 5 mas % u odnosu na metanol). Nakon dostizanja željene konverzije triglicerida, destilacijom se iz reakcione smeše izdvaja višak metanola, a zatim, separacijom odvaja stvoreni glicerol i neutrališe katalizator. Najčešće se ovakvim postupkom, nakon destilacije sirovog proizvoda (MEMK) može dobiti biodizel čistoće 99% i više sa prinosom koji je oko 86% (Zhang i sar., 2003).

Kada biljno ulje ima veći sadržaj slobodnih masnih kiselina neophodno je primeniti dvostepeni proces alkoholize. U prvoj fazi se u prisustvu kiselog katalizatora (H_2SO_4) u reakciji esterifikacije slobodne masne kiseline prevode u estar, a zatim se neutrališe kiseli katalizator i ukloni voda koja nastaje u reakciji esterifikacije, da bi se tek u drugoj fazi primenila alkoholiza sa baznim katalizatorom (Zhang i sar., 2003).

Industrijska praksa pokazuje da, bez obzira na korišćen katalizator (baza ili kiselina), željena i visoka konverzija triglicerida može biti ostvarena samo pri povećanom odnosu metanola prema ulju. Kod bazno katalizovane alkoholize ovaj odnos je najčešće 6:1, uz NaOH kao katalizator, pre svega zbog njegove niže cene u odnosu na KOH (Zhang i sar., 2003).

Nedostatak bazno i kiselo katalizovane sinteze MEMK je prečišćavanje finalnih proizvoda (MEMK i glicerola). Tokom neutralizacije katalizatora (baza ili kiselina) mora se primeniti pranje MEMK toplom vodom, te se tako pojavljuje problem prečišćavanja otpadne vode. Prisustvo slobodnih masnih kiselina i vode nepovoljno utiče na bazno katalizovanu alkoholizu triglicerida, te je potrebno primeniti složeniji dvostepeni postupak alkoholize (Zhang i sar., 2003).

1.1.1.2 Natkritična alkoholiza (NKA)

Alkoholiza bez prisustva katalizatora je moguća pod visokim pritiscima i temperaturama koje su iznad kritičnih uslova za alkohol koji se koristi u procesu dobijanja estera masnih kiselina. (metanol: 8,09 MPa i 239 °C; etanol: 6,38 MPa i 243 °C; 1-Propanol: 5,06 MPa i 264 °C; 1-Butanol: 4,90 MPa i 287 °C; 1-Oktanol: 2,86 MPa i 385 °C).

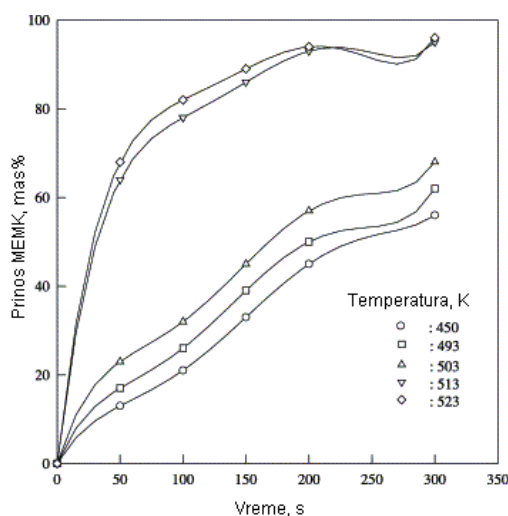
Umesto metanola mogu da se koriste i drugi alkoholi u NKA (etanol, 1-propanol, 1-butanol i 1-oktanol) ali je pokazano je da je najveća brzina nastajanja estera sa metanolom (Warabi i sar., 2004). Praktično 100%-ni prinos estera dobijen je sa metanolom nakon 15 do 20 minuta, sa etanolom nakon 45 minuta, a znatno duže vreme je neophodno kada se koriste drugi viši alkoholi.

Metanol u natkritičnom stanju (NKS) poseduje veliku gustinu, malu viskoznost i veliku difuzivnost. Takođe, metanol u NKS nema osobine polarnog rastvarača što je preduslov da se pod

određenim uslovima praktično ostvari pseudo-homogeni sistem ulja i metanola. Tada je rastvorljivost metanola u ulju uvećana (praktično potpuna) kada su uspostavljeni takvi uslovi da je alkoholiza veoma brza.

• Uticaj temperature

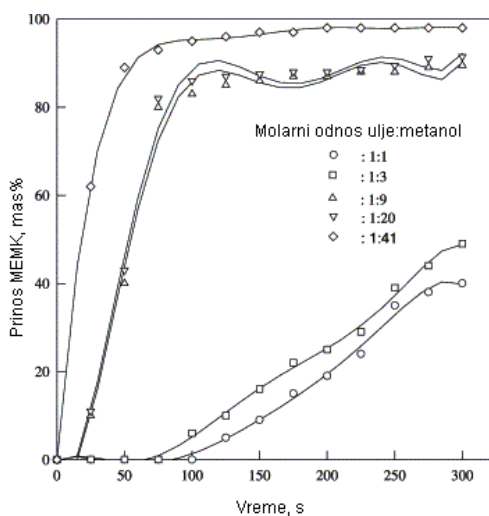
Prednost NKA je što se sinteza MEMK može ostvariti bez prisustva katalizatora pri čemu je vreme trajanja reakcije veoma kratko i meri se minutama (Warabi i sar., 2004; Demirbas 2003). Nakon izvršene sinteze nije potrebno uklanjanje (neutralizacija) katalizatora i pranje MEMK vodom. Ostvaren prinos MEMK je analiziran na različitim pritiscima i temperaturama (Kusdiana i Saka, 2004). Dobijeni rezultati su pokazali da se najveći prinos ostvaruje na temperaturi koja je za oko 40 K viša od kritične za metanol (**Slika 1**). Na osnovu podataka o prinosu MEMK u funkciji vremena za različite temperature zaključeno je da je reakcija najbrža na 350 °C (Kusdiana i Saka 2001).



Slika 1. Prinos MEMK u procesu NKA sa metanolom u funkciji temperature i vremena trajanja reakcije (Kusdiana i Saka 2004)

• Uticaj molarnog odnosa metanol:ulje

Ispitivan je takođe različit molarni odnos metanola i ulja (od 1:1 do 41:1) (Kusdiana i Saka 2004; Demirbas 2003, 2002), a najveći prinos MEMK dobijen je pri molarnom koji je 13 i više puta veći od stehiometrijski potrebnog (**Slika 2**).



Slika 2. Uticaj odnosa ulje (pamučno) : metanol na prinos MEMK (Kusdiana i Saka 2004; Kusdiana i Saka 2001)

Tako se, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 42:1, na 350 °C i 200 bara ostvaruje praktično potpuna konverzija triglicerida (Kusdiana i Saka 2001). Ako se smanji molarni odnos opada i konverzija, kao i kada se proces metanolize triglicerida izvodi na nižim temperaturama od 270 °C. Sve ovo potvrđuje zaključak u pogledu dostizanja potrebnih uslova (temperatura i pritisak) kada su trigliceridi (ulje) i metanol, inače dve nemešljive tečnosti na normalnim uslovima pritiska i temperature, pseudo-homogena faza u kojoj je nekatalizovana reakcija između metanola i triglicerida veoma brza.

- **Uticaj prisustva vode u ulju**

Jedino u slučaju NKA koja je izvedena pri zapreminskom odnosu voda:ulje od 0,4 i više primećeno je malo smanjenje prinosa MEMK (**Slika 3**) (Kusdiana i Saka 2004).



Slika 3. Prinos MEMK u natkritičnom metanolu na 350 °C u prisustvu različitih količina vode. Početni sastav reakcione smeše je metanol:ulje repice 42:1 (Kusdiana i Saka 2004).

Moguće je, na osnovu dosadašnjih rezultata ispitivanja uticaja prisustva većih količina vode u ulju, da voda ima pozitivan efekat na brzinu stvaranja MEMK kada se metanoliza realizuje u natkritičnim uslovima. Objašnjenje za ovaj efekat je istovremeno odigravanje na ovim uslovima pritiska i temperature sporedne reakcije hidrolize triglicerida u kojoj nastaju slobodne masne kiseline koje zatim reakcijom esterifikacije u reakciji sa metanolom prelaze u MEMK.

1.1.2 Poredjenje natkritične i alkalno katalizovane metanolize

Prednosti NKA u odnosu na bazno katalizovanu alkoholizu triglicerida koja se najčešće realizuje pod umerenim uslovima pritiska i temperature su sumirane u **Tabeli 1**. U slučaju alkalno katalizovane alkoholize reakcionu smešu je neophodno mešati (intenzivno na početku reakcije) pošto se reakcija dešava na granici faza. U slučaju natkritične alkoholize, prema rezultatima nedavno sprovedenih istraživanja, moguće je ostvariti veliki prinos MEMK za mnogo kraće vreme.

Tabela 1. Usporedna analiza nekih efekata alkalno katalizovane (NaOH) i metanolize pod natkritičnim uslovima

	Alkalna alkoholiza (HAKA)	Metanoliza u natkritičnim uslovima (visoka temperatura i pritisak; NKA)
Vreme trajanja reakcije	1-8 h	120-240 s
Uslovi (P, t)	0,1 MPa, 30-65 °C	>8,09 MPa, 239,4 °C
Katalizator	NaOH ili KOH	Nije potreban
Slobodne masne kiseline	Mogu da reaguju sa katalizatorom stvarajući sapune	Prelaze u MEMK
Prinos	>95%	>98%
Izdvajanje	Metanol (višak), katalizator (neutralizacija)	Metanol (veliki višak)
Proces	kompleksan	jednostavan
Prisustvo vode	Nepoželjno	Nema uticaja na prinos
Kvalitet MEMK	dobar	odličan

1.1.3 Analiza kinetike i mehanizma metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

U najvećem broju istraživanja koja su do danas objavljena u literaturi analizira se kinetika NKA (Madras i sar., 2004; Kusdiana i Saka 2001) na osnovu podataka o konverziji triglicerida u zavisnosti od vremena, pri različitim radnim uslovima (molarni odnos ulje:metanol; pritisak i temperatura), bez većih pokušaja da se ozbiljnije objasni mehanizam NKA triglicerida.

1.1.4 Fazna ravnoteža triglicerid-metanol u natkritičnim uslovima

Nema podataka u literaturi o faznoj ravnoteži sistema metanol-trigliceridi (ulje suncokreta) na pritiscima i temperaturama koji su nešto niži ili viši od kritičnih vrednosti za metanol kada istovremeno dolazi do reakcije između prisutnih jedinjenja u ovakvoj smeši. Ti rezultati bi dali dopunske informacije koje su neophodne da bi se u potpunosti objasnila natkritična alkoholiza triglicerida.

U literaturi su objavljeni rezultati istraživanja fazne ravnoteže triglicerida sa etanom, propanom ili CO₂ u blizini kritičnog pritiska i kritične temperature ovih jedinjenja (Cheng i sar., 2000; Bottini i sar., 1999; Weber i sar., 1999; Floruse i sar., 1998; Straver i sar., 1998; de la Fuente i sar., 1997; Simões i Brunner 1996). U cilju korelisanja eksperimentalnih podataka takođe su testirane različite EOS; tako su Straver-a i sar. (Straver i sar., 1998) primenili SRK EOS sa kvadratnim pravilom mešanja za sistem trigliceridi-propan, a Weber i sar. (Weber i sar., 1999) za sisteme trioleina, tripalmitina i tristearina sa CO₂ istu jednačinu sa Mathias-Klotz-Praunitz pravilom mešanja, a u slučaju tristearina i propana sa prostim kvadratnim pravilom mešanja.

1.2 Kinetika reakcije metanolize triglicerida

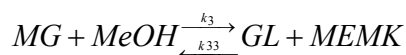
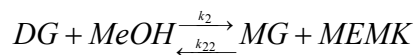
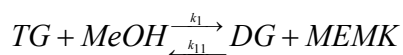
Hemijska reakcija se definiše kao hemijska promena koja daje proizvode drugačije od reaktanata po svojoj strukturi ili sastavu. Sastav proizvoda hemijske reakcije je određen uslovima u kojima se reakcija odigrava, temperatura, pritisak, koncentracija reaktanata.

Tokom hemijske reakcije postoje dva faktora koja određuju njen konačan ishod: kinetika reakcije i termodinamičko ograničenje hemijske reakcije.

Kinetika se definiše kao brzina kojim se formiraju proizvodi reakcije, dok se analizom promene Gibsove energije tokom reakcije definiše stabilnost nastalih proizvoda, pa se reakcija realizuje u smeru u kome se dobijaju najstabilniji proizvodi, odnosno uspostavlja odgovarajuća ravnoteža stanja između svih jedinjenja koja učestvuju nekoj hemijskoj reakciji.

Hemijska termodinamika omogućava predviđanje da li će se neka hemijska reakcija odvijati u određenom smeru ili ne. Međutim, termodinamika ne govori ništa o brzini hemijskih reakcija. Brzina hemijske reakcije i faktori koji utiču na brzinu su predmet proučavanja hemijske kinetike.

Složena reakcija metanolize triglicerida se sastoji od tri uzastopne povratne reakcije (Schwab i sarad., 1987; Freedman i sarad., 1986). Triglicerid (TG) reaguje sa metanolom (MeOH) pri čemu nastaje diglicerid (DG) koji zatim reaguje sa još jednim molom metanola dajući monoglicerid (MG). U poslednjem stupnju monoglicerid reaguje sa metanolom pri čemu nastaje glicerol (GL). U svakom stupnju ove reakcije utroši se jedan mol metanola i nastane jedan mol metil estara masnih kiselina (MEMK). Sve navedene reakcije su ravnotežne (Ma i Hanna, 1999).



Brzina hemijske reakcije, odnosno brzina nastajanja TG, DG, MG, MEMK i GL, se u zatvorenom sistemu (diskontinualan proces) definiše kao promena koncentracije reaktanta ili proizvoda sa vremenom, kada je gustina reakcione smeše nepromenjena. Tako se za reakciju metanolize za koju se može reći da je elementarna u svakom stupnju¹, može napisati:

$$r_{TG} = \frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{MeOH} + k_{11} C_{DG} C_{MEMK}$$

$$r_{DG} = \frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_{11} C_{DG} C_{MEMK} - k_2 C_{DG} C_{MeOH} + k_{22} C_{MG} C_{MEMK}$$

$$r_{MG} = \frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 C_{DG} C_{MeOH} - k_{22} C_{MG} C_{MEMK} - k_3 C_{MG} C_{MeOH} + k_{33} C_{GL} C_{MEMK}$$

$$r_{GL} = \frac{dC_{GL}}{dt} = k_3 C_{MG} C_{MeOH} - k_{33} C_{GL} C_{MEMK}$$

$$r_{MEMK} = \frac{dC_{MEMK}}{dt} = -3 \cdot \left(\frac{dC_{TG}}{dt} \right) - 2 \cdot \left(\frac{dC_{DG}}{dt} \right) - \left(\frac{dC_{MG}}{dt} \right)$$

$$r_{MeOH} = \frac{dC_{MeOH}}{dt} = - \frac{dC_{MEMK}}{dt}$$

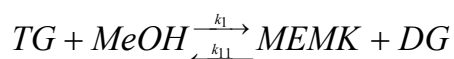
¹ Izraz za brzinu svakog stupnja se može izvesti iz stehiometrijskih odnosa samo ako se radi o elementarnoj reakciji.

Kao što se vidi iz diferencijalnih zavisnosti brzina nastajanja svih komponenti, reakcija metanolize predstavlja jedan veoma složen sistem koji se u slučaju izvođenja metanolize u šaržnom reaktoru (diskontinualan proces) definiše sa onolikim brojem diferencijalnih jednačina koliki je broj jedinjenja koji učestvuje u reakciji.

Složenosti ovog sistema doprinosi i činjenica da sva tri stupnja nemaju istu brzinu reagovanja, tj. da najsporiji stupanj ove uporedno-uzastopne reakcije određuje ukupnu brzinu reakcije. Stoga, ako bi posmatrali ovu složenu reakciju kao reakciju koja se dešava u tri stupnja, tada bi proces metanolize triglicerida mogli da uprostimmo i posmatramo kao:

I FAZA,

Reakcija metanolize triglicerida se može opisati samo reakcijom prvog stupnja, tj. reagovanjem triglicerida, kada je zapravo koncentracija TG najveća (**Slika 4**).



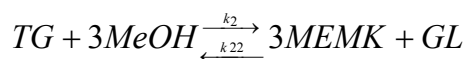
$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_{11} C_{MEMK} C_{DG}$$

$$r^I = -k_1 C_{TG0}^2 (1 - X_{TG}) (M_{MeOH} - X_{TG}) + k_{11} C_{TG0}^2 X_{TG}^2$$

gde je $M_{MeOH} = 42$ (najčešći slučaj pri nekatalizovanoj metanolizi u natkritičnim uslovima).

II FAZA,

Brzina reakcije se definiše sumarnom stehiometrijskom jednačinom, kada su koncentracije DG i MG maksimalne ili su bliske tim vrednostima. U tom slučaju, brzina se ne definiše kao u slučaju elementarnog I stupnja, već se pretpostavlja da su brzine upravne i povratne reakcije drugog reda i to prvog reda u odnosu na svaki od reaktanata odnosno proizvoda (**Slika 4**):

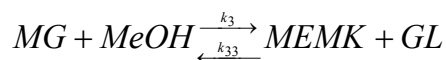


$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_2 C_{TG} C_{MeOH} - k_{22} C_{MEMK} C_{GL}$$

$$r^{(II) faze} = -k_2 C_{TG0}^2 (1 - X_{TG}) (M_{MeOH} - 3X_{TG}) + 3k_{22} C_{TG0}^2 X_{TG}^2$$

III FAZA,

Reakcija metanolize triglicerida se može opisati samo reakcijom poslednjeg stupnja, tj. ukupna brzina reakcije je određena brzinom reagovanja monoglicerida (**Slika 4**):



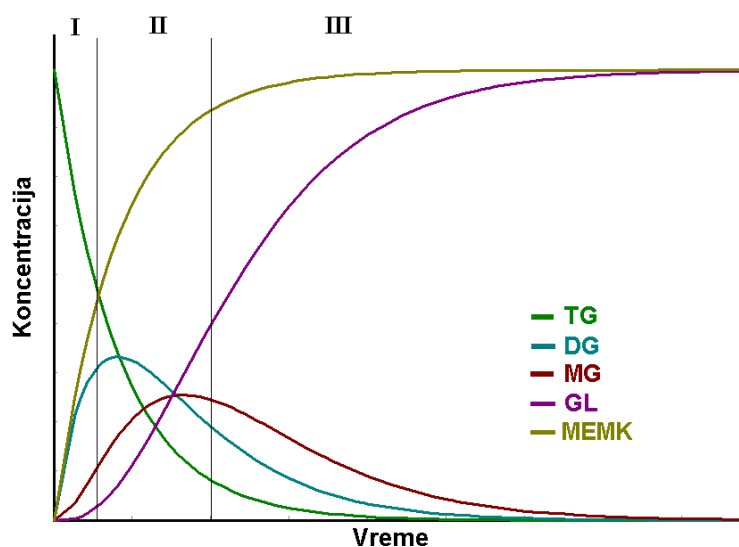
$$-\frac{dC_{MG}}{dt} = k_3 C_{MG} C_{MeOH} - k_{33} C_{MEMK} C_{GL}$$

$$r^{(III) faze} = -k_3 C_{TG0}^2 (1 - X_{TG})(39,8 - X_{TG}) + k_{33} C_{TG0}^2 (2,4 + X_{TG})(0,8 + X_{TG})$$

U trećoj fazi se usvaja pretpostavka da je:

- skoro sav triglicerid prešao u monoglicerid (90% i više)
- količina glicerola u tom trenutku ima vrednost $C_{GL} = 0,8 \cdot C_{TG0}$

$$\text{- odnos } M = \frac{C_{MeOH,0}}{C_{TG,0}} \approx 39,8$$



Slika 4. Promena koncentracija reaktanata i proizvoda pri reakciji transesterifikacije triglicerida tokom vremena

Integraljenjem diferencijalnog oblika jednačine promene koncentracije triglicerida sa vremenom, u granicama od 0-t min i stepena konverzije od 0-1, za slučaj koji odgovara prvoj fazi:

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = C_{TG0} \frac{dX_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG0}^2 \left[(1 - X_{TG})(M_{MeOH} - X_{TG}) - \frac{X_{TG}^2}{K} \right]$$

gde je:

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = aX_{TG}^2 + bX_{TG} + c, \text{ dobija se konačno rešenje ove jednačine ili integralni oblik}$$

brzine za prvi stupanj:

$$\ln \left[\left(\frac{2aX_{TG} + b - \sqrt{-\Delta}}{2aX_{TG} + b + \sqrt{-\Delta}} \right) \left(\frac{b + \sqrt{-\Delta}}{b - \sqrt{-\Delta}} \right) \right] = \ln(Z) = (k_1 C_{TG0} \sqrt{-\Delta}) t, \text{ gde je } i=1, 2, 3.$$

Koeficijenti a, b i c zavise od faza reagovanja kao i vrednosti konstante ravnoteže (K). Vrednosti ovih parametara (a, b, c i K) su predstavljene u **Tabeli 2**.

Ravnotežni stepen reagovanja, kojim se definiše konstanta ravnoteže K tj. trenutak kada je brzina reakcije transesterifikacije triglicerida jednaka nuli, može se izračunati iz sledeće jednačine:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = 0$$

$$K = \frac{\overrightarrow{k_i}}{k_i}, \quad (i = I, II, III)$$

Vrednosti ravnotežnog stepena (K) za sve tri faze su predstavljani u **Tabeli 2**, gde je X_{TGe} predstavlja ravnotežni stepen reagovanja triglicerida.

$$\text{Parametar } \Delta \text{ je: } \Delta = 4ac - b^2.$$

Tabela 2. Vrednosti parametara a, b, c i K u integralnom obliku jednačine brzine reagovanja glicerida

Faza	Parametar			
	K	a	b	c
Faza I	$\frac{X_{TGe}^2}{(1 - X_{TGe})(M_{MeOH} - X_{TGe})}$	$(1 - \frac{1}{K})$	$-(M_{MeOH} + 1)$	M_{MeOH}
Faza II	$\frac{3X_{TGe}^2}{(1 - X_{TGe})(M_{MeOH} - 3X_{TGe})}$	$3(1 - \frac{1}{K})$	$-(M_{MeOH} + 3)$	M_{MeOH}
Faza III	$\frac{(2,4 + X_{TGe})(0,8 + X_{TGe})}{(1 - X_{TGe})(39,8 - 3X_{TGe})}$	$-(1 + \frac{1}{K})$	$(40,8 + \frac{3,2}{K})$	$(39,8 + \frac{1,9}{K})$

1.2.1 Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije

Arrheniusovom jednačinom se definiše uticaj temperature na konstantu brzine hemijske reakcije:

$$k = Ae^{(-E_a / RT)}$$

logaritmovanjem se dobije:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

gdje je: E_a - energija aktivacije, R – gasna konstanta, A – predeksponencijalni faktor. Pretpostavlja se da energija aktivacije ne zavisi od temperature, što ne mora da bude i kod vrednosti A – faktora učestanosti.

1.3 Ravnoteža faza

Ravnoteža faza se definiše promenom Gibsove energije. Po drugom zakonu termodinamike, ukupna Gibsova energija zatvorenog sistema na konstantnom pritisku i temperaturi najmanja je kada se sistem nalazi u ravnoteži. Ako se ovaj uslov zadovolji zajedno sa uslovom da je ukupan broj molova komponente i u zatvorenom sistemu konstantan:

$$\sum_i n_i^\alpha = \text{const} \quad (1)$$

gde je n_i^α broj molova komponente i u fazi α .

Tako da su ravnotežni uslovi za π faza i N komponenti

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2)$$

Hemijski potencijal komponente i u fazi α definisan je jednačinom:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial (\sum_i n_i^\alpha g^\alpha)}{\partial n_i^\alpha} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = g_i^E \quad (3)$$

gde je g , molarna Gibsova energija.

Kako je μ_i^α funkcija pritiska, temperature i $(N-1)$ molskih udela (na osnovu uslova $\sum x_i^\alpha = 1$ može se zaključiti da je molski udeo zavisno promenljiva) iz sistema jednačina (2) imamo $N(\pi - 1)$ jednačina i $2 + \pi(N - 1)$ promenljivih, pa je broj stepeni slobode F jednak:

$$F = 2 + \pi(N - 1) - N(\pi - 1) = 2 - \pi + N \quad (4)$$

Jednačina (4) je Gibsovo pravilo faza. Po ovom pravilu sistem od N komponenata i π faza je potpuno određen, ako je odabrano F promenljivih, takvih da obezbeđuje da je molarna Gibsova energija za svaku od faza u zavisnosti od pritiska, temperature i sastava poznata.

Pri termodinamičkoj analizi ravnoteže faza koristi se fugacitet, odnosno aktivnost komponenti. Te veličine su povezane sa Gibsovom energijom. Fugacitet komponente i u smeši definisan je jednačinom:

$$d\mu_i \equiv RT \ln \hat{f}_i, \text{ na konstantnoj temperaturi} \quad (5)$$

i važi da je $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{P_i} = 1$. (6)

Iz poslednje jednačine sledi da je fugacitet jednak parcijalnom pritisku kada se radi o idealnom gasu. Koeficijent fugaciteta definisan jednačinom (7):

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P_i} \quad (7)$$

predstavlja meru odstupanja od ponašanja idealnog gasa. Koeffcijent fugaciteta može se izračunati na osnovu jednačine stanja po jednom od sledećih izraza

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (8)$$

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{dP}{dn_i} \right)_{V,T,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV + RT \ln \left(\frac{\sum_i n_i RT}{PV} \right) \quad (9)$$

U skladu sa jednačinom (5) ravnotežna relacija (2) može da se prikaže jednačinom (9)

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi, \text{ gde je } i = 1, 2, \dots, N. \quad (10)$$

Aktivnost je definisana kao odnos \hat{f}_i i standardnog fugaciteta komponente i na istom P i T.

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i(P, T, x)}{\hat{f}_i^0(P, T, x^0)} \quad (11)$$

U idealnom rastvoru aktivnost je definisana jednačinom:

$$a_i^{id} \equiv x_i \quad (12)$$

Koeffcijent aktivnosti komponente i , γ_i predstavlja meru odstupanja od ponašanja idealnog rastvora:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{a_i^{id}}, \quad (13)$$

Na osnovu jednačina (11-13) aktivnost komponente nekog rastvora (čvrstog ili tečnog) može se definisati određivanjem odgovarajućeg fugaciteta:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i \hat{f}_i^0. \quad (14)$$

Koeffcijent aktivnosti γ_i može se izračunati na osnovu vrednosti dopunske molarne Gibsove energije g^E

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\sum_i n_i g^E \right)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \bar{g}_i^E \quad (15)$$

Pri tome je standardni fugacitet tečne ili čvrste komponente, fugacitet te komponente u čistom stanju i povezan je sa pritiskom sublimacije P_i^{sub} , odnosno naponom pare P_i^{sat} . Dakle važi

$$f_i^S(P_i^{sub}, T) = f_i^V(P_i^{sub}, T) = \phi_i^V(P_i^{sub}, T)P_i^{sub} \quad (16)$$

odnosno,

$$f_i^S(P, T) = f_i^S(P_i^{sub}, T) \exp\left(\int_{P_i^{sub}}^P \frac{d\mu_i^S}{RT}\right) = f_i^S(P_i^{sub}, T) \exp\left(\int_{P_i^{sub}}^P \frac{v_i^S}{RT} dP\right) \quad (17)$$

gde je v_i^S molarna zapremina čiste čvrste komponente i . Iz jednačina (15) i (16) dobija se

$$f_i^S(P, T) = \phi_i^S(P_i^{sub}, T)P_i^{sub} \exp\left(\int_{P_i^{sub}}^P \frac{v_i^S}{RT} dP\right) \quad (18)$$

Na sličan način može se dobiti da je

$$f_i^L(P, T) = \phi_i^V(P_i^{sat}, T)P_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right) \quad (19)$$

Na niskom pritisku koeficijenti fugaciteta i eksponencijalni članovi jednačina (18 i 19) su jednaki 1 iz čega sledi da je

$$f_i^S \approx P_i^{sub} \quad \text{i} \quad f_i^L \approx P_i^{sat}. \quad (20)$$

1.3.1 Kritične vrednosti

Dve faze mogu da pređu u jednu na kritičnim uslovima temperature i pritiska. Kritične vrednosti mogu da se izračunaju rešavanjem dve jednačine koje je definisao Gibbs. Za sistem od N komponentata te dve jednačine su:

$$(D_{sp})_T = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 a}{\partial v^2} & \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_1} & \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_1} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2 \partial x_{N-1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_{N-1}} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_{N-1}} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2 \partial x_{N-1}} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_{N-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

$$(D_c)_T = \begin{vmatrix} \frac{\partial D_{sp}}{\partial v} & \frac{\partial D_{sp}}{\partial x_1} & \frac{\partial D_{sp}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial D_{sp}}{\partial x_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_1} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2 \partial x_{N-1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 a}{\partial v \partial x_{N-1}} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_1 \partial x_{N-1}} & \frac{\partial^2 a}{\partial x_2 \partial x_{N-1}} & \dots & \frac{\partial^2 a}{\partial x_{N-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

gde je a molarna Helmholtcova energija.

Molarna Helmholtcova energija dobija se iz jednačine stanja i izvoda koji je definisan relacijom $(\partial a / \partial v)_{T,x} = -P$. Svi izvodi iz ove dve determinante mogu se dobiti na osnovu odgovarajuće jednačine stanja. Za čiste komponente u navedenim determinantama ostaju samo elementi (1,1), pa se dobijaju poznati uslovi za kritične vrednosti temperature i pritiska

$$(\partial P / \partial v)_T = 0 \quad \text{i} \quad (\partial^2 P / \partial v^2)_T = 0 \quad (23)$$

Prema jednačini (22) izotemska kompresibilnos K_T teži beskonačnosti u kritičnim vrednostima, jer je

$$K_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (24)$$

Eksperimenti i moderna fizika pokazali su da su sve klasične, analitičke jednačine stanja, kao što je kubna jednačina stanja, nedovoljno efikasne u pokušaju da se objasni kako divergiraju K_T i druge termodinamičke veličine. Razlog za to je taj što su one bazirane na teoriji srednjeg polja, koja zanemaruje veće fluktuacije gustine u blizini kritičnih vrednosti. Ako se odstupanje od kritičnih vrednosti definiše jednačinama:

$$\Delta P^* \equiv \frac{P - P_c}{P_c}, \Delta T^* \equiv \frac{T - T_c}{T_c}, \Delta \rho^* \equiv \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \quad (25)$$

onda termodinamičke veličine divergiraju na način dat u **Tabeli 3**.

Tabela 3. Zakoni, putanja, kritični eksponenti i njihovi odnosi

Parametar	Zakon	Putanja
izotemska kompresibilnost	$K_T \propto \Delta T^* ^{-\gamma}$	kritična izohora
izohorski toplotni kapacitet	$C_V \propto \Delta T^* ^{-\alpha}$	kritična izohora
razlika gustina	$(\rho^L - \rho^V) \propto \Delta T^* ^\beta$	dve faze
pritisak	$\Delta P^* \propto \Delta \rho^* ^\delta$	kritična izoterma

Vrednosti eksponenata α, β, γ i δ su univerzalne i date su u **Tabeli 4**.

Tabela 4. Vrednosti kritičnih eksponenata

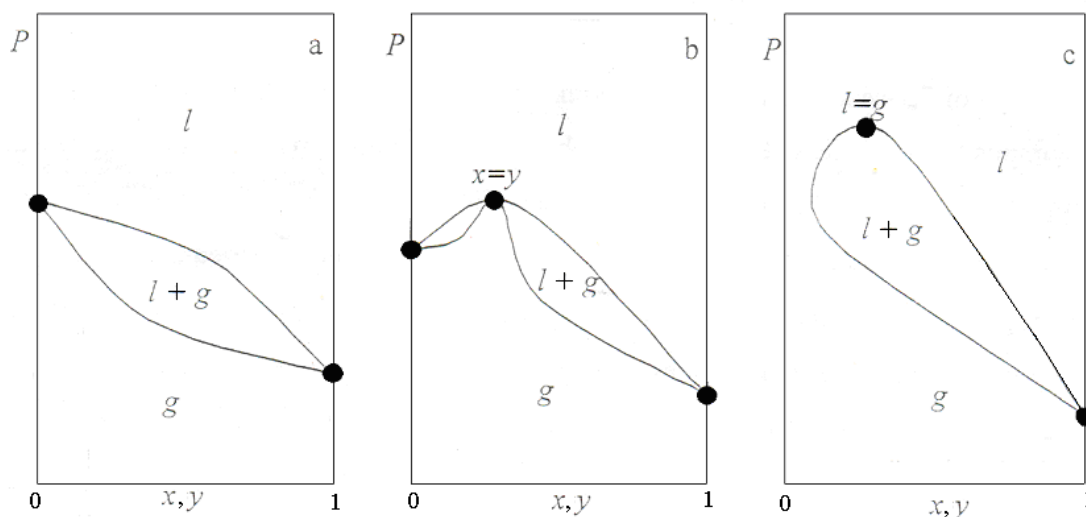
Eksponent	Realan fluid	Idealan fluid
α	0	0.110
β	0.5	0.326
γ	1	1.239
δ	3	4.80

Izrazima datim u **Tabeli 3.** i vrednostima kritičnih eksponenata datim u **Tabeli 4.** može se tačno odrediti termodinamičko ponašanje čiste komponente u blizini kritične tačke, dok za vrednosti koje nisu bliske kritičnim treba primeniti teoriju srednjeg polja. Teorija koja bi mogla da da tačne vrednosti termodinamičkih parametara u okolini kritičnih vrednosti, kao i kada one nisu bliske je tzv. kros-over teorija (cross-over theory). Međutim ova teorija je veoma kompleksna i može se primeniti samo ako su kritične vrednosti poznate.

1.3.2 Klasifikacija ravnoteže faza

Za dve komponente ($N=2$) fazno pravilo $F=2-\pi\Pi+N$ se svodi na $F=4-\pi$. Prema ovoj jednačini najviše četiri faze mogu da budu u ravnoteži u binarnom sistemu ($F=0$), a najveći broj stepeni slobode potreban da se opiše sistem je 3 ($\pi=1$). To znači da se celokupna ravnoteža faza može predstaviti trodimenzionalnim P, T, x dijagramom. Za faze u ravnoteži je karakteristično da sve imaju isti P i T , ali različite sastave x . U $P-T-x$ dijagramu je ravnoteža četiri faze data sa četiri tačke ($F=0$), za tri faze sa tri krive ($F=1$), za dve faze sa dve površi ($F=2$) i za jednu fazu oblašću ($F=3$). Kritično i azeotropsko stanje su predstavljene krivama.

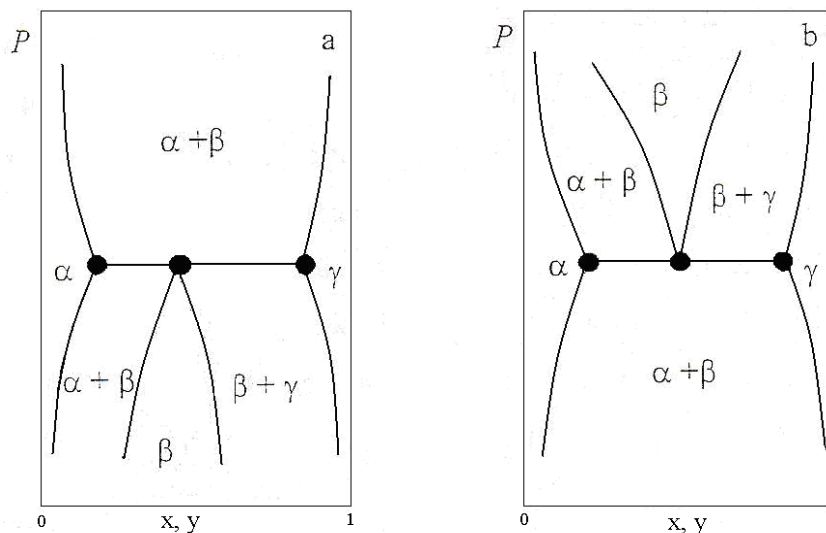
Ako se jedna od promenljivih posmatra kao konstanta, dobijaju se $P-x-y$, $T-x-y$ i P, T dijagrami. Na **Slici 5.** predstavljene su tri različite binarne ravnoteže gasa (g) i tečnosti (l). Ravnoteža ovih faza predstavljena je tzv. binodalnim krivama. Kada se za dati pritisak sastav nalazi između binodalnih kriva, smeša se razdvaja na dve faze čiji je sastav određen krivama. Smeše koje se nalaze izvan ove oblasti će biti jedno-fazne (tečne ili gasovite). Binodalne krive mogu imati zajedničke tačke kada su komponente čiste, u azeotropskoj i u kritičnoj tački.



Slika 5. Ravnoteža dve faze - tri slučaja kada su sastavi dve faze jednaki:
a) tačka ključanja čiste komponente; b) azeotropska tačka; c) kritična tačka

x_i i y_i su molski udeli komponenti u tečnoj i gasovitoj fazi, respektivno.

Ravnoteža tri faze na $P-x-y$ i $T-x-y$ dijagramu je predstavljena sa tri tačke. Sve smeše sastava koji odgovara toj tački će se razdvojiti na tri faze. Na **Slici 2.** predstavljena je ravnoteža tri faze u $P-x-y$ dijagramu. Oko ravnoteže tri faze nalaze se tri dvofazne oblasti i tri jednofazne oblasti. Prema teoriji transformacije faza dvofazne i jednofazne oblasti moraju biti raspoređene kao na **Slici 6a** ili **6b**.



Slika 6. Moguće pozicije jednofaznih i dvofaznih ravnoteža oko trofazne ravnoteže na $P-x-y$ dijagramu

1.3.3 Izračunavanje ravnoteže faza pod visokim pritiskom

Svrha proračuna ravnoteže faza je da se predvide termodinamičke osobine smeša, bez korišćenja eksperimenta, ili da se ekstrapoliraju postojeći podaci na druge temperature i pritiske. Da bi se izveo bilo koji termodinamički proračun neophodno je usvojiti odgovarajući model i znati parametre potrebne za taj model. U slučaju ravnoteže faza pod visokim pritiskom koristi se jednačina stanja koja može da opiše osobine obe faze.

Opšta polazna jednačina je jednakost između fugaciteta svake komponente u svakoj fazi

$$\hat{f}_i^l(T, P, x_i) = \hat{f}_i^v(T, P, y_i) \quad (26)$$

$$\text{ili uvođenjem koficijenata fugaciteta } \hat{\phi}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{Py_i} \text{ i } \hat{\phi}_i^l = \frac{\hat{f}_i^l}{Px_i} : \quad (27)$$

$$\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad i=1, 2, \dots, N \quad (28)$$

Koeficijenti fugaciteta komponenti se izračunavaju korišćenjem odgovarajuće iz jednačine stanja na osnovu sledećeg izraza (jednačina je napisana za gasovitu fazu, ali slična se može napisati i za tečnu fazu):

$$\ln \frac{\hat{f}_i^v(T, P, y_i)}{y_i P} = \ln \hat{\phi}_i^v = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - \ln \frac{PV}{RT} \quad (29)$$

gde je n_i broj molova komponente i u smeši.

Ravnoteža faza može da se predstavi na različite načine. U ovom radu će se koristiti $P-x-y$ dijagrami. Za to su potrebni sastavi tečne i gasovite faze na datim pritiscima i temperaturama.

1.3.4 Korelacija eksperimentalnih podataka

Za korelaciju eksperimentalnih podataka korišćene su Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972), Peng-Robinson (PR) (Peng i Robinson, 1976) i Redlich-Kwong-Aspen (RK-ASPEN) (Weber i sarad., 1999) jednačina stanja (jednačine 30 do 38). Korelacije eksperimentalnih podataka su urađene pomoću softverskih paketa Phase Equilibria, PE2000 (Pfohl, Petkov, Bruner, 1998) i ASPEN Properties Tool (ASPEN Plus 11.1, Aspen Physical Property System. Methods and Models 11.1.3-32).

Peng Robinson jednačina stanja

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (30)$$

gde su a_i i b_i parametric jednačine stanja za čiste komponente:

$$a_i(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (31)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (32)$$

Soave Redlich Kwong jednačina stanja

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + bV} \quad (33)$$

gde su a_i i b_i parametric jednačine stanja za čiste komponente:

$$a_i = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (34)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (35)$$

Redlich-Kwong Aspen jednačina stanja

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + bV} \quad (36)$$

gde su a_i i b_i parametric jednačine stanja za čiste komponente:

$$a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i) \text{ (ASPENplus priručnik, 2006)} \quad (37)$$

$$b_i = f(T_{ci}, P_{ci}) \text{ (ASPENplus priručnik, 2006)} \quad (38)$$

Za faktor polarnosti η je uzeta vrednost nula za oba jedinjenja, metanol i triolein.

- **Pravila mešanja**

Van der Waals (VdW), Adachi-Sugie (AS) i Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) pravila mešanja su korišćena sa PR i SRK jednačinama stanja, dok je VdW pravilo mešanja korišćeno sa RK-ASPEN jednačinom stanja za korelaciju sa eksperimentalnim podacima (jednačine 39 do 49).

Van der Waals

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (39)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (40)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{gde je } k_{ij} = k_{ji} \quad (41)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad \text{gde je } l_{ij} = l_{ji} \quad (42)$$

Za postizanje veće fleksibilnosti modela mešanja, neki autori kao Adachi i Sugie (1986), i Mathias, Klotz i Prausnitz (1991), su modifikovali postojeće VdW pravilo mešanja. Ove modifikacije su veoma korisne naročito kada postoje interakcije između jedinjenja u sistemu. SRK jednačina stanja sa AS pravilom mešanja je pokazana kao najbolja za korelisanje podataka fazne ravnoteže sistema metil oleat – ugljen-dioksid na visokim pritiscima i temperaturama (Fang i sarad., 2004).

Adachie-Sugie

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (43)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (44)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} - \lambda_{ij} (x_i - x_j)) \quad \text{gde je } k_{ij} = k_{ji} \quad \text{i} \quad \lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (45)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad \text{gde je } l_{ij} = l_{ji} \quad (46)$$

Mathias-Klotz-Prausnitz

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^N x_i \left[\sum_{j=1}^N x_j \left(\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (47)$$

gde je $k_{ij} = k_{ji}$ i $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (48)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad \text{gde je } l_{ij} = l_{ji} \quad (49)$$

RK-ASPEN jednačina stanja - pravilo mešanja

RK-ASPEN jednačina stanja je SRK jednačina stanja sa VdW pravilom mešanja (jednačine 50 do 53).

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (50)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (51)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (52)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (53)$$

Parametri k_{ij} i l_{ij} su funkcije temperature i mogu se predstaviti jednačinama 54 i 55.

$$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (54)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (55)$$

Srednje odstupanje za obe faze je računato na osnovu relativnog srednjeg korena odstupanja (relative root-mean-square deviations, RMSDr) definisanim jednačinom:

$$RMSDr = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\tau_i^{\text{exp}} - \tau_i^{\text{cal}}}{\tau_i^{\text{exp}}} \right)^2} [\%] \quad (56)$$

gde je τ molski udeo komponente i u parnoj ili tečnoj fazi.

1.4 Fizički i termodinamički parametri jedinjenja

U procesu simulacije programskim paketima, realne i pouzdane metode za izračunavanje termodinamičkih podataka predstavljaju veoma bitan faktor kod dobijanja rezultata simulacije koji konvergira ali sa upozorenjem da postoji problem u predviđanju fizičkih i termodinamičkih parametara. U literaturi postoji nekoliko radova koji se bave ovom problematikom (Gani i sarad., 1991; Constantinou i sarad., 1995; Joback i Reid, 1987; Lydersen, 1955; Ambrose, 1987, 1980; Klincewicz i Reid, 1984; Lyman i sarad., 1990; Horvath, 1992) i koji pokazuju da je najbolji metod, kod softverske simulacije procesa, za izračunavanje parametara organskih jedinjenja, metod koji se bazira na molekulskoj strukturi jedinjenja. Najprimenljiviji metod do sada je metod doprinosa grupa koji su proučavali mnogi autori i bazira se na sumiranju uticaja grupa prvog i drugog reda koje se pojavljuju u strukturi jedinjenja. Ovaj metod je veoma značajan kod izračunavanja temperature ključanja (podaci o temperaturi ključanja za mnoga jedinjenja u literaturi nisu dostupni) koja je bitna kod separacionih procesa i svakako kod izračunavanja kritične temperature.

U ovoj tezi je primenjen metod doprinosa grupa (Constantinou i Gani, 1994) koji se bazira na uticaju grupa prvog i drugog reda. Grupe drugog reda predstavljaju blokove ili delove molekula. Komponente ili jedinjenja se mogu predstaviti kao hibridi sastavljeni od mnogih konjugovanih formi. Svaka konjugovana forma je sastavljena od odgovarajućih definisanih doprinosa pojedinih atoma i veza u strukturi. Najdominantnija kovalentno konjugovana forma kao jonska forma je dobijena premeštanjem, rearanžiranjem elektronskih parova.

U **Prilogu 1** su predstavljene grupe prvog i drugog reda kao i njihovi doprinosi korišćeni za izračunavanje kritičnih parametara po Ganijevoj metodi.

Osnovna jednačina za računanje parametara $f(X)$ ovom metodom se može predstaviti kao:

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + \sum_j M_j D_j$$

gde se i i j odnose na grupe prvog i drugog reda, redom, N i M broj koliko se puta ponavljaju u molekulu, C i D njihov doprinos (**Prilog 1, Tabela 1-4**). U **Tabeli 5**. su prikazane vrednosti leve strane jednačine $f(X)$.

Tabela 5. Funkcija $f(X)$ za svaki parametar

<i>Parametar</i>	<i>Leva strana jednačine, f(X)</i>
T_c, K	$\exp(T_c/181,128)$
P_c, bar	$(P_c - 1,3705)^{-0,5} - 0,10022^{-0,5}$
$V_c, \text{m}^3/\text{kmol}$	$V_c + 0,00435$
T_m, K	$\exp(T_m/102,425)$
T_b, K	$\exp(T_b/204,359)$
$\Delta G_f (298K), \text{kJ/mol}$	$\Delta G_f + 14,828$
$\Delta H_f (298K), \text{kJ/mol}$	$\Delta H_f - 10,835$
$\Delta H_v (298K), \text{kJ/mol}$	$\Delta H_v - 6,829$
ω^1	$\exp(\omega/0,4085)^{0,505} - 1,1507$
$V_l (298K), \text{m}^3/\text{kmol}$	$V_l - 0,01211 \text{ m}^3/\text{kmol}$

¹ na osnovu predložene jednačine u radu Constantinou i sarad. 1995

Na osnovu metode doprinosa grupa i korišćenjem programskog paketa ASPENplus izračunate su vrednosti fizičkih i termodinamičkih parametara jedinjenja koji su kasnije korišćeni pri simulaciji procesa sinteze biodizela. U **Tabeli 6.** su prikazane njihove vrednosti.

Tabela 6. Fizički i termodinamički parametri čistih komponenti

<i>Parametar*</i>	<i>Jedinica</i>	<i>Triolein</i>	<i>Dirolein</i>	<i>Monoolein</i>	<i>Metil oleat</i>	<i>Metanol</i>	<i>Glicerol</i>
M	g/mol	885,45	621,00	356,55	296,49	32,04	92,09
T_B	K	827,40	765,03	674,82	617,00	337,85	561,00
V_B	m ³ /kmol	2,708	1,106	0,533	0,489	0,043	0,087
V_l (298K)	m ³ /kmol	0,974	0,677	0,378	0,341	0,040	0,073
T_c	K	977,88	920,20	835,06	764,00	512,50	850,00
P_c	bar	3,34	5,05	10,56	12,80	80,84	75,00
V_c	m ³ /kmol	3,250	2,252	1,254	1,060	0,117	0,264
Z_c		0,107	0,200	0,204	0,214	0,222	0,087
ω		1,9782	1,7632	1,5324	1,0494	0,5658	0,5127
ΔG_f (298K)	kJ/kmol	-2,23E+05	-3,00E+05	-3,77E+05	-1,17E+06	-1,62E+05	-4,47E+05
ΔH_f (298K)	kJ/kmol	-1,78E+06	-1,38E+06	-9,78E+05	-6,26E+05	-2,01E+05	-5,78E+05
ΔH_v (298K)	kJ/kmol		1,07E+05	6,83E+04	6,36E+04	3,51E+04	6,57E+04
SG		0,9114	0,9193	0,9447	0,8724	0,7962	1,2613

* M-molekulska masa, T_B-temperatura ključanja, V_B-molarna zapremina na temperaturi ključanja, V_l-molarna zapremina tečnosti, T_c-kritična temperatura, P_c-kritični pritisak, V_c-kritična zapremina, Z_c-faktor kompresibilnosti, ω-acentrični faktor, ΔG_f-promena Gibsove energije formiranja jedinjenja, ΔH_f-promena entalpije, ΔH_v-promena entalpije isparavanja, SG – specifična graviti.

Izračunate vrednosti fizičkih i termodinamičkih podataka, naročito vrednosti za acentrični faktor i kritične parametre, značajno se razlikuju od postojećih koji se navode u ASPEN kao i u DIPRR (Design Institute for Physical Property Data, files Version 17.0, American Institute of Chemical Engineers, 2006. Supplied by Technical Database Services, Inc.) bazi podataka. Simulacijom procesa ASPEN softverskim paketom, a korišćenjem fizičkih i termodinamičkih podataka iz ASPEN baze za ovaj sistem, nije moguće na adekvatan način opisati reakciju metanolize u natkritičnim uslovima. Naime, reakcija metanolize se u ovim uslovima odvija u heterogenom sistemu, a i proračuni procesa separacije i prečišćavanja proizvoda na amosferskim uslovima ili u vakuumu ne bi bili tačni.

2. Polazne sirovine

Za eksperimentalno ispitivanje fazne ravnoteže korišćeni su metanol (apsolutni, Merck) i suncokretovo jestivo ulje „Vital” (Servo Mihalj). Osnovne karakteristike ulja date su u **Tabeli 7**.

Tabela 7. Osnovne karakteristike suncokretovog ulja

	Jodni broj	Kiselinski broj	Saponifikacioni broj	Indeks refrakcije
Ulje suncokreta	150	0,19	162	1,4702

U **Tabeli 8**. prikazan je prosečni sastav ulja (udeo pojedinih triglicerida) u masenim procentima.

Tabela 8. Sastav ulja suncokreta u masenim procentima

Tripalmitat	Tristearin	Tripalmitin	Triolein	Trilinolein	Ostalo
mas%					
6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	0,1

Kako se ulje suncokreta sastoji uglavnom iz trioleina i trilinoleina, za izračunavanje ravnoteže faza korišćeni su parametri trioleina kao jedne od dostupnih komponenti u Aspen bazi podataka, a i komponente koja je najviše zastupljena u biljnim uljima (suncokretovo, sojino...).

3. Eksperimentalni deo

3.1 Postupak određivanja ravnoteže metanola i ulja

Aparatura za visoke pritiske i temperature (ERNST HAAGE), prikazana na **Slici 7.**, korišćena je po statičko-analitičkoj metodi i eksperimenti su izvedeni dovođenjem sistema u stanje ravnoteže. Autoklav je napravljen od nerđajućeg čelika i opremljen je magnetnom mešalicom. Maksimalan radni pritisak iznosi 350 bar, a maksimalna radna temperatura 500 °C.

Različite količine metanola i biljnog ulja su odmerene i stavljene u sud autoklava, A (zapremina suda 2 dm³, odnos visina/prečnik 3,78), i zatim postepeno zagrevane do željene temperature (temperatura reakcione smeše u autoklavu je merena termo-parom K – tipa sa osetljivošću od ±1 K). Pritisak u autoklavu zavisi od količine ulja i metanola koje su stavljene u reaktor. Pritisak je meren sa osetljivošću od 0,2 bar. Kada se dostigne željena temperatura i pritisak, započne se sa mešanjem od 400 rpm u trajanju od 30 min sa ciljem da se zatim analizira ravnoteža faza. Nakon toga, mešalica se zaustavlja i smeša se ostavlja u stanju mirovanja narednih 30 min kako bi se u potpunosti razdvojile kapi iz parne faze i mehuri iz tečne faze, tj. obezbedila separacija dve faze. Uzorak parne faze je uzet sa vrha autoklava pomoću ventila V₁ i ohlađen u kondenzatoru (vodom na sobnoj temperaturi), a uzorak tečne faze je uzet pomoću ventila V₂ sa dna reaktora (**Slika 8.**). Tečni uzorak je takođe ohlađen do sobne temperature korišćenjem kondenzatora K.

Slaba rastvorljivost triglicerida u metanolu u subkritičnim uslovima zahtevala je da uzorci parne faze (metanol) budu oko 50 ml na atmosferskim uslovima. Ali kako je eksperiment realizovan u reaktoru zapremine 2 dm³ uz uzorkovanje u vremenskom periodu od po 10 min, nisu zabeležene promene pritiska i temperature tokom uzorkovanja, tako da je fazna ravnoteža na datim eksperimentalnim uslovima ostala neporemećena.

Dobijeni uzorci su izmereni i potom je methanol uparen iz oba uzorka u rotacionom vakuum uparivaču (Heidolph Laborata 4001) pod apsolutnim pritiskom od 200 do 250 mbar na 35 °C. Na osnovu mase ulja koja je ostajala u uparivaču (merenoj sa tačnošću ±1x10⁻⁴g) izračunavana je rastvorljivost ulja u metanolskoj, odnosno metanola u uljnoj fazi.

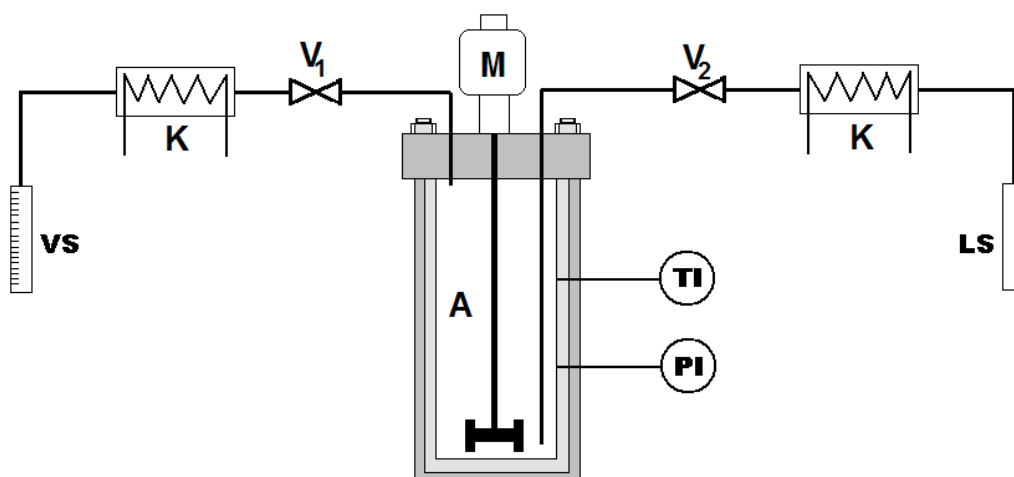
Svi eksperimenti su ponovljeni više puta, a standardno odstupanje ponovljenih merenja je bilo 3,09% za tečnu i 0,15% za parnu fazu.

Glavni problem pri određivanju ravnoteže između triglicerida i metanola je moguća reakcija između ovih komponenti. Sa ciljem da dobijeni eksperimentalni podaci budu reprezentativni i predstavljaju realan sistem, neophodno je da se izbegnu takvi pritisci i temperature koji utiču na povećanje brzine metanolize, ali ujedno da se omogući određivanje fazne ravnoteža ovakvog sistema na visokim pritiscima i temperaturama.

U literaturi je zabeleženo da nakon 30 min na 493 K i 55 bar konverzija triglicerida iznosi 30%, a prinos metil estara je 15% od teorijskog mogućeg (Diasakou i sard. 1998). Sa tim ciljem je urađena tečna hromatografija svakog uzorka i potvrđeno da se na 473 K i 20 bar tokom 30 minuta dobije 8,45% metil estara, a na 513 K i 63 bar tokom 30 minuta, prinos metil estara je 23,80%. Sa ciljem da se minimalizuje uticaj proizvoda reakcije (diglicerida, monoglicerida, metil estara i glicerola) na binarnu (triglicerid – methanol) faznu ravnotežu, izabrani su sledeći pritisci i temperature za ovaj eksperiment: 473 – 503 K i 29 – 56 bar.



Slika 7. Autoklav Ernest Haage



Slika 8. Šema aparature autoklava

TI– termopar, PI– manometar, A– autoklav, M– mešalica, V_1 – ventil na cevi za uzimanje uzorka iz parne faze, V_2 – ventil na cevi za uzimanje uzorka iz tečne faze, K– kondenzator

3.2 Ispitivanje kinetike metanolize u subkritičnim uslovima

Ispitivanje kinetike metanolize u subkritičnim uslovima je realizovano na aparaturi za visoke pritiske i temperature, Autoclave Engineers SCE Screening System, šematski prikazanoj na **Slici 9**. U reaktor zapremine $0,3 \text{ dm}^3$ uneta je odmerena količina suncokretovog ulja i metanola u molskom odnosu 1:42 čime je bila popunjena polovina zapremine reaktora.

Reaktor je zagrevan do $210 \text{ }^\circ\text{C}$ i 45 bar. Uzorci parne faze su uzimani sa vrha reaktora pomoću ventila V_1 , a uzorci tečne faze pomoću ventila V_2 (šema prikazana na **Slici 8**). Oba uzorka su prethodno ohlađena u odgovarajućem kondenzatoru, a zatim je uparen metanol i izmeren ostatak. Sastav svakog uzorka je određen gasnom i tečnom hromatografijom. U **Tabeli 9** je naveden tok eksperimenta koji je realizovan u subkritičnim uslovima. Srednje odstupanje dva merenja, pri istim uslovima za uzorke je 2,67% i 0,16% za tečnu i parnu fazu, respektivno.



Slika 9. Izgled aparature Autoclave Engineers SCE Screening System

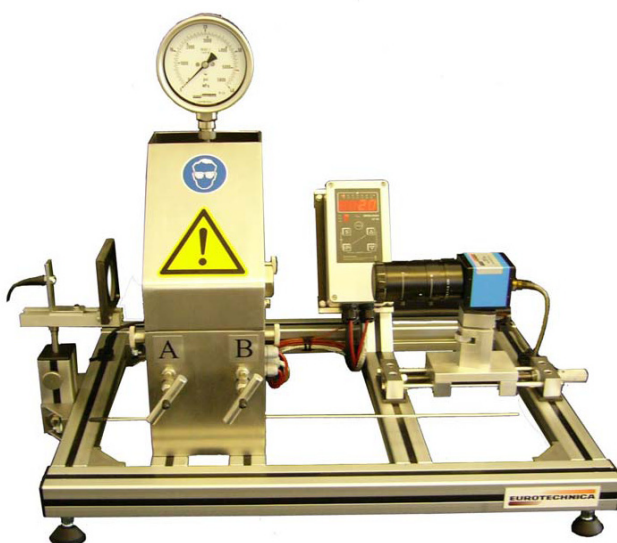
Tabela 9. Tok eksperimenta sa uzetim uzorcima koji su iskorišćeni za definisanje kinetike metanolize u subkritičnim uslovima

Uzorak	Vreme, min	Temperatura, K	Pritisak, bar	Masa uzorka, g	Masa CH ₃ OH, g/ mas % u odnosu na uzorak	Indeks refrakcije n_D^{20}
1	130	484,15	46,3	1,26	0,82/ 65,1	1,4707
2	160	484,15	46,3	1,72	1,01/ 58,7	1,4706
3	190	484,15	44,9	2,12	1,17/ 55,2	1,4707
4	220	484,15	44,9	1,36	0,82/ 60,3	1,4700
5	250	484,15	44,9	2,23	1,21/ 54,3	1,4699
6	280	485,15	44,2	2,06	1,08/ 52,4	1,4681
7	340	484,15	42,2	2,44	1,23/ 50,4	1,4650
8	400	484,15	41,5	1,96	0,98/ 50,0	1,4637
9	460	485,15	41,5	2,56	0,91/ 35,6	1,4618
10	520	484,15	40,8	2,47	1,19/ 48,2	1,4586
11	580	484,15	40,8	1,81	0,87/ 48,1	1,4573
12	640	484,15	40,8	2,41	1,06/ 44,0	1,4567
13	700	484,15	39,5	2,27	0,97/ 42,7	1,4555
14	760	-	-	116,87	59,76	1,4530

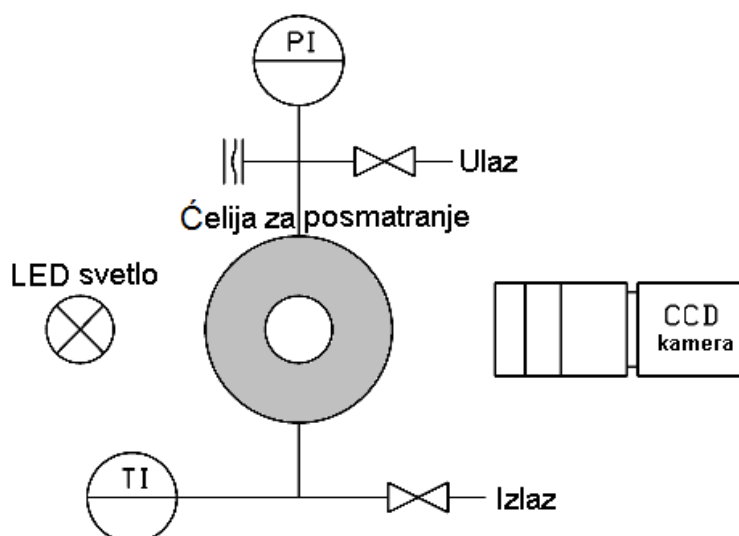
3.3 Eksperimentalno ispitivanje promene fazne ravnoteže

Ćelija za analizu ravnoteže pod visokim pritiscima, Eurotechnica PD-E350 G (**Slika 10**), je korišćena za praćenje i snimanje višefaznih sistema i identifikaciju promene faza na visokim pritiscima i temperaturama. Ćelija zapremine 15 ml radi na uslovima maksimalne temperature i pritiska od: 150°C (i do 200°C) i 35 MPa. Unutrašnji prečnik ćelije je 28 mm, a prečnik safirnih prozora 18 mm. Aparatura je opremljena video kamerom tako da je moguće preko safirnih prozora u svakom trenutku imati uvid u gotovo celu zapreminu sistema (**Slika 11**).

Smeša sa sastavom koji odgovara kraju reakcije metanolize tj. metanol 56 mas%, metilestri 38,2 mas%, monogliceridi 0,72 mas%, digliceridi 0,22 mas% i glicerol 4,89 mas%, je početna smeša koja je uneta u ćeliju i postepeno zagrevana do 200 °C kada je zabeležen pritisak od 34 bar ćeliji.



Slika 10. Izgled aparature Eurotechnica PD-E350 G



Slika 11. Shematski prikaz aparature Eurotechnica PD-E350 G

4. Analitičke metode

4.1 Definisane analitičke metode gasno-hromatografskog (kvalitativnog i kvantitativnog) određivanja komponenti smeše biodizela

Gasnohromatografska analiza je izvedena na uređaju Varian 3400 sa plameno-jonizujućim detektorom (GC-FID) i kapilarnom kolonom fused silica (5m x 0,53mm debljina filma 0,5 µm). Temperatura injektora je iznosila 330°C, dok je kolona programirano zagrevana na sledeći način: 5 minuta izotermno na 50 °C, 50 °C - 110 °C sa 50 °C /min, 1 minut izotermno na 110°C, 110°C - 170°C sa 4°C /min, 3 minuta na 170°C, 170°C - 340°C brzinom od 20°C /min i na kraju je 15 minuta održavana na 340°C. Temperatura FID detektora je iznosila 345°C. Noseći gas je bio azot sa protokom od 2,2 cm³/min.

Metodom internog standarda sa korišćenjem normalnog butanola dobijeni su koeficijenti odziva analiziranih jedinjenja.

Analize na GC-FID-u izvršene su na Katedri za Organsko-hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Za kvantitativno određivanje mas% komponenti u uzorku korišćena je metoda internog standarda. Kao interni standard korišćen je metil palmitat. Metoda internog standarda ili određivanje količine prisutne komponente se zasniva na određivanju korekcionog faktora (relativnog respons faktora) i njegovog unošenja u proračun. Relativan respons faktor je odnos poznate količine analizirane komponente T_i i internog standarda T_s :

$$F_i = \frac{P_i/T_i}{P_s/T_s}$$

Korekcionni faktori za gliceride kao i za metilestre i glicerol koji su prisutni u smeši su prikazani u **Tabeli 10**.

Tabela 10. Korekcionni (respons) faktori

	Trigliceridi	Digliceridi	Monogliceridi	Metilestri	Metanol	Glicerol
Korekcionni faktor	0,5	0,4	0,3	0,95	0,5	0,5

Maseni procenat određene komponente u uzorku može da se iskaže kao:

$$mas\%A = \frac{P_A/F_A}{\sum_{i=1}^n P_i/F_i} \cdot 100$$

4.2 Tečna hromatografija

Kvantitativni sastav dobijenih uzoraka reakcione smeše određen je metodama tankoslojne (HPTLC) i tečne (HPLC) hromatografije.

HPTLC analize su izvedene na Camag TLC Scanner II, povezanim sa računarem. Hromatografske zone, koje odgovaraju pojedinim mrljama, sa razvijenih hromatograma, procenjene su denzitometrijski, skeniranjem ploča na 254 nm.

HPLC analize su izvedene na hromatografu (Agilent 1100 Series) opremljenim sa degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci su rastvarani u smeši 2-propanol/n-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz milipore filter 0,45 μm . Zapremina injektiranog uzorka je 20 μl . Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbaks Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol i smeša 2-propanol/n-heksan od 1 cm^3/min , sa linearnim gradijentom od 100% metanola do 40% metanola i 60% 2-propanol/n-heksana tokom 15 min. Temperatura kolone je održavana konstantnom na 40 $^{\circ}\text{C}$. Komponente su detektovane na 205 nm.

Sadržaj glicerida i metil estara (u %) u uzorcima je određen kao odnos površine odgovarajućih pikova sa hromatograma i ukupne površine pikova koji odgovaraju svim komponentama u uzorku. Koncentracije glicerida i metil estara u smeši su izračunate pomoću površine pikova hromatograma **Tabela 11**.

Tabela 11. Kalibracioni dijagram za određivanje koncentracije glicerida i metil estara preko površine pika hromatograma (P)

Jedinjenje	Jednačina kalibracione krive
Trigliceridi	$6,851 \times 10^{-8} \times P^{1,928}$
Digliceridi	$0,416 \times \exp(P/11798)$
Monogliceridi	$2,358 \times 10^{-6} \times P^{1,6}$
Metilestri masnih kiselina	$3,487 \times 10^{-7} \times P^{1,705}$

5. Simulacija procesa

ASPEN Plus® v2006 softver za simulaciju procesa je korišćen za masenu i energetska analizu procesa metanolize biljnog ulja u natkritičnim i atmosferskim uslovima. Procedura procesa simulacije se sastoji u definisanju komponenti, odgovarajućeg termodinamičkog modela, odgovarajuće procesne opreme, procesnih uslova (pritiska, temperature, protoka). Izračunati su maseni i energetski bilansi za svaku procesnu jedinicu i definisani odgovarajući operativni uslovi. Pad pritiska u pojedinim procesnim jedinicama realno postoji ali je u ovim simulacijama zanemaren.

5.1 Ključne komponente

Kako je oleinska kiselina jedna od osnovnih komponenti većine biljnih ulja (kanola ulje, repičino i suncokretovo ulje) i komponenta za koju postoje dostupni u literaturi termodinamički podaci, izabrana je kao ključna masna kiselina prisutna u molekulu triglicerida. Tako triolein predstavlja početni reaktant koji u reakciji sa metanolom, daje diolein i monoolein kao međuprodukte reakcije metanolize, dok je metil oleat finalni proizvod (MEMK ili biodizel). Godišnji kapacitet postrojenja je definisan na 10.000 tona MEMK, a ostvaruje se sa 330 operativnih dana.

5.2 Termodinamički modeli i kinetički podaci

Ispitivani procesi za proizvodnju biodizela, klasična-alkalna metanoliza ili natkritična odnosno subkritična metanoliza imaju faze koje se odvijaju pod atmosferskim uslovima (kompletna alkalna metanoliza, separacija proizvoda, pranje) ili pod vakuumom (kolone za destilaciju). Za simulaciju tih procesa je korišćen UNIQUAC model koji se takođe predlaže i u literaturi za procese pod niskim pritiscima. Za proces pranja smeše proizvoda i zaostalog katalizatora kod klasične metanolize je korišćen Electrolyte NRTL model koji se takođe nalazi u ASPEN bazi. Za simulaciju procesa u natkritičnim uslovima je korišćena RK-Aspen jednačina stanja koja je modifikovana sa binarnim interakcionim parametrima koji su određeni u ovoj tezi. Za proces razdvajanja dve tečne smeše proizvoda nakon uparavanja viška metanola posle reakcije metanolize u natkritičnim uslovima korišćen je UNIFAC-LL model.

5.2.1. UNIQUAC model

UNIQUAC (skraćeno od *UN*iversal *QU*asi*C*hemical) (ASPENplus priručnik, 2006) je model zasnovan na koeficijentu aktivnosti, γ , komponente i koji može da se iskaže preko njegovog molskog udela x_i . Ovaj model se koristi kod pretpostavljanja jednostavnih faznih ravnoteža (gas-tečno, tečno-tečno, čvrsto-tečno) ili za izračunavanje važnih termodinamičkih parametara (interpolacijom uz korišćenje samo nekoliko poznatih veličina i bez potrebe da se koriste eksperimentalni podaci).

UNIQUAC model zahteva dva osnovna parametra: relativnu površinu i zapreminski udeo kao hemijske konstante koje moraju biti poznate za sve komponente. Za sistem koji se sastoji od više tečnih faza na datoj temperaturi i pritisku, Ukupna Gibsova energija (po molu smeše) se predstavlja kao molarna Gibsova energija mešanja, g^M :

$$\frac{g^M}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + \frac{g^E}{RT}$$

gde je x_i molska frakcija komponente, n broj komponenti prisutnih u sistemu, a g^E dopunaska molarna Gibsova energija i predstavlja se:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} &= \frac{g_{comb}}{RT} + \frac{g_{res}}{RT} \\ \frac{g_{comb}}{RT} &= \sum_{i=1}^n x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 5 \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) \\ \frac{g_{res}}{RT} &= - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}\right) \\ \Phi_i &= \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \\ \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad i \\ \tau_{ij} &= \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right) \end{aligned}$$

U jednačinama r_i i q_i predstavljaju relativnu zapreminu i površinu za komponentu i , respektivno, a stoga Φ_i i θ_i predstavljaju njihove frakcije (udele). Binarni interakcioni parameter $-\Delta u_{ij}$ se računa iz eksperimentalnih podataka.

5.2.2. UNIFAC-LL model

UNIFAC-LL (ASPENplus priručnik, 2006) model se računa na osnovu koeficijenta aktivnosti i predstavlja model doprinosa grupa.

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{comb}}{RT} + \frac{g_{res}}{RT}$$

odnosno koeficijent aktivnosti je:

$$\begin{aligned} \ln \gamma &= \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \\ \ln \gamma_i^{comb} &= \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} \left[\ln\left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \\ \ln \gamma_i^{res} &= - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}\right) \end{aligned}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i \frac{Z}{2} x_i}{\sum_{j=1}^n q_j \frac{Z}{2} x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right)$$

Kada se koristi UNIQUAC i UNIFAC-LL model, fazna ravnoteža na kojoj se bazira proračun se izračunava iz jednačina (14), (26) i (27) ili:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i f_i^o .$$

5.2.1. Electrolyt NRTL model

Electrolyt NRTL model (ASPENplus priručnik, 2006) se koristi za izračunavanje koeficijenata aktivnosti, entalpija i Gibsovih energija za elektrolitički sistem. Neophodni parametri koje koristi ovaj model su: koeficijent dielektrične konstante čistih jedinjenja nevodjenih rastvora, Bornov poluprečnik jonskih struktura i NRTL parametri za molekul-molekul, molekul-elektrolit i elektrolit-elektrolit parove.

$$\ln \gamma_i = \frac{C_i}{S_i} + \sum_{j=1}^c x_j G_{ij} \left(\tau_{ij} - \frac{C_i}{S_i} \right) / S_i$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii}) / RT$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$S_i = \sum_{j=1}^c x_j G_{ji}$$

$$C_i = \sum_{j=1}^c x_j G_{ji} \tau_{ij}$$

Dielektrična konstanta rastvarača B se računa iz sledeće jednačine:

$$\epsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right)$$

Dok se binarni parametri molekul-molekul tipa računaju:

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T$$

Molekul-elektrolit tipa:

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

Elektrolit-elektrolit tipa:

$$\tau_{c'a,c''a} = C_{c'a,c''a} + \frac{D_{c'a,c''a}}{T} + E_{c'a,c''a} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

Gde je referentna temperatura $T^{ref} = 298,15$ K.



*Rezultati
i diskusija*

REZULTATI I DISKUSIJA

- 1. Termodinamička ravnoteža tečno-gasovito sistema ulje i metanol na visokim pritiscima i temperaturama***
- 2. Kinetika nekatalizovane metanolize triglicerida***
- 3. Fazna ravnoteža tokom reakcije metanolize triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima***
- 4. Proračun – simulacija procesa***
- 5. Tehno-ekonomska analiza NKA i HAKA procesa***

1. Termodinamička ravnoteža tečno-gasovito sistema ulje i metanol na visokim pritiscima i temperaturama

1.1 Eksperimentalni podaci i određivanje binarnih interakcionih parametara programskim paketom PhaseEquilibria2000 i ASPEN

1.2 Određivanje fazne ravnoteže za metanol i ulje korišćenjem programskog paketa ASPEN

U ovom delu teze se analizira termodinamička ravnoteža para-tečnost sistema koji čine trigliceridi (biljno ulje) i metanol na visokim pritiscima i temperaturama. Iako su procesi pod visokim pritiscima i temperaturama počeli da se analiziraju desetak godina unazad još uvek nije u literaturi objašnjeno ponašanje sistema ulje i metanol na uslovima bliskim kritičnim vrednostima. To je veoma bitan podatak kako sa stanovišta primene biljnih ulja kao biogoriva (biodizela), tako kao i podatak koji se može iskoristiti u cilju objašnjenja kinetike reakcije metanolize triglicerida sa ciljem lakšeg projektovanja i optimizacije procesa. Naime, pri uslovima kritičnih vrednosti temperature za sistem metanol – trigliceridi (>240 °C, >100 bar) dolazi do brze konverzije triglicerida, pa stoga analiza fazne ravnoteže sistema ulje-metanol može da se izvede samo na temperaturama i pritiscima koji su niži od navedenih. Na osnovu originalnih eksperimentalnih ispitivanja izračunati su, u ovoj tezi, binarni interakcioni parametri i definisan najbolji termodinamički model koji opisuje sistem triglicerid - metanol.

1.1 Eksperimentalni podaci i određivanje binarnih interakcionih parametara programskim paketom PhaseEquilibria2000 i ASPEN

Eksperimentalni podaci fazne ravnoteže sistema triglicerid (ulje) i metanol na različitim pritiscima i temperaturama su prikazani u **Tabeli 12**. Rezultati su pokazali da rastvorljivost metanola u ulju, kao i rastvorljivost ulja u metanolu, raste sa porastom pritiska. Na temperaturama ispod 200 °C pritisak se nije mnogo menjao pri promeni odnosa metanola i ulja u reaktoru, što ukazuje na postojanje treće, metanolske tečne faze. U uslovima u kojima su realizovana eksperimentalna ispitivanja nije bilo moguće uzeti uzorak treće faze.

Tabela 12. Eksperimentalni podaci fazne ravnoteže sistema ulje i methanol

Temperatura , K	Pritisak eksperimentalni, bar	Pritisak izračunati, bar	Metanol mol udeo u tečnoj fazi, x_{eksp}	Metanol mol udeo u parnoj fazi, y_{eksp}
473	39,7	39,70	0,9744	0,9997
	36,7	36,72	0,9413	0,9998
	34,1	34,10	0,9087	0,9996
	29,2	29,21	0,8540	0,9996
483	45,3	45,22	0,9655	0,9999
	42,5	42,31	0,9557	0,9999
	39,9	39,82	0,9292	1,0000
	31,1	31,13	0,8642	0,9998
493	48,6	48,92	0,9755	0,9997
	48,0	48,00	0,9729	0,9997
	43,5	43,53	0,9569	0,9999
	40,4	40,37	0,9170	0,9999
503	56,0	56,00	0,9849	0,9998
	52,0	51,99	0,9775	0,9999
	38,0	38,01	0,8906	0,9997
	30,0	30,02	0,8207	0,9995

Vrednosti relativnih odstupanja dobijenih korelisanjem eksperimentalnih podataka odgovarajućim jednačinama stanja (Peng-Robinson, Soave-Redlich Kwong i Redlich-Kwong Aspen) kombinovanih sa pravilima mešanja (VdW, AS i MKP) su prikazani u **Tabeli 13** (U **Prilogu 2** su podaci prikazani u obliku dijagrama). Izračunate vrednosti pokazuju da je najveće odstupanje korelisanih podataka u tečnoj fazi 11,85%, a u parnoj 0,03%. Iz **Tabele 13** se može videti da su sva korišćena pravila mešanja odgovarajuća za korelisanje sastava parne faze sa veoma malim odstupanjima od eksperimentalnih podataka, dok su odstupanja korelisanih podataka u slučaju tečne faze uvek veća.

U **Tabeli 14** su prikazani eksperimentalni i korelisani podaci fazne ravnoteže sistema ulje – metanol, korišćenjem PR, SRK i RK-ASPEN jednačina stanja uz primenu najčešće korišćenih pravila mešanja. Kao što se može videti iz **Tabela 13** i **14**, najbolje slaganje eksperimentalnih i

korelisanih vrednosti sastava tečne i parne faze dobijeno je kada se koristi RK-ASPEN jednačina stanja sa Van der Walsovim pravilom mešanja. Peng-Robinson jednačina stanja daje neznatno bolje slaganja sa eksperimentalnim podacima od Soave Redlich Kwong jednačine stanja (**Tabela 13**). Pravilo mešanja koje najbolje opisuje eksperimentalne podatke u slučaju kada se primeni Peng-Robinson jednačina stanja je MKP, a u slučaju Soave Redlich Kwong jednačine stanja najbolje je Adachi Sushi (AS) pravilo mešanja.

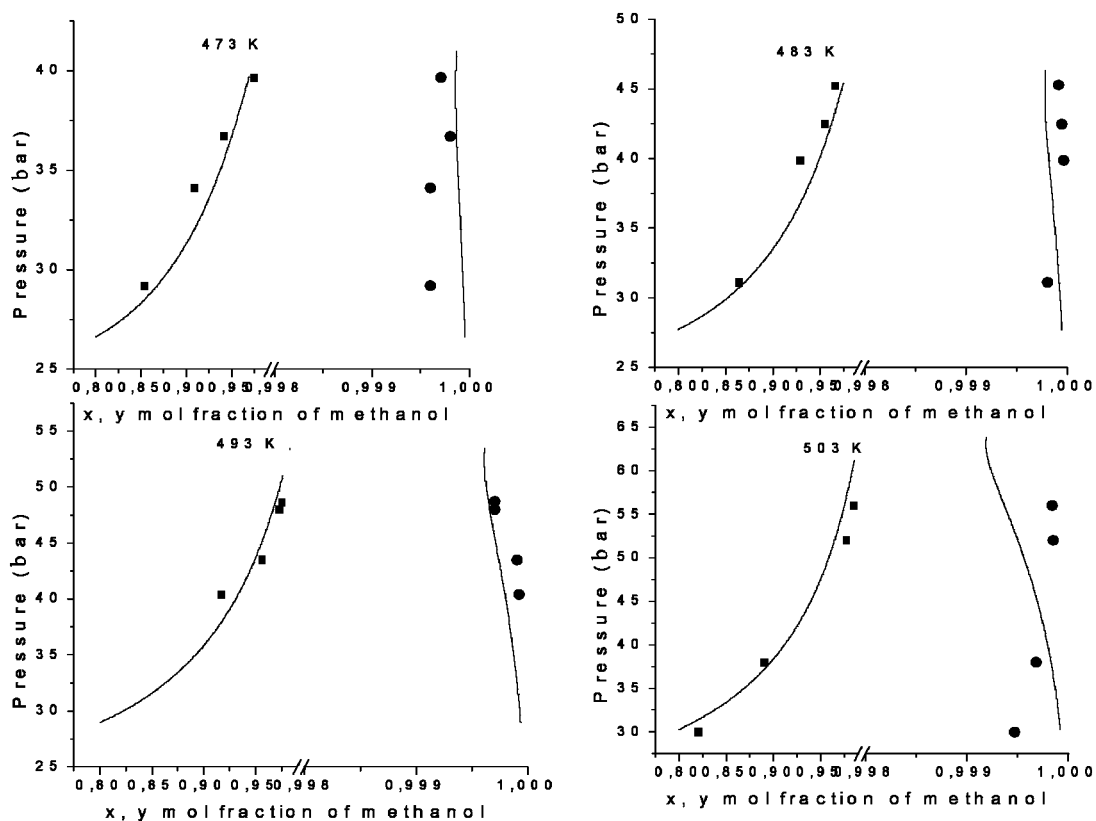
Tabela 13. Relativna odstupanja izračunatih od eksperimentalnih vrednosti sastava tečne i parne faze sistema ulje (1) i metanol (2) pomoću PR, SRK i RK-ASPEN jednačina stanja uz primenu različitih pravila mešanja.

Jednačina stanja	Pravilo mešanja	Relativno odstupanje x_1 , %	Relativno odstupanje y_1 , %
T= 473,15 K			
PR	VdW	1,1749	0,0336
PR	AS	1,1642	0,0336
PR	MKP	1,1638	0,0336
SRK	VdW	1,2637	0,0336
SRK	AS	1,0708	0,0336
SRK	MKP	1,2146	0,0336
RK-ASPEN	VdW	0,0650	0,0179
T= 483,15 K			
PR	VdW	1,0139	0,0123
PR	AS	0,9947	0,0123
PR	MKP	0,9690	0,0123
SRK	VdW	1,1161	0,0123
SRK	AS	1,1063	0,0123
SRK	MKP	1,1126	0,0123
RK-ASPEN	VdW	0,0331	0,0078
T= 493,15 K			
PR	VdW	1,9032	0,0071
PR	AS	1,9939	0,0071
PR	MKP	1,8797	0,0071
SRK	VdW	2,8611	0,0194
SRK	AS	2,8434	0,0194
SRK	MKP	2,8468	0,0194
RK-ASPEN	VdW	0,1531	0,0070
T= 503,15 K			
PR	VdW	9,0803	0,0194
PR	AS	8,5543	0,0212
PR	MKP	5,6933	0,0187
SRK	VdW	11,8545	0,0312
SRK	AS	11,3275	0,0312
SRK	MKP	11,7651	0,0312
RK-ASPEN	VdW	0,0318	0,0237

Tabela 14. Eksperimentalni i koreisani podaci fazne ravnoteže tečno-gasovito sistema methanol – ulje, korišćenjem PR, SRK i RK-ASPEN jednačina stanja i najčešće korišćenih pravila mešanja

T, K	P, bar	Metanol mol udeo u tečnoj fazi				Metanol mol udeo u parnoj fazi			
		x eksp	x RK-ASPEN	x SRK-AS	x PR-MKP	y eksp	y RK-ASPEN	y SRK-AS	y PR-MKP
473	39,68	0,9744	0,9745	0,9652	0,9623	0,9997	0,9998	1,0000	1,0000
	36,72	0,9413	0,9414	0,9417	0,9331	0,9998	0,9998	1,0000	1,0000
	34,09	0,9087	0,9095	0,9195	0,9175	0,9996	0,9998	1,0000	1,0000
	29,20	0,8540	0,8548	0,8702	0,8700	0,9996	0,9999	1,0000	1,0000
483	45,28	0,9655	0,9655	0,9623	0,9621	0,9999	0,9998	1,0000	1,0000
	42,48	0,9557	0,9554	0,9451	0,9441	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000
	39,86	0,9292	0,9293	0,9273	0,9267	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
	31,12	0,8642	0,8647	0,8480	0,8520	0,9998	0,9999	1,0000	1,0000
493	48,63	0,9755	0,9754	0,9508	0,9579	0,9997	0,9997	1,0000	0,9998
	48,00	0,9729	0,9730	0,9478	0,9553	0,9997	0,9997	1,0000	0,9998
	43,50	0,9569	0,9570	0,9208	0,9319	0,9999	0,9998	1,0000	0,9999
	40,40	0,9170	0,9198	0,8963	0,9089	0,9999	0,9998	1,0000	0,9999
503	56,00	0,9849	0,9849	0,9603	0,9621	0,9998	0,9997	1,0000	0,9999
	52,00	0,9775	0,9775	0,9437	0,9466	0,9999	0,9997	1,0000	0,9999
	38,00	0,8906	0,8912	0,8256	0,8485	0,9997	0,9998	1,0000	1,0000
	30,00	0,8207	0,8206	0,6482	0,7420	0,9995	0,9999	1,0000	1,0000

Na **Slici 12** su prikazane analizirane izoterme na 473, 483, 493 i 503 K izračunate na bazi interakcionih parametara određenih korelisanje i korišćenjem RK-ASPEN jednačine stanja i VdW pravila mešanja.



Slika 12. Eksperimentalne vrednosti i izoterme dobijene korišćenjem RK-ASPEN jednačine stanja i VdW pravila mešanja (■ tečna faza eksperimentalni podaci; ● parna faza eksperimentalni podaci) za sistem ulje i metanol

Vrednosti binarnih interakcionih parametara u okviru analiziranih temperatura su prikazani u **Tabeli 15** (za RK-ASPEN jednačinu stanja) i **Tabeli 16** (za PR-MKP i SRK-AS jednačine stanja i pravila mešanja).

Tabela 15. Binarni interakcioni parametri u temperaturnom intervalu od 473 – 503 K izračunati pomoću RK-ASPEN jednačine stanja i VdW pravila mešanja

Parametar	Vrednost
k_{ij}^0	0,679953
k_{ij}^1	-2,000000
l_{ij}^0	-1,217525
l_{ij}^1	1,753871

Tabela 16. Binarni interakcioni parametri izračunati pomoću PR jednačine stanja i MKP pravila mešanja i pomoću SRK jednačine stanja i AS pravila mešanja za sistem ulje - metanol

Temperatura, K	Interakcioni parametar		
	$k_{1,2}$	$l_{1,2}$	$\lambda_{1,2}$
PR-MKP			
473	-0,092131	0,094685	0,021604
483	-0,038109	0,103971	0,111250
493	-0,230635	-0,177136	-0,074614
503	-0,266321	-0,043031	-0,207143
SRK-AS			
473	-0,082066	0,070603	0,010837
483	-0,058790	0,063627	-0,009634
493	-0,205408	-0,062518	0,095507
503	-0,145571	-0,077121	0,037586

Fazna ravnoteža sistema kod koga se u natkritičnim uslovima dešava i hemijska reakcija između komponenata u parnoj i tečnoj fazi, igra veoma veliku ulogu u određivanju mehanizma reakcije i ukupnog prinosa složenog procesa kakva je metanoliza triglicerida. Tako je, na primer, veoma veliki uticaj fazne ravnoteže kod pirolize dibenzil etra u natkritičnom toluenu istaknut u radu Wu i saradnika (Wu i saradnici, 1991). Sa ciljem da se sagleda uticaj i analizira fazna ravnoteža sistema metanol i ulje u sintezi biodizela na visokim pritiscima i temperaturama u ovoj tezi su korišćenjem RK-ASPEN jednačine stanja i programskog paketa ASPEN dobijeni podaci o broju faza i njihovo sastavu.

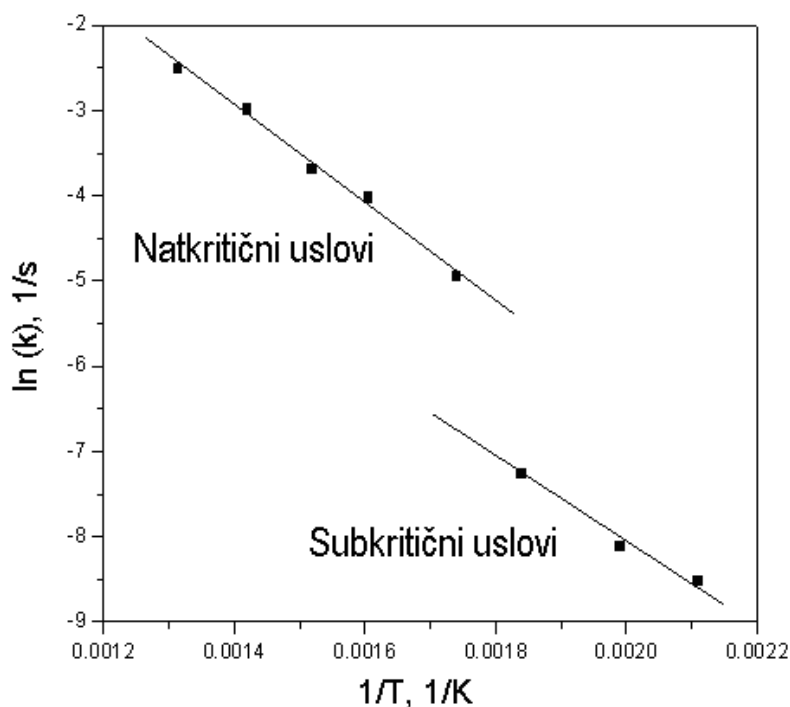
U tom cilju je izračunat sastav parne i tečne faze ("flash" proračun) na uslovima pritiska i temperature koje su koristili Kusdiana i Saka pri definisanju kinetike (Kusdiana i Saka, 2001) metanolize triglicerida. **Slika 13** i **Tabela 17** pokazuju da je reakcija pseudo prvog reda sa raspodelom faza kako se može predvideti uz primenu RK-Aspen jednačine stanja. Kao što se može videti sa **Slike 13**. Arenijusova zavisnost $\ln k$ od $1/T$ se može korelisati sa dve prave i prelaznom oblasti između 543 i 573 K. Fleš proračun pokazuje da je prisustvo samo jedne faze (ugušćen fluid) omogućava veliku brzinu metanolize ($T > 573$ K) dok prve dve vrednosti za $T < 543$ K odgovaraju sistemu u kome postoji i tečna faza. Povećanje konstante brzine reakcije pri promeni temperature od 543 K do 573 K ukazuje da se sistem metanol/ulje menja od postojanja jedne tečne do formiranja natkritične faze. Ovakva promena u faznom sastavu ukazuje na to da sa povećanjem temperature i pritiska i nastajanja jednofaznog sistema dolazi i do promene mehanizma metanolize triglicerida.

Promenom mehanizma reakcije hidrolize estara pri prelasku iz subkritičnih uslova u natkritične uslove analizirali su Krammer i Vogel (Kramer i Vogel, 2000), koji su istu objasnili

promenom strukturnih parametara vode u natkritičnim uslovima. Velika brzina reakcije je ostvarena na visokim temperaturama i malim vrednostima gustine vode, jer se voda na ovim uslovima sastoji od malih klastera i molekula sličnih gasu kao posledice odsustva vodoničnih veza.

Istraživanja strukture metanola u subkritičnim i natkritičnim uslovima su pokazala gotovo isto ponašanje metanola iznad kritične temperature (Bulgarevich i sarad., 1995, Yamaguchi, 1998). Rezultati ovih istraživanja govore da broj vodoničnih veza opada sa porastom temperature i pritiska kao i u slučaju vode. Kada je vrednost gustine manja od $0,3 \text{ mol/dm}^3$ natkritični metanol se nalazi u monomernoj formi dok je pri gustini između $0,3$ i 15 mol/dm^3 natkritični metanol je u obliku monomera i dimera koji se nalaze u ravnoteži.

Sa povećanjem temperature pri konstantnoj redukovanoj gustini metanola ravnoteža se pomera ka manjoj, sitnijoj strukturi; kada se vrednost gustine poveća iznad 15 mol/dm^3 prisustvo vodoničnih veza, koje je u tim uslovima izraženije, pomera ravnotežu ka formiranju većih agregata.



Slika 13. Arenijusov dijagram za podatke Kusdiane i Sake

Na osnovu ovakve pretpostavke o promeni strukture metanola u natkritičnim uslovima može da se zaključi da je mehanizam reakcije metanolize koja se odvija u parnoj fazi favorizovan postojanjem malih agregata metanola koji reaguju sa znatno većim molekulima triglicerida drugačije nego kada se metanol nalazi u obliku većih agregata. Ovakav zaključak može da objasni ne samo malu brzinu metanolize triglicerida kada se ona odigrava u tečnoj fazi nego i relativno malu vrednost konstante brzine ove reakcije na 543 K i 120 bar koja se odvija u parnoj fazi.

Tabela 17. Konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, fazni prelaz sistema i gustina metanola za reakcione uslove analizirane od strane Kusdiana and Saka (Kusdiana i Saka, 2001)

Temperatura, K	Pritisak, bar	Konstanta brzine		Udeo parne faze	Udeo tečne faze	Gustina, mol/dm ³
		reakcije metanolize, 1/s				
473	70	0,0002		0	1	18,125
503	90	0,0003		0	1	15,625
543	120	0,0007		1	0	8,281
573	140	0,0071		1	0	6,094
623	190	0,0178		1	0	4,964
658	650	0,0249		1	0	10,678
704	900	0,0503		1	0	11,303
770	1050	0,0803		1	0	10,977

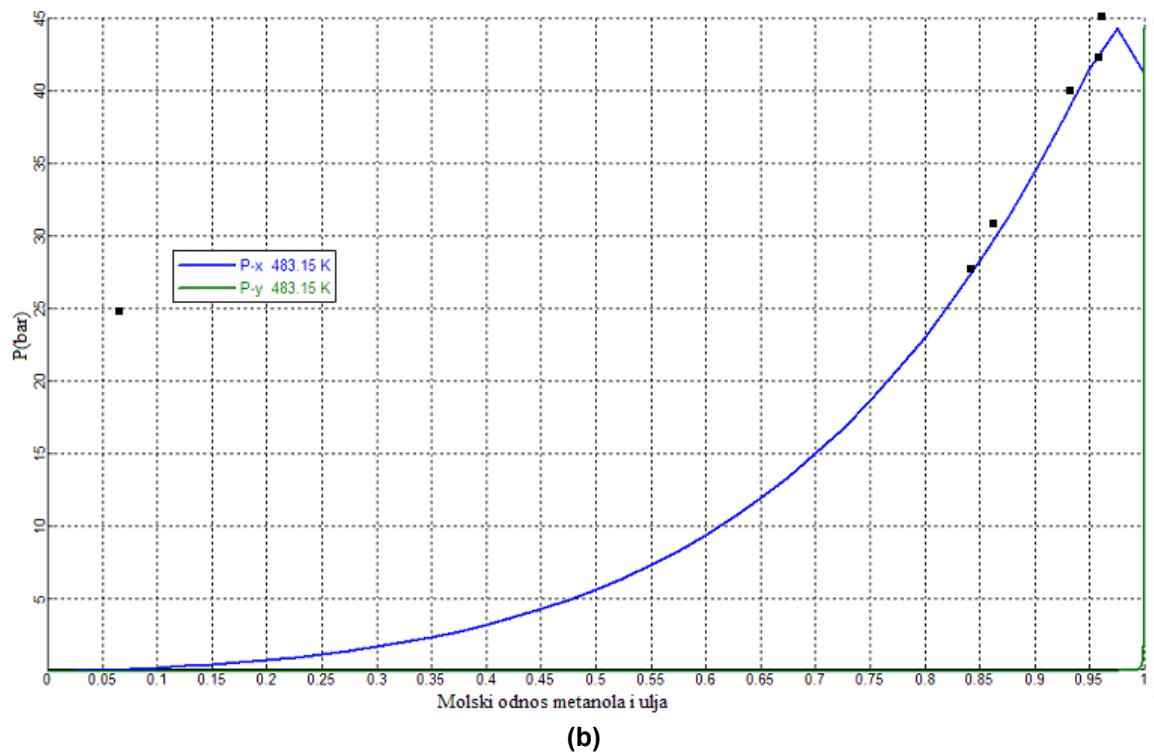
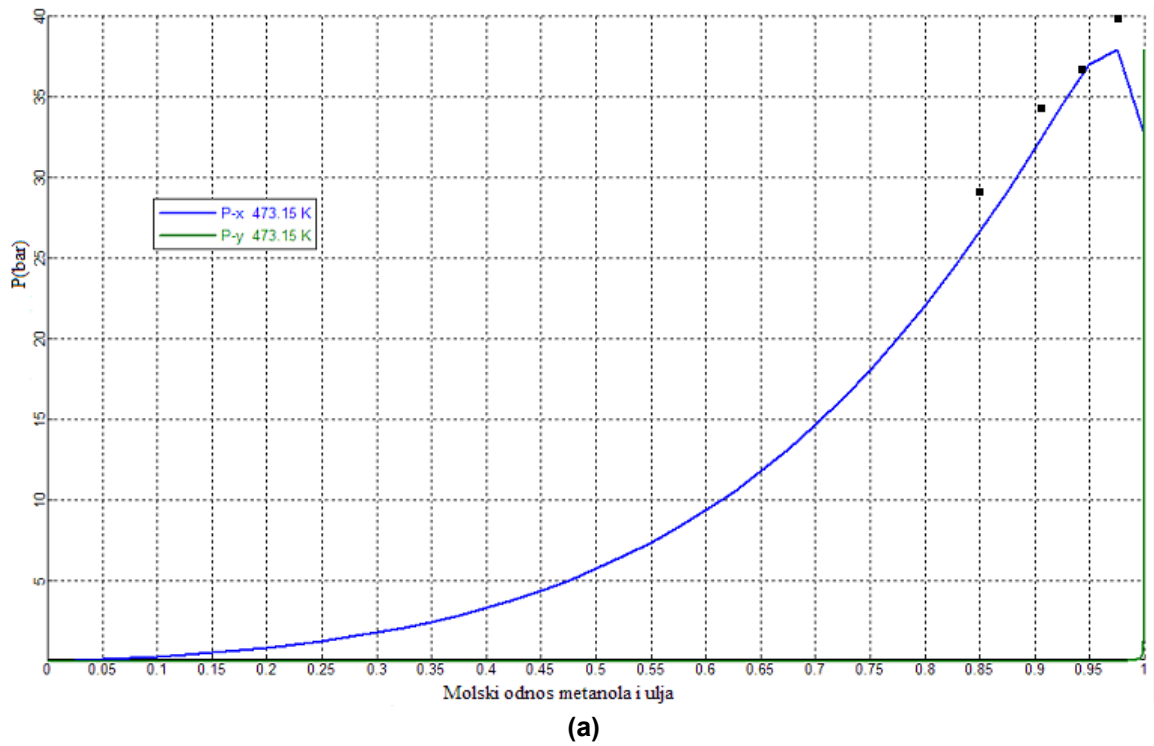
Naime, gustina natkritičnog metanola na 543 K i 120 bar je 8,281 mol/dm³ što ukazuje na postojanje vodoničnih veza koje formiraju veće agregate metanola. Ovakva struktura metanola je slična strukturi metanola kao tečne faze. Velika gustina natkritičnog metanola je i na temperaturama od 658, 704 i 770 K, ali pod ovim uslovima velika vrednost redukovane temperature ($T_r > 1,28$) utiče na raskidanje vodoničnih veza i stvaranje manjih agregata metanola.

1.2 Određivanje fazne ravnoteže za metanol i ulje korišćenjem programskog paketa ASPEN

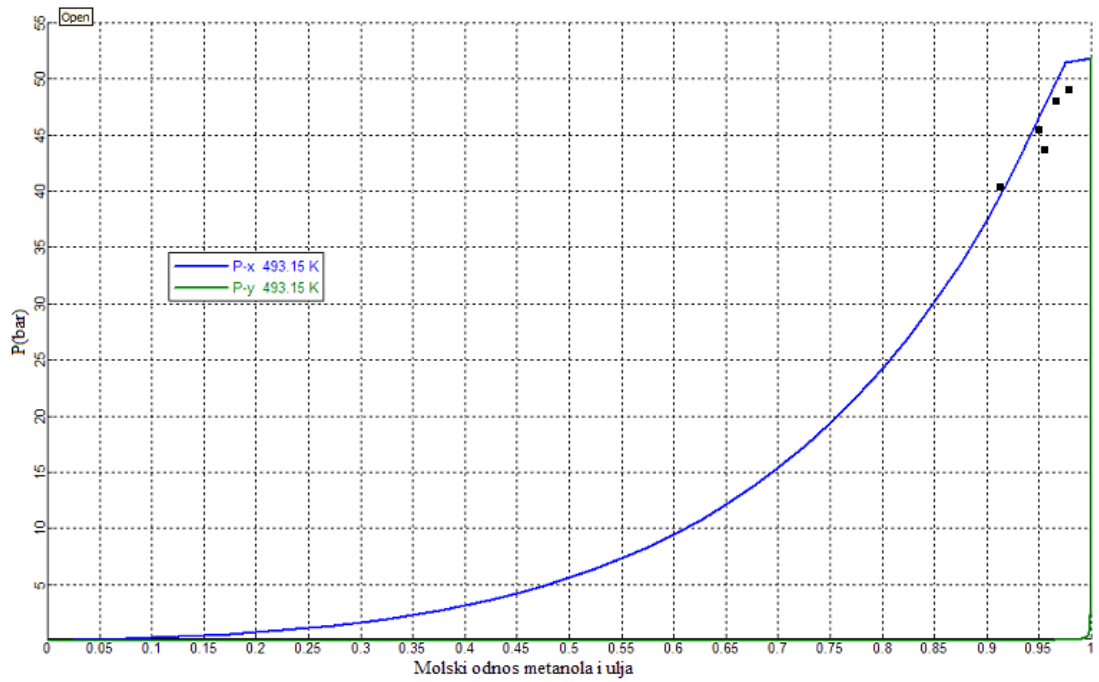
Izoterme predstavljene na **Slikama 14-18** za temperature od 200 °C do 270 °C određene su korišćenjem RK-ASPEN jednačine stanja i programskog softvera ASPEN, za koju je u prethodnom delu teze potvrđeno da najbolje opisuje sistem ulje-metanol na visokim pritiscima i temperaturama (200-240 °C i do 60 bar). Iako je primenom tankoslojne hromatografske analize utvrđena značajna konverzija triglicerida na temperaturama od 240 °C do 270 °C izračunate vrednosti nisu mnogo odstupale od eksperimentalnih (**Slika 17 i 18**), jer metil estri i ulje imaju znatno manji napon pare od napona pare metanola. Eksperimentalne vrednosti sastava parne i tečne faze na temperaturama od 200 °C do 270 °C predstavljene su u **Tabeli 18**. i na **Slikama 14-18**, gde su krivama predstavljene i izračunate vrednosti.

Tabela 18. Eksperimentalne vrednosti fazne ravnoteže metanol-ulje (240 °C do 270 °C)

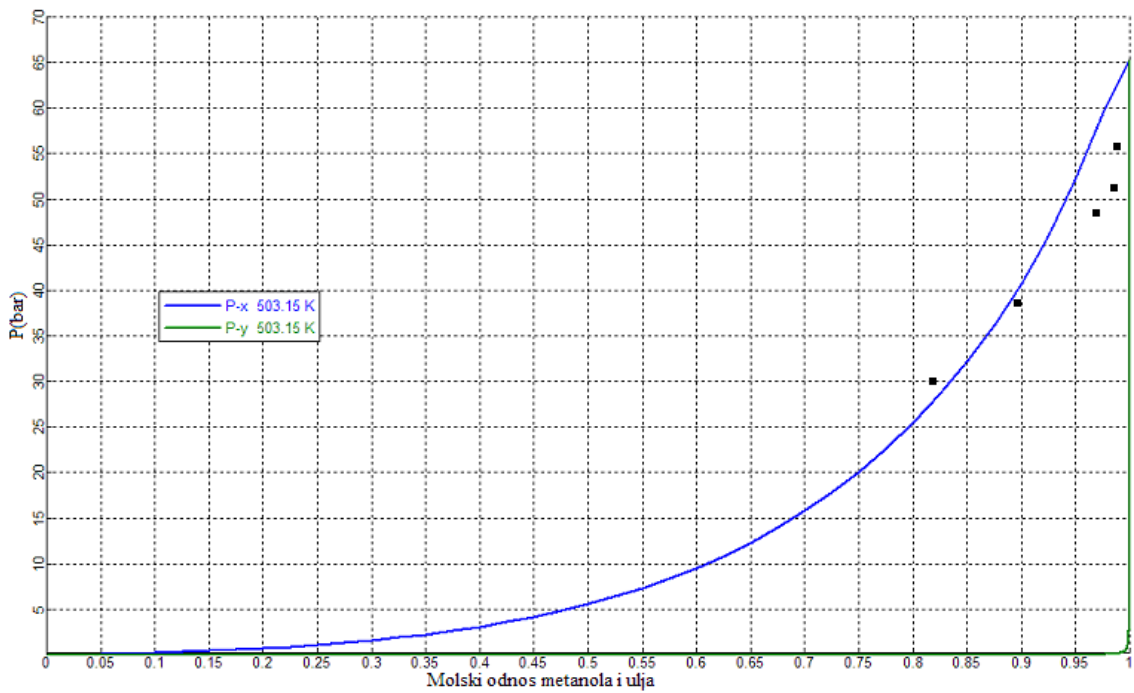
Temperatura °C	Pritisak bar	Molski udeo metanola u tečnoj fazi, x	Molski udeo metanola u parnoj fazi, y
240	68.5	0,983619	0,999676
	63	0,968532	0,999782
	56	0,908332	0,999782
	53	0,945771	0,999782
250	70	0,965227	0,999708
	68.5	0,938666	0,999708
	49	0,854138	0,999708
	36	0,766295	0,999708
	30	0,712431	0,999708
	24	0,686036	0,999708
260	79.5	0,965734	0,99956
	72	0,955614	0,999374
	56	0,883261	0,999745
	52	0,891911	0,999561
	32	0,731096	0,999374
270	101	0,98605	0,99395
	89	0,971683	0,99845
	87	0,969258	0,99853
	81	0,965734	0,9988
	78.25	0,93929	0,999
	64.25	0,9039	0,99941
	58.25	0,848899	0,99952



Slika 14. $P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturi od 200 °C (a) i 210 °C (b).

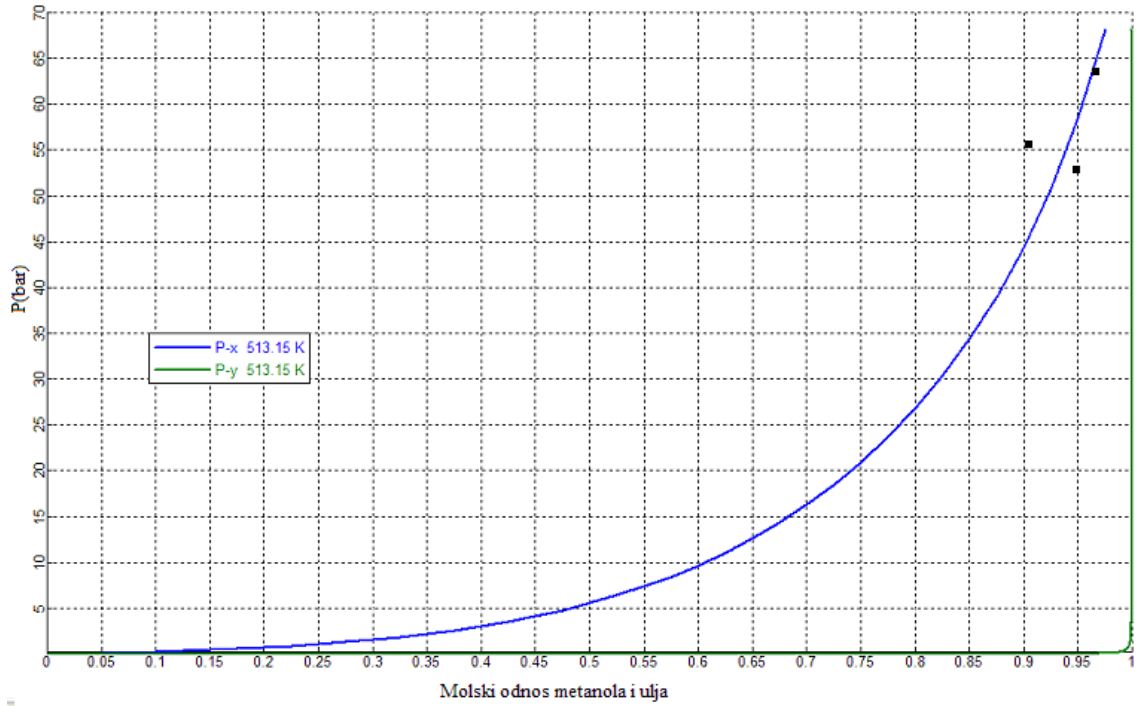


(a)

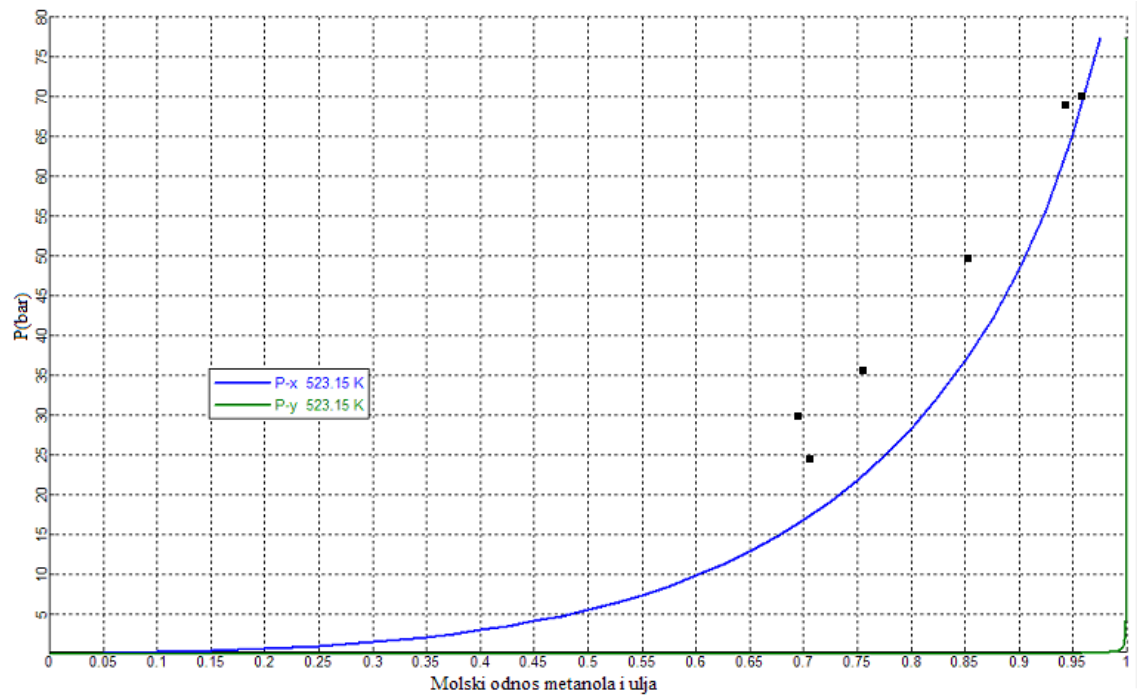


(b)

Slika 15. P - x - y dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturi od 220 °C (a) i 230 °C (b).

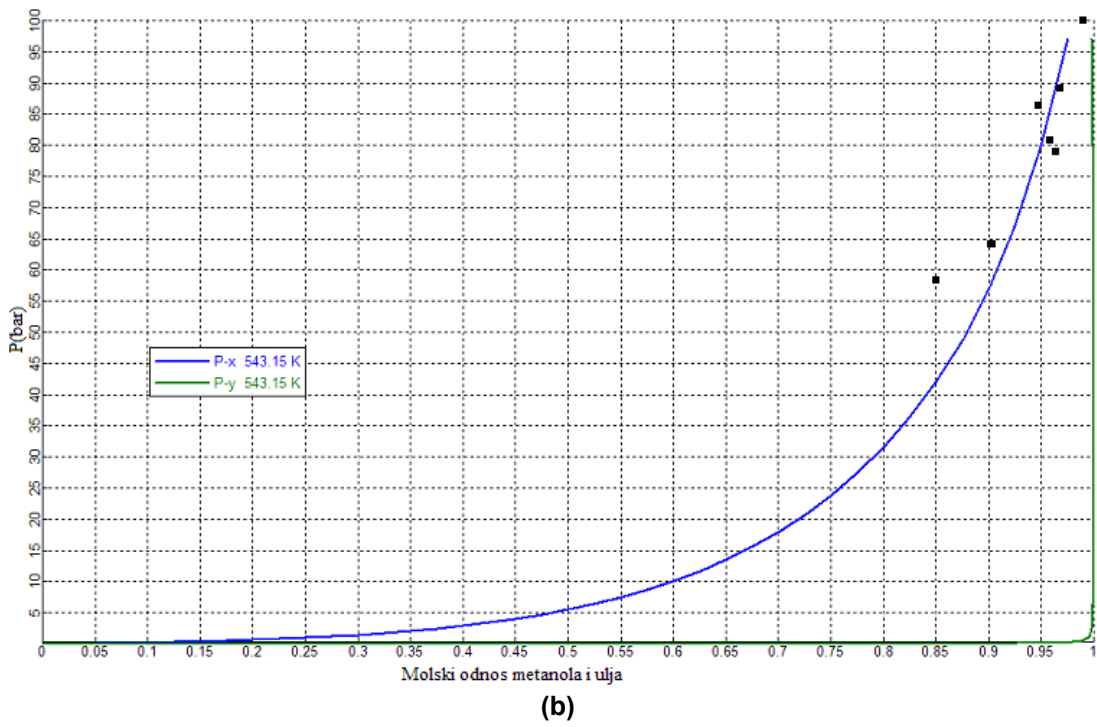
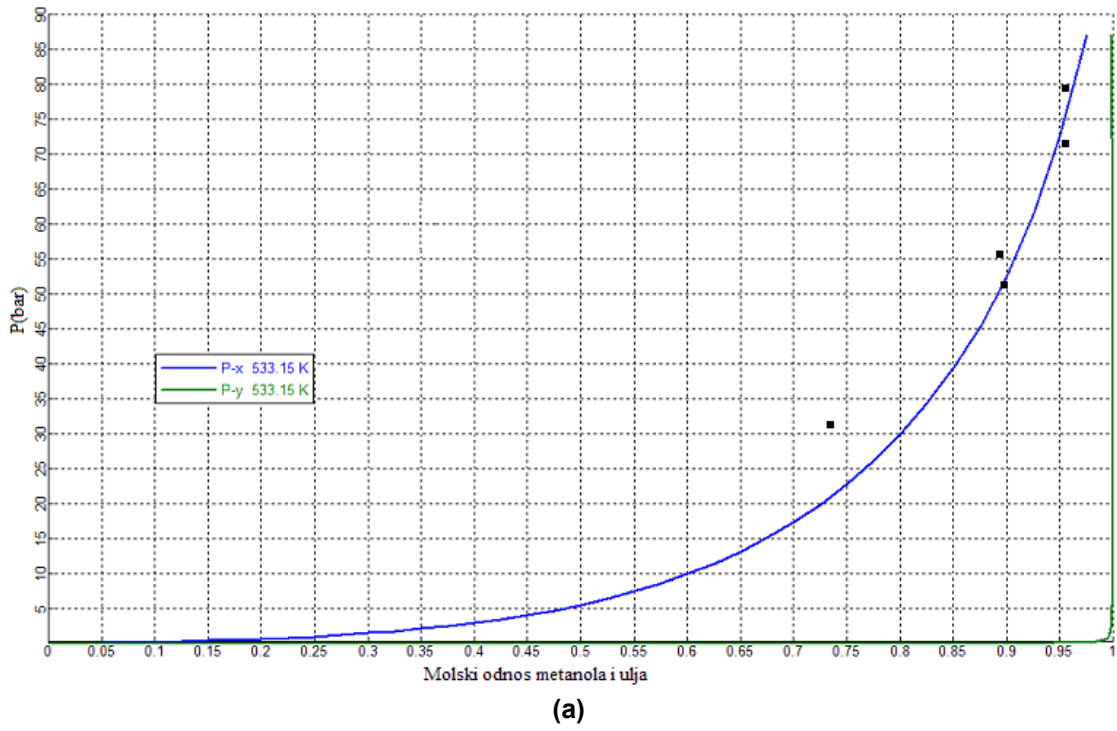


(a)

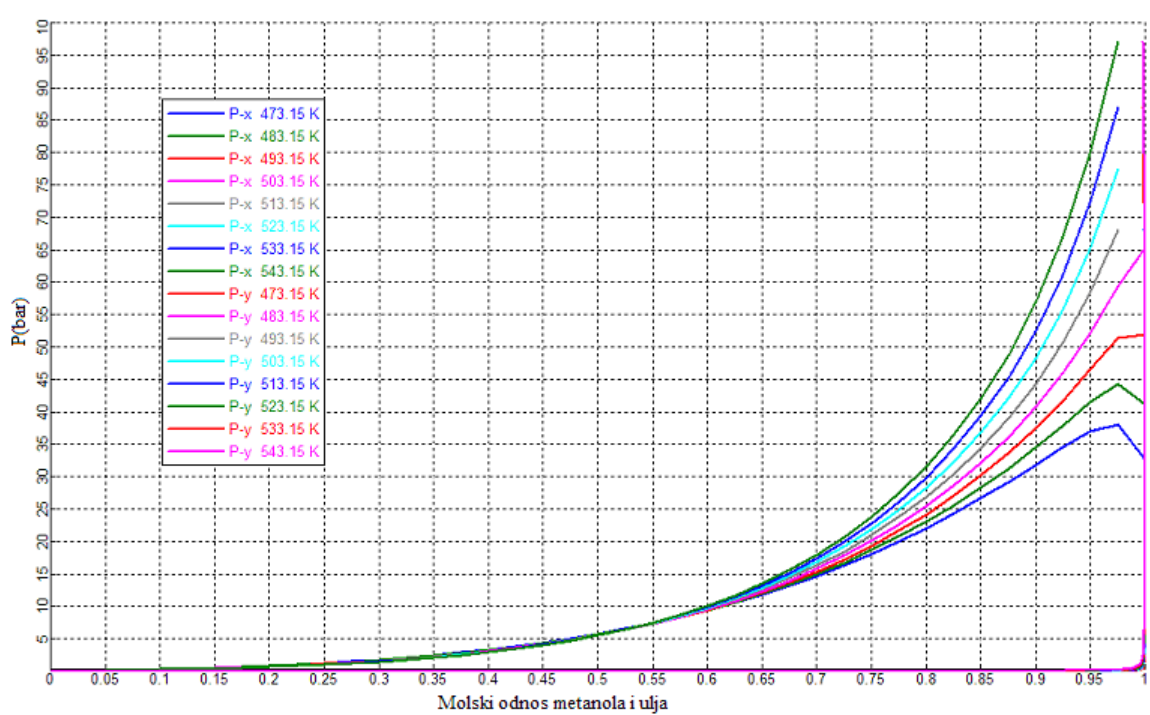


(b)

Slika 16. $P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 240 °C (a) i 250 °C (b).



Slika 17. $P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 260 °C (a) i 270 °C (b)



Slika 18. $P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na svim analiziranim temperaturama

Zaključak:

Na osnovu detaljne analize eksperimentalnih podataka dobijenih ispitivanjem ravnoteže faza smeše metanola i triglicerida, pri vrednostima pritiska i temperature bliskim kritičnim uslovima za metanol, dobijeni su sledeći rezultati :

- Rastvorljivost metanola u ulju kao i rastvorljivost ulja u metanolu raste sa porastom pritiska.
- Na nižim temperaturama (do 200 °C) vrednosti pritiska su približno jednake naponu pare za metanol, što ukazuje na postojanje treće faze, odnosno tečne metanolske faze.
- Korišćenjem RK-Aspen jednačine stanja sa VdW pravilom mešanja, programskog paketa Aspen, i izračunatih fizičkih i termodinamičkih parametara glicerida i metil estara, analizirana je fazna ravnoteža za sistem metanol i ulje na pritiscima i temperaturama većim od kritičnih za metanol (240 °C i 80 bar) .
- Dobijeni rezultati su pokazali da brzina procesa metanolize i sinteze MEMK zavisi od faznog sastava. Velika brzina reakcije može se jedino ostvariti kada se celokupna količina metanola i ulja nalazi u jednoj natkritičnij fazi i pri manjim vrednostima gustine natkritičnog metanola.
- Specifična struktura metanola u natkritičnim uslovima utiče na mehanizam i brzinu reakcije metanolize.

2. Kinetika nekatalizovane metanolize triglicerida

2.1. Kinetika metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima

- 2.1.1. Pregled literature
- 2.1.2. Ispitivanje kinetike u subkritičnim uslovima

2.2. Kinetika metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

- 2.2.1. Pregled literature i postavka modela reakcije metanolize u natkritičnim uslovima
- 2.2.2. Analiza pretpostavke da je metanoliza triglicerida povratna reakcija
- 2.2.3. Nepovratna reakcija drugog reda
- 2.2.4. Povratna reakcija drugog reda
- 2.2.5. Usporedna analiza pretpostavljenih kinetičkih modela
- 2.2.5 Složena uporedno-uzastopna reakcija

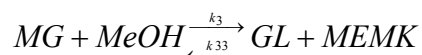
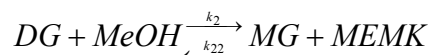
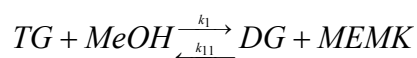
Kinetičke jednačine kojim se definiše metanoliza triglicerida predstavljaju osnovu za realno definisanje neophodnih podataka za simulaciju i kasnije projektovanje procesa. Određene informacije i neophodni kinetički parametri za reakciju metanolize triglicerida u uslovima visokog pritiska i temperature su objavljeni u literaturi. Međutim, postoje neslaganja i razlike kod predloženih kinetičkih modela, te se u ovom delu teze, pored kritičke analize podataka dostupnih u literaturi, pristupilo obradi i originalnih eksperimentalnih podataka koji su realizovani u subkritičnim uslovima.

Ispitivani su i testirani različiti kinetički modeli kako za subkritične tako i za natkritične uslove pod kojima je ispitivana reakcije metanolize triglicerida, kako u ovom radu, tako i onih podataka koji su objavljeni u literaturi. Utvrđeno je da se neki predloženi modeli dobro slažu sa eksperimentalnim podacima kao i sa termodinamičkom analizom ravnoteže faza tokom reakcije metanolize pod visokim pritiskom i na visokim temperaturama.

2.1. Kinetika metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima

2.1.1. Pregled literature

Složena reakcija alkoholize triglicerida se sastoji od tri uzastopne povratne reakcije (Schwab i sarad., 1987; Freedman i sarad., 1986). Triglicerid (TG) reaguje sa metanolom pri čemu nastaje diglicerid (DG) koji zatim reaguje sa još jednim molom metanola dajući monoglicerid (MG). U poslednjem stupnju monoglicerid reaguje sa metanolom pri čemu nastaje glicerol. U svakom stupnju ove reakcije utroši se jedan mol metanola i nastane jedan mol metil estara masnih kiselina (MEMK). Sve navedene reakcije su ravnotežne (Ma i Hanna, 1999).



$$r_{TG} = \frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{MeOH} + k_{11} C_{DG} C_{MEMK}$$

$$r_{DG} = \frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_{11} C_{DG} C_{MEMK} - k_2 C_{DG} C_{MeOH} + k_{22} C_{MG} C_{MEMK}$$

$$r_{MG} = \frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 C_{DG} C_{MeOH} - k_{22} C_{MG} C_{MEMK} - k_3 C_{MG} C_{MeOH} + k_{33} C_{GL} C_{MEMK}$$

$$r_{GL} = \frac{dC_{GL}}{dt} = k_3 C_{MG} C_{MeOH} - k_{33} C_{GL} C_{MEMK}$$

$$r_{MEMK} = \frac{dC_{MEMK}}{dt} = -3 \cdot \left(\frac{dC_{TG}}{dt} \right) - 2 \cdot \left(\frac{dC_{DG}}{dt} \right) - \left(\frac{dC_{MG}}{dt} \right)$$

$$r_{MeOH} = \frac{dC_{MeOH}}{dt} = -\frac{dC_{MEMK}}{dt}$$

Saka i Kusdiana (Tabe i sarad, 2004) su u ispitivanja kinetike uključili medjustupnjeve. S obzirom da je metanol uzet u velikom višku, povratne reakcije mogu se zanemariti. Mehanizam su predstavili kao tri uzastopne nepovratne reakcije zadržavajući pretpostavku da je reakcija alkoholize pseudo-prvog reda. Zaključili su da su konstante brzine za TG, DG i MG funkcije temperature i da je njihov red veličina $k_{MG} < k_{DG} < k_{TG}$. Sve tri konstante brzina se povećavaju sa porastom temperature, ali je primećeno da na temperaturi od oko 300 °C dolazi do značajnijeg porasta k_{DG} i k_{TG} , ali ne i k_{MG} . Takođe i energija aktivacije TG i DG menja se sa porastom temperature sa 270 na 300 °C, dok je energija aktivacije za reakciju metanolize monoglicerida nezavisna od temperature. Ovo je posledica osobina natkritičnog fluida, posebno dielektrične konstante. Na višim temperaturama uspostavlja se jednofazan sistem, dok na nižim postoje dve faze kako je pokazano u prethodnom delu ove teze.

Do istog zaključka su došli i Diasakou i saradnici (Diasakou i sarad., 1998) analizirajući metanolizu triglicerida u subkričnim uslovima (220 – 235 °C). I oni su pokazali da su konstante brzine triglicerida i diglicerida mnogo veće u odnosu na konstantu brzine reagovanja monoglicerida što je posledica veoma spore separacije monoglicerida od proizvoda tj. metil estara. Pri tome je pokazano da konstanta brzine reakcije monoglicerida ne zavisi od temperature u ispitivanim uslovima.

U radu Kusdiane i Sake (Kusdiana i Saka, 2001) pretpostavljeno je da je reakcija trostepena, uzastopna i da se svaki stupanj složene reakcije može definisati kao nepovratna reakcija pseudo-prvog reda:

$$\begin{aligned}\frac{dC_{TG}}{dt} &= -k_1 C_{TG} \\ \frac{dC_{DG}}{dt} &= k_1 C_{TG} - k_2 C_{DG} \\ \frac{dC_{MG}}{dt} &= k_2 C_{DG} - k_3 C_{MG}\end{aligned}$$

gde su C_{TG} , C_{DG} i C_{MG} koncentracije TG, DG i MG u mol% redom. U tako pojednostavljenom modelu vremenska zavisnost za svaku promenljivu može da se dobije u analitičkom obliku:

$$Y_{TG} = \frac{C_{TG}}{C_{TG0}} = e^{-k_1 t} \quad (57)$$

$$Y_{DG} = \frac{C_{DG}}{C_{TG0}} = \frac{k_1 C_{TG0}}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (58)$$

$$Y_{MG} = \frac{C_{MG}}{C_{TG0}} = \frac{k_1 k_2 C_{TG0}}{(k_1 - k_2)(k_2 - k_3)(k_3 - k_1)} [(k_3 - k_2)e^{-k_1 t} + (k_1 - k_3)e^{-k_2 t} + (k_3 - k_1)e^{-k_3 t}] \quad (59)$$

Gde su Y_{TG} , Y_{DG} i Y_{MG} udeli triglicerida, diglicerida odnosno monoglicerida u reakcionoj smeši, respektivno.

2.1.2. Ispitivanje kinetike u subkričnim uslovima

Fazna ravnoteža reakcije metanolize triglicerida u subkričnim uslovima analizirana je na pritisku od 45 bar i temperaturi 484.15 K. Eksperimenti su izvedeni na postrojenju Autoclav Engineering Screening System kako je prethodno opisano u eksperimentalnom delu. Uzorci reakcione smeše uzimani tokom reakcije metanolize su analizirani tečnom hromatografijom, a određeni sastav je prikazan u **Tabeli 19**.

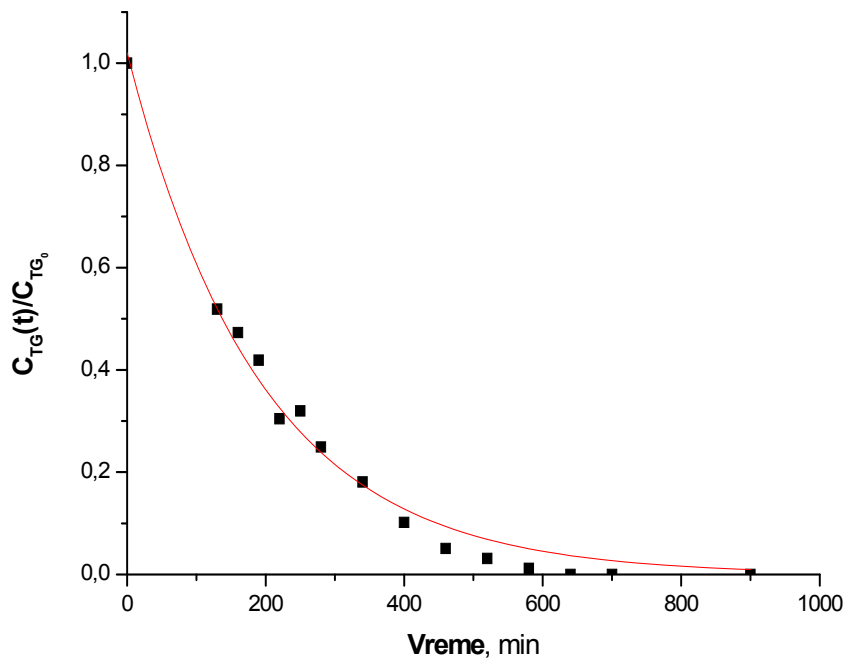
Masa metanola u uzorcima je utvrđena uparavanjem na vakuum uparivaču, a promena mase glicerola nastalog tokom reakcije je izračunata na osnovu masenog bilansa.

Tabela 19. Promena sastava tokom reakcije metanolize triglicerida na 45 bar i 484.15 K

Vreme, min	MeOH, mas%	TG, mas%	DG, mas%	MG, mas%	MEMK, mas%	Glicerol, mas%
0	60,10	39,90	0,00	0,00	0,00	0,00
130	59,67	27,53	7,47	2,42	2,91	0,00
160	59,46	27,56	5,89	3,32	3,77	0,00
190	59,20	25,38	5,91	3,99	5,53	0,00
220	58,89	21,34	6,69	4,41	8,68	0,00
250	58,71	23,66	3,93	4,89	8,80	0,00
280	58,31	18,72	4,27	5,57	13,03	0,11
340	58,08	15,45	3,21	5,42	17,18	0,66
400	57,34	9,53	3,94	3,44	24,07	1,68
460	56,73	5,49	3,80	1,94	29,54	2,50
520	55,90	2,48	2,91	0,67	34,78	3,26
580	55,89	0,61	0,44	0,54	38,65	3,88
640	55,84	0,46	0,22	0,43	39,10	3,96
700	55,81	0,42	0,03	0,38	39,36	4,00
760	55,75	0,00	0,00	0,23	39,94	4,09

Analiza pretpostavljenog mehanizma reakcije (nepovratne i prvog reda) je zasnovana na određivanju vrednosti kinetičkih parametara (konstanti) korišćenjem odgovarajućih integralnih jednačina (57-59).

Tako je na osnovu promene koncentracije triglicerida sa vremenom (**Slika 19**) utvrđena konstanta brzine reagovanja triglicerida od $1,44 \times 10^{-5}$ 1/s.

**Slika 19.** Zavisnost koncentracije triglicerida od vremena

Iz uslova kojim se definiše vreme za koje je u smeši prisutna maksimalna količina diglicerida određena je konstanta brzine metanolize diglicerida. Pri tome je eksperimentalno utvrđeno da maksimalna koncentracija diglicerida iznosi 23,6 mas% odakle je

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)} = 0,236 \quad \text{te je} \quad k_2 = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s.}$$

Na osnovu izračunatih konstanti, $k_1 = k_{TG}$ odnosno $k_2 = k_{DG}$, i jednačine (59), izračunata je vrednost konstante brzine reakcije konverzije monoglicerida $k_3 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ 1/s.

U **Tabeli 20** su prikazani dostupni literaturni podaci vrednosti konstanti brzina trostepene reakcije metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima.

Tabela 20. Poređenje literaturnih podataka sa podacima iz ove teze

Autori	T, °C	k ₁ i k ₁₁	k ₂ i k ₂₂	k ₃ i k ₃₃	E _a , kJ/mol	A, kg _{smeše} /mol _{metanola} /s	Model
		kg _{smeše} /mol _{metanola} /s					
Diasakou i sarad, 1998	220 (55 bar)	k ₁ =8,17*10 ⁻⁶	k ₂ =6,67*10 ⁻⁶	k ₃ =3,0*10 ⁻⁶	E _{a1} =117	-	Sve reakcije su nepovratne i drugog reda
	235 (60 bar)	k ₁ =1,90*10 ⁻⁵	k ₂ =1,67*10 ⁻⁶	k ₃ =2,4*10 ⁻⁶	E _{a2} =128		
Wenzel i sarad., 2006	220 (55 bar)	k ₁ =9,17*10 ⁻⁶ k ₁₁ =5,28*10 ⁻⁶	k ₂ =7,78*10 ⁻⁶ k ₂₂ =5,0*10 ⁻⁶	k ₃ =2,78*10 ⁻⁶ k ₃₃ =2,5*10 ⁻⁶	E _{a1} =113 E _{a11} =-200 E _{a2} =122	3,15*10 ¹⁰ 1,22*10 ⁻²¹ 2,35*10 ¹¹ 2,47*10 ⁷ 1,85*10 ⁻¹ 8,89*10 ⁻⁵⁹	Sve reakcije su povratne i drugog reda
	235 (60 bar)	k ₁ =2,07*10 ⁻⁵ k ₁₁ =1,25*10 ⁻⁶	k ₂ =1,87*10 ⁻⁵ k ₂₂ =9,31*10 ⁻⁶	k ₃ =3,03*10 ⁻⁶ k ₃₃ =5,56*10 ⁻⁸	E _{a22} =86,3 E _{a3} =119,7 E _{a33} =-529		
Autori	T, °C	k ₁	k ₂	k ₃	E _a , kJ/mol	A, 1/s	Model
		1/s					
Kusdiana i Saka, 2001	210 (100 bar)	k ₁ =3,0*10 ⁻⁵	k ₂ =1,0*10 ⁻⁵	k ₃ =8,7*10 ⁻⁴	E _{a1} =59,1 E _{a2} =52,7 E _{a3} =45,7	-	Sve reakcije su nepovratne i prvog reda
	Podaci iz ove teze	211 (45 bar)	k ₁ =1,44*10 ⁻⁵	k ₂ =3,17*10 ⁻⁴	k ₃ =2,88*10 ⁻⁴		

Kao što se može videti iz **Tabele 20**, izračunate vrednosti konstanti brzina složene reakcije (red veličine) metanolize triglicerida u ovoj tezi se slažu sa do sada objavljenim u literaturi. Može se zapaziti da na vrednosti konstanti brzina i njihovo povećanje ne utiče samo povećanje temperature već i povećanje pritiska. To se može objasniti samo činjenicom da se sa porastom temperature, ali i pritiska, povećava rastvorljivost metanola u ulju (trigliceridima) čime se menja realan odnos metanola i ulja u reakcionoj smeši. Takođe, u ovom radu je utvrđeno da na 211 °C i 45 bar konstanta brzine reagovanja diglicerida ima najveću vrednost i veoma blisku vrednosti konstante brzine reagovanja monoglicerida, dok je suprotno ostalim rezultatima objavljenim u literaturi u ovoj tezi utvrđeno da je odnos konstanti brzine $k_{DG} < k_{MG} < k_{TG}$.

Na osnovu dobijenih kinetičkih parametara i korišćenjem programskog paketa Polymath Educational 6.10 (Polymath Software, P. O. Box 523, Willimantic, CT 06226-0523, USA) rešen je sistem diferencijalnih jednačina za tri nepovratne uzastopno-uporedne reakcije, pri čemu su sve

reakcije prvog reda. Izračunate promene koncentracije sa vremenom tokom reakcije su upoređene sa eksperimentalnim vrednostima, a dobijeni rezultati prikazani na **Slici 20a**.

Kao što se vidi sa **Slike 20a**, brzina reagovanja triglicerida ne može biti predstavljena samo jednostavnom reakcijom prvog reda. Iz eksperimentalnih podataka se može uočiti da je brzina reagovanja triglicerida na početku reakcije znatno manja, da bi se posle dostizanja maksimalne koncentracije diglicerida znatno ubrzala. Ova pojava se objašnjava činjenicom, da je na početku reakcije brzina reagovanja triglicerida ograničena prenosom mase odnosno kontaktnom površinom između metanola i triglicerida. Istu pojavu su uočili Stamenković i saradnici (Stamenkovic i sarad. 2008) pri reakciji metanolize triglicerida katalizovane baznim homogenim katalizatorom na niskim temperaturama.

Tokom napredovanja reakcije stvaraju se određene količine diglicerida i monoglicerida (poznatih kao dobri emulgatori) koji inhibiraju koascenciju kapljica metanola i stvaraju stabilnu emulziju sastavljenu od sitnijih kapljica metanola i ulja. Ovako formirana stabilna emulzija sastavljena od sitnih kapljica metanola i ulja može se posmatrati i kao pseudo-homogen sistem. Drugim rečima, znatno uvećana međufazna površina između dve nemešljive komponente (metanol i trigliceridi) ubrzava reakciju metanolize. Posle stvaranja stabilne emulzije, prenos mase triglicerida ne limitira brzinu procesa i ona je definisana kinetikom, odnosno brzinom hemijske reakcije.

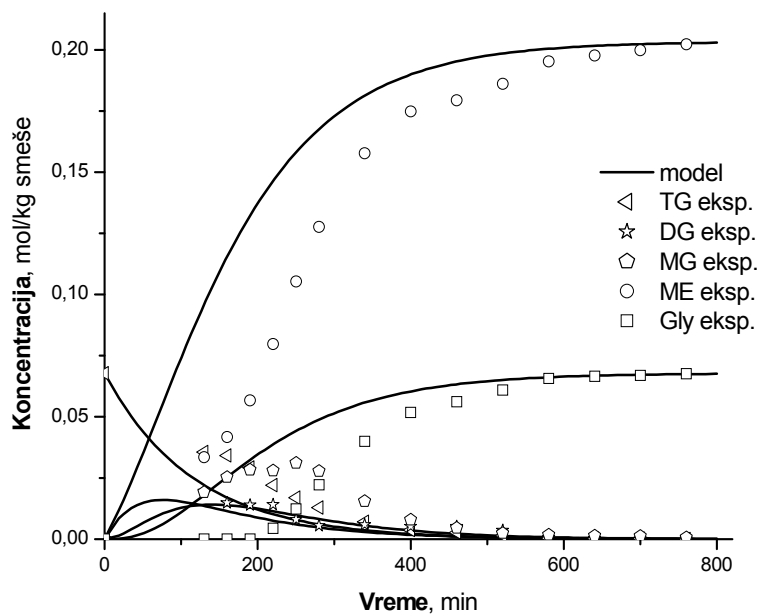
Korigovnjem konstante brzine reagovanja triglicerida, uz neznatno korigovanje vrednosti konstanti brzina reagovanja diglicerida i monoglicerida:

$$k_1 = (6,67 \cdot 10^{-6} + 3,67 \cdot 10^{-4} * \left[\frac{C_{DG} + C_{MG}^{0.95}}{C_{TG0}} \right]), 1/s$$

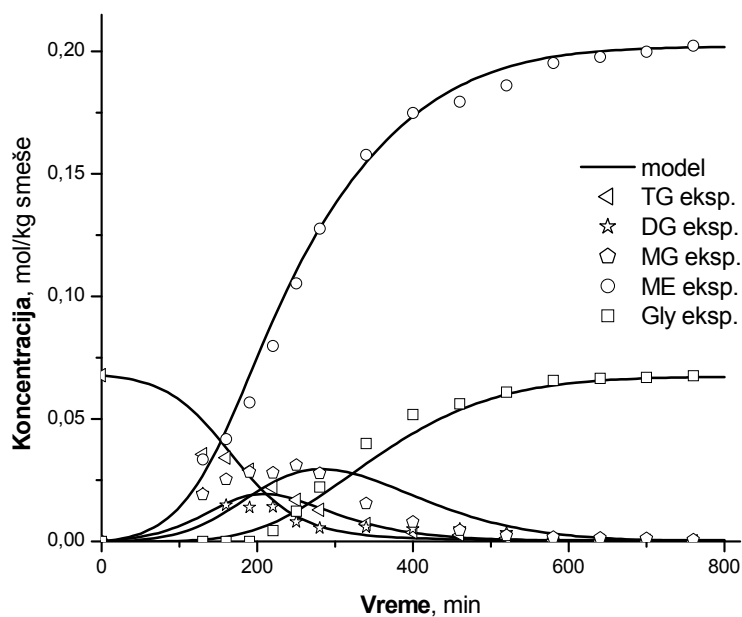
$$k_2 = 2,67 \cdot 10^{-4}, 1/s$$

$$k_3 = 1,50 \cdot 10^{-4}, 1/s$$

i simulacijom u Polymath-u dobijeno je veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima (**Slika 20b**).



(a)



(b)

Slika 20. Poređenje eksperimentalnih podataka sa podacima dobijenim modelom u Polymath-u,
(a) vrednosti konstanti brzina reakcije dobijeni prethodnim proračunom
(b) vrednost konstante brzine reagovanja triglicerida je korigovana uticajem prenosa mase na početku reakcije

2.2. Kinetika metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

2.2.1. Pregled literature i postavka modela reakcije metanolize u natkritičnim uslovima

U natkritičnim uslovima alkoholi imaju gustinu koja je bliska gustini tečnog alkohola, što utiče na povećanje njegove moći rastvaranja. Tečan metanol je polaran rastvarač koji ima vodonične veze između OH kiseonika i OH vodonika. S obzirom da se udeo vodoničnih veza smanjuje sa povećavanjem temperature, polarnost metanola opada u natkritičnim uslovima. Ovo znači da natkritičan metanol ima hidrofobnu prirodu sa nižom dielektričnom konstantom. Dielektrična konstanta tečnog metanola na normalnim uslovima je oko 32, što ga čini umerenim rastvaračem za mnoge vrste polarnih supstanci i elektrolita. Ona se na kritičnim uslovima metanola (239 °C i 80,9 bar) smanjuje i ima vrednost približno 7, što je karakteristična vrednost dielektrične konstante nepolarnih organskih rastvarača, uključujući i masti i ulja. Kao rezultat toga, nepolarni trigliceridi se mnogo bolje rastvaraju u natkritičnom metanolu zbog činjenice da se formira jedna faza koja predstavlja smešu ulja i metanola (Saka i Kusdiana, 2001).

I u ovom slučaju može se reći da je reakcija alkoholize složena i da se formalno sastoji od tri uzastopne povratne reakcije (Schwab i sarad., 1987; Freedman i sarad., 1986). U svakom stupnju ove složene reakcije utroši se jedan mol metanola i proizvede po jedan mol metilestara masnih kiselina (MEMK). Sve reakcije su ravnotežne reakcije (Ma i Hanna, 1999).

Do sada je u literaturi objavljeno više radova koji se bave ispitivanjem kinetike alkalno katalizovane alkoholize (bazni homogeni katalizator, atmosferski pritisak i temperatura ključanja metanola). Ispitan je uticaj temperature, molarnog odnosa alkohol - ulje, vrste alkohola, tipa katalizatora i inteziteta mešanja na red reakcije, konstantu brzine i energiju aktivacije.

Zaključci ovih ispitivanja su:

- pri molskom odnosu 6:1 metanol : ulje reakcije su drugog reda u sva tri stupnja. Utvrđeno je da je reakcija na početku spora, nakon čega dolazi do naglog porasta brzine, a zatim njenog smanjenja, što je karakteristično za reakcije kod kojih dolazi do promene mehanizma. Tako je utvrđeno da je složen proces metanolize na početku kontrolisan prenosom mase, a zatim u kasnijoj fazi brzinom hemijske reakcije.
- Pri molskom odnosu 30:1, reakcija je pseudo-prvog reda što je i očekivano zbog velikog viška metanola.

Iz rezultata, ispitivanja kinetike alkoholize triglicerida katalizovane baznim katalizatorom na niskim temperaturama i normalnom pritisku, može da se zaključi da kontaktna površina između ulja i metanola odnosno rastvorljivost metanola u ulju igra važnu ulogu i određuje brzinu procesa.

U svom prvom radu Saka i Kusdiana (Saka i Kusdiana, 1999) su analizirali kinetiku natkritične alkoholize, pretpostavljajući da je reakcija pseudo-prvog reda, i definisali jednostavan matematički model koji je zasnovan na sumarnoj jednačini kojom se definiše reakcija alkoholize, ne uzimajući u obzir one stupnjeve u kojima nastaju međuproizvodi (digliceridi i monogliceridi). Određena je konstanta brzine reakcije za temperature u intervalu od 200 do 500 °C i utvrđeno je da se energija aktivacije sumarne reakcije alkoholize ne menja u većoj meri prelaskom iz subkritičnih u natkritične uslove već da se znatno menja predeksponencijalni faktor A za koji se pretpostavlja da je funkcija gustine metanola.

U svom drugom radu Saka i Kusdiana (Tabe i sarad., 2004) su u ispitivanja kinetike uključili medjustupnjeve. S obzirom da je metanol uzet u velikom višku, utvrđeno je da povratne reakcije nemaju uticaja. Mehanizam alkoholize su predstavili sa tri uzastopne nepovratne reakcije zadržavajući i dalje pretpostavku da je reakcija alkoholize pseudo-prvog reda. Zaključili su da su konstante brzine za TG, DG i MG povezane sa temperaturom i da je njihov red veličina $k_{MG} > k_{DG} >$

k_{TG} . To indirektno pokazuje da se i odnos rastvorljivosti MG, DG i TG u metanolu može definisati na sličan način. Sve tri konstante brzina se povećavaju sa porastom temperature, ali je primećeno da na temperaturi od oko 300 °C dolazi do značajnijeg porasta k_{DG} i k_{TG} , ali ne i k_{MG} . Takođe se i energija aktivacije prvog i drugog stupnja u kojima reaguju trigliceridi odnosno digliceridi menja sa porastom temperature od 270 na 300 °C, dok je energija aktivacije reakcije u kojoj monogliceridi reaguju sa metanolom slična za oba opsega temperatura. Ovo je posledica osobina natkritičnih fluida, posebno promene vrednosti dielektrične konstante. Na višim temperaturama uspostavlja se jednofazan sistem, dok na nižim postoje dve faze.

Do istog zaključka su došli i Diasakou i saradnici (Diasakou i sarad., 1998) posmatrajući samo subkritične uslove (220 – 235 °C).

Brzina reakcije u natkritičnim uslovima zavisi od rastvorljivosti ulja u metanolu, tj od temperature na kojoj se odigrava reakcija, odnosno postojanosti jedne ili više faza. Da je kontaktna površina jedan od bitnijih faktora koji određuju brzinu procesa metanolize triglicerida potvrđuje i činjenica da je i na niskim temperaturama uz korišćenje baznog katalizatora intenzitet mešanja jedan od bitnih parametara koji određuju njenu brzinu. Kao potvrda uticaja rastvorljivosti metanola u ulju je i podatak da se sa povećanjem molarnog odnosa ulje - metanol u natkritičnim uslovima znatno skraćuje vreme za postizanje željenog stepena konverzije, odnosno ubrzava se proces metanolize. Utvrđeno je da je optimalan odnos metanol-ulje, 42:1 (za razliku od stehiometrijski potrebnog 1:3) a dalje povećanje nema uticaja. Taj podatak ukazuje da se u natkritičnim uslovima pri ovako velikom odnosu metanol i ulje formira jedna faza kada su reaktanti potpuno izmešani.

Slobodne masne kiseline (kojih ima veoma mnogo kod korišćenih ulja) pri reakciji alkoholize u natkritičnim uslovima nemaju negativnog efekta kao što je to slučaj kod klasične alkoholize sa baznim katalizatorima kada dolazi do stvaranja sapuna. Razlog je u činjenici da je u natkritičnim uslovima reakcija esterifikacije (prevođenje masnih kiselina u estre) brža od reakcije alkoholize triglicerida (Demirbas, 2005) .

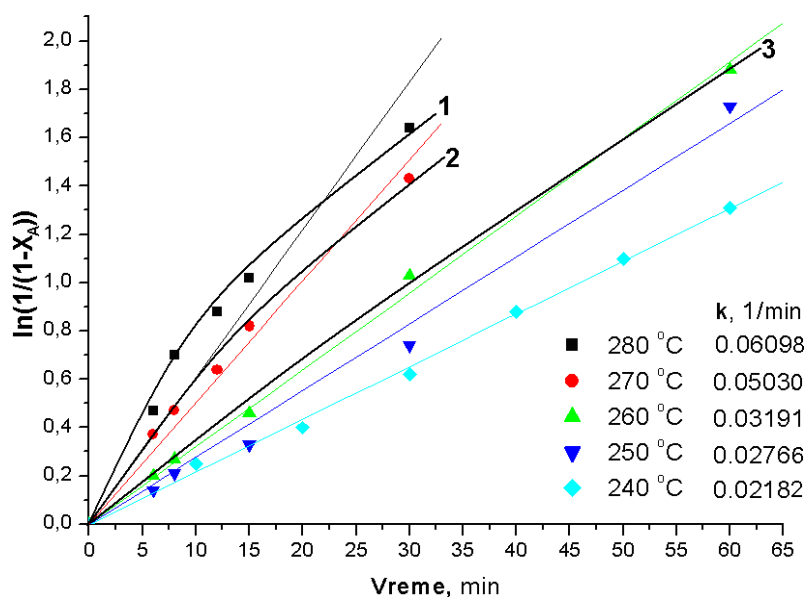
U **Tabeli 21.** su prikazani do danas objavljeni podaci u literaturi o kinetici metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima.

Tabela 21. Pregled literaturnih podataka o kinetici metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

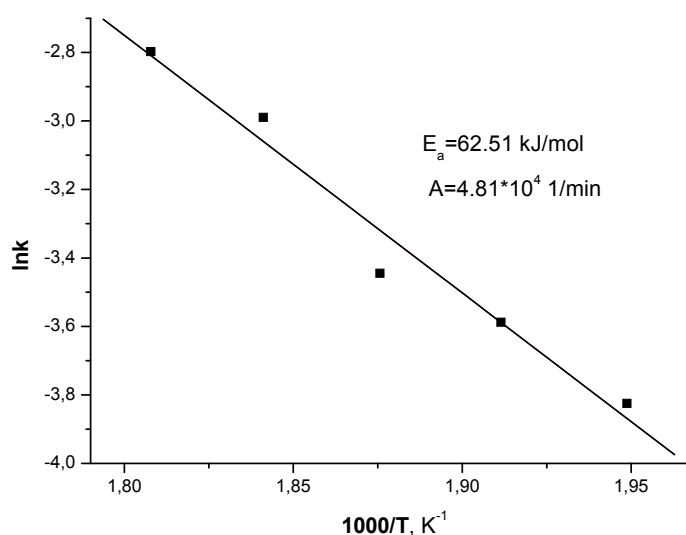
Autori	Vrsta ulja i odnos sa metanolom	T, °C	P, bar	Red reakcije	Konstanta, s ⁻¹	Ea, kJ/mol	A, s ⁻¹	Reaktor	Komentar
Kusdiana i Saka, 2001	Repičino ulje 1:42	200 - 487	70 - 1050	Sumarna, prvog reda $dC_{TG}/dt = -k \cdot C_{TG}$	$2 \cdot 10^{-4}$ – 0,0803	69	$8,32 \times 10^4$	Nije naznačeno	<240 °C subkritični uslovi
Song, E.,-S., i sarad., 2007	Palmino ulje	200 - 400	<400	Približno drugog reda $dC_{TG}/dt = -k \cdot C_{TG}^{0,9565} \cdot C_{MeOH}^{1,0493}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$ – $2,93 \cdot 10^{-3}$	105,27	$4,34 \times 10^5$	ŠR 4,7 cm ³	T>350 °C nema uticaja na prinos, ali posle 375 °C prinos opada
Madras i sarad., 2004	Suncokretovo ulje 1:40 Metanol i etanol	200 - 400	200	Prvog reda, nepovratna $dC_{TG}/dt = -k \cdot C_{TG}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$ – $5,5 \cdot 10^{-4}$ $5,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,07 \cdot 10^{-3}$	3 za metanol 2 za etanol	$3,65 \times 10^{-6}$ $8,81 \times 10^4$	ŠR 8 cm ³	Napravljena je grška pri izračunavanju energija aktivacije u ovom radu (temperatura u Arenijusovom dijagramu je korišćena u °C)
Silva i sarad., 2007	Sojino ulje 1:40, etanol	275 300 320 350	200	Sumarna Prvog reda	$k_1=2,12 \cdot 10^{-4}$ $k_1=3,12 \cdot 10^{-4}$ $k_1=8,18 \cdot 10^{-4}$ $k_1=1,67 \cdot 10^{-3}$	78,7	$6,73 \times 10^4$	ICR 24 i 42 cm ³	Vrsta alkohola menja E _a reakcije. Metanol 35 kJ/mol i etanol 55 kJ/mol
Varma i Madras, 2007	Ricinusovo i laneno ulje 1:40	200 250 300 350	200	Sumarna Prvog reda	$k_1=6,9 \cdot 10^{-4}$ na 300 °C	70	$1,66 \times 10^4$	ŠR od 11 cm ³	

2.2.2. Analiza pretpostavke da je metanoliza triglicerida povratna reakcija

Analizom podataka, koje su objavili He i Sun (He i Sun, 2007), uočava se da reakcija alkoholize u natkritičnim uslovima zapravo nije nepovratna reakcija prvog reda, kako su ovi autori zaključili. To se pre svega odnosi na analizu kinetičkih podataka na višim temperaturama (260 – 280 °C) (Slika 21, krive 1, 2 i 3 i Slika 22).



Slika 21. Analiza kinetičkih podataka uz pretpostavku da je metanoliza nepovratna reakcija (He i Sun, 2007)



Slika 22. Zavisnost konstante brzine od temperature kada se usvoji da je metanoliza nepovratna reakcija prvog reda (eksperimentalni podaci iz rada He i Sun, 2007)



$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_2 C_{MEMK} C_{Glicerol} \quad (61)$$

$$C_{MeOH} \gg C_{TG}; C_{MEMK} > C_{GL}$$

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} - k_2 C_{MEMK} \quad (62)$$

$$X_{TG} \ln\left(\frac{X_{TGe}}{X_{TGe} - X_{TG}}\right) = k_{TG} \cdot t \quad (63)$$

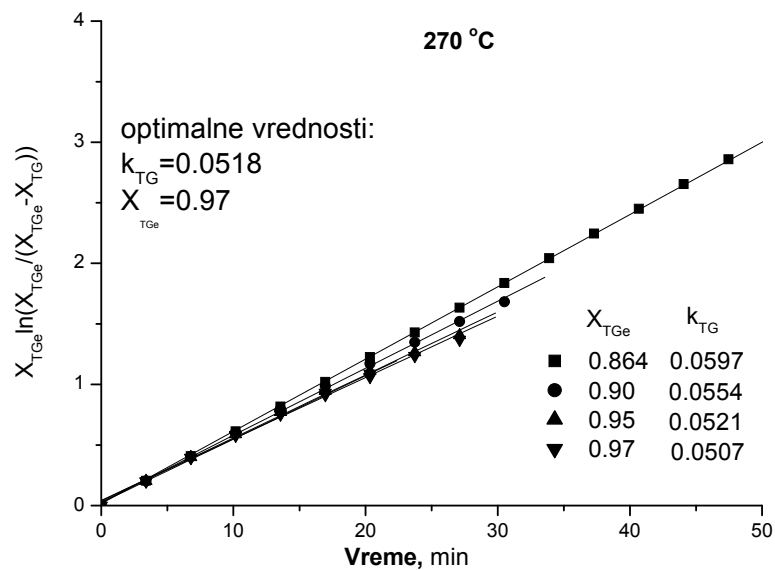
Polazeći od pretpostavke, da je reakcija alkoholize povratna reakcija prvog reda (jednačine 60-63): analizirani su eksperimentalni podaci koji su navedeni u **Tabeli 22** na osnovu odgovarajuće integralne jednačine (63) (He i Sun, 2007).

Tabela 22. Zavisnost konverzije triglicerida od vremena (He i Sun 2007)

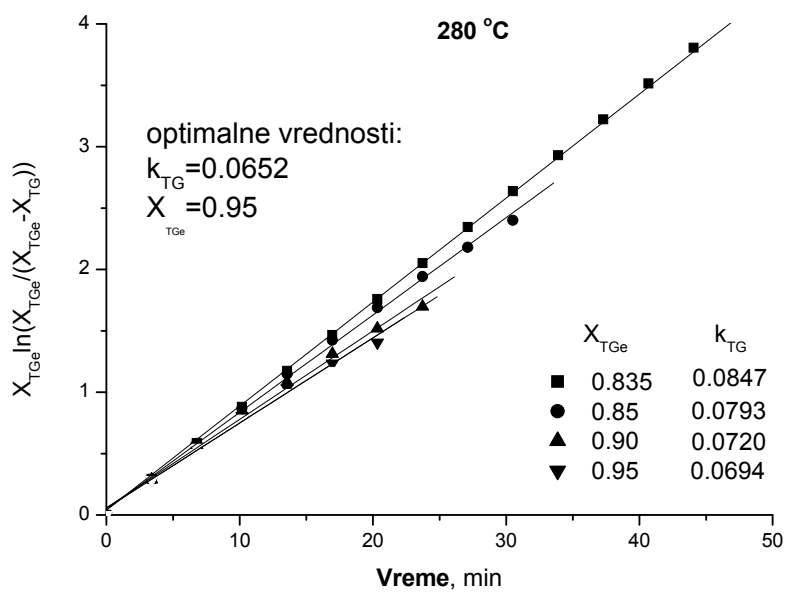
Temperature									
280 °C		270 °C		260 °C		250 °C		240 °C	
t, min	X _{TG}	t, min	X _{TG}	t, min	X _{TG}	t, min	X _{TG}	t, min	X _{TG}
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0,375	6	0,309	6	0,181	6	0,131	10	0,221
8	0,504	8	0,375	8	0,237	8	0,189	20	0,330
12	0,586	12	0,473	15	0,369	15	0,281	30	0,462
15	0,639	15	0,560	30	0,643	30	0,523	40	0,586
30	0,806	30	0,761	60	0,847	60	0,823	50	0,667
								60	0,730

Za različite vrednosti stepena konverzije na temperaturama (240–280 °C), analizirana je zavisnost $X_{TGe} \ln(X_{TGe}/(X_{TGe}-X_{TG}))$ od vremena, odnosno integralna jednačina, koja važi za slučaj da se proces metanolize može prikazati kinetičkim zakonom koji važi za povratnu reakciju prvog reda sa ciljem da se odredi ravnotežni stepen konverzije za posmatrane uslove.

Statističkom analizom, zasnovanom na određivanju minimalnog odstupanja izračunatih od eksperimentalno izmerenih vrednosti konverzije triglicerida, utvrđeno je da je optimalna vrednost za ravnotežni stepen konverzije triglicerida 0,97 odnosno 0,95 na temperaturama 270 i 280 °C, respektivno, kako je prikazano na **Slikama 23 i 24**, odnosno za ostale temperature u **Tabeli 23**.



Slika 23. Određivanje ravnotežnog stepena konverzije na 270 °C



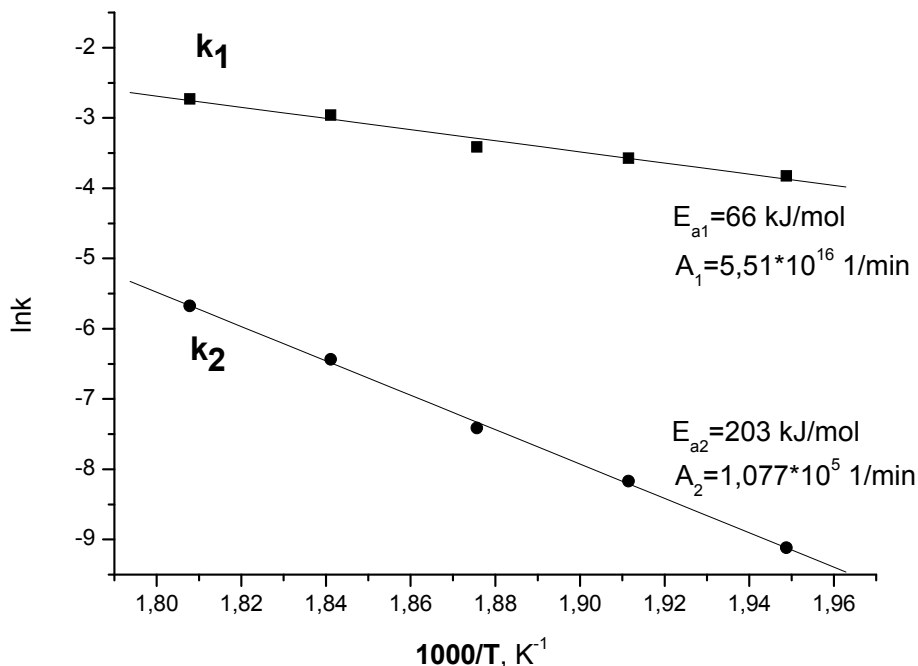
Slika 24. Određivanje ravnotežnog stepena konverzije na 280 °C

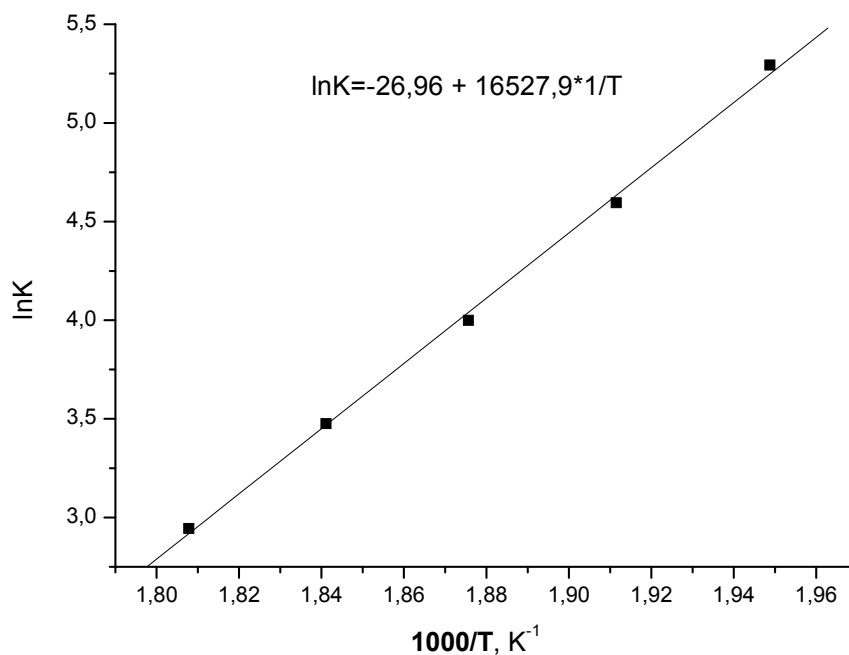
Sa ovako izračunatim ravnotežnim stepenima konverzije određena je konstanta ravnoteže, a zatim su preračunate vrednosti konstante brzine upravne, k_1 i povratne reakcije, k_2 , na različitim temperaturama i vrednosti su prikazane u **Tabeli 23**.

Tabela 23. Kinetički podaci kada se usvoji da je metanoliza triglicerida povratna reakcija prvog reda

T, °C	X _{Ae}	k ₁ , 1/min	k ₂ , 1/min	1000/T, 1/K	lnk ₁	lnk ₂	K=k ₁ /k ₂	lnK
280	0,95	0,0652	0,00343	1,808	-2,731	-5,676	19,00	2,944
270	0,97	0,0518	0,001603	1,841	-2,960	-6,436	32,33	3,476
260	0,982	0,0329	0,000603	1,876	-3,414	-7,414	54,56	3,999
250	0,99	0,0281	0,000283	1,911	-3,573	-8,169	99,00	4,596
240	0,995	0,0218	0,00011	1,949	-3,824	-9,117	199,00	5,293

Na osnovu konstanti brzina za upravnu i povratnu reakciju određene su energije aktivacije i faktori učestanosti. Energije aktivacije upravne i povratne reakcije, određene na osnovu Arenijusovog dijagrama i iznose 66 kJ/mol i 203 kJ/mol, respektivno (**Slika 25.**) pri čemu je odgovarajuća vrednost faktora učestanosti (A) $5,51 \cdot 10^{16}$ 1/min odnosno $1,077 \cdot 10^5$ 1/min. Zavisnost konstante ravnotežne od recipročne temperature je prikazana na **Slici 26.**

**Slika 25.** Zavisnost konstante brzine upravne i povratne reakcije od temperature



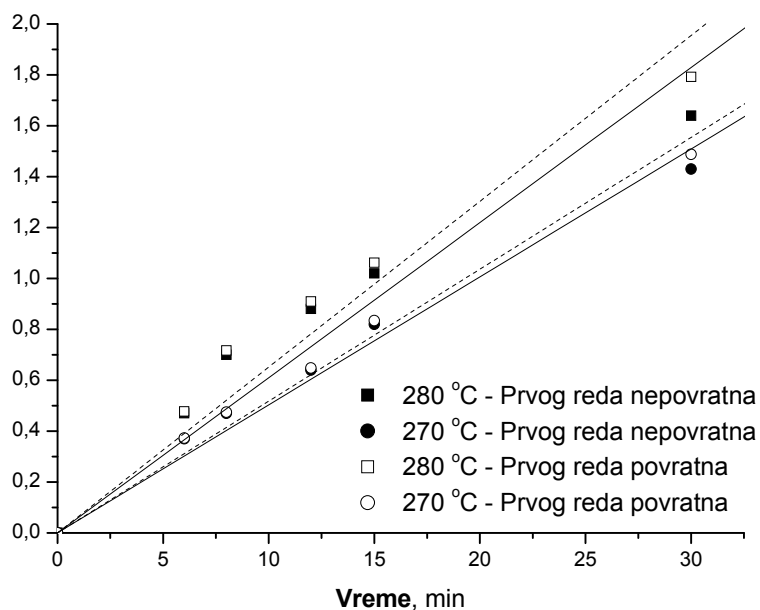
Slika 26. Temperaturna zavisnost ravnotežne konstante kada se usvoji da je metanoliza povratna reakcije prvog reda

Kako je po Arnijusovoj jednačini $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, tako proizilazi da je diferencijalna promena ravnotežne konstante ($d \ln K$, gde je $K = k_1/k_2$) sa promenom temperature, jednaka promeni entalpije povratne reakcije. Odnosno:

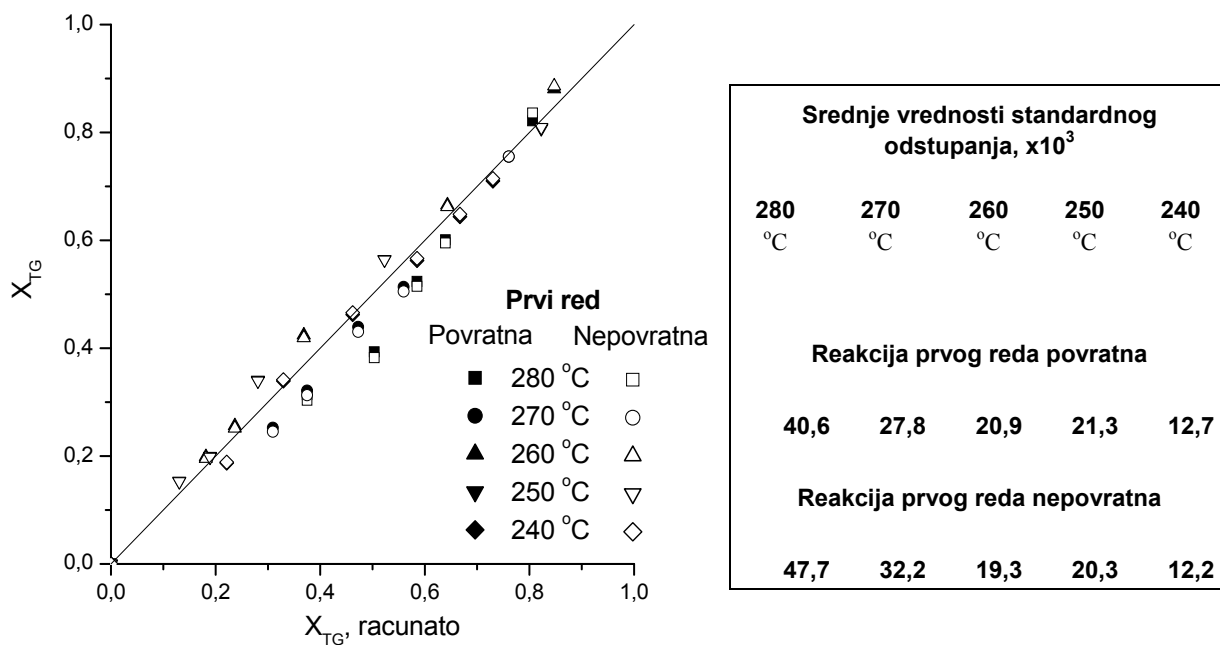
$$\frac{d \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)}{dT} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT^2} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Oдавde je promena entalpije usled reakcije metanolize triglicerida -137 kJ/mol .

Na osnovu izložene analize može da se zaključi da pretpostavka, da je metanoliza povratna reakcija prvog reda, daje nešto bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima (**Slika 27**). Standardno odstupanje predloženih modela (povratne i nepovratne reakcije prvog reda) prikazano je na **Slici 28**. Podaci ukazuju da je standardno odstupanje od eksperimentalnih vrednosti u slučaju povratne reakcije prvog reda manje u odnosu na standardno odstupanje za nepovratnu reakciju prvog reda. Takođe, može se uočiti da se sa povećanjem temperature konstanta brzine povratne reakcije znatnije uvećava dok je ova promena na nižim temperaturama zanemarljiva ($< 260 \text{ }^\circ\text{C}$).



Slika 27. Poređenje integralnih jednačina za reakciju prvog reda (nepovratna i povratna) u cilju određivanja konstante brzine upravne reakcije, k_1



Slika 28. Poređenje vrednosti stepena konverzije dobijenog eksperimentalno i izračunato primenom modela povratne i nepovratne reakcije prvog reda

2.2.3. Nepovratna reakcija drugog reda

Nakon analize reakcije metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima kao povratne reakcije prvog reda i dobijenih rezultata koji pokazuju da je pretpostavka tog modela bolja od pretpostavke da je reakcija prvog reda nepovratna, u ovom delu teze je prikazana analiza kinetičkog modela nepovratne reakcije drugog reda.

Nepovratna reakcija drugog reda, odnosno u ovom slučaju pseudo prvog reda, može da se predstavi jednačinama 64-70 .



$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_2 C_{TG} C_{MeOH} \quad (65)$$

$$= k_2 C_{TG0} (1 - X_{TG}) (C_{MeOH,0} - 3C_{TG0} X_{TG}) \quad (66)$$

$$= k_2 C_{TG0}^2 (1 - X_{TG}) (42 - 3X_{TG}) \quad (67)$$

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k_2 C_{TG0} (1 - X_{TG}) (42 - 3X_{TG}) \quad (68)$$

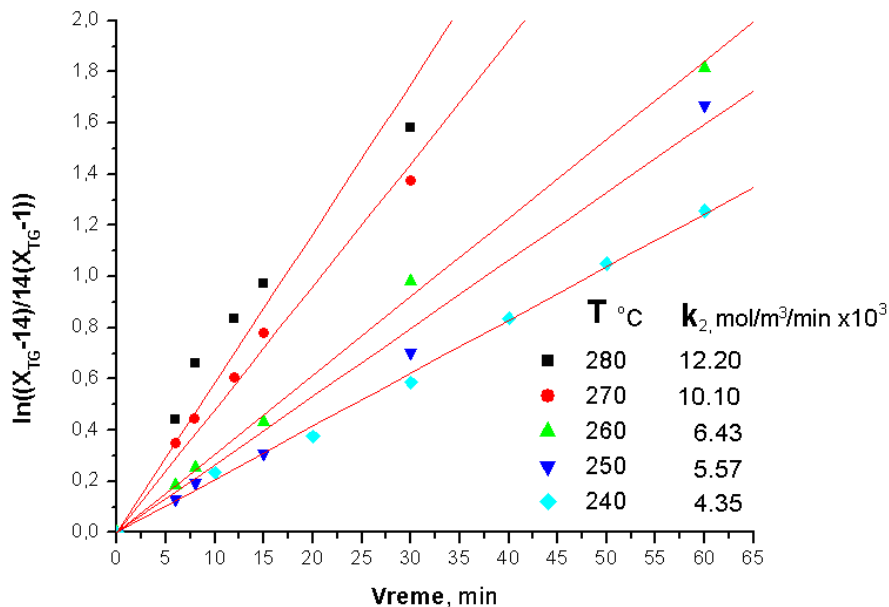
$$\frac{dX_{TG}}{X_{TG}^2 - 15X_{TG} + 14} = k_2 C_{TG0} dt \quad (69)$$

$$\ln\left(\frac{X_{TG} - 14}{14(X_{TG} - 1)}\right) = 13C_{TG0} k_2 t = 4.774 k_2 t \quad (70)$$

Gde je početna koncentracija triglicerida u reakcionoj smeši:

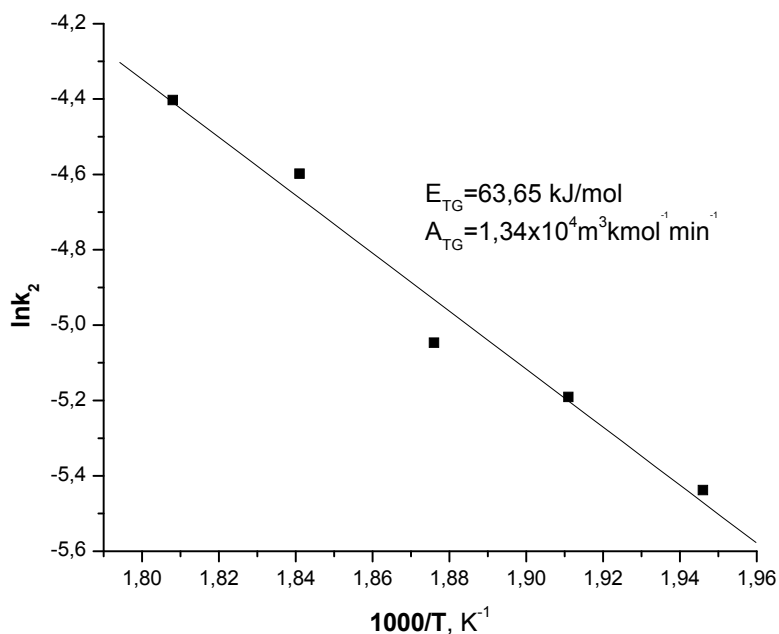
$$C_{TG0} = \left(\frac{1 \text{ kmol}}{V_{ukpno}}\right) = \left(\frac{1 \text{ kmol}}{V_{TG} + V_{MeOH}}\right) \\ = \left(\frac{1 \text{ kmol}}{\frac{(1 \text{ kmol} * 895 \text{ kg / kmol})}{900 \text{ kg / m}^3} + \frac{(42 \text{ kmol} * 32 \text{ kg / kmol})}{780 \text{ kg / m}^3}}\right) = 0.367 \text{ kmol / m}^3$$

Dobijeni rezultati analize eksperimentalnih podataka (He i Sun, 2007) su prikazani na **Slici 29.**



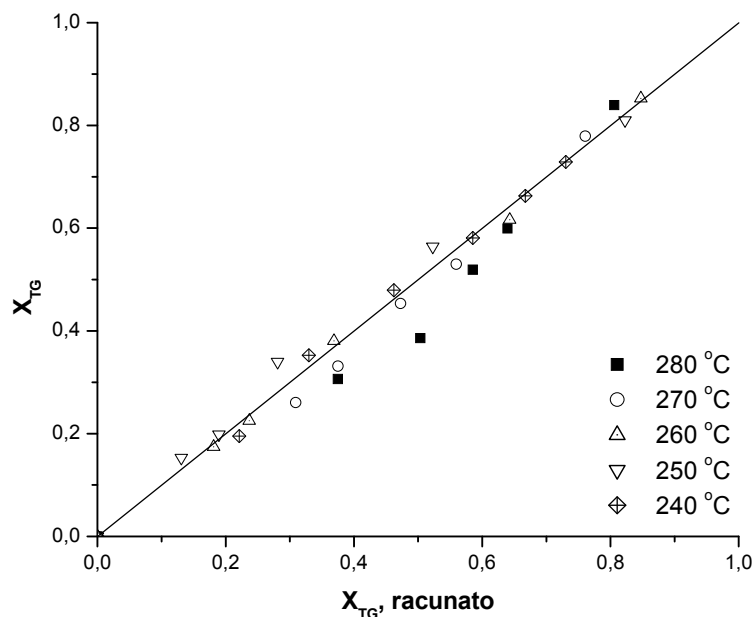
Slika 29. Nepovratna reakcija drugog reda (eksperimentalni podaci He i Sun, 2007)

Vrednosti konstanti brzine nepovratne reakcije metanolize triglicerida drugog reda kao i vrednosti energije aktivacije i predeksponencionalnog faktora su prikazani na Slici 30.



Slika 30. Zavisnost konstante brzine nepovratne reakcije drugog reda od temperature

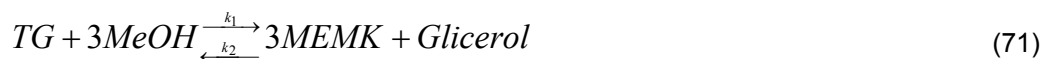
Poređenje izračunatih i eksperimentalno određenih stepena konverzije triglicerida kada se pretpostavi da je metanoliza triglicerida nepovratna reakcija drugog reda prikazano je na Slici 31. Na osnovu ove analize i one koja je urađena za povratnu reakciju prvog reda može se uočiti da se bolja slaganja izračunatih i eksperimentalnih vrednosti dobijaju za povratnu reakciju prvog reda na 240 do 260 °C, dok je bolje slaganje za nepovratnu reakciju drugog reda na 270 i 280 °C.



Slika 31. Poređenje vrednosti stepena konverzije dobijenog eksperimentalno i izračunatog primenom modela nepovratne reakcije drugog reda

2.2.4. Povratna reakcija drugog reda

Na osnovu eksperimentalno određenih konverzija triglicerida u natkritičnim uslovima jasno se uočava da je ona limitirana uspostavljanjem ravnoteže između glicerola i metil estara sa jedne strane te glicerida i metanola sa druge strane. Stoga treba usvojiti i analizirati realnu pretpostavku da je sumarna reakcija metanolize triglicerida zaista povratna reakcija drugog reda (jednačine 71-77).



$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_2 C_{MEMK} C_{Glicerol} \quad (72)$$

$$= k_1 C_{TG0}^2 (1 - X_{TG})(M_{MeOH} - 3X_{TG}) - 3k_2 C_{TG0}^2 X_{TG}^2 \quad (73)$$

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = 0 \quad (u \text{ ravnoteži}) \quad (74)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{3X_{TGe}^2}{(1 - X_{TGe})(M_{MeOH} - 3X_{TGe})} \quad (75)$$

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = C_{TG0} \frac{dX_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG0}^2 \left[(1 - X_{TG})(M_{MeOH} - 3X_{TG}) - \frac{3X_{TG}^2}{K} \right] \quad (76)$$

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = aX_{TG}^2 + bX_{TG} + c \quad (76a)$$

$$a = \left(3 - 3\frac{1}{K}\right)$$

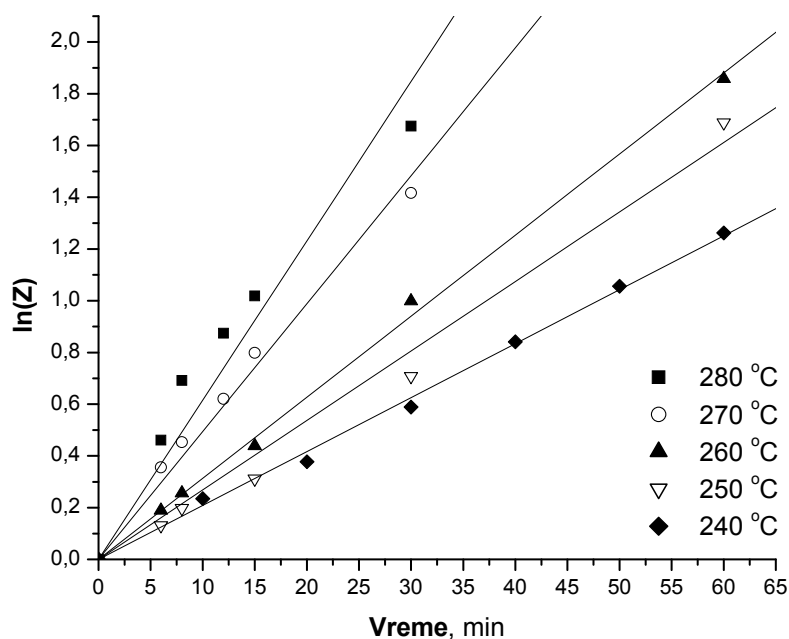
$$b = -(M_{MeOH} + 3) = -45$$

$$c = M_{MeOH} = 42$$

$$\Delta = 4ac - b^2 = -\left(1521 + \frac{504}{K}\right)$$

$$\ln \left[\left(\frac{2aX_{TG} + b - \sqrt{\Delta}}{2aX_{TG} + b + \sqrt{\Delta}} \right) \left(\frac{b + \sqrt{\Delta}}{b - \sqrt{\Delta}} \right) \right] = \ln(Z) = (k_1 C_{TG0} \sqrt{-\Delta})t \quad (77)$$

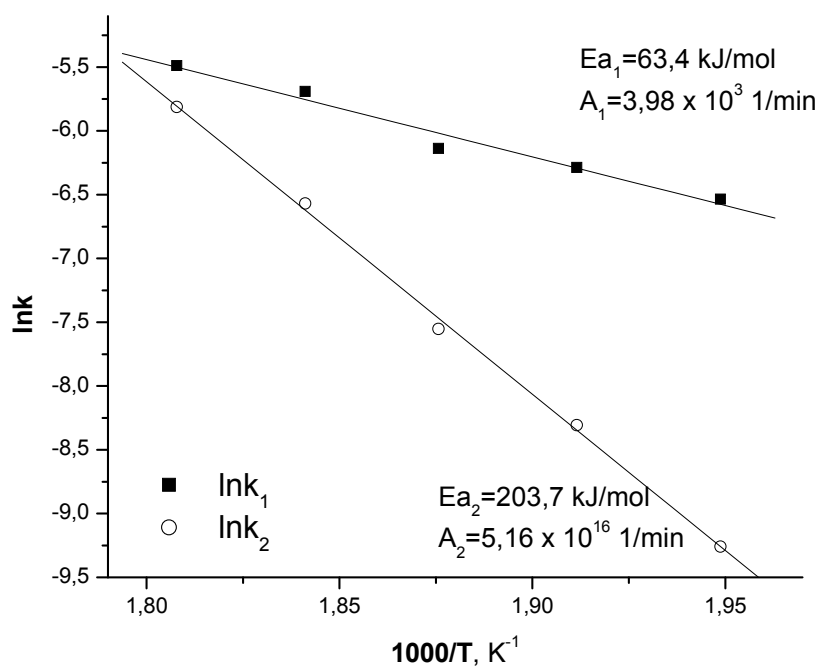
Dobijeni rezultati su prikazani na **Slici 32**, a određene konstante brzine upravne i povratne reakcije u **Tabeli 24**.



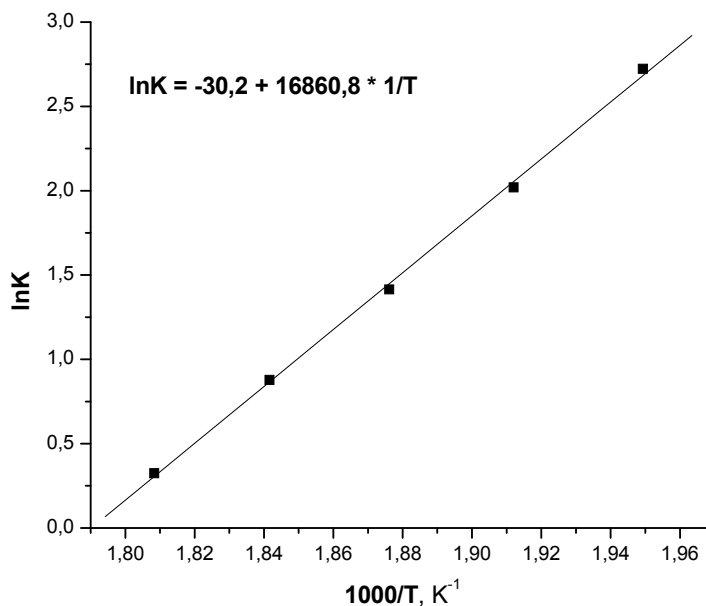
Slika 32. Analiza integralne jednačine (77) u slučaju da je metanoliza triglicerida povratna reakcija drugog reda (eksperimentalni podaci He i Sun, 2007)

Tabela 24. Analiza eksperimentalnih podataka (He i Sun, 2007) za povratnu reakciju drugog reda

T, °C	X _{Ae}	k ₁ , kmol/m ³ /min	K=k ₁ /k ₂	k ₂ , kmol/m ³ /min	1000/T, 1/K	lnk ₁	lnk ₂	lnK
280	0,95	4,14*10 ⁻³	1,383	2,99*10 ⁻³	1,808	-5,488	-5,812	0,3244
270	0,97	3,38*10 ⁻³	2,407	1,40*10 ⁻³	1,841	-5,691	-6,570	0,8784
260	0,982	2,16*10 ⁻³	4,116	5,25*10 ⁻⁴	1,876	-6,138	-7,553	1,4147
250	0,99	1,86*10 ⁻³	7,533	2,47*10 ⁻⁵	1,911	-6,287	-8,306	2,0194
240	0,995	1,46*10 ⁻³	15,226	9,53*10 ⁻⁵	1,949	-6,536	-9,259	2,7230

**Slika 33.** Zavisnost konstante brzine upravne i povratne reakcije od temperature

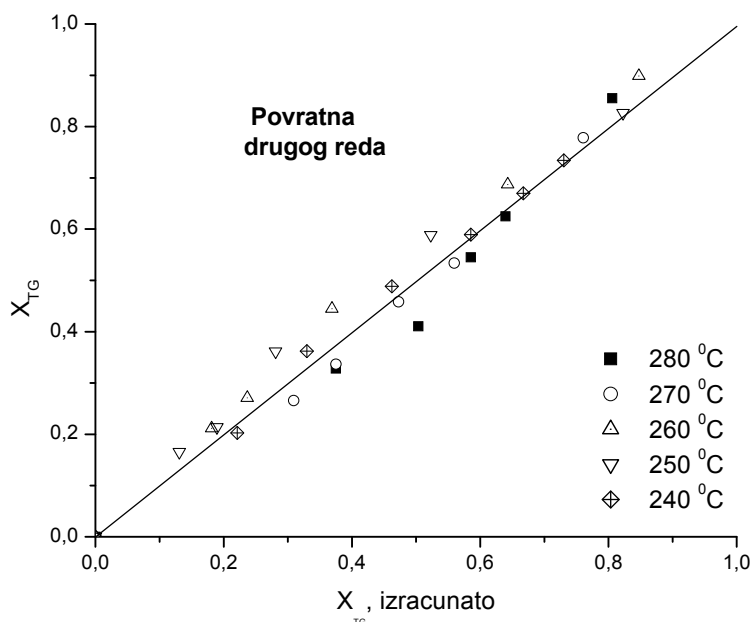
Sa **Slike 33** se može videti da su energije aktivacije upravne i povratne reakcije 63,4 kJ/mol i 203,7 kJ/mol, respektivno, a faktori učestanosti imaju sledeće vrednosti: $3,98 \times 10^3$ za upravnu i $5,16 \times 10^{16}$ za povratnu reakciju. Zavisnost konstante ravnoteže od temperature je prikazana na **Slici 34**.



Slika 34. Zavisnost konstante ravnotežne povratne reakcije drugog reda od temperature

Kako je promena ravnotežne konstante ($\ln K$, gde je $K=k_1/k_2$) sa promenom temperature, jednaka promeni entalpije usled reakcije, tako na osnovu pretpostavke da je metanoliza triglicerida povratna reakcija drugog reda, proizilazi da promena entalpija ove reakcije iznosi -140 kJ/mol, što je slično sa izračunatom promenom entalpije usled metanolize triglicerida kada se usvoji da je reakcija povratna prvog reda (-137 kJ/mol).

Odstupanje izračunatih konverzija triglicerida kada je pretpostavljena povratna reakcija drugog reda od eksperimentalno izmerenih vrednosti konverzije je prikazana na **Slici 35**.



Slika 35. Poređenje vrednosti stepena konverzije dobijenog eksperimentalno i izračunato kod modela povratne reakcije drugog reda

2.2.5 Uporedna analiza pretpostavljenih kinetičkih modela

U **Tabeli 25** su prikazana standardna odstupanja izračunatih vrednosti konverzija na osnovu različitih kinetičkih modela i odgovarajućih eksperimentalnih vrednosti. Najmanje odstupanje je u slučaju modela nepovratne reakcije drugog reda na temperaturama od 240 - 260 °C, dok je na temperaturi od 270 i 280 °C dobijeno najbolje slaganje kada se pretpostavi da je u pitanju povratna reakcija drugog reda.

Tabela 25. Standardno odstupanje konverzija dobijenih izračunavanjem preko analiziranih kinetičkih modela od eksperimentalnih vrednosti

Srednje vrednosti standardnog odstupanja, $\times 10^3$					
Kinetički model	280 °C	270 °C	260 °C	250 °C	240 °C
Reakcija prvog reda nepovratna	47,7	32,2	19,3	20,3	12,2
Reakcija prvog reda povratna	40,6	27,8	20,9	21,3	12,7
Reakcija drugog reda nepovratna	46,1	22,6	8,8	20,4	10,5
Reakcija drugog reda povratna	34,5	19,7	33,4	29,6	12,0

2.2.6 Složena uporedno-uzastopna reakcija

Kao što se moglo videti u prethodnom poglavlju ove teze, je da svi predloženi kinetički modeli pokazuju približno isto odstupanje od eksperimentalnih podataka. Razlog tome je da se reakcija odvija u velikom višku metanola (42:1, metanol u odnosu na ulje), tako da su svi modeli pojednostavljeni i pri tome svedeni kao reakcija pseudo prvog reda: povratna ili nepovratna.

Takvoj situaciji su doprineli i ravnotežni stepeni konverzije, koji su veoma bliski jedinici. Međutim, za tačno i realno opisivanje kinetike ovakvog reakcionog sistema, porebno je sistem posmatrati kao uzastopno-uporednu reakciju povratnu po svim stupnjevima.

Kao što je i pokazano u teorijskom delu ove teze, reakcija transesterifikacije se može posmatrati kao da se odvija kroz tri faze reagovanja. Na osnovu te pretpostavke i na osnovu eksperimentalnih podataka (He i Sun 2007), izračunate su konstante brzina upravne i povratne reakcije za sve faze. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara su prikazane u **Tabeli 26**.

Tabela 26. Izračunati kinetički parametri

	T, C	X _{ae}	Prave vrednosti konstanti, m ³ /min/kmol		lnk _{upravne}	lnk _{povratne}	lnK		
			k1 m ³ /min/kmol	k2				k _{upravne}	k _{povratne}
Faza 1	280	0,95	0,06955	0,00417	0,01251	0,009483	-4,38123	-4,65825	0,277028
	270	0,97	0,05357	0,003346	0,010038	0,004377	-4,60138	-5,43139	0,830014
	260	0,982	0,03328	0,00213	0,00639	0,001631	-5,05302	-6,41856	1,365541
	250	0,99	0,0282	0,001835	0,005505	0,000768	-5,2021	-7,17172	1,969622
	240	0,995	0,02432	0,001599	0,004797	0,000331	-5,33976	-8,01339	2,673628
Faza2	280	0,95	0,06794	0,004261	0,008522	0,00308	-4,7651	-5,78283	1,017721
	270	0,97	0,0522	0,003417	0,006834	0,00142	-4,98585	-6,5571	1,571253
	260	0,982	0,03262	0,002191	0,004382	0,000532	-5,43025	-7,53887	2,108617
	250	0,99	0,02742	0,001874	0,003748	0,000249	-5,58653	-8,29806	2,711525
	240	0,995	0,02368	0,001636	0,003272	0,000107	-5,72235	-9,14268	3,420328
Faza 3	280	0,95	0,07803	0,004798	0,004798	0,00159	-5,33956	-6,44402	1,104465
	270	0,97	0,05939	0,003706	0,003706	0,000724	-5,5978	-7,23072	1,632917
	260	0,982	0,03901	0,002455	0,002455	0,000285	-6,00963	-8,16302	2,153393
	250	0,99	0,03231	0,002045	0,002045	0,000131	-6,19236	-8,94031	2,747956
	240	0,995	0,02429	0,001543	0,001543	4,91E-05	-6,47403	-9,92165	3,447625

Po definiciji faza može se reći da brzina u svakoj fazi predstavlja brzinu reagovanja triglicerida, diglicerida i monoglicerida, respektivno.

Na osnovu ovako dobijenih konstanti brzina reakcija i na osnovu izvedene zavisnosti brzina reagovanja glicerida, može da se usvoji da brzina reagovanja triglicerida, diglicerida i monoglicerida ima sledeći poredak: $3(-r_{TG})=2(-r_{DG})=(-r_{MG})$, stoga je potrebno vrednosti konstanti u prvoj i drugoj fazi pomnožiti sa 3 odnosno sa 2. Dobijene vrednosti su prikazane u **Tabeli 26**.

Na osnovu dobijenih kinetičkih parametara i korišćenjem programskog paketa Polymath Educational 6.10 (Polymath Software, P. O. Box 523, Willimantic, CT 06226-0523, USA) rešen je sistem diferencijalnih jednačina:

$$d(C1) / d(t) = -k_{11} \cdot C1 \cdot C2 + k_{12} \cdot C3 \cdot C4$$

$$C1(0) = 0.36723$$

$$C4 = C3 + 2 \cdot C5 + 3 \cdot C6$$

$$C2 = 15.42366 - C4$$

$$d(C3) / d(t) = k_{11} \cdot C1 \cdot C2 - k_{21} \cdot C2 \cdot C3 - k_{12} \cdot C3 \cdot C4 + k_{22} \cdot C4 \cdot C5$$

$$C3(0) = 0$$

$$d(C5) / d(t) = k_{21} \cdot C2 \cdot C3 - k_{31} \cdot C2 \cdot C5 + k_{32} \cdot C4 \cdot C6 - k_{22} \cdot C4 \cdot C5$$

$$C5(0) = 0$$

$$C6 = 0.36723 - C1 - C3 - C5$$

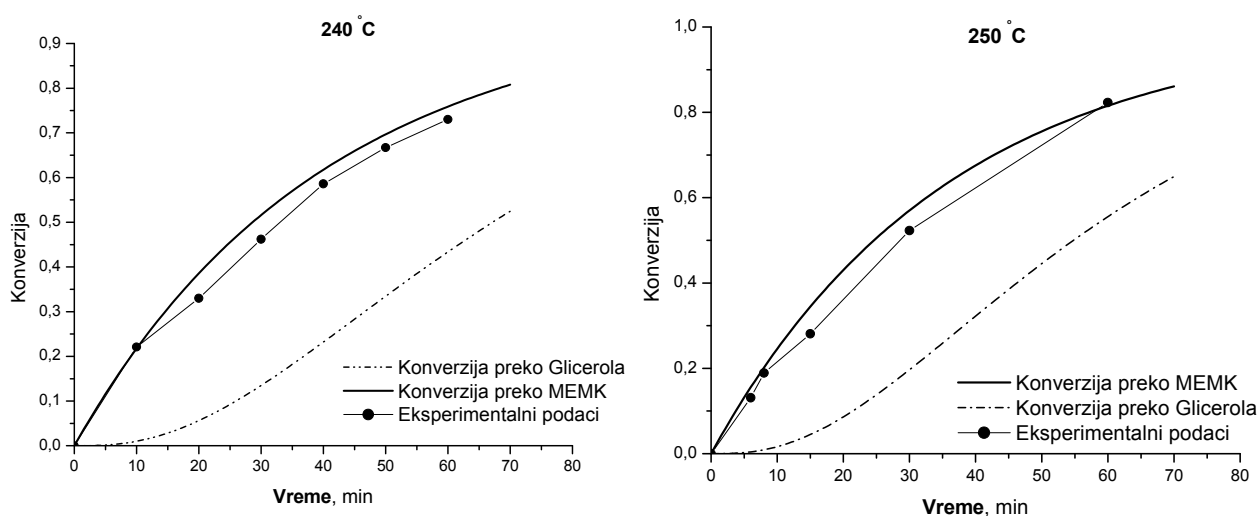
$$x = 0.333 \cdot (15.42366 - C2) / 0.36723$$

$$z = C6 / 0.36723$$

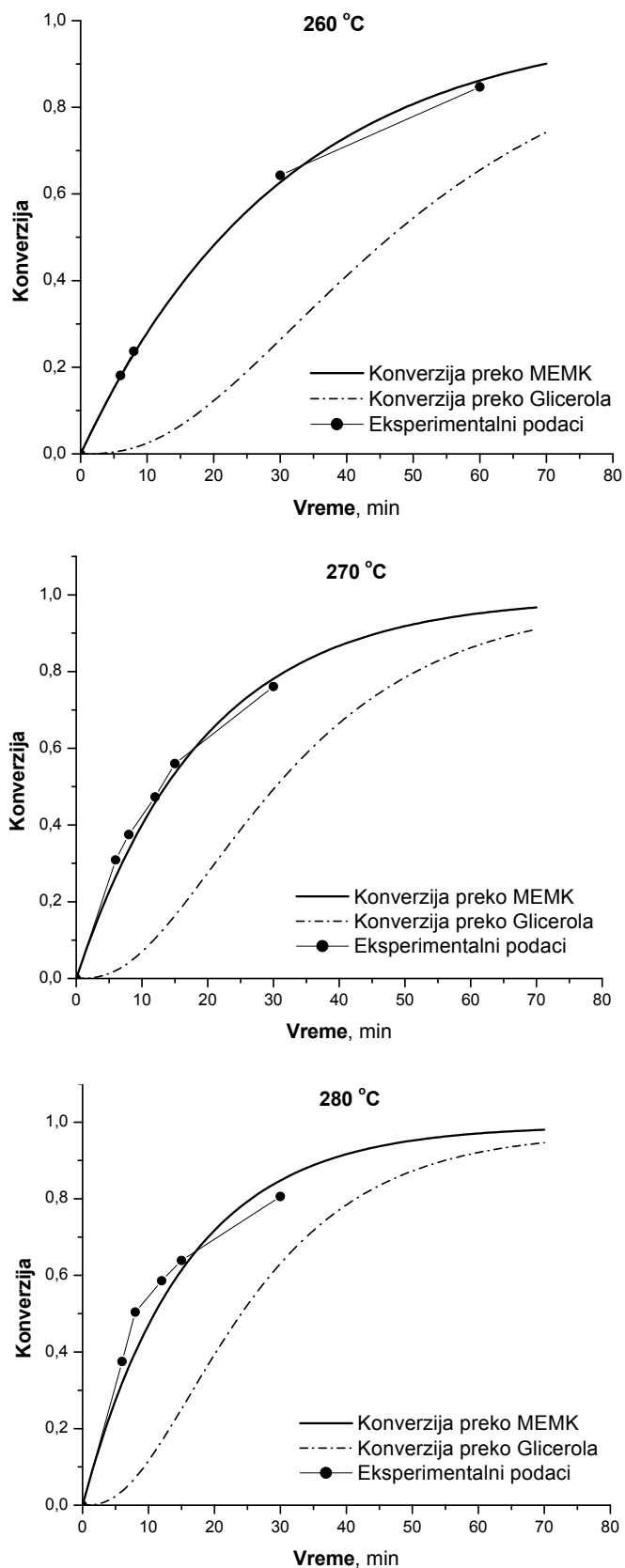
$$t(0) = 0$$

$$t(f) = 70 \text{ min}$$

i rezultati su poređeni sa eksperimentalnim i dobijenu rezultati su prikazani na **Slikama 36 i 37**.



Slika 36. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih konverzija triglicerida (na 240 i 250 °C) kada se metanoliza posmatra kao složena uporedno-uzastopna povratna reakcija drugog reda



Slika 37. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih konverzija triglicerida (na 260, 270 i 280 °C) kada se metanoliza posmatra kao složena uporedno-uzastopna povratna reakcija drugog reda

Izračunati stepeni konverzije triglicerida se veoma dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima na svim posmatranim temperaturama (240 – 280 °C) (**Tabela 27**). Ako bi uporedili rezultate sa rezultatima u **Tabeli 25**, može se videti da je na temperaturi od 240 °C bolje poklapanje sa eksperimentalnim dobijeno u slučaju kada se pretpostavi da je reakcija drugog reda nepovratna. Taj rezultat je i u skladu sa činjenicom da se reakcija na 240 °C odvija u dve faze (**Tabela 27**) gde je kontakt između glicerola i MEMK onemogućen u toj meri da ne postoji povratna reakcija i ravnotežni stepen je jednak 1.

Tabela 27. Standardno odstupanje konverzija dobijenih izračunavanjem preko analiziranog kinetičkog modela od eksperimentalnih vrednosti

Srednje vrednosti standardnog odstupanja, x10³					
Kinetički model	280 °C	270 °C	260 °C	250 °C	240 °C
<i>Složena uporedno-uzastopna reakcija drugog reda</i>	31,7	15,3	6,6	18,7	19,5
<i>Broj faza tokom reakcije</i>	2 početak 1 na kraju	2 početak 1 na kraju	2 početak 1 na kraju	2 početak 1 na kraju	2

Zaključak:

Složenu reakciju metanolize triglicerida čine tri uzastopne povratne reakcije, u kojima u prvoj nastaje diglicerid koji zatim reaguje sa još jednim molom metanola dajući monoglicerid. U poslednjoj reakciji monoglicerid reaguje sa metanolom pri čemu nastaje matil estar masnih kiselina i glicerol. U svakom stupnju ove složene reakcije utroši se po jedan mol metanola i nastane po jedan mol metil estara masnih kiselina. Sve reakcije su povratne ali se detaljnom analizom eksperimentalnih podataka o konverziji triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima za metanol došlo do sledećih zaključaka:

Subkritični uslovi:

- Kinetika metanolize triglicerida se može opisati modelom koji uključuje tri nepovratne reakcije prvog reda u svakom stupnju ove složene reakcije. Određene su konstante brzina za sve tri reakcije koje se slažu sa literaturnim podacima koji se odnose na druge subkritične uslove (pritiska i temperature) i za drugu vrstu biljnog ulja. Konstante brzina reakcija na 200 – 220 °C su reda $10^{-5} \text{ kg}_{\text{smeše}}/\text{kg}_{\text{metanola}}/\text{s}$.

Natkritični uslovi:

- Analizirani su eksperimentalni podaci objavljeni u literaturi (240 do 280 °C, i 280 bar) i pri tome testirani različiti kinetički modeli. Analizom odgovarajućih integralnih jednačina pokazano je da je kinetiku metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima moguće i jeste najbolje prikazati kao uzastopno-uporednu povratnu reakciju drugog reda. Sa povećanjem temperature, na kojoj se izvodi metanoliza triglicerida, smanjuje se vrednost ravnotežnog stepena konverzije triglicerida, što ukazuje da se znatnije ubrzava povratna reakcija.

3. Fazna ravnoteža tokom metanolize triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima

3.1. Pregled literature i rastvorljivost komponenti

- 3.1.1 Rastvorljivost glicerida i metil estara u metanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima po Krastilu
- 3.1.2 Gustine analiziranih komponenti određene primenom RK-ASPEN jednačine stanja

3.2. Fazna ravnoteža pri metanolizi triglicerida u subkritičnim uslovima

- 3.2.1 Eksperimentalna ispitivanja i simulacija fazne ravnoteže na 211 °C i 45 bar
- 3.2.2 Simulacija i fazna ravnoteža pri metanolizi ulja na 150 °C i 10 bar

3.3. Fazna ravnoteža metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

3.4. Provera modela RK-ASPEN i simulacije faza pri metanolizi triglicerida na visokim pritiscima i temperaturama

- 3.4.1 Analiza fazne ravnoteže na 420 °C i 120 bar
- 3.4.2 Eksperimentalna ispitivanja fazne ravnoteže sistema metilestri – metanol - glicerol

Ravnoteža faza je jedan od najvažnijih analiza koja daje podatke za tačno i realno opisivanje reakcionog sistema i definisanje kinetike reakcije. Od toga da li se reakcioni sistem (metanol i trigliceridi) na različitim pritiscima i temperaturama ponaša kao jedna, dve ili više faza sa različitim udelima pojedinih komponenti u slučaju višefaznog sistema zavisi kako se može na najbolji način definisati kinetika procesa metanolize. Situacija se dodatno komplikuje sa povećanjem konverzije triglicerida jer se stvaraju kako konačni proizvodi (metil estri masnih kiselina i glicerol) tako i međuproizvodi (mono i digliceridi) metanolize. Nastajanje proizvoda i međuproizvoda reakcije svakako utiče na promenu sastava u različitim fazama ali dovodi i do promene broja faza u zavisnosti od pritiska i temperature, što utiče na brzinu procesa ali dovodi do promene mehanizma same reakcije metanolize.

Stoga je u ovom delu teze sagledana termodinamička ravnoteža ovako složenog sistema pri subkritičnim i natkritičnim uslovima izvođenja metanolize.

3.1 Pregled literature i rastvorljivost komponenti

Do sada je u literaturi objavljeno nekoliko radova o rastvorljivosti triglicerida, metanola, metilestara i glicerola ali na uslovima pritiska i temperature koji su znatno niži od subkritičnih uslova za metanol.

Dobro je poznato da je mešljivost metanola i triglicerida veoma mala, gotovo zanemarljiva što je posledica njihove razlike u veličini molekula i polarnosti, tako da metanol i trigliceridi na sobnim uslovima formiraju dve tečne faze.

Boocock i saradnici (Boocock i sarad. 1996, 1998) su objavili da je početna koncentracija (rastvorljivost) ulja u metanolu oko 3.7 g/L (u molskim procentima je ta vrednost zanemarljiva) na 303.2K.

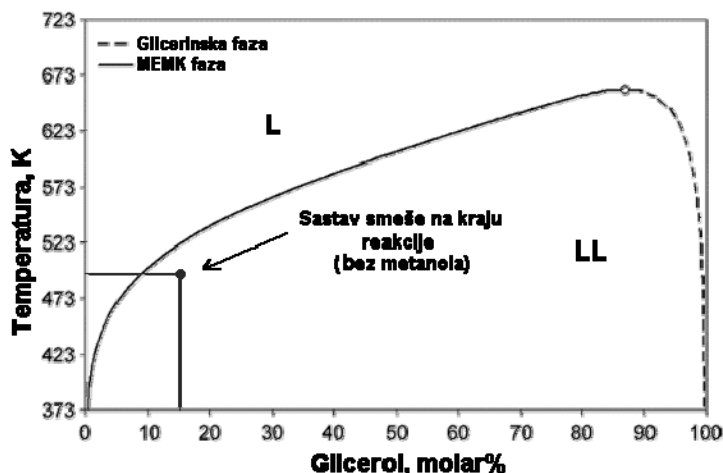
Thang i saradnici (Thang i sarad., 2006) su utvrdili da na svim analiziranim pritiscima (60 – 100 bar) rastvorljivost metanola u trioleinu i trioleina u metanolu raste sa porastom temperature. Na većim pritiscima (90 - 100 bar) rastvorljivost je osetljivija na promene temperature. Oni su takođe objavili podatke o ravnoteži dve tečne faze sistema metanol i triolein na 353 i 463K i 60, 80 i 100 bar (iznad pritiska ključanja smeše ove dve komponente). Potpuna mešljivost (rastvorljivost) ove dve tečne faze je uočena na temperaturama iznad 470K za sistem metanol i ulje soje.

Nedavno izvedena istraživanja (Hegel i sarad., 2007; 2008; Tang i sarad., 2006) su pokazala da potpuna rastvorljivost ulja i metanola može biti postignuta na temperaturama između 470 i 480 K što je manje od kritične temeprature metanola.

U radovima Chiu i saradnika (Chiu i sarad., 2005) i Negi i saradnika (Negi i sarad., 2006) je ispitivana fazna ravnoteža sistema metil estara sa monogliceridima, glicerolom i metanolom. Chiu i saradnici su koristili Wilsonov koeficijent aktivnosti za predviđanje raspodele metanola između metilestarske i metanolske faze (situacija koja odgovara kraju reakcije metanolize). Negi i saradnici su poredili eksperimentalne podatke i podatke dobijene izračunavanjem sa UNIFAC modelom i dobili veoma dobra slaganja u sistemu sa metiloleatom ali ne i sa monooleinom. Ni jedan od prethodnih metoda ne uzima u obzir asocijaciju (cros asocijaciju) istih ili različitih molekula, a nije primenljiv za predviđanje fazne ravnoteže na visokim temperaturama ili u blizini kritičih uslova.

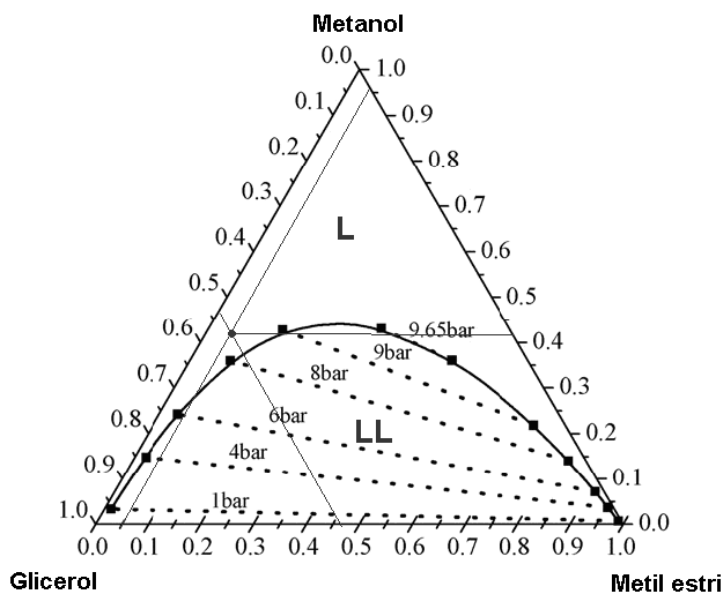
Korelacija podataka Tanga i saradnika (Thang i sarad., 2006) sa GCA jednačinom stanja pokazuje da se ostvaruje potpuna rastvorljivost metanola i ulja na 470 K kada je pritisak u sistemu 80 bar. Iz direktne analize faznog prelaza objavljenim od strane Hegela i saradnika (Hegel i sarad., 2007; 2008) i vrednosti dobijenih sa GCA jednačinom stanja pokazano je da je faznu ravnotežu binarnog sistema biljno ulje i metanol moguće po Koncnenburg-Skot (Konznenburg i Scott, 1980) klasifikaciji predstaviti kao ravnotežu dve tečne faze (tečnost – tečnost) na temperaturama ispod kritične vrednosti za ovaj sistem (Tip II).

U prvom radu Hegel i saradnici (Hegel i sarad., 2007) su pokazali da sa porastom molskog odnosa metanol prema ulju (od 66 do 102 na 126 i 116 bar uz dodatak 4,62 i 5,51 mas% propana kao korastvarača) temperatura faznog prelaza iz ravnoteže para tečnost u natkritično stanje opada (588 K i 566 K). Do istog zaključka se došlo sa povećanjem masenog udela propana u smeši. Zaključak ovih autora je da se reakcija metanolize triglicerida najverovatnije odigrava u "lakšoj" natkritičnoj fazi gde su ulje i monogliceridi i digliceridi delimično rastvorljivi u veoma velikoj količini metanola i da difuzija u takvoj fazi utiče na brzinu reakcije.



Slika 38. Ravnotežea metilestara i glicerola određena GCA jednačinom stanja. (°)kritična temperatura (Hegel i sarad., 2008)

Metil estri i glicerol kao proizvodi reakcije transesterifikacije su takođe potpuno nemešljivi za sastav koji odgovara kraju ove reakcije (**Slika 38**) ali se sa dodatkom metanola u taj sistem njihova mešljivost povećava. Za sistem metanol, metilestri i glicerol postoji ravnoteža dve tečne faze (Hegel i sarad., 2008). Takođe, prisustvo monoglicerida u smeši metilestri i glicerol povećava mešljivost glicerola i metil estara (Negi i sarad., 2006) (**Slika 39**).



Slika 39. Binodalne krive za metilestre, metanol i glicerol sistem na 423,15K (mas% frakcije) određene korišćenjem GCA jednačine stanja na niskom pritisku. Kompletna mešljivost se ostvaruje na pritisku od 9,65 bar (Hegel i sarad., 2008)

Trigliceridi i metanol su potpuno mešljivi u metil estrima pa se stoga, dodatkom metil estara u ovakav sistem, rastvorljivost triglicerida u metilestrima značajno povećava (Zhou i sarad., 2006). Potpuna mešljivost ovog trojnog sistema (trigliceridi, metanol i metilestri) se postiže kada smeša sadrži 70 mas% metil estara (Zhou i sarad., 2006) na sobnim uslovima.

3.1.1 Rastvorljivost glicerida i metil estara u metanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima po Krastilu

Rastvorljivost triglicerida, diglicerida, monoglicerida i metil estara u metanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima je veoma bitan parametar za analizu podataka do kojih se može doći simulacijom fazne ravnoteže tokom reakcije između metanola i triglicerida. Rastvorljivost u uslovima visokog pritiska i temperature se najbolje može odrediti empirijskom jednačinom koju je definisao Krastil (Crastil) (Guclu-Ustundag i Temelli, 2000):

$$\ln C = k \ln \rho + \frac{a}{T} + b$$

gde su:

c - rastvorljivost rastvorka u natkritičnom fluidu (g/dm³)

d - gustina čistog rastvarača (g/ dm³)

k - broj molekula u solvatisanom kompleksu

a - parametar koji zavisi od ukupne toplote rastvaranja

b - parametar koji zavisi od molekulskih masa i asocijacione konstante

T- temperatura, K.

Primena Krastilove jednačine se ne preporučuje u slučaju veoma polarnih jedinjenja i kada je vrednost redukovane gustine veća od 1,5.

Za analizirane temperature i pritiske metanolize triglicerida u ovoj tezi, gustina metanola je u granicama od 56 do 580 g/cm³, dok je kritična gustina metanola 280 g/cm³, stoga je ova jednačina primenljiva za izračunavanje rastvorljivosti jer je redukovana gustina manja ili neznatno veća od preporučene vrednosti.

Vrednosti parametara a, k i b su date u **Tabeli 28**.

Tabela 28. Vrednosti parametara u Krastilovoj jednačini za monoolein, diolein i triolein

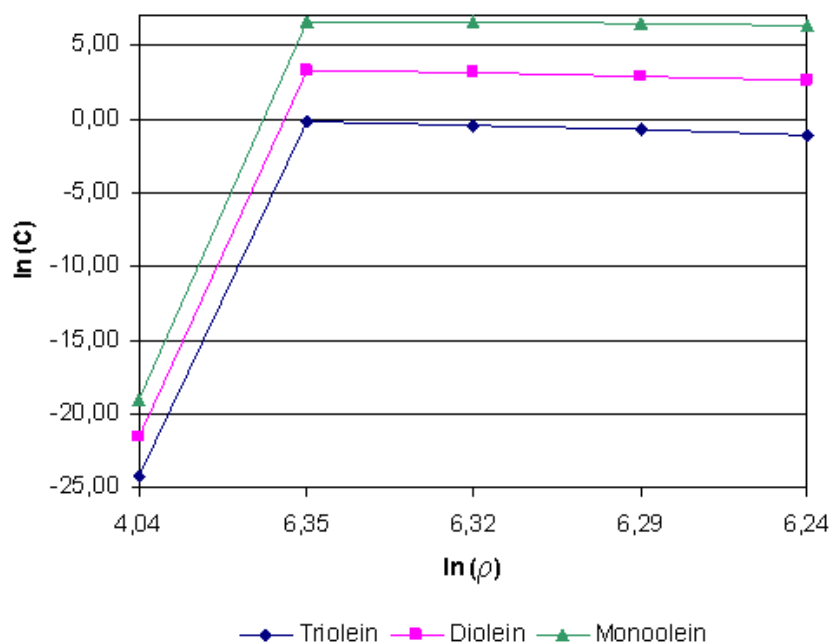
Parametar	k	a	b
Triolein	10,28	-2057	-61,5
Diolein	10,48	-4601	-54,3
Monoolein	10,68	-7925	-45,8

U **Tabeli 28** su navedene vrednosti parametara koje se mogu iskoristiti za izračunavanje rastvorljivosti triglicerida, diglicerida i monoglicerida u metanolu u subkritičnim i natkritičnim uslovima. Iz **Tabele 29** i **Slike 40** se vidi da se rastvorljivost glicerida povećava u nizu trigliceridi<digliceridi<monogliceridi. Rastvorljivost glicerida u subkritičnim uslovima takođe je zanemarljiva, gotovo kao na normalnim, sobnim uslovima. U natkritičnim uslovima rastvorljivost glicerida se povećava ali je rastvorljivost triglicerida i dalje veoma mala (0,09 mas%) dok je rastvorljivost monooleina potpuna.

Tabela 29. Rastvorljivost mono-, di- i trioleina u metanolu

Gustina metanola, g/dm ³	Temperatura, K	Pritisak, MPa	Triolein	Diolein	Monoolein
			Rastvorljivost (C), g/dm ³		
56,60	484,15	4,5	$2,89 \times 10^{-11}$	$4,53 \times 10^{-10}$	$5,21 \times 10^{-9}$
574,50	513,15	28	0,8232	27,62	743,64
556,19	523,15	28	0,6370	23,35	706,86
536,54	533,15	28	0,4738	18,89	639,59
514,42	543,15	28	0,3240	14,24	536,39

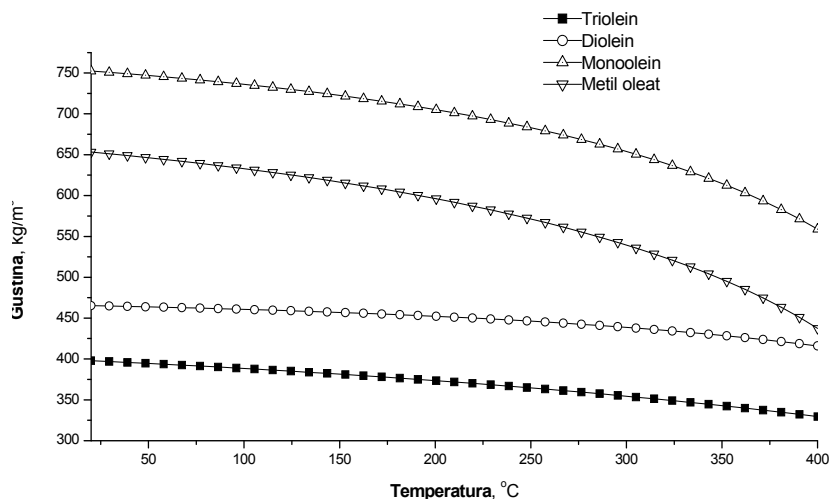
Može se stoga zaključiti da se sa povećanjem temperature, a samim tim i pritiska u sistemu, koji čine gliceridi i metanol, rastvorljivost tri-, di- i monoglicerida se povećava do uslova koji odgovaraju natkritičnim za metanol. Iznad kritične tačke, sa povećanjem temperature u sistemu, opada gustina metanola, a time i rastvorljivost glicerida u metanolu (**Slika 40**).



Slika 40. Rastvorljivost mono, di i trioleina (C, g/dm³) u metanolu u zavisnosti od njegove gustine (ρ , g/dm³)

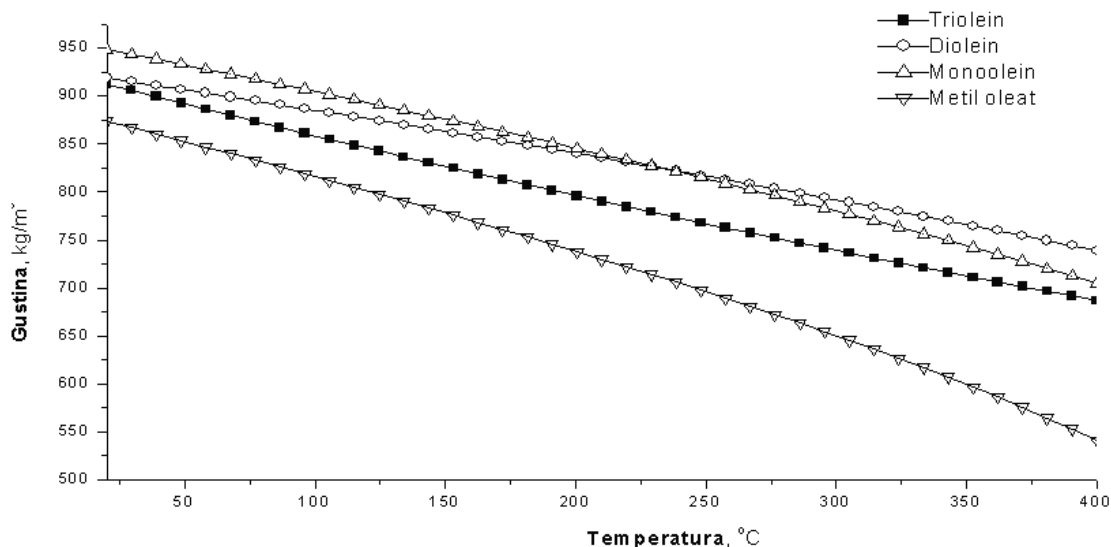
3.1.2 Gustine analiziranih komponenti određene primenom RK-Aspen jednačine stanja

Gustine triglicerida, diglicerida, monoglicerida, kao i metil estara, izračunate su korišćenjem programskog paketa Aspen uz korišćenje RK-Aspen jednačine stanja su prikazane na **Slici 41**. U literaturi nema podataka o gustinama mono, di- i tri oleina na višim temperaturama i pritiscima.



Slika 41. Promena gustine u zavisnosti od temperature na 1 bar određena na osnovu RK-Aspen jednačine stanja

Međutim, ako se za izračunavanje gustina ovih jedinjenja iskoristi Peng-Robinson jednačina stanja zavisnosti gustina od temperature imaju drugačiji odnos (**Slika 42**). Može se uočiti da RK-Aspen jednačina stanja nije dobra za izračunavanje gustine čak i na normalnim uslovima (gustine imaju niže vrednosti od eksperimentalnih (DIPPR baza podatak), ni za jedno analizirano jedinjenje. Sve su za oko 200 kg/m³ manje od eksperimentalnih vrednosti, ali je odnos i redosled isti kao i kod eksperimentalnih vrednosti, osim za metilestre koji imaju veću vrednost gustine čak i od monooleina (**Slika 41** i **Slika 42**).



Slika 42. Promena gustine u zavisnosti od temperature na 1 bar određena na osnovu Peng-Robinson (Aspen) jednačine stanja

Za primenu obe jednačine stanja neophodni su kritični parametri, acentrični faktor (jednačine 30-32 i 36-38) na osnovu kojih se računaju koeficijenti, a, b i m. Gustine tri-, di- i monoglicerida se mogu izračunati na osnovu opšteg oblika jednačine stanja realnog fluida:

$$\rho = \frac{PM_w}{ZRT}$$

gde su za Peng-Robinson jednačinu stanja:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$A = \alpha \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{i} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \text{i}$$

$$\alpha = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad \text{i}$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2.$$

Iako izračunavanje gustina pojedinih faza koje se navodi u sledećem poglavlju nije korektno, zbog nepoznavanja (eksperimentalnih) vrednosti za kritične parametre, pre svega, tri- i diglicerida, ipak su i ovako izračunati podaci od koristi jer se pretpostavlja da je barem zadržan isti odnos gustina, koji bi bio da se poznaju prave vrednosti gustina ovih jedinjenja.

3.2 Fazna ravnoteža pri metanolizi triglicerida u subkritičnim uslovima

3.2.1 Eksperimentalna ispitivanja i simulacija fazne ravnoteže na 211 °C i 45 bar

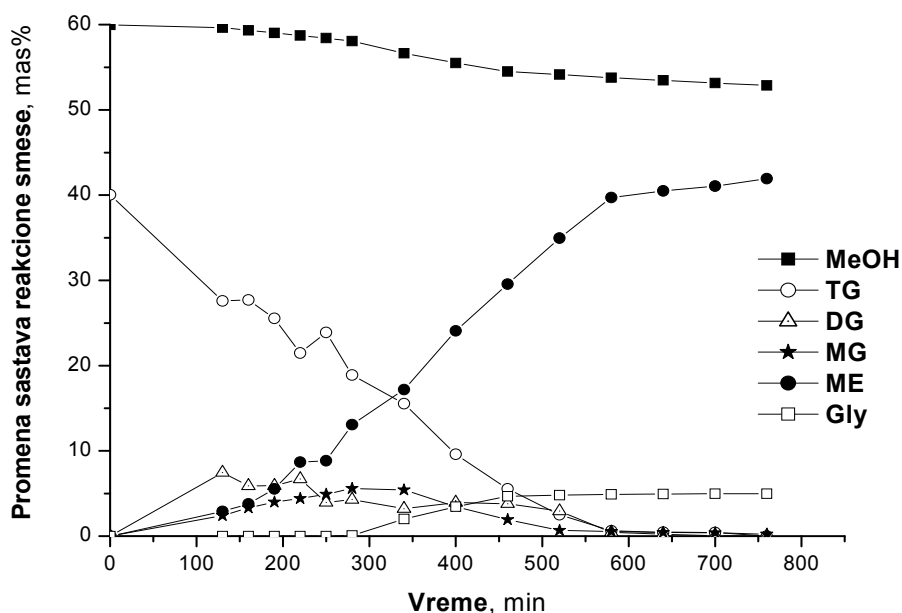
Fazna ravnoteža pri metanolizi triglicerida u subkritičnim uslovima analizirana je na 45 bar i 484,15 K. Za simulaciju fazne ravnoteže korišćeni su eksperimentalni podaci o promeni sastava tokom vremena u zadatim uslovima. Metanoliza je izvedena u autoklavu (Autoclav Engineering Screening System) na način prethodno opisan u eksperimentalnom delu. Prikupljeni uzorci su analizirani tečnom hromatografijom i određen sastav je prikazan u **Tabeli 30**.

Masa metanola u uzorcima je utvrđena uparavanjem na vakuum uparivaču, a promena mase glicerola nastalog tokom reakcije izračunate su na osnovu masenog bilansa.

Tabela 30. Promena sastava tokom metanolize triglicerida na 45 bara i 484,15 K

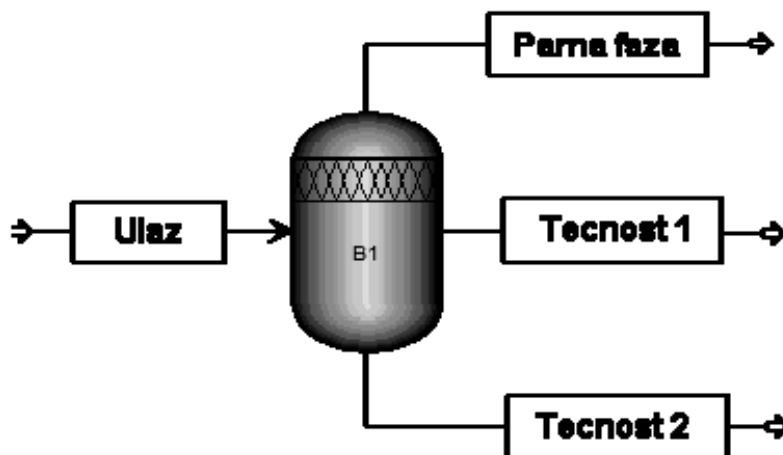
Vreme, min	MeOH, mas%	TG, mas%	DG, mas%	MG, mas%	ME, mas%	Glicerol, mas%
0	59,96	40,04	0,00	0,00	0,00	0,00
130	59,65	27,60	7,45	2,41	2,90	0,00
160	59,34	27,69	5,88	3,32	3,77	0,00
190	59,03	25,53	5,91	3,99	5,53	0,00
220	58,72	21,48	6,70	4,41	8,69	0,00
250	58,41	23,89	3,95	4,91	8,84	0,00
280	58,06	18,90	4,29	5,59	13,08	0,07
340	56,64	15,54	3,21	5,42	17,19	2,00
400	55,50	9,59	3,94	3,44	24,08	3,45
460	54,50	5,53	3,80	1,94	29,56	4,67
520	54,14	2,51	2,93	0,67	34,96	4,79
580	53,78	0,61	0,44	0,54	39,72	4,90
640	53,46	0,46	0,22	0,43	40,50	4,94
700	53,15	0,42	0,03	0,38	41,05	4,97
760	52,86	0,00	0,00	0,23	41,94	4,97

Promena sastava reakcione smeše (mas%) tokom vremena prikazana je na **Slici 43**. Na **Slikama 43-53** tačke su spojene linijama radi bolje preglednosti.



Slika 43. Promena sastava reakcione smeše u procesu metanolize na 45 bara i 484.15 K

Sa ovim eksperimentalnim podacima o promeni sastava reakcione smeše izvršena je simulacija razdvajanja faza na datim uslovima pritiska, temperature. Simulacija je izvedena pomoću rigoroznog višefaznog fleša programskog paketa ASPEN (Slika 44). Pri tome su korišćene iste jednačine stanja (RK-Aspen), ključne komponente kao i njihovi fizički i termodinamički parametri kao i u prethodnim simulacijama.



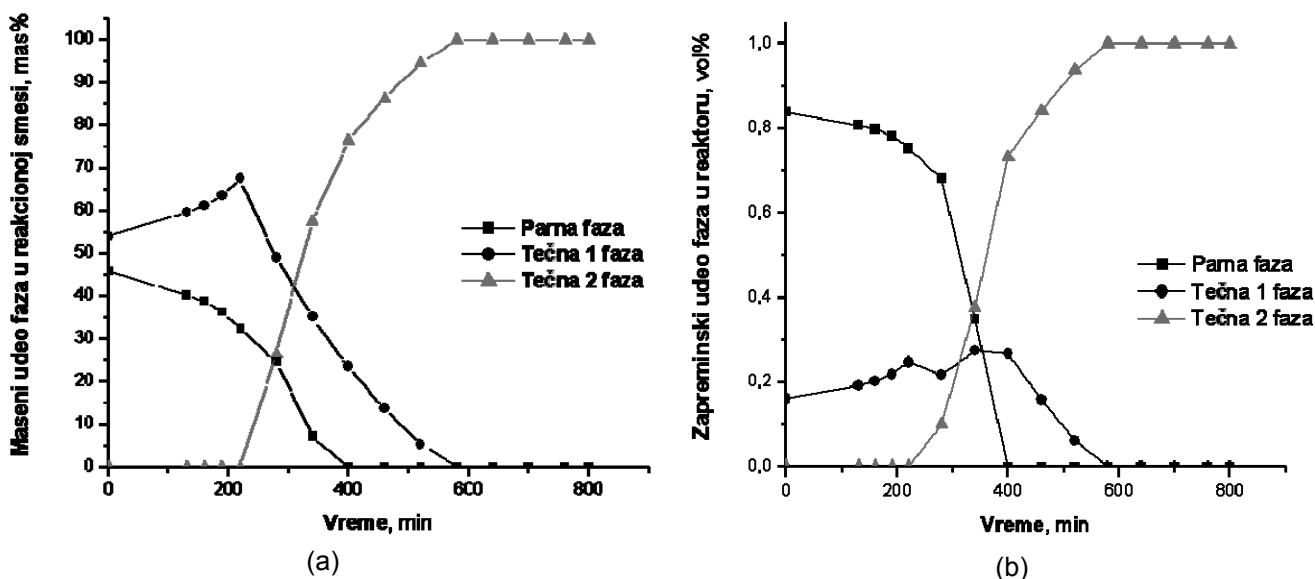
Slika 44. Dijagram rigoroznog višefaznog fleša

Rezultati simulacije, maseni udeli, molski procenti, kao i broj faza tokom metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima, su navedeni u Tabeli 31.

Tabela 31. Raspodela faza tokom metanolize na 45 bara i 484,15 K

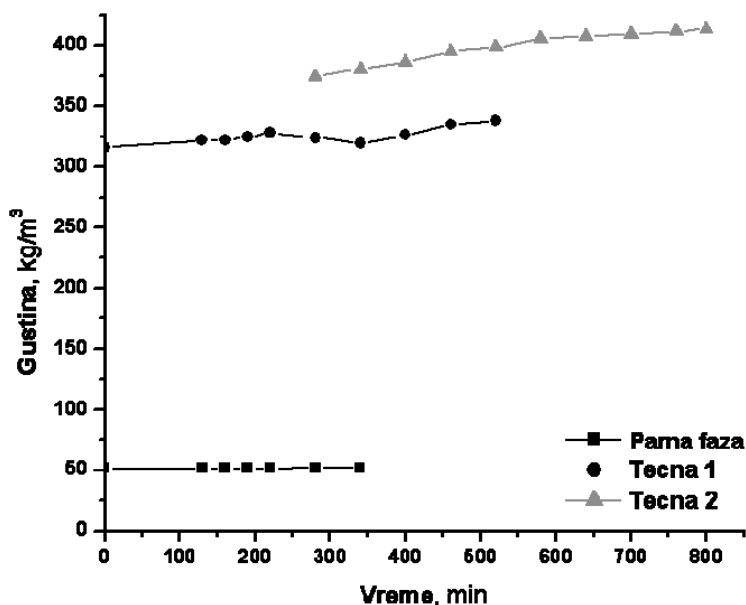
Vreme, min	Maseni procenat, mas%			Molski procenat, mol%		
	Gasovita	Tečna 1	Tečna 2	Gasovita	Tečna 1	Tečna 2
0	45,83	54,17	0	74,63	25,37	0
130	40,26	59,74	0	65,28	34,72	0
160	38,82	61,18	0	63,14	36,86	0
190	36,38	63,62	0	59,26	40,74	0
220	32,46	67,54	0	52,88	47,12	0
280	24,59	49,09	26,32	40,20	33,22	26,58
340	7,27	35,24	57,50	11,97	23,24	64,79
400	0	23,54	76,46	0	15,39	84,61
460	0	13,73	86,27	0	8,60	91,40
520	0	5,28	94,72	0	3,20	96,80
580	0	0	100,00	0	0	100,00
640	0	0	100,00	0	0	100,00
700	0	0	100,00	0	0	100,00
760	0	0	100,00	0	0	100,00
800	0	0	100,00	0	0	100,00

Na početku reakcije sistem metanol – trigliceridi se nalazi u faznoj ravnoteži para – tečnost pri masenom odnosu te dve faze od 45,83 : 54,17 (Tabela 31 i Slika 45). Sa napredovanjem reakcije količina parne faze se smanjuje, a tečne uvećava. U jednom trenutku, posle približno 280 min (između 220 i 280 min) od početka reakcije, formira se i druga tečna faza. Ubrzo nakon toga u sistemu nema više parne faze, da bi nakon 580 min (između 580 i 640 min) sve komponente bile prisutne u samo jednoj tečnoj fazi.



Slika 45. Raspored faza tokom reakcije metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima: 45 bar i 484,15 K, (a) maseni udeo i (b) zapreminski udeo

Pojava više faza tokom metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima uslovljena je rastvorljivošću komponenti, kako reaktanata tako i nastalih proizvoda i međuproizvoda reakcije. Na početku reakcije su prisutne samo dve faze od kojih se ona parna može nazvati i metanolskom. Ona predstavlja gotovo čist metanol u kome se sa vremenom tj. sa napredovanjem procesa metanolize veoma malo rastvori nastala količina metil estara. Druga tečna faza je ustvari ulje u kome se rastvorila određena količina metanola pod ovim uslovima pritiska i temperature.

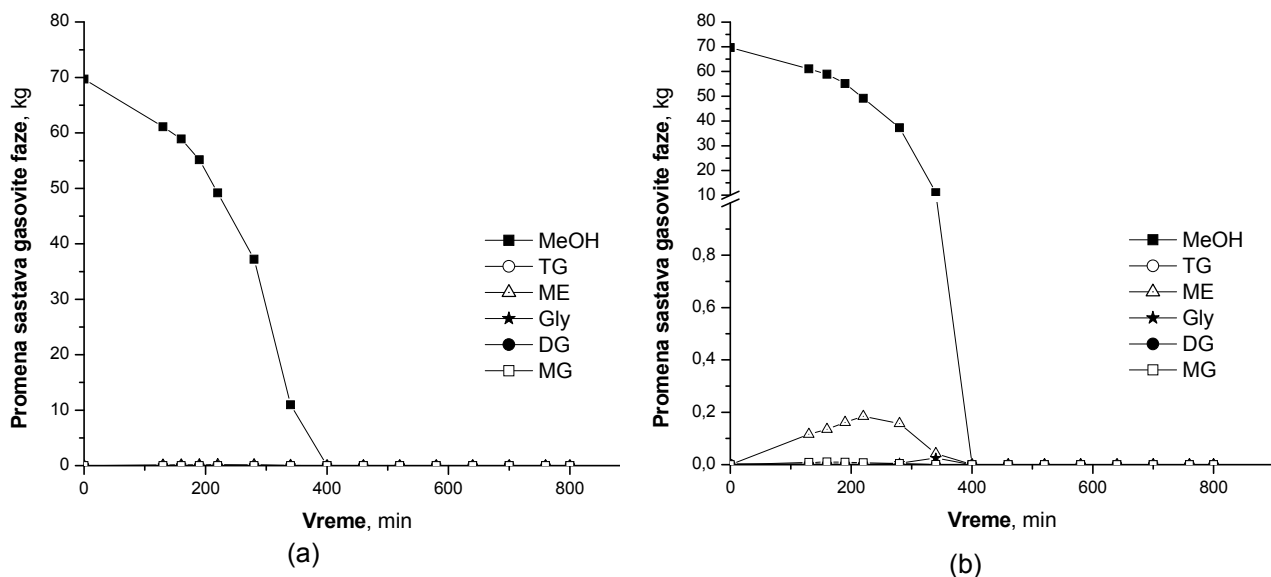


Slika 46. Promena gustine faza pri subkritičnim uslovima, 45 bar i 484,15 K

Na Slici 46 je prikazana promena gustine faza u zavisnosti od promene sastava. Gustina parne faze je konstantna jer se ona sastoji od više od 99 mas% metanola i iznosi oko 51,75 kg/m³. Gustina tečne 1 faze se menja od 316,2 na početku reakcije pa do 338,0 kg/m³, do trenutka kada ta faza nestane. Druga tečna faza se pojavljuje u trenutku kada nastane značajnija količina glicerola koji poremeti rastvorljivost i odnos faza. U sastav druge tečne faze (koja može da se nazove metil estarska) uglavnom ulaze metanol, metilestri, glicerol i monogliceridi.

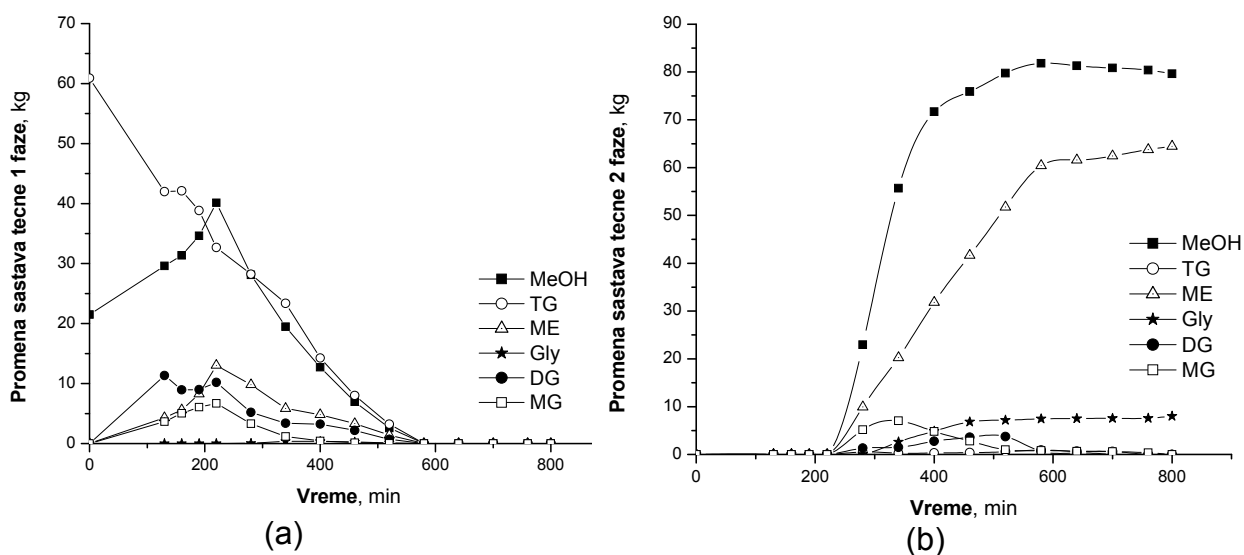
Tabela 32. Sastav pane faze (mas%) sistema u procesu metanolize triglicerida na 45 bar i 484,15 K

Vreme, min	Maseni sastav gasovite faze					
	MeOH	TG	ME	Gly	DG	MG
0	99,99	0,0045	0	0	0	0
130	99,79	0,0026	0,1889	0	0,0027	0,0134
160	99,75	0,0026	0,2283	0	0,0020	0,0168
190	99,69	0,0024	0,2921	0	0,0018	0,0169
220	99,61	0,0021	0,3735	0	0,0017	0,0142
280	99,55	0,0023	0,4201	0,0152	0,0013	0,0109
340	99,38	0,0025	0,3803	0,2252	0,0012	0,0062
400	0	0	0	0	0	0



Slika 47. Promena sastava parne faze (45 bar i 484,15 K) sistema u procesu metanolize triglicerida

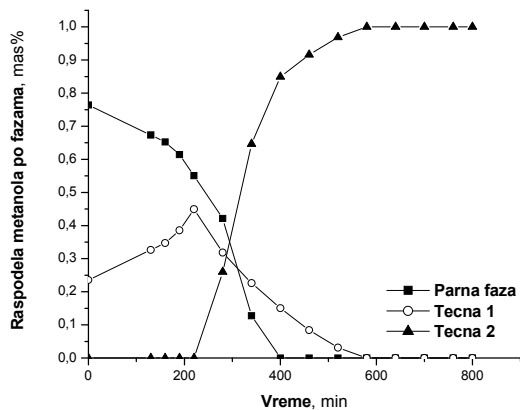
Kao što se može videti iz **Tabele 32** i sa **Slike 47** parnu fazu čini više od 99 mas% metanola u kome se u veoma malim količinama rastvore ostala jedinjenja u zavisnosti od njihove rastvorljivosti u metanolu, tako da je najviše rastvorenih metil estara i to u trenutku dok se još nije izdvojila druga tečna faza (**Slika 45**).



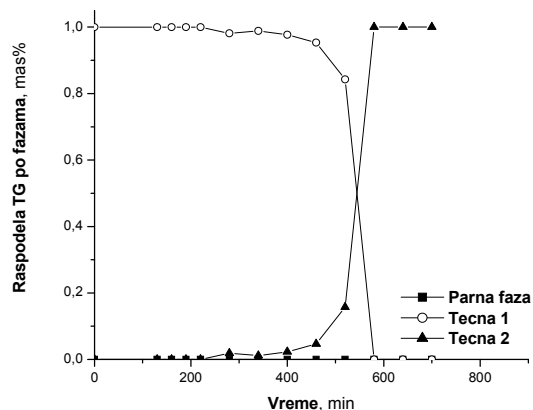
Slika 48. Promena sastava tečne 1 (a) i tečne 2 (b) faze u procesu metanolize triglicerida na 45 bar i 484,15 K

Drugu tečnu fazu, koja se formira kada u reakciji nastanu značajnije količine glicerola, čini više od 90 mas% metanola i metil estara koji se nalaze u masenom odnosu 1:1,3 ili u molskom od približno 14:1 (**Slika 48**).

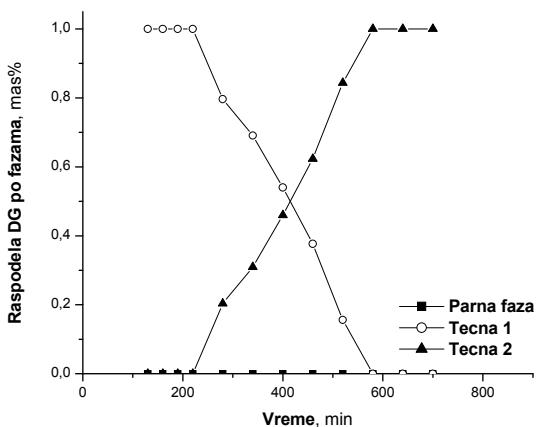
Što se tiče raspodele komponenti po fazama, metanol se na početku reakcije nalazio raspoređen između parne i tečne faze (tri puta je više prisutan u parnoj fazi, a ostatak se rastvara u trigliceridima), da bi tokom reakcije iz parne faze prelazio u (rastvarao se) metil estarsku fazu (tečna 2). Na kraju reakcije sve komponente pa i metanol se nalaze u jednoj tečnoj fazi. Raspodela komponenti po fazama je prikazana **Slikama 49 i 50**.



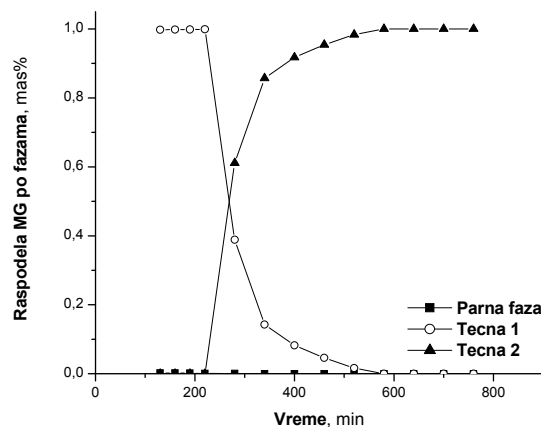
(a)



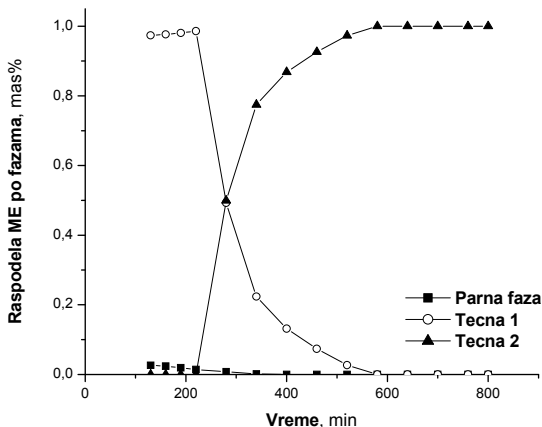
(b)



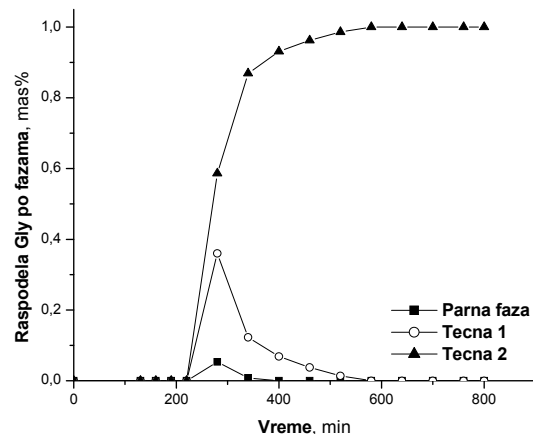
(c)



(d)

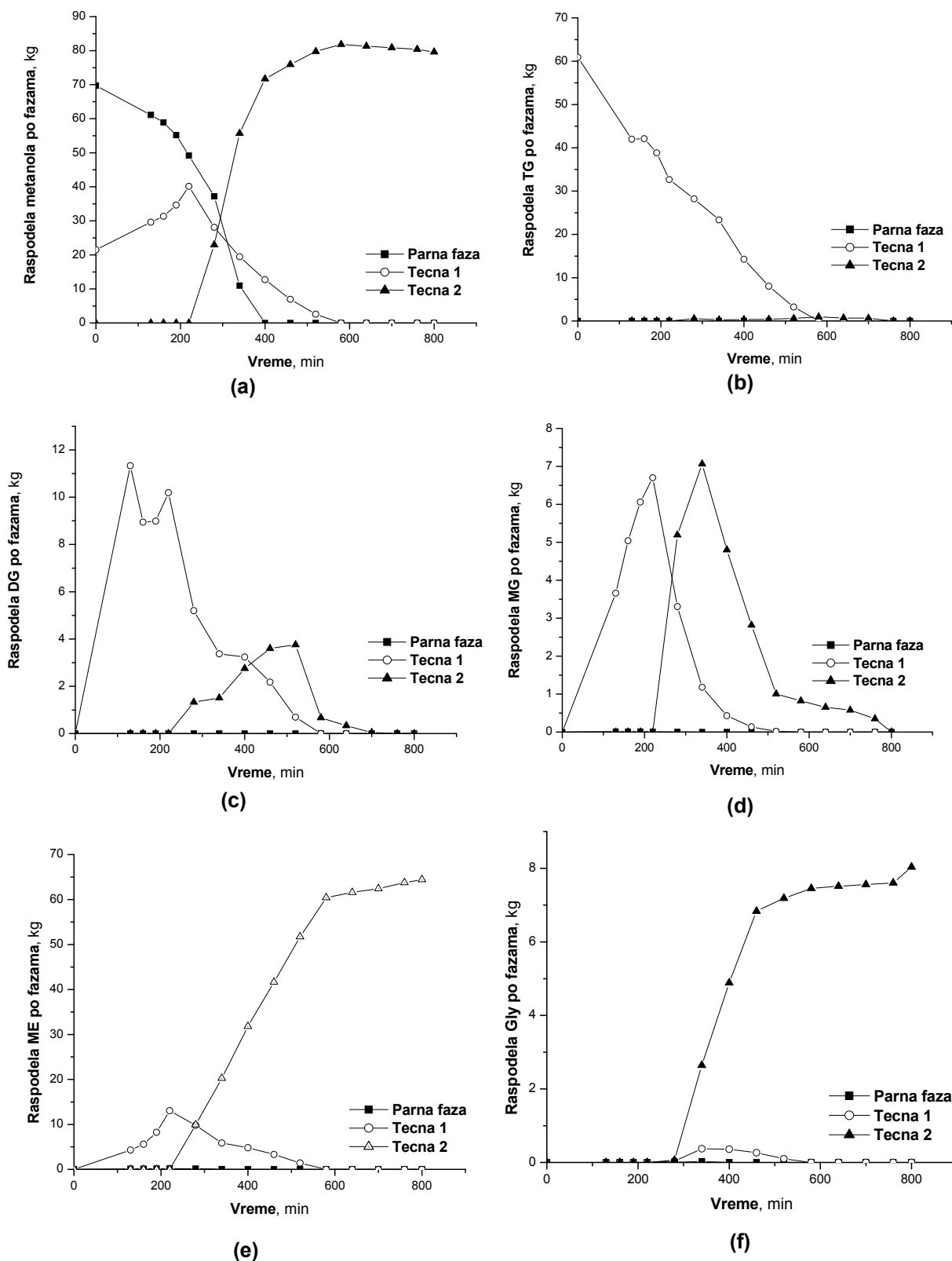


(e)



(f)

Slika 49. Raspodela komponenata po fazama (mas%) sistema u procesu metanolize triglicerida na 45 bar i 484,15 K



Slika 50. Raspodela komponenta po fazama (kg) u procesu metanolize triglicerida na 45 bar i 484,15 K

Rezultati ove simulacije procesa metanolize triglicerida realizovane primenom RK-Aspen jednačine stanja na 484,15 K i 45 bar pri početnom molском odnosu trigliceridi i metanol od 1:42 pokazano je da u sistemu tokom reakcije postoje dve faze, parna i tečna koje su u masenoj proporciji 3:1, respektivno a u molском 84:1.

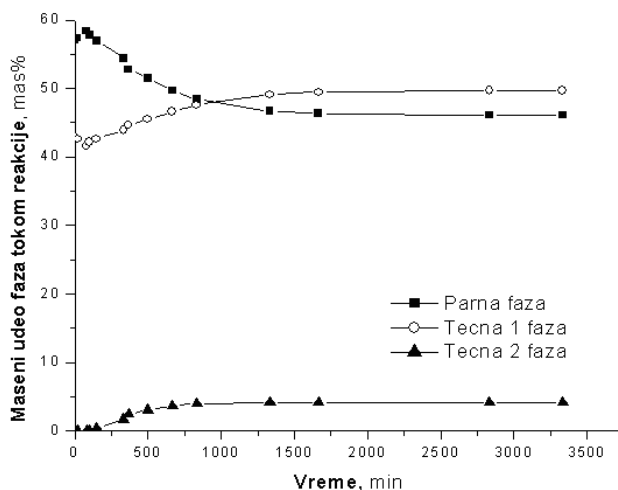
Druga tečna faza nastaje u trenutku kada se u reakciji metanolize triglicerida formiraju prve količine metil estara. Jedna od ovih tečnih faza je trigliceridska (uljna), a druga metanolska. Tako za sastav koji ima 59,6 % metanola, 37,5 % triglicerida i 2,9 % metil estara, maseni odnos dve tečne faze je 1,78 sa koeficijentom raspodele metil estara između dve faze od 2,09. Rezultati ove simulacije su slični sa rezultatima koji su objavili Liu i saradnici na drugim uslovima pritiska i temperature, aproksimiranih na uslove pritiska i temperature koji su ovde analizirani (Liu i sarad., 2008).

3.2.2 Simulacija i fazna ravnoteža pri metanolizi ulja na 150 °C i 10 bar

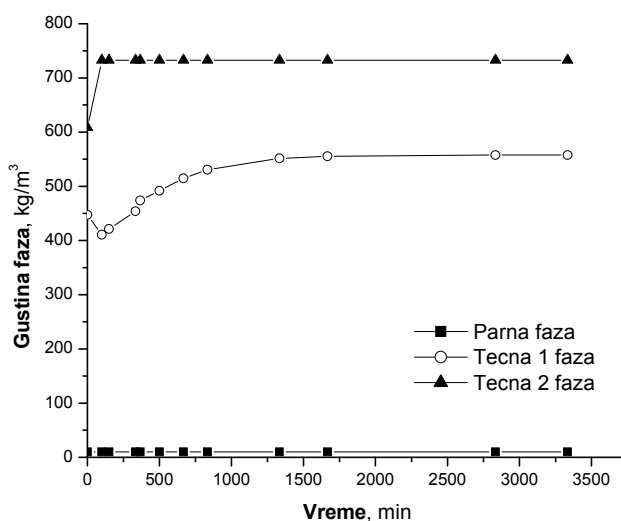
Rezultati simulacije, raspodele i broja faza tokom metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima (150 °C i 10 bar) prikazani su na **Slici 51**. Vrednosti gustina faza tokom reakcije su prikazani na **Slici 52**.

Na početku reakcije sistem metanol i trigliceridi je kao i na 211 °C i 45 bar raspoređen u dve faze. U parnoj fazi je i u ovom slučaju prisutno više od 99 mas% metanola dok je u tečnoj fazi u nešto manjoj količini rastvoren metanol. Taj maseni odnos je približno 1:2, a molski 13:1 (metanol prema ulju).

Nakon 180 min od početka reakcije i pojave prvih značajnijih količina glicerola počinje da se formira i druga tečna faza. Formiranje ove druge tečne faze je posledica boljeg rastvaranja glicerola u metanolu nego u metil estrima.

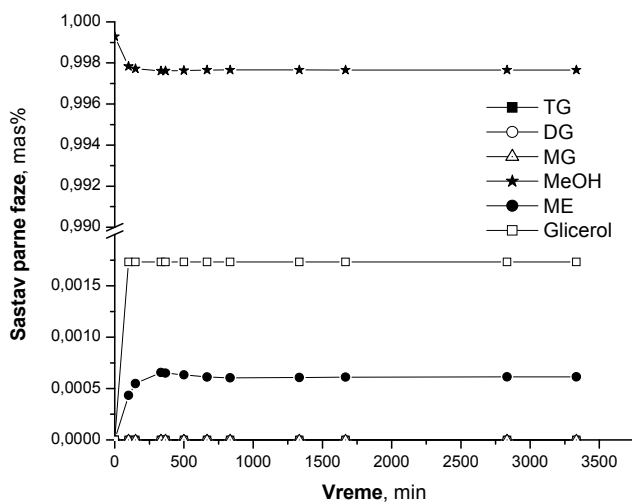


Slika 51. Raspodela faza tokom metanolize triglicerida na 150 °C i 10 bara, mas%

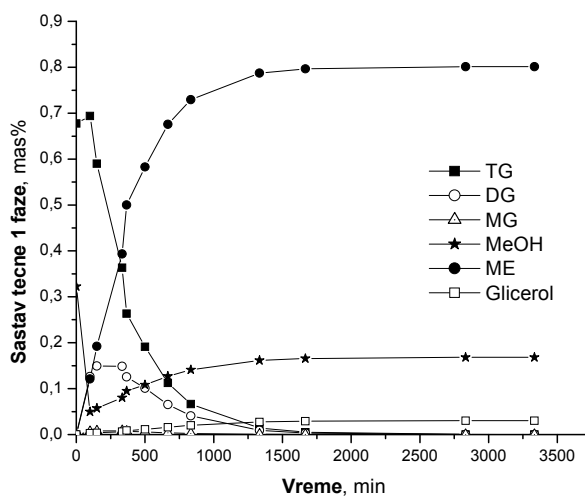


Slika 52. Promena gustine faza pri metanolizi triglicerida na 150 °C i 10 bara

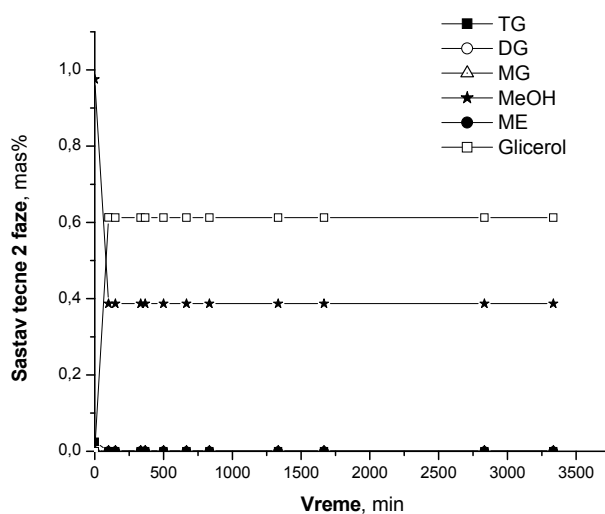
Nakon gotovo potpune konverzije triglicerida (posle 1500 min) odnos tri prisutne faze u autoklavu postaje konstantan i iznosi 11,5 : 12,5 : 1 za parnu : tečnu 1 : tečnu 2 fazu pri čemu se sastav ovih faza gotovo ne menja (Slika 53).



(a)



(b)

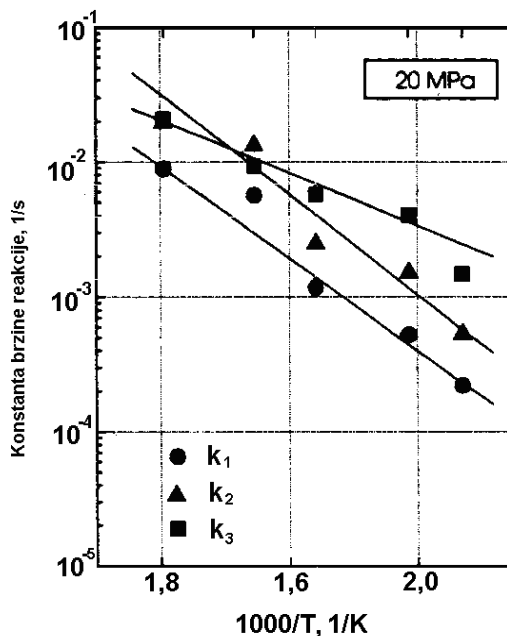


(c)

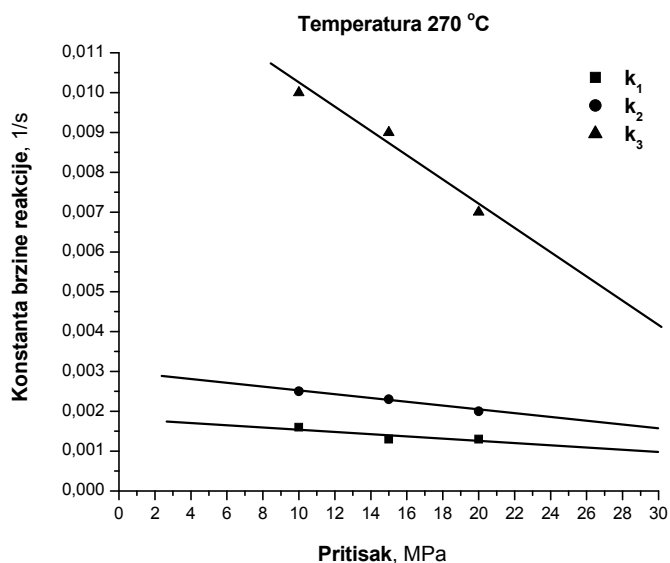
Slika 53. Sastav po fazama tokom metanolize triglicerida na 150 °C i 10 bara
(a) parna faza, (b) tečna 1 faza, (c) tečna 2 faza

3.3. Fazna ravnoteža metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima

Fazna ravnoteža metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima analizirana je na pritiscima od 200 i 280 bar i temperaturama od 513,15 K, 523,15, 533,15, 543,15 K. Za ovu simulaciju su konstante brzina za sva tri stupnja uzastopno-uporedne metanolize triglicerida bazirane na analizi da su sve reakcije povratne i drugog reda kao što je pokazano u prethodnom delu o kinetici. Na **Slici 54** je prikazana zavisnost konstanti brzina od temperature na konstantnom pritisku od 200 bara. Da bi se dobile konstante brzina reakcije na višim pritiscima iskorišćeni su eksperimentalni podaci Kusdiana i Sake i definisana je zavisnost promene konstanti brzina od pritiska na 543,15 K (**Slika 55**). Vrednosti konstanti brzina sve tri reakcije na analiziranim uslovima su prikazane u **Tabeli 33**. Izračunata promena sastava reakcione smeše tokom reakcije na 200 i 280 bara i na različitim temperaturama prikazana je na **Slici 2** u **Prilogu 3**.



Slika 54. Uticaj temperature na promenu konstanti brzine metanolize triglicerida (Kusdiana i Saka, 2000)



Slika 55. Zavisnost konstanti brzina metanolize triglicerida od pritiska

Kao što može da se vidi sa **Slike 55** i iz **Tabele 33** sa porastom temperature konstante brzine sve tri uporedne reakcije se povećavaju. Povećanje temperature najviše ima uticaja na konstantu brzine druge reakcije tj. konverziju diglicerida, zatim na konstantu brzine prve reakcije (konverziju triglicerida) dok je najmanje povećanje konstante brzine treće reakcije (konverzije monoglicerida) koja je ujedno za 2 do 10 puta veća od konstanti brzina prve i druge reakcije.

Tabela 33. Vrednosti korišćenih konstanti brzina sve tri reakcije

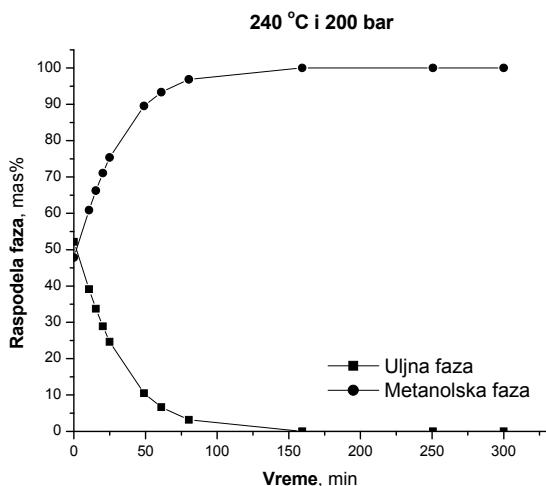
Temperatura, °C	Pritisak, MPa	Konstante brzine reakcije, m ³ /s/kmol		
		k ₁₁	k ₂₁	k ₃₁
		k ₁₂	k ₂₂	k ₃₂
		X10 ³		
240	280	4,80	3,27	1,54
		0,33	0,11	0,05
270	280	10,04	6,83	3,71
		4,38	1,42	0,72
240	200	15,08	9,91	3,98
		1,04	0,33	0,13
270	200	31,55	20,71	9,57
		13,76	4,30	1,87

Uticaj pritiska ima obrnut efekat od onog koji ima uticaj temperature. Tako sa porastom pritiska (od 100-300 bara) konstante brzina sve tri reakcije se smanjuju i najveće smanjenje je uočeno kod treće reakcije odnosno u slučaju konverzije monoglicerida. Logično objašnjenje i jedno od mogućih je da sa povećanjem pritiska (od 100 do 300 bar, na 543,15 K) reakcioni sistem prelazi iz višefaznog u jednofazni pa je povratna reakcija između glicerola i metil estara izraženija. Još jedan od uočenih efekata je da se sa povećanjem pritiska u sistemu povećava gustina metanola, a samim tim i rastvorljivost svih komponenti u njemu što "razblažuje sistem" i usporava reakciju.

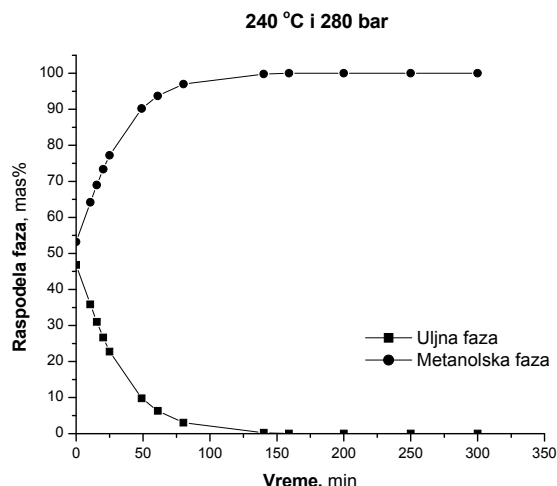
Redosled brzina reakcija koje su odredili Kusdiana i Saka (Kusdiana i Saka, 2000) sledi redosled $k_{TG} < k_{DG} < k_{MG}$, tj. brzina reagovanja triglicerida je najmanja i ona određuje ukupnu brzinu reakcije. Međutim, podaci He i Sun (He i Sun, 2007) koje smo analizirali u prethodnom poglavlju daju iste zavisnosti konverzije metil estara od vremena dok zavisnost stepena konverzije dobijena praćenjem količine nastalog glicerola se znatno razlikuju. Objašnjenje leži u činjenici da je redosled konstanti brzina, dobijenih na osnovu eksperimentalnih podataka (He i Sun, 2007) u prethodnom poglavlju, $k_{MG} < k_{DG} < k_{TG}$, gde je najsporiji stupanj metanoliza triglicerida.

Sa ovako dobijenim podacima, o promeni sastava reakcione smeše na analiziranim pritiscima i temperaturama, izvršena je simulacija programskim paketom ASPEN razdvajanja faza na datim uslovima pritiska, temperature i sastava reakcione smeše. Simulacija je izvedena pomoću rigoroznog višefaznog fleša kao u prethodnom poglavlju (**Slika 44**). Termodinamički modeli i ključne komponente kao i njihovi fizički i termodinamički parametri su isti kao i u prethodnim simulacijama.

Rezultati simulacije, raspodele i broja faza tokom reakcije metanolize triglicerida u natkritičnim uslovima prikazani su na **Slici 56**. Promene gustina faza kao i sastavi po fazama su prikazani na **Slikama 57** i **58**, respektivno.

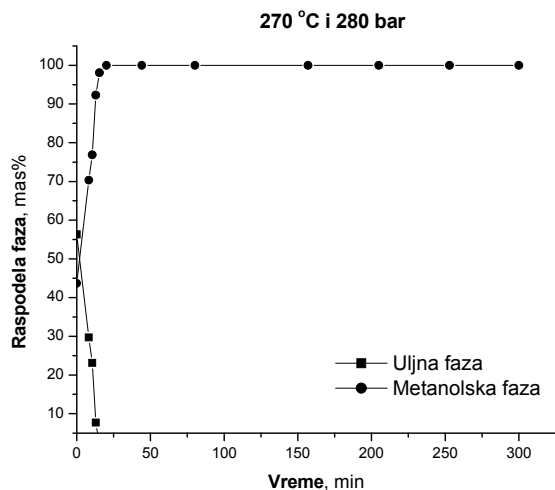


(a) 240 °C i 200 bar



(b) 240 °C i 280 bar

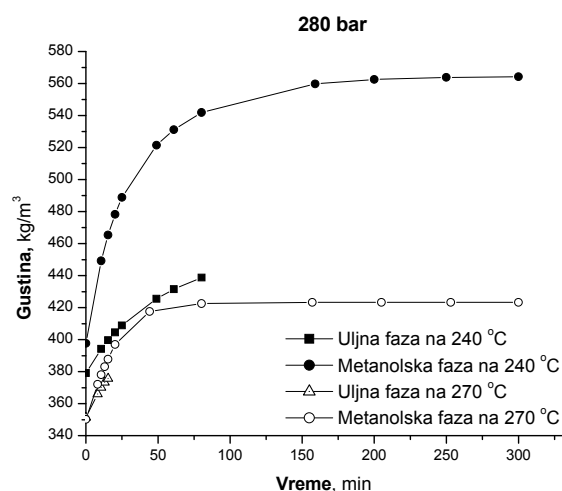
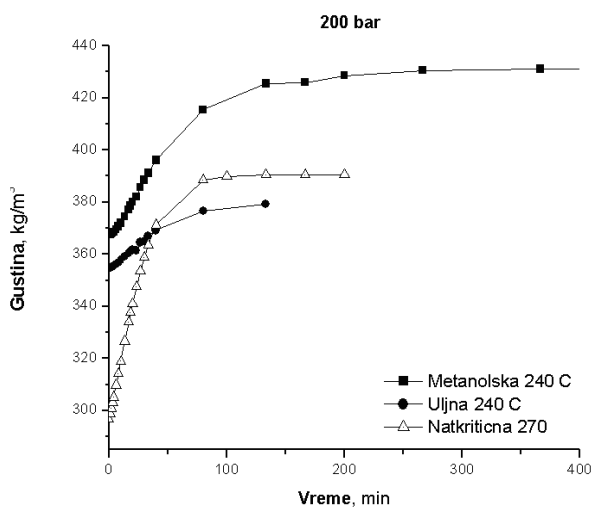
Sve komponente su prisutne u jednoj natkritičnoj fazi od početka reakcije.



(c) 270 °C i 200 bar

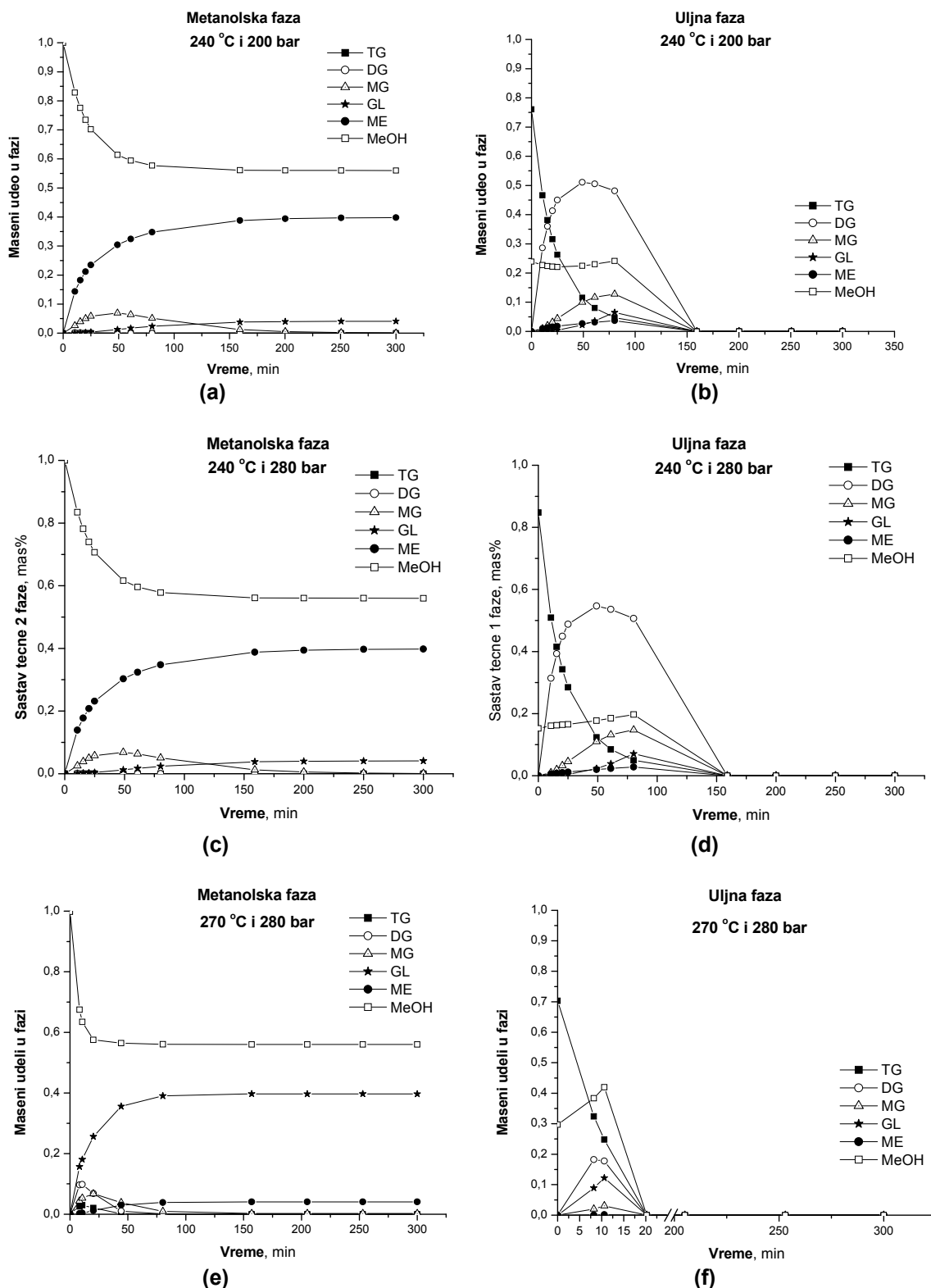
(d) 270 °C i 280 bar

Slika 56. Raspodela faza tokom reakcije metanolize triglicerida na 240 °C i 200 bar (a), 240 °C i 280 bar (b), 270 °C i 200 bar (c), 270 °C i 280 bar (d)



Slika 57. Promena gustine faza na analiziranim uslovima 240 °C i 270 °C na 200 bar (a), 240 °C i 270 °C na 280 bar (b) tokom metanolize triglicerida

Sa **Slike 56** se može videti da na 543,15 K i 28 MPa sistem čine dve faze na početku reakcije. Jedna (uljna) faza nosi 56,3 mas% od ukupne mase početne smeše u kojoj je prisutno 70 mas% ulja i 30 mas% metanola. Tokom napredovanja reakcije masa uljne faze se smanjuje i konačno nestaje, a masa metanolske faze se stalno povećava. U metanolskoj fazi su najviše rastvoreni metilestri i glicerol kao i monogliceridi i digliceridi ali i veoma mala količina triglicerida. To je posledica različitih rastvorljivosti glicerida koja opada u nizu MG>DG>TG.



Slika 58. Promena sastava po fazama na 240 °C i 200 bar (a i b), 240 °C i 280 bar (c i d), 270 °C i 280 bar (d i f)

3.4 Provera modela RK-ASPEN i simulacije faza pri metanolizi triglicerida na visokim pritiscima i temperaturama

3.4.1 Analiza fazne ravnoteže na 420 °C i 120 bar

U ćeliji za posmatranje ($V=6$ ml; 3 cm^3 ulja + 3 cm^3 metanola) postepeno je zagrevana smeša metanola i ulja u molskom odnosu 23:1 (eksperimentalni podaci su preuzeti iz rada koji su objavili Anitescu i Tavlarides, 2008). Simulacija promene sastava i promene broja faza je pokazala sledeće:

- Početno stanje: 26 °C i 1bar; postoje dve tečne faze koje su u ravnoteži sa naponom pare metanola na tim uslovima i sastavom koji je prikazan u **Tabeli 34**. Simulacija sastava je identična sa slikom koja je zabeležena digitalnom kamerom (**Slika 59a**).

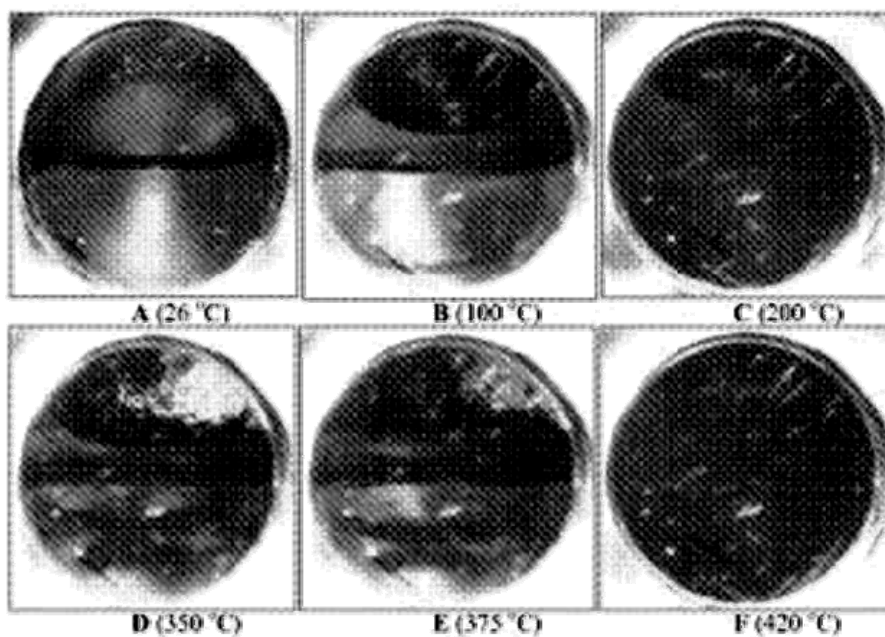
Tabela 34. Raspodela i sastav faza na 26 °C i 1bar sistema metanol i ulje

Masa u fazi, kg	Tečna 1	Tečna 2	Gasovita
Triolein	54,54871	0	0
Diolein	0	0	0
Monoolein	0	0	0
Metanol	0,236532	45,19915	0
Metilestri	0	0	0
Glicerol	0	0	0
Maseni udeo			
Triolein	0,995683	0	0
Diolein	0	0	0
Monoolein	0	0	0
Metanol	0,004317	1	0
Metilestri	0	0	0
Glicerol	0	0	0
Ukupno, kg	54,78524	45,19915	0

- Tokom zagrevanja do 420 °C i 120 bar, u simulaciji je pretpostavljeno da je zagrevanje bilo brzo (jer je ćelija za posmatranje malih dimenzija) i da je konverzija triglicerida u tom periodu zanemarljiva (**Slika 59b-e**). Sastav i promena broja faza tokom zagrevanja su navedeni u **Tabeli 35**.

Tabela 35. Raspodela i sastav faza tokom zagrevanja metanola i triglicerida na 420 °C i 120 bar

	100 °C i 5 bar			200 °C i 43 bar			350 °C i 100 bar			375 °C i 110 bar			420 °C i 120 bar		
	L1	L2	V	L1	L2	V	L1	L2	V	L1	L2	V	L1	L2	V
Odnos faza, zapreminski%	61,7	38,3	0	80,7	19,3	0	32,8	0	67,2	34,5	0	65,5	32	0	68
Maseni udeo															
Triolein	0,98	0	0	0,69	0	0	0,81	0	0,07	0,79	0	0,13	0,78	0	0,23
Diolein	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Monoolein	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanol	0,02	1	0	0,31	1	0	0,19	0	0,93	0,21	0	0,87	0,22	0	0,77
Metilestri	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

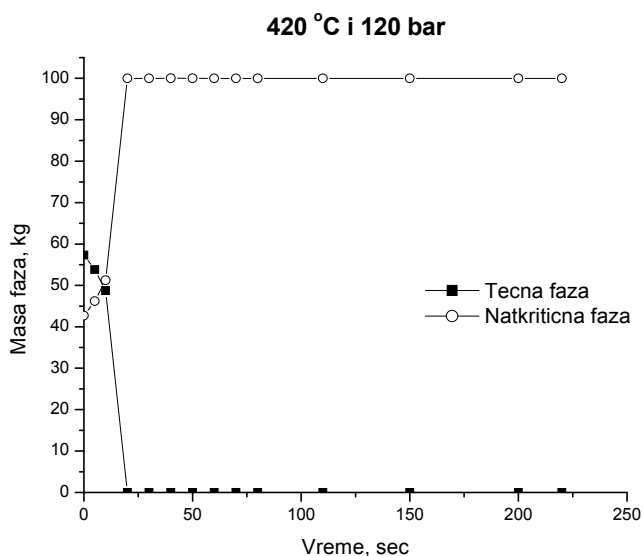
**Slika 59.** Promena faza tokom zagrevanja metanola i ulja od 26 do 420 °C (Anitescu i Tavlarides, 2008)

Simulacija sastava na 100 i 200 °C je pokazala da će se metanol i ulje raspodeliti u dve tečne faze kao što pokazuju i slike uočenog stanja u ćeliji pri ovim uslovima (**Slika 59**, B i C). Treba napomenuti da se fleš proračunom definiše samo sastav i količina komponenti, pa usled promene temperature i pritiska, u ćeliji konstantne zapremine uvek postoji deo zapremine koji predstavlja parnu fazu metanola.

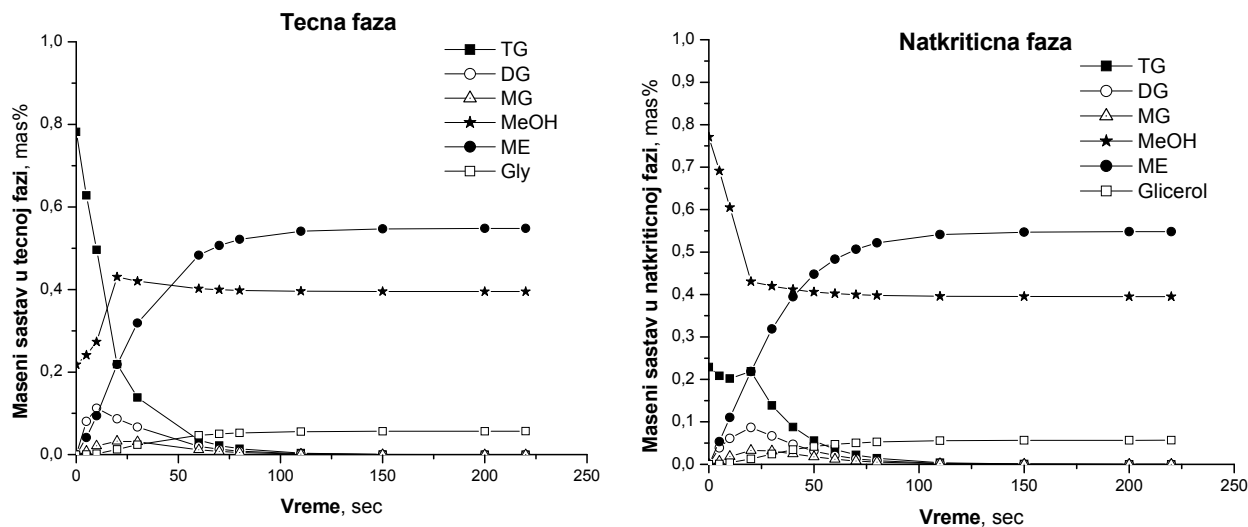
Zagrevanjem od 200 – 420 °C, sistem prelazi u stanje ravnoteže između jedne tečne (uljane) i jedne ugušćene – natkritične metanolske faze (**Slika 59**, D i E).

- **Simulacija procesa metanolize triglicerida na 420 °C i 120 bar.**

Na 420 °C i 120 bar reakcija između triglicerida i metanola pri molskom odnosu 1:23 je jako brza. Potpuna konverzija triglicerida se završi za 3,67 min. Reakciona smeša je na početku reakcije prisutna u dve tečne faze (**Slika 60**) kojima odgovaraju sastavi prikazani na **Slici 61**. Već posle 40 sec prinos metil estara je 72% kada dolazi do nagle promene (usled veoma velike temperature i pritiska u sistemu) do gotovo potpunog prelaska reakcione smeše u jednu natkritičnu fazu. Ona je u ravnoteži sa veoma malom i zanemarljivom količinom tečne faze koja je po sastavu identična natkritičnoj fazi. Ovi podaci zapravo ukazuju samo na manje nedostatke koje ima programski paket ASPEN ali i na njegovo "realno" opisivanje (simuliranje) situacije koja se javlja pri metanolizi triglicerida u natkritičnim uslovima. Postojanje samo jedne natkritične faze na 420 °C i 120 bar je potvrđeno digitalnom fotografijom (**Slika 59-F**) na kojoj se lako uočava da je u ćeliji prisutna samo jedna faza.



Slika 60. Promena faza tokom trajanja metanolize triglicerida



Slika 61. Promena sastava tečne i natkritične faze tokom metanolize triglicerida na 420 °C i 120 bar

Analizom eksperimentalnih podataka (Anitescu i Tavlarides, 2008) i njihovim poređenjem sa podacima dobijenim simulacijom programskim paketom Aspen pokazano je da je ponašanje ovako složenog sistema na visokim pritiscima i temperaturama je moguće predvideti korišćenjem odgovarajućih termodinamičkih parametara i jednačina stanja koje su predložene u ovoj tezi.

3.4.2 Eksperimentalna ispitivanja fazne ravnoteže sistema metilestri - metanol - glicerol

Analiza fazne ravnoteže sistema smeše koju čine: metilestri, monoglicerid, diglicerid, metanol i glicerol, tokom njenog zagrevanja, od sobnih uslova (1 bar i 25 °C) do temperature od 200 °C i pritiska od 34 bar, izvedena je snimanjem digitalnom kamerom sadržaja reakcione smeše u mini-autoklavu (ćeliji za posmatranje na visokim pritiscima i temperaturama) prethodno opisanom u eksperimentalnom delu.

Smeša koja se dobija pri potpunoj konverziji triglicerida u procesu metanolize i ima sledeći sastav: metanol 56 mas%, metilestri 38,2 mas%, monogliceridi 0,72 mas%, digliceridi 0,22 mas% i glicerol 4,89 mas%, uneta je u mini-autoklav sa safirnim otvorima i postepeno zagrevana do 200 °C. Pri tome se pritisak u ćeliji uvećao od 1 bara do 34 bar izmerenog na 200 °C. Promena pritiska u mini-autoklavu sa povećanjem temperature je prikazana u **Tabeli 36**.

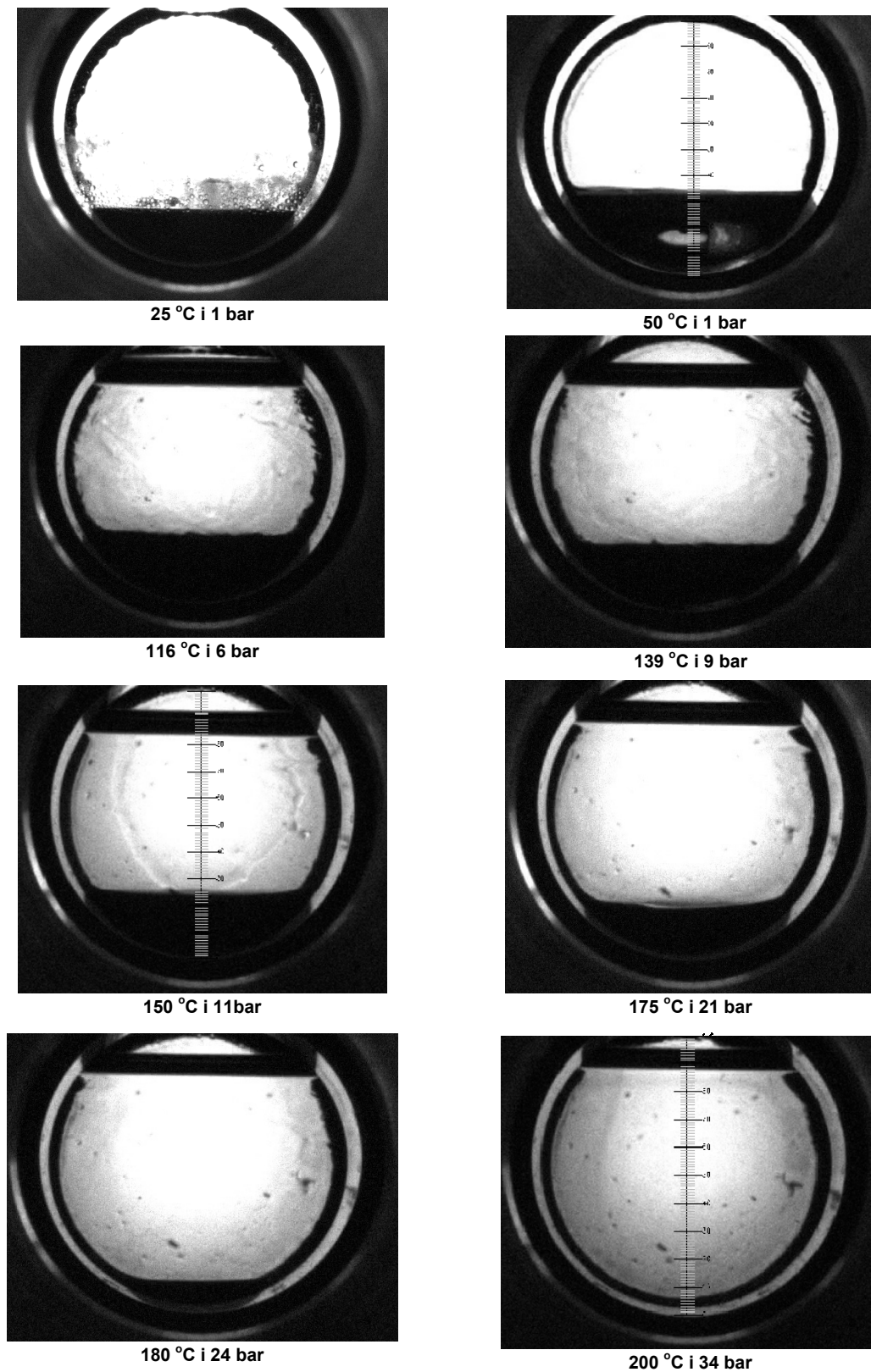
Tabela 36. Promena pritiska sa temperaturom u mini-autoklavu

Temperatura, °C	Pritisak, bar	Vreme, min
25	1	0
50	1	18
116	6	53
139	9	64
150	11	82
175	21	101
180	24	117
188	25	123
200	34	150

Tabela 37. Promena zapremina faza tokom zagrevanja

Vreme, min	Zapreminski %		
	L1	L2	V
0	0	42,1	57,9
18	0	43,3	56,7
53	0	50,9	49,1
64	98	0,41	1,59
82	97,32	0,24	2,44
101	88,47	0,07	11,46
117	78,43	0	21,57
123	90,11	0	9,89
150	68,92	0	31,08

U **Tabeli 37.** su prikazane vrednosti zapreminskih udela svake faze i njihove promene tokom zagrevanja. U **Tabeli 38.** su navedeni sastavi svake od tri faze i promene do kojih dolazi tokom zagrevanja. Da bi se potvrdio sastav svake faze dobijen simulacijom i objasnile digitalne slike zabeležene posmatranjem ove smeše u ćeliji, neophodno je uporedno pratiti **Sliku 63,** sa podacima iz **Tabele 37** i **38.** Na **Slici 64** je prikazana promena faza tokom vremena reakcije (mas% i vol%).



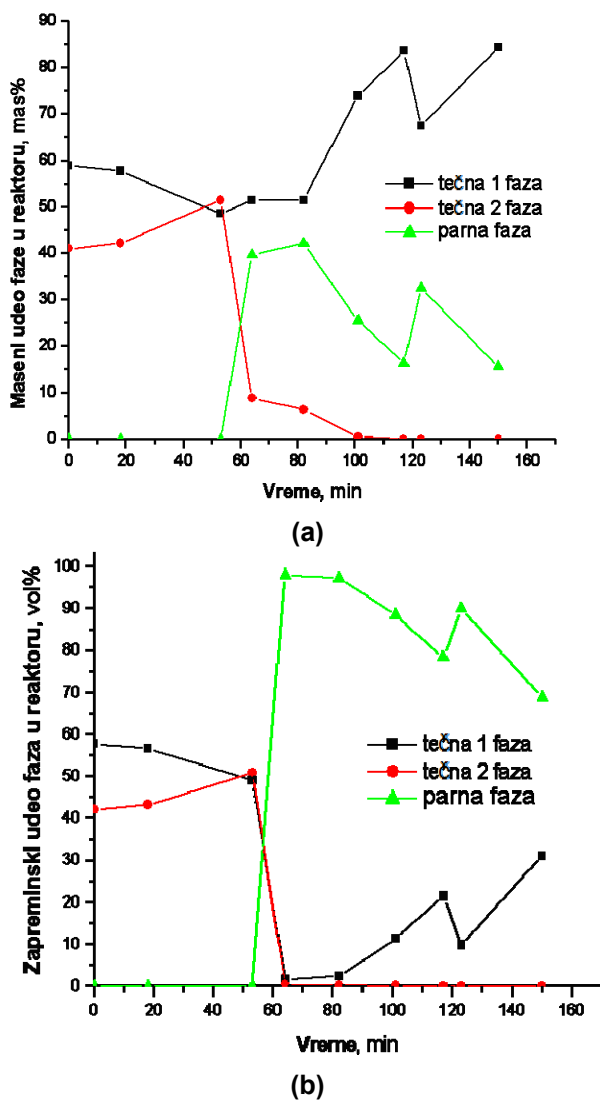
Slika 63. Ravnoteža MEMK-Metanol-glicerol-MG-DG pri zagrevanju do 200 °C i 34 bar

Tabela 38. Sastavi po fazama dobijeni simulacijom korišćenjem programskog paketa ASPEN

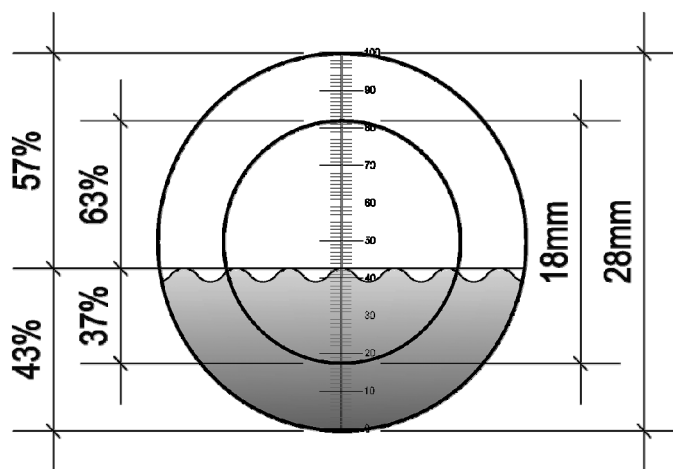
Vreme, min	Maseni sastav faza, mas%				
	Parna faza				
	DG	MG	Metanol	Metilestri	Glicerol
0	0,00	0,00	54,12	0,00	4,88
18	0,00	0,00	52,90	0,00	4,87
53	0,00	0,01	43,43	0,47	4,64
64	0,21	0,71	11,23	38,17	1,17
82	0,21	0,71	10,86	38,17	1,57
101	0,21	0,71	30,22	38,16	4,66
117	0,21	0,71	39,68	38,17	4,86
123	0,21	0,71	23,63	38,11	4,75
150	0,24	0,80	45,66	42,90	5,48
	Tečna 1 faza				
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
64	0,00	0,00	39,62	0,01	0,03
82	0,00	0,00	42,04	0,02	0,06
101	0,00	0,00	25,46	0,03	0,06
117	0,00	0,00	16,31	0,02	0,03
123	0,00	0,00	32,36	0,08	0,14
150	0,00	0,00	4,90	0,05	0,05
	Tečna 2 faza				
0	0,21	0,71	1,87	38,20	0,01
18	0,21	0,71	3,09	38,19	0,02
53	0,21	0,70	12,56	37,73	0,25
64	0,00	0,00	5,15	0,02	3,69
82	0,00	0,00	3,09	0,01	3,26
101	0,00	0,00	0,32	0,01	0,18
117	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
123	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Na početku zagrevanja (0 min, 25 °C i 1 bar) sistem metilestri, metanol i glicerol (sa malim količinama monoglicerida i diglicerida koji su dobri emulgatori) nalazi se u stanju emulzije pa se slika (**Slika 63**, 25 °C i 1 bar) iz mini-autoklava i podaci dobijeni simulacijom ne mogu porediti. Međutim zagrevanjem do 50 °C (1 bar) emulzija se razbija i jasno se vide parna i tečna faza, u odnosu 57:43. Prva gruba analiza fotografije smeše u autoklavu ukazuje da je odnos 66:34 parne u odnosu na tečnu fazu. Činjenica je da safirni prozor za posmatranje sadržaja u mini-autoklavu prikazuje samo 64% zapremine ćelije (**Slika 65**), posmatrano od centra ćelije, i ako se malo detaljnije analizira snimak vidi se da odnos faza koji je i prikazan na **Slici 63** (50 °C i 1 bar), odgovara sastavu i raspodeli faza određenom na osnovu simulacije. Ova detaljna analiza slike mini-autoklava daje odnos parne i tečne faze 66:34, a po simulaciji je izračunat odnos 63:37, što

ukazuje da je greška simulacije pri proračunu zapremina faza reda veličine 8,6% za tečnu fazu i 4,7% za parnu fazu.



Slika 64. Maseni (a) i zapreminski (b) udeo faza u reaktoru tokom grejanja sistema (MEMK-Glicerol-MeOH-TG-DG-MG) do 200 °C i 34 bar



Slika 65. Šematski prikaz vizuelnog posmatranja sadržaja (MEMK-Glicerol-MeOH-TG-DG-MG) u mini-autoklavu nakon 18 minuta (prečnik ćelije 28mm, a safirnog prozora 18mm)(Tabela 34, Slika 56)

Na 200 °C i 35 bar (poslednji snimak, **Slika 63, Tabela 37**), vidi se da se reakciona smeša nalazi u ravnoteži dve faze, tečne i parne u zapreminskom odnosu 67:31. Sa **Slike 63** može se bez korekcije očitati odnos od 83:17, što znači da se samo 11% od izračunatih 31 vidi kroz safirni prozor i to je zapravo situacija pokazana na **Slici 63**.

Zaključak:

Na osnovu eksperimentalnih podataka kao i podataka dobijenih simulacijom programskim paketom ASPENplus, utvrđeno je da:

- Tokom metanolize triglicerida u uslovima visokog pritiska i temperature dolazi do promene broja faza kao i do promene sastava u svakoj od faza u zavisnosti od konverzije triglicerida kao i od pritiska i temperature u reaktoru.

- Subkritični uslovi:**
- Do temperature od 200 °C i do 45 bar sistem trigliceridi i metanol (sa molskim odnosom 1:42) nalazi se u ravnoteži dve tečne i jedne parne faze (čist metanol). Tokom napredovanja metanolize na ovim uslovima situacija se bitno ne menja pošto je reakcija spora i dešava se gotovo na granici faza.
- Na 211 °C i pritisku od oko 45 bar trigliceridi i metanol su prisutni u dve faze (metanolska i uljna), bez prisustva parne metanolske faze (napon pare metanola na ovoj temperaturi je niži od pritiska u reaktoru). Tokom konverzije triglicerida dolazi do promene sastava u reaktoru kada u jednom trenutku dolazi do inverzije faza, dve tečne faze „zamene“ mesta. To se desi u momentu kada se pojave prve značajnije količine glicerola. Glicerol sa velikom količinom metanola postaje lakša tečna faza, a na dnu reaktora se nalazi teža tečna faza koju čine metil estri i metanol.

- Natkritični uslovi:**
- Na temperaturama iznad 240 °C i pritisku većem od 300 bara smeša triglicerida i metanola (sa molskim odnosom 1:42) nalazi se u natkritičnim uslovima. Međutim, analiza sastava smeše na 240 °C i pod pritiskom od oko 200 – 280 bara ukazuje na postojanje dve tečne faze. Metanoliza triglicerida u ovim uslovima je znatno brža od reakcije na 210 °C pošto je rastvorljivost triglicerida u metanolu znatno veća.
- Povećanjem temperature do 270 °C na pritisku od 280 bara, i dalje su u ravnoteži dve tečne faze, samo što je rastvorljivost triglicerida u natkritičnom metanolu veća (porast temperature) pa se proporcionalno sa porastom rastvorljivosti uvećava i brzina metanolize triglicerida.
- Na 270 °C, kada se pritisak smanji na 200 bara, celokupna reakciona smeša se nalazi samo u jednoj natkritičnoj fazi.

4. Proračun – simulacija procesa

4.1. Pregled literature

4.2 Simulacija procesa

4.2.1 Preliminarni proračun procesa metanolize triglicerida

4.3. Homogeno alkalno katalizovana alkoholiza (HAKA proces)

4.3.1 Opis homogeno alkalno katalizovanog procesa

4.4. Natkritična alkoholiza (NKA proces)

4.4.1. Opis natkritičnog nekatalizovanog procesa alkoholize

4.5. Poređenje masenog bilansa i energetske potrošnje NKA i HAKA procesa

4.5.1. Reakcija metanolize triglicerida

4.5.2. Izdvajanje metanola i vraćanje u proces

4.5.3. Kolona za pranje

4.5.4. Prečišćavanje MEMK

4.5.5. Prečišćavanje glicerola

4.5.6. Usporedna analiza ukupne potrošnje energije kod NKA i HAKA procesa

4.6. Analiza osetljivosti uticaja stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije u NKA procesu

4.7. Analiza potrošnje energije pri različitim načinima proizvodnje biodizela

4.7.1. Simulacije procesa

4.7.2. Kinetički podaci koji su korišćeni u simulacijama

4.7.3. Opis i analiza simulacije procesa

4.7.4. Rezultati analize

Nakon analiziranih podataka o ravnoteži faza, međusobne rastvorljivosti pojedinih komponenti sistema, kao i o kinetici metanolize u subkritičnim i natkritičnim uslovima, definisanja neophodnih termodinamičkih modela (jednačina stanja) ovako kompleksnog sistema, izvršena je simulacija i preliminarni proračun procesa proizvodnje biodizela u natkritičnim uslovima. Radi poređenja je primenom istog softverskog paketa (ASPENplus) izvršena i simulacija procesa klasične proizvodnje biodizela.

Glavni cilj ovog dela teze je da se ukaže da nekatalitički (natkritični) proces proizvodnje može da bude konkurentan klasičnom, katalitičkom procesu na niskim temperaturama, danas najčešće primenjivanom u industrijskoj proizvodnji biodizela. Na osnovu preliminarnog proračuna oba procesa analizirana je energetska potrošnja kao i energetski slabe tačke oba procesa. Takođe su na osnovu ovih rezultata navedena moguća rešenja i ukazani su pravci daljeg istraživanja i razvoja procesa proizvodnje biodizela.

4.1 Pregled literature

Glavni cilj ovog dela teze je analiza postojećih i nedavno objavljenih podataka koji se odnose na preliminarni proračun postrojenja za proizvodnju biodizela u natkritičnim uslovima. Ovakva analiza ukazuje na nedostatke prethodno objavljenih preliminarnih proračuna postrojenja industrijskog kapaciteta koji su objavljeni u literaturi.

Tabela 39. Pregled literature preliminarnog dizajna postrojenja za proizvodnju biodizela

Literatura ¹	Simulacija bazirana na; (Konverzija triglicerida, %)	Termodinamički model	Kinetika; k, konstanta brzine metanolize, 1/s	Komentari
Zhang i saradnici, 2003	a) alkalno katalizovana; (95) b) kiselina katalizator; (97) c) kiselina katalizator sa predtretmanom	UNIQUAC i NRTL	nepovratna prvog reda; k = 0.5	Autori predlažu nedovoljnu količinu vode potrebnu za pranje metil estara u poređenju sa drugim podacima u literaturi koji navode utroške vode koji su 10 ili 20 puta veći.
Kasteren i Nisworo, 2007	natkritična proizvodnja uz korišćenje propana kao kosolventa; (100)	UNIQUAC	nepovratna prvog reda; k = 7×10^{-3} (280 °C i 128 bar)	1) autori baziraju njihovu simulaciju na 100% konverziji triglicerida što je nerealno 2) termodinamički model za analizu reakcione smeše u natkritičnim uslovima je neodgovarajući
West i saradnici, 2008	a) kiselina je katalizator (97) b) bazni katalizator (97) c) heterogeni kiselini katalizator (94) d) natkritična proizvodnja (98)	NRTL/UNIFAC (za binarne interakcione parametre)	U svim slučajevima (a-d) pretpostavljena je nepovratna reakcija prvog reda a) k = 2.43×10^{-4} b) k = 2.08×10^{-4} c) k = 2.60×10^{-4} d) k = 3.26×10^{-3}	1) neadekvatan termodinamički model za analizu reakcione smeše u natkritičnim uslovima 2) nema podataka koji su korišćeni za analizu kinetike heterogeno katalizovane reakcije 3) autori predlažu nedovoljnu količinu vode potrebne za pranje metil estara dobijenih u homogeno katalizovanoj sintezi 4) reakcija se izvodi na 350 °C što će izazvati degradaciju glicerola.

¹**Komentar:** Postoje još tri rada u literaturi (Haas i saradnici, 2006; Kapilakarn i Peugtong, 2007; Marchetti i Errazu, 2008) koji se bave sličnom problematikom ali koji nisu uzeti u detaljniju analizu zato što ne daju podatke o termodinamičkom modelu, kinetici, ključnim komponentama korišćenim u simulaciji; oni se samo odnose na proračun potrebnih investicija za izgradnju postrojenja bez analize energetske potrošnje.

Autori ovih radova su uglavnom koristili informacije i podatke o kinetici i termodinamici reakcije između metanola i triglicerida koji se mogu naći u literaturi, kao i različite pretpostavke neophodne za realizovanje preliminarnog proračuna industrijskog postrojenja. Neadekvatni parametri i pretpostavke korišćene u ovim proračunima i modelovanju kao konačan rezultat daju

najčešće nekorektne i neproverene zaključke. Detaljan pregled nedavno publikovanih radova prikazan je u **Tabeli 39**, zajedno sa komentarima zaključaka do kojih su došli različiti autori.

Jedno od pitanja u navedenim radovima se odnosi na analizu mogućnosti korišćenja i uticaja različitih biljnih sirovina (korišćeno biljno ulje, životinjske masti). Proračuni se svode na izračunavanje kapitalnih investicija glavnih procesnih jedinica (kolona za destilaciju, reaktora, pumpi) odnosno, proračun profita. Stoga je zadatak ove teze da analizu drugih mogućih tehnologija za proizvodnju biodizela, kao što je nekatalitička sinteza u natkritičnim uslovima metanola, ili sinteza koja se bazira na primeni heterogenog katalizatora, veoma detaljno i kritički sprovede i uporedi sa postojećim i danas uglavnom primenjenim tehnologijama u industrijskim uslovima.

4.2 Simulacije procesa

Softver za simulaciju (preliminarni proračun) procesa ASPEN Plus® v2006 korišćen je za analizu masenog i energetskog bilansa procesa za proizvodnju biodizela. Procedura simulacije procesa se sastoji od: definisanja komponenata, definisanja odgovarajućeg termodinamičkog modela, odgovarajućih procesnih jedinica i procesnih uslova. Maseni i energetski bilans kao i radni uslovi su definisani za svaku procesnu jedinicu. Pad pritiska u različitim procesnim jedinicama očigledno postoji ali u ovoj analizi nije uzet u obzir.

Ključne komponente kao i termodinamički modeli koji su korišćeni u ovim simulacijama su prethodno opisani u odeljku Eksperimentalni rad.

Kapacitet postrojenja za NKA i HAKA sintezu biodizela je 10.000 tona/god sa 330 radnih dana i na osnovu toga su proračunate potrošnje sirovina.

U **Tabeli 40.** su prikazani kinetički i termodinamički modeli koji su korišćeni u simulacijama NKA i HAKA procesa.

Tabela 40. Spisak procesnih jedinica i kinetičkih i termodinamičkih modela

	NKA proces	HAKA proces
Termodinamički model	RK-Aspen (za procese pod visokim pritiskom)	UNIQUAC (za reaktor i destilacione kolone)
	UNIQUAC (kod destilacionih kolona)	Electrolyte NRTL (kod neutralizacije katalizatora)

4.2.1 Preliminarni proračun procesa metanolize triglicerida

Sa ciljem da se proizvede biodizel koji zadovoljava standarde EN 14214:2003 ili ASTM 6751-07 (**Prilog 4**) neophodno je pridržavati se jasne procedure koja propisuje korišćenje sirovina, radnih i reakcionih uslova i korišćenje određenog tipa katalizatora. Pored mnogih faza tokom sinteze biodizela, sama metanoliza triglicerida je jedan od najvažnijih koraka koji određuje naredne procese u proizvodnji, odnosno koje tehnike separacije i prečišćavanja metil estara i glicerola moraju biti primenjene.

Stoga su u ovoj tezi analizirane (procesno i energetski) dve procesne šeme za dobijanje biodizela: NKA – nekatalitički process pod natkritičnim uslovima metanola i HAKA – homogeno alkalno katalizovan process. Procesne šeme oba predložena procesa su prikazane na **Slikama 66 i 67.**

4.3 Homogeno alkalno katalizovana alkoholiza (HAKA proces)

Metanoliza triglicerida pomoću natrijum hidroksida kao katalizatora na 60 °C pod atmosferskim pritiskom i 6:1 molskim odnosom metanol trigliceridi (dva puta veći odnos u poređenju sa stehiometrijskim) se koristi u industriji već više od deset godina (Freedman i sarad., 1984, 1986; Mittelbach i Tratnigg, 1990; Nouredini i Zhu, 1997; Ma i Hanna, 1999; Srivastava i Prasad, 2000; Fukuda i sarad., 2001; Miguel i sarad., 2001; Zhang et al., 2003; Vicente i sarad., 2004, 2007a, 2007b). Približno 90 minuta je neophodno za reakciju u šaržnom procesu za postizanje 90-98% konverzije triglicerida. Reakcija se odvija u dvofaznom tečno-tečno sistemu i nedavno je utvrđeno da je brzina procesa metanolize na niskim temperaturama kontrolisana prenosom mase u prvoj fazi procesa (Stamenković i saradnici, 2008). Sa ciljem da se ubrza reakcija predložen je takođe dodatak kosolventa (Boocock i saradnici, 1998). Nakon završenog procesa sinteze metil estara masnih kiselina neophodno je izvršiti neutralizaciju katalizatora a zatim koncentrisati metil estre masnih kiselina i glicerol. Uobičajeno je korišćenje tople vode za pranje metil estara i dobijanje visoke čistoće finalnih proizvoda (99%) i željenog prinosa biodizela (<86%) (Karaosmanoglu i saradnici, 1996). Tokom neutralizacije katalizatora i prečišćavanja proizvoda stvara se velika količina otpadne vode, koja se mora odvojiti od proizvoda i dodatno prečistiti. To predstavlja jednu od slabih tačaka klasične proizvodnje biodizela (HAKA proces). Pošto izdvajanje vode od reakcione smeše odnosno metil estara zahteva znatan utrošak energije. Neophodni koraci pri separaciji proizvoda metanolize triglicerida su izdvajanje viška metanola, prečišćavanje metil estara masnih kiselina i odvajanje glicerola kao nus-proizvoda. Kada biljno ulje ili korišćeno biljno ulje sadrži značajnu količinu slobodnih masnih kiselina (nekoliko masenih procenata), u procesu se troši i određena količina katalizatora u reakciji neutralizacije slobodnih masnih kiselina što smanjuje brzinu metanolize. Sadržaj vode u ulju je takođe nepoželjan jer se smanjuje efikasnost katalizatora. Procesna šema proizvodnje metil estara masnih kiselina korišćenjem homogeno alkalnog katalizatora je predložena i analizirana od strane više istraživača i publikovana u literaturi (Krawczyk, 1996; Zhang i saradnici, 2003; Haas i saradnici, 2006; Kapić i Peugtong, 2007; Marchetti i Errazu, 2008).

4.3.1 Opis homogeno alkalno katalizovanog procesa

4.3.1.1 Reakcija alkoholize

Iako je ovaj proces analiziran i opisan u literaturi (Zhang i saradnici, 2003) neka nedefinisana i nejasna objašnjenja u tim analizama su zahtevala da se ona ponovi sa ciljem da se dobiju validne i značajne informacije o potrošnji energije.

Stoga su korišćeni isti reakcioni uslovi: 60 °C i 400 kPa; molski odnos metanol prema ulju 6:1; 0.8 % natrijum hidroksida (računato na masu ulja) (Zhang i saradnici, 2003). Na **Slici 66** je prikazana šema HAKA procesa: tok svežeg metanola (struja 101), reciklovani metanol (struja 201-A) i natrijum hidroksid (struja 103) se mešaju u mikseru M-100 pre nego se pumpom prebace u reaktor R-101. Biljno ulje se greje u toplotnom izmenjivaču E-101 pre ubacivanja pumpom (P-103) u reaktor. Konverzija triglicerida u reaktoru od 95% je usvojena i separacija viška metanola od reakcione smeše se realizuje u koloni pod vakuumom (T-201).

4.3.1.2. Reciklovanje metanola

Destilacija pod vakuumom se koristi da bi se temperatura u koloni regulisala u uslovima koji sprečavaju degradaciju proizvoda. Kolona ima pet teorijskih podova koji su neophodni da bi se

izvršila separacija i vratio neproreagovali metanol u proces. Masa metanola koja se vraća u proces iznosi 94% od mase metanola prisutne u struji 106. Neiskorišćeni metanol (struja 201A) se meša sa strujom svežeg metanola (struja 101) i ubacuje u reaktor. Struja 202 koja predstavlja smešu proizvoda i neproreagovalog katalizatora se šalje u kolonu za prečišćavanje.

4.3.1.3. Proces pranja vodom

Ovaj korak u HAKA procesu je neophodan da bi se razdvojili metil estri (biodizel) i neproreagovalo ulje od metanola, glicerola i zaostalog katalizatora (natrijum hidroksida). Osnovna svrha pranja metil estara vodom je da se odvoje i uklone nastale količine sapuna koje su se formirale tokom reakcije metanolize. Takođe, vodena sredina predstavlja medijum za dodatak kiseline koja će da neutrališe neproreagovali katalizator i da ukloni nastale soli. Za ovaj stupanj je potrebno koristiti kolonu koja ima četiri teorijska poda (T-301). Za količinu nastalih metil estara je potrebno 200 kg/h vode koja je zagrejana na 60 °C (Karaosmanoglu i saradnici, 1996; Demirbas, 2003; Schumacher i saradnici, 2004). Količina vode koja je usvojena u ovoj analizi se potpuno razlikuje od one koja je korišćena u radu Zhang i saradnika (Zhang i saradnici, 2003). Sadržaj vode u metil estrima nakon pranja (struja 301) je manji od 1%, a gotovo sav glicerol ostaje u struji 302 (38.3 mas%) zajedno sa vodom (57.6 mas%), natrijum hidroksidom (2.0 mas%) i metanolom (2.0 mas%). Neutralizacija preostalog katalizatora koji se nalazi u struji 302 se vrši u reaktoru (R-401) dodatkom mineralne kiseline (H_3PO_4) kao što je predloženo u literaturi (Zhang i saradnici, 2003).

4.3.1.4. Prečišćavanje MEMK

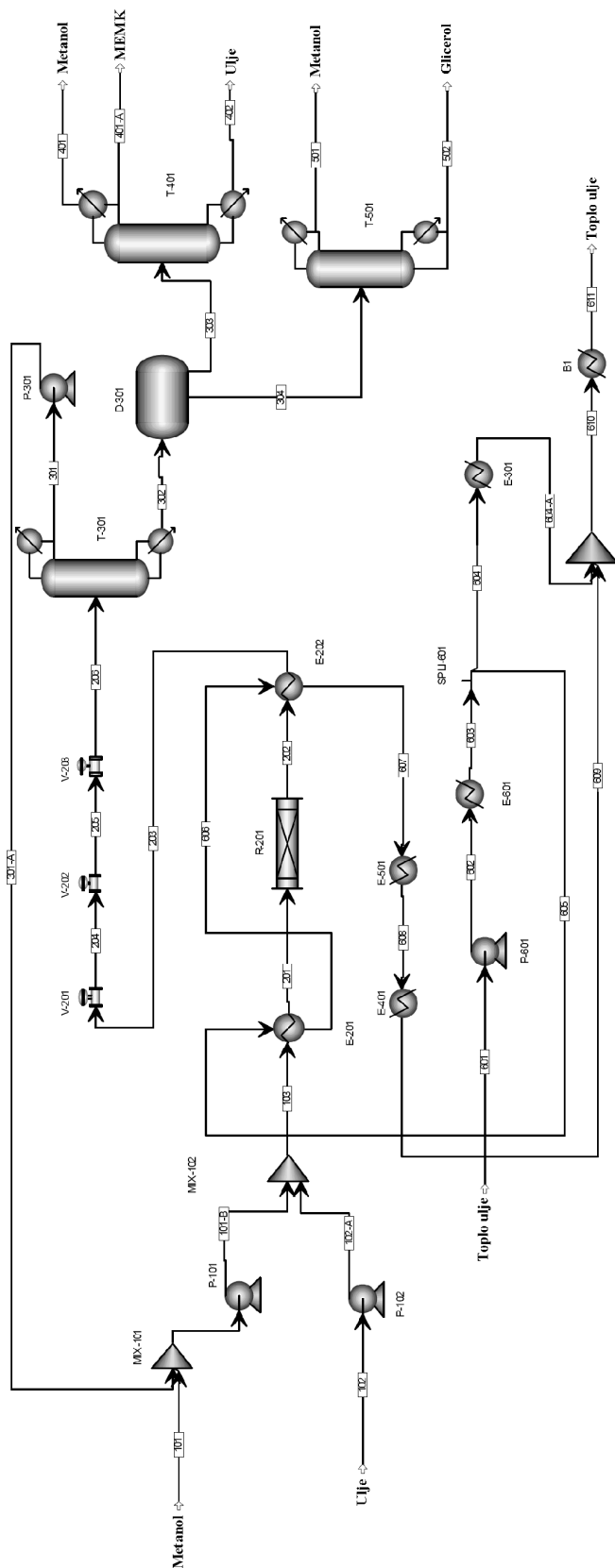
Zahtevana čistoća MEMK, kako propisuje evropski standard za biodizel EN 14214:2003 (**Prilog 4**), mora biti veća od 96.50 mas%. Zbog toga se u destilacionoj koloni (T-401) sa pet teorijskih podova, refluksnim odnosom 2 i parcijalnim kondenzatorom izdvaja MEMK (struja 401) od vode i metanola (struja 401A) i ova kolona predstavlja jednu od osnovnih jedinica HAKA procesa. Kolona takođe radi u vakuumu sa ciljem da se spreči termalna degradacija MEMK. Mala količina neproreagovalih triglicerida zaostaje u struji 402 na dnu kolone i može da se tretira kao otpad. U slučaju manjeg stepena konverzije triglicerida u reaktoru R-101, proizvodi sa dna kolone T-410, odnosno neproreagovali trigliceridi, se moraju vraćati ponovo u proces što zahteva uključivanje u procesnu šemu (**Slika 66**) dodatne pumpe i hladnjaka.

4.3.1.5. Neutralizacija katalizatora

Za neutralizaciju katalizatora u reaktoru R-401 (struja 302-A; 336.1 kg/h) koristi se 8.304 kg/h H_3PO_4 (100% čistoće). Formirane soli se istalože, a velika količina vode upari. Za tu svrhu se koristi fleš jedinica F-501, gde se kao proizvod izdvaja glicerol, metanol i manja količina vode. Ovaj tok se zagreva u razmenjivaču toplote E-501 i vodi do destilacione kolone za koncentrisanje glicerola T-501. Istaložene soli se odvajaju kao proizvod sa dna fleš jedinice F-501.

4.3.1.5. Prečišćavanje glicerola

Separacija glicerola od metanola i vode realizuje se u destilacionoj vakuum koloni T-501 koja ima četiri teorijska poda i radi sa refluksnim odnosom 2. Voda i metanol se odvajaju kao proizvod sa vrha kolone (struja 502), a glicerol kao proizvod sa dna kolone (struja 501).



Tok	101	101-A	101-B	102	102-A	103	201	202	203	204	205	206	301	301-A	302	303	304	401	401-A	402	501	502	
Temperatura, °C	25.0	28.1	37.1	25.0	33.9	35.0	300.0	300.0	120.0	109.7	109.7	66.5	28.3	28.4	100.7	60.0	60.0	220.2	220.2	298.8	15.4	177.3	
Pritisak, kPa	100	100	20000	100	20000	20000	20000	20000	20000	15000	8000	100	20	100	30	100	100	10	10	20	10	20	
Sastav, mas%																							
METANOL	1.000	1.000	1.000	0.000	0.000	0.603	0.603	0.562	0.562	0.562	0.562	0.562	1.000	1.000	0.004	0.002	0.031	0.087	0.000	0.000	1.000	0.003	
GLICEROL	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.000	0.000	0.090	0.001	0.969	0.024	0.000	0.000	0.000	0.997	
TRIOLEIN	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.397	0.397	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.000	0.000	0.041	0.045	0.000	0.004	0.002	0.885	0.000	0.000	
METIL OLEAT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.381	0.381	0.381	0.381	0.381	0.000	0.000	0.865	0.953	0.000	0.885	0.998	0.115	0.000	0.000	
Protok, kg/h	139.0	1809.0	1948.0	1282.0	1282.0	3230.0	3230.0	3230.0	3230.0	3230.0	3230.0	3230.0	1809.0	1809.0	1421.2	1290.6	130.7	26.7	1212.2	51.6	10.2	120.4	
Parna faza	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
Tečna faza	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	0.80	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	
Gustina, kg/m ³	798.09	794.33	783.38	911.46	911.46	837.07	239.63	313.04	547.33	836.22	836.22	9.07	794.41	794.41	896.24	830.81	1250.88	0.25	870.30	720.89	794.41	1255.73	
Tok																							
Temperatura, °C	601	602	603	604	604-A	605	606	607	608	609	610	611											
Pritisak, bar	25.0	25.6	310.0	310.0	120.0	310.0	66.8	264.8	257.6	249.9	170.4	310.0											
Toplo ulje	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000											
Protok, kg/hr	7920.0	7920.0	7920.0	5400.0	5400.0	2520.0	2520.0	2520.0	2520.0	2520.0	2520.0	7920.0											

Slika 67. Procesna šema natkritične metanolize triglicerida, NKA

4.4. Natkritična alkoholiza (NKA)

Tokom poslednjih nekoliko godina intenzivno se ispituje natkritična sinteza biodizela. Pokazano je da je alkoholiza ulja repice u natkritičnom metanolu veoma brza reakcija (Saka i Kusdiana, 2001) koja daje veliki prinos metil estara sa velikom čistoćom. Važni procesni parametri od kojih zavisi prinos estara su: temperatura i odnos metanol – ulje (Demirbas, 2002). Potencijalna primena drugih alkohola (Warabi i saradnici, 2004) i uticaj vode na prinos reakcije (Kusdiana i Saka, 2004) su takođe analizirani. Kinetika nekatalitičkog procesa dobijanja biodizela analizirana je u subkritičnim uslovima metanola (220 i 235 °C; 5.5 MPa i 6.2 MPa) (Kusdiana i Saka, 2001, 2004). U subkritičnim uslovima je znatno manja brzina metanolize triglicerida u poređenju sa onom u natkritičnim uslovima. Naime, kako je i pokazano u prethodnom poglavlju ove teze, brzina metanolize u natkritičnim uslovima u velikoj meri zavisi od fazne ravnoteže trigliceridi - metanol koja određuje mehanizam i kinetiku nekatalizovane sinteze MEMK (Glišić i saradnici, 2007). Natkritično stanje metanola omogućava stvaranje samo jedne faze što rezultira u veoma brznoj reakciji i gotovo kompletnoj konverziji triglicerida za veoma kratko vreme. Poređenjem konstanti brzine reakcije metanolize u subkritičnim i natkritičnim uslovima može se uočiti značajna promena u Arenijusovom dijagramu pri promeni temperature od 270 do 300 °C. Ona se pripisuje povećanju hidrofobne prirode metanola i bolje rastvorljivosti triglicerida u metanolu u natkritičnim uslovima.

Prednosti NKA su: velika brzina reakcije zahteva manji reaktor, metanoliza se realizuje bez katalizatora što pojednostavljuje proces prečišćavanja i proizvodi, metil estri masnih kiselina i glicerol, mogu biti lako razdvojeni i koncentrisani. Prednost NKA procesa je takođe podatak da prisustvo i u velikim količinama slobodnih masnih kiselina u polaznoj sirovini može biti lako i u potpunosti prevedeno u metil estre masnih kiselina. Do sada se glavni nedostatak ovog procesa vezivao za pitanje: "Koliko je ukupna potrošnja energije NKA procesa u poređenju sa klasičnim postupkom (HAKA)? i "Da li je moguće zadržati sve prednosti NKA procesa, a da se pri tome smanji ukupna potrošnja energije"? Stoga je analiza i poređenje NKA i HAKA procesa u ovoj tezi izvedena sa ciljem da se da odgovor na ova pitanja korišćenjem realnih i adekvatnih kinetičkih i termodinamičkih podataka.

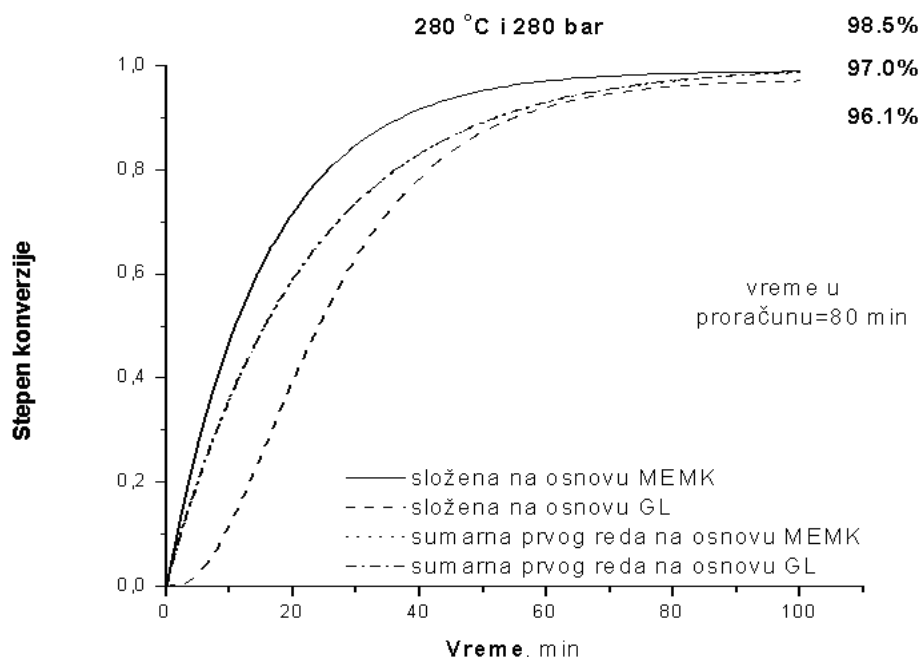
4.4.1. Opis natkritičnog nekatalizovanog procesa alkoholize

4.4.1.1. Alkoholiza

Idealan protočni reaktor bez mešanja (sa plaštom za grejanje, radni uslovi 300 °C i 20 MPa) je izabran kao reaktor u kome se realizuje metanoliza triglicerida u natkritičnim uslovima. Početna reakciona smeša je metanol i ulje sa molskim odnosom 42:1 (Saka i Kusdiana, 2001; Skala i saradnici, 2004). Sveža struja metanola (struja 101) se meša sa reciklovanim metanolom iz procesa (struja 301-A) i struja 101-A se pumpom uvodi u reaktor R-201 zajedno sa strujom biljnog ulja (struja 102, **Slika 67**). Reakciona smeša koju čine biljno ulje (u simulaciji je korišćen triolein kao ključna komponenta) i metanol (struja 103) se prethodno zagreva u cevnom izmenjivaču E-201 koje se greje toplim uljem (struja 605; jedna od opcija za smanjenje utroška energije). Nakon reakcije (konverzija triglicerida 96.7 mas%) reakciona smeša (struja 202) se hladi (E-202) i zatim smanjuje pritisak korišćenjem ventila V-201-3. Metanoliza triglicerida se izvodi pod visokim pritiskom te je stoga u simulaciji procesa korišćena RK-ASPEN jednačina stanja za izračunavanje neophodnih parametara reakcione smeše. Za simulaciju i projektovanje reaktora za ovu reakciju su korišćeni kinetički podaci analizirani u ovoj tezi, tako da je za postizanje 96.7% konverzije trioleina utvrđeno da cevni reaktor mora da ima zapreminu od 1,18 m³.

- **Proračun zapremine reaktora**

Programski paket Aspen pri proračunu zapremine reaktora koristi samo jednostavan kinetički model (nepovratna reakcija prvog reda) stoga definisati složeni kinetički model (definisan u prethodnom poglavlju, povratna uporedno-uzastopna reakcija drugog reda) nije moguće primeniti. Korišćenjem modela reakcije prvog reda i konstante brzine koja se definiše za različite temperature i pritiske, (npr. $k=7.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ na 280°C i 280 bara) dobija se isti stepen konverzije kao i kada bi se koristile konstante brzina dobijene na osnovu složene uporedno-uzastopne povratne reakcije drugog reda (**Slika 68**). Dobijeni rezultati pokazuju da proračun zapremine reaktora korišćenjem konstante brzine sumarne reakcije prvog reda ne bi pravio značajno odstupanje od realne vrednosti, jer se dobijaju isti stepeni konverzije u oba slučaja.



Slika 68. Poređenje stepena konverzije koji se dobijaju primenom različitih kinetičkih modela

4.4.1.2. Izdvajanje i povratni tok (recikl) metanola

Zahtevani molarni odnos metanol ulje (42:1) je značajno veći od teorijski potrebnog (3:1). Zbog toga se nakon sinteze estara neproreagovali metanol mora izdvojiti i kao povratni tok (recikl) ponovo vratiti u proces. To se realizuje u destilacionoj koloni T-301, gde se metanol izdvaja na vrhu kolone kao destilat sa gotovo 100% čistoćom (struja 301). Kolona radi pod vakuumom sa četiri teorijska poda i refluksnim odnosom 2. Pritisak i temperatura u kondenzatoru i rebojleru su 0.02 i 0.03 MPa, i 28.3°C i 100.7°C , respektivno.

4.4.1.3. Prečišćavanje MEMK

Proizvod sa dna destilacione kolone T-301 (struja 302), smeša koja se sastoji većinom od MEMK, glicerola, trioleina i metanola, razdvaja se u gravitacionom separatoru (D-301). Nakon razdvajanja, gornja faza (struja 303) koja sadrži metil estre (>95.3 mas%), metanol i malu količinu glicerola se dalje prečišćava u destilacionoj koloni T-401 gde se metil estri masnih kiselina (MEMK) izdvajaju na vrhu kolone kao destilat (struja 401-A).

Destilacione kolone (T-301, T-401 i T-501) rade pod vakuumom sa ciljem da se postigne mala promena temperature u koloni i kako bi se sprečila termička razgradnja proizvoda. U ovoj

simulaciji, MEMK kao glavni proizvod (biodizel) čini smeša 99.8 mas% metil oleata, 0.184 mas% trioleina, 0.01 mas% metanola i 0.005 mas% glicerola. Kolona T-401 ima pet teorijskih podova i radi sa refluksnim odnosom 2. Pritisak i temperatura u kondenzatoru i rebojleru su 0.01 i 0.02 MPa odnosno 220.2 °C i 298.8 °C, respektivno.

Glavni nedostaci prethodno publikovanih radova koji se bave simulacijom rada postrojenja za natkritičnu metanolizu je usvojena pretpostavka da je konverzija triglicerida potpuna (Kasteren i Nisworo, 2007). Nedavno objavljeni podaci (West i saradnici, 2008) su analizirali uticaj različitog stepena konverzije triglicerida (85% do 100%) ali samo na ekonomiku procesa. Veoma važno je naglasiti da pretpostavka o 100%-noj konverziji triglicerida pri simulaciji i tehno-ekonomskoj analizi procesa nije realna. Kako je pokazano u prethodnom delu ove teze termodinamička i druga ograničenja utiču da je konverzija uvek manja od 100%. Ovome ide u prilog nedavno objavljeni podaci da i na niskim temperaturama povratana reakcija postaje značajna i da je stepen konverzije sigurno manji od 97% (Stamenković i saradnici, 2008). Na temperaturi višoj od 300 °C dolazi i do neželjenih reakcija koje smanjuju prinos MEMK (He i saradnici, 2007). Ova činjenica ima velikog uticaja na proces metanolize pa rezultati koji su objašnjeni u radu Kasteren-a i Nisworo-a (Kasteren i Nisworo, 2007) nisu korektni pošto je pri simulaciji postrojenja za sintezu biodizela u natkritičnim uslovima neophodno uvrstiti prečišćavanje MEMK-a kao i glicerola. U ovoj tezi je pretpostavljeno da je stepen konverzije triglicerida 97% te je to osnova za proračun NKA i njegovo poređenje sa klasičnim postupkom dobijanja biodizela (HAKA). Pošto se u praksi često ostvaruje i manji stepen konverzije, ispitana je senzitivna analiza uticaja stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije.

4.4.1.4. Prečišćavanje glicerola

Visoka čistoća glicerola može se postići samo u destilacionoj koloni koja je uključena u pretpostavljenoj procesnoj šemi (T-501, **Slika 67**). U poređenju sa publikovanim radovima (Kasteren i Nisworo, 2007, West i saradnici, 2008) ni jedan od autora nije razmatrao neophodnost prečišćavanja glicerola; Kasteren i Nisworo (2007) su pretpostavili 100%-nu konverziju triglicerida pri čemu se dobija glicerol sa čistoćom od 96.4%, dok West i saradnici (2008) nisu uzeli u obzir proizvodnju glicerola sa čistoćom većom od 96.5% iako su u zaključku naveli da bi proizvodnja biodizela bila ekonomski znatno povoljnija ako bi se proizvodio glicerol farmaceutске čistoće (Ma i Hanna, 1999; Demirbas, 2003). Glicerol sa metanolom (struja 304) se destiliše u koloni T-501, pod vakuumom, koja ima pet teorijskih podova i refluksni odnos 2, gde se kao proizvod sa dna kolone dobija 99.7% glicerol (struja 502). Tako dobijen glicerol zadovoljava standard za korišćenje u farmaceutskoj industriji (>99.5 mas%).

4.5. Poređenje masenog bilansa i energetske potrošnje NKA i HAKA procesa

Uporedna analiza oba procesa je prikazana u **Tabelama 41** i **42**. Maseni bilans, odnosno sirovine za NKA i HAKA za godišnju proizvodnju od 10.000 tona metil estara, naveden je u **Tabeli 40**.

Tabela 41. Sirovine i pomoćne sirovine za proizvodnju 10.000 tona MEMK godišnje

Material	Natkritični proces, NKA	Alkalno katalizovan proces, HAKA	Alkalno katalizovan (Zhang i saradnici, 2003) (8,000 tona/godišnje)
Metanol, kg/h	1948	284	228
Trigliceridi, kg/h	1282	1307	1050
Natrijum hidroksid, kg/h	-	10.1	10
Fosforna kiselina, kg/h	-	8.3	8
Voda, kg/h	-	200	11

Može se videti iz **Tabele 42** da se znatno manji odnos metanola i triglicerida koristi u procesu metanolize izvedene klasičnim, alkalno katalizovanim putem, nego kada se primeni nekatalizovan proces u natkričnim uslovima. Međutim, nekoliko neželjenih faza je neophodno da bi se neutralisao i uklonio katalizator tokom procesa katalizovanog alkalijama pri čemu je potrebno, takođe, korišćenje velike količine vode za pranje i separaciju MEMK (Schumacher i saradnici, 2004; Van Gerpen i saradnici, 2004).

Tabela 42. Poređenje procesnih parametara alkalno katalizovanog i natkričnog procesa konverzije triglicerida u MEMK

	Natkritični proces, NKA	Alkalno katalizovan proces, HAKA	Natkritični proces (Kasteren i Nisworo, 2007(a); West i sarad, 2008 (b))	Alkalno katalizovan (Zhang i saradnici, 2003)
Molarni odnos	42:1	6:1	24:1 ¹ (a) (42:1) (b)	6:1
Reakciono vreme	120-400 s	1.8 h	1020 s (a) (1200 s) (b)	-
Temperatura, °C	280	60	280 (a) (350) (b)	60
Pritisak, MPa	20	0.4	12.8 (a)] (20) (b)	0.4
Konverzija, %	97	95	100 (a) (98) (b)	95
Katalizator	-	NaOH	-	NaOH

¹ Procesna šema se bazira na upotrebi propana kao kosolventa sa molskim odnosom propan – metanol od 1:20

Pritisak i temperature kod heterogeno alkalno katalizovanog procesa alkoholize su znatno niži nego kod natkritičnog procesa ali je vreme trajanja reakcije znatno kraće i moguće je ostvariti veći stepen konverzije triglicerida u slučaju nekatalizovanog procesa pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi (NKA).

Tabela 43. Spisak glavne opreme za analizirane procese

Oprema	Natkritični proces, NKA	Alkalno katalizovani, HAKA	Natkritični proces (Kasteren i Nisworo, 2007 ² (a); West i sarad, 2008 ³ (b))	Alkalno katalizovan (Zhang i saradnici, 2003)
Rektor	1 (1) ¹	2 (2) ¹	1 (a) 1 (b)	2 (2) ¹
Tip reaktora	ICR ⁴	CSTR ⁴	ICR ⁴ (a) CSTR ⁴ (b)	CSTR ⁴
Pumpe	5	6	5 (a) 5 (b)	6
Destilacione (i flaš) kolone	3	3	1, (1) ¹ (a) 2 (b)	4
Toplotni izmenjivači	7	8	4 (a) 7 (b)	8
Gravitacioni separator	1 (1) ¹	1	1 (a) 1 (b)	1
Kompresor	-	-	1 (a)	
Toranj za hlađenje	-	-	1 (a)	
UKUPNO	17 (2)¹	20 (2)¹	15 (a) 16 (b)	21 (2)¹

¹ Zahtevaju nerđajući čelik.

² Proces je zasnovan na korišćenju propana kao kosolventa sa ciljem da se smanji temperatura i pritisak NKA procesa; procesna šema ne sadrži prečišćavanje MEMK (biodizela) i glicerola zato što je pretpostavljena 100% konverzija (Kasteren i Nisworo, 2007).

³ Procesna šema ne sadrži sistem toplotne integracije kao i sistem za prečišćavanje glicerola (West i saradnici, 2008).

⁴ ICR – idealni cevni reaktor; CSTR – protočni reaktor sa idealnim mešanjem.

Ukupan broj procesnih jedinica se navodi u **Tabeli 43**, a dimenzije i procesni parametri svake glavne jedinice u **Tabeli 44**. Analiza je pokazala, kao što se može videti iz **Tabele 43**, da je za proizvodnju MEMK u natkritičnim uslovima potreban manji broj procesnih jedinica neophodan za prečišćavanje metil estara što smanjuje investiranje u izgradnju postrojenja, a time omogućava da i cena proizvodnje biodizela bude niža.

4.5.1. Reakcija metanolize triglicerida

U ovoj fazi proizvodnje MEMK najznačajniji uticaj ima sastav polazne sirovine (ulja) i sastav reakcione smeše koja napušta reaktor jer određuje kasnije faze prečišćavanja koje su neophodne da bi se dobili metil estri masnih kiselina zahtevane čistoće. Osnovni procesni parametri i reakcioni uslovi, da se ostvari 97%-na konverzija triglicerida, navode se u **Tabeli 42**.

Metanoliza triglicerida u natkritičnim uslovima, na 300 °C i 20 Mpa, realizuje se bez prisustva katalizatora, a alkalno katalizovan proces na 60 °C i 0.4 MPa. Energija potrebna za zagrevanje reaktanata na 60 °C (kapacitet postrojenja 10.000 tona/god MEMK) kod alkalno katalizovanog procesa iznosi oko 28 kW dok je kod natkritičnog procesa, koji se izvodi sa velikim viškom metanola, 1130 kW (**Tabela 45**). Iako je energija neophodna za zagrevanje reaktanata kod

natkritičnog procesa 40 puta veća nego kod HAKA, ovaj proces ima nekoliko prednosti. Prva prednost je što se visok stepen konverzije triglicerida postigne bez upotrebe katalizatora. Zatim, vreme trajanja reakcije se značajno smanjuje sa nekoliko sati (1-8 h) kod alkalno katalizovanog procesa na manje od 30 min u natkritičnom procesu (**Tabela 43**).

Iako je maseni protok u reaktoru, koji radi u natkritičnim uslovima, znatno veći zbog velikog molskog odnosa metanol ulje, ukupna zapremina reaktora je znatno manja nego u slučaju metanolize katalizovane alkalijama na niskim temperaturama.

Tabela 44. Dimenzije i parametri glavnih procesnih uređaja

Glavne procesne jedinice (oznake jedinica su sa procesnih šema)		Natkritični proces, NKA (97 % konverzija triglicerida)	Alkalno katalizovan proces, HAKA	Alkalno katalizovan proces (Zhang i saradnici, 2003)
Alkoholiza				
R-101 za HAKA R-201 za NKA	Temperatura, °C	300	60	60
	Pritisak, kPa	2000	40	40
	Vreme trajanja reakcije	120-300 s	1-8 h	1-8 h
Separacione jedinice:				
T-201 za HAKA T-301 za NKA	Temperatura, °C	28/101	29/125	28/122
	Pritisak, kPa	2/3	2/3	2/3
	Vraćanje neproreagovalog metanola u proces Energija za konde, MW	1,72	0,10	0,4
	Energija za rebojler, MW	1,56	0,16	0,5
	Norm. brzina ispar., kg/h	4472	256	330
	Prečnik kolone D, m	1,0	0,6	0,6
T-401 za HAKA T-401 za NKA	Temperatura, °C	220/299	172/311	194/415
	Pritisak, kPa	1/2	1/2	1/2
	Prečišćavanje MEMK Energija za konde, MW	0,33	0,52	1,3
	Energija za rebojler, MW	0,52	0,64	1,6
	Norm. brzina ispar., kg/h	4961	4035	3100
	Prečnik kolone D, m	1,0	1,1	1,2
T-501 za HAKA T-501 za NKA	Temperatura, °C	15/177	43/244	NA
	Pritisak, kPa	1/2	1/2	NA
	Prečišćavanje Glicerola Energija za konde, MW	0,009	0,464	NA
	Energija za rebojler, MW	0,018	0,463	NA
	Norm. brzina ispar., kg/h	153	145	NA
	Prečnik kolone D, m	0,3	0,3	NA
R-401 za HAKA	Temperatura, °C	-	60	NA
	Neutralizacija katalizatora Pritisak, bar	-	1	NA
	Zapremina, m ³	-	0,8	NA
F-501 za HAKA	Temperatura, °C	-	50/60	50/60
	Izdvajanje katalizatora Pritisak, bar	-	110/120	110/120
	Ukupan protok, kg/h	-	1039	1190
	Prečnik D, m	-	-	0,8

NA- Nije analizirano

Šema procesa NKA predložena u ovoj tezi uključuje sistem za izmenu toplote između tople i hladne struje. Optimizacija energetske potrošnje i korišćenje efikasnog sistema za toplotnu izmenu je najbolje u slučaju kada se koristi toplo ulje kao medijum za razmenu toplote. Ovakvo rešenje ima svojih prednosti jer toplo ulje prenosi toplotu od vrele reakcione smeše koja napušta reaktor čime može i da se zagreva rebojler destilacione kolone neophodne za prečišćavanje MEMK i glicerola.

U prethodno publikovanim radovima (Skala i saradnici, 2004; Glišić i saradnici, 2007) pokazano je da molski odnos metanola i ulja igra veliku ulogu kod NKA u cilju postizanja željenog

natkritičnog stanja i reakcije između metanola i triglicerida u jednoj fazi. Međutim, neophodan molski odnos od 42:1 (metanol – ulje) u narednim fazama procesa zahteva da se veliki višak metanola mora odvojiti od reakcione smeše kao povratni tok i vratiti ponovo u proces, što iziskuje veliku količinu energije. Sa druge strane, prisustvo katalizatora kod HAKA procesa čini faze prečišćavanja metil estara masnih kiselina mnogo kompleksnijim i pri tome nastaju znatne količine otpadne vode i drugog čvrstog otpada (Vera i saradnici, 2005).

4.5.2. Izdvajanje metanola i vraćanje u proces

Podaci predstavljeni u **Tabeli 45** ukazuju da se značajna količina energije utroši za izdvajanje viška tj. neproreagovalog metanola, kod NKA procesa. Izračunata energija potrebna za izdvajanje viška metanola kod alkalno katalizovanog procesa u ovoj tezi se razlikuje (Zhang i saradnici, 2003) ili je slična vrednosti (Kasteren i Nisworo, 2007) koja se navodi u literaturi.

Tabela 45. Karakteristike proizvoda i potrošnja energije za proizvodnju 10,000 tona/god

	Natkritični proces, NKA	Alkalno katalizovan proces, HAKA	Alkalno katalizovan proces, (Zhang i sarad., 2003)
Karakteristike proizvoda			
MEMK čistoća, mas% (prinos)	99,8 (94,6 mas%)	99,8 (92,3 mas%)	99,7 (95,0 mas%)
Druge komponente u MEMK* mas%			
-Triolein	0,184	0,196	0,1
-Glicerol	0,005	0,00	-
-Voda	0,00	0,01	0,2
-Metanol	0,01	0,00008	-
Glicerol čistoća, mas% (prinos)	99,7 (10,0 mas%)	99,7 (9,7 mas%)	85,0 (10,8 mas%)
Procesne jedinice	Potrošnja energije, kW		
Predgrevanje	1130	28	NA
Uparavanje metanola (ribojler)	1563	157	500
Prečišćavanje MEMK (ribojler)	520	639	1600
Prečišćavanje glicerola (ribojler)	18	463	300
Uklanjanje soli (uparivač)	-	1039	-
Iskorišćenje energije toplih (zagrejanih) fluida	824 ¹	-	-
UKUPNO	2407 (2346)²	2326	2400

*Informacija: EN14214 (Trigliceridi<0,2; Glicerol<0,25; Voda<0.05 i Metanol<0,2mass%) (**Prilog 4**)

¹ Toplota dobijena korišćenjem toplog ulja kao medijuma i toplote vrele reakcione smeše.

² Izračunata energija na osnovu informacija korišćenja toplih i hladnih (LP i HP struje) struja (Kasteren i Nisworo, 2007), vode za hlađenje i ukupnih troškova proizvodnje kod NKA (šema IV - Kasteren i Nisworo, 2007); Cena LP struje je \$7,78/GJ i HP struje \$19,66/GJ dok ukupni troškovi za utrošenu energiju kod NKA su \$ 390000+ \$330000 što daje ukupnu potrošnju energije od 66914 GJ za 8000 tona/god proizvodnje MEMK; preračunavanjem na proizvodnju od 8000 tona/god i 330 radnih dana vrednost ukupne potrošnje energije iznosi 2346 kW.

4.5.3. Kolona za pranje

Postupak pranja metil estara se ne koristi kod NKA procesa što pojednostavljuje prečišćavanje MEMK. Uklanjanje katalizatora u HAKA procesu se realizuje u koloni za pranje. U tu svrhu je neophodno utrošiti 200 kg/h vode da bi se neutralisao sav katalizator iz struje 302-A. Struja 302-A (glicerol, voda, NaOH i mala količina metanola) koja sadrži NaOH se neutrališe u sledećem stupnju HAKA procesa dodatkom mineralne kiseline (H_3PO_4). Količina vode od 11 kg/h koje su koristili Zhang i saradnici (Zhang i saradnici, 2003) je veoma mala i nedovoljna za proces pranja i neutralizacije. Količina od 200 kg/h vode koja je korišćena u ovoj tezi je realnija jer se sa ovako malom količinom vode i sa reakcionom smešom koja se sastoji od metil estara, tri-, di- i mono-glicerida, sapuna i katalizatora omogućilo stvaranje veoma stabilne emulzije (Karaosmanoglu i saradnici, 1996; Von Wedel, 1999; Demirbas, 2003). Proces neutralizacije se završava u reaktoru R-401 gde se kao proizvod dobija smeša vode, glicerola i rastvornih soli (Na_3PO_4). Razdvajanje soli od vode i glicerola se realizuje u jedinici za uparavanje gde se nastale soli istalože i odvajaju, a glicerol se potom razdvaja od vode destilacijom. Ovaj proces je neophodan kako bi se obezbedila povoljnija ekonomika potrošnje MEMK jer se na taj način glicerol sa velikim stepenom čistoće može lakše i po većoj ceni plasirati na tržište.

4.5.4. Prečišćavanje MEMK

Prečišćavanje MEMK je znatno jednostavnije kod NKA procesa u poređenju sa HAKA procesom jer se u reakcionoj smeši ne nalaze drugi nus-proizvodi u velikoj količini. To rezultuje smanjenjem utroška energije u rebojleru i kondenzatoru destilacione kolone. U slučaju NKA procesa, prečišćavanje MEMK je znatno jednostavnije i zahteva manji utrošak energije neophodne da se izdvoji zaostala količina metanola da bi se dobili metil estri zahtevane čistoće. Kod HAKA procesa napojna smeša koja ulazi u destilacionu kolonu sadrži veću količinu metanola, vode i triglicerida, tako da je za postizanje 99,8 mas% čistoće MEMK i gotovo potpunu separaciju triglicerida potrebno povećati utrošak energije kao i broj podova kolone. U slučaju HAKA procesa kada je konverzija triglicerida još manja, što je u industriji realno očekivati, onda je u procesnu šemu neophodno uključiti drugu opremu kojom se omogućava da se neiskorišćeno ulje ponovo vraća u proces (Kateren i Nisworo, 2007).

4.5.5. Prečišćavanje glicerola

U natkritičnom procesu jednostavni gravitacioni separator je iskorišćen za razdvajanje faze bogate metil estrima od glicerola. Neophodno je da se naglasi da je kod NKA procesa količina neproreagovalog ulja/triglicerida veoma mala dok se značajna količina neproreagovalih triglicerida može naći kod HAKA procesa. Zbog toga se prečišćavanje glicerola kod NKA procesa može lako izvesti korišćenjem vakuum destilacione kolone i tako dobiti glicerol visokog stepena čistoće. Do sada u literaturi nisu objavljeni podaci o destilacionoj koloni koja se koristi za prečišćavanje glicerola (Zhang i saradnici, 2003). U ovoj tezi je pokazano da je neophodna određena količina energije da bi se glicerol koncentrisao od 38 mas% napojne smeše kolone (struja 302) do željenog stepena čistoće. Potrošnja energije za prečišćavanje glicerola kod NKA procesa u odnosu na HAKA proces je znatno manja (**Tabela 45**).

4.5.6. Uporedna analiza ukupne potrošnje energije kod NKA i HAKA procesa

Potrošnja energije u oba analizirana procesa je prikazana u **Tabeli 45**. Kako je već ukazano, NKA proces zahteva veći utrošak energije na početku procesa da bi se postigli adekvatni pritisak i temperatura za odigravanje reakcije u natkritičnim uslovima ali i za uparavanje i vraćanje u proces velikog viška metanola. Utrošena energija za prečišćavanje proizvoda (metil estara i glicerola) u kasnijim fazama NKA procesa je znatno manja nego kod HAKA procesa.

Alkalno katalizovan proces proizvodnje MEMK zahteva 185 kW (157 + 28, **Tabela 45**) za izvođenje reakcije i vraćanje metanola u proces u poređenju sa 2693 kW (1563 + 1130, **Tabela 45**) kod NKA procesa. Gotovo deset puta veća količina energije je potrebna kod NKA ali se to kasnije kompenzuje sa energijom utrošenom za prečišćavanje proizvoda metanolize triglicerida. Naime, prečišćavanje MEMK kod HAKA procesa zahteva utrošak energije koji je malo veći od energije koja se utroši kod NKA procesa (639 kW u odnosu na 520 kW). Međutim, NKA proces nema fazu neutralizacije katalizatora i uklanjanje stvorenih soli. Naime, ta faza kod HAKA procesa (neutralizacija praćena uparavanjem vode) zahteva veoma veliku količinu energije (1039 kW).

Na predloženoj procesnoj šemi NKA procesa je korišćenjem struje toplog ulja poboljšana energetska efikasnost procesa tj. iskoristila toplota proizvoda koji napuštaju reaktor kako bi se zagrejala reakciona smeša koja pritiče u reaktor ali i za rad rebojlera destilacionih kolona. Ova teza pokazuje da se korišćenjem toplog ulja u zatvorenom kružnom sistemu može iskoristiti 824 kW energije. Time je ukupna potrošnja energije kod NKA procesa metanolize triglicerida 2407 kW, a kod HAKA procesa 2326 kW.

Izračunata cena utrošene energije po kg biodizela za NKA i HAKA proces koja je analizirana u ovoj tezi iznosi \$ 0,057/kg (što je uporedivo sa rezultatima u radu Kasteren i Nisworo, 2007 koji navode cenu od \$ 0,031/kg i Zhang i saradnika, 2003, od \$ 0,054 US /kg). Kasteren i Nisworo, 2007 nisu uzeli u proračun stepen prečišćavanja metil estara masnih kiselina i ponovno vraćanje metanola u proces što zahteva još 52% od ukupne utrošene energije. Usvajajući ovu konstataciju vrednost koju navode Kasteren i Nisworo bi morala da bude korigovana. Sa tom korekcijom cena utrošene energije po kg biodizela iznosi \$ 0,047/kg i vrlo je blizu vrednosti koja je izračunata u ovoj tezi.

4.6. Analiza osetljivosti uticaja stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije u NKA procesu

Uticaj stepena konverzije triglicerida na ukupnu ekonomsku analizu procesa i povraćaj investicije za različite tehnologije dobijanja biodizela (heterogeno i homogeno katalizovana sinteza i sinteza pod natkritičnim uslovima) su analizirane u prethodno objavljenom radu (West I saradnici, 2008). U toj studiji nije jasno definisan uticaj stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije. Stoga je u ovoj tezi na osnovu senzitivne analize ispitan i ovaj podatak važan za procenu efikasnosti NKA procesa (300 °C i metanol – ulje molski odnos 42:1) (**Tabela 45**). Naime, kako je pokazano u **Tabeli 45** energija neophodna za reciklovanje velike količine metanola iznosi oko 48% od ukupne utrošene energije. Kompletni rezultati ove senzitivne analize su prikazani u **Tabeli 46**. Tako se može uočiti da energija potrebna za izdvajanje metanola ne može biti drastično smanjena ili povećana sa povećanjem ili smanjenjem stepena konverzije triglicerida. Veoma je važno da se naglasi da konverzija triglicerida praktično nema uticaja na energiju koja se utroši za prečišćavanje glicerola. Naime, promena stepena konverzije triglicerida od 85-100% zahteva energiju potrebnu za zagrevanje rebojlera destilacione kolone od 16 to 23 kW (**Tabela 46**).

Tabela 46. Uticaj stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije za proizvodnju 10,000 tona/god MEMK pri NKA

Procesna jedinica	Potrošnja energije, kW				
	Stepen konverzije triglicerida,%				
	100	97	95	90	85
Predgrevanje	1115	1130	1186	1252	1326
Reaktor	-11	-11	-11	-11	-11
Pumpe	24	25	25	27	28
Uparavanje metanola (rebojler)	1491	1563	1650	1692	1802
Prečišćavanje MEMK (rebojler)	-	520	653	676 ¹	714 ¹
Prečišćavanje glicerola (rebojler)	16	18	20	22	23
Ponovno korišćenje energije	-807	-824	-939	-991	-1050
UKUPNO	1839	2432	2595	2678	2843

¹ Utrošena energija u koloni T-401 koja ima 2 ili 3 (za konverzije 90 i 85 %) poda više.

Energija utrošena za prečišćavanje metil estara se uveća za 52% ako se konverzija triglicerida smanji sa 97% na 85%, ali to u ukupnoj utrošenoj energiji iznosi povećanje od samo 4,2%. Međutim, manji stepen konverzije triglicerida zahteva destilacionu kolonu za prečišćavanje metil estara sa većim brojem podova što će uticati na povećanje ukupnih investicija.

Na osnovu ovih podataka i dobijenih rezultata očigledno je da budući pravac istraživanja za primenu NKA u sintezi biodizela i poboljšanju procesa mora biti u smeru smanjivanja molskog odnosa metanol-ulje kao i smanjenju temperature na kojoj se izvodi sinteza MEMK. Ovi zahtevi mogu biti jedino zadovoljeni ako se sinteza biodizela izvodi korišćenjem heterogenog katalizatora, što će biti tema analize sledećeg poglavlja ove teze.

4.7. Analiza potrošnje energije pri različitim načinima proizvodnje biodizela

U prethodnom delu teze je pokazano da se za proizvodnju biodizela u natkritičnim uslovima utroši gotovo ista količina energije kao i za klasični, alkalno katalizovani proces. Stoga se može zaključiti da sinteza MEMK u natkritičnim uslovima predstavlja konkurentnu tehnologiju za proizvodnju biodizela u industrijskim uslovima gledano sa ekonomske strane i sa stanovišta zaštite okoline.

Cena biodizela je jedna od glavnih prepreka njegove šire primene i može biti smanjena na dva načina: smanjenjem cene sirovine (korišćena ulja i životinjske masti) ili razvojem nove efikasnije tehnologije za proizvodnju MEMK. Cena sirovine ima dominantan uticaj na cenu biodizela i iznosi 60 do 80% od ukupne cene biodizela u zavisnosti od toga koja se sirovina koristi. Smanjenjem cene sirovine, odnosno korišćenjem nisko kvalitetnih sirovina (korišćeno ulje, životinjske masti) mora de se reši problem upotrebe triglicerida sa povećanim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Korišćenje ulja sa velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina praktično nije moguće kod klasičnog postupka sinteze, jer se stvaraju sapuni i drugi sporedni proizvodi. Primenom sinteze MEMK u natkritičnim uslovima se ovaj problem rešava jer se slobodne masne kiseline veoma brzo prevode u metil estre masnih kiselina, dok je kod klasične alkalne metanolize neophodno primeniti prethodni kiselinski predtretman.

U ovom delu teze se analiziraju različite mogućnosti koje dovode do smanjenja utroška energije pri natkritičnoj metanolizi triglicerida, a odnose se na smanjenje temperature u reaktoru i smanjenje odnosa metanol – ulje.

Takođe je analiziran uticaj stepena konverzije triglicerida, pritiska i temperature (subkritični i natkritični uslovi) na smanjenje energije potrebne za zagrevanje reakcione smeše.

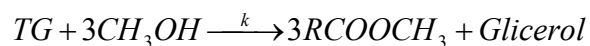
4.7.1. Simulacija procesa

Kao i u prethodnim poglavljima softver za simulaciju procesa ASPEN Plus® v2006 je korišćen za analizu masenog i energetskog bilansa predloženih procesnih šema. Ključne komponente usvojene pri proračunu kao i termodinamički modeli korišćeni u ovim simulacijama su prethodno opisani u odeljku Eksperimentalni rad.

Kapacitet postrojenja je računat za godišnju proizvodnju MEMK od 10.000 tona i 7900 radnih sati u godini. U svim simulacijama je vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru zadržano konstantnim kao i čistoća krajnjih proizvoda (MEMK i glicerol).

4.7.2. Kinetički podaci koji su korišćeni u simulacijama

Kinetički podaci su bazirani na pretpostavci da se metanoliza triglicerida u subkritičnim i natkritičnim uslovima može predstaviti jednom sumarnom reakcijom, prvog reda kako je pokazano u prethodnom poglavlju:



gde je izraz za brzinu reakcije sledeći:

$$-r_{TG} = kC_{TG} \quad (k=7,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ na } 280^\circ\text{C i } 280 \text{ bara})^2.$$

Konstanta brzine reakcije je izračunata na različitim temperaturama i pritiscima na osnovu energije aktivacije koja za subkritične uslove iznosi 11,2 kJ/mol i za natkritične uslove 56,0 kJ/mol,

² Obrazloženje korišćenog kinetičkog modela se može videti na stranici 128 , u delu sa naslovom „Proračun zapremine reaktora“.

dok je aktivaciona zapremina uzeta kao $206 \text{ cm}^3/\text{mol}$ kao neophodan parametara za određivanje uticaja pritiska na konstantu brzine reakcije (He i saradnici, 2007) koja može da se predstavi kao:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \quad \text{odnosno} \quad \ln k = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} P + C$$

gde je ΔV^\ddagger reakciona aktivaciona zapremina, cm^3/mol a C je konstanta koja zavisi od temperature.

4.7.3. Opis i analiza simulacije procesa

Analizirana su četiri različita procesa za proizvodnju biodizela (simulacije I - IV, **Tabela 47**) u natkritičnim ili subkritičnim uslovima. Za sve predložene procesne šeme (I - IV), primenjen je isti molski odnos metanola i ulja (42:1). Simulacije I do IV predstavljaju analizu uticaja smanjenja temperature i pritiska za realizaciju reakcije metanolize, a samim tim i uticaja stepena konverzije na ukupnu potrošnju energije za proizvodnju biodizela pod natkritičnim (simulacije II i IV) ili subkritičnim uslovima (simulacije I i III).

Simulacije V i VI su izvedene sa ciljem da se predlože moguća i povoljnija rešenja za smanjenje ukupne potrošnje energije koja je neophodna za reciklovanje velikog viška metanola koji se koristi pri ovim uslovima. Ostali parametri i informacije koje su korišćene pri svim navedenim simulacijama su prikazane u **Tabeli 47**.

Tabela 47. Parametri korišćeni u ASPEN simulaciji različitih procesnih tehnologija proizvodnje biodizela

Simulacija	I	II	III	IV	V	VI
	Natkritično	Subkritično	Subkritično i katalizator	Natkritično	Subkritično i katalizator	Natkritično i katalizator (Demirbas, 2007)
Temperatura, °C	280	150	150	280	150	252
Pritisak, MPa	28	20	20	35	20	24
Molski odnos ulje - metanol	1:42	1:42	1:42	1:42	1:15	1:20
Ulazni tokovi, kg						
-ulje	1311	1572	1311	1271	1311	1311
-metanol	1992	2389	1992	1932	712	949
Prinos, mas%	97.0	80.9	97.0	100.0	97.0	97.0
Konstanta brzine reakcije, 1/s	$7,300 \cdot 10^{-4}$	$3,634 \cdot 10^{-4}$	$7,300 \cdot 10^{-4}$	$1,056 \cdot 10^{-3}$	$7,300 \cdot 10^{-4}$	$1,400 \cdot 10^{-4}$
Relativna zapremina reaktora (odnos V_i/V_{IV} , $i=1-6$)	1,03	0,47	0,39	1	0,23	0,14

Osnovni zadatak ove analize je usmeren na:

- Određivanje konstante brzine reakcije pri različitim radnim uslovima;
- Izračunavanje ukupne potrošnje energije pri sintezi biodizela, i

c) Izračunavanje utroška energije u svakom stupanju u proizvodnji, bilo u natkritičnim ili subkritičnim uslovima (zagrevanje reakcione smeše; postizanje željenog radnog pritiska; izdvajanje neproreagovalog metanola; prečišćavanje metil estara masnih kiselina i glicerola kao željenih proizvoda ovog procesa; ispitivanje mogućeg rešenja za rekuperaciju energije – simulacije II i III).

Procesne šeme i opisi glavnih struja i procesnih jedinica za sve simulacije su predstavljene na **Slici 67**. Procesna šema za simulaciju IV koja predstavlja idealan slučaj (100% konverziju triglicerida) je predstavljena na **Slici 69**. U poređenju sa prethodnim analiziranim simulacijama, simulacija IV ne sadrži deo za prečišćavanje MEMK.

4.7.4. Rezultati analize

Karakteristike proizvoda kao i potrošnja energije za sve analizirane slučajeve (simulacije) su prikazane u **Tabeli 48**. Dobijeni rezultati ukazuju na to da potrošnja energije pri proizvodnji biodizela uglavnom zavisi od stepena konverzije i molskog odnosa metanol – ulje korišćenog u sintezi MEMK.

Tabela 48. Karakteristike proizvoda i potrošnja energije za proizvodnju biodizela od 10.000 tona/god

	Simulacija I	Simulacija II	Simulacija III	Simulacija IV	Simulacija V	Simulacija VI
Karakteristike proizvoda						
Čistoća MEMK, mas% (prinos, kg/h)	99,8 1226,7	99,8 1136,9	99,8 1226,7	99,4 1283,08	99,8 1226,8	99,8 1226,8
Druge komponente sa MEMK, mas%						
-Triolein	0,186	0,000009	0,186	0	0,151	0,150
-Glicerol	0,00453	0,062	0,00453	0,052	0,0135	0,0135
-Metanol	0,009	0,178	0,009	0,548	0,0795	0,0795
Čistoća glicerola, mas% (prinos, kg/h)	99,6 135,3	99,7 125,4	99,7 135,3	99,3 137,6	99,6 135,2	99,7 135,3
Potrošnja energije, kW						
Procesna jedinica						
Reaktor	-11,38	-4,67	-4,64	-11,46	-4,62	-28,17
Predgrejač	1157,80	414,17	345,42	1114,34	180,37	578,35
Pumpe	35,87	30,67	25,58	43,53	15,15	19,51
Uparavanje metanola (ribojler)	1503,86	1778,50	1504,39	1467,95	430,06	632,33
Prečišćavanje MEMK (ribojler)	530,87	886,01	530,87	-	560,75	561,25
Prečišćavanje glicerola (ribojler)	18,56	25,26	18,56	13,47	18,56	18,70
Toplotni izmenjivač¹	-815,39	-	-	-790,67	-	-346,67
Ukupno	2.431,57	3.134,61	2.424,82	1.848,62	1.204,89	1.463,47

¹Iskorišćenje energije

4.7.4.1. Uticaj temperature i pritiska na ukupnu potrošnju energije neophodnu za sintezu MEMK

Kao što se moglo očekivati, velika potrošnja energije za zagrevanje reakcione smeše može se smanjiti ako se temperatura i pritisak u reaktoru za metanolizu triglicerida smanji sa 280 °C i 28 MPa (simulacija I) na subkritične uslove (150 °C i 20 MPa, simulacija II) (**Tabela 48**). To utiče na brzinu reakcije i kada se ne menja vreme kontakta u reaktoru moguće je da se postigne samo 80.9% konverzija triglicerida. Manja konverzija ali i definisana proizvodnja MEMK (10,000 tona/god) zahteva veću brzinu pritanja ulja i metanola u reaktor. Da bi se ostvarila zahtevana proizvodnost neophodno je uvećati zapreminu reaktora (veća investiciona ulaganja) ali i rešenje koje omogućava vraćanje neiskorišćenog ulja u proces. Takođe, manja konverzija triglicerida zahteva dodatno prečišćavanje glicerola i MEMK što direktno utiče na povećanje utrošene energije (67% više za MEMK prečišćavanje i gotovo tri puta veći utrošak energije za prečišćavanje glicerola).

Poređenjem ukupne potrošnje energije (**Tabela 49**) vidi se da je gotovo ista količina energije potrebna za proces sinteze MEMK u natkritičnim i subkritičnim uslovima (simulacija I i II) ako se ne iskoristi energija koju poseduje reakciona smeša koja izlazi iz reaktora za metanolizu u natkritičnim uslovima. Rezultati ovih izračunavanja ukazuju da se kod metanolize na nižim pritiscima i temperaturama (simulacija II) ukupna utrošena energija uveća za 30% u odnosu na energiju koja se utroši za MEMK sintezu u natkritičnim uslovima (2422 kW u simulaciji I u poređenju sa 3135 kW u simulaciji II, **Tabela 49**).

Da bi se rešio ovaj problem (mala konverzija triglicerida u subkritičnim uslovima) realizovana je simulacija III uz pretpostavku da je konstanta brzine metanolize kao i u natkritičnim uslovima (simulacija I). Ovakva pretpostavka može biti realna samo ako se koristi efikasan katalizator koji će ubrzati proces metanolize na nižoj temperaturi.

Poređenjem rezultata simulacija I i III može se zaključiti, da je za isti stepen konverzije triglicerida i za veliku razliku u temperaturi i pritisku na kojoj se realizuje metanoliza, razlika u ukupnoj potrošnji energije gotovo zanemarljiva. To znači da sinteza MEMK realizovana u natkritičnim uslovima metanola (simulacija I), odnosno na višoj temperaturi i većem pritisku, ne utiče bitnije na povećanje ukupne utrošene energije kada se toplota koju poseduje reakciona smeša na izlazu iz reaktora iskoristi u toplotnom izmenjivaču za zagrevanje reakcione smeše koja pritiče u reaktor (**Slika 69, Tabela 49**).

Slučaj IV je idealan teorijski koji se zasniva na pretpostavci da se u reaktoru ostvaruje 100%-na konverzija triglicerida. On služi za poređenje i analizu uticaja stepena konverzije triglicerida na ukupnu potrošnju energije u odnosu na ostale analizirane varijante u ovoj tezi. Naime, ako je 100% konverzija triglicerida realizovana u procesu metanolize, prečišćavanje MEMK nije potrebno i za istu godišnju proizvodnju MEMK, ulaz ulja i metanola je manji u poređenju sa drugim analiziranim varijantama. U ovom slučaju za "idealnu" natkritičnu metanolizu ukupna potrebna energija iznosi 1839 kW za proizvodnju MEMK od 10.000 tona godišnje.

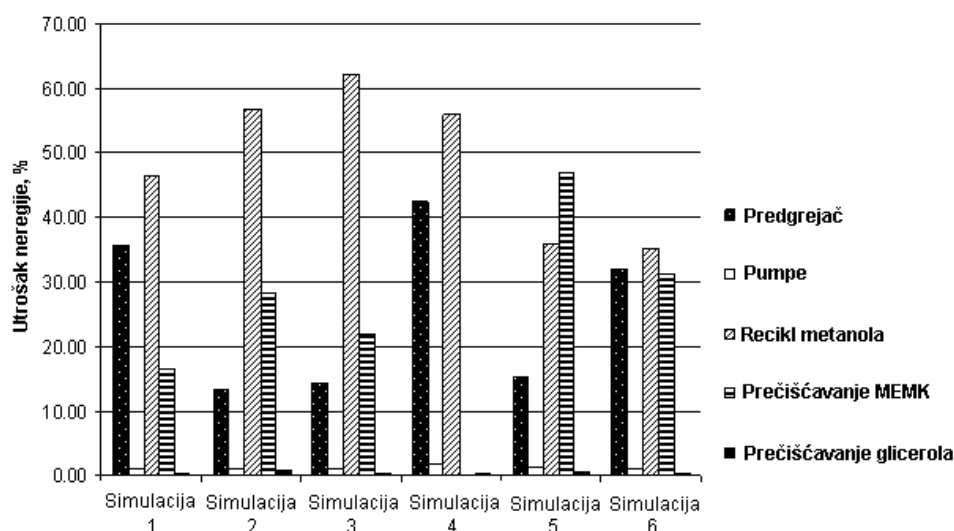
Rezultati simulacija I, II, III i IV ukazuju da se sa povećanjem stepena konverzije triglicerida od 80.9 na 97% (simulacija I i II) utrošena energija neophodna za prečišćavanje MEMK smanji za 40%.

4.7.4.2. Uticaj smanjenja molskog odnosa metanol - ulje na ukupnu potrošnju energije

Velike količine energije potrebne su za izdvajanje neproreagovalog metanola i njegovo vraćanje u proces u procesu sinteze MEMK u natkritičnim ali i subkritičnim uslovima (**Tabela 49**). U natkritičnim uslovima (simulacija I) ona iznosi 46,5%, a u subkritičnim uslovima i uz primenu odgovarajućeg katalizatora (simulacija III) 62,3% od ukupno utrošene energije (**Slika 70**). Korišćenjem manjeg molskog odnosa metanol – ulje pri istoj temperaturi i pritisku kao u simulaciji 1 (280 °C i 280 bar) prividna konstanta brzine reakcije će biti značajno manja i biće potrebno više od

10 h da se postigne 97%-na konverzija triglicerida. Ovako velika promena konstante brzine metanolize, tj. njeno smanjenje, može se izbeći jedino ukoliko se koristi efikasan katalizator. Dodatkom homogenog katalizatora ovaj problem neće biti rešen jer postoje sporedne, neželjene, reakcije saponifikacije ukoliko biljno ulje ima veliki sadržaj slobodnih masnih kiselina.

Takođe je neophodno pranje MEMK vodom, tako da se jedino korišćenjem heterogenog katalizatora može rešiti ovaj problem. Pored toga, heterogeni katalizator se može relativno lako odvojiti od reakcione smeše filtracijom što vodi ka sigurnijem, jeftinijem i "čistijem za okolinu" postupku uz eliminisan problem odlaganja produkata nastalih tokom neutralizacije homogenog katalizatora (alkalija i njihovih soli).



Slika 70. Potrošnja energije pri različitim fazama MEMK sinteze (kapacitet proizvodnje 10.000 tona/god) predstavljena kao procenat od ukupno utrošene energije u simulacijama I do VI

Očigledno, nedavno objavljeni radovi u literaturi ukazuju na sve veću orijentaciju ka razvoju i testiranju heterogenog katalizatora u istraživanjima optimalnog načina sinteze za dobijanje MEMK (Sun i Wang, 2007; Xie i sarad., 2006a, 2006b, 2007; Ebiura i sarad., 2005; Suppes i sarad., 2004; Li i Xie, 2006; Stern i sarad., 1999; Huaping i sarad., 2005; Abreu i sarad., 2003, 2005; Jitputti i sarad., 2006; Lopez i sarad., 2005; Mazzocchia i sarad., 2004; Shibasaki-Kitakawa i sarad., 2007; Marchetti i sarad., 2007; Kim i sarad., 2004; Cantrell i sarad., 2005; Ferreira i sarad., 2007; Schuchardt i sarad., 1996).

To su uglavnom bazni metalni oksidi (Li i Xie, 2006), različiti alkalni metali nanoseni na nosač od alumine ili zeolita (Xie i sarad., 2006a, 2006b; Suppes i sarad., 2004; ; Li i Xie, 2006; Stern i sarad., 1999). Komercijalni hidrotalciti (Suppes i sarad., 2004) i Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 (Xie i Li, 2007; Ebiura i sarad., 2005) su relativno skupi i komplikovani za proizvodnju što limitira njihovu primenu na industrijskom nivou.

Svi sintetizovani heterogeni katalizatori su u testirani uglavnom na 65 °C, i molskom odnosu metanol – ulje od oko 9 i pritisku koji je sličan radnim uslovima pri klasičnoj sintezi sa NaOH. Njihova efikasnost je upoređivana sa alkalijama kao katalizatorima (Xie i sarad., 2006b, 2007; Huaping i sarad., 2005; Abreu i sarad., 2003, 2005; Jitputti i sarad., 2006; Lopez i sarad., 2005; Mazzocchia i sarad., 2004; Shibasaki-Kitakawa i sarad., 2007; Marchetti i sarad., Kim i sarad., 2004; Cantrell i sarad., 2005; Ferreira i sarad., 2007; Schuchardt i sarad., 1996). Zaključak mnogih navedenih ispitivanja uticaja heterogenog katalizatora je da se za efikasniju tj. veću brzinu metanolize mora primeniti veći pritisak i temperatura.

Neki rezultati ukazuju na veoma slabu katalitičku aktivnost CaO i MgO na niskim temperaturama, ali i da se sa povećanjem temperature značajno povećava prinos MEMK (Dossin i

sard., 2006; Furuta i sarad., 2004; 2006; Lopez Grandos i sarad., 2007; Demirbas, 2007; Grzlewicz i sarad., 1999; Di Serio i sarad., 2006; Vincete i sarad., 1998; Wang i sarad., 2007; Lukić, 2007). Jedan broj radova i objavljenih rezultat ukazuje da su optimalni uslovi za sintezu MEMK sa heterogenim katalizatorima veoma bliski natkritičnim uslovima metanola. Međutim, drugi rezultati o kojima je bilo više detalja u prethodnom delu teze, pokazuju da se tada metanoliza može realizovati za veoma kratko vreme i bez prisustva katalizatora (Glišić i sarad., 2007).

Pored mnogih drugih ispitivanih katalizatora u ovoj tezi je posebna pažnja usmerena na dobijanje katalizatora K_2CO_3 nanetog na nosač od alumina-silike. Ovaj tip katalizatora je u nedavno objavljenom radu pokazao da na 393 K i 1 MPa, pri 15 molskom odnosu metanol ulje, daje gotovo kompletnu konverziju triglicerida posle samo 30 min (Lukić, 2007).

Najznačajniji parametri za primenu heterogenih katalizatora su njihova aktivnost i mogućnost višestrukog korišćenja kao i jednostavnost separacije katalizatora od reakcione smeše. To znači da se katalizator ne rastvara u natkritičnom odnosno subkritičnom metanolu i da je veoma stabilan kako se ne bi izazvala njegova brza deaktivacija. Kod mnogih alkalnih katalizatora na nosaču, aktivne komponente lako korodiraju u kontaktu sa metanolom, što znatno skraćuje vek trajanja katalizatora. Stoga je kod budućih istraživanja u razvoj i karakterizaciju katalizatora potrebno veliku pažnju usmeriti ka sintezi stabilnog i aktivnog heterogenog katalizatora, uzimajući u obzir i cenu njegove proizvodnje.

Analiza potencijalne primene kiselih heterogenih katalizatora nije uzeta u obzir u ovoj tezi zato što oni nisu pokazali veliku aktivnost (manja brzina metanolize) ali utiču i na ubrzanje sporednih neželjenih reakcija. Takođe, posmatrajući ograničenja u pogledu difuzije tokom sinteze ovih katalizatora, još nije moguće dobiti uniformnu strukturu kiselih heterogenih katalizatora (geometrija pora) kao i stabilnost čvrste faze.

Tabela 49. Kinetički podaci za heterogeno katalizovanu alkoholizu u natkritičnim i subkritičnim uslovima (konstanta brzine reakcije je računata za nepovratnu reakciju prvog reda)

Literatura	Katalizator i mas% u odnosu na ulje	P, Mpa T, K	CH ₃ OH: ulje molski odnos	Konstanta brzine metanolize, s ⁻¹
Wang i saradnici, 2007	NaOH 0,08	2,1 423,15	36	1,0 x 10 ⁻⁴
Wang i Yang, 2007	nano-MgO 3,0	2,2 423,15	36	8,1 x 10 ⁻⁵
Lukić i saradnici, 2007	K ₂ CO ₃ alumina/silika kserogel, 2,0	3,7 473,15	30	2,8 x 10 ⁻³
	K ₂ CO ₃ alumina/silika kserogel, 2,0	1,0 393,15	15	2,2 x 10 ⁻³
	K ₂ CO ₃ alumina/silika aerogel, 2,0	3,7 473,15	30	5,5 x 10 ⁻⁴
Demirbas, 2007	CaO 3,0	3,4 ¹ 465,15	41	6,6 x 10 ⁻⁴
		24 525,15	41	1,1 x 10 ⁻²
		24 525,15	20	1,4 x 10 ⁻³
Serio i saradnici, 2006	Kalcinirani Al-Mg hidrotalcit	3,0 ¹ 453,15	12	7,0 x 10 ⁻⁴

¹ Računato na osnovu podataka o naponu pare metanola.

Samo nekoliko do danas objavljenih radova u literaturi analiziraju kinetičke podatke metanolize sa heterogenim katalizatorom u subkritičnim i natkritičnim uslovima. Oni su prikazani u **Tabeli 49** (eksperimentalni uslovi na kojima je analizirana metanoliza) sa ciljem da se na osnovu tih podataka odredi konstanta brzine sinteze MEMK.

Na osnovu izloženih podataka može se zaključiti da su najčešće primenjivani radni uslovi za razne tipove baznih heterogenih katalizatora 150 °C i molski odnos metanol prema ulju od 15:1.

Stoga simulacija V (subkritični uslovi; heterogeni bazni katalizator, **Tabela 47**) koristi vrednosti konstante brzine metanolize od $7,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ na 150 °C i 20 MPa uz navedeni molarni odnos metanol ulje (15:1). Ova vrednost konstante brzine reakcije je uzeta kao srednja vrednost preračunata na osnovu vrednosti svih konstanti za razne tipove heterogenih baznih katalizatora koji su prikazani u **Tabeli 49**. Ovako izračunata vrednost je dobra osnova za poređenje sa rezultatima simulacije metanolize u subkritičnim uslovima bez katalizatora ali sa većim molskim odnosom metanol ulje (simulacija III; 42:1).

Simulacija V (**Tabela 47**) se zasniva na nedavno objavljenim podacima (Demirbas, 2007) gde je CaO korišćen kao katalizator. Ovaj alkalni oksid predstavlja jedan od najprihvatljivijih katalizatora za industrijsku primenu pre svega zbog svoje veoma slabe rastvorljivosti u metanolu (0,035 mas%) (Lopez i sarad., 2007). Simulacija VI je izvedena sa malo većim molskim odnosom metanol ulje na 24 MPa i 523 K u poređenju sa simulacijom V. Uzimajući u obzir da je CaO efikasniji katalizator konstanta brzine reakcije na ovim uslovima je $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ostali procesni parametri za simulacije V i VI su prikazani u **Tabeli 47**.

Na osnovu realizovanih simulacija može da se zaključi da se sa molskim odnosom metanol - ulje od 20 ili 15 značajno smanjuje utrošak energije (za 35%) u rebojleru destilacione kolone u kojoj se izdvaja neproreagovali (višak) metanola (simulacija V i simulacija VI).

Najmanja vrednost energije neophodne za proizvodnju 1 kg MEMK je izračunata za slučaj sinteze u subkritičnim uslovima (simulacija V), kada se metanoliza izvodi pri najmanjem molskom odnosu metanol - ulje (15:1).

Velika količina utrošene energije tokom procesa natkritične metanolize utroši se za izdvajanje viška metanola i njegovo vraćanje u proces. Poredeći rezultate simulacija III i V, koje su realizovane na istom pritisku i temperaturi i pri istom stepenu konverzije triglicerida (**Tabela 48**), očigledno je da se sa smanjenjem molskog odnosa metanol - ulje sa 42:1 na 15:1 znatno smanji utrošak energije potrebne za zagrevanje reakcione smeše pre ulaska u reaktor kao i energije potrebne za ostvarenje potrebnog pritiska u reaktoru.

Simulacija VI je specifičan slučaj natkritične metanolize (CaO kao katalizator sa 20:1 molskim odnosom metanol ulje na 252 °C i 24 MPa) u kome je pokazano da je energija potrebna za zagrevanje reakcione smeše i ostvarenje potrebnog pritiska u reaktoru, kao i energija potrebna za izdvajanje viška metanola i njegovo vraćanje u proces, za 22% veća od one izračunate u simulaciji V koja je realizovana na nižem pritisku i temperaturi i sa manjim odnosom metanol - ulje. Međutim, još uvek je ukupna potrošnja energije, izračunata za slučaj VI, za 66% manja u poređenju sa rešenjem dobijenim simulacijom III (**Tabela 48, Slika 70**) kada je korišćen veći molski odnos metanol ulje u subkritičnim uslovima.

U prethodnom delu ove teze je pokazano da proizvodnja biodizela u natkritičnim uslovima zahteva praktično istu količinu energije kao i komercijalni proces proizvodnje na nižim temperaturama (60 – 80 °C) uz korišćenje alkalija kao katalizatora (NaOH). Sada je pokazano da se korišćenjem heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela i sa manjim molskim odnosom metanol - ulje (12:1 ili 20:1) na 150 °C i 20 MPa može ostvariti najmanje energetski zahtevan proces.

Dobra strana sinteze MEMK uz primenu heterogenih baznih katalizatora leži u činjenici da pri metanolizi triglicerida zbog niže temperature nema stvaranja neželjenih sporednih proizvoda, a ne dolazi ni do nastajanja velikih količina otpadne vode, koji su neizbežni pri klasičnom postupku proizvodnje MEMK zasnovanom na korišćenju alkalija kao katalizatora.

Kako udeo od 17% u ukupnoj proizvodnoj ceni biodizela (West i saradnici, 2008) predstavlja utrošak energije za realizaciju procesa, sinteza MEMK sa heterogenim baznim

katalizatorom može da smanji troškove proizvodnje biodizela (**Tabela 48**). Primenom efikasnijih heterogenih katalizatora mogu se koristiti ulja odnosno trigliceridi sa velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina (korišćena ulja i otpadne masti životinjskog porekla) koje imaju znatno nižu cenu čime se znatno smanjuju ukupni proizvodni troškovi.

Glavno ograničenje za industrijsku primenu heterogenih katalizatora pri proizvodnji biodizela je cena katalizatora i njegov vek trajanja, kao i mogućnost njegovog relativno jednostavnog razdvajanja od reakcione smeše. Moguće je da se pri tome katalizator nalazi u trofaznom reaktoru (trickle-bed reaktor) u vidu nepokretnog punjenja čime bi se trenutno pojednostavio deo procesa koji se odnosi na samu reakciju i sintezu MEMK u protočnom reaktoru.

Zaključak:

Detaljnou procesnom i energetskom analizom sinteze biodizela pod visokim pritiscima i temperaturama može da se zaključi sledeće:

- ☑ Za simulaciju procesa neophodno je upotrebiti odgovarajuće termodinamičke modele kao i odgovarajuće termodinamičke podatke ključnih komponenti da bi se dobili realni rezultati.
- ☑ Proces proizvodnje biodizela pod visokim pritiscima i temperaturama je procesno jednostavniji i zahteva istu količinu utrošene energije kao i klasičan način proizvodnje zasnovan na korišćenju baznih katalizatora.
- ☑ Utrošak energije uglavnom zavisi od stepena konverzije triglicerida.
- ☑ Glavni problem klasičnog načina proizvodnje biodizela je velika količina vode koja se koristi za pranje MEMK za čije odvajanje od proizvoda se utroši znatna količina energije.
- ☑ Slaba mesta kod proizvodnje biodizela u natkritičnim uslovima u pogledu utroška energije su:
 - zagrevanje početne smeše na visoku temperaturu (rešenje je iskorišćenje toplote reakcione smeše nakon izlaska iz reaktora za zagrevanje ulazne smeše).
 - veliki utrošak energije za izdvajanje viška metanola i njegovo vraćanje u proces (rešenje je smanjenje molskog odnosa metanol – ulje uz korišćenje efikasnog heterogenog katalizatora čime se smanjuje i temperatura i pritisak pod koji treba izvoditi metanolizu).
- ☑ Konstanta brzine metanolize triglicerida zavisi od temperature i molskog odnosa metanol – ulje, tako da njena manja vrednost direktno utiče pri istom vremenu kontakta u reaktoru na stepen konverzije triglicerida čime se direktno utiče na utrošak energije potrebne za prečišćavanje MEMK i glicerola.
- ☑ Ovaj deo teze pokazuje da će buduća efikasna proizvodnja MEMK uglavnom zavisiti od primene optimalnog heterogenog katalizatora.

5. Tehno-ekonomska analiza NKA i HAKA procesa

5.1. Pregled literature

5.2 Određivanje cene postrojenja za NKA i HAKA proces

5.3 Određivanje ukupne proizvodne cene biodizela

5.4 Analiza i poređenje sa podacima iz literature

Nakon dobijenih podataka o procesnim parametrima definisanja procesnih jedinica u ovom delu teze je urađena tehno-ekonomska analiza proizvodnje biodizela u natkritičnim uslovima (NKA proces). Pored veoma detaljne analize procesa konverzije triglicerida u natkritičnim uslovima metanola; definisanih fizičkih i termodinamičkih parametara, kinetike reakcije i ravnoteže faza koje su neophodne za jasno i realno projektovanje procesa, tehno-ekonomska analiza daje odgovor na pitanje: „Da li je NKA triglicerida ekonomski isplativa i može li se uspešno primeniti u industrijskim uslovima?“.

Na osnovu tehno-ekonomske analize biće pokazano da sinteza biodizela u natkritičnim uslovima predstavlja tehnologiju koja će moći uspešno da zameni do sada najviše primenjivanu klasičnu, alkalno katalizovanu metanolizu triglicerida u industrijskim uslovima. Ekonomskom analizom u ovom poglavlju će biti ukazano na parametre koji najviše doprinose visokoj proizvodnoj ceni biodizela.

5.1 Pregled literature

U današnje vreme je biodizel široko prihvaćen kao jedno od goriva iz obnovljivih izvora. Međutim, visoka cena proizvodnje biodizela, naročito cena sirovine (repica, soja, suncokret i drugi) predstavlja još uvek glavni problem njegove široke primene. U literaturi je objavljeno dosta radova koji se bave analizom proizvodnje i procene proizvodne cene biodizela.

Bender (Bender, 1999) je napravio pregled 12 radova koju su objavljeni u literaturi, koji se baziraju na korišćenju nekoliko različitih sirovina i proizvodnih tehnologija, kao i različitih metoda ekonomske analize. Izračunata cena proizvodnje (koja uključuje cenu sirovine i njenu konverziju u biodizel) se kreće od \$0,30/L, za biodizel dobijen iz soje, do US \$0,69/L kada je repica korišćena kao sirovina. Ovi proračuni se baziraju na proizvodnji biodizela koja je deo proizvodnje biljnog (jestivog) ulja, tako da je procenjena cena biodizela manja od one koja bi se dobila ako bi se cena ulja računala po trenutnoj na tržištu.

Kada proizvodnja biodizela nije deo sistema za proizvodnju ulja, i kada su investiciona ulaganja u izgradnji postrojenja US \$0,16/L, a troškovi sirovine od US \$0,54/L za rafinisano sojino ulje, izračunata vrednost ukupnih troškova proizvodnje, odnosno cena biodizela iznosi US \$0,70/L (American Biofuels Association & Information Resources, Inc., 1994). Detalji o primenjenom procesu kao i karakteristike proizvodnje nisu navedene u ovoj studiji.

Canacki i Van Gerpen (2001) su izračunali proizvodnu cenu biodizela, od US \$0,42/L za proizvodnju koja se bazira na korišćenju rafinisanog sojinog ulja za proces koji se odvija u pilot postrojenju (190 L, šaržni proces). Ovi autori nisu u proračunu uzeli u obzir profit koji se dobija od prodaje glicerola, i nisu uzeli u obzir kapitalne investicije.

Graboski and McCormick (1998) su analizirali proizvodnju od 37,8 miliona litara (10 miliona galona) biodizela godišnje i napravili model kojim je izračunata proizvodna cena biodizela od US \$0,57/L.

Zhang i saradnici (2003) su analizirali četiri različite tehnologije dobijanja biodizela iz biljnog i korišćenog ulja: homogeno alkalno katalizovana metanoliza biljnog ulja; dvostepeni proces proizvodnje sa korišćenim uljem kao sirovinom; jednostepeni homogeno-kiselo katalizovani proces proizvodnje sa korišćenim uljem kao sirovinom; i, homogeno-kiselo katalizovani proces proizvodnje uz korišćenje heksana za prečišćavanje biodizela. Pokazali su da su sve četiri analizirane tehnologije ekonomski isplative ali jednostepena kiselo-homogeno katalizovana metanoliza korišćenog ulja se pokazala posebno ekonomski atraktivnom.

Haas i saradnici (2006) su definisali model za proračun proizvodne cene biodizela ali je on ograničen samo na primenu klasične alkalno-katalizovane tehnologije.

Veoma interesantna konstatacija je da svi navedeni radovi daju isti zaključak, po kome cena sirovine ima značajan udeo u ukupnim troškovima proizvodnje. Stoga će buduće tehnologije za proizvodnju biodizela morati da budu usmerene ka korišćenju jeftinijih sirovina (korišćeno ulje i životinjske masti).

Do sada je u literaturi objavljeno samo nekoliko radova koji analiziraju proizvodnju biodizela u uslovima visokog pritiska i temperature. Detaljna analiza i pregled tih radova je prikazana u **Tabeli 50**.

Tabela 50. Literaturni pregled radova koji se bave tehno-ekonomskom analizom proizvodnje biodizela u natkritičnim uslovima

Procesni parametri	Kasteren i Nisworo, 2007	Marchetti i Errazu, 2008	West i saradnici, 2008	Analiza u ovoj tezi
Sirovina	Korišćeno ulje	Ulje sa 5 mas% slobodnih masnih kiselina	Korišćeno ulje	Korišćeno ulje
Alkohol	Ulje: CH ₃ OH = 1:24 (C ₃ H ₆ :CH ₃ OH= 1:20)	Ulje:CH ₃ OH = 1:42 1 ^{stupanj} Oil:CH ₃ OH =1:13 2 ^{stupanj}	Ulje: CH ₃ OH = 1:42	Ulje: CH ₃ OH = 1:42
Temperatura, °C	280	200/350	350	280
Pritisak, bar	128	70/170	300	200
Prinos, mas%	100	>98	98	97
Tip reaktora	Cevni reaktor	dva reaktora	PRIM	Cevni reaktor
Zapremina	V=0,98 m ³		V=2,1 m ³	V=1,2 m ³
Konstanta brz. reak.	7x10 ⁻³ 1/s	nije naglašeno	3,26 x 10 ⁻³ 1/s	7x10 ⁻³ 1/s;
Vreme zadržavanja	17 min		20 min	17 min
Kapacitet	8.000 tona/god	36.036 tona/god	8.000 tona/god	10.000 tona/god
Metode za izračunavanje cene postrojenja za proizvodnju biodizela	DACE, 2003 korigovane sa CEPCI odnosom	-	Turton saradnici, 2003	Peters, Timmerhaus i West, 2003
Glavna oprema postrojenja, US\$	499.400	1.377.000	1.260.000	892.000
Ukupna cena postrojenja, US\$	5.121.500	8.438.000	2.150.000	6.050.000
Ukupni operativni troškovi, US\$	5.681.000	35.514.000	4.590.000	6.155.700
Biodizel cena, US\$/kg	0,62	0,98	0,62	0,95
US\$/L	0,52	0,82	0,52	0,79
Povraćaj investicije, %/god	20	11	20	20
Cena, \$/kg		0,4 \$/kg		
Korišćeno ulje	0,21	proizvoda	0,2	0,26
Metanol	0,30	(ukupno za obe	0,18	0,30
Glicerol	1,4	sirovine)	1,2	0,5
Komentari	Kolone za prečišćavanje MEMK i glicerola nisu korišćene jer je usvojena 100%-na konverzija triglicerida.	Nema potrebe za korišćenjem dva reaktora za metanolizu jer je brzina reagovanja slobodnih masnih kiselina veća od brzine metanolize tri-, di- i monoglicerida.	Koriste PRIM (protočni reaktor sa mešanjem) koji zahteva dva puta veću zapreminu za istu konverziju triglicerida, nego cevni reaktor.	

5.2 Određivanje cene postrojenja za NKA i HAKA proces

Preliminarana ekonomska analiza se zasniva na podacima dobijenim u prethodnom poglavlju ove teze gde su definisani operativni uslovi i proračun glavnih procesnih jedinica (Glisic i Skala, 2009). Ekonomska analiza je izvedena uz korišćenje metodologije propisane od strane Peters, Timmerhaus i West-a (2003) uz usvojeni kapacitet od 10.000 tona/godišnje proizvodnje biodizela i 7.900 radnih sati.

U **Tabeli 51** su prikazane cene svih procesnih jedinica koje su nalaze na procesnoj šemi NKA procesa (**Slika 71**) i koje su detaljno opisane u prethodnom poglavlju ove teze. Cena izgradnje postrojenja je korigovana sa CEPCI (Chemical engineering's Plant Cost Index) vrednostima koja je za Januar 2002 godine iznosila 390,3, a za avgust 2008 godine 619,3.

Tabela 51. Izračunate cene procesnih jedinica za NKA na osnovu metodologije Peters, Timmerhaus i West-a (2003) (cene su za Januar 2002)

Procesna jedinica i parametri	Izračunata cena, hiljada US\$
Reaktor, V=1,18m ³ , od čelika, projektovan za pritiske od 10.350 kPa	159.088
Kolone za destilaciju: vertikalne kolone	
Odvajanje metanola (d=1m, H=16m)	69.330
Prečišćavanje MEMK (d=1m, H=10m, vakuum)	58.957
Prečišćavanje glicerola (d=0.305m, H=10m, vakuum)	44.046
Pumpe, za visoke pritiske sa motorom	
-protok=6,04 x 10 ⁻⁴ m ³ /s, 200 bar	4161
-protok=3,46 x 10 ⁻⁴ m ³ /s, 200 bar	3452
-protok=5,57 x 10 ⁻⁴ m ³ /s, 0.81 bar	832
-protok=2,52 x 10 ⁻³ m ³ /s, 4 bara	1416
Dekanter, 1 bar, 60 °C, čelik, d=1m, centrifugalni	22.693
Izmenjivači toplote, na visokim pritiscima u cevi, U cevni	
- površina za izmenu: 23 m ²	9756
- površina za izmenu: 18 m ²	7480
Peć, snage 2600kW	181.021
Ukupno	562.232

Cena postrojenja za NKA procesa je analizirana u odnosu na cenu postrojenja za HAKA proces. Cena postrojenja za HAKA proces je dobijena na osnovu podataka koje je objavio Van Gerpen u svojoj studiji (Van Gerepen, 2008) koja se bazira na analizi uticaja udela slobodnih masnih kiselina u sirovini na projektovanu cenu postrojenja za sintezu biodizela i ona iznosi US\$ 920.000 (za kapacitet od 10.000 tona/godišnje).

Sirovina koja se koristi u oba slučaja (NKA i HAKA proces) je korišćeno ulje sa 5% slobodnih masnih kiselina.

5.3 Određivanje ukupne proizvodne cene

Ukupna projektovana cena postrojenja (ukupne kapitalne investicije) koje uključuju direktne i indirektne troškove kao i početni radni kapital, je prikazana u **Tabeli 52**. Na osnovu ovih podataka može se videti da su ukupne kapitalne investicije za NKA postrojenje niže za oko US\$ 180.000 od onih za HAKA postrojenje.

Tabela 52. Ukupne kapitalne investicije za NKA i HAKA proces (million US\$)

Direktni troškovi	Proces	
	NKA	HAKA
Troškovi izgradnje postrojenja	0.892	0.920
Montaža postrojenja	0.089	0.090
Instrumentacija i kontrola	0.461	0.480
Instrumentacija i kontrola	0.353	0.360
Cevovodi	0.667	0.690
Električne instalacije	0.108	0.110
Građevinski radovi	0.177	0.180
Nadokanada za zemljište	0.098	0.100
Oprema za remont postrojenja	0.687	0.710
Ukupni direktni troškovi	3.533	3.640
Indirektni troškovi		
Inženjering i nadzor (inspekcija)	0.324	0.330
Troškovi konstrukcije	0.402	0.410
Troškovi po zakonskim aktima	0.039	0.040
Troškovi po ugovoru	0.216	0.220
Nepredviđeni troškovi	0.432	0.450
Ukupni indirektni troškovi	1.413	1.460
Fiksne kapitalne investicije	4.946	5.100
Obrtni kapital	0.873	0.901
Ukupne kapitalne investicije	5.819	6.001

Troškovi sirovina i drugih pomoćnih hemikalija koji su korišćeni u ovoj analizi su sledeći (u \$/kg):

- metanol, 0,30
- korišćeno ulje, 0,26
- katalizator NaOH, 1,0
- H₃PO₄, 0,20
- i električna energija, 0,035 \$/kWh

Troškovi radne snage su usvojeni kao: 3 čoveka po smeni, 4 smene po danu (35 US\$/h).
Ekonomski podaci koji definišu uslove investicionog kredita kao i amortizacionu stopu su:

- Rok otplate kredita 10 godina
- Godišnja kamata (kamata je kompaundira na godišnjem nivou) 10%
- Period amortizacije 5 godina
- Godišnja linearna stopa amortizacije 20%
- Godišnja inflaciona stopa 0,02

Ukupni godišnji troškovi proizvodnje uz pretpostavku da postrojenje radi sa 100%-nim kapacitetom uz sve promenljive troškove (takse, porezi, osiguranje i dr.) i troškove proizvodnje (administracija, distribucija, prodaja, razvoj i istraživanje, generalne takse) prikazani su u **Tabeli 53**.

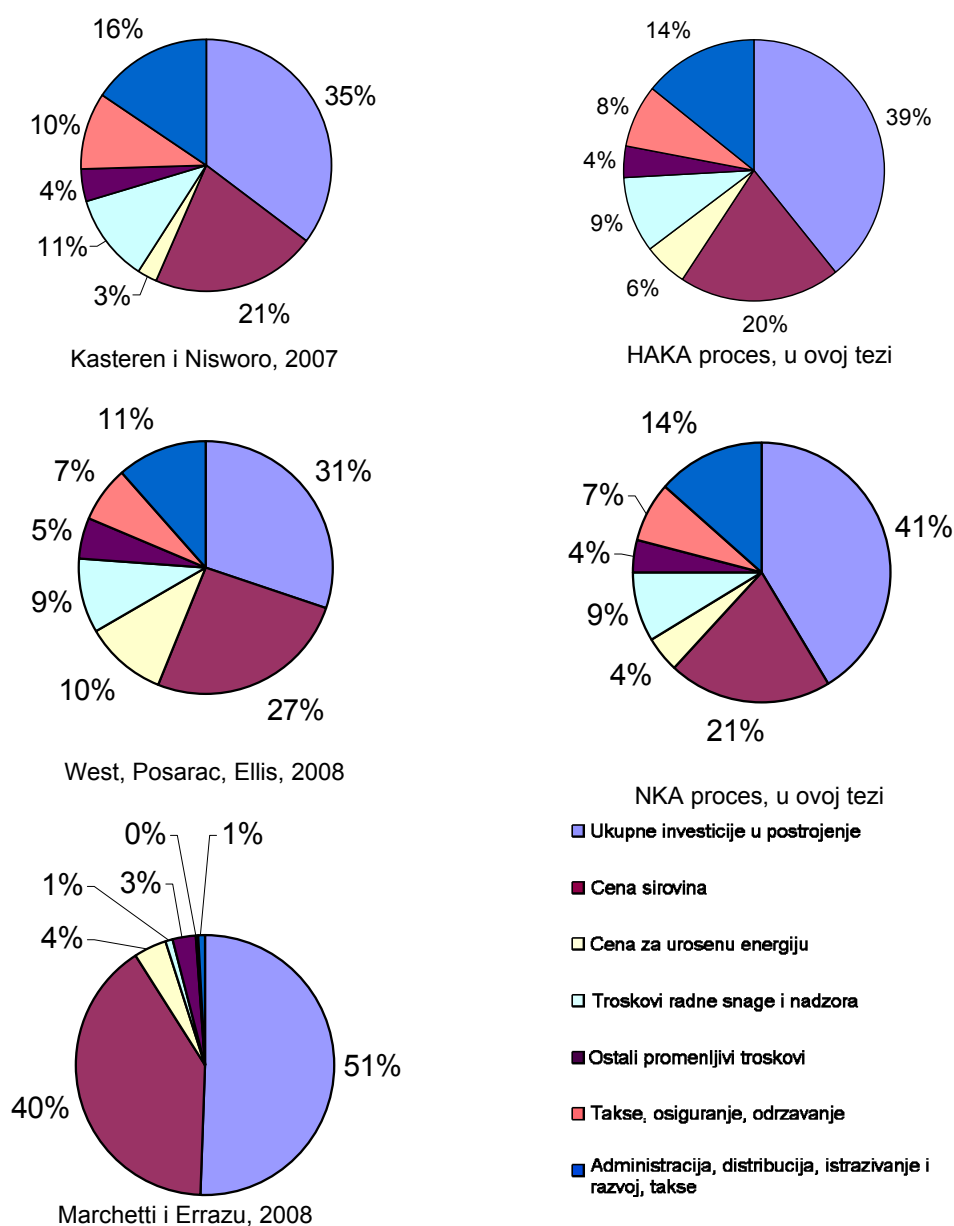
Tabela 53. Ukupni godišnji troškovi za 100%-ni kapacitet (milioni US\$)

Troškovi	Proces	
	NKA	HAKA
Sirovine	2.913	3.044
Radna snaga	1.051	1.226
Nadzor	0.158	0.184
Energenti (električna energija)	0.607	0.607
Održavanje	0.297	0.306
Nabavke rezervnih delova	0.045	0.046
Troškovi laboratorije	0.158	0.184
Porezi	0.073	0.082
Promenljivi troškovi	5.300	5.679
Takse	0.099	0.102
Osiguranje	0.049	0.051
Režijski troškovi, opšti	0.903	1.030
Proizvodni troškovi	6.352	7.862
Administracija	0.301	0.343
Distribucija i prodaja	0.366	0.409
Istraživanje i razvoj	0.292	0.328
Opšti troškovi	0.959	1.080
Ukupni proizvodni troškovi bez amortizacije	7.311	7.942
Povrat investicije, srednja vrednost %/godini	8.500	8.500
Otplatni period	5.000	5.000
Cena biodizela bez taksi, US\$/kg	0.94	1.03

Na osnovu analize ukupnih godišnjih troškova, kada postrojenje radi punim kapacitetom, izračunata je cena biodizela (bez taksi) od 0,94 i 1,03 US\$/kg za NKA i HAKA proces, respektivno. Takođe, ova analiza pokazuje i na osnovu ekonomskih pokazatelja da je povoljnije sintezu biodizela realizovati primenom natkritične alkoholize triglicerida nego sa homogeno-alkalno katalizovanim postupkom.

5.4 Analiza i poređenje sa podacima iz literature

Specifična analiza ukupnih godišnjih troškova kao i ukupnih investicija izračunatih u ovoj tezi je upoređena sa rezultatima koji su objavljeni u literaturi (**Tabela 50**) i rezultati su prikazani na **Slici 72**. Analizirani podaci evidentno pokazuju da troškovi za utrošenu energiju nemaju značajan uticaj na ukupne troškove proizvodnje nego da cena biodizela u najvećoj meri zavisi od cene sirovina, odnosno biljnih i korišćenih ulja. Naime, udeo troškova za utrošenu energiju zauzimaju samo 4% dok troškovi sirovine imaju 21% učšća u ceni gotovog proizvoda (biodizela). Do sličnih zaključaka su došli i drugi autori (Kasteren i Nisworo, 2007, Marchetti i Errazu, 2008, West, Posarac, Ellis, 2008). Kasteren i Nisworo su izračunali manju vrednost ukupnih kapitalnih investicija jer nisu uzeli u obzir detaljan proračun kao sto je i naveden u ovoj tezi, nego su izračunatu cenu postrojenja pomnožili sa 5 (4,7 Lang faktor, Coulson, Sinnott i Richardson, 2005). Takođe, manja vrednost troškova za utrošenu energiju proizilazi iz činjenice da su Kasteren i Nisworo (2007) pretpostavili 100%-nu konverziju stoga nisu imali kolone za prečišćavaje MEMK i glicerola.



Slika 72. Analiza uticaja različitih troškova na ukupne troškove proizvodnje biodizela

Veoma važan zaključak koji proizilazi iz ove analize, je da klasična tehnologija dobijanja biodizela (HAKA), koja se zasniva na upotrebi sirovina koje imaju veći procenat slobodnih masnih kiselina (5%), zahteva veće kapitalne investicije, dok je utrošak energije isti kao i kod NKA procesa.

Na kraju, cena biodizela dobijenog HAKA procesom je za 10% veća od cene biodizela dobijenog NKA procesom.

Veoma je važno istaći, da iako su gotovo isti udeli pojedinih troškova proizvodnje u ukupnim troškovima u svim analiziranim slučajevima (**Slika 72**), dobijene cene biodizela se znatno razlikuju. Stoga je analiza različitih tehnologija NKA (**Tabela 50**) i HAKA procesa, i njihovih uticaja na cenu biodizela izvedena korišćenjem istih cena sirovina (metanola i korišćenog ulja, kao i prodajna cena glicerola) u proračunu. Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 54**.

Tabela 54. Izračunate cene biodizela kada se koriste iste cene sirovina i glicerola u proračunu

Literatura	Kasteren i Nisworo, 2007	Marchetti i Errazu, 2008	West, Posarac, Elis, 2008	NKA	HAKA
Kapacitet, tona/god	8.000	36.036	8.000	10.000	10.000
Cena postrojenja, US\$	332.954	8.438.000	1.260.000	892.109	920.000
Cena energenata, US\$	246.544	1.547.000	740.000	607.000	607.000
Ukupni proizvodni troškovi, US\$	5.769.779	23.665.636	7.157.528	7.374.560	7.949.000
Cena biodizela¹, US\$/kg	0,87	1,07	1,24	0,94	1,03

¹ Cena dobijena korišćenjem iste metodologije proračuna kao i istih cena sirovine i cene prodajnog glicerola.

Rezultati pokazuju da tehnologija predložena od Kasteren-a i Nisworo-a (Kasteren i Nisworo, 2007) (korišćenje propane kao kosolventa u cilju snižavanja temperature i pritiska reakcije metanolize) daje biodizel sa najnižom proizvodnom cenom. Međutim, treba napomenuti da ovi autori u izračunavanje proizvodne cene nisu uključili kolone za prečišćavanje MEMK i glicerola što bi najverovatnije dodatno uvećalo cenu biodizela i približilo je vrednosti koja je izračunata u ovoj tezi, kada se koristi NKA proces. West i saradnici (West, Posarac i Elis, 2008) su predložili reaktor sa idealnim mešanjem u svom proračunu, što je povećalo zapreminu reaktora, a samim tim i cenu reaktora i proizvodnu cenu biodizela.

Zaključak

U ovom delu teze je data tehno-ekonomska analiza NKA procesa i izvršeno je poređenje sa HAKA procesom, kao i sa drugim sličnim tehnologijama koje su objavljene u literaturi.

Na osnovu analize ukupnih investicija u izgradnji postrojenja kao i cene biodizela, može da se zaključi da je natkritična metanoliza triglicerida ekonomski isplativa i veoma kompetitivna HAKA procesu.

Najvažniji zaključci koji su dobijeni detaljnom tehno-ekonomskom analizom procesa i uticaja pojedinih parametara su:

- Cene sirovina (biljno ulje, korišćena ulja i životinjske masti) imaju najveći udeo u ceni biodizela (oko 40%).
- Glicerol, kao jedan od proizvoda koji nastaje u reakciji metanolize triglicerida, ima udela u smanjenju proizvodne cene biodizela. Međutim, kako je tržište prezasićeno ovim proizvodom, prihod od prodaje glicerola neće u budućnosti imati veći udeo u formiranju cene biodizela.
- Utrošena energija u procesu proizvodnje ima oko 5% udela u ukupnim godišnjim troškovima proizvodnje.
- Kapacitet postrojenja, dostupnost sirovina i njihove cene, kao i zahtevnost tržišta za biodizelom će u budućnosti imati odlučujuću ulogu u formiranju cene biodizela i njegovom budućem afirmisanju kao poželjnog alternativnog goriva koje se dobija iz obnovljivih izvora energije.



ZAKLJUČAK

U ovoj tezi je analizirana katalizovana i nekatalizovana metanolize triglicerida, kinetika reakcije između metanola i triglicerida, kao i ravnoteža složenog višekomponentnog sistema, a da bi se na osnovu preliminarnog proračuna i simulacije procesa, dala valjana tehno-ekonomska analiza ovih procesa.

Definisani su značajni termodinamički parametri (kritični pritisak i temperatura, acentrični faktor, entalpija i molarna zapremina) i fizički parametri (temperature ključanja na normalnim uslovima) glicerida (tri-, di- i monoglicerida, oleina) kao i njihovih estara (metil oleata) koji su neophodni za analiziranje i definisanje jednog ovakvog složenog reakcionog sistema.

Podaci o rastvorljivosti glicerida i metil estara (oleina i metil oleata) u metanolu na visokim pritisacima i temperaturama (subkritični i natkritični uslovi), su pokazali da se u natkritičnim uslovima rastvorljivost glicerida povećava, ali je rastvorljivost triglicerida i dalje veoma mala (0,09 mas%) dok je rastvorljivost monoglicerida potpuna.

Analizom eksperimentalnih podataka fazne ravnoteže metanol-ulje u subkritičnim uslovima, određivanjem binarnih interakcionih parametara utvrđeno je da RK-Aspen jednačina stanja sa VdW pravilom mešanja najtačnije opisuje ponašanje ovog sistema. Korišćenjem RK-Aspen jednačine stanja, pomoću programskog paketa Aspen i izračunatih fizičkih i termodinamičkih parametara glicerida i metil estara, analizirana je fazna ravnoteža za sistem metanol i ulje na pritisacima i temperaturama većim od kritičnih za metanol (240 °C i 80 bar) i pokazano takođe da postoji dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih podataka iako je reakcija transesterifikacije značajno odmakla.

Analizom eksperimentalnih rezultata definisana je kinetika i ravnoteža, te je moguće zaključiti:

Uslovi	Model	Konstanta brzine, 1/s	Obrazloženje
Subkritični, T < 240 °C	Trostepena reakcija prvog reda nepovratna	U temperaturnom intervalu od 150-240 °C: $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$	Sistem se nalazi u ravnoteži, dve ili tri faze tokom reakcije, gde jednu tečnu fazu čine od metanol i glicerol. Time je onemogućena u značajnijoj meri povratna reakcija između metil estara i glicerola pa je moguće postići veće prinose MEMK (iznad 95%) što je i pokazano u ovoj tezi. Veliki uticaj na bryinu reagovanja triglicerida ima mešanje sistema kao i period zagrevanja. Zbog toga u literaturi postoje razlike u dobijenim vrednostima konstanti. Takođe, reakcija metanolize triglicerida u subkritičnim uslovima je autokatalizovana reakcija jer prve količine DG i MG naprave pseudo-homogeni sistem, odnosno povećavaju međufaznu površinu i ubrzavaju reakciju.
Natkritični T > 240 °C	Sumarna reakcija drugog reda povratna	U temperaturnom intervalu od 250-280 °C: $k_1 = 4 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ $k_{11} = 3 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-4}$	Sistem se pri kraju reakcije, tj. kada je konverzija triglicerida veća od 50%, nalazi u jednoj fazi, što omogućava kontakt glicerola i metil estara i favorizuje povratnu reakciju. Zato je prinos metil estara dobijen u natkritičnim uslovima, manji od prinosa u subkritičnim uslovima.

Sa dobro definisanim termodinamičkim parametrima i odgovarajućim termodinamičkim modelom, kao i definisanim kinetikom metanolize, može se realno projektovati proces proizvodnje biodizela u subkritičnim ili natkritičnim uslovima. Preliminarnim proračunom procesa NKA i njegovim poređenjem sa HAKA procesom, zaključeno je da je proces proizvodnje biodizela pod visokim pritiscima i temperaturama, jednostavniji i zahteva istu količinu utrošene energije kao i klasični način proizvodnje sa baznim katalizatorom. Utrošak energije zavisi uglavnom od stepena konverzije triglicerida, a energetske najslabije tačke NKA procesa su: zagrevanje početne smeše na visoku temperaturu; veliki utrošak energije za odvajanje i vraćanje neproreagovalog metanola u proces.

U ovoj tezi je pokazano da proizvodnja biodizela u natkritičnim uslovima metanola (NKA proces) predstavlja kompetitivnu tehnologiju u poređenju sa klasičnom, homogeno-alkalno katalizovanom (HAKA proces) tehnologijom, danas najviše primenjivanom u industriji. Istaknuto je da je NKA proces u skladu sa zaštitom životne sredine, jer se u procesu proizvodnje ne stvaraju sporedni (štetni) proizvodi, otpadna voda i kisele soli, koji se stvaraju tokom HAKA procesa. Takođe, NKA proces daje gotovo čiste proizvode (glicerol i MEMK) koji se lako mogu odvojiti i prečistiti u završnoj fazi proizvodnje

Veoma bitno je da natkritična metanoliza može da se zasniva na primeni sirovina sa velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina (korišćeno ulje i jeftina otpadna ulja), što nije moguće kod klasičnog, alkalno katalizovanog procesa. Ova činjenica ima velikog značaja kada se uzme u obzir uticaj cene sirovine na formiranje proizvodne cene biodizela kao i na prisutnu Svetsku debatu o korišćenju jestivih biljnih ulja kao sirovine u proizvodnji goriva.

I pored toga, aktuelno je pitanje: „Zašto je cena biodizela i dalje visoka?“, pa čak i u slučaju kada se za sirovinu koriste jeftina otpadna ulja. Kao što je i u ovoj tezi pokazano, cena glicerola ima uticaja na formiranje cene biodizela. Međutim, velika proizvodnja biodizela dovela je do toga da se tržište prezasiťilo ovom sirovinom, tako da ponuda glicerola na tržištu umnogome prevazilazi potražnju. Cena glicerola, 2003 godine, je iznosila oko 1200 \$/toni, a danas se ta cena kreće od 450-550 \$/toni (u zavisnosti od čistoće) i ima opadajući trend. Sadašnja cena u SAD je od 0 - 70 \$/toni, a predviđa se da će cena tehničkog glicerola u budućnosti imati negativnu vrednost. Shodno ovim informacijama, proizvođaći biodizela, neće moći da očekuju poboljšanje profita prodajom glicerola, nego će biti primorani čak i da plaćaju njegov transport do mesta gde će biti prečišćen. To znači da će buduća proizvodnja biodizela zahtevati tehnologiju koja će istovremeno rešiti korišćenje glicerola u druge svrhe.

Takođe, cena biljnog ulja na tržištu i dalje ima veoma veliku vrednost tako da proizvođaći biodizela nemaju ekonomskih razloga da ga koriste kao sirovinu u proizvodnji goriva.

Iz ove opsežne analize NKA i drugih tehnologija, pouzdano se može konstatovati da će buduća proizvodnja biodizela i dobri ekonomski pokazatelji zavisiti od više faktora od kojih je zasigurno jedan dalje unapređenje i primena heterogenog katalizatora u reakciji metanolize triglicerida na povišenim temperaturama i pritiscima.



Literatura

Literatura:

- Abdullah, A. Z., Razali, N., Mootabadi, H., Salamatinia, B., *Critical technical areas for future improvement in biodiesel technologies*, Environ. Res. Lett. 2 (2007) 1-6.
- Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamú, E. H., Einloft, S., Rubim, J. C., Suarez, P. A.Z., *New metal catalysts for soybean oil transesterification*, Journal of the American Oil Chemists' Society. 80 (2003) 601–604.
- Abreu, F. R., Alves, M.B., Macedo, C.C.S., Zara, L. F., Suarez, P. A.Z., *New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 227 (2005) 263–267.
- Adachi, Y., Sugie, H., *A new mixing rule. Modified conventional mixing rule*, Fluid Phase Equilibria. 23 (1986) 103–118.
- Aksoy, H.A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., Civelekoglu, H., *Evaluation of Turkish sulphur olive oil as an alternative diesel fuel*, J. Am. Oil Soc. Chem. 65 (1988) 936–938.
- Ambrose D. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, Monograph, McGraw-Hill, 4th Ed., (1987)12 – 22.
- Ambrose D., *Correlation and Estimation of Vapor-Liquid Critical Properties. I. Critical Temperatures of Organic Compounds*, National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92, (1980).
- Anitescu G., Tavlarides, L., *Integrated multistage supercritical technology to produce high quality vegetable oils and fuels*, World intellectual property organisation, WO 2008-101200 2A, August 2008.
- Araujo, M. E., Meireles, M. A., *Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems*, Fluid Phase Equil. 169 (2000) 49-64.
- ASPEN Plus 11.1, *Aspen Physical Property System. Methods and Models* 11.1.3-32. (2006).
- Barnwal, B.K., Sharma, M.P., *Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India*, Renew. Sust. Energy. Rev. 9 (2005) 363–78.
- Bender, M., *Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel*, Bioresource Technolgy. 1999, 70, 81–87.
- Biofuels Association & Information Resources, Inc., 1994. *BIODIESEL—A Technology Performance and Regulatory Review*, National Soy Diesel Development Board, Jefferson City, MO, p. 118.
- Boocock, D. G. Konar, B., S. K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S., *Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils*. J. Am. Oil Soc. Chem. 75 (1998) 1167–1172.
- Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Sidi, H., *Phase diagram for oil/methanol/ether mixtures*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 73 (1996) 1247–1251.
- Bottini, S. B., Fornari, T., Brignole, E. A., *Phase equilibrium modeling of triglycerides with near critical solvents*. Fluid phase Equilibria 158 (1999) 211-218
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*, Catalysis Today. 106 (2005) 190–192.
- Bulgarevich, D.S., Otake, K., Sako, T., Sugeta, T., Takebayashi, Y., Kamizawa C., Shintani, D., Negishi, A., Tsurumi, C., *Hydrogen bonding in supercritical methanol studied by infrared spectroscopy*, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1995–2003.
- Canakci, M., Van Gerpen, J., *A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks*. Paper No. 016049, 2001 ASAE Annual International Meeting, Sacramento, CA. (2001).
- Cantrell, D.G., Gillie, L.J., Lee, A.F., Wilson, K., *Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis*, Appl. Cataly. A: General. 287 (2005) 183–190.
- Cheng, C. C., Chang, C.M.J., Yang, P., *Vapor-liquid Equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α -tocopherol and triolein at elevated pressures*, Fluid Phase Equilibria 175 (2000) 107-115

- Chiu, C., Goff, M.J., Suppes, G.J., *Distribution of Methanol and Catalysts between Biodiesel and Glycerin Phases*, AIChE J. 51 (2005) 1274–1278.
- Constaninou, L., Gani, R., *New group contribution method for estimating properties of pure components*, AIChE Journal, 40 (1994) 1697–1710.
- Constantinou, L., Gani, R., O'Connell, R.J.P., *Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K through a new group contribution method*, Fluid Phase Equilibria 103 (1995) 11–22.
- Coulson, J.M., Sinnott, R.K., Richardson, J.F., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Chemical Engineering Design* (Chemical Engineering Vol. 6 by R.K. Sinnott), 4th edition, Butterworth-Heinemann, (2005).
- Darnoko, D., Cheryan, M., *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. J. Am. Oil Soc. Chem. 77 (2000) 1263–1267.
- De la Fuente, J. C., Fornari, T., Brignole, E., Bottini, S., *Phase Equilibria in mixtures of triglycerides with low molecular weight alkanes*, Fluid Phase Equil. 128 (1997) 221.
- Demirbas, A., *Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol*, Energy Conversion and Management 43 (2002) 2349–2356.
- Demirbas, A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*, Progress in Energy and Combustion Science 31 (2005) 466–487
- Demirbas, A., *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*, Energy Conversion and Management 47 (2006) 2271–2282.
- Demirbas, *Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide*, Energy Conversion and Management. 48 (2007) 937–941.
- Demirbas, *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey*, Energy Conversion Management. 44 (2003) 2093–2109.
- DIPPR - Design Institute for Physical Property Data, files Version 17.0, American Institute of Chemical Engineers, 2006. Supplied by Technical Database Services, Inc (TAMUQ).
- Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., *Transesterification of soyabean oil by using heterogeneous basic catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3009–3014.
- Diasakou, M., Louloudi, A., Papayannakos, N., *Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil*, Fuel. 77 (1998) 1297–1302.
- Dossin, T. F., Reyniers, M.-F., Berger, R.J., Marin, G. B., *Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*, Applied Catalysis B: Environmental. 67 (2006) 136–148.
- Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., *Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst*, Applied Catalysis A: General. 283 (2005) 111–116.
- Fang, T., Goto, M., Yun, Z., Ding, X., Hirose, T., *Phase equilibria for binary systems of methyl oleate–supercritical CO₂ and α -tocopherol–supercritical CO₂*, The Journal of Supercritical Fluids, 30 (2004) 1–16.
- Ferreira, D. A.C., Meneghetti, M. R., Meneghetti, S. M.P., Wolf, C. R., *Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes*, Applied Catalysis A: General. 317 (2007) 58–61.
- Florusse, L. J., Fornari, T., Bottini, S. B., Peters, C. J., *Phase behavior of the binary system near critical dimethylether and tripalmitin; measurements and thermodynamic modeling*, J. Supercrit. Fluids 11 (1998) 139–145.
- Freedman B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., *Transesterification kinetics of soybean oil*. J. Am. Oil Soc. Chem. 63 (1986) 1375–1380.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. J. Am. Oil Soc. Chem. 61 (1984) 1638–1643.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. J. Biosci. Bioeng. 92 (2001) 405–16.

- Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K., *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*, Catalysis Communications. 5 (2004) 721–723.
- Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K., *Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor*, Biomass and Bioenergy. 30 (2006) 870–873.
- Gani R., Constantinou L., *Molecular Structure Based Estimation of Properties for Process Design*, Fluid Phase Equilib., 116 (1996) 75-86.
- Gani, R., Nielsen, B., Fredenslund, A., *A group contribution approach to computer-aided molecular design*, AIChE Journal, 37 (1991) 1318–1332.
- Glišić, S., Montoya, O., Orlović, A., Skala, D., *Vapor-liquid equilibria of triglycerides - methanol mixture and its influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol*, Journal of the Serbian Chemical Society, 72 (2007) 13-27.
- Glišić, S., Skala, D., *The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions*, Supercritical Fluids, 2009, doi:10.1016/j.supflu.2008.12.011
- Graboski, M.S., McCormick, R.L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, Prog. Energy Combustion Science. 1998, 24, 125–164.
- Gryglewicz, S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*, Bioresource Technology. 70 (1999) 249-253.
- Guclu-Ustundag, O., Temelli, F., *Correlating the solubility behaviour of fatty acids mono-, di- and triglycerides, and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 39 (2000) 4756–4766.
- Haas, M. J., A. J. McAloon, W. C. Yee, T. A. Foglia, *A process model to estimate biodiesel production costs*, Bioresource Technology. 97 (2006) 671–678.
- Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., Foglia, T. A., *A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs*, Bioresource Technology. 2006, 97, 671–678.
- Harrington, K. J., Darcy-Evans, C., *Transesterification in suit of sunflower seed oil*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 314-318.
- He, H., Sun, S., Wang, T., *Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol*, JAOCS. 84 (2007) 339-404.
- He, H., Wang, T., Zhu, S., *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process*, Fuel. 86 (2007) 442–447.
- Hegel, P., Andreatta, A., Pereda, S., Bottini, S., Brignole, E. A., *High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents*, Fluid Phase Equilibria 266 (2008), 31–37.
- Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S., Brignole, E.A., *Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6360–6365.
- Horvath, A.L., *Molecular Design*, Elsevier, Amsterdam (1992).
- Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L., Zongqiang, M., *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*, Chinese Journal of Catalysis 27 (2005) 391-396.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., *Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts*, Chemical Engineering Journal. 116 (2006) 61–66.
- Joback K.G., Reid R.C., *Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions*, Chem. Eng. Commun. 57 (1987) 233 – 243.
- Kapilakam, K., Peugtong, A., *A Comparison of Costs of Biodiesel Production from Transesterification*, International Energy Journal. 8 (2007) 1-6.
- Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tuter, M., Ertekin, S., *Investigation of the refining step of biodiesel production*. Energy Fuels. 10 (1996) 890–895.
- Kasteren, J. M. N. van, A.P. Nisworo, *A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification*, Resources, Conservation and Recycling. 50 (2007) 442–458.

- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, Catalysis Today. 93–95 (2004) 315–320.
- Klincewicz K.M., Reid R.C., *Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods*, AIChE J. 30(1)(1984) 137 – 142.
- Konynenburg, P.H. van, Scott, R.L., *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures*. Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 298 (1980) 495–540.
- Kram, J. W., *Minnesota scientists create new biodiesel manufacturing process*, Biodiesel Magazine, April issue, 2008. http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=2231&q=Minnesota%20scientists%20create&category_id=23
- Krammer, P., Vogel, H., *Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water*, The Journal of Supercritical Fluids, 16 (3) (2000) 189-206.
- Krawczyk, T., *Alternative Fuel Makes Inroads but Hurdles Remain*, Biodiesel. Inform 7 (8) (1996) 801–822.
- Kreutzer, U.R., *Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. 1984, 61, 343–348.
- Kusdiana, D., Saka, S., *Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*, Biores. Tehn. 91 (2004) 289-295.
- Kusdiana, D., Saka, S., *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*, Fuel. 80 (2001) 693-698.
- Kusdiana, D., Saka, S., *Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol*, J. Chem. Eng. Jpn. 34 (2001) 383-387.
- Li, H., Xie, W., *Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I₂ Catalyst*, Catalysis Letters. 107 (2006) 25-30.
- Liu, X., Hea, H., Wang, Y., Zhua, S., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*, Catalysis Communications. 8 (2007) 1107-1111.
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., *Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol)*, J. Chem. Eng. Data, 53 (2008) 359–362.
- Lopez G. M., Zafra Poves, M. D., Martin Alonso, D., Mariscal, R., Cabello Galisteo, F., Moreno-Tost, R., Santamari, J., Fierro, J.L.G., *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*, Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007) 317–326.
- López, D.E., Goodwin, J.G., Bruce D.A., Lotero, E., *Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts*, Applied Catalysis A: General. 295 (2005) 97-105.
- Lukic, MSc Thesis, Faculty of Technology, University of Belgrade, 2007
- Lydersen A. L., *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*, Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3, Madison, WI, April 1955.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, American Chemical Society, Washington, DC (1990).
- Ma, F., Hanna, M.A., *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technology 70 (1999)1–15.
- Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., *Synthesis of biodiesel in supercritical fluids*, Fuel, 83 (2004) 2029-2033.
- Marchetti, J.M., Errazu, A.F., *Techno economic study of supercritical biodiesel production plant*, Energy Conversion and Management. 49 (2008) 2160-2164.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., *Possible methods for biodiesel production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11 (2007) 1300–1311.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., *Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids*, Fuel. 86 (2007) 906–910.
- Mathias, P. M., *A versatile phase equilibrium equation of state*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22 (1983) 385-391.
- Mathias, P.M., Klotz, H.C., Prausnitz, J.M., *Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance*, Fluid phase Equilibria. 67 (1991) 31- 44.

- Mazzocchia, C., Modica, G., Kaddouri, A., Nannicini, R., *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves*, *Comptes Rendus Chimie*. 7 (2004) 601–605.
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 3 (2004) 1-21.
- Miguel, V., Trubiano, G., Perez, G., Borio, D.O., Errazu, A.F., *Kinetic analysis of enzymatic esterification of fatty acids and ethanol*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 133 (2001) 619–24.
- Mittelbach, M., Tratnigg, B., *Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil*, *Fat. Sci. Technol.* 92 (1990) 145–148.
- Negi, D. S., Sobotka, F., Kimmel, T., Wozny, G., Schomacker, R., *Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 3693-3696.
- Nelson, L. A., Folgja, T. A., Marmer, W. N., *Lipase-catalyzed production of biodiesel*, *J. Am. Oil Soc. Chem.* 73 (1996) 1191–1195.
- Noureddini, H., Zhu, D., *Kinetics of transesterification of soybean oil*. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 74 (1997)1457–1463.
- Paiva, A.L., Balcao, V.M., Malcata, F.X., *Kinetics and mechanisms of reactions catalyzed by immobilized lipases*, *Enzyme. Microb. Technol.* 27 (2000) 187–204.
- Peng, D., Robinson, D., *A New Two-Constant Equation of State*. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15 (1976) 59-64.
- Peters, M.S. Timmerhaus K.D., West Ronald E., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th Edition, United States, Mcgraw-Hill Education – Europe, (2003).
- Pfohl, O., Petkov, S., Brunner, G., *Usage of PE – A Program to Calculate Phase Equilibria*, Herbert Utz Verlag, Munchen, (1998).
- Saka, S., Kusdiana, D., *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*, *Fuel*. 80 (2001) 225-231.
- Schuchardt, U., Matheus Vargas, R., Gelbard, G., *Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 109 (1996) 37-44.
- Schumacher, L. G., Van Gerpen, J., Adams, B., *Biodiesel Fuels*, *Encyclopedia of Energy*. 1 (2004)151-162.
- Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B., *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils*, *Fuel*, 66 (10) (1987) 1372-1378.
- Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., *Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst*, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 416-421.
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.J., *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*. 17 (2002) 133–142.
- Silva, C., Weschenfelder, T. A., Rovani, S., Corazza, F. C., Corazza, M. L., Dariva, C., Vladimir Oliveira, J., *Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (16) (2007) 5304-5309.
- Simões, P.C., Brunner, G., *Multicomponent phase Equilibria of an extra-virgin olive oil in supercritical carbon dioxide*, *J. of Supercritical. Fluids* 9 (1996) 75.
- Skala, D., S. Glisic, I. Lukić, A. Orlović, *Biodiesel II. New concept of biodiesel synthesis – Transesterification in supercritical methanol*. *Chemical Industry*, 58 (2004) 176-185 (in Serbian language, www.ache.org.yu/hi).
- Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197-1203.
- Song, E.-S., Lim, J.-W., Lee, H.-S., Lee, Y.-W., *Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol*, *Journal of Supercritical Fluids*, 44 (2008) 356-363.
- Srivastava, A., Prasad, R., *Triglycerides-based diesel fuels*, *Renew. Sust. Energy. Rev.* 4 (2000) 111–33.

- Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., Veljković, V. B., Skala, D. U., *Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1131-1140.
- Stern, R., Hillion G., *Eur. Appl EP 356* (1990) 317 [Cl.C07C67/56].
- Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J. J., *Process for producing esters of fatty substances and the high purity esters produced*, US Patent 6,147,196 (2000).
- Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Leporq, S., *Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols*. US Patent 5,908,946 (1999).
- Straver, E. J. M., de Roo, J. L., Peters, C. J., de Swaan Arons, J., *Phase behavior of the binary system propane and tristearin*. *Supercrit. Fluids* 11 (1998) 139-150.
- Suppes, G.J., Dasari, M.A., Daskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*, *Applied Catalysis A: General.* 257 (2004) 213–223.
- Tabe, A., Kusdiana, D., Minami, E., Saka, S., *Kinetics of transesterification of rapeseed oil by supercritical methanol treatment*, 2nd World Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy (2004) .
- Tang, Z., Du, Z., Min, E., Gao, L., Jiang, T., Han, B., *Phase equilibria of methanol–triolein system at elevated temperature and pressure*, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006) 8–11.
- University of Arkansas, Fayetteville. "*Chicken Fat Converted Into Biodiesel Using Supercritical Methanol.*" *Science Daily* 3, January 2008. 30 June 2008 <<http://www.sciencedaily.com/releases/2007/12/071220230827.htm>>.
- Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G., *Biodiesel Production Technology-Report*, National Renewable Energy laboratory, 2004.
- Van Gerpen, J.H., *Biodiesel economics*, December 2008, Available from URL: http://www.deq.state.mt.us/Energy/bioenergy/Biodiesel_Production_Educ_Presentations/11_Montana_Economics_Billings_Jan2008_JVG.pdf
- Varma, M. N., Madras, G., *Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids*, *Industrial & engineering chemistry research*, 46 (2007) 1-6.
- Vera. R., D'Ippolito, S. A., Pieck, C. L., Parera, J. M., *Production of biodiesel by a two-step supercritical reaction process with adsorption refining*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Full text, (2005) 1-10.
- Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production*, *Industrial Crops and Products.* 8 (1998) 29–35.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. *Biores. Technol.* 92 (2004) 297–305.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*, *Biores. Technol.* 98 (2007) 1724–1733.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance*, *Biores. Technol.* 98 (2007) 1754–1761.
- Von Wedel, R., *Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats*. Prepared for National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, Subcontract No. ACG-7-16688-01 under Prime Contract No. DE-AC36-83CH10093, (1999) 32 pp.
- Wang, L., H. He, Z. Xie, J. Yang, S. Zhu, *Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol*, *Fuel Processing Technology.* 88 (2007) 477–481.
- Wang, L., Yang, J., *Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol*, *Fuel.* 86 (2007) 328–333.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols*, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 283-287.
- Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominga, Y., *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized Candida antarctica lipase*, *J. Am. Oil Soc. Chem.* 77 (4) (2000) 355–360.

- Weber, W., Petkov, S., Brunner, G., *Vapour–liquid equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane*, Fluid Phase Equil. 695 (1999) 158–160.
- Wenzel, B., Tait, M., Módenes, A., Kroumov, A., *Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process Conversion Rate*, Bioautomation, 5 (2006) 13 – 22.
- West, H., Posarac, D., Ellis, N., *Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant*, Bioresource Technology, 99 (2008) 6587-6601.
- Wood, A., *Asahi Kasei to Work on Bio-Fuel Synthesis*, Chemical Week, November, 5, <http://www.chemweek.com/articles/2003/11/05/008.html> (2003).
- Wu, B. C., Klein, M. T., Sandler, S. I., *Solvent effects on reactions in supercritical fluids*, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (5) (1991) 822–828.
- Xie, W., Huang, X., Li, H., *Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst*, Bioresource Technology. 98 (2007) 936-939.
- Xie, W., Li, H., *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 255 (2006) 1–9.
- Xie, W., Peng, H., Chen, L., *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*, Applied Catalysis A: General. 300 (2006) 67–74.
- Xie, W., Peng, H., Chena, L., *Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 246 (2006) 24–32.
- Yamaguchi, T., *Structure of subcritical and supercritical hydrogen-bonded liquids and solutions*, J. Mol. Liquids 78 (1998) 43–50.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technology assessment*, Bioresour. Technol. 89 (2003) 1-16.
- Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean D.D., Kates, M., *Biodiesel production from waste cooking oil, 2: Economic assessment and sensitivity analysis*, Bioresource Technology, 2003, 90, 229–240.
- Zhou, H., Lu, H., and Liang, B., *Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of Jatropha curcas L. Oil with Methanol*, J. Chem. Eng. Data, 51(2006) 1130-1135.

Lista simbola i skraćenica

a	molarna Helmholtzova energija
ρ	gustina
τ	molski udeo komponente u parnoj ili u tečnoj fazi
a	atrakcioni parametar (parametar jednačine stanja)
A	faktor učestanosti, pred-eksponencijalni faktor
AS	Adachi i Sugie
b	molekulska ko-zapremina (parametar jednačine stanja)
DG	diglicerid
E	energija
GL	glicerol (glicerol)
k	binarni interakcioni parametar
k	konstanta brzine reakcije
K	konstanta ravnoteže povratne reakcije
l	binarni interakcioni parametar
M	molekulska masa
MEMK	metil estri masnih kiselina
MeOH	metanol
MG	monoglicerid
MKP	Mathias, Klotz i Prausnitz
N	broj komponenti
n	broj molova komponente
P	pritisak
r	brzina reakcije
SG	specifična gustina (težina)
T	temperatura
t	vreme
TG	triglicerid
V	zapremina
VdW	Van der Wals
x	molski udeo u tečnoj fazi
X	stepen reagovanja
y	molski udeo u parnoj fazi
Z	faktor kompersibilnosti
ΔG	promena Gibsove energije
ΔH	promena entalpije
η	faktor polarnosti
R	Gasna konstanta (8,314 kJ/kmol/K)
λ	binarni interakcioni parametar
ω	acentrični faktor

Donji indeks

0	u trenutku $t=0$ min
a	aktivacije (energija aktivacije)
B	ključanje tečnosti, temperatura ključanja
c	kritična tačka
calc	računato
exp	eksperimentalno

f	formiranje
i	indeks koji označava komponente
j	indeks koji označava komponente
l	tečnost
m	topljenje (melting)
r	redukovana veličina
s	standard

Gornji indeks

0	standardni
20	na temperaturi od 20 °C
calc	računato
exp	eksperimentalno
id	idealno
L	tečnost
S	čvrsta supstanca
sat	satracija
sub	sublimacija
V	gas, gasovito stanje



P
rioloji

Prilozi

PRILOG 1

Doprinosi grupa prvog i drugog reda

PRILOG 2

Eksperimentalne vrednosti i vrednosti izračunate na osnovu jednačina stanja i određenih pravila mešanja

PRILOG 3

Promena sastava reakcione smeše tokom metanolize triglicerida na analiziranim pritiscima i temperaturama

PRILOG 4

Specifikacija metil estara masnih kiselina (FAME) po standardima

PRILOG 1

Doprinosi grupa prvog i drugog reda

Tabela 1. Grupe prvog reda i njihovi doprinosi za fizičke parametar (Constantinou i Gani, 1994)

Grupa	t_{c1}	P_{c1} ($\text{bar}^{-0.5}$)	v_{c1} (m^3/kmol)	t_{b1}	t_{m1}
CH ₃	1.6781	0.019904	0.07504	0.8894	0.4640
CH ₂	3.4920	0.010558	0.05576	0.9225	0.9246
CH	4.0330	0.001315	0.03153	0.6033	0.3557
C	4.8823	-0.010404	-0.00034	0.2878	1.6479
CH ₂ =CH	5.0146	0.025014	0.11648	1.7827	1.6472
CH=CH	7.3691	0.017865	0.09541	1.8433	1.6322
CH ₂ =C	6.5081	0.022319	0.09183	1.7117	1.7899
CH=C	8.9582	0.012590	0.07327	1.7957	2.0018
C=C	11.3764	0.002044	0.07618	1.8881	5.1175
CH ₂ =C=CH	9.9318	0.031270	0.14831	3.1243	3.3439
ACH	3.7337	0.007542	0.04215	0.9297	1.4669
AC	14.6409	0.002136	0.03985	1.6254	0.2098
ACCH ₃	8.2130	0.019360	0.10364	1.9669	1.8635
ACCH ₂	10.3239	0.012200	0.10099	1.9478	0.4177
ACCH	10.4664	0.002769	0.07120	1.7444	-1.7567
OH	9.7292	0.005148	0.03897	3.2152	3.5979
ACOH	25.9145	-0.007444	0.03162	4.4014	13.7349
CH ₃ CO	13.2896	0.025073	0.13396	3.5668	4.8776
CH ₂ CO	14.6273	0.017841	0.11195	3.8967	5.6622
CHO	10.1986	0.014091	0.08635	2.8526	4.2927
CH ₃ COO	12.5965	0.029020	0.15890	3.6360	4.0823
CH ₂ COO	3.8116	0.021836	0.13649	3.3953	3.5572
HCOO	11.6057	0.013797	0.10565	3.1459	4.2250
CH ₃ O	6.4737	0.020440	0.08746	2.2536	2.9248
CH ₂ O	6.0723	0.015135	0.07286	1.6249	2.0695
CH-O	5.0663	0.009857	0.05865	1.1557	4.0352
FCH ₂ O	9.5059	0.009011	0.06858	2.5892	4.5047
CH ₂ NH ₂	12.1726	0.012558	0.13128	3.1656	6.7684
CHNH ₂	10.2075	0.010694	0.07527	2.5983	4.1187
CH ₂ NH	9.8544	0.012589	0.12152	3.1376	4.5341
CH ₂ NH	10.4677	0.010390	0.09956	2.6127	6.0609
CHNH	7.2121	-0.000462	0.09165	1.5780	3.4100
CH ₃ N	7.6924	0.015874	0.12598	2.1647	4.0580
CH ₂ N	5.5172	0.004917	0.06705	1.2171	0.9544
ACNH ₂	28.7570	0.001120	0.06358	5.4736	10.1031
C ₃ H ₄ N	29.1528	0.029565	0.24831	6.2800	****
C ₃ H ₃ N	27.9464	0.025653	0.17027	5.9234	12.6275
CH ₂ CN	20.3781	0.036133	0.15831	5.0525	4.1859
COOH	23.7593	0.011507	0.10188	5.8337	11.5630
CH ₂ CL	11.0752	0.019789	0.11564	2.9637	3.3376
CHCL	10.8632	0.011360	0.10350	2.6948	2.9933
CCL	11.3959	0.003086	0.07922	2.2073	9.8409
CHCL ₂	16.3945	0.026808	0.16951	3.9300	5.1638
CCL ₂	****	****	****	3.5600	****
CCL ₃	18.5875	0.034935	0.21031	4.5797	10.2337
ACCL	14.1565	0.013135	0.10158	2.6293	2.7336
CH ₂ NO ₂	24.7369	0.020974	0.16531	5.7619	5.5424
CHNO ₂	23.2050	0.012241	0.14227	5.0767	4.9738
ACNO ₂	34.5870	0.015050	0.14258	6.0837	8.4724
CH ₂ SH	13.8058	0.013572	0.10252	3.2914	3.0044
I	17.3947	0.002753	0.10814	3.6650	4.6089
BR	10.5371	-0.001771	0.08281	2.6495	3.7442
CH=C	7.5433	0.014827	0.09331	2.3678	3.9106
C=C	11.4501	0.004115	0.07627	2.5645	9.5793
CL-(C=C)	5.4334	0.016004	0.05687	1.7824	1.5598
ACF	2.8977	0.013027	0.05672	0.9442	2.5015
HCON(CH ₃),	****	****	****	7.2644	****

**** - ne postoje podaci

Nastavak Tabele 1:

Group	t_{ei}	P_{ei} (bar ^{-0.5})	v_{ei} (m ³ /kmol)	t_{bi}	t_{mi}
CF ₃	2.4778	0.044232	0.11480	1.2880	3.2411
CF ₂	1.7399	0.012884	0.09519	0.6115	****
CF	3.5192	0.004673	****	1.1739	****
COO	12.1084	0.011294	0.08588	2.6446	3.4448
CCL ₂ F	9.8408	0.035446	0.18212	2.8881	7.4756
HCCLF	****	****	****	2.3086	****
CCLF ₂	4.8923	0.039004	0.14753	1.9163	2.7523
F (except as above)*	1.5974	0.014434	0.03783	1.0081	1.9623
CONH ₂	65.1053	0.004266	0.14431	10.3428	31.2786
CONHCH ₃	****	****	****	****	****
CONHCH ₂	****	****	****	****	****
CON(CH ₃) ₂	36.1403	0.040149	0.25031	7.6904	11.3770
CONCH ₃ CH ₂	****	****	****	****	****
CON(CH ₂) ₂	****	****	****	6.7822	****
C ₂ H ₄ O ₂	17.9668	0.025435	0.16754	5.5566	****
C ₂ H ₆ O ₂	****	****	****	5.4248	****
CH ₃ S	14.3969	0.016048	0.13021	3.6796	5.0506
CH ₂ S	17.7916	0.011105	0.11650	3.6763	3.1468
CHS	****	****	****	2.6812	****
C ₄ H ₃ S	****	****	****	5.7093	****
C ₄ H ₂ S	****	****	****	5.8260	****

Tabela 2. Grupe prvog reda i njihovi doprinosi za termodinamičke parametre (Constantinou i Gani, 1994)

Group	h_{1i} (kJ/mol)	g_{1i} (kJ/mol)	h_{11i} (kJ/mol)	Group	h_{1i} (kJ/mol)	g_{1i} (kJ/mol)	h_{11i} (kJ/mol)
CH ₃	-45.947	-8.030	4.116	CH ₂ Cl	-73.568	-33.373	13.780
CH ₂	-20.763	8.231	4.650	CHCl	-63.795	-31.502	11.985
CH	-3.766	19.848	2.771	CCL	-57.795	-25.261	9.818
C	17.119	37.977	1.284	CHCl ₂	-82.921	-35.814	19.208
CH ₂ =CH	53.712	84.926	6.714	CCL ₂	***	***	17.574
CH=CH	69.939	92.900	7.370	CCL ₃	-107.188	-53.332	***
CH ₂ =C	64.145	88.402	6.797	ACCL	-16.752	-0.596	11.883
CH=C	82.528	93.745	8.178	CH ₂ NO ₂	-66.138	17.963	30.644
C=C	104.293	116.613	9.342	CHNO ₂	-59.142	18.088	26.277
CH ₂ =C=CH	197.322	221.308	12.318	ACNO ₂	-7.365	60.161	***
ACH	11.189	22.533	4.098	CH ₂ SH	-8.253	16.731	14.931
AC	27.016	30.485	12.552	I	57.546	46.945	14.364
ACCH ₃	-19.243	22.505	9.776	BR	1.834	-1.721	11.423
ACCH ₂	9.404	41.228	10.185	CH=C	220.803	217.003	7.751
ACCH	27.671	52.948	8.834	C=C	227.368	216.328	11.549
OH	-181.422	-158.589	24.529	CL-(C=C)	-36.097	-28.148	***
ACOH	-164.609	-132.097	40.246	ACF	-161.740	-144.549	4.877
CH ₂ CO	-182.329	-131.366	18.999	HCON(CH ₂) ₂	***	***	***
CH ₃ CO	-164.410	-132.386	20.041	CF ₃	-679.195	-626.580	8.901
CHO	-129.158	-107.858	12.909	CF ₂	***	***	1.860
CH ₂ COO	-389.737	-318.616	22.709	CF	***	***	8.901
CH ₃ COO	-359.258	-291.188	17.759	COO	-313.545	-281.495	***
HCOO	-332.822	-288.902	***	CCL ₂ F	-258.960	-209.337	13.322
CH ₃ O	-163.569	-105.767	10.919	HCCLF	***	***	***
CH ₂ O	-151.143	-101.563	7.478	CCLF ₂	-446.835	-392.975	8.301
CH-O	-129.488	-92.099	5.708	F (except as above)	-223.398	-212.718	***
FCH ₂ O	-140.313	-90.883	11.227	CONH ₂	-203.188	-136.742	***
CH ₂ NH ₂	-15.505	58.085	14.599	CONHCH ₃	-67.778	***	***
CHNH ₂	3.320	63.051	11.876	CONHCH ₂	-182.096	***	51.787
CH ₂ NH	5.432	82.471	14.452	CON(CH ₃) ₂	-189.888	-65.642	***
CH ₃ NH	23.101	95.888	14.481	CONCH ₃ CH ₂	-46.562	***	***
CHNH	26.718	85.001	***	CON(CH ₂) ₂	***	***	***
CH ₃ N	54.929	128.602	6.947	C ₂ H ₄ O ₂	-344.125	-241.373	***
CH ₂ N	69.885	132.756	6.918	C ₂ H ₆ O ₂	***	***	***
ACNH ₂	20.079	68.861	28.453	CH ₃ S	-2.084	30.222	16.921
C ₂ H ₄ N	134.062	199.958	31.523	CH ₂ S	18.022	38.346	17.117
C ₂ H ₃ N	139.758	199.288	31.005	CHS	***	***	13.265
CH ₂ CN	88.298	121.544	23.340	C ₄ H ₃ S	***	***	27.966
COOH	-396.242	-349.439	43.046	C ₄ H ₂ S	***	***	***

**** - ne postoje podaci

Tabela 3. Grupe prvog reda i njihov uticaj na proračun acentričnog faktora i molarne zapremine tečnosti na 298 K (Constantinou i saradnici, 1995)

Grupa	w_{1i}	v_{1i} ($\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$)	Grupa	w_{1i}	v_{1i} ($\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$)
CH ₃	0.29602	0.02614	CH ₂ Cl	0.57021	0.03371
CH ₂	0.14691	0.01641	CHCl	****	0.02663
CH	-0.07063	0.00711	CCl	****	0.02020
C	-0.35125	-0.00380	CHCl ₂	0.71592	0.04682
CH ₂ =CH	0.40842	0.03727	CCl ₂	****	****
CH=CH	0.25224	0.02692	CCl ₃	0.61662	0.06202
CH ₂ -C	0.22309	0.02697	ACCl	****	0.02414
CH=C	0.23492	0.01610	CH ₂ NO ₂	****	0.03375
C-C	-0.21017	0.00296	CHNO ₂	****	0.02620
CH ₂ =C=CH	0.73865	0.04340	ACNO ₂	****	0.02505
ACH	0.15188	0.01317	CH ₂ SH	****	0.03446
AC	0.02725	0.00440	I	0.23323	0.02791
ACCH ₃	0.33409	0.02888	Br	0.27778	0.02143
ACCH ₂	0.14598	0.01916	CH=C	0.61802	****
ACCH	-0.08807	0.00993	C=C	****	0.01451
OH	1.52370	0.00551	Cl-(C-C)	****	0.01533
ACOH	0.73657	0.01133	ACF	0.26254	0.01727
CH ₃ CO	1.01522	0.03655	HCON(CH ₂) ₂	****	****
CH ₂ CO	0.63264	0.02816	CF ₃	0.50023	****
CHO	0.96265	0.02002	CF ₂	****	****
CH ₃ COO	1.13257	0.04500	CF	****	****
CH ₂ COO	0.75574	0.03567	COO	****	0.01917
HCOO	0.76454	0.02667	CCl ₂ F	0.50260	0.05384
CH ₃ O	0.52646	0.03274	HCCIF	****	****
CH ₂ O	0.44184	0.02311	CCIF ₂	0.54685	0.05383
CH-O	0.21808	0.01799	F	0.43796	****
FCH ₂ O	0.50922	0.02059	CONH ₃	****	****
CH ₂ NH ₂	0.79963	0.02646	CONHCH ₃	****	****
CHNH ₂	****	0.01952	CONHCH ₂	****	****
CH ₃ NH	0.95344	0.02674	CON(CH ₃) ₂	****	0.05477
CH ₂ NH	0.55018	0.02318	CONCH ₃ CH ₂	****	****
CHNH	0.38623	0.01813	CON(CH ₂) ₂	****	****
CH ₃ N	0.38447	0.01913	C ₂ H ₅ O ₂	****	0.04104
CH ₂ N	0.07508	0.01683	C ₂ H ₄ O ₂	****	****
ACNH ₂	0.79337	0.01365	CH ₃ S	****	0.03484
C ₅ H ₄ N	****	0.06082	CH ₂ S	0.42753	0.02732
C ₅ H ₃ N	****	0.05238	CHS	****	****
CH ₂ CN	****	0.03313	C ₄ H ₃ S	****	****
COOH	1.67037	0.02232	C ₄ H ₂ S	****	****

**** - ne postoje podaci

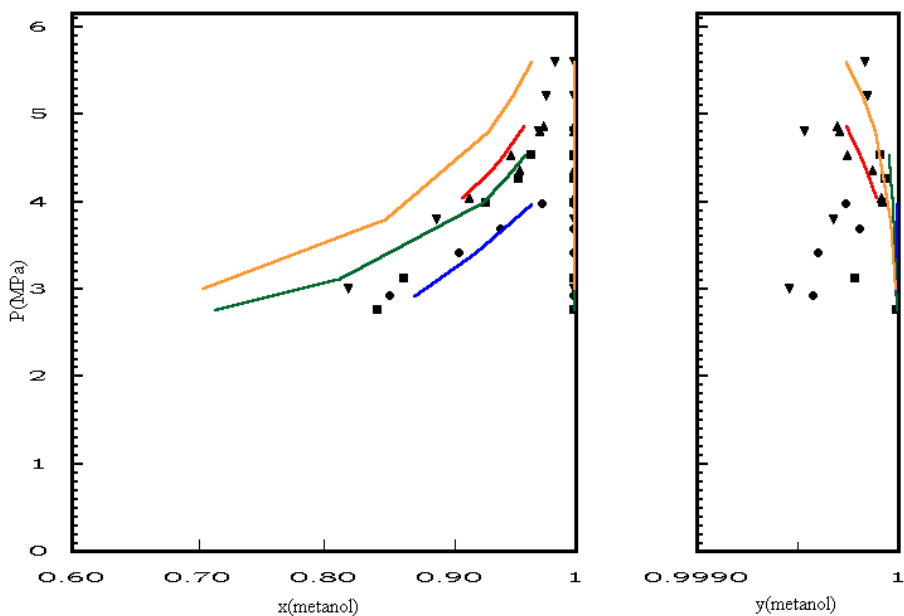
Tabela 4. Grupe drugog reda i njihov uticaj na proračun acentričnog faktora i molarne zapremine tečnosti na 298 K (Constantinou i saradnici, 1995)

Grupa	w_{1i}	v_{1i} ($\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$)	Grupa	w_{1i}	v_{1i} ($\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	0.01740	0.00133	$\text{CH}_m(\text{NH}_2)\text{CH}_n(\text{NH}_2)$	****	****
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	0.01922	0.00179	$m, n \in (0, 2)$		
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$	-0.00475	-0.00203	$\text{CH}_m \text{cyclic}-\text{NH}_p-\text{CH}_n \text{cyclic}$	-0.13106	-0.00179
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-0.02883	-0.00243	$m, n, p \in (0, 2)$		
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-0.08632	-0.00744	$\text{CH}_m-\text{O}-\text{CH}_n=\text{CH}_p$	****	-0.00206
3-Membered ring ^a	0.17563	****	$m, n, p \in (0, 2)$		
4-Membered ring ^a	0.22216	****	$\text{AC}-\text{O}-\text{CH}_m$	****	0.01203
5-Membered ring ^a	0.16284	0.00213	$m(0, 3)$		
6-Membered ring ^a	-0.03065	0.00063	$\text{CH}_m \text{cyclic}-\text{S}-\text{CH}_n \text{cyclic}$	-0.01509	-0.00023
7-Membered ring ^a	-0.02094	-0.00519	$m, n \in (0, 2)$		
$\text{CH}_n-\text{CH}_m-\text{C}_p=\text{C}_k$	0.01648	-0.00188	$\text{CH}_m=\text{CH}_n-\text{F}$	****	****
$k, n, m, p \in (0, 2)$			$m, n \in (0, 2)$		
$\text{CH}_3-\text{CH}_m=\text{CH}_n$	0.00619	0.00009	$\text{CH}_m=\text{CH}_n-\text{Br}$	****	-0.0058
$m, n \in (0, 2)$			$m, n \in (0, 2)$		
$\text{CH}_2-\text{CH}_m=\text{CH}_n$	-0.0115	0.00012	$\text{CH}_m=\text{CH}_n-\text{I}$	****	****
$m, n \in (0, 2)$			$m, n \in (0, 2)$		
$\text{CH}-\text{CH}_m=\text{CH}_n$ or $\text{C}-\text{CH}_m=\text{CH}_n$	0.02778	0.00142	ACBr	-0.03078	0.00178
$m, n \in (0, 2)$			ACI	0.00001	0.00171
Alicyclic side chain	-0.11024	-0.00107	$\text{CH}_m(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	****	****
$\text{C}_{\text{cyclic}}\text{C}_m$			$m \in (0, 2)$		
$m > 1$					
CH_3CH_3	-0.1124	****			
CHCHO or CCHO	****	-0.00009			
CH_3COCH_2	-0.20789	-0.00030			
CH_3COCH or CH_3COC	-0.16571	-0.00108			
$\text{C}_{\text{cyclic}}=\text{O}$	****	-0.00111			
ACCHO	****	-0.00036			
CHCOOH or CCOOH	0.08774	-0.00050			
ACCOOH	****	0.00777			
CH_3COOCH or CH_3COOC	-0.26623	0.00083			
COCH_2COO ,	****	0.00036			
COCHCOO or COCCOO					
$\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$	0.91939	0.00198			
ACCOO	****	0.00001			
CHOH	0.03654	-0.00092			
COH	0.21106	0.00175			
$\text{CH}_m(\text{OH})\text{C}_n(\text{OH})$	****	0.00235			
$m, n \in (0, 2)$					
$\text{CH}_m \text{cyclic}-\text{OH}$	****	-0.00250			
$m \in (0, 1)$					
$\text{CH}_m(\text{OH})\text{CH}_n(\text{NH}_p)$	****	0.00046			
$m, n, p \in (0, 2)$					

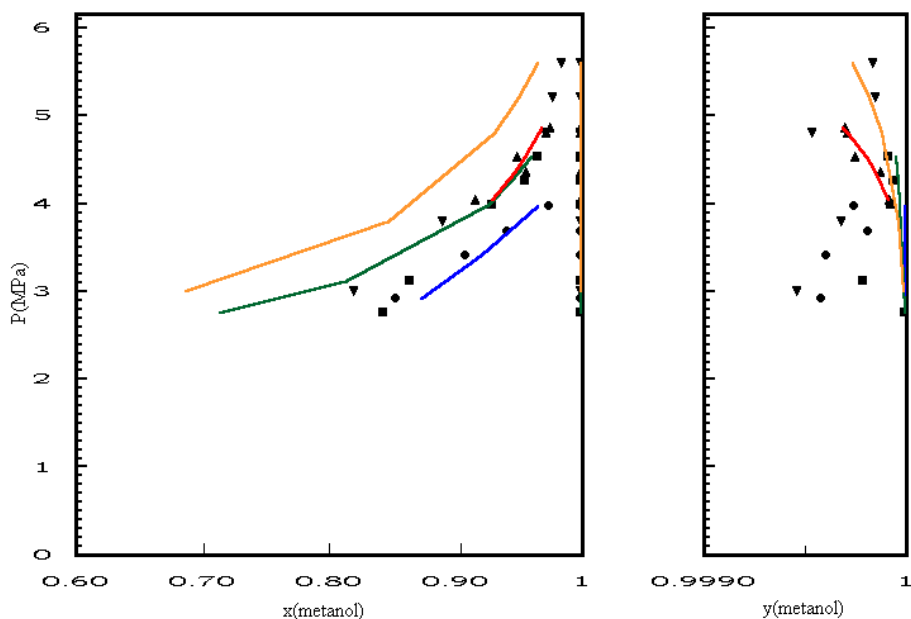
**** - ne postoje podaci

PRILOG 2

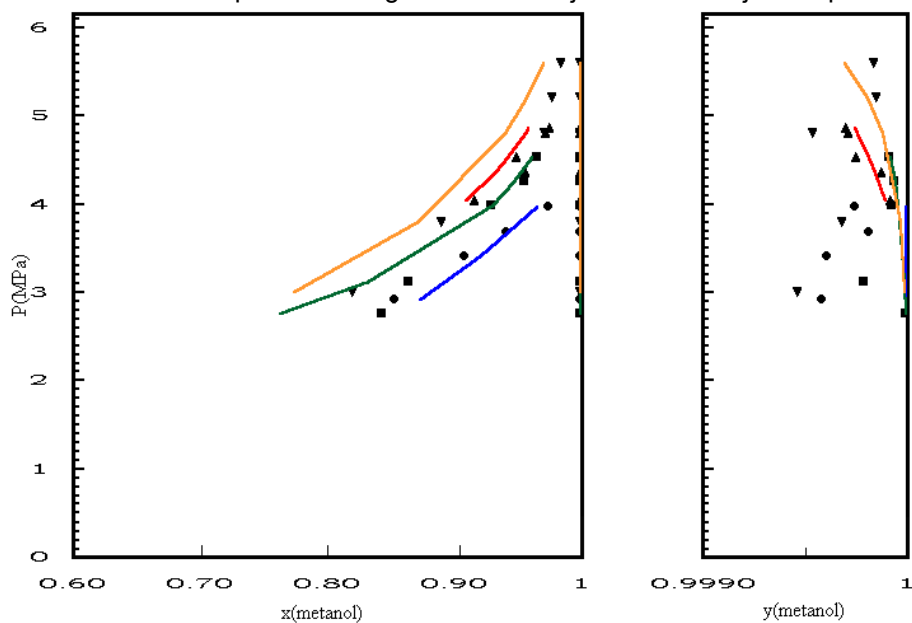
Eksperimentalne vrednosti i vrednosti izračunate na osnovu jednačina stanja i određenih pravila mešanja za ravnotežu para tečnost sistema ulje – metanol



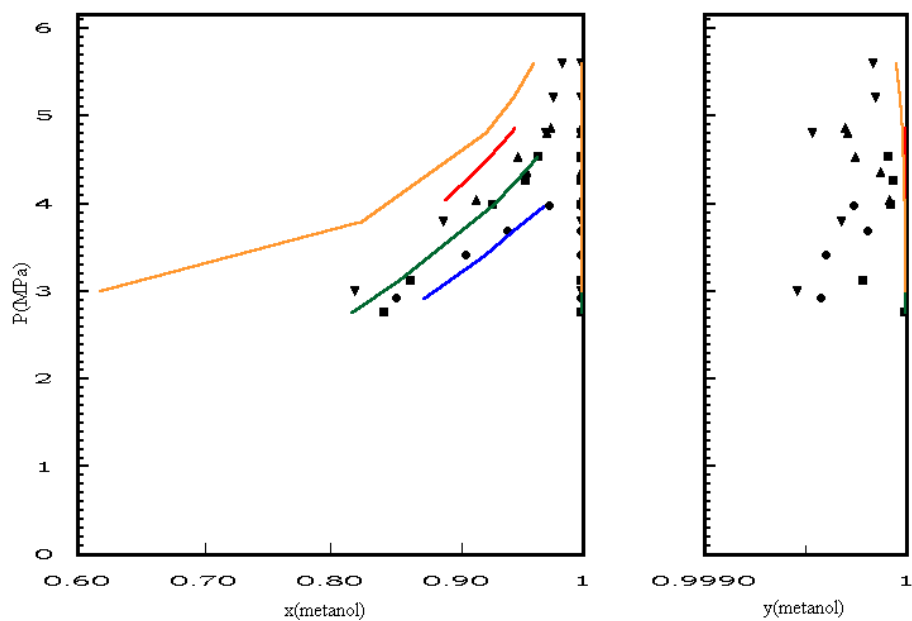
$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Peng-Robinsonove jednačine stanja i VdW pravila mešanja.



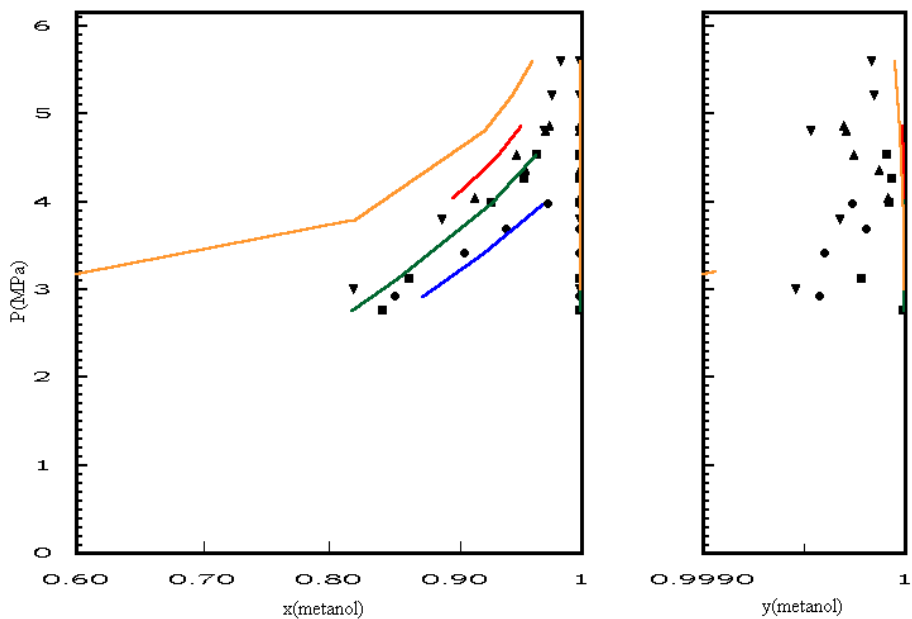
$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Peng-Robinsonove jednačine stanja i AS pravila mešanja



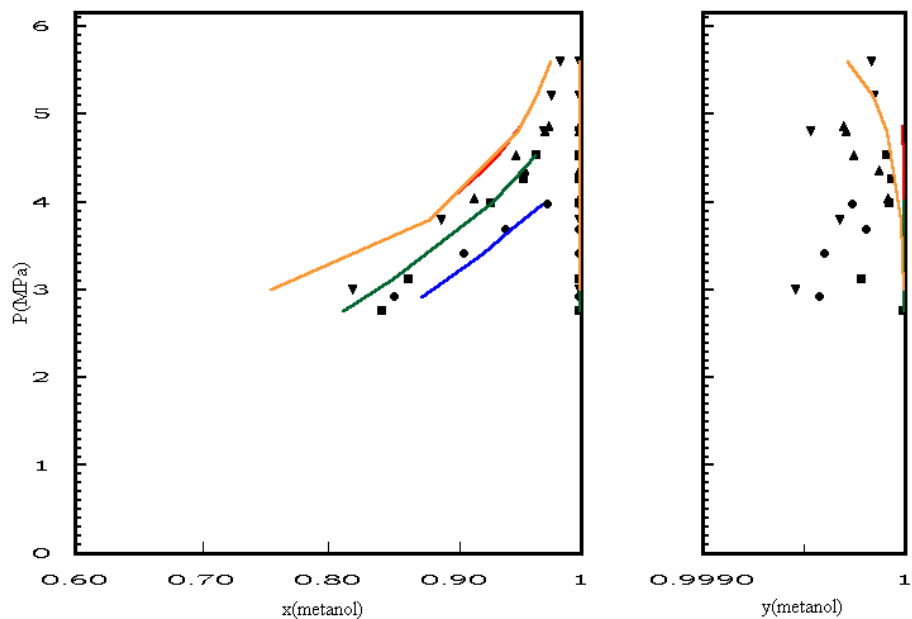
$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Peng-Robinsonove jednačine stanja i MKP pravila mešanja



$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Soave-Redlich-Kwong jednačine stanja i VdW pravila mešanja



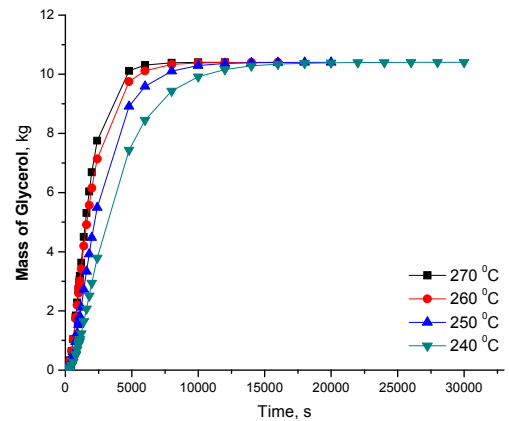
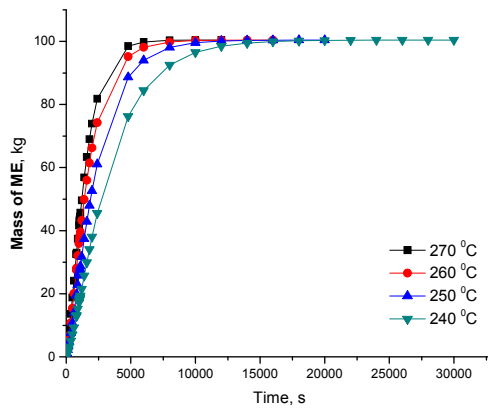
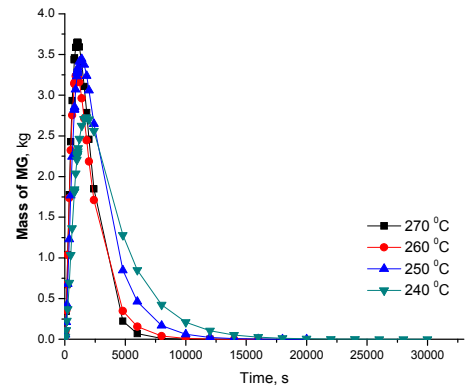
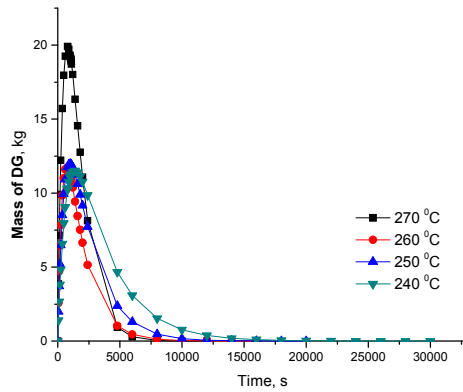
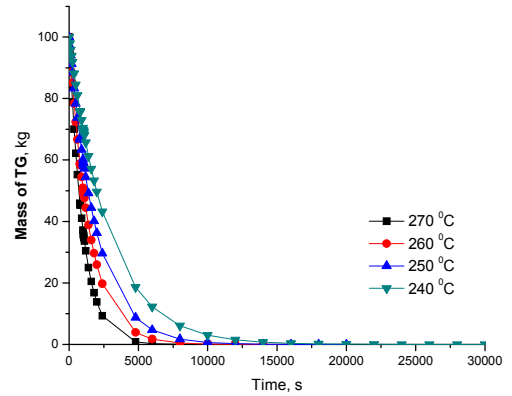
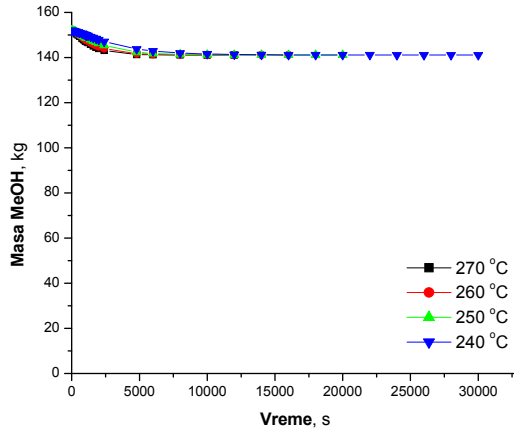
$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Soave-Redlich-Kwong jednačine stanja i AS pravila mešanja



$P - x - y$ dijagram za ravnotežu metanola i ulja na temperaturama od 200 °C-●, 210 °C-■ 220 °C-▲ i 230 °C-▼ izračunat pomoću Soave-Redlich-Kwong jednačine stanja i MKP pravila mešanja

PRILOG 3

Promena sastava reakcione smeše tokom metanolize triglicerida na analiziranim pritiscima i temperaturama



PRILOG 4**Specifikacija metil estara masnih kiselina (FAME) po standardima**

Biodizel standard	Jedinica mere	Evropa	Nemačka	USA	Dizel
Specifikacija		EN 4214:2003	DIN V 51606	ASTM D 6751-07b	EN 590:1999
Primenjuje se na:		MEMK	MEMK	AEMK	EN 590:1999
Specifična gustina na 15 °C	g/cm ³	0,86-0,90	0,875-0,90	-	0,82-0,845
Kinematski viskozitet na 40 °C	mm ² /s	3,5-5,0	3,5-5,0	1,9-6,0	2,0-4,5
Tačka paljenja	°C	120 min.	110 min.	93 min.	55 min.
Sadržaj sumpora	mg/kg	10 max.	10 max.	15 max.	350 max.
Koksni ostatak (iz 10 % ostatka destilacije)	% (m/m)	0,3 max.	0,3 max.	-	0,3 max.
Cetanski broj	-	51 min.	49 min.	47 min.	51 min.
Sadržaj pepela (sumporni pepeo)	% (m/m)	0,02 max.	0,03 max.	0,02 max.	-
Sadržaj vode	mg/kg	500 max.	300 max.	500 max.	200 max.
Ukupne primese	mg/kg	24 max.	20 max.	-	24 max.
Korozija na bakru (3h na 50 °C)	stepen	1	1	3	1
Oksidativna stabilnost, 110 °C (vreme indukcije)	h	6.0 min.	-	3 min.	N/A (25 g/cm ³)
Kiselinski broj	mg KOH/g	0,5 max.	0,5 max.	0,5 max.	0,5 max.
Jodni broj	g J/100g	120 max.	115 max.	-	-
Sadržaj metil estara linolne kiseline	% (m/m)	12 max.	-	-	-
Sadržaj metanola	% (m/m)	0,2 max.	0,3 max.	0,2 max.	-
Sadržaj estara	% (m/m)	96,5	-	-	-
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)	0,8 max.	0,8 max.	-	-
Sadržaj diglicerida	% (m/m)	0,2 max.	0,4 max.	-	-
Sadržaj triglicerida	% (m/m)	0,2 max.	0,4 max.	-	-
Sadržaj slobodnog glicerina	% (m/m)	0,02 max.	0,02 max.	-	-
Sadržaj ukupnog glicerina	% (m/m)	0,25 max.	0,25 max.	0,24 max.	-
Alkalni sadržaj (Na+K)	mg/kg	5 max.	-	5 max.	-
Sadržaj fosfora	mg/kg	10 max.	10 max.	10 max.	-
Sadržaj metala (Ca, Mg)	mg/kg	5 max.	-	5 max.	-

Specifikacija metil estara masnih kiselina (MEMK) po standardu DIN EN 14214

Svojstva	Jedinica mere	Granica	Metod analize
A. Specifikacija goriva			
Sadržaj estara	% (m/m)	96,5	EN 14103
Specifična težina na 15 °C	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematski viskozitet na 40 °C	mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 3104
Tačka paljenja (Pensky-Martens)	°C	min. 101	ISO/CD 3679
Granice filtrabilnosti (CFPP) – Kontinentalna klima			
Klasa A		max. 5	
Klasa B	°C	max. 0	EN 116
Klasa C		max. - 5	
Klasa D		max. - 10	
Klasa E		max. - 15	
Klasa F		max. - 20	
Sadržaj sumpora	mg/kg	max. 10	
Koksnostatak (iz 10 % ostatka destilacije)	% (m/m)	max. 0,3	DIN EN ISO 10370
Cetanski broj	-	min. 51	EN ISO 5165
Sadržaj pepela (sumporni pepeo)	% (m/m)	max. 0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg	max. 500	EN ISO 12937 * 1
Ukupne primese	mg/kg	max. 24	EN 12662
Korozija na bakru (3h na 50 °C)	stepen	1	EN ISO 2160
Oksidativna stabilnost, 110 °C (vreme indukcije)	h	min. 6.0	EN 14112
B. Specifikacija estara			
Kiselinski broj	mg KOH/g	max. 0,5	EN 14104
Jodni broj	g J/100g	max. 120	EN 14111
Sadržaj metil estara linolne kiseline	% (m/m)	max. 12	EN 14103
Sadržaj metil estara masnih kiselina sa više od 3 dvostruke veze	% (m/m)	max. 1	
Sadržaj metanola	% (m/m)	max. 0,2	EN 14110
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)	max. 0,8	EN 14105
Sadržaj diglicerida	% (m/m)	max. 0,2	EN 14105
Sadržaj triglicerida	% (m/m)	max. 0,2	EN 14105
Sadržaj slobodnog glicerina	% (m/m)	max. 0,02	EN 14105 EN 14106
Sadržaj ukupnog glicerina	% (m/m)	max. 0,25	EN 14105
Alkalni sadržaj (Na+K)	mg/kg	max. 5	EN 14108 EN 14109
Sadržaj fosfora	mg/kg	max. 10	EN 14107

Napomena: MEMK ispunjava sve uslove ovog standarda, osim onih vrednosti koje isključivo zavise od sastava samog ulja i na koje ne utiče proces transesterifikacije.

Biografija

Sandra B. Glišić je rođena 1978 godine u Sarajevu, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu (Gimnazija "Sveti Sava", prirodno-matematički smer) je završila u Požegi, a Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 1997. god. i diplomirala na smeru Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologije Decembra 2003. godine odbranivši diplomski rad na temu «Frakciono razdvajanje etarskog ulja kleke». Upisala je poslediplomske studije na istom fakultetu, smer «Organska-hemijska tehnologija, reaktorsko inženjerstvo, prerada nafte i gasa, petrohemijska» i odbranila magistarsku tezu «Izdvajanje i frakcionisanje etarskih ulja kantariona (*Hypericum perforatum* L.) i kleke (*Juniper communis* L.) natkritičnim ugljen dioksidom i analiza antimikrobne aktivnosti ulja i nekih njihovih frakcija» Juna 2006. godine.

Od februara 2004. godine radi na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Angažovana je na realizaciji više naučno-istraživačkih projekata u zvanju istraživač-saradnik, a tokom školske 2006-2007 godine je učestvovala u realizaciji nastave. Od Avgusta 2007. do Jula 2008. godine boravila je na Texas A&M Univerzitetu u Kataru gde je radila kao asistent na realizaciji kurseva Prenos mase i separacioni procesi i Prerada gasa i nafte.

Koristi se u radu sa više različitih programa (MS Office: *Word, Power Point, Excel*; Origin, Chem Cad, Design II, ASPEN plus, PE 2000, Polymath), a služi se engleskim, francuskim i španskim jezikom. Dobro poznaje i služi se sledećim analitičkim metodama: GC, LC, Karl-Fischer volumetrijsko određivanje vode i FTIR.

Tokom magistarskih studija je pohađala i stekla diplomu dva kursa:

- International summer schools 2004, Instrumental analysis-GCMS, Novi Sad, 2004;
- Socrates Intensive Course, High Pressure Chemical Engineering Processes, Barcelona, Španija, 11-24.07.2004.

U toku 2006 (Januar-Jun 2006) godine je učestvovala na UNIDO pilot projektu "Čistija proizvodnja" i na osnovu koga je postala nacionalni ekspert UNIDO-a za Čistiju proizvodnju.

Član je sledećih institucija: Srpsko Hemijsko Društvo, Udruženje Hemijskih inženjera, Beograd, American Chemical Society, The International Society for Advancement of Supercritical Fluids, The American Oil Chemists' Society (AOCS). Član je uređivačkog odbora CI&CEQ-a (Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly) i uređivačkog odbora International Journal of Pharma & Bio Sciences (IJPBS).

Do sada je, kao autor i koautor, objavila više radova i učestvovala sa rezultatima istraživačkog rada na više naučnih skupova u zemlji i inostranstvu. Objavljeni naučni radovi koji čine deo teze:

- U monografiji međunarodnog značaja M₁₃
Sandra Glišić, Dejan Skala, "Biodiesel Production: The Problems in Software Design at Supercritical and Subcritical Conditions", chapter in "Supercritical fluids", (2009) Nova Science publisher – ISBN: 978-1-60741-930-3.
- U vodećim časopisima međunarodnog značaja M₂₁
Sandra Glišić, Dejan Skala, *The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions*, Supercritical Fluids, 49 (2) (2009) 293-301.
Sandra Glišić, Ivana Lukic, Dejan Skala, "Biodiesel Synthesis at High Pressure and Temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale", Bioresource Technology 100 (2009) 6347-6354.
- U časopisima međunarodnog značaja M₂₃
Sandra Glišić, Oscar Montoya, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, "Vapor-liquid equilibria of triglycerides - methanol mixture and its influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol", Journal of the Serbian Chemical Society, 72 (1) 2007, 13-27.
Sandra Glišić, Dejan Skala, "Design and Optimization of Purification Procedure for Biodiesel Washing", CI&CIQ 15 (3) 2009, 159-169.
- Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃
Sandra Glišić, Dejan Skala, "Phase equilibrium of triglycerides methanolysis at subcritical and supercritical conditions", VIII Iberoamerican Conference On Phase Equilibria And Fluid Properties For Process Design – Equifase 2009 – Algarve, Portugal, 17-21 October, 2009 – Full text (6 pages).
Sandra Glišić, Dejan Skala, "Design of three step purification procedure for biodiesel washing", GPE-EPIC, 2nd International Congress on Green Process Engineering and 2nd European Process Intensification Conference, topic: Innovative process design for green chemical engineering applications, Venice (Italy), June 2009, Full text 352 (6 pages).

- Sandra Glisic, Dejan Skala, "The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters", 9th International Symposium on SuperCritical Fluids 2009, New Trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing, Archon (France), May, 2009, Full text: Topic: Properties: P018 (6 pages) N° ISBN: 978-2-9511591-7-4.
- Sandra Glisic, Dejan Skala, "Kinetic approach of methanolysis of triglycerides at supercritical conditions", 9th International Symposium on SuperCritical Fluids 2009, New Trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing, Archon (France), May, 2009, Full text: Topic: Reactivity: P041 (6 pages) N° ISBN: 978-2-9511591-7-4
- Sandra Glisic, Dejan Skala, "Comparison Of Total Energy Consumption Necessary For Subcritical And Subcritical Synthesis Of Biodiesel", 11th European Meeting on Supercritical Fluids, New Perspectives in Supercritical Fluids: Nanoscience, Materials and Processing, Barcelona, May, 2008, Full text: P-NP-34 (6 pages)
- U vodećim časopisima nacionalnog značaja M₅₁
- Dejan Skala, Sandra Glišić, "Biodisel I Istorijat, proizvodnja i standardi", Hemijska industrija 58 (2) 2004, 73-78.
- Dejan Skala, Sandra Glišić, Ivana Lukić, Aleksandar Orlović, "Biodisel II Novi koncept dobijanja biodizela - Transesterifikacija u natkritičnim uslovima metanola", Hemijska industrija 58 (4) 2004, 176-185.

Na skupovima međunarodnog značaja sa štampanim izvodima prikazana su 3 rada, na nacionalnim skupovima 2 rada (pun teks), a takođe svojim radom na ovoj problematici je učestvovala u pripremi više tehničkih rešenja (3).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

КАТАЛИЗОВАНА И НЕКАТАЛИЗОВАНА МЕТАНОЛИЗА ТРИГЛИЦЕРИДА:
КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ И СИМУЛАЦИЈА ПРОЦЕСА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 24.02.2014.

Сандра Јурић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

КАТАЛИЗОВАНА И НЕКАТАЛИЗОВАНА МЕТАНОЛИЗА ТРИГЛИЦЕРИДА:
КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ И СИМУЛАЦИЈА ПРОЦЕСА

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Снежана Јушић

У Београду, 24. 02. 2014.

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.