

UTICAJ KRITIČNIH FAKTORA KVALITETA BIODIZELA NA PRIMJENU THE INFLUENCE OF CRITICAL PARAMETERS OF BIODIESEL QUALITY ON USE OF BIODIESEL

J. Sadadinović¹, Asmir Kalfić²

¹Tehnološki fakultet Tuzla, ²Rafinerija ulja Modriča

Izvod

Biodizel je mješavina metil estera dugih lanaca masnih kiselina, proizvedenih alkalno kataliziranom transesterifikacijom biljnih ulja. Biodizel u EU mora ispuniti EN 14214 standard kvalitete. U ovoj specifikaciji navedene su vrijednosti fizikalnih svojstava i nečistoća za komercijalni proizvod, uključujući i viskozitet, vodu i sedimente, cetanski broj, CFPP, kiselinski broj, glicerol, fosfor i dr. Jedan od važnih faktora, oksidaciona stabilnost u EN 14214 zahtjeva višu stabilnost nego u ASTM D6751. Ostali faktori koji utiču na kvalitet biodizela su uslovi okoline, uglavnom svojstva na hladnom. Biodizel ima relativno viši CFPP što ograničava njegovu primjenu kao B100 u nisko temperaturnom području. Osim toga biodizel pokazuje jaku tendenciju apsorpcije vlage zbog svojih hemijskih svojstava. Cilj rada je da se identificiraju kritični faktori kvaliteta biodizela i njihov uticaj na primjenu.

Ključne riječi: biodizel, EN14214, parametar, kvalitet

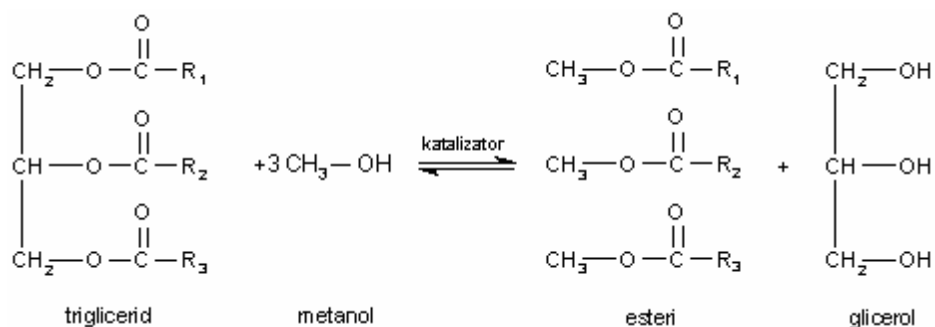
Abstract

Biodiesel is a mixture of methyl esters of long chain fatty acids, produced typically by alkalicatalyzed transesterification from vegetable oils. Biodiesel products in the EU must meet EN 14214 quality standard specification. In this specification, values of physical properties and impurities for commercial products are set out, including viscosity, water and sediment, cetane number, CFPP, acid number, glycerol, phosphorus, etc. One of the important parameters, oxidation stability, European standard EN 14214 require a higher level of oxygen stability. Other factors affecting biodiesel quality are environmental conditions, which are mainly the cold flow properties. Biodiesel has a relatively higher CFPP, which limits its application as B100 in low temperature conditions. In addition, biodiesel has a strong tendency to absorb moisture due to its chemical properties. The Objective of this work was to identifications critical parameters of biodiesel quality and their influence on use of biodiesel.

Key words: biodiesel, EN 14214, parameters, quality

1. UVOD

Biodizel je komercijalno ime za *metilni ester*. Proizvodni proces temelji se na reakciji viših nezasićenih masnih kiselina i alkohola (najčešće metanol – CH₃OH) uz prisustvo alkalnih katalizatora (NaOH ili KOH). Ova se reakcija naziva transesterifikacijom (*alkoholiza* – cijepanje alkoholom). Reakcijom se esterske veze u triacilglicerolima hidrolizuju da bi formirale slobodne masne kiseline, koje u reakciji s metanolom ili etanolom tvore metilni ili etilni ester. Nastaje rjeđe, manje viskozno i više hlapljivo gorivo. Sekundarni produkt je glicerol. Pojednostavljena formula reakcije transesterifikacije.



Biodizel je prvo alternativno gorivo s karakteristikama definiranim odgovarajućim standardom. Najnoviji europski standard EN 14214 koji je usvojio europski odbor za standardizaciju (CEN – *European Committee for Standardization*) primjenjuje se od kraja 2003. godine u zemljama članicama EU. Nakon više godina prilagođavanja standarda više europskih zemalja, usvojen je europski standard EN 14214. CEN uvažava kako je specifikacija konzervativna i kako je – uz odgovarajuće dodatne podatke - neka ograničenja specifikacije moguće ublažiti. U tom je smislu EU započela niz ispitnih programa, kako bi ocijenila moguće izmjene standarda. Jednim se od takvih programa nastoji utvrditi je li moguće zamijeniti test jodnoga broja s ispitivanjem utemeljenim na performansama, kako bi se omogućilo korištenje veće količine mono-nezasićenih ulja. Standard EN14214 zahtijeva razvijanje određenih novih ispitnih metoda. Da bi se dostigao prihvatljiv nivo navedenih parametara (posebno stabilnosti), utvrđeno je kako je od koristi uključivanje odgovarajućih aditiva za gorivo. Pri tome su ključni kriteriji slijedeći: oksidacijska stabilnost, stabilnost skladištenja, termička stabilnost, hladni tok, kompatibilnost materijala i održivost. U tabeli 1. data je standardna specifikacija biodizela EN14214.

Tabela 1. Standardna specifikacija biodizela EN14214

Karakteristika	Jedinica	Granica min	Granica max	Metoda
Gustoća na 15 ° C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozitet na 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Tačka paljenja	°C	120		pr EN ISO 3679
Sadržaj sumpora	mg/kg		10	pr EN ISO 20846 pr EN ISO 20884
Ugljenični ostatak na 10% ostatka destilacije	% (m/m)		0,3	EN ISO 10370
Cetanski broj		51		EN ISO 5165
Sadržaj ostatka pepela	% (m/m)		0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg		500	EN ISO 12937
Ukupne nečistoće	mg/kg		24	EN 12662
Korozija bakarne trake	ocjena		Korozioni stepen 1	EN ISO 2160
Oksidaciona stabilnost na 110 ° C	h	6,0		EN 14112
Kiselinski broj	mg KOH/g		0,5	EN 14104
Sadržaj metanola	% (m/m)		0,2	EN 14110
Sadržaj monoacilglicerola	% (m/m)		0,8	EN 14105
Sadržaj diacilglicerola	% (m/m)		0,2	EN 14105
Sadržaj triacilglicerola	% (m/m)		0,2	EN 14105
Slobodni glicerol	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Ukupni glicerol	% (m/m)		0,25	EN 14105
Jodni broj	g Jod/100g		120	pr EN 14111
Sadržaj fosfora	mg/kg		10	pr EN 14107
Metali I grupe (Na,K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Metali II grupe (Ca,Mg)	mg/kg		5,0	pr EN 14538
Sadržaj estera	% (m/m)	96,5		EN 14103
Sadržaj metilestera linoleinske kiseline	% (m/m)		12	EN 14103
CFPP				
15.04.-30.09.			0	
01.10.-15.11	° C		-10	EN 116
16.11.-28.02.			-20	
01.03.-14.04			-10	

2. KVALITET BIODIZELA

Kvalitet biodizela određuje [1]:

- Kvalitet sirovina
- Proizvodni proces
- Postreakcioni monitoring
- Analitička sposobnost
- Rukovanje i skladištenje

Kritični parametri kvaliteta su:

1. Sadržaj metanola je ograničen na 0,2% (m/m). Visok sadržaj metanola u konačnom proizvodu govori o neuspjelom procesu (destilacija ili pranje) što je dovoljan razlog da ovom dijelu treba posvetiti posebnu pažnju [2]. Plamište ima visoku vrijednost kada je sadržaj metanola viši.
2. Kiselinski broj predstavlja broj mg KOH koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g. ulja. Kiselinski broj određuje količinu slobodnih masnih kiselina. Najveći uticaj na kiselinski broj ima sirovina [2]. Proizvodni proces, takođe može imati uticaj na vrijednost ovog parametra, kao rezultat dodavanja kiseline u procesu eliminacije sapuna [2]. Skladištenjem biodizela se obično ova vrijednost povećava. Visoka kiselost je vezana za probleme korozije i stvaranja naslaga u motoru.
3. Sadržaj ostatka pepela ukazuje na preostali sapun i katalizator za vrijednosti veće od 0,02% (m/m).
4. Sadržaj glicerola je identifikovan kao potencijalni uzrok nestabilnosti goriva.[3] Mjerenje slobodnog i ukupnog glicerola označava efikasnost prelaska triacilglicerola u metilni ester. Glicerol može oksidirati ili termički degradirati u oblike diola ili kiselina koje mogu doprinjeti nestabilnosti biodizela. Ove degradacije nusproizvoda katalizuju polimerizaciju nezasićenih masnih kiselina. Nezasićeni triacilgliceroli bi oksidirali tokom vremena, što rezultira stvaranjem slobodnog glicerola koji bi mogao polimerizovati ili oksidirati. Dugoročno skladištenje biodizela može rezultirati uticaju kisika ili metala koji ubrzavaju proces oksidacije i disociranje glicerola u obliku slobodnih masnih kiselina. Te molekule imaju tendenciju polimerizacije, formiranja naslaga koje mogu prouzrokovati štete kod ubrizgavanja goriva i onemogućiti ispravan rad motora. Glicerol je rezultat nepotpune reakcije ulja, mjeri se kao slobodni i ukupni glicerol. Slobodni glicerol zavisi od proizvodnog procesa i ukazuje na kvalitet biodizela [2,3]. Ako biodizel ima visok sadržaj glicerola, to znači da je pranje neefikasno što ima za posljedicu da se tokom skladištenja glicerol faza nalazi u dnu rezervoara i privlači druge polarne spojeve kao što su voda, monoacilgliceroli i sapuni koji štete sistemu ubrizgavanja goriva [2].
5. Prisustvo mono-di-triacilglicerola pokazuje nedovršenu reakciju biljnog ulja s metanolom. Regulacija doziranja katalizatora i pokušaj poboljšanja mješanja u reakciji transesterifikacije može imati uticaj na ovaj parametar [11].
6. Sadržaj vode je parametar koji zavisi u potpunosti o procesu proizvodnje. Ograničenje je do 500 mg/kg. Potrebne su mjere opreza tokom proizvodnje jer je biodizel jako higroskopan te iz tih razloga može apsorbovati vodu tokom skladištenja [2]. Treba skladištiti biodizel u inertnoj atmosferi, jer sadržaj vode u rezervoarima tokom skladištenja može da se poveća velikom brzinom ukoliko je relativna vlažnost zraka visoka. Sadržaj vode dovodi do porasta mikroorganizama.

7. Ponašanje goriva na niskim temperaturama je važan kriterij kvaliteta. Djelimično stinjanje na hladnom vremenu uzrokuje začepljenje filtera, što ima za posljedicu probleme prilikom startanja motora i ubrizgavanja goriva. Za procjenu hladnih temperaturnih osobina biodizela predloženi su [4]:

CP (engl. *cloud point*) Označava temperaturu formiranja prvih vidljivih kristala. Određuje se prema standardu EN23015.

PP (engl. *pour point*) To je najniža temperatura goriva na kojoj se gorivo ne može više pumpati.

Ni jedan od ovih parametara se nije smatrao pouzdanim za predviđanje efikasnosti rada motora i oni nisu uključeni u EU standard biodizela [4].

CFPP (engl. *cold filter plugging point*) opisuje filtrabilnost goriva na niskim temperaturama i obično se smatra kao prikladan pokazatelj granica efikasnog rada motora. CFPP test se koristi u Evropi i određuje se prema standardu EN116, a definiše najnižu temperaturu na kojoj se, unutar određenog vremena, gorivo filtrira.

LFTT (engl. *low temperature flow test*) odnosi se isto kao CFPP. Uključuje prolazak goriva kroz filter na niskim temperaturama. Preferira se u SAD-u, a određuje prema standardu ASTM D 4539. Međutim, kako ASTM postupak propisuje strožije uslove testiranja, LFTT vrijednosti su restriktivnije od odgovarajuće CFPP vrijednosti za isti uzorak [4]. U tabeli 2. navedene su karakteristične vrijednosti [4].

Tabela. 2. Temperatura zamućenja [8] temperatura stinjanja [8] i temperatura filtrabilnosti za fosilni dizel i metilestere raličitih sirovina

Karakteristika	metil ester repičinog ulja RME	metil ester suncokretovog ulja SFME	metil ester sojinog ulja SME	metil ester palminog ulja [6] PME	metil ester loja TME	dizel
CP °C	-2	-1	0	16	14	-15
PP °C	-9	-3	-2	14	12	-33
CFPP °C	-15	-3	-2	11	13	-18

Jedan od glavnih tehničkih problema biodizela je njegovo relativno slabo svojstvo na hladno. Razlog je prisustvo zasićenih masnih estera s relativno visokom temperaturom taljenja [5]. Talište metilnih estera masnih kiselina ovisi o dužini lanaca i nezasićenosti, stoga biodizel izveden iz palminog ulja i loja može predstavljati problem čak i na sobnoj temperature [4]. Kod metil estera masnih kiselina (FAME), dobijene vrijednosti za PP su nerealne zbog faznog razdvajanja FAME na niskim temperaturama.

Tabela 3. Ovisnost temperature taljenja o dužini lanca masnih kiselina i stepena nezasićenosti [4,5]

Talište	°C
C12:0	+5
C14:0	+19
C16:0	+30
C18:0	+39
C18:1	-20
C18:2	-35
C18:3	-46
C22:1	-1

CFPP (*Cold filter plugging point*) je vrijednost koja govori do koje temperature biodizel nesmetano prolazi kroz filter. Biodizel ima CFPP oko -14°C (u zavisnosti od proizvođača). Tokom vremena od 15.11. do 01.03. koristi se biodizel sa winter aditivom koji garantuje stabilnost biodizela do -20°C . To znači, da je biodizel zimi isto tako stabilan kao i mineralni dizel, koji zimi takođe koristi winter aditiv, jer je poznato da parafini kod mineralnog dizela počinju stvarati taloge na temperaturi od -12 do -16°C [7]. Standardni dizelski motor može raditi sa biodizel gorivom, ali na temperaturama nižim od -12°C počinje proces stinjanja (*engl. cold filter plugging point*) te počinje izlučivanje čvrstih tvari iz goriva što može dovesti do začepljivanja filtra goriva [7]. Hladni tok je svojstvo na koje mogu uticati manji sastojci kao što su mono i diacilgliceroli prisutni u biodizelu, koji imaju visoke tačke taljenja i ograničene topljivosti u biodizelu [5]. Ostali poznati uzročnici su sterol glukozidi koji takođe imaju visoku tačku topljenja [5,9,10]. Protekle godine došlo je nekoliko informacija o neočekivanom začepljenju filtera, radilo se o smjesi mineralnog dizelskog goriva i biodizela, iako vrijednost CFPP nije ukazivao na vjerovatnost takve vrste problema [9]. Uočena je veza između filtera i prisutnosti sterol glukozida. Provedena su ispitivanja sa vrlo osjetljivim postupkom FBT test blokiranja filtera, gdje je uočeno povećanje sterol glukozida. Prisutnost sterol glukozida na dvoznamenkastoj vrijednosti ppm može dovesti do formiranja magle kod biodizela čak i na sobnoj temperaturi. Sumaglica je rezultat aglomeracije između 5 i 15 mikrona u promjeru sterol glukozoidne čestice [9].

8. Oksidaciona stabilnost je jedan od najznačajnijih hemijskih svojstava biodizela i još jedan veliki problem kod biodizela [5]. Posebno tokom dužeg skladištenja, može se pogoršati kvalitet goriva kada gorivo dođe u dodir sa kiseonikom iz zraka. Lanci nezasićenih masnih kiselina, pogotovo linolne i linolenske kiseline, su uzrok ovog procesa autooksidacije [5]. Stoga sastav masnih kiselina kod skladištenja biodizela je važan faktor koji utiče na stabilnost skladištenja. Takođe, neki metali mogu katalizovati proces kao i povišena temperatura i prisutnost svjetlosti. Odgovarajući uslovi skladištenja kao što su smanjenje izloženosti zraku, niske temperature i

eliminacija svjetlosti produžava vijek trajanja biodizela. Antioksidanti kao što je BHT- butilhidroksitoluen ili THBT- terc-butilhidrokinon produžavaju vrijeme skladištenja bez degradacije biodizela [5]. Rancimat test (ISO 6886) usvojen je u sklopu EN14214 za određivanje oksidacijske stabilnosti zahtijeva minimalno indukcijsko razdoblje od 6 sati, koje je uzeto kao kompromis između proizvođača motora, s jedne strane, i proizvođača biodizela, s druge strane. Stručnjaci drže da je teško ispuniti taj limit za biodizel izveden iz različitih sirovina, osim ako nisu dodani antioksidanti [4].

9. Sadržaj metala se kreće do 5 mg/kg. Metali I grupe (Na, K) su ostaci katalizatora, dok metali II grupe (Ca, Mg) su ostaci iz vode za pranje sapuna koji štetno utiču na ubrizgavanje goriva.

10. Jodni broj se koristi za kvantifikaciju dvostrukih veza, glavnih uzroka nestabilnosti [3,12]. Položaj i broj dvostrukih veza po molekuli su važan faktor za stabilnost biodizela a jodni broj ne može razlikovati ove parametre. Efikasnost esterifikacije sa slobodnim kiselinama, i glicerol su takođe važni parametri koji se ne mogu kvantifikovati koristeći jodni broj, tako da se ne očekuje da jodni broj bude pokazatelj stabilnosti. Danas, sastav i molekularna struktura raznih ulja, sirovina za biodizel su jasno identifikovani. Stoga, jodni broj bi bio koristan za određivanje promjena u bazi ulja od degradacije [3,12].

11. Sumpor je jedna od glavnih prednosti biodizela u odnosu na mineralni dizel. Biodizel sadrži max. 10 mg/kg.

Manje kritični parametri kvaliteta:

Cetanski broj je mjerilo kvaliteta dizel goriva. Viši Cetanski broj (Cetan=100) predstavlja bolje paljenje i izgaranje što ima za posljedicu bolji rad motora. Biodizel ima cetanski broj 56-58, dok mineralni dizel sa odgovarajućim dodatkom 53-54. Viskoznost, temperatura destilacije, ugljenični ostatak, fosfor i korozija Cu trake su manje kritični parametri kvaliteta biodizela [1].

3. BIODIZEL U PRIMJENI

Upotreba biodizela ili mješavine sa fosilnim dizelom u dizelskom motoru je u korelaciji sa čitavim nizom tehničkih problema. Poseban naglasak treba dati pojavama koje utiču na motor kao što je razređenje ulja za podmazivanje, stvaranje naslaga, zatim skladištenje, oksidacijska stabilnost i konačno niske temperature [4]. Među najvažnije stavke pojedini istraživači stavljaju: neizreagovane monoacilglicerole, di-triacilglicerole, slobodne masne kiseline a ne eliminišu metanol, glicerol i apsorpciju vode [4]. Potencijalno štetne stvari za motor su naime, fosfolipidi i jake kiseline katalitičkog porijekla.

Triacilgliceroli i digacilgliceroli su masti biljnog ili životinjskog porijekla koji nisu završili proces transesterifikacije i kada se nađu otopljeni u biodizelu, njihova prisutnost stvara dodatne poteškoće u procesu izgaranja. Zbog njihove prirode kao masti, kada se koriste kao gorivo,

formiraju čađ, koks na brizgaljkama, ulaznim i izlaznim ventilima. Ostatak monoacilglicerola, masnih kiselina, glicerola, metanola i vode, ima jako korozivno djelovanje. S druge strane, neophodno je istaknuti neka od manje povoljnih svojstava upotrebe biodizela. Među najvažnijim su: povišena temperatura ključanja i visoki viskoziteti, što negativno utiče na proces izgaranja u nisko opterećenim uslovima, tako da za sobom povlači dvije neposredne posljedice. Nime, dio biodizela koji nije završio proces izgaranja prolazi kroz prsten cilindra do kartera gdje se mješa sa uljem za podmazivanje, tako smanjujući viskoznost ulja odnosno svojstvo podmazivanja. Istovremeno se povećava kiselost ulja. Pod punim opterećenjem, izgaranje je potpunije te izravno implicira niže razređivanje biodizela u motornom ulju.

S druge strane, dobro je poznato, da su nisko temperaturno ponašanje i oksidaciona nestabilnost prilikom skladištenja, dvije najvažnije tehničke poteškoće u primjeni biodizela [4].

Uticaj kisika iz zraka je poznat pod pojmom oksidacione stabilnosti. Toplinska stabilnost opisuje uticaj temperature u nedostatku kisika, dok je stabilnost skladištenja pokrivena efektima vremena i uslovima skladištenja. Međutim, za konačnu verziju EN 14214 su na raspolaganju samo oksidacioni parametri, (Rancimat period indukcije) jer u ovom trenutku nema odgovarajućih analitičkih postupaka za određivanje toplotne stabilnosti i stabilnosti skladištenja [4].

4. UMJESTO ZAKLJUČKA

Evropski standard kvalitete za biodizel, EN 14214, je pet godina star. To je bio izvorno razvijen standard sa specifikacijama za biodizel na bazi repičinog ulja. Ali, kao što znamo, današnji biodizel se proizvodi iz raznih sirovina. Proizvodnja biodizela u Evropi temelji se na uvozu sirovina različitog porijekla. Mnoge sirovine su dostupne na današnjem tržištu, ulje uljane repice (RME), palmino ulje (PME), sojino ulje (SME), canola ulje (CME), kao i otpadna ulja, i novija ulja dobijena iz algi i jatropha [9].

Ekonomija i pitanja povezana sa prehranom dovela su do upotrebe mješanja različitih sirovina za proizvodnju biodizela u Evropi. Važno je napomenuti, da će porijeklo sirovine uvijek biti povezano sa konačnim kvalitetom proizvedenog biodizela. Kritični parametri koji bi morali biti testirani prema EN 14214 standardu su: hladno svojstvo toka, jodni broj, stabilnost i cetanski broj [9].

LITERATURA

- [1] [OEM Fuel Quality.
- [2] C.P.Molinero, Assessment of pure biodiesel European Standard EN14214, Probiodiesel, (2006) pp.1-7.
- [3] G. Kenreck, Improving Biodiesel Stability with Fuel Additives, Biodiesel Magazine, (2007) pp. 1-5.

- [4] J. Parrilla¹, M. Muñoz, F. Moreno, Endurance and durability in biodiesel powered engines, Department of Mechanical Engineering , University of Zaragoza.
- [5] G. Knothe, Biodiesel, www.scitopics.com/biodiesel.html
- [6] B.R.Moser, Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel, *Energy & Fuels* 2008, 22, pp. 4301–4306.
- [7] Europeanorm EN 14214.
- [8] I. Darnhofer, C. Walla und H.K. Wytrzens (Hrsg.). *Alternative Strategien für die Landwirtschaft*. Wien: Facultas, S.(2006) pp. 165-171.
- [9] K. Tyssen, *Inspection and quality control of biodiesel to meet EU standards*, Intertek, (2006) pp.1-3.
- [10] B.House, B.Road, O.Windsor, *Workshop on steryl glukosides*, Bershire, UK.
- [11] M. Todorović, T. Todorović, *Biodizel - humano gorivo*, Šabac (2007). pp. 75-82.
- [12] J. Sadadinović, *Organska tehnologija*, Tuzla (2008). pp. 89-100.

