

IVICA S. STAMENKOVIĆ¹
IVANA B. BANKOVIĆ-ILIĆ¹
OLIVERA S. STAMENKOVIĆ¹
VLADA B. VELJKOVIĆ¹
DEJAN U. SKALA²

¹Tehnološki fakultet, Bulevar
oslobođenja 124, Leskovac,
Univerzitet u Nišu, Srbija
²Tehnološko-metalurški fakultet,
Karnegijeva 4, Beograd,
Univerzitet u Beogradu,
Srbija

PREGLEDNI RAD

UDK 662.756.3:665.6:621.039

DOI: 10.2298/HEMIND0901001S

KONTINUALNI POSTUPCI DOBIJANJA BIODIZELA

U ovom radu analizirani su kontinualni postupci dobijanja biodizela na laboratorijskom i industrijskom nivou, sa naglaskom na njihovim prednostima i nedostacima. Cilj rada bio je da se ukaže na njihove specifične karakteristike i moguća naprednija tehnološka rešenja u reaktorskom delu procesa. Poznati bazno-katalizovani kontinualni postupci dobijanja biodizela stvaraju probleme vezane za nemešljivost alkohola i ulja, izvođenje reakcije alkoholize na visokoj temperaturi (temperatura ključanja alkohola ili bliska njoj) i prinos manji od željenog. Jedan od mogućih načina prevaziženja ovih problema je izvođenje reakcije u nizu reaktora specijalne konstrukcije koji favorizuju emulgovanje ulja u alkoholu, povećavajući time brzinu ukupnog procesa transesterifikacije, čak i na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Drugi način je primena heterogenih katalizatora u kontinualnom procesu, što će u najskorijoj budućnosti biti optimalan pravac za ekonomski opravdanu i ekološki prihvatljivu proizvodnju biodizela.

Zbog ograničenih rezervi nafte, političke nestabilnosti područja u kojima su najveći proizvođači i izvoznici nafte, povećanja cene nafte i njenih derivata na svetskom tržištu i štetnosti derivata nafte po zdravlje ljudi, stalno se razmišlja o upotrebi energenata koji će uspešno da zamene naftne derivate. Alternativno gorivo mora biti tehnički podesno, ekonomski konkurentno, bazirano na obnovljivim sirovinama, ekološki povoljno i lako dostupno. Jedno od takvih goriva je proizvod hemijske modifikacije biljnih ulja i životinjskih masti reakcijom transesterifikacije kojom se glicerol zamenjuje najčešće metanolom, poznat kao biodizel. Biodizel je biorazgradiv, netoksičan i nezapaljiv [1], potpunije sagoreva zbog prisustva kiseonika u strukturi (10–11%) i ima manju emisiju štetnih gasova u poređenju sa gorivima mineralnog porekla [2].

Dva su osnovna postupka za dobijanje biodizela, šaržni i kontinualni, a koji se mogu izvoditi na sobnoj ili višim temperaturama, na atmosferskom ili povišenom pritisku i uz prisustvo ili bez prisustva odgovarajućih katalizatora. Kontinualni postupak omogućava nižu cenu i uniformniji kvalitet biodizela nego šaržni [3,4], pa on u poslednje vreme prevladava. Klasifikacija kontinualnih postupaka može se izvršiti na osnovu:

- kapaciteta postrojenja: laboratorijski, poluindustrijski i industrijski,
- stepena razvoja: postupci u razvoju i postupci u primeni (industrijski postupci) i
- broja reaktorskih jedinica: jedno- i dvostepene itd.

U kontinualnim postrojenjima koriste se protočni reaktori sa mešanjem i cevni reaktori. Kod reaktora sa mehaničkim mešanjem, u cilju postizanja uniformnijeg sastava reakcione smeše, primenjuju se različiti tipovi

mešalica: magnetna [4,5], turbinska [6,7], kaskadna višestruka turbinska [8], lopatasta [9] i vibraciona [10,11]. U primeni su, takođe, specijalni tipovi cevnih reaktora, kao što su: sa predmešanjem reaktanata [3,12], sa promenljivim rotacionim magnetnim poljem [13], ultrazvučni [14] i sa oscilatornim strujanjem fluida [15]. U industrijskoj proizvodnji biodizela najčešće se primenjuje Lurgijeva tehnologija u kojoj je primenjen niz dva mešač-odvajača [16], kao i Esterfip proces sa nizom dva reaktora bez mešanja [17].

U radu su analizirani poznati kontinualni postupci dobijanja biodizela, kako onih koji se nalaze u fazi razvoja i na laboratorijskom nivou, tako i onih koji imaju industrijsku primenu. Cilj rada bio je da se izvrši međusobno poređenje na bazi njihovih specifičnih karakteristika i ukaže na moguća naprednija tehnološka rešenja u reaktorskom delu proizvodnog postrojenja.

USLOVI IZVOĐENJA REAKCIJE TRANSESTERIFIKACIJE

U različitim regionima sveta, u zavisnosti od kvaliteta zemljišta i klimatskih i ekonomskih uslova, za dobijanje biodizela koriste se različite sirovine, a najčešće sojino, suncokretovo, kikirikijevo i repičino ulje (tabela 1). U cilju smanjenja troškova proizvodnje biodizela sve više se razmišlja o alternativnim sirovinama, kao što su nejestiva biljna ulja [18] i korišćena ulja i masti [19].

Esterifikacijom slobodnih masnih kiselina i transesterifikacijom (alkoholizom) glicerida dobija se smeša estara masnih kiselina, koja ima poboljšane osobine kao gorivo u odnosu na polazno biljno ulje. Za ove reakcije, pored ulja ili masti, koristiti se i alkohol, najčešće metanol. U prisustvu viška alkohola, upravna reakcija transesterifikacije je pseudo-prvog reda, a povratna drugog reda [20]. U prvom stupnju ove složene reakcije dolazi do razlaganja tetrahedralnog intermedijera pri čemu nastaje estar masnih kiselina i diglicerid, odnosno kasnije reakcijom diglicerida sa alkoholom nastaje monoglice-

Autor za prepisku: I. Banković-Ilić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Bulevar oslobođenja 124, Leskovac, Srbija.

E-pošta: ivanabank@yahoo.com

Rad primljen: 16. septembar 2008.

Rad prihvaćen: 10. novembar 2008.

rid i estar masnih kiselina [21]. U poslednjem stupnju reakcije transesterifikacije u reakciji između monoglicerida i alkohola nastaje još jedan mol estra masnih kiselina, odnosno glicerol kao nusproizvod. Zbog formiranja stabilnih emulzija, separacija i prečišćavanje finalnih proizvoda ove složene reakcije (metil estri masnih kiselina i glicerol, odnosno izdvajanje alkohola koji je uzet u višku) teže su u slučaju etil nego metil estara [22]. U slučaju metanolize, obrazovana emulzija se brzo i lako rasloji, formirajući dve organske faze. Prva sadrži glicerol sa određenom količinom metanola, a u drugoj fazi su uglavnom prisutni metil estri masnih kiselina [23].

Tabela 1. Sirovine za dobijanje biodizela

Table 1. Raw materials for biodiesel production

Sirovina za dobijanje biodizela	Zemlja
Sojino ulje	SAD, Brazil
Uljana repica (80%) i suncokretovo ulje (20%)	Evropa
Palmino ulje	Indonezija, Malezija
Laneno i maslinovo ulje	Španija
Biljna ulja/životinjske masti	Kanada
Životinjske masti, salo junadi i uljana repica	Australija

Kao katalizatori reakcije transesterifikacije glicerida mogu se koristiti kiseline i alkalije odnosno enzimi. Kao kiseli katalizatori najčešće se koriste mineralne i organske sulfo kiseline, kada se dobija visok prinos estara masnih kiselina. Međutim, reakcije su spore, zahtevaju korišćenje alkohola (metanola) u velikom višku i odigravaju se na visokim temperaturama [24]. Prednost korišćenja kiselih katalizatora je u tome što je u procesu metanolize moguće koristiti i biljna ulja koja sadrže veći procenat slobodnih masnih kiselina i vode [25]. Kao bazni katalizatori mogu se koristiti NaOH, KOH, karbonati i alkoksidi. Optimalna koncentracija baznog katalizatora je 1% računato na masu ulja [26]. Komercijalno korišćenje enzima kao katalizatora je trenutno limitirano zbog visoke cene enzima, male brzine reakcije i dugog vremena trajanja reakcije, iako se oni zbog velike stabilnosti mogu upotrebiti više puta [27–29] ili imobilisati na pogodnom supstratu. Zbog smanjenja troškova izdvajanja proizvoda i zanemarljivih ekoloških problema, transesterifikacija katalizovana enzimima će u budućnosti dobiti primat u komercijalnoj proizvodnji biodizela u odnosu na procese zasnovane na primeni hemijskih katalizatora [24]. Pored katalitičkih postupaka dobijanja biodizela, sve veću pažnju zaokupljaju nekatalitički postupci u kojima se reakciona smeša izlaže povišenom pritisku (iznad 20 bar) i temperaturi (iznad 150 °C) [30–32].

Uslov da bi se bazno katalizovana transesterifikacija uspešno izvela je da sadržaj slobodnih masnih kise-

lina u polaznoj sirovini bude manji od 3%. Višak, kao i nedovoljna količina katalizatora, mogu dovesti do reakcije saponifikacije uz stvaranje sapuna, što dovodi do smanjenja koncentracije katalizatora. Pored toga sapuni su dobri emulgatori te u kasnijoj fazi onemogućavaju efikasnu separaciju estara masnih kiselina i glicerola [33]. Uticaj molskog odnosa alkohol/ulje od presudnog je značaja za efikasnost procesa. Loše strane primene većeg molskog odnosa od stehiometrijskog (3 mola alkohola po molu triglicerida) jesu u tome što se otežava separacija i poskupljuje recikliranje alkohola. Da bi se ostvario isti prinos estara, na primer, potrebno je da molski odnos butanola, primenjenog u reakciji alkoholize, i ulja bude 30:1 za kiselo katalizovanu, a 6:1 za bazno katalizovanu reakciju [34]. Viša temperatura ubrzava transesterifikaciju i skraćuje vreme reakcije. U prisustvu alkalnog katalizatora reakcija se odigrava i na sobnoj temperaturi sa zadovoljavajućim prinosom [20,35,36]. Na proces transesterifikacije utiče mešanje reakcione smeše, s obzirom da su i ulja i masti nemešljive sa rastvorom baznog katalizatora u metanolu. Mešanje je naročito bitno na početku reakcije i na nižoj temperaturi [36].

POSTUPCI KONTINUALNOG DOBIJANJA BIODIZELA

Šaržni postupci mogu da zadovolje postavljene zahteve od strane Evropske Unije u pogledu čistoće dobijenog proizvoda za alternativna dizel goriva. Na osnovu standarda, minimum prihvatljive čistoće estara masnih kiselina kao tržišnog biodizela je 96,5% [37]. Šaržni postupak ima nekoliko nedostataka u poređenju sa kontinualnim: zahteva veću zapreminu reaktora (veća kapitalna ulaganja), neefikasniji je zbog svoje inertne prirode prilikom startovanja i zaustavljanja rada postrojenja, kvalitet proizvoda varira od šarže do šarže što uvećava troškove radne snage. Kontinualni postupak sinteze biodizela, nasuprot izloženom, poboljšava ukupni ekonomski efekat, obezbeđujući nižu proizvodnu cenu i uniformniji kvalitet proizvoda, olakšava kontrolu procesa i utiče na smanjenje zapremine reaktora smanjenjem potrebnog vremena zadržavanja u cilju ostvarenja željenog stepena konverzije triglicerida.

Postupci u razvoju

Tabela 2 daje pregled tipova protočnih reaktora i reakcionih uslova korišćenih u postupcima dobijanja biodizela koji su u fazi istraživanja i razvoja. U cilju unapređenja postupaka dobijanja biodizela primenjeni su različiti protočni reaktori sa mešanjem ili cevni reaktori. Savremen pokušaj poboljšanja tehnologije dobijanja biodizela je primena destilacione kolone kao reaktora [42]. Reaktori sa mešanjem su opremljeni magnetnom [4,5], lopatastom [9], turbinskom [7], višestrukom Raštonovom turbinskom [8] i vibracionom [10,11] mešalicom. U slučaju cevni reaktora primenjeni su: osci-

Tabela 2. Uslovi kontinualnog izvođenja reakcije transesterifikacije kod postupaka u razvoju

Table 2. Operating conditions for continuous transesterification reactions in new processes

Tip protočnog reaktora	Tip mešanja	V dm ³	Molski odnos metanol:ulje	t °C	p kPa	Katalizator	Vreme zadržavanja, min	Prinos %	Referenca
Sa mešanjem	Magnetna mešalica	1	6:1	60	–	KOH (1%)	60	89,5	[4]
Sa mešanjem	Magnetna mešalica	4	6:1	50	1	KOH (1%)	10	98	[5]
Sa mešanjem	Turbinska mešalica	200	6:1	25	–	KOH	60	97	[6]
Sa mešanjem (kaskadni)	Višestruka turbinska mešalica	2,272	6:1	60	–	NaOH (1%)	6–12	92,3	[8]
Sa mešanjem	–	22,4	8:1	70	–	H ₂ SO ₄	60	98	[38]
Sa mešanjem (niz dva reaktora)	Lopatasta mešalica (4 ravne ili zakrivljene lopatice)	I: 1363 II: –	–	65,5	–	I: H ₂ SO ₄ II: KOH	I: 2 II: –	–	[9]
Sa mešanjem (niz dva reaktora)	Vibraciona mešalica	0,92	6:1	30	101,3	KOH (1%)	I: 12 II: 30	I: oko 80 II: oko 100	[10,11]
Bez mešanja (niz dva reaktora)	–	I: 2400 II: –	–	57–60	–	NaOH	I: 120–180 II: 120–180	Oko 98	[39]
Cevni	Sa predmešačem	2	6:1 i 8:1	80	172,4	NaOH (0,1–0,4%)	6–8	oko 98	[3]
Cevni, oscilatorni	–	1,56	1,5:1	50–60	–	NaOH	10–30	oko 100	[15]
Cevni, ultrazvučni	Ultrazvuk	2,62 6,35	7,5:1	38–40	–	KOH	20–50	90	[14]
Cevni	Statički mešači	–	–	80– –180	100– –3000	KOH ili NaOH	3	70–99	[40]
Cevni (natkritični uslovi)	–	0,0075	40:1	310	10 ⁴ – –4×10 ⁴	–	25	> 96	[41]
Reakciona destilaciona kolona	–	–	4:1	65	–	KOH	5	97	[42]

latorno strujanje fluida [15], ultrazvuk [14], membrane [43] i statički mešači [40]. Hemijska reakcija transesterifikacije odvija se uglavnom na temperaturi višoj od sobne i atmosferskom ili povišenom pritisku, a najčešći katalizator su KOH i NaOH. U većini opisanih postupaka dobija se relativno visok prinos metilestara masnih kiselina.

U cilju postizanja skoro potpune konverzije, pri relativno malom molskom odnosu alkohol:ulje, proces transesterifikacije se realizuje kao dvostepeni, tj. u dva reaktora i sa separatorom glicerola između njih [10,11,44]. Posle odvajanja glicerola, ostatak reakcione smeše iz prvog reaktora i smeša metanola i katalizatora uvode se u drugi reaktor radi završetka reakcije. Interesantan je pokušaj da se na osnovu stvorenog pritiska, ostvari prisilna separacija biodizela sa vrha separatora, kao lakše faze, od glicerola koji se gravitaciono istaloži [39]. Biodizel se u ovom postupku dvostepene transesterifikacije bez mešanja transportuje bez korišćenja pumpi, što znatno smanjuje potrošnju energije. To, uz prilično smanjenje ukupnih troškova procesa i visoko kvalitetan bio-

dizel, predstavlja prednost korišćenja ovakvog načina sinteze.

Nezavisno od načina mešanja, postupak dobijanja biodizela se odigrava u sledećih nekoliko faza:

- priprema reaktanata,
- reakcija transesterifikacije,
- separacija proizvoda,
- prečišćavanje proizvoda i
- rekuperacija alkohola.

Priprema reaktanata

Na početku procesa se, iz odgovarajućeg napojnog suda, ulje zagrejava do odgovarajuće temperature, transportuje do reakcione posude. U drugom sudu se meša katalizator sa metanolom, uz zagrevanje na temperaturi bliskoj temperaturi reakcije metanolize, kako bi se smanjio utrošak energije za zagrevanje između rezervoara i reaktora. Smeše metanol–katalizator i ulje, u odgovarajućem molskom odnosu, uvode se u reaktor. Zbog nemešljivosti reaktanata, reakcija transesterifikacije može biti limitirana prenosom mase reaktanata prema međufaznoj površini gde se odigrava reakcija. Za poboljšanje

kontakta između nemešljivih reaktanata može se koristiti kombinacija statičkog i brzo-rotirajućeg mešača u nizu [3].

Transesterifikacija

Druga, glavna faza procesa – reakcija transesterifikacije, odvija se uglavnom na temperaturi ključanja alkohola (ili blizu nje) i na atmosferskom pritisku u različitim protočnim reaktorima. Nekada se, pre ubacivanja reaktanata, vrši predgrevanje praznog reaktora [8]. Ukoliko se koriste cevni reaktori, moguća je primena predmešača [3], oscilatornog strujanja fluida [15], ultrazvuka [14], membranskih [43,45] ili statičkih mešača [40]. Značajno povećanje kontaktne površine u reaktoru kolonskog tipa postignuto je mešanjem reaktanata vibracionom mešalicom [10,11].

Svaki od pomenutih tipova reaktora poseduje izvesne prednosti, odnosno, nedostatke. Tako, na primer, u reaktoru sa oscilatornim strujanjem fluida, svaki međuprostor između perforiranih ploča [15], čiji su otvori postavljeni transversalno u odnosu na tok fluida, predstavlja jedinicu sa mešanjem u kojoj se odigravaju intenzivni procesi prenosa mase i toplote. To predstavlja, pored kontrole mešanja, jednostavne konstrukcije reaktora omogućavajući efikasnu kontrolu vremena zadržavanja reakcione smeše što daje prednost ovom tipu reaktora u odnosu na klasične cevne reaktore bez mešanja.

Slično reaktoru sa oscilatornim strujanjem fluida, u protočnom reaktoru sa vibracionom mešalicom (RVM), strujanje nemešljivih faza kroz reaktor blisko je idealnom klipnom proticanju [10,11]. Zahvaljujući povratno-periodičnom kretanju mešalice specijalne konstrukcije (niz perforiranih kružnih ploča na zajedničkom nosaču), u svakom segmentu između perforiranih ploča ostvaruje se intenzivno mešanje nemešljivih tečnosti (biljno ulje i alkohol). Vibraciono mešanje, kao i višestruko proticanje faza kroz otvore pločica mešalice, favorizuje sitnjenje kapi alkoholne faze i smanjuje otpor prenosu mase u graničnom sloju oko kapi. Kao rezultat sitnjenja kapi, ubrzava se prenos mase prema granici dve nemešljive faze i time reakcija konverzije triglicerida u estere masnih kiselina na niskoj temperaturi (30 °C). Povezivanjem dva protočna RVM u niz i primenom dva gravitaciona separatora nemešljivih faza, postiže se prinos estera masnih kiselina od skoro 100%. Prednost ovog kontinualnog postupka ogleda se u postizanju velikog prinosa na niskoj temperaturi i malom vremenu zadržavanja u reaktorima (12 min u prvom, i 30 min u drugom), lakoj kontroli procesa i poboljšanju ukupne ekonomije procesa sinteze biodizela.

Sinteza biodizela u ultrazvučnom polju je pogodna za preradu velikih količina biljnih ulja [14]. Glavne prednosti ove sinteze su mala zapremina reaktora i kratko vreme trajanja reakcije. Pri dejstvu ultrazvuka u reaktoru, indukuju se asimetrični kavitacioni mehurići u sloju metanola, tj. kavitacioni „džepovi“, u kojima se

formiraju male kapljice metanola koje se rasturaju na granici faza alkohol–ulje, prodiru u sloj ulja stvarajući tanak sloj sastavljen od mehura obe tečne faze i formiranja mikro emulzije. Na osobine emulzije može uticati i upotrebljena energija i količine reaktanata. Mali višak metanola dovodi do promena u sastavu, drugačije distribucije kapljica u emulziji i promena u prenosu mase, pa se veća konverzija postiže ako se odnos metanol/ulje poveća. Povećanjem zapremine reaktora, snaga ultrazvuka i gustina mehurova se smanjuju, što utiče na smanjenje kontaktne površine između reaktanata, prenosa mase, kao i na smanjenje prinosa biodizela odnosno konverzije triglicerida.

Korišćenjem membranskog reaktora za kontinualnu proizvodnju biodizela [45] prevazilaze se problemi koji se odnose na sporiji prenos mase i nepotpune konverzije triglicerida. Ovakav tip reaktora je posebne konstrukcije u kome se istovremeno odvija reakcija alkoholize i separacija nastalih proizvoda. Mikroporozni neorganski materijal membrane je rezistentan na uticaj metanola, estera masnih kiselina i katalizatora, selektivno propušta metil estere, metanol i glicerol, dok zadržava emulgovane kapi ulja. Membrane se mogu povezati u snopove u cilju povećanja efektivne površine. Formiranje velikih kapljica ulja sprečava prodiranje glicerida kroz pore membrane. Kao rezultat ovakvog polupropustljivog efekta membrane, samo manja količina glicerola je prisutna u estrima masnih kiselina, dok tri-, di- i monoglicerida praktično nema. Formirani sapun se zadržava na membrani reaktora rezultujući u jednostavnom prečišćavanju biodizela. Prednosti membranskog reaktora su: mogućnost transesterifikacije različitih vrsta ulja i masti, povećana brzina reakcije, nepostojanje vezanog glicerola, laka separacija proizvoda metanolize, sprečavanje neželjenih primesa te time i visoka čistoća biodizela.

Pored katalitičkih postupaka, sve veću pažnju i komercijalnu primenu imaju nekatalitički postupci dobijanja biodizela. Kod kontinualnog nekatalitičkog procesa dobijanja biodizela iz biljnih ulja i etanola (ili metanola) reaktanti se pumpom ubacuju u cevni reaktor, u kome se disperguju i izlažu povišenom pritisku (20 do 400 bar) i temperaturi (150 do 450 °C) [30]. Kao rezultat dobija se reakciona smeša neproreagovalog alkohola, glicerola i estera masnih kiselina. Ova smeša se prebacuje u rezervoar u kome se hladi i vrši separacija. Najpre se neproreagovali alkohol izdvaja iz smeše rektifikacijom, a zatim se glicerol odvaja od estera separacijom nemešljivih faza. Neproreagovali alkohol se vraća u reaktor, gde se meša sa novom količinom biljnih ulja i ponovo zagreva na temperaturu od oko 150 do 450 °C. Prednosti ovog načina proizvodnje biodizela su sinteza bez upotrebe katalizatora koji mogu značajno da poskupe postupak zbog neophodnih faza neutralizacije i pranja metil estera masnih kiselina, kao i rešenje problema koji su povezani sa viskoznošću reakcione smeše. Naime, pošto se u pos-

tupku sa katalizatorima najčešće ne koristi rastvarač, posebno ako se kao sirovine koriste životinjske masti, u procesu metanolize triglicerida javlja se problem sa velikim viskozitetom reakcione smeše. Kako se kod nekatalitičkog postupka sinteze metil estara masnih kiselina odnosno biodizela koristi oko 10 do 15 puta veća količina metanola (ili nekog drugog alkohola) od stehiometrijski potrebne, to se na ovaj način znatnije smanjuje viskoznost reakcione smeše. Problemi koji su vezani sa upotrebom velikog viška alkohola se mogu rešiti njegovim izdvajanjem i vraćanjem u proces, ali to znatnije utiče na ekonomiju ovakvog procesa.

Reaktivna destilacija je tehnika simultane primene hemijske reakcije, u ovom slučaju metanolize i destilacije. Ona se realizuje u koloni pri suprotnostrujnom toku alkohola i ulja. Na efikasnost rada kolone utiče nekoliko faktora, kao što su: veličina reakcione i separacione zone, refluksni odnos, brzina napajanja i lokacija podova. Reakciona destilaciona kolona može biti dizajnirana kao kolona sa podovima ili sa pakovanim slojem, pri čemu se primena podova (perforirane ploče) preporučuje za homogene reakcije zbog većeg holdup-a i dužeg vremena zadržavanja dispergovane faze [42]. U cilju povećanja efikasnosti procesa smanjenjem molskog odnosa alkohol:ulje na 66% u odnosu na najčešće korišćen odnos od 6:1 u industrijskim uslovima dobijeni su zadovoljavajući rezultati. Utvrđeno je da su optimalni uslovi rada ovakve kolone 65 °C pri molskom odnosu alkohol:ulje 4:1 u pred-reaktoru (statički mešač). Napojna smeša ulja i metanola sa katalizatorom uvodi se na gornji pod kolone, struji naniže u kombinaciji sa kondenzovanom parom alkohola, dok se pare metanola iz rebojlera kreću od dna ka vrhu kolone čime se ostvaruje suprotnostrujni kontakt gasa i tečnosti. Svaki pod kolone je zona reakcije ili mini-reaktor koji sadrži alkohol u sa većom koncentracijom od one koja je u napojnoj smeši, čime se ostvaruje veliki odnos alkohol:ulje i ujednačena brzina metanolize.

U većini opisanih postupaka dobija se relativno visok prinos metil estara masnih kiselina (tabela 2), što ukazuje da je reakcija transesterifikacije skoro potpuna. Sporedne reakcije koje mogu uticati na smanjenje prinosa su saponifikacija triglicerida ili neutralizacija slobodnih masnih kiselina iz biljnog ulja, kada se stvaraju kalijumovi ili natrijumovi sapuni. Neutralizacija slobodnih masnih kiselina se neće odvijati ako je kiselinski broj u ulju npr. manji od 0,8 mg KOH g⁻¹, tako da saponifikacija triglicerida može biti jedina značajnija sporedna reakcija. Zbog polarnosti OH grupe sapuni se rastvaraju u glicerolnoj fazi za vreme separacije, povećavaju rastvorljivost metil estara u glicerolu i dovode do novih gubitaka u prinosu biodizela.

Separacija i prečišćavanje proizvoda

Posle završene hemijske reakcije, reakciona smeša se transportuje do separatora (obično gravitacionog tipa)

radi odvajanja sporednog proizvoda glicerola od metil estara. Nakon separacije (obično oko 2 h), izdvojeni metil estri se odvoje na prečišćavanje ispiranjem višestrukom zapreminom vode na sobnoj temperaturi, radi otklanjanja zaostalog katalizatora, glicerina, metanola i sapuna, uz centrifugiranje i sušenje. Oni se zatim skladište u posebnom rezervoaru. Prečišćavanje biodizela može da stvori veliku količinu otpadne vode čime se poskupljuje proces zbog povećanog utroška energije u fazi prečišćavanja estara, pa se zato, kao jedno od povoljnijih rešenja preporučuje korišćenje membranskog reaktora [43].

U kontinualnim postrojenjima može, ali ne mora biti uključena i oprema za prečišćavanje glicerola, u zavisnosti od toga kakvog stepena čistoće se dobija glicerol kao nus-proizvod [6]. U dekanter se uvodi izdvojeni sirovi glicerol zajedno sa neiskorišćenim katalizatorom i stvorenim sapunima. Stoga je neophodno neutralizovati bazni katalizator (alkaliju) mineralnom kiselinom (najčešće fosforom) uz separaciju stvorene soli. Nastale masne kiseline tokom ove neutralizacije se skladište, a bazna so se može upotrebiti kao đubrivo.

Rekuperacija alkohola

Višak alkohola u svakoj fazi izdvaja se fleš destilacijom. Alkohol se može ponovo koristiti, pri čemu se mora voditi računa da u njemu nema tragova zaostale vode.

Industrijski postupci

Ekološki razlozi i želja da se aktivno doprinese Kjoto protokolu, doveli su do Preporuke 2003/30/EC Evropskog parlamenta kojom je određeno da do 2010. godine 5,75% konvencionalnih goriva bude zamenjeno alternativnim. Ovo je doprinelo brzom povećanju proizvodnje biodizela u evropskim zemljama. Prema Evropskom odboru za biodizel, proizvodnja ovog biogoriva povećana je za 54% u 2006. u odnosu na 2005. godinu, odnosno za 16,8% u 2007. u odnosu na prethodnu 2006. godinu [46]. Najveći proizvođači biodizela u 120 postrojenja, sa ukupnim kapacitetom 6100000 tona godišnje, u zemljama Evropske Unije su Nemačka, Francuska, Italija i Austrija. Tehnološki postupci dobijanja biodizela zasnovani su na kontinualnom dvostepenom postupku homogeno-katalizovane (Lurgijev postupak), odnosno heterogeno-katalizovane (Esterfip-H proces) reakcije transesterifikacije.

Lurgijev postupak

Dobijanje biodizela Lurgijevim postupkom obezbeđuje kvalitet glavnog proizvoda – biodizela po evropskoj specifikaciji EN 14214 i sporednog proizvoda – glicerola (po britanskom standardu 2621 ili EU Pharmacopeia 99.5), koji je značajna sirovina u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Lurgijev postupak poseduje značajne prednosti primene (tabela 3), a glavni se odnosi na veliki prinos sa malim troškovima proizvodnje

Tabela 3. Karakteristike i prednosti korišćenja Lurgijevog postupka

Table 3. Characteristics and advantages of Lurgy-process

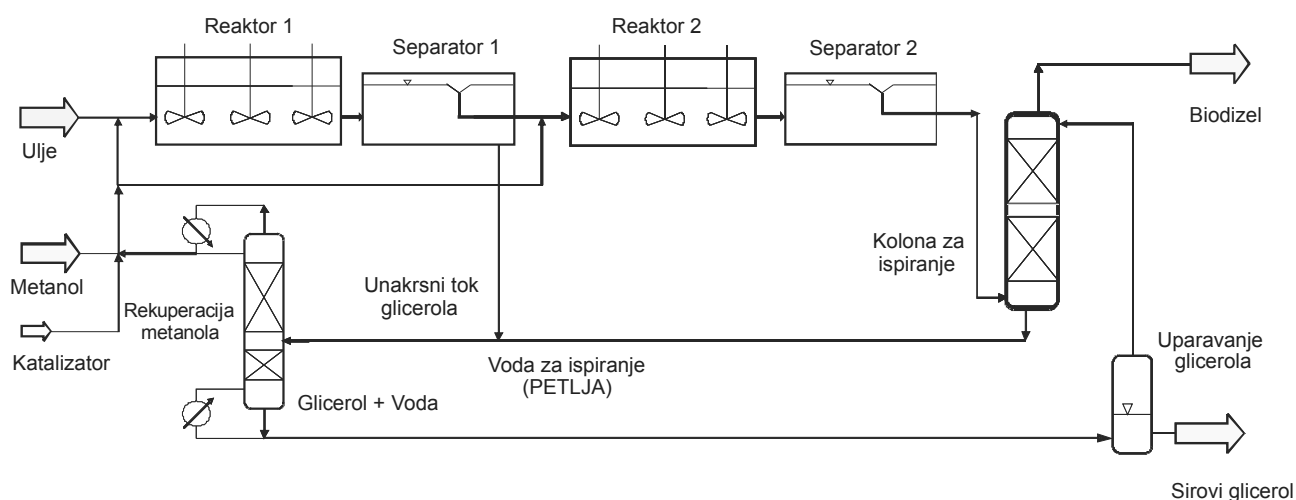
Karakteristike proizvodnog procesa	Prednosti	Korist za kupca
– Višenamenski, automatski	– Pogodan za različite sirovine	– Velika fleksibilnost
– Visok prinos proizvoda	– Zasnovan na katalitičkoj transesterifikaciji (homogenoj)	– Upotreba različitih sirovina
– Visok kvalitet biodizela i glicerola	– Direktna konverzija	– Smanjena ulaganja
	– Minimalne sporedne reakcije i reakciono vreme	
	– Standardni materijali za konstrukciju postrojenja	
	– Visoko produktivan proces	
	– (1 kg biodizela od 1 kg sirovina)	
– Rad pri atmosferskom pritisku i niskoj temperaturi (~60 °C)	– Umereni operativni uslovi	– Smanjivanje operativnih i troškova održavanja
– Na-metilat kao katalizator	– Mala potrošnja katalizatora	– Smanjivanje operativnih troškova
– Gravitaciono razdvajanje faza	– Nepotrebna rotirajuća oprema (centrifuge)	– Smanjivanje troškova održavanja i investiranja

(sirovine, potrošnja energenata i kapitalna ulaganja) [44]. Lurgijevom tehnologijom projektovani su kapaciteti od 40000 do 250000 t/god, a jedan od njih, kapaciteta 100000 t/god je proizvodnja biodizela koju realizuje kompanija „Victoria Group“ u Šidu [47]. Evropski cilj je da se u ovom periodu ostvari ukupna proizvodnja u svim instalisanim kapacitetima od oko oko 4 miliona tona godišnje. Najčešće korišćene sirovine su jestiva ulja i masti, biljnog ili životinjskog porekla (posebno, prerađena ulja iz semena uljane repice, soje i sunco-kreta), a reakcija transesterifikacije se odvija uz upotrebu homogenih katalizatora. Prethodna prerada ulja i/ili esterifikacija kao mogući procesni korak se zahteva samo ako kvalitet sirovine ne zadovoljava sledeće specifikacije:

- sadržaj slobodnih masnih kiselina maks. 0,1%,
- sadržaj vode maks. 0,1%,

- nesaponifikovanih materija maks. 0,8 % i
- sadržaj fosfora maks. 10 ppm.

Reakcija transesterifikacije se odigrava u nizu dva reaktora tipa mešač-odvajач na 60 °C (slika 1). Ulje, metanol i katalizator (natrijum metilat) mešaju se u prvom reaktoru. Separacija se odvija gravitaciono posle svakog reaktora. Iz svakog separatora se sa vrha izdvaja metilestarsko-uljna faza, kao lakša, a sa dna glicerolna faza kao teža [16]. Glicerolna faza iz drugog reaktora sadrži višak metanola i katalizator i vraća se u prvi reaktor, dok se glicerolna faza iz prvog reaktora, koja sadrži višak metanola, vodi na destilaciju, radi izdvajanja metanola. Ovom destilacijom dobija se sirovi glicerol (konc. > 80%). Prečišćavanje estarske faze odvija se suprotnosmernim ispiranjem vodom, da bi se, posle sušenja, dobio biodizel spreman za dalje korišćenje i namešavanje sa diezelom mineralnog porekla. Opisanim kontinualnim



Slika 1. Šema dobijanja biodizela Lurgijevim postupkom [44].

Figure 1. Flow chart of biodiesel production by Lurgy-process [44].

postupkom, od 1000 kg semena uljane repice dobija se:

- oko 1000 kg biodizela,
- 128 kg sirovog glicerola,
- oko 93 kg glicerola za upotrebu u farmaceutskoj industriji i
- oko 5 kg tehničkog glicerola.

Esterfip-H proces

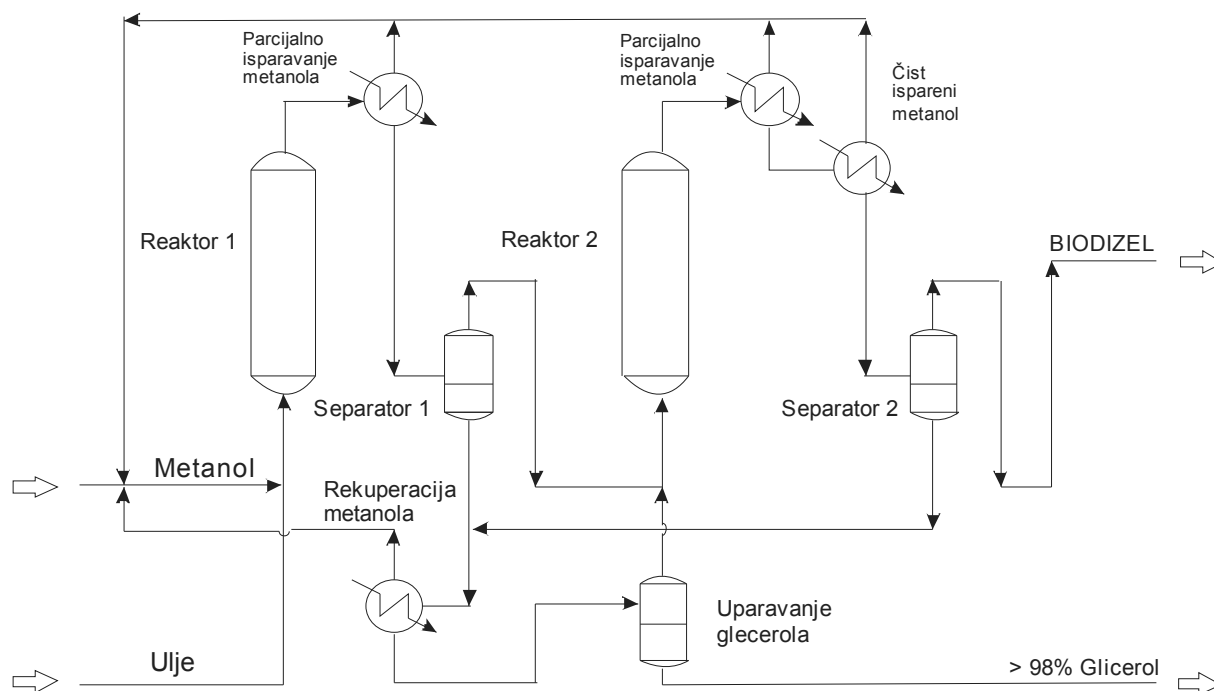
Pored brojnih prednosti homogeno katalizovane metanolize, njen glavni nedostatak je nemogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. Pored toga, katalizator zaostaje u estarskoj frakciji, odakle se uklanja višestrukim ispiranjem sa vodom, a otpadna voda predstavlja ekološki problem. Upotrebom katalizatora nerastvornih u reakcionoj smeši, značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, smanjuje zagađenje okoline i omogućava ponovno korišćenje katalizatora. Upotrebom heterogenih katalizatora dobija se kvalitetniji i čistiji biodizel i glicerol, a zbog jednostavnijeg postupka i mogućnosti višestruke upotrebe katalizatora smanjuje se proizvodna cena biodizela. Ekonomski razlozi ali i ekološki zahtevi su osnovni preduslovi da se u bliskoj budućnosti homogena kataliza zameni heterogenom [48].

Esterfip-H proces je novi kontinualni postupak dobijanja biodizela na čvrstom katalizatoru u kome nema ispiranja vodom niti zamene katalizatora. Smatra se «zelenim» procesom jer proizvodnja biodizela nije praćena stvaranjem otpadnih proizvoda ili tokova, kao ni utroška i rukovanja hemikalijama. Prednosti primene ovog postupka su:

- visok prinos biodizela (99%),
- glicerol koji se dobija sa čistoćom iznad 98%, bez tragova neorganskih soli,
- jednostavan postupak (nema pranja estara vodom)
- manja potrošnja katalizatora po 1 toni proizvedenog biodizela.

Esterfip-H process, razvijen od strane Francuskog Instituta za Naftu (IFP), prvi put je startovan 2006. godine od strane Diester Industry (Sete, Francuska), dok je drugo postrojenje kompletirano 2007. godine u Švedskoj. Šest dodatnih postrojenja nalaze se na različitim lokacijama širom sveta, dajući ukupni kapacitet od 1,3 milion tona godišnje biodizela iz različitih biljnih ulja kao polaznih sirovina. Kapaciteti postrojenja kreću se (u t/god.) od 50000 u južnoj Evropi, 100000 u Kanadi, 160000 u Švedskoj i Francuskoj, 165000 u Nebraski (SAD), do 200000 u Južnoj Americi. Konvencionalni Esterfip-H proces je projektovao i komercijalizovao Axens, ranih 90-ih godina 20. veka, sa ciljem smanjenja operativnih i investicionih troškova, lakšeg i bržeg izvođenja procesa i većeg prinosa biodizela [49]. Zahtevana hemijska konverzija, potrebna za proizvodnju biodizela po evropskoj specifikaciji postiže se u dva uzastopna reaktora sa međustepenom separacijom glicerola u cilju smanjenja brzine povratne reakcije između glicerola i estara masnih kiselina i pomeranja ravnoteže ove reakcije u desno.

Postrojenje se sastoji iz dva reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora u kojima se reakcija izvodi na višoj temperaturi i pritisku nego homogeno katalizovana reakcija (slika 2). Katalizator je smeša oksida cinka i



Slika 2. Šema dobijanja biodizela Esterfip-H postupkom [17].

Figure 2. Flow chart of biodiesel production by Esterfip-H-process [17].

aluminijuma, koja ubrzava reakciju transesterifikacije bez gubitaka katalizatora. Višak metanola se ukloni posle svakog reaktora delimičnim isparavanjem, a zatim se estri i glicerol razdvajaju u separatoru. Glicerol se sakuplja, a zaostali metanol uklanja isparavanjem. Deo za prečišćavanje stvorenih estara sastoji se od finalnog isparivača metanola pod vakuumom i adsorbera za finalno prečišćavanje i zamenu rastvorenog glicerola. Dobijeni biodizel iz prvog, odnosno, drugog reaktora ima sadržaj metil estara masnih kiselina 94,1, odnosno, 98,3%. Glicerol, čistoće 98%, ne sadrži soli niti neorganska jedinjenja, a glavne nečistoće u njemu su voda, metanol i meti estri.

Poređenje kontinualnih postupaka dobijanja biodizela

Protočni reaktor sa magnetnom mešalicom obezbeđuje veliku stabilnost rada pod optimalnim uslovima, ali zahteva precizno održavanje uslova rada. Separacija proizvoda je vrlo jednostavna, ali prinos estara je relativno mali (85,6%). Reaktor sa turbinskom mešalicom obezbeđuje skoro 100% prinos, ali sporedne reakcije (saponifikacija triglicerida i neutralizacija slobodnih masnih kiselina) utiču na stvaranje sapuna i smanjenje prinosa biodizela. Problem nemešljivosti uljne i alkoholne faze može se otkloniti korišćenjem višestepenih mehaničkih mešalica. U protočnom reaktoru sa vibracionom mešalicom postiže se veliki prinos na niskoj temperaturi i pri malom vremenu zadržavanja reakcione smeše, što, pored lake kontrole procesa, predstavlja značajnu prednost u odnosu na primenu drugih tipova reaktora u kontinualnoj sintezi biodizela. Prednosti primene reaktora sa mešanjem faza uz upotrebu ultrazvuka su relativno mala radna zapremina reaktora i kratko vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru. Reaktor sa oscilatornim protokom fluida, kao konstrukcioni napredak u odnosu na klasičan «idealni» cevni reaktor, omogućava dugo vreme boravka reaktanata u reaktoru uz ostvarenje visokog prinosa estara. Upotrebom membranskog reaktora prevazilaze se problemi prenosa mase i nepotpune konverzije reaktanata, omogućava reakcija alkoholize različitih vrsta triglicerida biljnog i životinjskog porekla, utiče na povećanje brzine reakcije, ostvaruje lakša separacija finalnih proizvoda i dobija biodizel zadovoljavajuće čistoće. Primenom nekatalitičkog procesa odnosno procesa bez upotrebe katalizatora (alkalije ili kiseline) eliminišu se problemi povezani sa neutralizacijom katalizatora, pranjem stvorenih estara i njihovim prečišćavanjem. Problem nekatalizovane sinteze je realizacija metanolize na visokim temperaturama i pritiscima (skupa oprema, velika investiciona ulaganja) uz upotrebu alkohola u velikom višku. Višak alkohola se rešava njegovim izdvajanjem i vraćanjem u proces tj. ponovnom upotrebom neproreagovalog alkohola što naravno zahteva i dodatne troškove (energiju) za ovu recirkulaciju. Niz protočnih reaktora bez ili sa mešanjem,

uz separaciju glicerola između reaktora, omogućava postizanje skoro potpune konverzije triglicerida i visok stepen čistoće biodizela, pri relativno malom početnom molskom odnosu alkohol:ulje.

Homogeno katalizovani proces prema Lurgijevoj tehnologiji (dvostepeni reaktor sa mešanjem) obezbeđuje veliki prinos biodizela sa malim troškovima proizvodnje. Heterogeno katalizovani Esterfip-H proces (dvostepeni reaktor bez mešanja) pored velikog prinosa biodizela obezbeđuje dobijanje glicerola visoke čistoće 98% i ponovno korišćenje katalizatora.

ZAKLJUČAK

U odnosu na šaržne postupke, primenom kontinualnih postupaka u proizvodnji biodizela poboljšava se ekonomija procesa, olakšava njegova kontrolu i utiče na smanjenje zapremine reaktora. Poznati laboratorijski i industrijski bazno-katalizovani kontinualni postupci dobijanja biodizela najčešće su praćeni problemima nemešljivosti faza (alkohola i ulja), izvođenjem reakcije alkoholize na visokoj temperaturi (temperatura ključanja alkohola ili bliska njoj) i ostvarivanjem prinosa koji je manji od željenog. Primenom Lurgijeve tehnologije učinjen je značajan napredak u postizanju visokog kvaliteta proizvoda, kao i smanjenju operativnih i investicionih troškova, ali su bitni problemi i dalje ostali nerešeni. Jedno od mogućih načina prevazilaženja ovih problema je izvođenje reakcije u nizu reaktora specijalne konstrukcije koji favorizuju emulgovanje ulja u alkoholu, u kombinaciji sa gravitacionim separatorom. Zahvaljujući konstrukciji mešalice, reaktor sa vibracionom mešalicom favorizuje sitnjenje kapi alkoholne faze, povećavajući time brzinu prenosa mase glicerida prema međufaznoj površini i brzinu ukupnog procesa transesterifikacije, čak i na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Na ovaj način, moguće je ostvariti proces transesterifikacije sa relativno kratkim vremenom zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i pri tome postići visok prinos metilestara (skoro do 100%).

Sve veća potrošnja biodizela zahteva dalju optimizaciju ukupnog procesa u smislu postizanja velikog proizvodnog kapaciteta primenom jednostavnih operacija uz ostvarivanje visokog prinosa metil estara i bez specijalnih zahteva za upotrebom dodatnih hemikalija i maksimalnog smanjenja svih otpadnih tokova. Vrlo važan ekonomski činilac izbora proizvodne koncepcije je kvalitet glicerola koji nastaje kao sporedan proizvod u procesu metanolize. Na osnovu analize svih faktora koji utiču na tehnologiju i ekonomiju proizvodnje biodizela u ovom trenutku je izvesno da kontinualni proces sa heterogenim katalizatorom omogućava postizanje najboljih efekata čime će u najskorijoj budućnosti biti i osnovni – optimalan pravac za ekonomski opravdanu i ekološki prihvatljivu proizvodnju biodizela.

Zahvalnica

Rad je rezultat projekta »Razvoj kontinualnih postupaka alkoholize biljnih ulja na niskoj, umerenoj i povišenoj temperaturi«, ev. br. TR19062, koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] D. Skala, S. Glišić, *Hem. ind.* **58** (2) (2004) 73-78.
- [2] A. Srivastava, R. Prasad, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **4** (2000) 111-132.
- [3] H. Nouredini, D. Harkey, V. Medikonduru, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75** (12) (1998) 1775-1783
- [4] D. Darnoko, M. Cheryan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (12) (2000) 1269-1272.
- [5] T.M. Barnard, N.E. Leadbeater, M.B. Boucher, L.M. Sten- cel, A.B. Wilhite, *Energy Fuels* **21** (2007) 1777-1781.
- [6] A. Bouaid, Y. Diaz, M. Martinez, J. Aracil, *Catal. Today* **106** (2005) 193-196.
- [7] J. Barnhorst, M. Staley, D. Oester, U.S. Patent 6,489,496 B2, 2002.
- [8] T. Leevijit, W. Wisutmethangoon, G. Prateepchaikul, C. Tongurai, M. Allen, *J. Sci. Technol.* **28** (4) (2006) 791-802.
- [9] J. Lastella, U.S. Patent 2005/0081435 A1, 2005.
- [10] I. Stamenković, O. Stamenković, Z. Todorović, I. Banković-Ilić, M. Lazić, V. Veljković, D. Skala, I Konferencija »Održivi razvoj i klimatske promene«, Mašinski fakultet, Univerzitet u Nišu, 2008, Zbornik radova str. 251-255.
- [11] I. Stamenković, O. Stamenković, I. Banković-Ilić, Z. Todorović, M. Lazić, V. Veljković, D. Skala, Patentna prijava P-2008/0177, 2008.
- [12] C.L. Peterson, J.L. Cook, J.C. Thompson, J.S. Taberski, *Appl. Eng. Agric.* **18** (1) (2002) 5-11.
- [13] V.F. Dekhtiaruk, V.V. Krasnoholovets, J. Heighway, *World Intel. Prop. Org.*, No. WO2007/138285 A1, 2007.
- [14] C. Stavarache, M.Y. Vinatoru, H. Maeda, H. Bandow, *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 413-417.
- [15] P.A. Harvey, R. Malcolm, S. Mackley, S. Thomas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78** (2003) 338-341.
- [16] S. Biswas, N. Kaushik, G. Srikanth, *Biodiesel: Technology & Business Opportunities – An Insight*, <http://www.techbizindia.com/Article1.pdf> (26. mart 2008).
- [17] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Catal. Today* **106** (2005) 190-192.
- [18] V.B. Veljković, S.H. Lakićević, O.S. Stamenković, Z.B. Todorović, M.L. Lazić, *Fuel* **85** (2006) 2671-2675.
- [19] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang, *Energy Conver. Manag.* **48** (1) (2007) 184-188.
- [20] O. Stamenković, Z. Todorović, M. Lazić, V. Veljković, D. Skala, *Biores. Technol.* **99** (5) (2008) 1131-1140.
- [21] F. Ma, M.A. Hanna, *Biores. Technol.* **70** (1999) 1-15.
- [22] W. Zhou, S.K. Konar, D.G.V. Boocock, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80** (4) (2003) 367-371.
- [23] L.C. Meher, V.D. Sagar, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **10** (3) (2006) 248-268.
- [24] O. Stamenković, M. Lazić, V. Veljković, D. Skala, *Hem. Ind.* **59** (3-4) (2005) 49-59.
- [25] H. Fuduka, A. Kondo, H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.* **92** (5) (2001) 405-416.
- [26] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, *Biores. Technol.* **92** (2004) 297-305.
- [27] J.W. Chen, W.T. Wu, *J. Biosci. Bioeng.* **95** (2003) 466-469.
- [28] Y. Shimada, H. Watanabe, A. Sugihara, Y. Tominaga, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **17** (2002) 133-142.
- [29] Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, Y. Tominaga, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **76** (1999) 789-793.
- [30] D.A. Alcir, A.O. Baldus, D. Claudio, N. Sobrinho, E. Ricardo, J.V. De Oliveira, U.S. Patent 20070010681, 2007.
- [31] D. Skala, S. Glišić, I. Lukić, A. Orlović, *Hem. ind.* **58** (4) (2004) 176-185.
- [32] D. Skala, A. Orlović, V. Veljković, VII Savetovanje DZ SCG sa međunarodnim učešćem YUNG 2005, Novi Sad, 2005, Zbornik radova, Sekcija P-2., Rafinerijska i petrohemijska prerada, 2005. str. 29-43.
- [33] M.P. Dorado, E. Ballesteros, J.A. Almeida, C. Schellet, H.P. Lohrlein, R. Krause, *Trans ASAE* **45**(3) (2002) 525-592.
- [34] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **63** (1986) 1375-1380.
- [35] O. Stamenković, S. Glišić, Z. Todorović, M. Lazić, V. Veljković, D. Skala, VII Savetovanje DZ SCG sa međunarodnim učešćem YUNG 2005, Novi Sad, 2005, Zbornik radova, Sekcija P-2: Rafinerijska i petrohemijska prerada, 2005. str. 87-94.
- [36] O. Stamenković, M. Lazić, Z. Todorović, V. Veljković, D. Skala, *Biores. Technol.* **98** (2007) 2688-2699.
- [37] F. Karaosmanoglu, K.B. Cigizoglu, M. Tuer, S. Ertekin, *Energy Fuels* **10** (1996) 890-895.
- [38] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, *Biomass Bioenergy* **31** (2007) 563-568.
- [39] L.J. Petersen, J.H.V. Gerpen, U.S. Patent 2006/0021277 A1, 2004.
- [40] C. Fleisher, A. Center, E. Johnson, A. Nady, C. Wood, U.S. Patent 2007/0149795 A1, 2007.
- [41] H. Huayang, T. Wang, S. Zhu, *Fuel* **86** (2007) 442-447.
- [42] A.P. Singh, J.C. Thompson, B.B. He, the ASAE/CSAE Annual International Meeting, Ottawa, Ontario, Canada, 2004, Paper No. 046071.
- [43] A.Y. Tremblay, C. Peigang, M.A. Dube, *Energy Fuels* **22** (2008) 2748-2755.
- [44] <http://www.lurgi.com>
- [45] M.A. Dube, A.Y. Tremblay, J. Liu, *Biores. Technol.* **98** (2007) 639-647.
- [46] <http://www.ebb-ek.org/stats.php>
- [47] <http://www.vreme.com/cms/wiev.php?id=457702>
- [48] O. Stamenković, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac, Univerzitet u Nišu, 2008.
- [49] http://www.axens.net/hydrocarbon_market/research_development (01.08.2008).

SUMMARY**CONTINUOUS BIODISEL PRODUCTIONS: A REVIEW**

Ivica S. Stamenković¹, Ivana B. Banković-Ilić¹, Olivera S. Stamenković¹, Vlada B. Veljković¹, Dejan U. Skala²

¹Faculty of Technology, University of Niš, Niš, Bulevar Oslobođenja 124, Leskovac, Serbia

²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia

(Review paper)

Continuous biodiesel production on laboratory and industrial scale was analyzed, with focus on their advantages and disadvantages. Attention was paid to specific characteristics of industrial processes in order to point out the advanced technologies. The well-known base-catalyzed continuous biodiesel production processes are related to problems caused by the immiscibility of the reactants (alcohol and oil), application of relatively high operating temperature (usually the boiling temperature of alcohol or one near it) and obtained yield of methyl ester yields lower than desired. One way to overcome these problems is to employ special reactor design favoring the emulsion process and increasing the overall rate of biodiesel production process, even at room temperature and atmospheric pressure. The second way is to apply heterogeneous catalysts in continuous processes, which will probably be the optimal approach to economically justified and environmentally friendly biodiesel production.

Key words: Biodiesel • Continuous production • Industrial process

Ključne reči: Biodizel • Kontinualni postupci • Industrijski procesi