

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

NOVI PRISTOPI K BIODIZLU:
**KINETIKA KISLO KATALIZIRANEGA ESTRENJA
MAŠČOBNE KISLINE Z IZOAMILALKOHOLOM**

Diplomska naloga

Nataša SEVER

Mentor: dr. Evgen Eržen

Nova Gorica, februar, 2007

ZAHVALA

Mentorju dr. Evgenu Erženu se iskreno zahvaljujem za vso pomoč pri izdelavi diplomske naloge. Ravno tako se zahvaljujem vsem mladim raziskovalcem Laboratorija za raziskave v okolju, ki so mi s koristnimi nasveti pomagali pri delu v laboratoriju. Na koncu bi se rada zahvalila tudi moji družini za strpnost v času študija.

POVZETEK

Raziskovali smo kinetiko nekatalizirane in katalizirane (H_2SO_4 in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$) reakcije med stearinsko kislino in izoamilalkoholom v šaržnem reaktorju pri štirih temperaturah. V določenih časovnih intervalih smo iz reakcijske mešanice jemali vzorce, jih prenesli v epruveto, kjer smo jih raztopili v topilu (etil acetat, ki je vseboval sredstvo za nevtralizacijo kisline in interni standard). Za spremljanje kemijske reakcije med stearinsko kislino in izoamilalkoholom smo uporabili plinski kromatograf s plamensko ionizacijskim detektorjem (GC-FID). Iz dobljenih rezultatov smo ugotovili, da se z naraščanjem temperature zvišuje tudi pretvorba stearinske kisline in izoamilalkohola v izoamil stearat. Najvišjo pretvorbo smo dosegli pri $90\text{ }^\circ\text{C}$, tako za nekatalizirano kot tudi za katalizirano kemijsko reakcijo. Porabljanje stearinske kisline smo opisali z reakcijo psevdoprvega reda. Kinetika nastajanja izoamil stearata pa ni ustrezala celoštevilčnemu redu reakcije. Iz eksperimentalnih podatkov smo ugotovili, da je reakcija potekla med ničelnim in prvim redom. S pomočjo Arrheniusove enačbe smo določili še aktivacijske energije kemijskim reakcijam. Pri določitvi aktivacijskih parametrov za izoamil stearat smo si pomagali s približki reakcije ničelnega reda. Ugotovili smo, da se z uporabo katalizatorja aktivacijska energija zniža.

ABSTRACT

The kinetic data of uncatalysed and catalysed (H_2SO_4 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$) reaction between stearic acid and isoamyl alcohol were obtained in a batch reactor at four different temperatures. At defined time intervals samples were taken from the reaction mixture and transferred in a series of test tubes where they were dissolved in solvent (ethyl acetate containing neutralizing agent and internal standard). Gas chromatography with the flame ionization detector (GC-FID) was applied to follow the progress of the reaction between isoamyl alcohol and stearic acid. It was found from obtained results that conversion of stearic acid and isoamyl alcohol to isoamyl stearate increased with increasing temperature. The highest conversion was achieved at $90\text{ }^\circ\text{C}$ for both uncatalysed and for catalysed chemical reaction. The observed disappearance of the stearic acid obeys the pseudo first order kinetics. The synthesis of isoamyl stearate, on the other hand, cannot be described properly with the integer kinetic order. We found from the experimental data that reaction was proceeding with kinetics, being between zero and first order. The activation parameters for chemical reactions were determined according to Arrhenius equation. In order to assess the activation parameters for the synthesis of isoamyl stearate the approximation of zero order reaction was applied. We found out that with the use of catalyst activation energy decreased.

KLJUČNE BESEDE

esterifikacija, kinetika reakcije, aktivacijska energija, katalizator

KEY WORDS

esterification, kinetics, activation energy, catalyst

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Namen naloge.....	2
2	TEORETIČNE OSNOVE.....	3
2.1	Kaj je biodizel.....	3
2.2	Standardi in direktive.....	5
2.3	Kratka zgodovina.....	7
2.4	Prednosti in slabosti biodizla.....	10
2.5	Emisije ob izgorevanju biodizla.....	11
2.6	Načini proizvodnje biodizla.....	12
2.6.1	Direktna uporaba čistega rastlinskega olja ali pa njegove mešanice v različnih razmerjih s petrokemičnim dizelskim gorivom.....	12
2.6.2	Mikroemulzija z nižjimi alkoholi.....	13
2.6.3	Piroliza.....	13
2.6.4	Biokataliza.....	13
2.6.5	Reakcija brez uporabe katalizatorja.....	13
2.6.6	Transesterifikacija.....	13
2.6.7	Reakcija s superkritičnim metanolom.....	15
2.6.8	Esterifikacija prostih maščobnih kislin.....	15
2.6.8.1	Hidroliza.....	17
2.6.8.2	Saponifikacija.....	18
2.6.8.3	Uporabljeni reaktanti v procesu esterifikacije.....	18
3	EKSPERIMENTALNI DEL.....	22
3.1	Reagenti in raztopine.....	22
3.2	Instrumenti in ostali pripomočki.....	22
3.3	Kromatografski pogoji za GC-FID.....	23
3.4	Postopek esterifikacije.....	24
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	28
4.1	Vpliv količine in vrste katalizatorja na hitrost kemijske reakcije.....	28
4.1.1	Reakcija brez uporabe katalizatorja.....	28
4.1.2	Uporaba 0,02 g katalizatorja žveplove(VI) kisline.....	30
4.1.3	Uporaba 0,2 g katalizatorja žveplove(VI) kisline.....	31
4.1.4	Uporaba 1,02 g katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata.....	33
4.1.5	Uporaba mešanice homogenega in heterogenega katalizatorja.....	34
4.1.6	Primerjava vseh katalizatorjev.....	37
4.2	Kinetika reakcije med izoamilalkoholom in stearinsko kislino.....	38
4.3	Določitev aktivacijskih parametrov.....	40
4.3.1	Določitev aktivacijske energije za nekatalizirano esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom.....	41
4.3.2	Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 0,02 g H ₂ SO ₄	44
4.3.3	Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 0,2 g H ₂ SO ₄	46
4.3.4	Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 1,02 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ × 2H ₂ O.....	48
5	ZAKLJUČKI.....	51
6	VIRI.....	53

1 UVOD

Onesnaževanje zraka s toplogrednimi plini je že vrsto let resen problem, s katerim se ukvarjajo številni strokovnjaki z različnih področij. Seveda pa za ta problem ni kriva samo industrija, ki proizvaja ogromne količine toplogrednih plinov, pač pa v zadnjih letih predvsem avtomobili s svojimi motorji. (Golobič in Strle, 2003; Ministrstvo za okolje in prostor RS, 2006)

Zaradi prometa naj bi v Evropski Uniji (v nadaljevanju EU) nastalo okrog 21 % vseh emisij toplogrednih plinov, ki prispevajo h globalnemu segrevanju. Ker ta odstotek še vedno narašča, je za doseganje zastavljenih ciljev (kakor je bilo dogovorjeno s Kjotskim protokolom) bistveno, da se najdejo načini za zmanjšanje teh emisij. (Komisija evropskih skupnosti, 2006)

Na tem področju je bilo v EU sprejetih že več ukrepov. Eden od ukrepov je izboljšanje javnega kot tudi zasebnega prevoza s poudarkom na uporabi okolju prijaznejših in čistejših oblik prevoza. Ravno tako se proizvajalce vozil spodbuja, da razvijajo nove, čistejše in energetske bolj učinkovite modele ter razvijajo nove zamisli za zmanjšanje odvisnosti od naftnega goriva. (Komisija evropskih skupnosti, 2006)

Skoraj vsa energija, ki se uporabi v prometnem sektorju EU, je proizvedena iz nafte. Trenutne naftne rezerve so količinsko omejene in se nahajajo le v nekaterih delih sveta. Nove rezerve obstajajo, vendar jih je vedno težje izkoriščati. EU podpira biogoriva s ciljem, da bi se zmanjšalo emisije toplogrednih plinov, razvejalo vire oskrbe goriva in razvilo dolgoročne nadomestke za fosilno gorivo. Od razvoja proizvodnje biogoriv se pričakuje, da bo ustvaril nova delovna mesta ter odprl možnosti za izvozne trge in tako prispeval k višji gospodarski rasti posamezne države. (Komisija evropskih skupnosti, 2006)

Čeprav je večina biogoriv še vedno dražjih od fosilnih goriv, pa njihova uporaba v svetu narašča. Svetovna proizvodnja biogoriv, ki jo podpirajo politični ukrepi, se sedaj ocenjuje na več kot 35 milijard litrov letno. Tudi če bi se uporabljalo najmodernejšo tehnologije, bodo stroški biogoriv, proizvedenih v EU, težko konkurenčni fosilnim gorivom. S tehnologijami, ki so sedaj na voljo, je biodizel enak cenam nafte, če so te približno 62 EUR oziroma 81 USD za sodček. Pričakuje se, da bodo raziskave in tehnološki razvoj po letu 2010 pripomogli k zmanjšanju stroškov v povprečju za 30 %. Raziskave, ki jih je financirala Skupnost, so že pripomogle k razvoju in rasti industrije EU za biogoriva. Na primer projekt EUROBIODIESEL, ki se je začel leta 1992, je dokazal, da je tehnično in ekonomsko mogoče proizvajati in uporabljati biodizel brez večjih tehničnih težav. Trgi, ki so odprti za razvoj uporabe biogoriv, ponujajo kmetijska vozila in težka vozila za prevoz blaga. Tu so se oprostitve davka ali njihovega znižanja izkazala za izredno uspešna pri spodbujanju uporabe mešanic z visokim deležem biogoriv. Še eno področje, kjer je povpraševanje po biogorivih mogoče nadalje spodbujati, so ribolovne flote in druga vodna plovila, saj se v primeru razlitja gorivo v nekaj tednih popolnoma razgradi. (Komisija evropskih skupnosti, 2006)

Biogoriva se sedaj lahko uporablja v nizkoodstotnih mešanicah z navadnimi gorivi v večini vozil, dostavlja pa se jih lahko z obstoječo infrastrukturo. Nekatera dizelska vozila lahko uporabljajo 100 % biodizel, prav tako pa je v mnogih državah po svetu že mogoče kupiti vozila s prilagodljivim tipom motorja. (Komisija evropskih skupnosti, 2006)

Biogoriva se trenutno pridobivajo skoraj izključno iz poljščin, ki se jih uporablja tudi za prehrano. Izražena je bila zaskrbljenost, da bo pri vse večjem povpraševanju po biogorivih v svetu ogrožena hrana po dostopni ceni. (Komisija evropskih skupnosti, 2006) Tudi v primeru, da se biodizel prideluje iz rastlin, ki niso primerne za prehrano, le-te tekmujejo za omejene obdelovalne površine. Torej bi bile za izdelavo biodizla idealne tiste rastline, pri katerih je olje stranski proizvod (na primer bombaž, konoplja) oziroma take, ki lahko rastejo na degradiranih, za kmetijstvo neprimernih površinah (rastlinske čistilne naprave, zasoljena polja ...).

Leta 2005 se je proizvodnja biodizla v EU glede na predhodno leto povečala za 60 %, tako znaša 3,2 milijonov ton. Največ biodizla je proizvedla Nemčija (1.669.000 ton), sledita ji Francija (492.000 ton) in Italija (396.000 ton). Med novimi članicami sta imeli največjo proizvodnjo Češka (133.000 ton) in Poljska (100.000 ton). V Sloveniji je proizvodnja znašala 8.000 ton, kar nas je uvrstilo na 11. mesto na lestvici European Biodiesel Board – EBB. (<http://www.ebb-eu.org/stats.php>, 12. jan. 2007)

Predpogoj za povečano uporabo stroškovno učinkovitih biogoriv je želja po čim večjem zmanjšanju onesnaževanja ozračja. V ta namen si je EU zadala cilj, da do leta 2020 20 % goriv v transportu nadomesti z alternativnimi gorivi in tako zmanjša emisije ogljikovega dioksida in žvepla za 5 do 10 %.

Trenutno se kot najprimernejše biogorivo kaže biodizel, saj so za njegovo uporabo primerni skoraj vsi motorji, ki jih poganja petrokemično dizelsko gorivo.

1.1 Namen naloge

V okviru diplomske naloge smo želeli preizkusiti številne možnosti za simultano izrabo manj kvalitetnih (rabljenih) ali že umiljenih olj oziroma maščob in alkoholov, ki niso primerni za živilsko uporabo. V ta namen smo uporabili stearinsko kislino kot modelno spojino za rabljeno maščobo in izoamilalkohol kot modelno spojino destilacijskega ostanka, ki nastane pri proizvodnji žganih pijač in bioetanola.

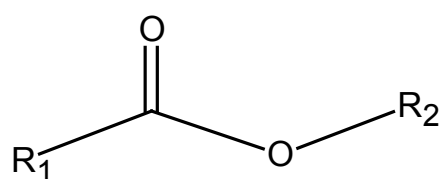
Zastavili smo si naslednje cilje:

- določiti kinetiko reakcije med stearinsko kislino in izoamilalkoholom;
- določiti aktivacijske parametre te reakcije ter
- ugotoviti vpliv količine in vrste katalizatorja na hitrost kemijske reakcije.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Kaj je biodizel

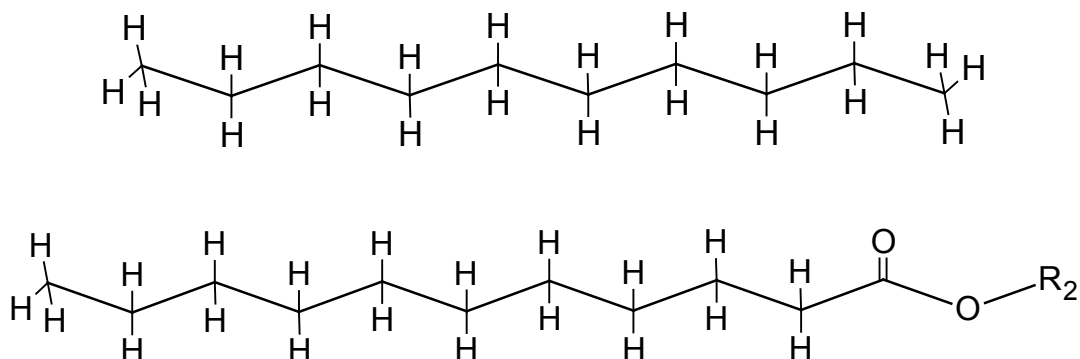
Ameriško združenje za testiranje in materiale (The American Society for Testing and Materials: ASTM) definira biodizelsko gorivo kot mešanico monoalkilnih estrov, ki so sestavljeni iz dolgih verig maščobnih kislin. Monoalkilni estri so v celoti narejeni iz naravnih, obnovljivih virov, kot so nova in rabljena rastlinska olja, živalske maščobe ter alge. 'Bio' predstavlja obnovljiv in biološki vir energije, medtem ko se 'dizel' nanaša na njegovo uporabo v dizelskih motorjih v obliki tekočega goriva. (Zhang in sod., 2003) Slika 1 prikazuje posplošeno kemijsko sestavo estra z maščobno kislinsko verigo na eni strani (R_1) in ogljikovodikom na drugi strani (R_2).



Slika 1: Kemijska sestava estra

Biodizel je za razliko od naftnega goriva manj vnetljiv in ni eksploziven; njegova temperatura vžiga je okrog $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, medtem ko je temperatura vžiga petrokemičnega dizelskega goriva okrog $77\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Zhang in sod., 2003)

Tako biodizel kot petrokemični dizel sta mešanici različnih organskih spojin. Posplošena molekula petrokemičnega dizla je cetan, čisti parafin. Če primerjamo molekulo cetana z monoalkil stearatom kot modelno molekulo biodizla, vidimo, da je monoalkil stearat nekoliko daljši in kar je najpomembnejše, vsebuje dva kisikova atoma (Slika 2). Rezultat tega so zmanjšane emisije izpušnih plinov v ozračje. Ker petrokemično dizelsko gorivo ne vsebuje nobenega kisikovega atoma, je njegova temperatura izgorevanja bistveno višja od temperature biodizelskega goriva. Iz tega razloga dizelski motorji, ki uporabljajo biodizelsko gorivo, izgubijo na moči tudi do 10 %. (Turner, 2005)



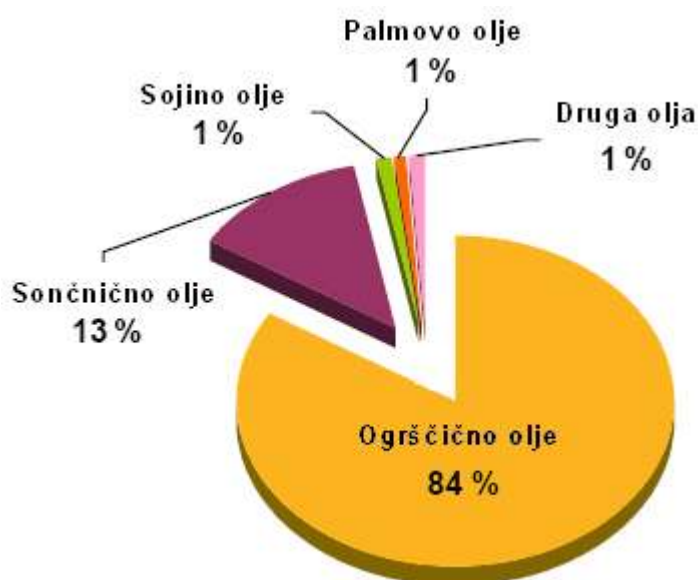
Slika 2: Molekula cetana (zgoraj) in molekula monoalkil stearata (spodaj)

Biodizel je varen za uporabo v vseh konvencionalnih dizelskih motorjih, saj ponuja primerljive vozne lastnosti in podobno življenjsko dobo motorja kot običajna petrokemična dizelska goriva. Poleg tega pa se bistveno zmanjšajo emisije škodljivih snovi v ozračje. Glede na vsebnost žvepla, aromatskih spojin, vžigne točke in biološke razgradljivosti je biodizelsko gorivo z ekološkega vidika veliko bolj sprejemljivo za uporabo kot običajno petrokemično dizelsko gorivo. (Demirbas, 2003)

Biodizel se lahko meša tudi s petrokemičnim dizelskim gorivom in se ga lahko brez težav uporablja skoraj v vseh dizelskih motorjih. Osnovna mešanica, ki jo sedaj uporablja naftna družba Petrol, je v razmerju 5 : 95 (oznaka B5; 5 % biodizla in 95 % petrokemičnega dizelskega goriva), ki za svojo uporabo ne potrebuje deklaracije biodizla, ampak se obravnava kot navadno petrokemično dizelsko gorivo (to dovoljuje standard EN 590). Lahko pa se uporablja tudi več kot 20 % mešanica biodizla ali pa celo čist biodizel brez kakršnih koli sprememb ali z majhnimi spremembami v sestavi motorja. (Tomc, 2006)

Kakorkoli že, danes je biodizel najbolj pogosto uporabljen aditiv v naftnih gorivih, ker izboljša njegovo mazavost. Je eden od glavnih kandidatov, ki lahko nadomesti fosilna goriva kot svetovno primaren energetski vir, saj ga uvrščamo med čiste in obnovljive naravne vire. (Demirbas, 2003)

Goriva, narejena iz rastlinskih olj, dolgo niso bila sprejemljiva, ker so bila veliko dražja od naftnih goriv. Z nedavnim povečevanjem cen surove nafte in z naraščajočo negotovostjo, povezano z njeno dostopnostjo, se je v zadnjem času ponovno povečal interes za uporabo rastlinskih olj v dizelskih motorjih. Rastlinsko olje je moč pridobivati iz več kot 350 različnih vrst rastlin, vendar je med temi vrstami le peščica takih, pri katerih je predelava v biodizelsko gorivo ekonomsko sprejemljiva (uporablja se samo tiste rastlinske vrste, iz katerih se lahko iztisne največ olja). Med ta olja sodijo sončnično, kokosovo, palmovo, sojino, bombaževčevo, repično, arašidovo, koruzno, oljčno olje, itd (Slika 3). (Demirbas, 2003)



Slika 3: Trenutna poraba rastlinskih olj v EU za pridobivanje biodizelskega goriva

Osnovno surovino za biodizel se lahko pridelava tudi v domači kmetijski proizvodnji, kar pomeni, da produkcija biodizla ni vezana le na nekatera območja, kakor to velja za naftna goriva. Katera sestavina pa se bo uporabila, je v veliki meri odvisno od klimatskih razmer. V Evropi se uporablja predvsem oljna ogrščica, sledijo sončnice, soja, konoplja, buče itd. Oljna ogrščica je postala ena najobetavnejših oljnic zmerno toplega podnebnege pasu, pridelujejo jo v Nemčiji, Avstriji, Franciji ... pa tudi pri nas. (Tomc, 2006)

Povprečni svetovni pridelek ogrščice je okoli 1,5 ton semena na hektar, medtem ko je povprečje v EU približno 3 tone na hektar, niso pa redki primeri do 5 ton na hektar. Pri kmetovanju z oljnicami ne smemo pozabiti, da poteka pridelava 'pod milim nebom' in se lahko pridelek semena iz leta v leto spreminja. (Tomc, 2006)

Biodizel se lahko naredi tako iz čistih kot tudi iz odpadnih rastlinskih olj in njihovih semen. Danes se najbolj pogosto uporablja le čista rastlinska olja zaradi lažje in predvsem cenejše proizvodnje. (Barnwal in Sharma, 2004) Obstaja pa tudi veliko količin cenenejših olj in maščob, kot so odpadna rastlinska olja iz restavracij in živalske maščobe, ki se jih lahko uporabi in pretvori v biodizel. Problem takih olj in maščob je v tem, da vsebujejo velike količine prostih maščobnih kislin, ki se jih ne da pretvoriti v biodizel z uporabo alkalnih katalizatorjev, temveč je potreben drugačen, bolj specifičen pristop – uporaba kislih katalizatorjev. Ta metoda je bolj zamudna in potrebuje višji energijski vložek. (Zhang in sod., 2003)

Transport 100 % biodizla se izvaja na enak način kot transport rastlinskih olj, transport mešanic pa na enak način kot transport običajnega petrokemičnega dizelskega goriva. Biodizel se shranjuje v čistem, suhem in temnem okolju, zaščitenem pred vplivi vremena in izpostavljenosti direktni sončni svetlobi. Sprejemljivi materiali za shranjevanje so nerjaveče jeklo in fluoriran polietilen ter polipropilen. Pri nizkih temperaturah okolja se mora zaradi nevarnosti strjevanja gorivo hraniti v ogrevanih prostorih ali ogrevanih rezervoarjih. Termična in oksidacijska stabilnost biodizla je v primerjavi s petrokemičnim dizlom slabša. Obstaja nevarnost polimerizacij, oksidacij in biokemičnih transformacij, zato morajo biti rezervoarji čim bolj polni, predvsem v vlažnem zimskem vremenu. Potrebna je stalna kontrola prisotnosti vode, saj le-ta pospešuje nastanek in rast mikroorganizmov. Mikroorganizmi nastajajo v obliki tankega filma na stenah rezervoarjev, ki se v daljšem časovnem obdobju usedejo na dno rezervoarjev v obliki sedimentov. Najdaljši priporočeni rok shranjevanja je šest mesecev, po preteku šestih mesecev pa je potrebna ponovna kontrola in ugotavljanje skladnosti s specifikacijami in standardi za biodizel. (Golobič in Strle, 2003; CytoCulture International, 1999)

2.2 Standardi in direktive

Direktiva 2003/30/ES Evropskega parlamenta in Evropskega sveta z dne 8. maja 2003 o pospeševanju rabe biogoriv in drugih obnovljivih goriv v sektorju prevoza zahteva od držav članic EU, da zagotovijo najmanjši delež rabe biogoriv in drugih obnovljivih virov goriv v prometu. V letu 2010 mora Slovenija zagotoviti najmanj 5 % goriv iz obnovljivih virov v vseh gorivih za pogon motornih vozil. To pomeni, da bi morali zagotoviti 36.200 ton biodizla in 42.170 ton bioetanola. V primeru, da se bioetanola ne bo primešalo motornemu bencinu, bo potrebno do konca leta 2010 proizvesti ali kupiti več kot 78.000 ton biodizla. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

Biodizel mora izpolnjevati tudi zahteve standarda SIST EN 14214, ki določa kakovost metilestrov maščobnih kislin za dizelske motorje (Tabela 1). (Golobič in Strle, 2003)

Tabela 1: Dovoljene vsebnosti različnih snovi v biodizlu in evropski standardi, ki to določajo

Lastnost	Enota	Preizkusna metoda	Mejne vrednosti
Gostota pri 15 °C	kg/m ³	SIST EN ISO 12185	860–900
Kinematična viskoznost pri 40 °C	mm ² /s	SIST EN ISO 3104	3,5–5,0
Temperatura vžiga	°C	ISO/CD 3679	nad 101
Skupne nečistoče	mg/kg	SIST EN 12662	do 24
Videz	–	PML.07.09	–
Vsebnost žvepla	mg/kg	–	do 10
Ostanki ogljika	%	SIST EN ISO 10370	do 0,3
Cetansko število	–	SIST EN ISO 5165	od 51,0 dalje
Oksidacijska stabilnost pri 110 °C	h [ura]	prEN 14112	od 6 dalje
Vsebnost kislin	mg KOH/g	prEN 14104	do 0,5
Vsebnost metanola	%	prEN 14110	do 0,2
Prosti glicerol	%	prEN 14106	do 0,02
Celotni glicerol	%	prEN 14105	do 0,25
Alkalne kovine (Na+K)	mg/kg	prEN 14108	do 5
Vsebnost fosforja	mg/kg	prEN 14107	do 10
Vsebnost vode	mg/kg	SIST EN ISO 12937	do 500
Vsebnost estra	%	SIST EN 14103	od 96,5 dalje
Vsebnost monoglicerida	%	prEN 14105	do 0,8
Vsebnost diglicerida	%	prEN 14105	do 0,2
Vsebnost triglicerida	%	prEN 14105	do 0,2

Evropski standard za petrokemično dizelsko gorivo (EN 590), identičen temu je tudi slovenski standard SIST EN 590, določa, da klasično petrokemično dizelsko gorivo lahko vsebuje do 5 % biodizla. Ta ukrep je bil sprejet z namenom, da se zmanjšajo negativni vplivi na okolje, ki jih povzročajo naraščajoč promet oziroma boljše rečeno uporaba konvencionalnih fosilnih goriv (goriv, pridobljenih iz nafte). Uporaba petrokemičnega dizelskega goriva v mešanici s 5 % biodizlom je popolnoma varna za vsa vozila in se jo lahko brez dodatnih opozoril prodaja kot petrokemično dizelsko gorivo. (Tomc, 2006)

V skladu s Pravilnikom o vsebnosti biogoriv v gorivih za pogon motornih vozil (Ur.l. RS št. 83-3628/05) naj bi bila letna povprečna vsebnost biogoriv v vseh gorivih na območju Slovenije v letu 2006 1,2 %, v letu 2007 pa že 2 %. Distributerji morajo glede na pravilnik zagotoviti, da so biogoriva dostopna uporabniku goriv v eni od naslednjih oblik:

- biodizel v obliki čistega biogoriva ali v visokih koncentracijah v naftnih derivatih;
- čisto rastlinsko olje;
- bioplin;
- biogorivo, ki je zmešano z naftnimi derivati;
- gorivo, ki je proizvedeno iz biogoriv – na primer bioetanol.

V skladu z zakonom o trošarinah (Ur.l. RS št. 42-1855/04) so biodizelska goriva kot pogonska goriva izključena iz sistema trošarinskega nadzora in plačila trošarinskih dajatev, če se uporabljajo v čisti obliki, če pa gre za mešanje biogoriv s fosilnimi gorivi, je oprostitev plačila trošarine možno uveljaviti do največ 25 %. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

2.3 Kratka zgodovina

Prvo nepričakovano odkritje procesa transesterifikacije se je zgodilo daleč nazaj, leta 1846, ko je Rochieder opisal postopek priprave glicerola s pomočjo etanolize ob uporabi ricinovega olja. Od takrat dalje je postalo pridobivanje glicerola s pomočjo transesterifikacije oziroma tako imenovane alkoholize daleč najbolj preučevan postopek. (Demirbas, 2003)

Leta 1853 sta znanstvenika E. Duffy in J. Patrik načrtno izvedla postopek transesterifikacije, kjer sta uporabila različna rastlinska olja z namenom raziskovanja še preostalega produkta, nastalega pri tej reakciji – estra. (Demirbas, 2002)

Leta 1893 se je Rudolf Diesel, oče prvega dizelskega motorja, ki ga je poganjalo doma narejeno rastlinsko gorivo, prvič popeljal po Augsburgu v Nemčiji. V spomin na ta dogodek je 10. avgust razglašen za Mednarodni dan biodizla. Njegov motor je postal njegova vizija prihodnosti, saj ga je poganjalo arašidovo olje – tako imenovano naravno gorivo, kljub temu da ni bil strogo natančen biodizel, ker ni bil transesterificiran. Verjel je, da ima večina biomasnih goriv, med katere sodijo tudi rastlinska olja, dovolj velik potencial, da lahko nadomestijo frakcijo naftnih derivatov in osnove naftne petrokemije v bližnji prihodnosti. (Demirbas, 2003; <http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>, 4. sep. 2006)

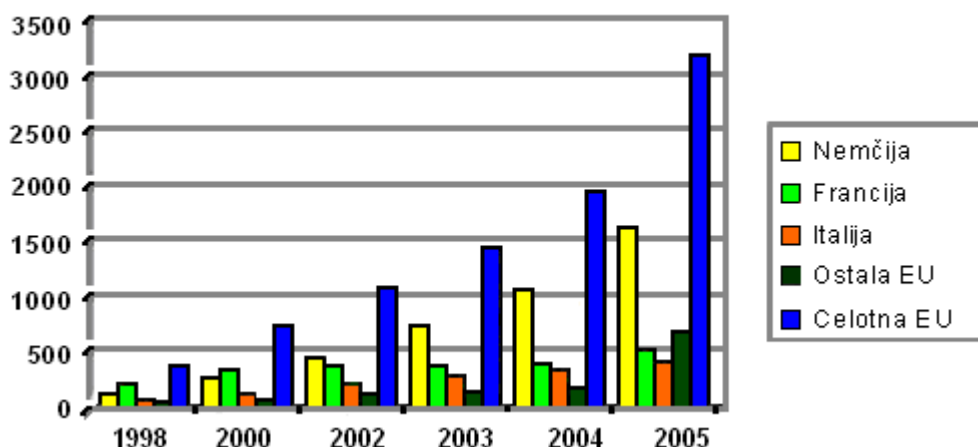
S prihodom cenejšega naftnega goriva, natančneje s prihodom prečiščene frakcije surove nafte, ki naj bi se jo uporabljalo kot glavno gorivo v dizelskih motorjih, so rastlinska olja počasi tonila v pozabo. Ponovna uporaba rastlinskih olj je zabeležena v času druge svetovne vojne zaradi kriznih situacij, ki so vladale na naftnem trgu. Ker pa je bilo po drugi svetovni vojni naftnega goriva v izobilju, se je proizvodnja biodizla povsem opustila. Avtomobilska industrija se je tako preusmerila le na izdelavo motorjev, namenjenih petrokemičnim dizelskim gorivom. Motorje so dopolnjevali in izpopolnjevali, vse dokler niso našli najboljšega izkoristka za nižja viskozna fosilna goriva (fosilna goriva imajo v primerjavi z biodizelskim gorivom nižjo viskoznost). (Fangrui, 1999)

Zaradi vse višjih cen surove nafte, neobnovljivih virov fosilnih goriv ter čedalje večje okoljske zaskrbljenosti in ozaveščenosti svetovnega prebivalstva, je ponovno prišlo do velikega zanimanja za uporabo naravnih goriv. (Fangrui, 1999)

Biodizel, ki se pridobiva iz rastlinskega olja in metanola, se imenuje metilni ester maščobnih kislin (Fatty Acid Metil Ester) in je najpogosteje uporabljeno gorivo v dizelskih motorjih. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

Tako gorivo se lahko uporablja v vseh novih modelih osebnih avtomobilov z dizelskim motorjem (Audi, BMW, Citroën, Ford, Mercedes, Peugeot, Seat, Škoda, Volvo, Volkswagen), v tovornjaki (Hanomag-Komatsu, Iveco Magirus, Man AG, Mercedes) in v kmetijski mehanizaciji (Butcher PT, Case-IH, Deutz-Fahr, Fiatagri, Ford, Hürlimann, John-Deere, Massey-Ferguson, Same, Steyr, Zetor). Pri starejših modelih je mogoče kupiti dele za naknadno vgradnjo, ki omogočajo uporabo tako plinskega olja kot tudi biodizelskega goriva. (Golobič in Strle, 2003; Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

V državah EU je bilo v letu 2004 proizvedeno 1,9 milijonov ton biodizla, leta 2005 pa že 3,2 milijona ton (60 % več). V letu 2006 je Nemčija proizvedla 2,6 milijona ton, Slovenija pa okoli 17 tisoč ton biodizla (leta 2005 je Slovenija proizvedla 8 tisoč ton biodizla). Veliki proizvajalki biodizla sta še Francija (775 tisoč ton) in Italija (857 tisoč ton) (Slika 4). (<http://www.ebb-eu.org/stats.php>, 12. jan. 2007)



Slika 4: Proizvodnja biodizelskega goriva v državah EU

Kljub vsem naporom, ki so jih vložile evropske države za uresničitev sprejete direktive, večini od teh ni uspelo doseči najmanjšega, 2 % tržnega deleža biogoriv za leto 2005. V večini primerov se je tržni delež gibal okrog 1,5 %, medtem ko je Slovenija dosegla le 0,68 % tržnega deleža. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

SLOVENIJA

Naftna družba Petrol je že pred časom objavila, da je začela v petrokemično dizelsko gorivo, ki je naprodaj na naših bencinskih servisih, vmešavati biodizel, torej gorivo, pridobljeno iz bioloških virov oziroma rastlin. S tem naj bi se tudi Slovenija odzvala na

priporočilo EU o zmanjšanju porabe fosilnih goriv, ki predvideva, da naj bi do leta 2010 goriva vsebovala minimalno 5,75 % energentov iz alternativnih virov, do leta 2020 pa že 20 %. (Tomc, 2006)

Biodizel, kakršnega v petrokemično dizelsko gorivo meša naftna družba Petrol, nastaja iz olja oljne ogrščice. To je industrijska rastlina, ki uspeva tudi na naših tleh in v našem podnebjju (Slika 5).



Slika 5: Cvet oljne ogrščice (levo) in biodizel, narejen iz njenega semena (desno)

V Sloveniji obstaja že kar nekaj proizvajalcev biodizla: Nafta Lendava, GEA, PINUS in Jerič-Murska Sobota. Ocenjena kapaciteta GEA-e, PINUS-a in Jerič-a je od 3–8 tisoč ton na leto, Nafta Lendava pa 50 tisoč ton in več na leto. Pojavljajo pa se tudi nove ideje o odprtju tovarn v Ljubljani, Kopru, Brežicah in Lendavi. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006; Tomc, 2006)

Nafta Lendava bo skupaj z avstrijskim partnerjem CMB Maschinenbau & Handels iz Gradca v Lendavi zgradila največjo tovarno za izdelavo biodizla v Sloveniji in eno največjih v Evropi. Obratovati bo začela na začetku prihodnjega leta. V njej bodo izdelali 60 tisoč ton biodizla in 6 tisoč ton metanola letno, kar predstavlja 88 % celotne proizvodnje v Sloveniji. Surovine bodo na začetku uvažali iz tujine, postopno pa začeli vključevati tudi domače pridelovalce, saj je to priložnost za prestrukturiranje kmetijstva. (Gerenc̄er, 2007)

Po zagotovilih kmetijskega ministrstva lahko pričakujemo, da bo do leta 2010 3.500 hektarjev površin namenjenih za pridelavo oljne ogrščice. Na teh površinah bi lahko v primeru ekološke pridelave proizvedli 2.080 ton oljne ogrščice, kar pomeni 1,8 ton pridelka na hektar, v primeru klasične pridelave pa 4.200 ton oljne ogrščice oziroma 3 tone pridelka na hektar. Obstajajo ocene, da so v Sloveniji na razpolago površine med 6.000 in 7.000 hektarji, na katerih bi lahko pridelali največ 8.400 ton biodizla s klasično pridelavo, z ekološko pridelavo pa polovico manj. Poleg oljne ogrščice so vir za izdelavo biodizla tudi rabljeno rastlinsko olje in živalske maščobe. Po nekaterih ocenah bi v Sloveniji lahko na leto pridobili približno 20 tisoč ton omenjenih odpadnih surovin. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

Ljubljanski potniški promet je leta 2005 testiral uporabo različnih mešanic biodizelskega goriva s petrokemičnim dizelskim gorivom z namenom njegove trajne uporabe v vseh

primernih avtobusih mestnega potniškega prometa. Uporabljali so mešanico 20 % biodizla in 80 % petrokemičnega dizelskega goriva. Zaradi prevelikih težav, povezanih s skladiščenjem te mešanice, so se odločili, da prekinejo njegovo uporabo in raje preidejo na čist biodizel. S pomočjo izvajanja številnih meritev so prišli do naslednjih ugotovitev: količina trdnih delcev v izpuhu se je zmanjšala za približno 57,5 %, ravno tako se je zmanjšala moč motorja za približno 6 %, medtem ko se je poraba goriva zvišala za približno 9,4 % na 100 km. O opustitvi uporabe biodizla ne razmišljajo, saj bodo odločilne spremembe znane šele po večji količini prevoženih kilometrov. (Slika 6) (Javno podjetje ..., 2006)



Slika 6 : Avtobus Ljubljanskega potniškega prometa, ki za osnovno gorivo uporablja biodizel

2.4 Prednosti in slabosti biodizla

Prednosti biodizla:

- ker ga lahko s primerno opremo pridelava vsaka država zase (odvisno od razpoložljivih surovin), to zmanjšuje odvisnost od tujih dobaviteljev plinskega olja oziroma surove nafte za predelavo;
- z razliko od ostalih fosilnih goriv je manj vnetljiv, zato je bolj varen za rokovanje in prevoz;
- je primeren za uporabo na smučiščih in vodovarstvenih področjih, ker se gorivo v 30 dneh biološko razgradi (ne ogroža vodnih virov);
- je zelo fleksibilen dodatek petrokemičnemu dizelskemu gorivu, saj že 1–2 % mešanica biodizla zmanjša emisijo škodljivih plinov, izjema so le emisije NO_x;
- ima boljše mazalne lastnosti, zato se motorni deli manj trošijo;
- hitrost izgorevanja plamena je nižja, zato motor manj 'klenka', posledica je manjša obremenitev batov in ležajev;
- ima pozitivno kisikovo energetsko bilanco, kar pomeni, da rastlina, ko raste, sprosti več kisika, kot pa ga porabi pri izgorevanju tega olja. Z drugimi besedami, zemlja ne spreminja v toplo gredo.

Biodizel pa ima tudi nekaj slabosti:

- je dražji od petrokemičnega dizelskega goriva in ne omogoča velikih dobičkov;
- ima 5–10 % nižjo kurilno vrednost, zato motor izgubi na moči;
- obstajajo problemi z garancijo na delovanju motorja, saj nekateri proizvajalci avtomobilskih motorjev ne dajejo garancije na delovanje motorja, če se za gorivo uporablja biodizel;
- pri nižjih temperaturah se pojavijo težave ob zagonu motorjev; najnižja temperatura, pri kateri je gorivo še uporabno, je $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri biodizelskem gorivu in $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri petrokemičnem dizelskem gorivu;
- motorji, izdelani pred letom 1994, večinoma potrebujejo delne predelave za adaptacijo na biodizelsko gorivo (zamenjava plastičnih in gumenih materialov);
- višja viskoznost goriva;
- mašenje filtrov;
- potencialni problemi pri skladiščenju.

Biodizelsko gorivo, ki je med vsemi biogorivi najbolj preizkušeno, je zaradi možnosti pridelave oljne ogrščice ter njene nadaljnje predelave za Slovenijo zelo pomembno. Ključni dejavnik uporabe biodizla v sektorju prevoza je ekologija, saj so emisije pri izgorevanju biodizla bistveno nižje kot v primeru petrokemičnega dizelskega goriva. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

2.5 Emisije ob izgorevanju biodizla

V splošnem načelu velja, da je znižanje posameznih vrst emisij večje pri uporabi 100 % biodizla, pri uporabi mešanic biodizla z običajnim petrokemičnim dizelskim gorivom pa manjše, odvisno od deleža biodizla v mešanici.

SO₂: odsotnost žveplovih spojin zmanjšuje tvorbo emisij sulfatov, ki tvorijo v atmosferi žveplovo(VI) kislino (kisel dež). V mešanicah biodizla z običajnim petrokemičnim dizelskim gorivom se sorazmerno znižuje vsebnost žvepla in s tem emisije žveplovih spojin. Pri uporabi 100 % biodizla pa tovrstnih emisij ni. (Golobič in Strle, 2003)

Ogljikovodiki (CH): popolnejše izgorevanje biodizla in izboljšanje izgorevanja mešanic biodizla s petrokemičnim dizlom vodi do zmanjšanja emisij v okolje. Številnim študijam na različnih tipih vozil so skupne ugotovitve, da je zmanjšanje emisij skupnih ogljikovodikov bistveno večje pri biodizlu (80–90 % znižanje emisij). Pri mešanicah biodizla in običajnega petrokemičnega dizelskega goriva pa manjše, vendar še vedno zelo pomembno (20–30 % znižanje emisij). (Golobič in Strle, 2003)

Trdni delci (PM: particulate matter): dim in saje sta naraščajoča problema v kvaliteti urbanega zraka, saj povzročata širok spekter zdravstvenih težav. Neugoden vpliv na zdravje še najbolj občutijo tisti ljudje, ki imajo oslABLJENA dihalna. Biodizel zmanjša emisijo trdnih delcev tudi za 65 %, kar vodi v 94 % zmanjšanje tveganja za nastanek raka. Na splošno velja, da večja kot je vsebnost kisika v biodizlu, večje je zmanjšanje tovrstnih emisij. Rezultati so ponovno boljši pri uporabi 100 % biodizla. (CytoCulture International, 1999)

CO: zmanjšanje emisij je znova odvisno od vsebnosti kisika v gorivu, popolnejša oksidacija namreč vodi do popolnejšega izgorevanja v CO₂. Mešanica goriva B20 (20 % biodizla in 80 % petrokemičnega dizelskega goriva) zmanjša emisijo ogljikovega

monoksida za 15 %, medtem ko uporaba čistega biodizla (B100) vodi tudi do 75 % zmanjšanja teh emisij. (Golobič in Strle, 2003)

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH): aromatske spojine v 100 % biodizlu niso prisotne, zato tovrstnih emisij ni. V mešanici z 20 % biodizlom pa jih je manj kot pri običajnem petrokemičnem dizelskem gorivu (30 % znižanje emisij). (CytoCulture International, 1999)

NO_x: so glavni krivci za tvorbo ozona, so pa tudi neke vrste pokazatelj kakovosti notranjega izgorevanja goriva. Prav zaradi višje vsebnosti kisika v biodizlu, višje cetanske vrednosti in popolnejšega izgorevanja goriva v izgorevalni komori se povečajo emisije NO_x za okoli 13 %. Emisije lahko zmanjšamo s spremembo kompresijskega razmerja v izgorevalni komori, vendar vsak popravek oziroma znižanje emisij NO_x povzroči zvišanje ostalih emisij – emisij ogljikovodikov, PM in CO. (Poročevalec državnega sveta RS, 2006)

CO₂: z okoljskega vidika je biodizel uvrščen med 'zeleno' gorivo, ker se ves sproščen ogljikov dioksid, ki nastane pri popolnem izgorevanju goriva, ponovno veže iz atmosfere s pomočjo primarnih producentov, ki ga nadalje uporabijo za rast in razvoj. Študije so pokazale, da se pri izgorevanju 1 litra petrokemičnega dizelskega goriva sprosti okrog 2,6 kg ogljikovega dioksida. Z uporabo biodizla pa se emisije ogljikovega dioksida zmanjšajo za 78 %. (Barnwal in Sharma, 2004) Na količino emitiranega ogljikovega dioksida vplivajo tudi metode obdelovanja sejanih površin. Pri proizvodnji biodizla iz drugih virov (živalske maščobe) pa energetska bilanca ni tako ugodna. (Golobič in Strle, 2003)

2.6 Načini proizvodnje biodizla

Obstaja več različnih načinov pridobivanja biodizla. Nekatere izmed metod so bolj, druge pa manj pogoste, npr. transesterifikacija je daleč najbolj pogosto uporabljena, medtem ko reakcijo s superkritičnim metanolom uvrščamo med najnovejšo metodo pridobivanja biodizla. (Barnwal in Sharma, 2004; Demirbas, 2003; Khan, 2002)

2.6.1 Direktna uporaba čistega rastlinskega olja ali pa njegove mešanice v različnih razmerjih s petrokemičnim dizelskim gorivom

Glavni problem pri neposredni uporabi naravnega rastlinskega olja je visoka viskoznost. Kljub temu, da so kratkoročni testi z uporabo čistega rastlinskega olja v navadnih dizelskih motorjih prinesli pozitivne rezultate, pa so se dolgoročno pojavili številni problemi, ki so nakazovali na nezmožnost uporabe čistega olja. Te težave so bile predvsem v pregrevanju injektorja, večjem odlaganju ogljika v motorjih, mašenju cevi in filtrov za gorivo, strjevanju olj pri nižjih temperaturah ter v nepopolnem izgorevanju goriva. Zaradi omenjenih težav se je uporaba čistega rastlinskega olja v mešanici s petrokemičnim dizelskim gorivom opustila. (Barnwal in Sharma, 2004; Demirbas, 2003; Ma in Hanna, 1999)

2.6.2 Mikroemulzija z nižjimi alkoholi

Mikroemulzija rastlinskih olj je mešanica olja s topilom, kot so 1-butanol, metanol in etanol, s katero rešimo problem visoke viskoznosti rastlinskih olj. Definirana je kot koloidna raztopina s koloidi v območju 1–150 nm, ki se iz olja in alkohola tvori ob pomoči enega ali več ionskih ali neionskih tenzidov. Vendar pa pri tem postopku obstajajo tehnični problemi, kot so odlaganje ogljika, kontaminacija mazivnih olj in nepopolno izgorevanje goriva, ki zmanjšajo vrednost tega načina pridobivanja biodizla. (Ma in Hanna, 1999; Demirbas, 2003;)

2.6.3 Piroliza

Piroliza je kemijski razkroj, pri katerem prihaja do pretvorbe ene snovi v drugo snov ob prisotnosti visoke temperature oziroma segrevanja v odsotnosti zraka ali kisika s spreminjajočimi parametri temperature (450–850 °C). V nekaterih primerih se poleg omenjenih pogojev uporablja še katalizator (SiO_2 ali Al_2O_3), ki cepi dolgo maščobno kislinsko verigo in tvori manjše verige molekul – alkane, alkene, alkadiene, karboksilne kisline in aromatske spojine. Pirolizo se izvaja že več kot sto let, največje izdelovalke pa so tiste države, ki najbolj občutijo pomanjkanje naftnih derivatov. Produkt, nastal pri tem postopku, pa ima lastnosti bolj podobne bioplinu kot pa biodizelskemu gorivu. Ker pa se tekom reakcije odstrani še molekula kisika, se njegova okoljska vrednost bistveno zmanjša. (Ma in Hanna, 1999; Demirbas, 2003)

2.6.4 Biokataliza

Običajno uporabljeni biokatalizatorji so lipaze, ki za ohranitev svojih katalitičnih aktivnosti zahtevajo dobro kontrolirane življenjske pogoje. Da lahko lipaze uporabimo kot katalizatorje, morajo zadostiti določenim kriterijem. Od njih se zahteva, da so dovolj preprosti, splošno razširjeni in primerni za takojšno uporabo. Hidrolitični encimi so daleč najbolj pogosto uporabljeni, saj so poleg zgoraj omenjenih lastnosti še dovolj stabilni, ne potrebujejo koencima in zelo pogosto tolerirajo organska topila. (Khan, 2002)

2.6.5 Reakcija brez uporabe katalizatorja

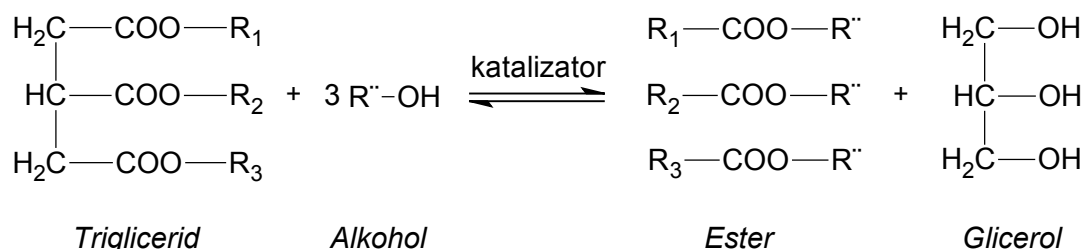
Reakcija med alkoholom in trigliceridom lahko poteče tudi brez dodatka kislega ali bazičnega katalizatorja, vendar je taka reakcija, v primerjavi s katalizirano reakcijo, izredno počasna.

2.6.6 Transesterifikacija

Transesterifikacija, imenovana tudi alkoholiza, je reakcija med lipidom in alkoholom, pri čemer se tvori ester (biodizel) in glicerol. Glavni namen te reakcije je zmanjšanje viskoznosti olja oziroma maščobe, da se jo lahko uporabi kot gorivo v dizelskih motorjih. (Ma in Hanna, 1999)

Reakcija transesterifikacije poteka v več zaporednih stopnjah. Najprej se triglicerid pretvori v diglicerid, sledi pretvorba diglicerida v monoglicerid, slednji pa se pretvori še v ester maščobne kisline. Na vsakem od teh treh korakov pa se tvori ena molekula estra.

Celotna kemijska reakcija je podana na Sliki 7.



Slika 7: Transesterifikacija triglicerida z alkoholom

R_1 , R_2 in R_3 so dolge verige ogljikovih in vodikovih atomov, imenovane tudi maščobno kislinske verige. Poznamo več različnih tipov teh verig, ki v večjih ali manjših količinah sestavljajo rastlinska olja in živalske maščobe. To so palmitinska, stearinska, oleinska, linolenska, linolna kislina, itd. R'' pa predstavlja alkohol. (Barnwal in Sharma, 2005)

Običajna stehiometrija za reakcijo med lipidom in alkoholom je podana z molarnim razmerjem 1 : 3, tako da dobimo 3 mole maščobno kislinskega estra in 1 mol glicerola. Ker je reakcija transesterifikacije ravnotežna, se v praksi običajno uporablja višje molsko razmerje (1 : 6, 1 : 10). Tako se poveča ravnotežna koncentracija monogliceridnih estrov (biodizla) v reakcijski zmesi. (Demirbas, 2003)

Glavni faktorji, ki vplivajo na transesterifikacijo, so: molarno razmerje med trigliceridi in alkoholom, uporaba katalizatorja, reakcijska temperatura in reakcijski čas, vsebnost prostih maščobnih kislin ter prisotnost vode v oljih in maščobah. (Ma in Hanna, 1999; Aafaqi in sod., 2004)

Najpogosteje uporabljena rastlinska olja pri tem procesu so palmovo, sončnično, arašidovo, bombaževčevo, sojino, repično in kokosovo olje, med živalskimi maščobami pa loj in masti. Glavne razlike med njimi so, da so rastlinska olja nenasičena in pri sobni temperaturi tekoča, izjemi sta le kokosovo maslo in bombaževčevo olje, živalske maščobe pa vsebujejo nasičene maščobne kisline in so pri sobni temperaturi v trdni ali tekoči obliki. (Kodole in sod., 1997)

Alkoholi, uporabljeni v procesu transesterifikacije, so primarni ali sekundarni enovalentni alifatski alkoholi, ki vsebujejo 1–8 ogljikovih atomov. Sem prištevamo metanol, etanol, propanol, butanol in amilalkohol. Metanol in etanol sta najpogosteje uporabljena, predvsem metanol, ker je cenejši in ima boljše fizikalne in kemijske lastnosti (je polaren in ima krajšo verigo). (Demirbas, 2003; Ma in Hanna, 1999)

Reakcija je lahko katalizirana z bazičnimi, kislimi ali pa encimskimi katalizatorji. Katalizatorje se uporablja za izboljšanje reakcijskega razmerja med alkoholi in trigliceridi ter za pridobitev večjih količin estra. Alkalno katalizirana transesterifikacija je komercialno najpogosteje uporabljena, saj je veliko hitrejša od kislih ali encimskih

katalizatorjev. Ima pa eno pomanjkljivost, saj se pri prisotnosti vode ali prostih maščobnih kislin tvori milo, ki vodi do zmanjšanja tvorbe estra in oteži njegovo separacijo od glicerola. Ta problem rešimo z uporabo popolnoma suhih reaktantov, kjer se znebimo proste vode, s presežkom alkohola pa prostih maščobnih kislin. (Ma in Hanna, 1999)

Kot stranski produkt transesterifikacije je glicerol, ki se ga skupaj z drugimi pripravki uporablja v farmacevtski, kozmetični in tobačni industriji. Je tudi pomembna surovina v proizvodnji plastičnih mas (alkidne smole) in razstreliv. (Tematski leksikoni, 2004)

2.6.7 Reakcija s superkritičnim metanolom

Transesterifikacija ogrščičnega olja s superkritičnim metanolom se je izkazala za izredno uspešno reakcijo, saj je bil donos estra kar 95 % že v prvih 4 minutah, pri danih reakcijskih pogojih: reakcijska temperatura 350 °C, tlak 300 bar in molarno razmerje med metanolom in oljem 42 : 1. Hitrost reakcije se z višanjem temperature (300–500 °C) še povečuje, vendar se nad 400 °C pojavi degradacija trigliceridnih molekul. Pri nižjih temperaturah (200–230 °C) pa je donos metilnega estra občutno nižji, saj doseže 68–70 % šele po eni uri. Ker ta postopek ne potrebuje katalizatorja, je končno čiščenje biodizla hitrejše in okolju prijaznejše. (Barnwal in Sharma, 2004; Khan, 2002)

Primerjava postopka med superkritičnim metanolom in transesterifikacijo je podana v Tabeli 2.

Tabela 2: Primerjava postopka med superkritičnim metanolom in transesterifikacijo

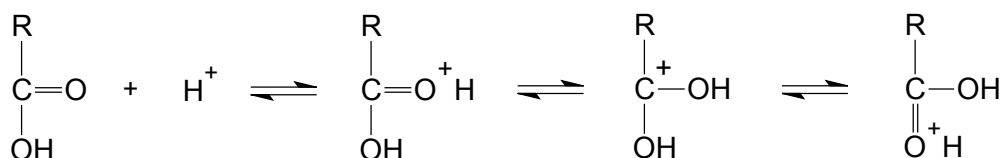
	Transesterifikacija	Superkritični metanol
<i>Reakcijski čas</i>	1–6 h	0,067 h
<i>Reakcijski pogoji</i>	1 bar, 30–60 °C	300 bar, 350 °C
<i>Katalizator</i>	<i>bazični ali kisli</i>	–
<i>Pretvorba v ester</i>	<i>običajno 97 %</i>	98,5 %
<i>Odstranitev nečistoč</i>	<i>metanol, katalizator in milo</i>	<i>metanol</i>
<i>Proces</i>	<i>zahteven</i>	<i>zahteven</i>

2.6.8 Esterifikacija prostih maščobnih kislin

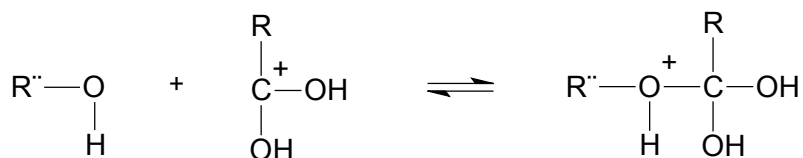
Esterifikacija je reakcija med prosto maščobno kislino in alkoholom, pri čemer se tvori maščobno kislinski ester in voda. Esterifikacija je tipično kislo katalizirana in poteče zelo počasi brez prisotnosti močne kisline, kot so žveplova, fosforjeva, metansulfonska

(oziroma kakšna druga sulfonska kislina), klorovodikova in druge močne kisline. (Aafagi in sod., 2004; Khan, 2002)

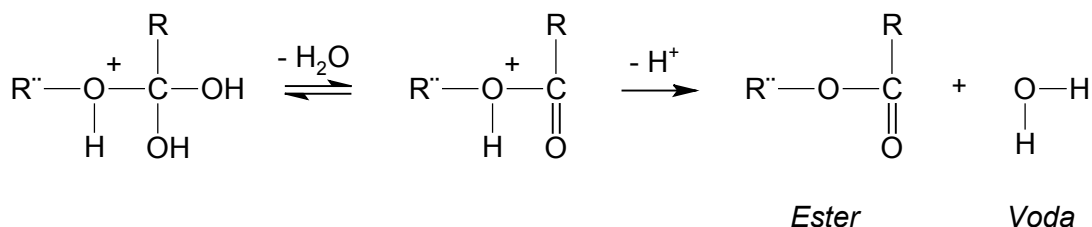
Esterifikacijska reakcija je uvrščena med standardne kemijske reakcije. Pri tej reakciji v prvi fazi reagirata prosta maščobna kislina in vodikov ion katalizatorja. Nastane protonirana maščobna kislina, ki v nadaljevanju reagira z alkoholom. Končen produkt reakcije sta ester in voda (Slika 8).



Prosta maščobna kislina



Alkohol



Slika 8: Reakcijski mehanizem kislino katalizirane esterifikacije

H⁺ ioni (žveplove(VI) kisline) delujejo pri tej reakciji kot katalizator, po drugi strani pa delujejo tako, da odtegujejo vodo iz reakcijske mešanice. Nastalo vodo je potrebno iz te reakcijske mešanice odstraniti, v primeru da tega ne storimo, imamo kot rezultat manjši donos končnega produkta – estra.

Reakcijo esterifikacije se uvršča med endotermne in reverzibilne reakcije. Ker reakcija poteka v obe smeri, je visoko pretvorbo estra možno doseči, samo če je obratna reakcija minimalna (reakcija, ki poteka v levo stran). Poznani sta dve poti, s katerima lahko vplivamo na položaj ravnotežja. Prvi način je z odstranjevanjem nastale vode, ki se tvori tekom kemijske reakcije. Drugi, pogostejši postopek, pa je z uporabo presežka enega od reaktantov, običajno prevzame to vlogo kar alkohol. (Aafagi in sod., 2004; Kocsisova in sod., 2005)

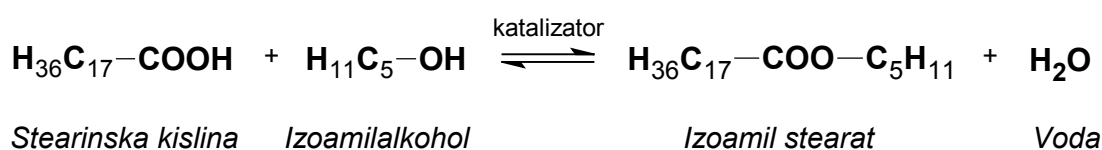
Esterifikacija je tipična reakcija drugega reda, ki pa se s presežkom enega od reaktantov pretvori v reakcijo psevdoprvega reda. (Kocsisova in sod., 2005)

V okviru diplomske naloge smo izvedli postopek esterifikacije, kjer smo uporabili naslednje reaktante:

- stearinsko kislino kot modelno spojino za rabljeno maščobo;
- izoamilalkohol kot modelno spojino destilacijskega ostanka (patočnega olja) ter
- žveplovo(VI) kislino in železov(III) sulfat(VI) dihidrat kot kislila katalizatorja.

Podrobnejši opis uporabljenih reaktantov je podan v poglavju 2.6.8.3.

Reakcijo, ki nastane med kislino, alkoholom in katalizatorjem, pa lahko zapišemo tudi v preprostejši obliki:

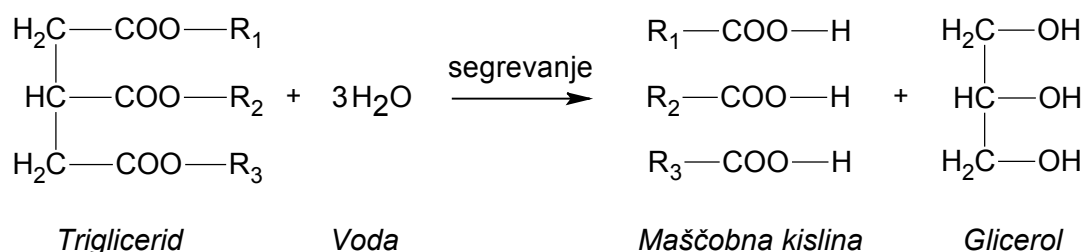


Slika 9: Esterifikacijska reakcija med stearinsko kislino in izoamilalkoholom, pri čemer se tvori izoamil stearat in voda

2.6.8.1 Hidroliza

Hidroliza lipidnih oblik v heterogenem reakcijskem sistemu je razdeljena na dve tekoči fazi. Disperzna tekoča faza vsebuje vodo in glicerol, medtem ko je homogena lipidna faza sestavljena iz maščobne kisline in triglicerida. Hidroliza triglicerida poteka v lipidni fazi preko digliceridov in monogliceridov. V današnjem času se najbolj pogosto uporablja postopek hidrolize brez uporabe katalizatorja pri tlaku 6–120 bar in temperaturi 210–260 °C (Slika 10). Pri tem postopku ne dobimo biodizla, temveč proste maščobne kisline, ki so lahko surovina za izdelavo biodizla. (Khan, 2002)

Postopek hidrolize je zanimiv predvsem za predelavo manj kakovostnih (rabljenih) maščob z visoko vsebnostjo prostih maščobnih kislin.

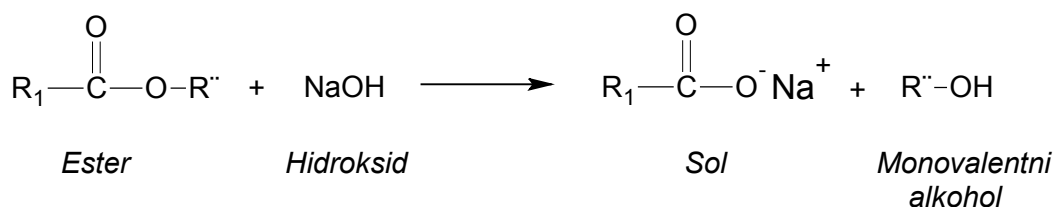


Slika 10: Hidroliza triglicerida v maščobno kislino in glicerol

Oznake R₁, R₂ in R₃ predstavljajo maščobno kislinsko verigo.

2.6.8.2 Saponifikacija

Saponifikacija oziroma umiljenje je obratna reakcija estrenja (Slika 11). Ime je dobila po alkalni hidrolizi maščob v mila in glicerol. Tudi za to reakcijo je značilno, da se tekom kemijske reakcije ne tvori biodizel. Tvori pa se sol maščobe kisline kot vmesna stopnja pri kisli sintezi estra iz maščobne kisline, še posebej, če kot surovino uporabimo manj kakovostne maščobe z visoko vsebnostjo prostih maščobnih kislin.



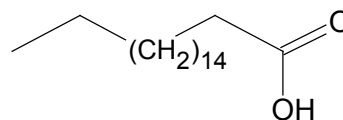
Slika 11: Tvorba mila iz estra

Oznaka R₁ predstavlja maščobno kislinsko verigo, R'' pa alkohol.

2.6.8.3 Uporabljeni reaktanti v procesu esterifikacije

MODELNA SPOJINA ZA RABLJENO MAŠČOBO: **Stearinska kislina**

Stearinska kislina se po IUPAC-u imenuje oktadekanojska kislina, poznana pa je tudi pod drugimi imeni: heptadekan-1-karboksilna kislina, talgična kislina, n-oktadekanojska kislina itd. Uvrščamo jo med nasičene maščobne kisline z molekulsko formulo **C₁₈H₃₆O₂** in molsko maso 284,47 g/mol. Prodaja se kot bela kristalna snov v obliki lističev, ki ima specifičen vonj po loju (Slika 12). (The Merck index, 1976)



Slika 12: Stearinska kislina (levo) in njena molekularna struktura (desno)

V njeni sestavi je 75,99 % ogljika, 12,76 % vodika in 11,25 % kisika. Točka tališča se giblje med 69–70 °C, kjer doseže gostoto 0,847 g/mL. 383 °C pa je njena temperatura vrelišča. Nahaja se kot glicerid v rastlinskih oljih kot tudi v živalskih maščobah (Tabela 3). Poznana je tudi sintetična izdelava s postopkom hidrogenacije olja bombaževčevih semen. En gram stearinske kisline se raztopi v 21 mL alkohola, 5 mL benzena, 26 mL acetona, medtem ko se v vodi praktično ne topi oziroma se topi izredno malo.

Stearinsko kislino se uporablja v zdravstvu za prevleko tablet in grenkih zdravil, za mazila v kozmetični industriji, za izdelavo sveč itd. (The Merck index, 1976)

Tabela 3: Delež (% glede na težo) stearinske kisline v rastlinskih oljih in živalskih maščobah

Rastlinsko olje	Stearinska kislina	Živalske maščobe in olja	Stearinska kislina
	18 : 0		18 : 0
<i>Kakavovo</i>	35,5	<i>Goveji loj</i>	13,7
<i>Kokosovo</i>	4,3	<i>Ovčji loj</i>	22,9
<i>Oljčno</i>	2,8	<i>Piščančja mast</i>	6,5
<i>Bombaževčevo</i>	2,5	<i>Svinjska mast</i>	13,7
<i>Palmovo</i>	4,5	<i>Ribje olje (slanik)</i>	1,4
<i>Arašidovo</i>	4,0		
<i>Repično</i>	0,8 oz 1,8*		
<i>Sezamovo</i>	4,8		
<i>Sojino</i>	3,7 oz 28,1*		
<i>Sončnično</i>	4,1 oz 4,3*		

* gensko spremenjeno

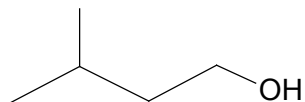
Oznaka 18 : 0 pod stearinsko kislino pomeni, da je stearinska kislina sestavljena iz 18 ogljikovih atomov, med katerimi ni nobenih dvojnih vezi.

V Tabeli 3 so prikazana komercialno najpomembnejša rastlinska olja in živalske maščobe glede na delež stearinske kisline. Sestava maščobnih kislin je namreč najpomembnejši faktor, ki daje posamezni oljnici industrijsko uporabnost in s tem komercialno vrednost. Vrednosti pa se lahko tudi spreminjajo. Odvisne so od lokacije pridelave, vremenskih pogojev pa tudi od genetskih posegov. (Lipidi 30 let študija živilske tehnologije, 1992)

MODELNA SPOJINA DESTILACIJSKEGA OSTANKA: **Izoamilalkohol**

Izoamilalkohol se po IUPAC-u imenuje 3-metil-1-butanol, poznan pa je tudi pod imenom izobutil karbinol in fermentacijski amilalkohol. Njegova molekulska formula je $C_5H_{12}O$, kar ustreza 88,15 g/mol molske mase. Je glavna komponenta fermentiranega amilalkohola in patočnega olja. (The Merck index, 1976)

Prodaja se ga kot brezbarvno tekočino z izredno močnim vonjem in ostrim, pekočim okusom (Slika 13).



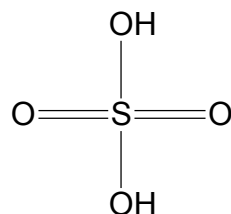
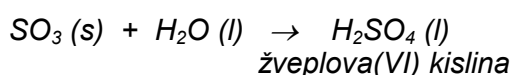
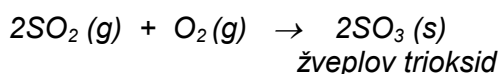
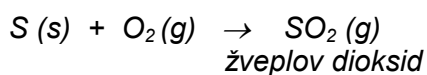
Slika 13: Izoamilalkohol (levo) in njegova molekularna struktura (desno)

Kemijsko je sestavljen iz 68,13 % ogljika, 13,72 % vodika ter 18,15 % kisika. Njegova vžigna točka je 53,7 °C. Gostoto 0,813 g/cm³ doseže pri 13 °C, temperaturo vrelišča pa pri 131,6 °C. Pri tej temperaturi je potrebna velika previdnost, saj so njegovi hlapi strupeni. Meša se z etrom, benzenom, kloroformom, oljem in alkoholom. Ravno tako je topen v vodi, in sicer se pri 14 °C raztopita 2 grama alkohola v 100 mL vode. (The Merck index, 1976)

Izoamilalkohol se uporablja kot topilo alkaloidov, maščob, rastlinskih smol, izoamilnih komponent, umetne svile, živosrebrega fulminata, lakov, v mikroskopiji pa za dehidracijo koloidnih raztopin. (The Merck index, 1976)

KATALIZATOR: Žveplova kislina

Žveplova kislina se po IUPAC-u imenuje žveplova(VI) kislina, poznana pa je tudi pod imenom vitriolovo olje. Žveplova(VI) kislina z molekulsko formulo **H₂SO₄** je nevnetljiva brezbarvna viskozna korozivna tekočina, ki nastane pri reakciji žveplovega trioksida z vodo (Slika 14). Industrijsko pridobivanje pa običajno poteka po kontaktnem postopku. Njena molekulsko masa znaša 98,08 g/mol, točka tališča je 10,3 °C, točka vrelišča pa 338 °C. (The Merck index, 1976)

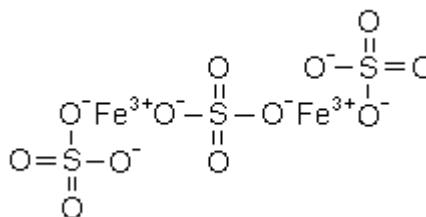


Slika 14: Prikaz kemijske reakcije, pri kateri se tvori žveplova(VI) kislina (levo) in njena molekularna struktura (desno)

Žveplovo(VI) kislino uvrščamo med močne mineralne kisline, saj ima že 0,5 molarna raztopina pH vrednost blizu ničle. V vodi se topi pri vseh koncentracijah. Med vsemi kemikalijami je ravno žveplova(VI) kislina tista, ki se jo proizvaja v največjih količinah (v letu 2001 je svetovna produkcija dosegla 165 milijonov ton). V njeni kemijski sestavi je 2,05 % vodika, 32,70 % žvepla in 65,25 % kisika. Uporablja se jo v proizvodnji fosforne kisline, aluminijevega sulfata, klorovodikove kisline, najlona, industriji predelovanja rude, industriji fosfatnih gnojil, petrokemiji itd. Uvrščena je med močne oksidante in dehidrante, saj odstrani molekule vode iz različnih organskih komponent. Komerzialno najpogosteje uporabljena je v 96–98 % raztopini. (The Merck index, 1976)

KATALIZATOR: Železov sulfat

Železov sulfat se po IUPAC-u imenuje železov(III) sulfat(VI) dihidrat. Uvrščamo ga med soli z molekulsko formulo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in molsko maso 435,91 g/mol. Prodaja se ga v obliki prahu rumenosive barve (Slika 15).



Slika 15: Železov(III) sulfat(VI) dihidrat (levo) in struktura soli (desno)

V njegovi sestavi je 25,62 % železa, 22,06 % žvepla, 51,39 % kisika in 0,93 % vodika.

Uporablja se ga za proizvodnjo berlinskega modrila, kot oksidant ipd. (Leksikon Cankarjeve založbe, 1988)

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Reagenti in raztopine

Uporabili smo naslednje kemikalije in reagente

- stearinska kislina, 97 % čistost, Merck;
- izoamilalkohol, 98+ % čistost, Aldrich;
- H_2SO_4 , 95–97 % čistost, Fluka, služi kot homogen katalizator;
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 78 % čistost, RdH, služi kot heterogen katalizator;
- n-amil heksanoat, 98+ % čistost, Aldrich, služi kot interni standard;
- natrijev karbonat, 99,5 % čistost, Fluka, služi kot sredstvo za nevtralizacijo;
- etil acetat, 99,5 % čistost, Fluka, služi za ekstrakcijo in razredčevanje vzorca;
- deionizirana voda (Nanopure, Bernstaedt).

V 500 mL steklenico smo zatehtali 25 g natrijevega karbonata in dodali 500 mL deionizirane vode. Koncentracija tako dobljene raztopine je bila 4,76 %. Zaprto steklenico smo postavili v ultrazvočno kopel, kjer se je natrijev karbonat raztopil in dobro premešal. Pripravljeno raztopino smo v zaprti steklenici hranili pri sobni temperaturi. S pomočjo te raztopine smo nevtralizirali kisli katalizator, ki smo ga uporabili pri kemijski reakciji esterifikacije.

3.2 Instrumenti in ostali pripomočki

Uporabljeni instrumenti in ostali pripomočki:

- šaržni reaktor;
 - kadica iz pleksi stekla;
 - dvogrla reakcijska bučka z volumnom 100 mL;
 - vodocevnii kačasti hladilnik;
- termostat ULTRA 2000, elektromehanika Labonova;
- plinski kromatograf Agilent 6890, opremljen s FID detektorjem in avtomatskim injektorjem;
- kuhalnik z magnetnim mešalom Yellow Line in Assistent TMA 2071;
- tehtnica Mettler Toledo AB 104, merilno območje od 10 mg do 101 g;
- tehtnica Mettler Toledo PB 602, merilno območje od 0,5 g do 610 g;
- avtomatske pipete Hirschmann Laborgerate z volumnom od 100–1000 μL , 2–20 μL ter 5000 μL ;
- ultrazvočna kopel SONIS;
- pH meter Hanna instruments 8417;
- epruvete;
- stojalo za epruvete;
- viala z volumnom 2 mL;
- čaše;
- filter papir;
- termometer;
- aluminijasta folija.

Reakcijsko mešanico smo analizirali s plinskim kromatografom s plamensko ionizacijskim detektorjem (GC-FID), pri čemer smo določili relativne koncentracije stearinske kisline, izoamil stearata in izoamilalkohola glede na interni standard n-amil heksanoat.

3.3 Kromatografski pogoji za GC-FID

Za spremljanje poteka kemijske reakcije med stearinsko kislino in izoamilalkoholom smo uporabili naslednji kromatografski sistem in kromatografske pogoje:

- Kromatografski sistem:
 - kolona: Agilent HP-5;
 - dimenzije kolone: 30 m × 320 μm × 0.25 μm;
 - stacionarna faza: polidimetil siloksan s 5 % fenil metil siloksana;
 - mobilna faza: He 5.0;
- avtomatski vzorčevalnik:
 - način injiciranja: split (razdeljeni vzorec);
 - razmerje 20.0 : 1;
 - pretok: 24.7 ml/min;
 - volumen injiciranja vzorca: 0.2 μL;
 - temperatura: 250 °C;
 - tlak: 50.0 kPa;
 - celotni pretok: 28.6 ml/min;
- detektor: plamensko ionizacijski detektor:
 - temperatura: 250 °C;
 - pretok H₂: 40.0 ml/min;
 - pretok zraka: 300 ml/min;
 - pretok »makeup« plina-N₂: 35.0 ml/min;
- čas analize: 20 min;
- temperaturni program je prikazan v Tabeli 4.

Tabela 4: Temperaturni program za GC-FID.

TEMPERATURA [°C]	STOPNJA [°C/min]	ZADRŽEVANJE [min]	SKUPAJ [min]
80	–	2,00	2,00
150	15,0	0	6,67
250	25,0	10,00	20,67

3.4 Postopek esterifikacije

Ko je voda v kadici dosegla nastavljeno temperaturo termostata, smo v reakcijsko bučko dodali stearinsko kislino (14,2 g), izoamilalkohol (44,0 g) in magnetno mešalo. Šaržni reaktor je bil preko cevk povezan s termostatom, kar nam je omogočilo vzdrževanje konstantne temperature tekom kemijske reakcije (Slika 16).



Slika 16: Šaržni reaktor (levo) in njegova povezava s termostatom preko pritočne in iztočne gumijaste cevke (desno)

Po približno 5–10 minutah, odvisno od nastavljene temperature, se je stearinska kislina v bučki raztopila in kot rezultat smo dobili homogeno zmes. Iz te raztopine smo odvzeli prvi vzorec (t. i. vzorec 00), ki nam je služil za prikaz začetnega stanja v reakcijski mešanici. Ob dodatku katalizatorja v reakcijsko mešanico smo zabeležili čas, saj nam je ta trenutek predstavljal začetek eksperimenta. V določenih časovnih intervalih (Tabela 5) smo iz reakcijske mešanice s pomočjo pipete jemali po 0,6 mL vzorca, ga prenesli v epruveto, kjer smo ga raztopili v 4 mL že prej pripravljene topilne zmesi.

Topilna zmes je bila sestavljena iz:

- 4 mL etil acetata;
- 0,076 g n-amil heksanoata ($C_{11}H_{22}O_2$) ter
- 4 [L 4,76 % raztopine natrijevega karbonata (Na_2CO_3).

Raztopina natrijevega karbonata nam je služila kot nevtralizacijsko sredstvo. Tako smo preprečili poškodbe kolone v plinskem kromatografu zaradi uporabljenih kislih katalizatorjev oziroma zaradi uporabljene kisline (Tabela 6). Kot interni standard pa smo uporabili n-amil heksanoat.

Nadalje smo epruveto pokrili z aluminijasto folijo, da smo preprečili izhlapevanje etil acetata in jo za nekaj sekund postavili v ultrazvočno kopel, da se nam je vsebina dobro premešala. S pomočjo filter papirja smo del vsebine prefiltrirali v vialo, ki smo jo kasneje postavili na avtomatski injektor plinskega kromatografa.

Tabela 5: Potek vzorčenja v časovnih intervalih za različne katalizatorje v različnih temperaturnih območjih

Temperatura [°C]	KATALIZATOR		
	H_2SO_4		$Fe_2(SO_4)_3 \times 2H_2O$
	0,02 g	0,2 g	1,02 g
60	0. do 60. minute: na 10 min. 61. do 120. minute: na 15 min. 121. do 420. minute: na 20 min.	0. do 60. minute: na 5 min. 61. do 120. minute: na 10 min. 121. do 225. minute: na 15 min. 226. do 420. minute: na 20 min.	0. do 50. minute: na 5 min. 51. do 120. minute: na 10 min. 121. do 180. minute: na 15 min. 181. do 600. minute: na 25 min. 601. do 615. minute: na 15 min.
70	0. do 60. minute: na 5 min. 61. do 120. minute: na 10 min. 121. do 180. minute: na 15 min. 181. do 260. minute: na 20 min.	0. do 30. minute: na 3 min. 31. do 105. minute: na 5 min. 106. do 140. minute: na 10 min.	0. do 60. minute: na 10 min. 61. do 120. minute: na 15 min. 121. do 300. minute: na 20 min. 301. do 480. minute: na 30 min.
80	0. do 60. minute: na 5 min. 61. do 120. minute: na 10 min. 121. do 180. minute: na 15 min. 181. do 220. minute: na 20 min.	0. do 110. minute: na 5 min.	0. do 60. minute: na 10 min. 61. do 120. minute: na 15 min. 121. do 300. minute: na 20 min. 301. do 480. minute: na 30 min.
90	0. do 60. minute: na 5 min. 61. do 150. minute: na 10 min. 151. do 250. minute: na 20 min.	0. do 30. minute: na 1 min. 31. do 60. minute: na 5 min. 61. do 70. minute: na 10 min.	0. do 50. minute: na 5 min. 51. do 120. minute: na 10 min. 121. do 150. minute: na 30 min. 151. do 190. minute: na 20 min. 191. do 290. minute: na 30 min. 291. do 380. minute: na 30 min.

se nadaljuje

nadaljevanje

	KATALIZATOR		
<i>Temperatura [°C]</i>	H_2SO_4 in $Fe_2(SO_4)_3$		Brez katalizatorja
	<i>0,1 g in 0,5 g</i>	<i>0,1 g in 0,5 g</i>	–
60	<i>0. do 60. minute: na 10 min. 61. do 120. minute: na 15 min. 121. do 180. minute: na 20 min. 181. do 220. minute: na 40 min. 221. do 260. minute: na 20 min. 261. do 440. minute: na 30 min.</i>	<i>0. do 10. minute: na 5 min. 11. do 20. minute: na 10 min. 21. do 50. minute: na 5 min. 51. do 100. minute: na 10 min. 101. do 120. minute: na 20 min. 121. do 180. minute: na 15 min. 181. do 220. minute: na 20 min. 221. do 250. minute: na 30 min. 251. do 273. minute: na 23 min. 274. do 293. minute: na 20 min.</i>	<i>0. do 8. minute: na 8 min. 9. do 712. minute: na 30 min.</i>
70			<i>0. do 10. minute: na 10 min. 11. do 710. minute: na 30 min.</i>
80			<i>0. do 720. minute: na 30 min.</i>
90			<i>0. do 5. minute: na 5 min. 6. do 715. minute: na 30 min.</i>

Tabela 6: Prikaz količine 4,76 % raztopine Na₂CO₃, ki smo jo poleg topila dodali v vsako epruveto

Uporabljen katalizator	Množina katalizatorja na šaržo [mol]	Masa katalizatorja na šaržo [g]	Množina razt. Na ₂ CO ₃ na epruveto [mol]	Masa razt. Na ₂ CO ₃ na epruveto [g]	Dodatek razt. Na ₂ CO ₃ na epruveto [μL]
H ₂ SO ₄	0,0002	0,02	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-4}$	4
	0,002	0,2	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-3}$	40
Fe ₂ (SO ₄) ₃ × 2H ₂ O	0,002	1,02	$4,2 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-4}$	10
Brez katalizatorja	–	–	$4,2 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-4}$	10
H ₂ SO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ × 2H ₂ O	0,001 in	0,1 in	$8,4 \times 10^{-6}$ in	$8,9 \times 10^{-4}$ in	20 in
	0,002	0,2	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-3}$	40
	0,001	0,5	–	–	–

Za nevtralizacijo žveplove(VI) kisline, ki se je nahajala v eni epruveti oziroma v 0,6 mL vzorcu, smo potrebovali 4 oziroma 40 μL raztopine natrijevega karbonata.

Teoretično katalizator Fe₂(SO₄)₃ × 2H₂O ni potreboval nevtralizacije, ker se v reakcijski mešanici ni topil. Kljub temu pa smo vsak 0,6 mL vzorec nevtralizirali z dodatkom 10 μL raztopine natrijevega karbonata. Kot se je izkazalo kasneje, je bil dodatek nevtralizacijskega sredstva upravičen. Ugotovili smo, da se tekom kemijske reakcije zaradi hidrolize železovega(III) sulfata(VI) dihidrata sprošča žveplova(VI) kislina.

Pri nekatalizirani reakciji pa smo 0,6 mL vzorec nevtralizirali z 10 μL raztopino Na₂CO₃, zaradi kislega značaja stearinske kisline.

V primeru mešanice obeh katalizatorjev (H₂SO₄ in Fe₂(SO₄)₃ × 2H₂O) je bila potrebna samo nevtralizacija žveplove(VI) kisline (učinek hidrolize smo pri tej reakciji zanemarili). Za nevtralizacijo žveplove(VI) kisline, ki se je nahajala v 0,6 mL vzorcu, smo potrebovali 40 μL raztopine Na₂CO₃, za polovično vrednost te kisline pa 20 μL raztopine Na₂CO₃.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Vpliv količine in vrste katalizatorja na hitrost kemijske reakcije

Stopnjo (%) pretvorbe stearinske kisline v izoamil stearat smo izračunali po naslednji enačbi:

$$\text{stopnja (\%)} \text{ pretvorbe} = \frac{C_{\text{izoamil stearat}}}{C_{\text{stearinska kislina}} + C_{\text{izoamil stearat}}} \times 100$$

$C_{\text{izoamil stearat}}$ – relativna koncentracija izoamil stearata glede na interni standard;
 $C_{\text{stearinska kislina}}$ – relativna koncentracija stearinske kisline glede na interni standard.

Ker je v našem primeru limitna koncentracija stearinske kisline, bi tako definirana 100 % pretvorba pomenila, da stearinske kisline v reakcijski zmesi ni več. Kot rezultat pretvorbe pa dobimo izoamil stearat – biodizel.

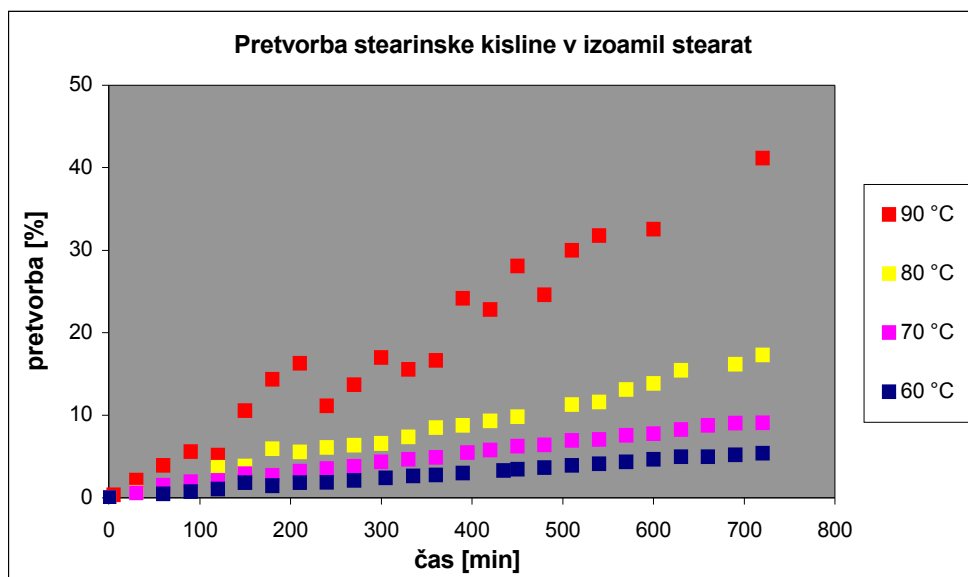
4.1.1 Reakcija brez uporabe katalizatorja

(molsko razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1)

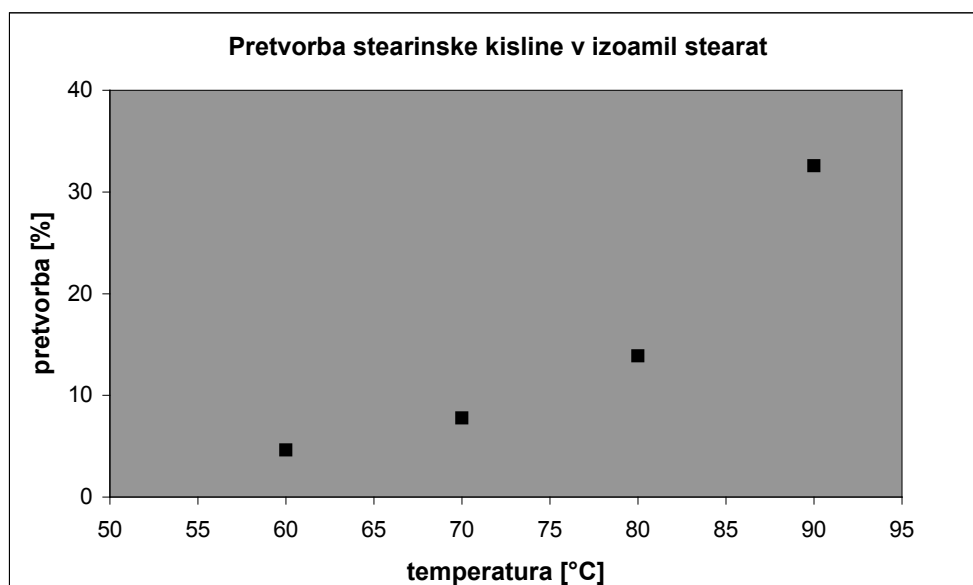
V primeru nekatalizirane reakcije je esterifikacija med izoamilalkoholom in stearinsko kislino potekla. Ker stearinsko kislino uvrščamo med maščobne karboksilne kisline, se je le-ta obnašala kot avtokatalizator in reagirala z alkoholom. Reakcija je bila zelo počasna, saj se je v 12 urah (720 minut) pri 60 °C tvorilo le 5,4 % estra. Z naraščanjem temperature se je pretvorba stearinske kisline zviševala. Tako se je pri 70 °C tvorilo 9,1 % estra, pri 80 °C pa že 17,3 %. Najvišjo pretvorbo smo dosegli pri 90 °C, pri tej temperaturi je bila reakcija najhitrejša, saj se je v 12 urah pretvorilo 41,1 % stearinske kisline v izoamil stearat (Slika 17).

S Slike 17 lahko vidimo, da so oblike posamičnih krivulj videti linearne. Pričakovane logaritemske oblike krivulj pa zaradi počasnosti kemijskih reakcij nismo videli. Lahko bi bile vidne, če bi podaljšali reakcijski čas. Predvidevamo, da bi reakcija pri 90 °C dosegla ravnotežno stanje v nadaljnjih 12 urah, medtem ko bi reakcija pri 60 °C potrebovala tudi več kot teden dni.

Razmaki med krivuljami različnih temperatur se pri enakem času eksponentno povečujejo (Slika 18). Višja kot je temperatura, hitrejša je kemijska reakcija in posledično večja je pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat.



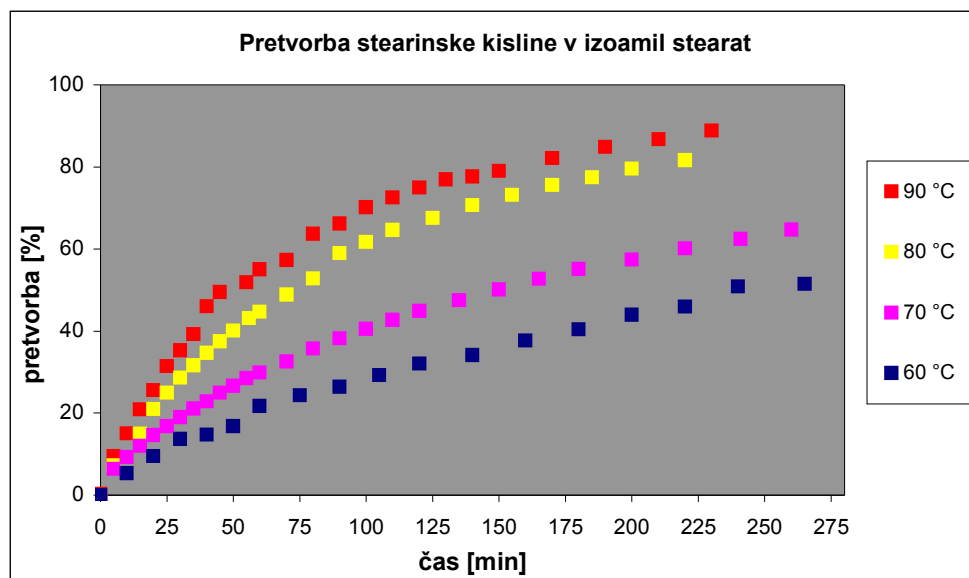
Slika 17: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola in stearinske kisline (10 : 1), brez uporabe katalizatorja



Slika 18: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat v 600 sekundah po začetku kemijske reakcije pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola in stearinske kisline (10 : 1), brez uporabe katalizatorja

4.1.2 Uporaba 0,02 g katalizatorja žveplove(VI) kisline (molsko razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1)

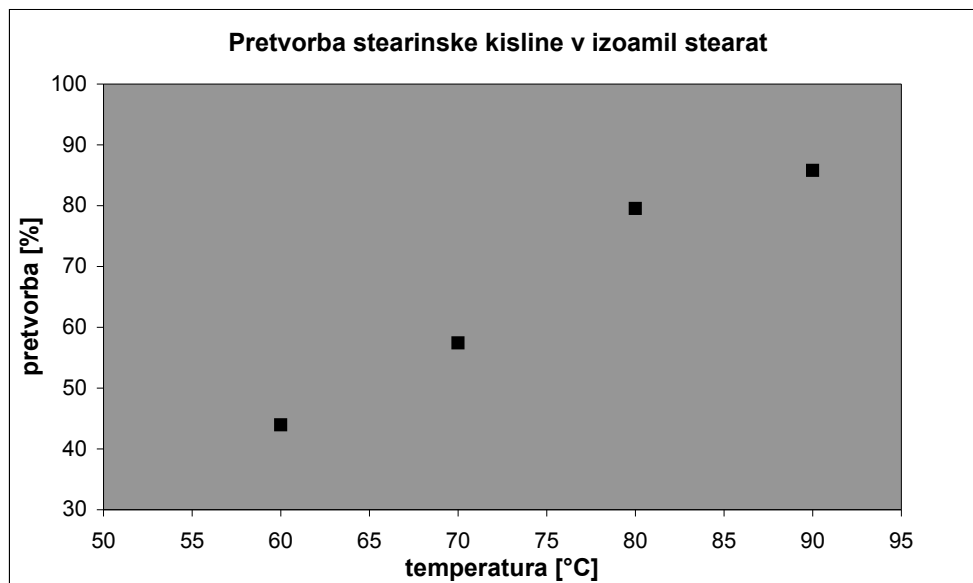
V primeru katalizirane reakcije esterifikacija med izoamilalkoholom in stearinsko kislino poteče bistveno hitreje kot v primeru nekatalizirane reakcije. Nekatalizirana reakcija je v 12 urah pri 60 °C dosegla 5,4 % pretvorbo. Pri isti temperaturi in z uporabo 0,02 g katalizatorja žveplove(VI) kisline dosežemo to vrednost že v 5 minutah po začetku kemijske reakcije.



Slika 19: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarinem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,004)

S Slike 19 lahko vidimo, da je reakcija pri 60 °C najpočasnejša, saj se v 200 minutah pretvori le 44 % stearinske kisline v izoamil stearat. V enakem času se pri 70 °C tvori 57,4 % estra, pri 80 °C pa že 79,5 %. Reakcija, ki poteka pri 90 °C, pa ima najvišjo pretvorbo, saj se v 200 minutah tvori med 84–86 % estra.

Če primerjamo razmak med krivuljami različnih temperatur, lahko vidimo, da se z naraščanjem temperature pretvorba v enakem časovnem obdobju linearno povečuje (Slika 20). Izjema je le reakcija pri 80 °C, saj poteka hitreje, kot bi v resnici morala potekati. Predvidevamo, da bi bil vzrok za hitrejšo reakcijo lahko prevelika količina uporabljenega katalizatorja.



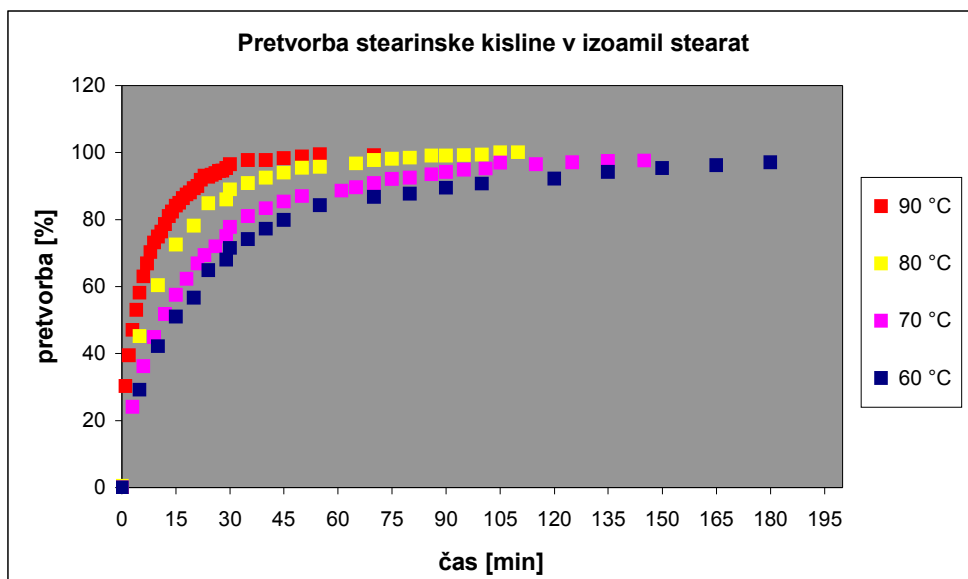
Slika 20: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat v 200 minutah po začetku kemijske reakcije pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,004)

4.1.3 Uporaba 0,2 g katalizatorja žveplove(VI) kisline

(molsko razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1)

Med vsemi kataliziranimi reakcijami, ki smo jih izvedli v okviru diplomske naloge, se je uporaba 0,2 g H_2SO_4 izkazala za najprimernejši katalizator. Reakcija je potekla izredno hitro, saj je dosegla 97 % pretvorbo pri 60 °C v 180 minutah po začetku kemijske reakcije. Pri 70 °C je bila ta pretvorba dosežena v 125 minutah, pri 80 °C pa že v 70 minutah. V primeru najhitrejše reakcije (90 °C) je 97 % pretvorba dosežena v 35 minutah po začetku kemijske reakcije (Slika 21).

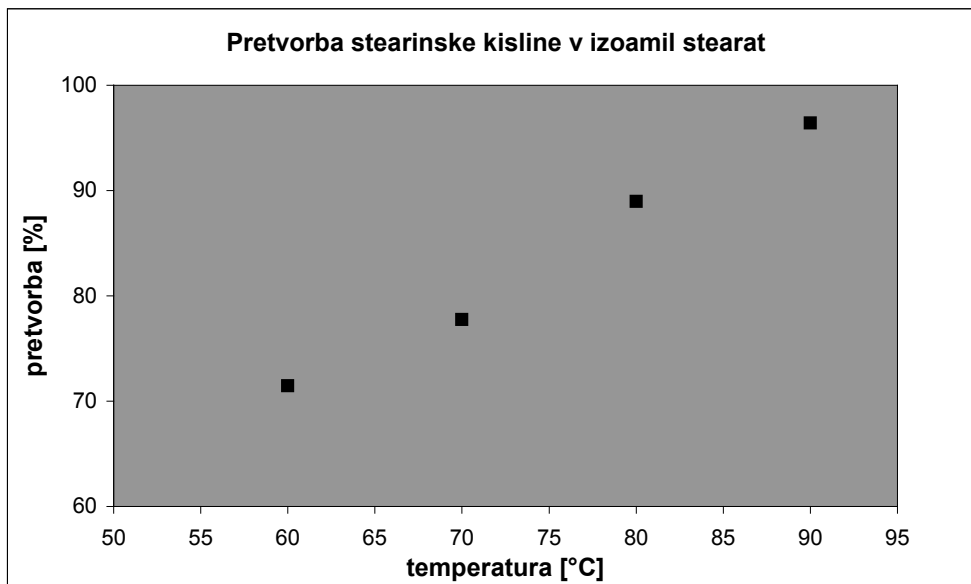
S Slike 21 je tudi razvidno, kako se hitrost kemijske reakcije spreminja s temperaturo. Višja kot je temperatura, hitrejša je reakcija esterifikacije. V 15 minutah se pri 60 °C tvori 51 % izoamil stearata, pri 70 °C pa 57,5 %. V enakem času se pri 80 °C pretvori 72,4 % stearinske kisline v izoamil stearat, pri 90 °C pa ta vrednost doseže že 84,1 % pretvorbo.



Slika 21: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,04)

Za vse štiri temperature je značilen hiter potek kemijske reakcije v začetnih minutah. V daljšem časovnem obdobju pa se hitrost reakcije upočasni in vzpostavi se ravnotežno stanje.

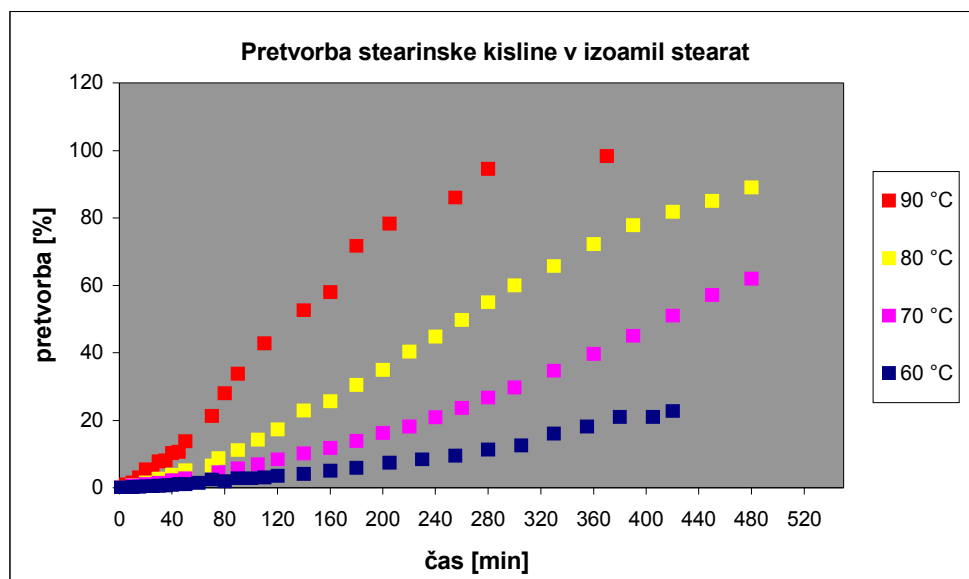
Tudi z uporabo 0,2 g katalizatorja žveplove(VI) kisline se razmaki med štirimi temperaturnimi krivuljami v enakem časovnem obdobju linearno povečujejo (Slika 22).



Slika 22: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat v 30 minutah po začetku kemijske reakcije pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,04)

4.1.4 Uporaba 1,02 g katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (molsko razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1)

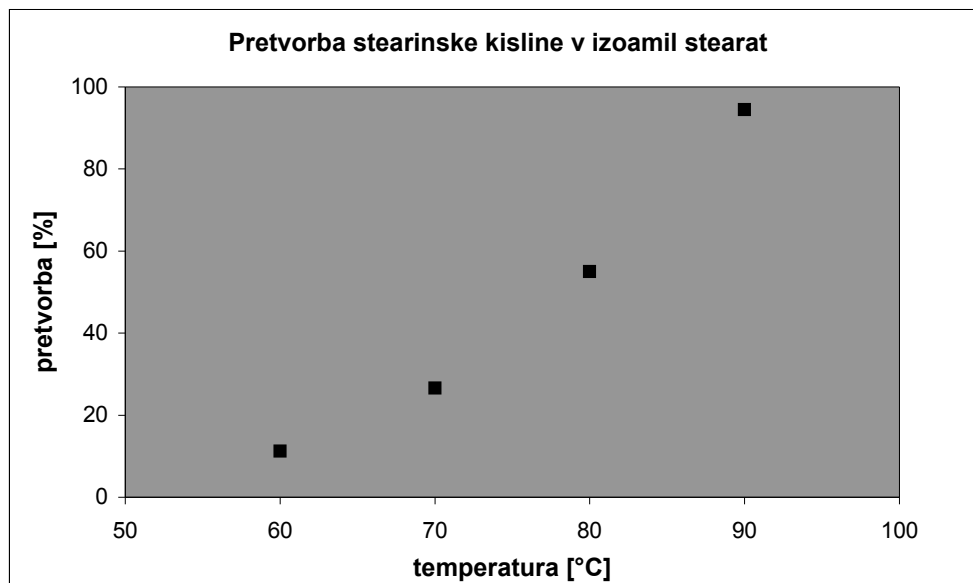
Z uporabo heterogenega katalizatorja kemijska reakcija poteče počasneje, kot smo pričakovali. S Slike 23 vidimo, da reakcija potrebuje nek določen čas, da reagira s stearinsko kislino in izoamilalkoholom (v tem času je pretvorba kisline v izoamil stearat minimalna). Ko pa enkrat presežemo to mejo, imamo zaradi hitrejše reakcije višjo pretvorbo. Reakcija pa se ponovno upočasni, ko doseže ravnotežno stanje. Zaradi tega imajo kinetične krivulje obliko črke S.



Slika 23: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarinem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (10 : 1 : 0,04)

Tudi v tem primeru velja, da se z naraščanjem temperature hitrost kemijske reakcije povišuje. Najhitrejša reakcija je pri 90 °C, kjer se v 280 minutah pretvori 94,5 % stearinske kisline v izoamil stearat. V enakem času se pri temperaturi 80 °C tvori 55 % estra, pri 70 °C pa le 26,6 %. Reakcija je pri 60 °C najpočasnejša in doseže v 280 minutah 11,2 % pretvorbo, v 7 urah oziroma v 420 minutah pa se pretvorba povzpne do 22,6 %.

Če primerjamo razmak med krivuljami različnih temperatur, lahko vidimo, da se z naraščanjem temperature pretvorba v enakem časovnem obdobju eksponentno povečuje (Slika 24). Višja kot je temperatura, hitrejša je kemijska reakcija in posledično je pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat večja.



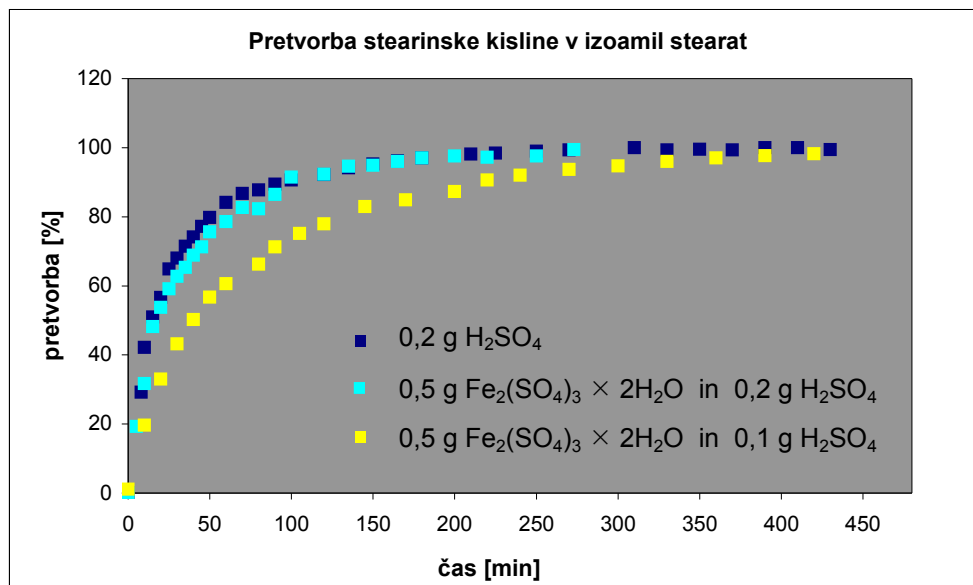
Slika 24: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat v 280 minutah po začetku kemijske reakcije pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (10 : 1 : 0,04)

Zaradi počasnosti heterogene reakcije smo se odločili, da bomo v reakcijsko mešanico poleg heterogenega katalizatorja dodali še homogen katalizator. Na ta način smo želeli preveriti, ali ima mešanica obeh katalizatorjev večji vpliv na hitrost kemijske reakcije.

4.1.5 Uporaba mešanice homogenega in heterogenega katalizatorja (molsko razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1)

V prvem poskusu smo reakcijski mešanici dodali 0,5 g katalizatorja $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 0,1 g H_2SO_4 . V drugem poskusu pa 0,5 g katalizatorja $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 0,2 g H_2SO_4 .

Iz dobljenih rezultatov smo ugotovili (Slika 25), da hitrost kemijske reakcije, kjer uporabimo oba katalizatorja (homogenega in heterogenega), ne preseže hitrosti, kjer uporabimo enako množino čistega homogenega katalizatorja žveplove(VI) kisline. Ker je hitrost reakcije, ki uporablja 0,5 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 0,2 g H_2SO_4 , primerljiva hitrosti reakcije, kjer uporabimo samo 0,2 g H_2SO_4 , lahko predvidevamo naslednje. Na hitrost kemijske reakcije vpliva samo homogen katalizator (žveplove(VI) kislina), medtem ko ima heterogen katalizator zanemarljiv vpliv. Če bi oba katalizatorja delovala sinergistično, bi bila hitrost ob uporabi obeh katalizatorjev večja od hitrosti homogenega katalizatorja (0,2 g H_2SO_4). Ker v tem primeru do tega ne pride, lahko iz dobljenih rezultatov sklepamo, da ima heterogen katalizator (v kombinaciji s homogenim katalizatorjem) zanemarljiv vpliv na hitrost kemijske reakcije.



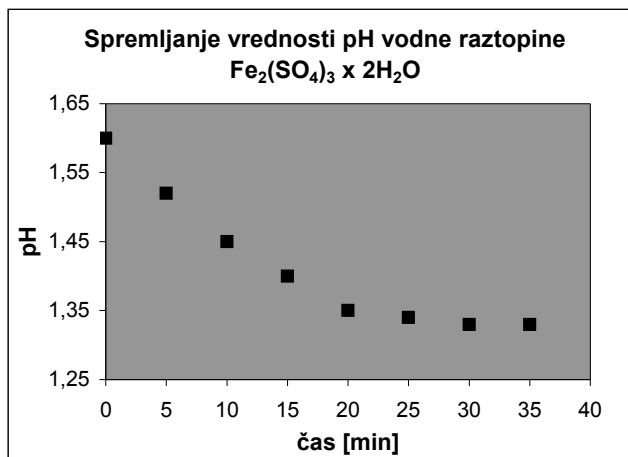
Slika 25: Pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat pri 60 °C, pri konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in mešanice obeh katalizatorjev (10 : 1 : 0,06 oziroma 0,04)

Pojavilo pa se je naslednje vprašanje. Zakaj je kemijska reakcija, kjer smo uporabili samo heterogen katalizator ($1,02 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$), kljub temu potekla hitreje od nekatalizirane kemijske reakcije.

Odgovor na to vprašanje smo poskušali dobiti z merjenjem pH 1 % vodne raztopine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. 1 % raztopino železovega(III) sulfata(VI) dihidrata smo pripravili tako, da smo v 250 mL čašo zatehtali 1 g zgoraj omenjenega katalizatorja in dodali 99 mL deionizirane vode. Vsebinsko smo dobro premešali in čašo postavili v termostatisirano kopel, ki smo jo predhodno ogreli na 90 °C. Ker reakcija pri 90 °C, glede na dobljene rezultate (Slika 23) poteka najhitreje, smo se odločili, da spremljamo vrednost pH pri tej temperaturi.

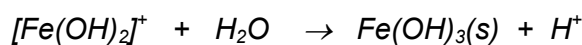
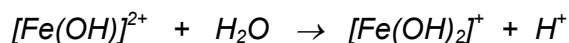
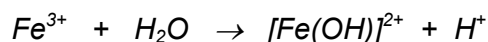
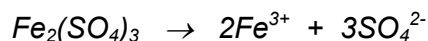
Tabela 7: Časovno spremljanje vrednosti pH vodne raztopine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ pri 90 °C

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ pri 90 °C	
čas [min]	pH
0	1,60
5	1,52
10	1,45
15	1,40
20	1,35
25	1,34
30	1,33
35	1,33
40	1,38
45	1,37
50	1,35
55	1,32
60	1,31
65	1,30
75	1,30
80	1,29



Slika 26: Časovno spremljanje vrednosti pH vodne raztopine $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ pri 90 °C v prvih 35 minutah po začetku kemijske reakcije.

Iz Tabele 7 je razvidno, da se pH tekom časa spreminja – vodna raztopina postaja vedno bolj kislila. Kot je razvidno s Slike 26 je padec pH znaten prvih 20 minut, nakar se vrednost ustali pri približno 1,3. Povečano kislost vodne raztopine pa lahko pripišemo reakciji hidrolize železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (Slika 27). Pri tej reakciji reagirajo železovi ioni s hidroksilnimi ioni iz vode, pri čemer se tvori slabo disociiran hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pri tem pa se sprosti žveplova(VI) kislina.



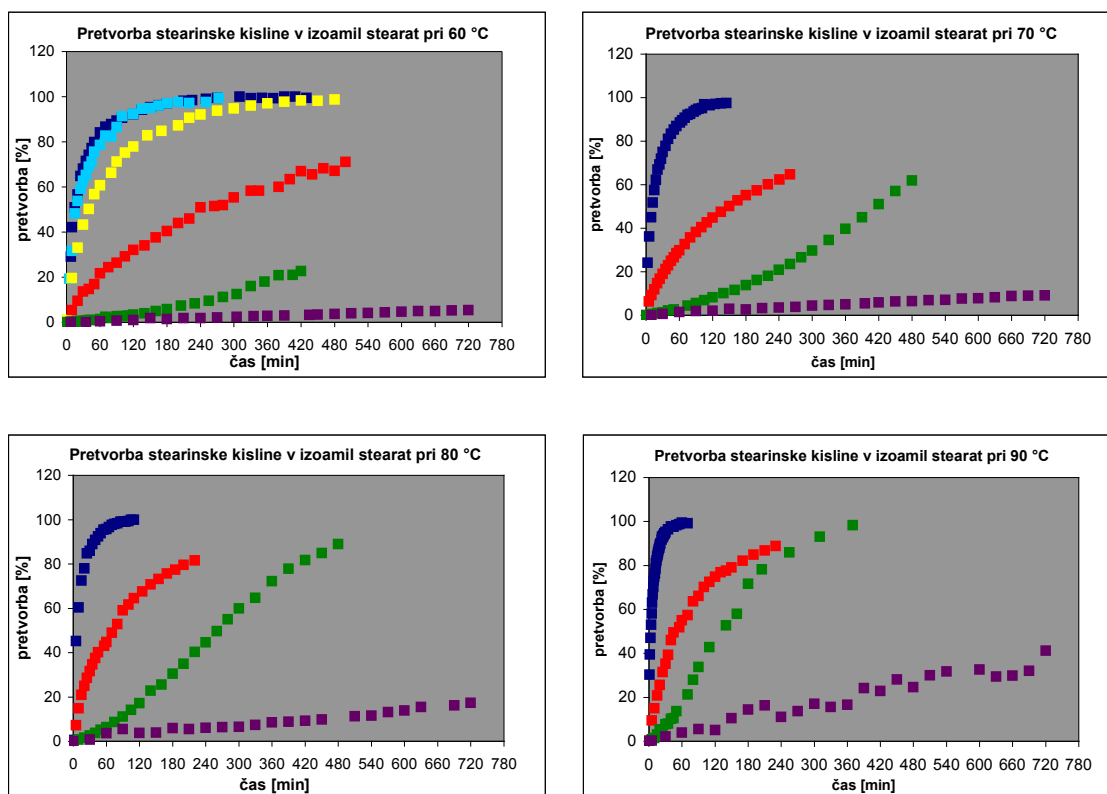
Slika 27: Reakcija hidrolize železovega(III) sulfata(VI) dihidrata

4.1.6 Primerjava vseh katalizatorjev

Na Sliki 28 so prikazani vsi katalizatorji, ki smo jih uporabili v procesu esterifikacije. Podani so pri istih temperaturah, tako da jih lahko med seboj primerjamo po hitrosti kemijske reakcije, njihovi pretvorbi ter obliki krivulj.

Hitrost kemijske reakcije je odvisna od vrste in količine uporabljenega katalizatorja. Na hitrost pa vpliva tudi temperatura, saj se z naraščanjem temperature hitrost reakcije povečuje. Večja kot je hitrost, višja je pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat in obratno. Oblika posameznih krivulj pa je odvisna samo od vrste uporabljenega katalizatorja.

Reakcijo, ki uporablja hkrati homogeni in heterogeni katalizator, smo zaradi primerjave s homogeno reakcijo (0,2 g H_2SO_4) spremljali samo pri 60 °C.



Slika 28: Primerjava vseh uporabljenih katalizatorjev pri različnih temperaturah

Legenda:

- | | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| ■ 0,2 g H_2SO_4 | ■ 0,02 g H_2SO_4 |
| ■ 0,5 g $Fe_2(SO_4)_3 \times 2H_2O$ in 0,2 g H_2SO_4 | ■ 1,02 g $Fe_2(SO_4)_3 \times 2H_2O$ |
| ■ 0,5 g $Fe_2(SO_4)_3 \times 2H_2O$ in 0,1 g H_2SO_4 | ■ brez katalizatorja |

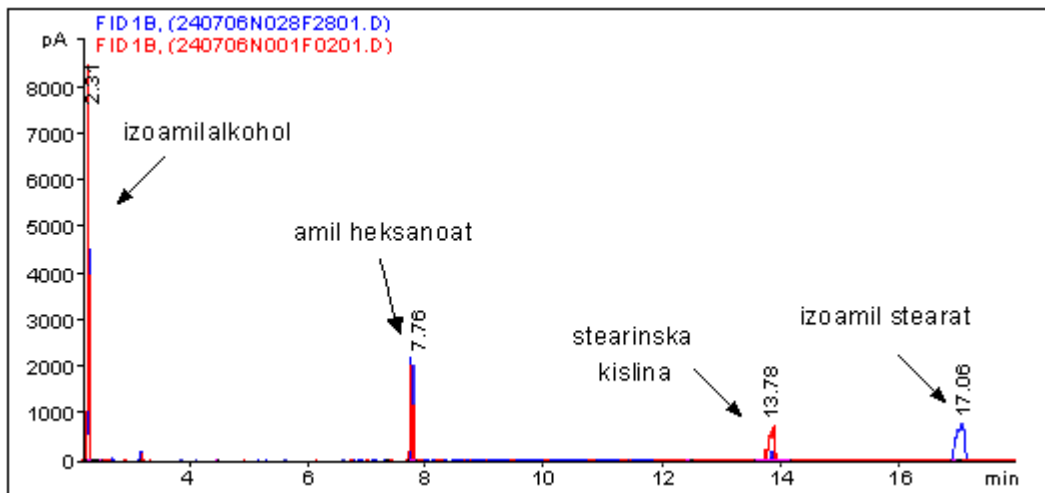
Med vsemi reakcijami, ki smo jih izvedli v procesu esterifikacije, se je za najpočasnejšo reakcijo izkazala nekatalizirana reakcija. Tudi podatki iz literature (Bart in sod., 1994; Chemat in sod., 1997) navajajo, da je potek kemijskih reakcij, kjer ne uporabijo katalizatorja, bistveno počasnejši od reakcij, kjer se katalizator uporabi. V primeru nekatalizirane kemijske reakcije se v določeni časovni enoti tvori manj estra kot v primeru kataliziranih reakcij. Med kataliziranimi reakcijami se je najbolje izkazala homogena kataliza, kjer smo uporabili 0,2 g H₂SO₄. Reakcija je potekla najhitreje in dosegla najvišjo pretvorbo (pri vseh temperaturah) v najkrajšem času. Za homogene reakcije je značilen hiter potek kemijske reakcije v začetnih minutah (naklon krivulje je v tej fazi najstrmejši), reakcija pa se s časom upočasni in doseže ravnotežno stanje. V primeru heterogene katalize pa prihaja do hidrolize Fe₂(SO₄)₃ × 2H₂O, iz katerega se tekom kemijske reakcije sprošča žveplova(VI) kislina, ki deluje kot katalizator. Ker je na začetku kemijske reakcije prisotno malo oziroma nič H₂SO₄, je reakcija počasnejša. S časom pa se količina kisline poveča in pospeši potek kemijske reakcije; reakcija je v srednjem delu najhitrejša in ima tudi najstrmejši naklon. Kljub temu, da heterogena kataliza pri 90 °C doseže oziroma preseže pretvorbo homogene katalize (0,02 g H₂SO₄), je njena ponovna uporaba v procesu esterifikacije zaradi reakcije hidrolize vprašljiva. Domnevamo, da je ta katalizator bolj primeren za delo pri visokih temperaturah (od 90 °C dalje), ker pa je še premalo raziskan in bi ga morali za nadaljnjo uporabo podrobneje preučiti. Obstaja možnost, da bi lahko poleg hidrolize, potekla še katera druga kemijska reakcija, ki bi lahko vplivala na potek esterifikacije.

4.2 Kinetika reakcije med izoamilalkoholom in stearinsko kislino

Hitrost kemijske reakcije:

$$\text{hitrost} = \frac{\text{sprememba koncentracije snovi}}{\text{časovni interval}} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}}$$

Ker smo pri reakciji esterifikacije uporabili presežek alkohola (molarno razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1), lahko reakcijo esterifikacije obravnavamo kot reakcijo psevdoprvega reda (Koscisova in sod., 2005; Goto in sod., 1991; Dhanuka in sod., 1977). Koncentracija alkohola se tekom kemijske reakcije malo spreminja; ostaja skoraj konstantna, medtem ko se koncentracija stearinske kisline znižuje, koncentracija izoamil stearata pa povišuje (Slika 29).



Slika 29: Kromatogram reakcijske mešanice na začetku kemijske reakcije ($t = 0 \text{ min}$, označeno z rdečo črto) ter na koncu esterifikacije ($t = 250 \text{ min}$, označeno z modro črto). Reakcija poteka pri $90 \text{ }^\circ\text{C}$ z uporabo $0,02 \text{ g}$ katalizatorja žveplove(VI) kisline

Ker smo pri reakciji esterifikacije uporabili presežek alkohola, se njegova koncentracija tekom kemijske reakcije bistveno ne spreminja, zato njegove reakcijske kinetike nismo določili. Lahko pa spremljamo oziroma določimo kinetiko stearinske kisline in izoamil stearata. Na začetku ($t = 0 \text{ min}$) imamo v reakcijski mešanici samo določen delež stearinske kisline, ki pa se ob prisotnosti alkohola in katalizatorja pretvarja v izoamil stearat.

Porabljanje stearinske kisline v procesu esterifikacije lahko opišemo z reakcijo prvega reda.

Splošna kinetična diferencialna enačba prvega reda:

$$\frac{-d y(t)}{dt} = k \times y(t) \quad \begin{array}{l} k - \text{konstanta reakcijske hitrosti} \\ t - \text{čas} \end{array}$$

Če spremljamo koncentracijo stearinske kisline po času, vzamemo namesto splošne oznake $d y(t)/dt$, oznako $d [SK]/dt$.

$$-d [SK]/dt = k \times [SK] \quad \text{SK} - \text{stearinska kislina}$$

$$t = 0; \quad [SK] = [SK]_0$$

$$d [SK]/[SK] = -k \times dt$$

$$\int_{[SK]_0}^{[SK]} d [SK]/[SK] = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [SK] = \ln [SK]_0 - k \times t \quad \text{oziroma} \quad \ln ([SK]/[SK]_0) = -k \times t \quad (1)$$

Integralna oblika enačbe (1) je:

$$[SK] = [SK]_0 \times e^{-k \times t}$$

Kinetike nastajanja izoamil stearata ne moremo uvrsti niti med reakcije ničelnega, prvega ali drugega reda. Glede na dobljene rezultate spada kinetika nastajanja izoamil stearata med ničelni in prvi red.

Splošna kinetična diferencialna enačba ničelnega reda:

$$\frac{d y(t)}{dt} = k \quad \begin{array}{l} k - \text{konstanta reakcijske hitrosti} \\ t - \text{čas} \end{array}$$

Če spremljamo koncentracijo izoamil stearata po času, vzamemo namesto splošne oznake $d y(t)/dt$, oznako $d [IS]/dt$.

$$d [IS]/dt = k \quad \text{IS} - \text{izoamil stearat}$$

$$t = 0; \quad [IS] = 0$$

$$d [IS] = k \times dt$$

$$\int_0^{[IS]} d [IS] = \int_0^t k \times ds \quad (2)$$

Integralna oblika enačbe (2) je:

$$[IS] = k \times t$$

4.3 Določitev aktivacijskih parametrov

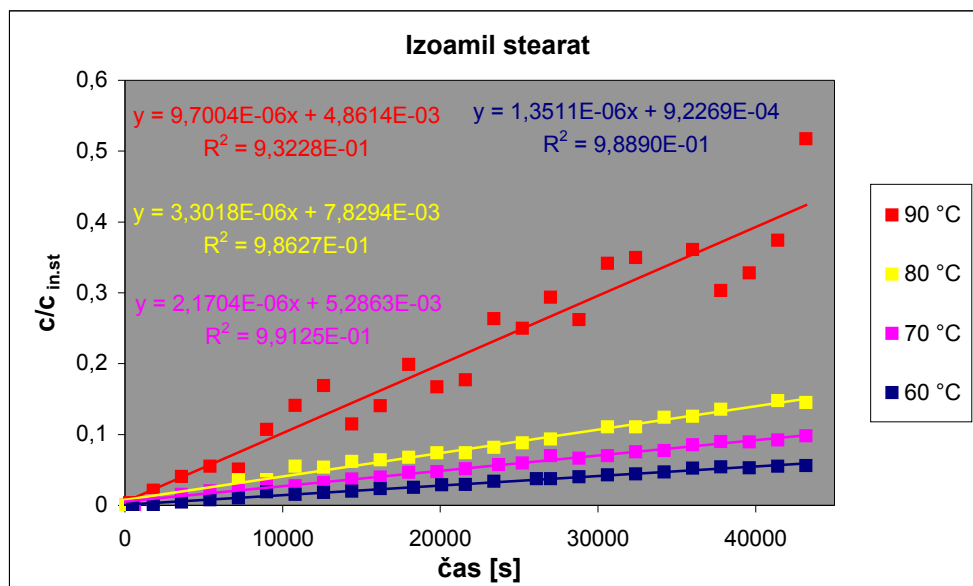
Aktivacijska energija je energija, ki je potrebna za začetek kemijske reakcije. Da se reakcija lahko prične, je potreben dodatek energije (pri večini reakcij v obliki toplote, lahko pa tudi v obliki svetlobe). Na aktivacijsko energijo pa vplivajo tudi katalizatorji. Katalizatorji najpogosteje delujejo tako, da znižajo aktivacijsko energijo. Zaradi tega kemijska reakcija poteče tudi pri nižjih temperaturah. Glede na agregatno stanje snovi,

ki reagirajo, in katalizatorjev, ki v reakciji sodelujejo, razlikujemo homogeno in heterogeno katalizo. Pri heterogeni katalizi so reagenti raztopine, katalizator pa je v trdnem agregatnem stanju. Adsorbirane molekule ali reagirajoče zvrsti se povežejo s katalizatorjem na aktivni površini trdne snovi. Pri tem pride do sprememb med vezmi atomov, kar povzroči potek kemijske reakcije. Katalizatorji delujejo tudi tako, da reaktante ustrezno orientirajo, kar vodi do povečanja števila (deleža) uspešnih medsebojnih trkov. Število trkov pa se poveča tudi s povečano hitrostjo in kaotičnostjo gibanja delcev (to je s temperaturo). Vendar pa je večina trkov zaradi napačne orientacije reaktantov neuspešnih. Encimi npr. pa reaktante ustrezno orientirajo, tako da se pri isti temperaturi dogodi več uspešnih trkov. Pri homogeni katalizi pa tvori katalizator z reagenti homogeno zmes. Za vse katalizatorje je značilno, da pospešijo kemijsko reakcijo (reakcija hitreje doseže končno stanje) in se pri tem ne porabijo.

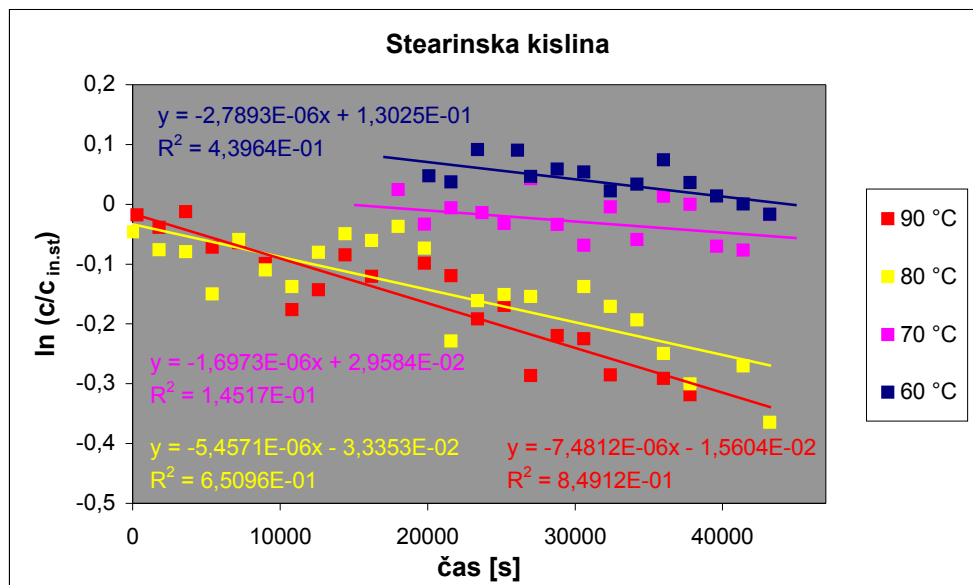
Če hočemo določiti aktivacijsko energijo za nastanek izoamil stearata in porabljanje stearinske kisline, je potrebno iz kromatografskih podatkov za vsak vzorec najprej izračunati njihove relativne koncentracije glede na interni standard (oznaka: $c/c_{in.st}$).

Porabljanje stearinske kisline sledi reakciji psevdoprvega reda, zato smo z logaritmiranjem koncentracij krivulje dobili premico. Pri nastajanju izoamil stearata pa z nobeno enostavno transformacijo (npr. na podlagi rešitev diferencialnih enačb za ničelni, prvi oziroma drugi red reakcije) nismo dobili premice, zato smo si pomagali z linearnim členom polinoma in/ali z začetnim naklonom premice (med t_0 in t_1).

4.3.1 Določitev aktivacijske energije za nekatalizirano esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom



Slika 30: Kinetika sinteze izoamil stearata pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola in stearinske kisline (10 : 1), brez uporabe katalizatorja



Slika 31: Kinetika porabljanja stearinske kisline pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola in stearinske kisline (10 : 1), brez uporabe katalizatorja

Zgornji Sliki prikazujeta kinetiko reakcije izoamil stearata in stearinske kisline s pripadajočo linearno regresijo ($y = kx + n$). Dobljeni parameter k ima pri tem pomembno vlogo, saj se njegove logaritemske vrednosti uporabijo pri izračunu aktivacijske energije.

Tabela 8: Parametri k in njihove logaritemske vrednosti za izoamil stearat in stearinsko kislino pri različnih temperaturah

T [°C]	Izoamil stearat		Stearinska kislina	
	k	ln k	k	ln k
60	1,35	0,30	2,78	1,02
70	2,17	0,77	1,69	0,52
80	3,30	1,19	5,45	1,69
90	9,70	2,27	7,48	2,01

Pri izračunu aktivacijske energije smo upoštevali samo vrednosti $\ln k$ za izoamil stearat in stearinsko kislino pri 70, 80 in 90 °C. Logaritemske vrednosti parametra k pri 60 °C pa nismo upoštevali, ker smo v primeru stearinske kisline dobili previsoko vrednost tega parametra. Stearinska kislina je v začetnem delu kazala celo trend naraščanja, kar je bilo v nasprotju z našimi pričakovanji. Kljub izločenim začetnim točkam pa se vrednost parametra k ni bistveno spremenila. Izločili pa smo tudi začetne točke v primeru stearinske kisline pri 70 °C, ker je imela stearinska kislina v tem delu konstantne vrednosti.

Domnevamo, da so vse te napake odraz počasnosti kemijske reakcije.

Aktivacijsko energijo izračunamo s pomočjo Arrheniusove enačbe:

$$k = A \times e^{-E_a/(R \times T)} \quad (3)$$

- A pre-eksponentni ali frekvenčni faktor;
 E_a aktivacijska energija;
 R plinska konstanta z vrednostjo 8,314 J/(mol \times K);
 T temperatura.

Če Arrheniusovo enačbo (3) logaritmiramo, dobimo:

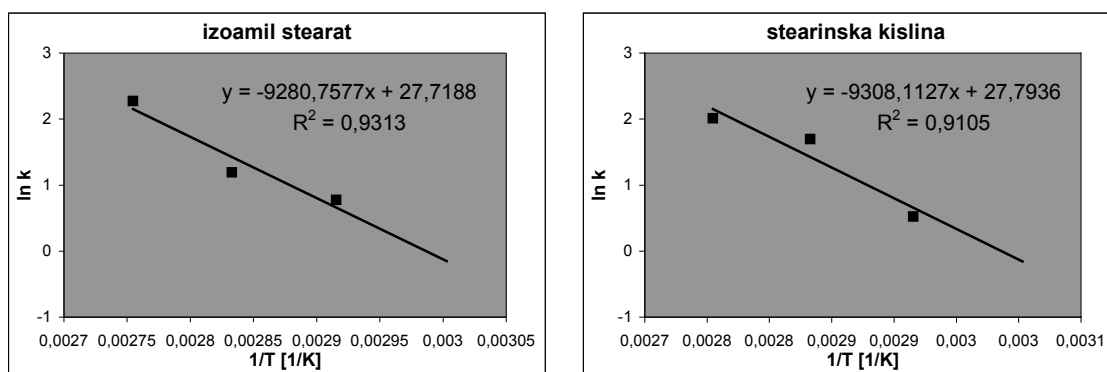
$$\ln k = - (E_a/R) (1/T) + \ln A$$

ki pomeni njen zapis v linearni obliki:

$y = bx - n$, pri čemer predstavlja

- $y = \ln k$;
 $b = - (E_a/R)$;
 $x = (1/T)$;
 $n = \ln A$.

Vrednost $-E_a/R$ izračunamo iz grafa, saj nam le-ta predstavlja linearni naklon premice grafa v odvisnosti $\ln k$ od $1/T$.



Slika 32: Graf odvisnost $\ln k$ od $1/T$ za izoamil stearat (levo) in stearinsko kislino (desno).

Enačba premice izoamil stearata: $y = - 9280,75x + 27,71$

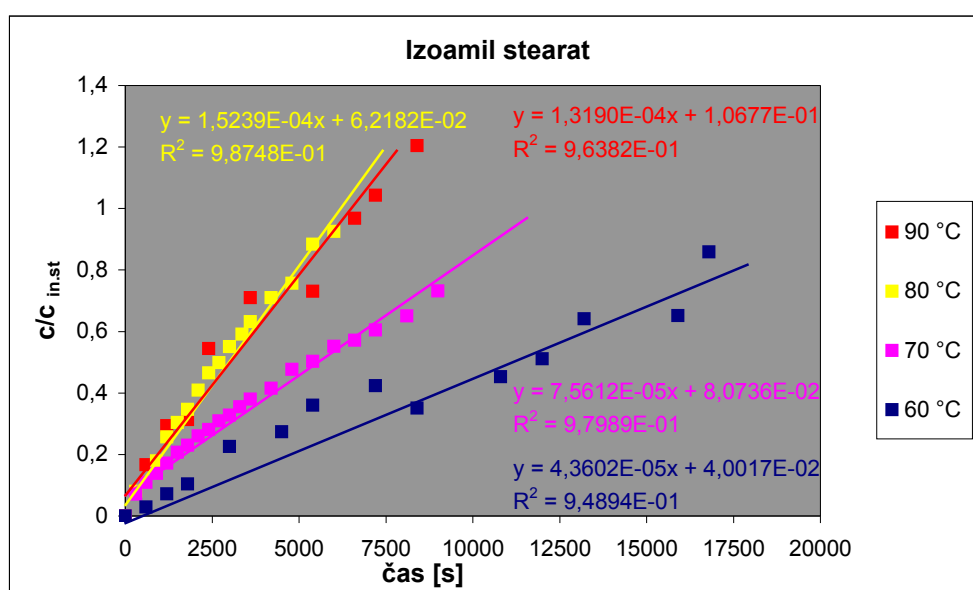
Enačba premice stearinske kisline: $y = - 9308,11x + 27,79$

Aktivacijsko energijo izračunamo iz enačbe: $E_a = - b \times R$

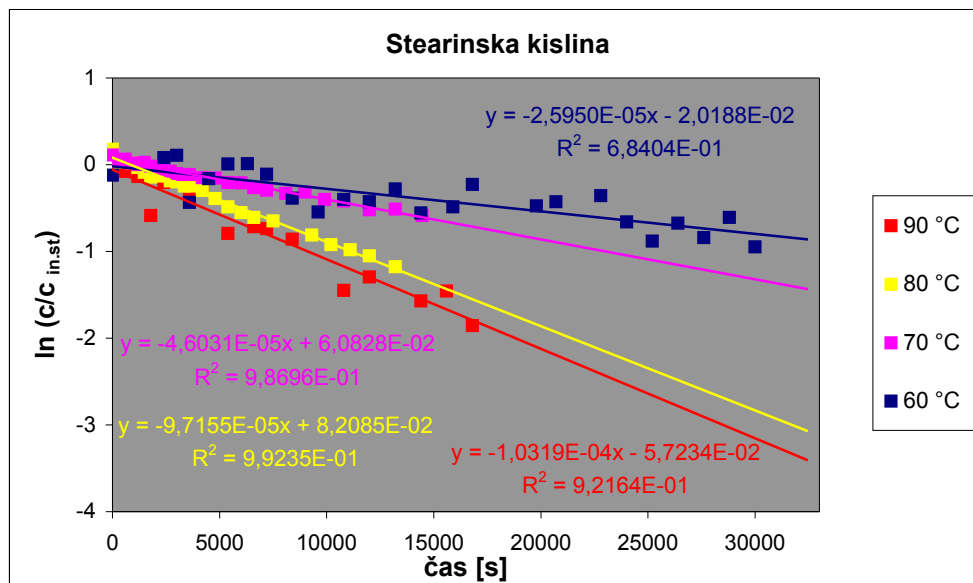
Za izoamil stearat je izračunana aktivacijska energija **77,3 kJ/mol**, za stearinsko kislino pa **77 kJ/mol**.

Če primerjamo naše rezultate z rezultati drugih raziskovalcev, vidimo, da so naše vrednosti bistveno nižje. Chemat in sod. (1997) so raziskovali esterifikacijo stearinske kisline z izomernimi oblikami butanola. Ugotovili so, da je aktivacijska energija v primeru stearinske kisline in n-butanola 85 kJ/mol. Domnevamo, da bi se lahko v našem primeru vrednost obeh aktivacijskih energij še povečala, če bi podaljšali reakcijski čas vzorčenja (reakcija pri 90 °C doseže le 41 % pretvorbo).

4.3.2 Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 0,02 g H₂SO₄



Slika 33: Kinetika sinteze izoamil stearata pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,004)



Slika 34: Kinetika porabljanja stearinske kisline pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,004)

Iz linearnih funkcij izoamil stearata in stearinske kisline določimo *parametre k*, katere vpišemo v tabelo in jim izračunamo njihove logaritemske vrednosti.

Tabela 9: Parametri *k* in njihove logaritemske vrednosti za izoamil stearat in stearinsko kislino pri različnih temperaturah

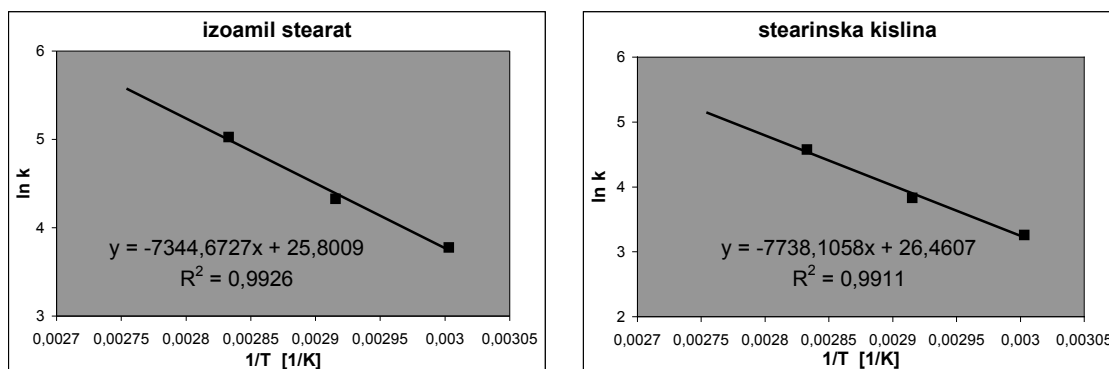
T [°C]	Izoamil stearat		Stearinska kislina	
	k	ln k	k	ln k
60	43,60	3,77	25,95	3,25
70	75,61	4,32	46,03	3,82
80	152,39	5,02	97,15	4,57
90	131,90	4,88	103,19	4,63

Ker kinetika sinteze izoamil stearata ni bila v skladu s celoštevilčnim redom reakcije, smo se odločili, da za izračun aktivacijske energije vzamemo samo začetni linearen del krivulje. V primeru stearinske kisline pa smo upoštevali celotno premico.

Tudi v tem primeru nismo uporabili vseh logaritemskih vrednosti *parametra k* za izračun aktivacijske energije. Upoštevali smo samo vrednosti pri 60, 70 in 80 °C. *Parametra k* pri 90 °C pa nismo upoštevali, ker je bila njegova vrednost v primeru izoamil stearata nižja od pričakovane (parameter bi se moral z zviševanjem temperature povečevati in ne zmanjševati). V primeru stearinske kisline pa se parameter poveča, ker pa je njegovo povečanje minimalno, te vrednosti ne upoštevamo. Ker smo imeli pri izvedbi tega eksperimenta težave z delovanjem

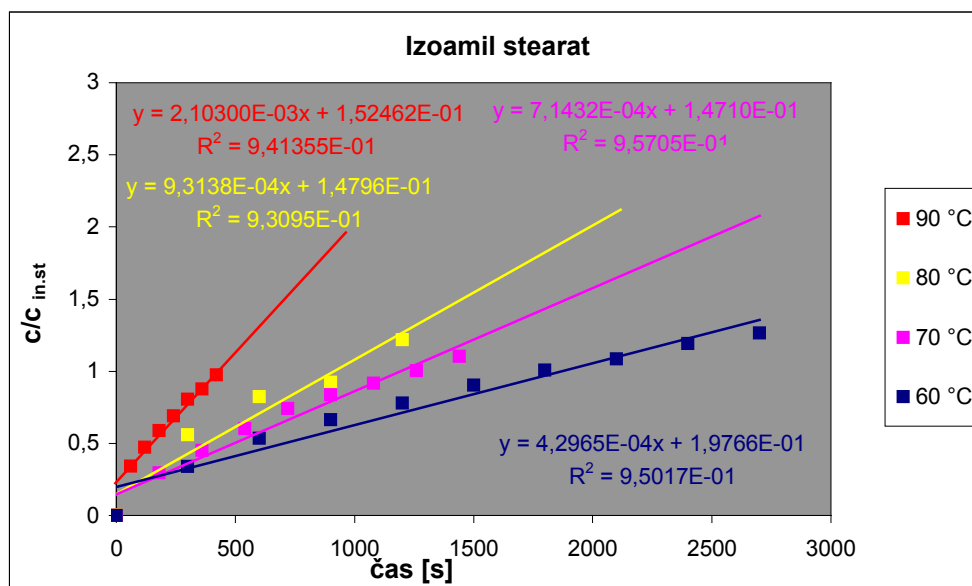
plinskega kromatografa (slaba ponovljivost injiciranja vzorca), lahko zmanjšane vrednosti *parametra k* predpišemo slabemu delovanju instrumenta.

Aktivacijska energija, izračunana s pomočjo Arrheniusove enačbe znaša za izoamil stearat **61 kJ/mol**, za stearinsko kislino pa **64,3 kJ/mol**.

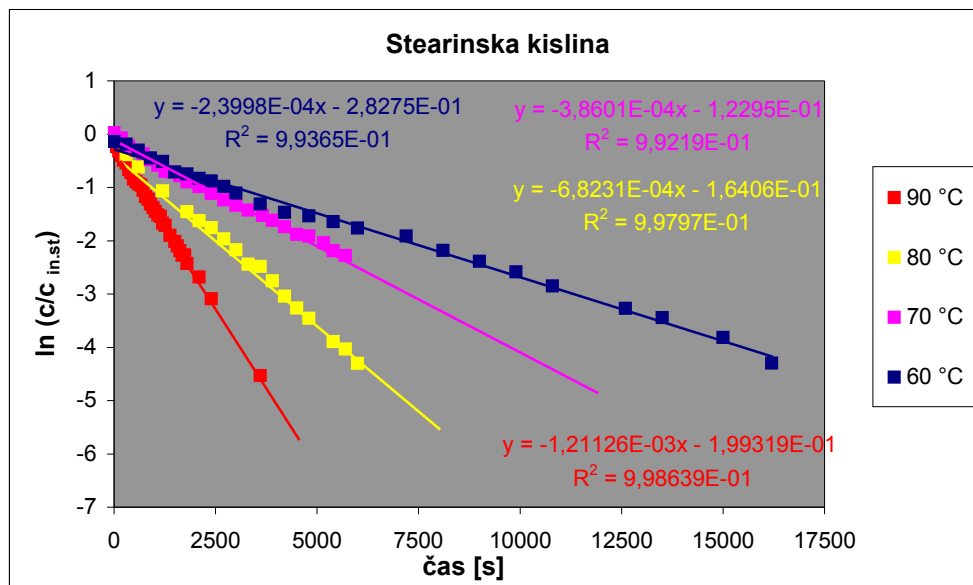


Slika 35: Graf odvisnost $\ln k$ od $1/T$ za izoamil stearat (levo) in stearinsko kislino (desno). Uporabili smo homogen katalizator žveplovo(VI) kislino (0,02 g)

4.3.3 Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 0,2 g H_2SO_4



Slika 36: Kinetika sinteze izoamil stearata pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplovo(VI) kisline (10 : 1 : 0,04)



Slika 37: Kinetika porabljanja stearinske kisline pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarnem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja žveplove(VI) kisline (10 : 1 : 0,04)

Iz linearnih funkcij izoamil stearata in stearinske kisline določimo parametre k , katere vpišemo v tabelo in jim izračunamo njihove logaritemske vrednosti. Te vrednosti pa nadalje uporabimo za izračun aktivacijske energije.

Tabela 10: Parametri k in njihove logaritemske vrednosti za izoamil stearat in stearinsko kislino pri različnih temperaturah

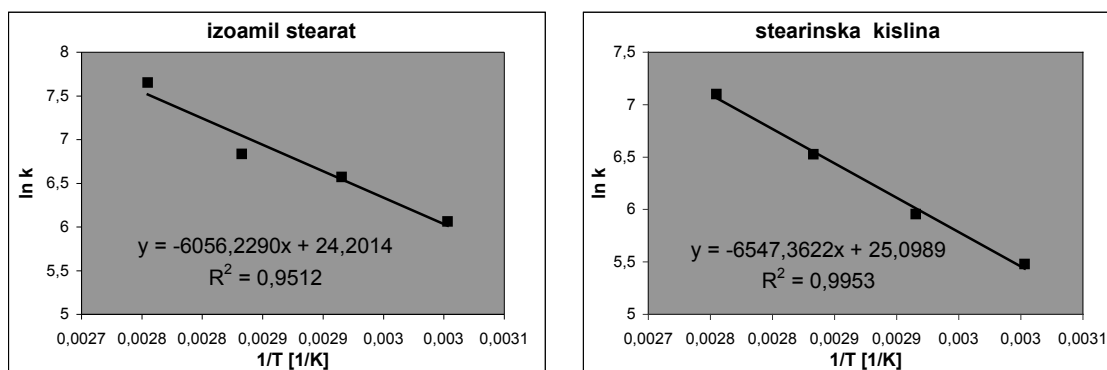
T [°C]	Izoamil stearat		Stearinska kislina	
	k	ln k	k	ln k
60	429,65	6,06	239,98	5,48
70	714,32	6,57	386,01	5,95
80	931,38	6,83	682,31	6,52
90	2103,00	7,65	1211,26	7,09

Tudi v tem primeru smo za sintezo izoamil stearata (pri vseh temperaturah) vzeli samo začetni linearni del krivulje. V primeru stearinske kisline pa smo upoštevali celotno premico.

Ker pri tem eksperimentu ni prišlo do nobenih napak, smo za izračun aktivacijske energije uporabili vse logaritemske vrednosti parametrov k . Izračunana aktivacijska energija znaša za izoamil stearat **50,3 kJ/mol**, za stearinsko kislino pa **54,4 kJ/mol**. Med vsemi aktivacijskimi energijami (katalizirane in nekatalizirane reakcije) lahko te vrednosti označimo za najzanesljivejše.

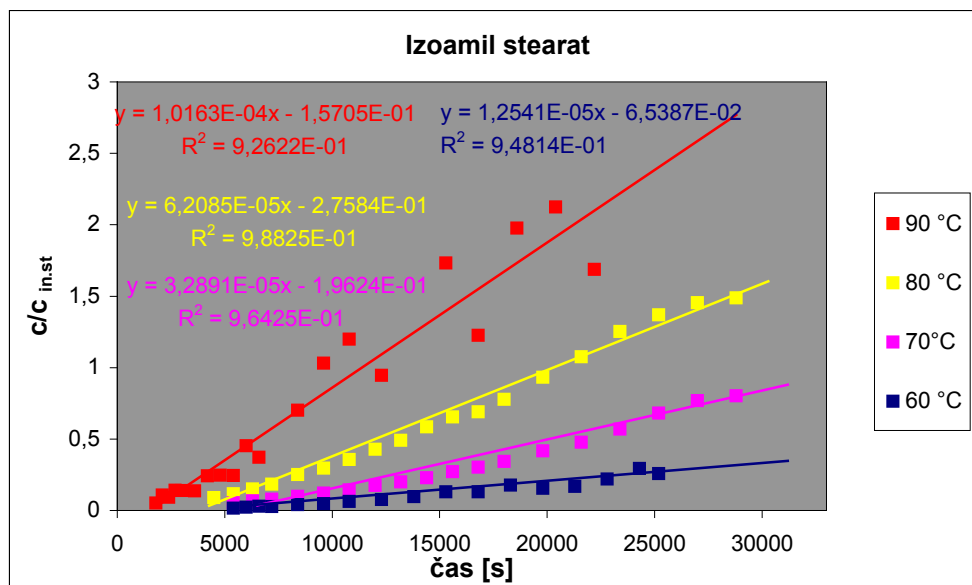
Tudi drugi raziskovalci (Bart in sod., 1994), ki so raziskovali kinetiko esterifikacije med levulinsko kislino z n-butanolom ob prisotnosti katalizatorja žveplove(VI) kisline, so

prišli do primerljivih rezultatov. Izračunana aktivacijska energija je v primeru maščobne kisline znašala 54,2 kJ/mol.

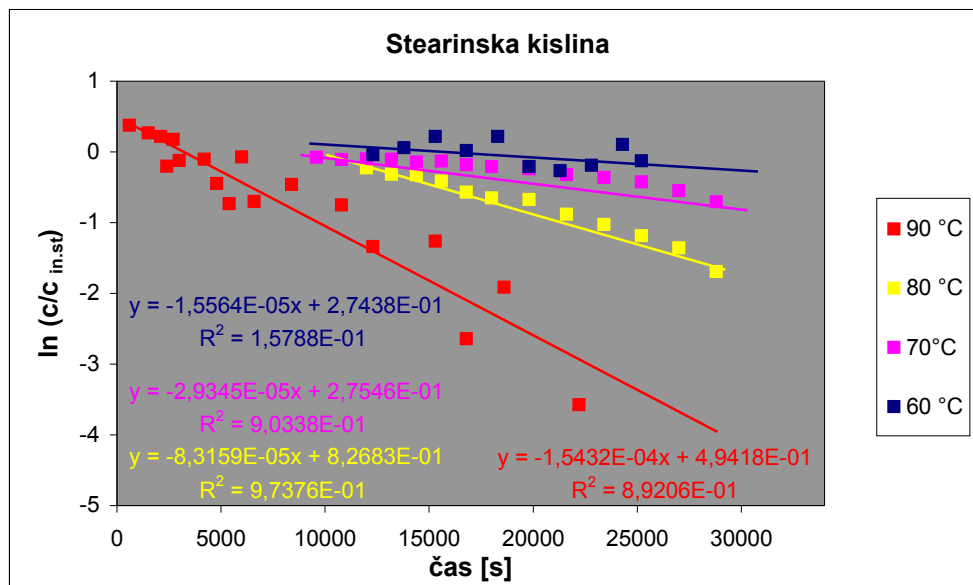


Slika 38: Graf odvisnost $\ln k$ od $1/T$ za izoamil stearat (levo) in stearinsko kislino (desno). Uporabili smo homogen katalizator žveplovo(VI) kislino (0,2 g)

4.3.4 Določitev aktivacijske energije za esterifikacijo stearinske kisline z izoamilalkoholom v prisotnosti 1,02 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 39: Kinetika sinteze izoamil stearata pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarjem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (10 : 1 : 0,04)



Slika 40: Kinetika porabljanja stearinske kisline pri različnih temperaturah (60, 70, 80, 90 °C) in konstantnem molarjem razmerju izoamilalkohola, stearinske kisline in katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (10 : 1 : 0,04)

Iz linearnih funkcij izoamil stearata in stearinske kisline določimo *parametre k*, jih vpišemo v tabelo in jim izračunamo logaritemske vrednosti. Te vrednosti pa nadalje uporabimo za izračun aktivacijske energije.

Tabela 11: Parametri *k* in njihove logaritemske vrednosti za izoamil stearat in stearinsko kislino pri različnih temperaturah.

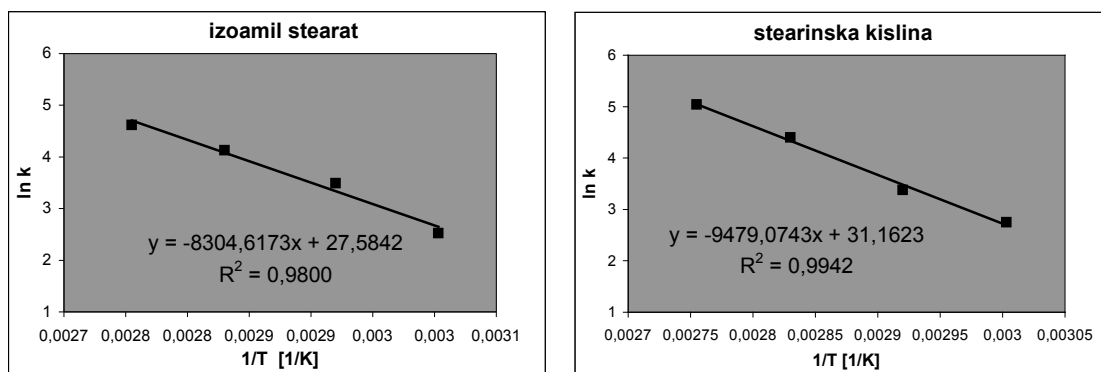
T [°C]	Izoamil stearat		Stearinska kislina	
	k	ln k	k	ln k
60	12,54	2,52	15,56	2,74
70	32,89	3,49	29,34	3,37
80	62,08	4,12	83,15	4,41
90	101,63	4,62	155,64	5,04

Za določitev *parametrov k* smo v primeru izoamil stearata (pri vseh temperaturah) vzeli samo linearne dele krivulj. Zaradi konstantnih začetnih vrednosti (kemijska reakcija je v začetnem delu mirovala) smo se odločili, da teh vrednosti ne upoštevamo. Enak trend smo zasledili tudi pri stearinski kislino in tudi tu upoštevali samo linearni del krivulje.

Za izračun aktivacijske energije smo upoštevali vse logaritemske vrednosti *parametrov k* za izoamil stearat in stearinsko kislino. Kljub nepravilnemu delovanju plinskega kromatografa smo za izračun aktivacijske energije uporabili tudi vrednosti, dobljene pri temperaturi 60 in 90 °C, saj ne odstopajo od pričakovanih.

Aktivacijska energija, izračunana s pomočjo Arrheniusove enačbe, znaša za izoamil stearat **69 kJ/mol**, za stearinsko kislino pa **78,8 kJ/mol**.

Od vseh kataliziranih reakcij je bila ta kemijska reakcija najpočasnejša, zato smo za njen začetek potrebovali najvišjo aktivacijsko energijo. V primerjavi s homogeno katalizo, kjer deluje kot katalizator samo žvepova(VI) kislina, imamo pri tej katalizi prisotne drugačne nabore kemijskih reakcij. Predvidevamo, da bi lahko bila (navidezno) povišana aktivacijska energija posledica ravno teh kemijskih reakcij.



Slika 41: Graf odvisnost $\ln k$ od $1/T$ za izoamil stearat (levo) in stearinsko kislino (desno) z uporabo heterogenega katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata (1,02 g)

5 ZAKLJUČKI

Kljub temu, da ima industrijska proizvodnja biodizla že razvite postopke za pridobivanje biodizelskega goriva, so na tem področju zaželeno nove metode in novi postopki, ki bi pripomogli k izboljšavam v samem razvoju proizvodnje biodizla. Ker se biodizel trenutno proizvaja skoraj izključno iz svežih rastlinskih olj le-te neposredno vplivajo na kmetijsko in živilskopredelovalno industrijo. Metanol, ki pa se pri običajni sintezi uporablja kot alkoholna komponenta, je običajno pridobljen iz neobnovljivih virov energije (zemeljski plin, premog). Glavni namen naše diplomske naloge je tako bil preizkus priprave biodizla iz obnovljivih, sekundarnih in manj kakovostnih surovin, saj so oziroma bodo le take surovine temelj večine sodobnih postopkov v proizvodnji biodizelskega goriva. Za uspešno industrijsko uporabo takih postopkov pa se je potrebno čim bolj podrobno seznaniti z osnovnimi reakcijami, ki pri teh procesih sodelujejo. Pri esterifikaciji maščobnih kislin je prav uporaba primerne katalizatorja ključna za doseganje primernih reakcijskih hitrosti pod praktično uporabnimi pogoji.

V okviru diplomske naloge smo želeli raziskati kislino katalizirano reakcijo esterifikacije. V ta namen smo uporabili stearinsko kislino kot modelno spojino za rabljeno maščobo in izoamilalkohol kot modelno spojino destilacijskega ostanka. Reakcijo smo raziskovali pod različnimi reakcijskimi pogoji (spreminjali smo temperaturo ter količino in vrsto katalizatorja).

Ker smo pri reakciji esterifikacije uporabili presežek alkohola (molarno razmerje med izoamilalkoholom in stearinsko kislino 10 : 1), smo porabljanje stearinske kisline lahko opisali z reakcijo psevdoprvega reda. Kinetika nastajanja izoamil stearata pa ni sledila reakcijam ničelnega, prvega, ali drugega reda, zato smo za izračun aktivacijske energije uporabili približke, ki so bili izpeljanke reakcije ničelnega reda.

Iz kinetike reakcij smo ugotovili, da je hitrost kemijske reakcije odvisna od vrste in količine uporabljenega katalizatorja. Na hitrost pa vpliva tudi temperatura, saj se z naraščanjem temperature hitrost kemijske reakcije povečuje. Večja kot je hitrost, višja je pretvorba stearinske kisline v izoamil stearat. Najvišjo pretvorbo smo dosegli pri 90 °C tako za nekatalizirano kot tudi za katalizirano kemijsko reakcijo. Med vsemi kataliziranimi reakcijami se je homogen katalizator žveplove(VI) kisline izkazal za najprimernejši katalizator. Dosegel je najvišjo pretvorbo v najkrajšem času. Reakcija je bila pri 90 °C zaključena že v prvih 30 minutah po začetku kemijske reakcije. Pri desetkrat manjši količini oziroma 0,02 g uporabljenega katalizatorja žveplove(VI) kisline pa je bila hitrost reakcije počasnejša. Pri 90 °C je bila dosežena 84–86 % pretvorba v 200 minutah. Pri isti temperaturi in v enakem času je heterogen katalizator $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ dosegel 78 % pretvorbo. Ker je pri tej kemijski reakciji prišlo do hidrolize katalizatorja, se je pojavil dvom o upravičenosti njegove uporabe. Nekatalizirana kemijska reakcija pa je bila od vseh kemijskih reakcij najpočasnejša. V 12 urah pri 90 °C je bila pretvorba le 41 %.

Aktivacijske energije so bile v primeru homogene katalize nižje kot v primeru heterogene katalize. Najnižjo aktivacijsko energijo smo zabeležili pri uporabi 0,2 g žveplove(VI) kisline. Aktivacijska energija je v tem primeru znašala 50,3 kJ/mol za izoamil stearat, v primeru stearinske kisline pa 54,4 kJ/mol (Bart in sod., 1994 navajajo aktivacijsko energijo maščobne kisline 54,2 kJ/mol). Pri desetkrat manjši količini katalizatorja žveplove(VI) kisline pa se je aktivacijska energija povišala. Stearinska kislina je tako dosegla vrednost 64,3 kJ/mol, izoamil stearat pa 61 kJ/mol. Iz rezultatov obeh homogenih kataliz lahko razberemo, da ima količina uporabljenega katalizatorja

pomemben vpliv na aktivacijsko energijo. Večja kot je količina uporabljenega katalizatorja, nižja je aktivacijska energija. Da na aktivacijsko energijo ne vpliva samo količina, temveč tudi vrsta katalizatorja, smo dokazali z uporabo heterogenega katalizatorja železovega(III) sulfata(VI) dihidrata. Aktivacijska energija je bila pri enakem molarnem razmerju višja. Stearinska kislina je tako dosegla vrednost 78,8 kJ/mol, izoamil stearat pa 69 kJ/mol. Pri reakciji, ki ne uporablja katalizatorja, je dobljena aktivacijska energija stearinske kisline 77 kJ/mol (Chemat in sod., 1997 navajajo aktivacijsko energijo stearinske kisline 85 kJ/mol), v primeru izoamil stearata pa 77,3 kJ/mol.

6 VIRI

- Aafaqi R., Mohamed A.R., Bhatia S., 2004. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using *p*-toluene sulfonic acid and zink ethanoate supported over silica gel as catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79: 1127–1134.
- Barnwal B.K., Sharma M.P., 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 9: 363–378.
- Bart, H.J., Reidetschlager J., Schatka K., Lehmann A., 1994. Kinetics of esterification of levulinic acid with *n*-butanol by homogeneous catalysis. *Ind. Engineering of Chemical Resource*, 33: 21–25.
- Chemat F., Poux M., Galema S.A., 1997. Esterification of stearic acid by isomeric forms of butanol in a microwave oven under homogeneous and heterogeneous reaction conditions. *Journal of Chemical Society, Perkin Trans. 2*: 2371–2374.
- CytoCulture International, Inc., 1999. Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats: Marine biodiesel and education project for San Francisco Bay and North California. *Environmental Biotechnology*. Second edition. Point Richmond, California.
<http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm> (9 dec. 2006)
- Demirbas A., 2002. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion & Management*, 43: 2349–2356.
- Demirbas A., 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other method: a survey. *Energy Conversion & Management*, 44: 2093–2109.
- Dhanuka V.R., Malshe V.C., Chandalia S.B., 1977. Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: re-interpretation of published data. *Chemical Engineering Science*, 32: 551–556.
- Fangrui M., Milford A.H., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70: 1–5.
- Gerenčer I., 2007. Ekološki projekt z Avstrijci. Še letos biodizel iz lendavske Nafta. *Delo*. Leto XLIX/št. 21: 1-28. 9 str.
- Golobič G., Strle M., 2003. Od rastlinskega olja do biogoriva. Raziskovalna naloga. Srednja biotehniška šola Kranj. Kranj.
<http://www2.arnes.si/~sskrml12s/index.htm> (12. avg. 2006)
- Goto S., Tagawa T., Yusoff A., 1991. Kinetics of the esterification of the palmitic acid with isobutyl alcohol. *International Journal of Chemical Kinetics*, 23: 17–26.
<http://www.ebb-eu.org/stats.php> (12. jan. 2007)
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel> (4. sept. 2006)
- Javno podjetje – Ljubljanski potniški promet d.o.o. 2006
<http://www.slovenija-co2.si/aktualno/civitas.pdf> (5. avg. 2006)
- Khan A.K., 2002, Research into Biodiesel: Kinetics & catalyst development, Brisbane, Queensland, Australia, pp. 1–45.
http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/chee4001/CHEE400102/Adam_Khan_Thesi.pdf (26. jul. 2006)
- Kocsisova T., Cvengroš J., Lutišan J., 2005. High-temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure. *European Journal Lipid Science Technology*, 107: 87–92.
- Kodole M., Suwa M., Gliha M., 1997. Prehrana. Ljubljana, DZS: 270 str.

- Komisija evropskih skupnosti, 2006. Sporočilo komisije: Strategija EU za biogoriva. Sektor 142: 1–42.
<http://europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2006:0034:FIN SL:DOC> (5. nov. 2006)
- Leksikon Cankarjeve založbe. 1988. 4.dopolnjena izdaja. Ljubljana, Cankarjeva založba: 255 str.
- Lipidi 30 let študija živilske tehnologije, 1992. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 277 str.
- Ma F., Hanna M.A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70: 1–5.
- Ministrstvo za okolje in prostor RS, 2006. 'Podnebne spremembe': Evropski teden mobilnosti in Evropski dan brez avtomobila 2006. Gradivo za novinarje, novinarska konferenca. 5 str.
http://www.gov.si/mop/dokumenti/nk_etm.pdf (12. feb. 2007)
- Poročevalec državnega sveta RS, 2006. Strokovni posvet – Biogoriva in zanesljivost oskrbe z gorivi. *Letnik 14, številka 14*: 28 str.
<http://www.sigov.si/dsvet/dejavnost/porocevalec/pds06-14.pdf> (5. nov. 2006)
- Tematski leksikoni. 2004. Leksikon kemija. Tržič, Učila International, založba, d.o.o.: 442 str.
- The Merck index, 1976. An encyclopedia of chemicals and drugs. Ninth edition. MERCK & CO., INC. Rahway, N.J., U.S.A. 1313 str.
- Tomc K., 2006. Rentabilnost proizvodnje biodizla v manjšem obsegu. Diplomsko delo. Ekonomska fakulteta. Univerza v Ljubljani.
- Turner L.T., 2005. Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production. Master of science. Mechanical Engineering. Graduate faculty of North Carolina State University. North Carolina.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89: 1–16.