

VLADA VELJKOVIĆ,  
OLIVERA STAMENKOVIĆ

Pregledni rad  
UDC:665.75

## Perspektivne tehnologije dobijanja biodizela<sup>1</sup>

*Biodizel, alternativno gorivo fosilnom dizelu koje po hemijskom sastavu predstavlja smešu alkil, najčešće metil, estara viših masnih kiselina (MEMK), najčešće se, u sadašnjim uslovima industrijske proizvodnje, dobija homogeno katalizovanom metanolizom biljnih ulja. Pored značajnih prednosti, osnovni nedostaci ovog postupka ogledaju se u visokim zahtevima u pogledu kvaliteta polazne uljne sirovine i ekološki nepovoljnog procesa prečišćavanja proizvoda reakcije. Iz ovih razloga su istraživanja sinteze biodizela usmerena ka razvoju novih procesa, koji su ekonomski i ekološki prihvatljiviji. U ovom radu su analizirani postupci sinteze MEMK sa osvrtom na njihove prednosti, nedostatke i mogućnosti unapređenja u cilju razvoja procesa pogodnih za industrijsku primenu. Rad daje pregled istraživanja koji treba da posluže razvoju ekološki i ekonomski prihvatljivih postupaka sinteze biodizela u kojima se ostvarivanje visok prinosa estara. Među ovim istraživanjima značajno mesto zauzima unapređenje heterogeno katalizovanih postupaka, naročito sa stanovišta razvoja katalitički aktivnih, stabilnih i jeftinih katalizatora. Razvoj enzimskih i nekatalizovanih procesa je uglavnom usmeren ka smanjenju proizvodnih troškova, a u slučaju enzimskih procesa i ka povećanju prinosa MEMK. Generalno, perspektive svih postupaka sinteze biodizela podrazumevaju primenu pogodnih reaktorskih sistema i kontinualnih procesa.*

**Ključne reči:** alkoholiza, biodizel, metil estri masnih kiselina, tehnološki postupak

### 1. UVOD

Industrijalizacija i demografska ekspanzija dovele su do povećanja svetske potražnje za energijom. Ograničene rezerve fosilnih goriva i rast potrošnje energenata mogu izazvati energetska krizu, ali su i važan pokretač istraživanja u pravcu razvoja alternativnih izvora energije, koji mogu da dopune ili potpuno zamene fosilna goriva. Prema podacima British Petroleum Annual Statistical Review of World Energy, ukupna svetska potrošnja nafte u 1985. godini iznosila je 2807 miliona tona, a u 2010. godini 4028 miliona tona, što znači da prosečno godišnje povećanje potrošnje nafte iznosi 3,1%. Sa druge strane, proizvodnja fosilnog dizela u 2010. godini je iznosila 3914 miliona tona, što je nešto manje od potrošnje u istoj godini [1]. Prema istom izvoru, svetske rezerve sirove nafte na kraju 2010. godine su procenjene na  $1,9 \cdot 10^{11}$  tona sa odnosom rezerve/proizvodnja nafte od 46 godina. Osim toga, sagorevanjem fosilnih goriva oslobađaju se velike količine gasova koji izazivaju efekat staklene bašte i pojave kiselih kiša.

Zbog toga, u razvijenim zemljama postoji rastući trend primene savremenih tehnologija za efikasno korišćenje bioenergije u obliku biogoriva, među kojima vodeće mesto zauzima biodizel [2].

Aktuelnost proizvodnje i primene biodizela posledica je njegovih dobrih karakteristika kao ekološki „čis

tog“ goriva: znatno manja toksičnost u odnosu na dizel fosilnog porekla, biograzzivost, obnovljivost sirovina njegovog dobijanja i mogućnost primene u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem bez ili sa minimalnim modifikacijama na njima.

Proizvodnja biodizela u Evropi u 2010. godini iznosila je 9,6 miliona tona, što je za 5,5% više u odnosu na 2009. godinu, odnosno za 25% više u odnosu na 2008. godinu. Najveći proizvođači biodizela u Evropi su: Nemačka, Francuska i Španija [3]. Proizvodnja biodizela u Srbiji nije na zavidnom nivou. Fabrika sa najvećim proizvodnim kapacitetom (100.000 t/god.) „Victoria oil – Victoria group“ u Šidu trenutno ne radi.

U ovom radu su analizirani postojeći procesi dobijanja biodizela sa naglaskom na njihove prednosti i nedostatke i pravci unapređenja i razvoja novih tehnologija. Cilj rada je bio da se ukaže na mogućnosti unapređenja postupaka sinteze biodizela jednostavnijim i ekološki prihvatljivijim procesima.

### 2. DOBIJANJE BIODIZELA

Po hemijskom sastavu, biodizel je smeša alkil estara viših masnih kiselina, koja se dobija procesom alkoholize biološki obnovljivih sirovina bogatih triacilglicerolima (TAG). Pri tome, najčešće korišćeni alkoholi su metanol i etanol, zbog čega se biodizel najčešće definiše kao smeša metil ili etil estara masnih kiselina. Reakcija metanolize je složena i sastoji se iz tri uzastopne, povratne reakcije. U svakoj reaguje po jedan mol alkohola i nastaje jedan mol estra stupnjevitom konverzijom TAG u diacilglicerol, monoacilglicerol i glicerol (shema 1).

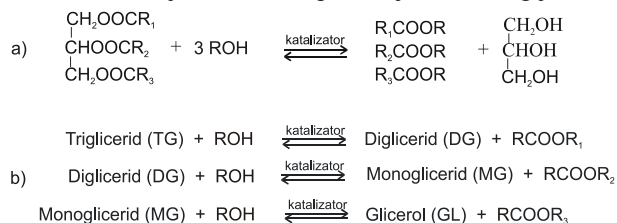
Reakcija metanolize se odigrava u prisustvu katalizatora, koji, prema prirodi, mogu biti hemijski ili biološki. Pored ove, vrlo česta podela katalizatora je na os-

Adresa autora: Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, Bul. oslobođenja 124, Leskovac, Srbija

<sup>1</sup>Rad je saopšten kao plenarno predavanje na XXII Simpozijumu hemičara i tehnologa Makedonije, 5.-9. septembar 2012, Ohrid.

Rad primljen: 20.09.2012.

novu njihove rastvorljivosti u reakcionoj smeši, pa se prema tome dele na homogene (rastvorne u reakcionoj smeši) i heterogene (nerastvorne u reakcionoj smeši). U nadkritičnim uslovima alkohola, reakcija metanolize se odigrava i bez prisustva katalizatora. Homogeno katalizovana metanoliza je konvencionalni postupak sinteze biodizela, dok se heterogena, enzimska i nadkritična metanoliza smatraju novim, unapređenijim tehnologijama

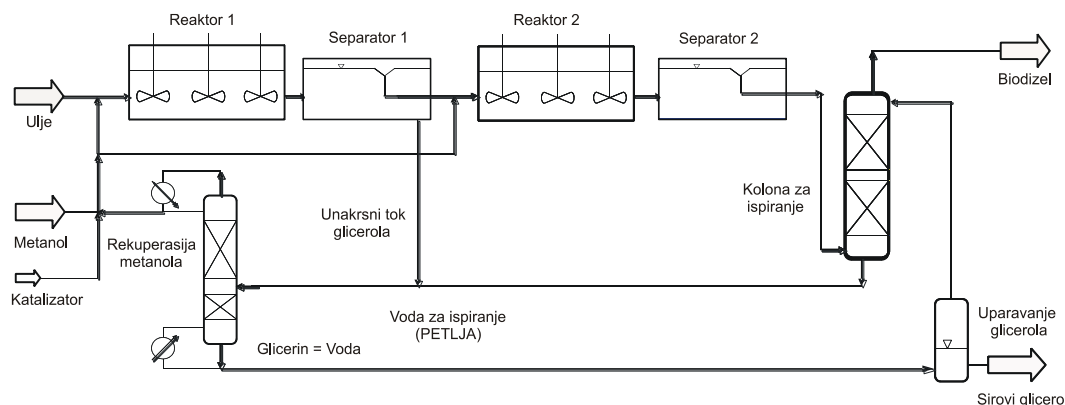


Shema 1 - Alkoholiza triglicerida: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne i reverzibilne reakcije ( $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  – alkil grupe masnih kiselina)

U industrijskoj proizvodnji biodizela danas se najčešće koriste homogeni, bazni katalizatori zbog njihove velike katalitičke aktivnosti pri blagim reakcionim uslovima, visokog prinosa metil estara masnih kiselina (MEMK) za relativno kratko vreme trajanja reakcije i manjem početnom molskom odnosu metanol:ulje (uglavnom 6:1) u poređenju sa kiselo katalizovanom reakcijom. Sa druge strane, primena baznih katalizatora je

ograničena kvalitetom sirovina i podrazumeva da su reaktanti anhidrovani, a sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju ispod 0,5% [4]. Pored toga, homogeni katalizatori ne mogu biti reciklisani, a za njihovo uklanjanje iz estarske faze se najčešće primenjuje neutralizacija kiselinom i višestruko ispiranje metil estarskog sloja vodom, što dodatno otvara problem otpadnih voda i povećava ukupne troškove proizvodnje [5].

Jedan od poznatijih industrijskih postupaka sinteze biodizela primenom homogenog katalizatora je Lurgi postupak [6], koji se primenjuje i u fabrici "Victoria oil – Victoria group" u Šidu. Najčešće korišćene uljne sirovine u ovom postupku su jestiva ulja. Reakcija metanolize se odigrava u prisustvu natrijum metoksida kao katalizatora i na povišenoj temperaturi (60 °C) u nizu od dva reaktora sa umerenim mehaničkim mešanjem (slika 1). Razdvajanje metil estarske i alkoholne faze odvija se gravitaciono u separatorima iza reaktora. Alkoholna faza iz prvog separatora se podvrgava destilaciji radi razdvajanja metanola i sirovog glicerola, dok se alkoholna faza iz drugog separatora, koja sadrži višak metanola i katalizatora, vraća u prvi reaktor. Estarska faza se prečišćava ispiranjem sa vodom u koloni sa suprotnosmernim strujanjem faza, a zaostala voda uklanja sušenjem pod vakuumom.



Slika 1 - Šema dobijanja biodizela Lurgijevim postupkom [6]

### 3. HOMOGENO KATALIZOVANA REAKCIJA METANOLIZE

Reaktanti metanolize su međusobno vrlo malo rastvorni, a sama reakcija metanolize se odigrava na međufaznoj površini ulje-metanol. Pored toga, prenos mase TAG prema graničnoj površini limitira brzinu reakcije u njenom početnom periodu [7-9]. Kao posledica toga, brzina reakcije metanolize je veća ukoliko je međufazna površina razvijenija, što se može postići intenzivnijim mešanjem reakcione smeše [7,8,10-12].

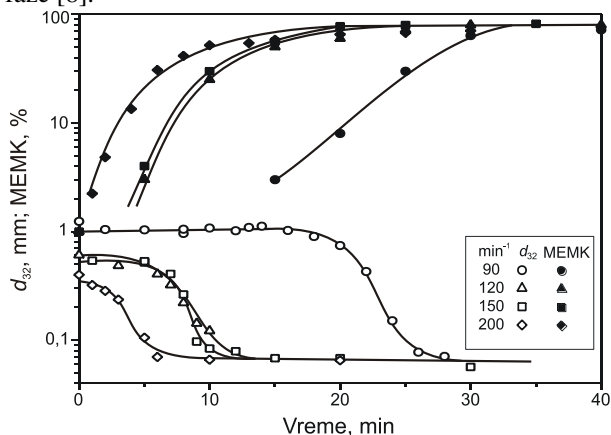
Novi pristup objašnjenju kinetike reakcije metanolize zasnovan je na razmatranju uticaja prenosa mase TAG ka međufaznoj površini sa metanolom [8]. U tom kontekstu paralelno je određivana i analizirana promena udela MEMK i Sauterovog srednjeg prečnika alkoholne

faze u toku reakcije metanolize, što je prikazano na slici 2.

Kao što se može zaključiti sa slike 2, nezavisno od brzine mešanja, smanjenje kapi metanolne faze i nastajanje metil estra dešavaju se u istom periodu reakcije. U početnom periodu reakcije veličina kapi je praktično konstantna, a sadržaj MEMK mali, što znači da se reakcija praktično ne odigrava. Naglo smanjenje veličine kapi zapaža se u periodu brze reakcije, kada se i sadržaj MEMK naglo povećava.

Povećanjem brzine mešanja skraćuju se i period spore i period brze reakcije. Ovo je, najverovatnije, posledica povećanja brzine prenosa mase TAG prema graničnoj površini metanol-ulje, kao posledica smanjenja veličine kapi metanola, odnosno veće međufazne po-

vršine. Smanjenje veličine kapi može biti povezano sa promenama u površinskom naponu i viskozitetu. Promene u površinskom naponu su očekivane zbog nastajanja površinski aktivnih supstanci, kao što su mono - i diacilgliceroli i sapuni. Viskoizitet reakcione smeše opada sa nastajanjem MEMK, što doprinosi boljem mešanju u sistemu i pozitivno utiče na sitnjenje kapi emulgovane faze [8].



Slika 2 - Promena srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi i sadržaja MEMK u toku reakcije metanolize pri različitim brzinama mešanja: molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH; 20 °C [8]

Povećanjem brzine mešanja skraćuju se i period spore i period brze reakcije. Ovo je, najverovatnije, posledica povećanja brzine prenosa mase TAG prema granichnoj površini metanol-ulje, kao posledica smanjenja veličine kapi metanola, odnosno veće međufazne površine. Smanjenje veličine kapi može biti povezano sa promenama u površinskom naponu i viskozitetu. Promene u površinskom naponu su očekivane zbog nastajanja površinski aktivnih supstanci, kao što su mono - i diacilgliceroli i sapuni. Viskoizitet reakcione smeše opada sa nastajanjem MEMK, što doprinosi boljem mešanju u sistemu i pozitivno utiče na sitnjenje kapi emulgovane faze [8].

Unapređenja homogeno katalizovane metanolize obuhvataju brojna istraživanja koja imaju za cilj povećanje brzine reakcije, odnosno skraćivanje vremena njenog trajanja, uz postizanje visokog prinosa MEMK, kao i smanjenje energetskih, odnosno ukupnih proizvodnih troškova. U tom pogledu, veoma su interesantna istraživanja povećanja brzina prenosa mase i toplote, kao i razvoj postupaka separacije i prečišćavanja estarske faze u cilju dobijanja proizvoda koji zadovoljava propisani standard kvaliteta. Za postizanje pomenutih ciljeva preporučuje se dodavanje zajedničkih rastvarača, tzv. Kosolventa, ili izvođenje reakcije sa smešom dva alkohola. Primenom kosolvenata povećava se rastvorljivost reaktanata i omogućuje nastajanje homogenog sistema čime se povećava brzina reakcije metanolize [13-16]. Alkoholiza u prisustvu smeše metanol/etanol ima niz prednosti, jer se kombinuju dobre karakteristike oba alkohola (bolja rastvorljivost etanola u ulju i lakša separacija metilestara), a dobijeni biodizel ima bolje

karakteristike goriva [17-19]. Drugi pravci unapređenja su usmereni ka razvoju tehnologija primenom novih reaktorskih sistema (reaktora sa statičkim mešačima, mikrokanalskih reaktora, kavitacionih ili ultrazvučnih reaktora, mikrotalasnih reaktora i reaktora sa oscilatornim protokom fluida, tj. reaktora sa vibracionim mešanjem) ili procesa koji kombinuju reakciju i separaciju (reaktivna destilacija, membranski reaktori i centrifugalni kontaktori) [20]. Primera radi, kontinualnim procesom etanolize korišćenog palminog ulja u mikrotalasnom polju ostvaren je prinos etil estara veći od 97 % pri vremenu kontakta od samo 30 s i pri relativno blagim reakcionim uslovima (početni molski odnos etanol:ulje - 12:1 i količina NaOH - 3 %) [21].

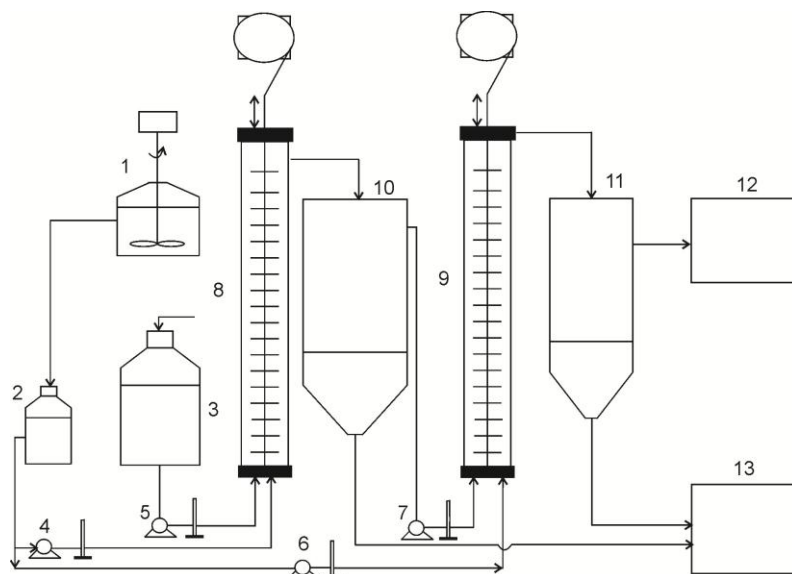
U protočnom reaktoru sa vibracionim mešanjem (RVM), zahvaljujući povratno-periodičnom kretanju mešalice, ostvaruje se intenzivno mešanje reaktanata. Vibraciono mešanje, kao i višestruko proticanje faza kroz otvore ploča mešalice, favorizuje sitnjenje kapi alkoholne faze, smanjuje otpor prenosu mase TAG što doprinosi povećanju brzine reakcije metanolize i omogućava njeno izvođenje na niskim temperaturama [22]. Na slici 3 dat je šematski prikaz kontinualnog procesa sinteze MEMK u postrojenju koje se sastoji iz dva RVM i dva gravitaciona separatora smeštena iza reaktora.

U ovom kontinualnom procesu, reakcija metanolize suncokretovog ulja je izvedena pri početnom molskom odnosu metanol:ulje 6:1 i količini KOH kao katalizatora od 1 % računato na masu ulja, na temperaturi 30 °C i atmosferskom pritisku. Pri ovim uslovima u prvom RVM je ostvarena 80 %-na konverzija TAG pri vremenu kontakta od 12 min, što je 15 puta manje u odnosu na Lurgijev postupak. Nakon separacije uljno-estarska faza je uvedena u drugi reaktor, gde je pri istim reakcionim uslovima ostvarena skoro 100 % konverzija TAG pri vremenu zadržavanja reakcione smeše od 30 min. Prednosti ovog postupka sinteze MEMK ogledaju se u postizanju velikog prinosa MEMK na niskoj temperaturi reakcije i kratkom vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktorima, lakoj kontroli procesa i poboljšanju ekonomije procesa [22].

Razvoj homogeno katalizovanih postupaka sinteze MEMK uključuje unapređenje procesa prečišćavanja proizvoda. Naime, konvencionalne metode prečišćavanja obuhvataju ispiranje estarske faze vodom, što dovodi do nastajanja velikih količina otpadnih voda koja se iz ekoloških razloga mora naknadno tretirati, a estarska faza se podvrgava sušenju radi uklanjanja zaostale vode u njoj. Navedeni postupci značajno doprinose povećanju ukupnih proizvodnih troškova dobijanja biodizela. Nove tehnologije prečišćavanja i uklanjanja nečistoća iz estarske faze zasnivaju se na post-tretmanu adsorcijom, koji je poznat kao „suvo ispiranje“. Prednosti ovog postupka ogledaju se u efikasnom uklanjanju zaostalog katalizatora, slobodnog i vezanog glicerola, metanola, neproreagovanih glicerida, vode i sapuna, povećanju oksidacione stabilnosti biodizela, skraćivanju vremena trajanja procesa prečišćavanja uz manja ener-

getska ulaganja, čime se značajno smanjuju ukupni troškovi proizvodnje biodizela [23]. Kao adsorbenti korišćeni su različiti komercijalni neorganski (Magnesol® i silika) i organski (Amberlite BD10 DRY® i Purolite PD

206®) materijali, [24], kao i prirodni (pepeo ljuske pirinča) [25] materijali. Prema raspoloživim podacima najveću efikasnost prečišćavanja ima Magnesol®, sintetički amorfnu magnezijum silikat [24,26,27].



Slika 3 - Šema kontinualnog postupka za dobijanje biodizela: 1 - sud za pripremu rastvora katalizatora u metanolu, 2, 3 - rezervoari za metanol i biljno ulje, 4,5,6,7 - crpke za transport reaktanata, 8, 9 - RVM, 10,11 - gravitacioni separatori, 12 - rezervoar MEMK, 13 - rezervoar glicerolne vode [22]

#### 4. HETEROGENO KATALIZOVANA REAKCIJA METANOLIZE

Heterogeno katalizovana metanoliza se smatra novom, boljom tehnologijom dobijanja biodizela, a tome su najviše doprineli ekonomske i ekološke prednosti ovog postupka. Pozitivne strane primene heterogenih katalizatora u odnosu na homogene su:

- katalizator se lako izdvaja iz reakcione smeše čime se eliminiše faza neutralizacije katalizatora u proizvodima reakcije;
- katalizator može biti ponovo korišćen sa ili bez međustepene regeneracije;
- prečišćavanje sintetisanih estara je jednostavnije i nema otpadnih voda, zbog čega je proces ekološki i ekonomski pogodan;
- utrošak energije se može smanjiti i do 50%, što značajno smanjuje ukupne proizvodne troškove [28].

Sa druge strane, nedostaci heterogeno katalizovanih procesa je postojanje trofaznog (čvrsto-tečno-tečno) sistema, u kome su izražena maseno-prenosna ograničenja, što utiče na smanjenje brzine reakcije, veći početni molski odnos metanol:ulje, više temperature reakcije, kao i, u nekim slučajevima, kompleksne metode sinteze katalizatora.

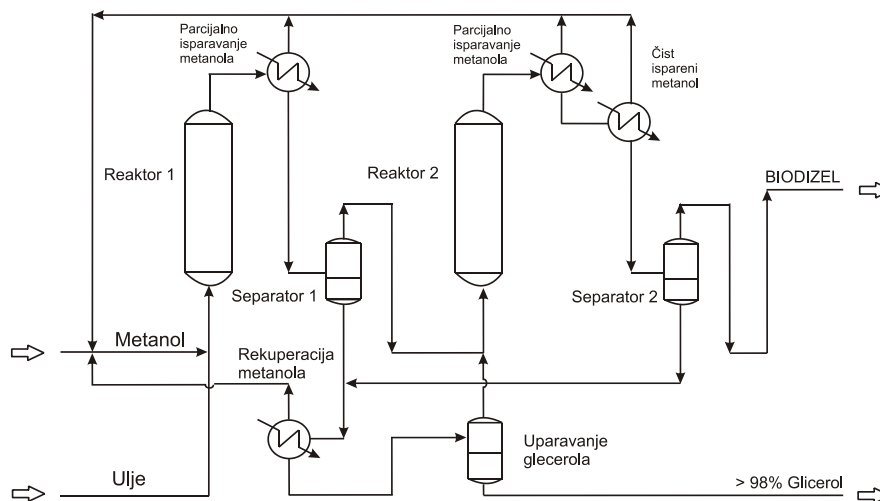
U ispitivanjima heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja korišćena su različita jedinjenja kao katalizatori: oksidi, hidroksidi, alkoksidi i soli metala, zeoliti, jonoizmenjivačke smole, Mg-Al hidrotalciti, impregnirane soli alkalnih metala, alkilguanidini i metali. U

katalizi reakcije metanolize heterogeni katalizatori su korišćeni kao čisti ili imobilisani na nosačima. Najveći broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize odnosi se na primenu oksida zemnoalkalnih metala kao katalizatora reakcije.

Na slici 4 prikazana je šema industrijskog procesa dobijanja biodizela zasnovanog na heterogeno katalizovanoj metanolizi, poznat kao Esterfip-H proces. Projektovan je od strane Axens IFP Group Technologies (Francuska) i prvo postrojenje pušteno je u rad u martu 2006. godine u Diester Industrie, Sète u Francuskoj. Maja 2007. godine završena je druga fabrika u Perstorp's Stenungsund u Švedskoj, dok je u izgradnji još 6 fabrika na različitim lokacijama širom sveta [29].

Kao katalizator reakcija metanolize u Esterfip-H postupku se koristi mešavina oksida cinka i aluminijuma spinalne strukture, a proces se izvodi na povišenoj temperaturi i pritisku i uz višak metanola. Proces sinteze biodizela se odigrava u dva reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora sa međustepenom separacijom glicerola i uklanjanjem viška metanola delimičnim isparavanjem. Osnovne karakteristike ovog postupka su: visok prinos biodizela, glicerol čistoće iznad 98 %, bez tragova neorganskih soli i manja potrošnja katalizatora po toni proizvedenog biodizela [30].

Unapređenja heterogeno katalizovanih postupaka dobijanja biodizela vode povećanju brzine reakcije i prinosa estara masnih kiselina. U tom kontekstu, istraživanja mogu biti podeljena u dve grupe: poboljšanje katalitičkih sistema i razvoj postupaka sinteze estara.



Slika 4 - Šema dobijanja biodizela Esterfip-H postupkom [30]

Perspektive razvoja katalitičkih sistema obuhvataju istraživanja usmerena ka razvoju stabilnih i visoko aktivnih katalizatora, koji se ne deaktiviraju niti izlužuju u reakcionoj smeši i simultano katalizuju reakciju metanolize TAG i esterifikacije SMK. Povećanju katalitičke aktivnosti heterogenih katalizatora doprinosi i njihovo nanošenje na odgovarajuće nosače, čime se značajno povećava njihova aktivna površina dostupna za katalizu [31].

Unapređenja postupaka sinteze estara imaju za cilj povećanje brzine heterogeno katalizovane reakcije. Pozitivan efekat na brzinu reakcije metanolize postignut je dodavanjem kosolvenata u početnu reakcionu smešu, kao što su tetrahidrofuran [32] i *n*-heksan [33] ili malih količina biodizela [34]. Pored toga, brzina heterogeno katalizovane reakcije alkoholize je veća ukoliko se koristi smeša metanola i etanola, zbog nastajanja kombinovanih struktura metoksid–etanol i etoksid–metanol [18].

Obećavajući, a i najčešće ispitivan, heterogeni katalizator metanolize je CaO. Aktualnost CaO je posledica njegove relativno velike baznosti, male rastvorljivosti u metanolu, mogućnosti dobijanja iz jeftinih, prirodnih sirovina i lakog rukovanja. Sa druge strane, primena CaO u komercijalnim postupcima sinteze biodizela je ograničena zbog relativno male brzine reakcije. Prevazilaženje ovog nedostatka može stvoriti mogućnost razvoja industrijskog postupka. Povećanje brzine reakcije metanolize se može postići aktivacijom CaO kojom se poboljšava njegova katalitička aktivnost. Pozitivan efekat je postignut:

- termičkom aktivacijom (kalcinacijom) – uzrokuje desorbovanje CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O sa katalitički aktivnih mesta, čime se povećava njihova raspoloživost za katalizu reakcije metanolize [35-37];
- tretiranjem CaO metanolom ili glicerolom – omogućava brže nastajanja CaO-digliceroksida, pravog katalizatora reakcije metanolize [38];
- uranjanjem CaO u rastvor amonijum karbonata i kalcinacijom na visokoj temperaturi – dovodi do povećanja baznosti CaO [39];

- primenom mešanih oksida Ca i La (CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – odlikuju se većom baznošću, razvijenijom specifičnom površinom i većom toleratnošću prema SMK [40];
- dodavanjem male količine vode u metanol (do 2,8% računato na masu metanola) – omogućava brže formiranje metoksidnih jona, značajnih za katalizu reakcije u njenoj početnoj fazi [41].

Primena CaO dobijenog iz različitih prirodnih sirovina ili otpadnih proizvoda kao jeftinih izvora povećava šanse za komercijalizaciju procesa zasnovanih na katalizi reakcije ovim oksidom. Efikasni katalizatori metanolize dobijeni su iz ljuske rakova (*Scylla serrata*) [42], ostriga [43], školjki (*Anadara granosa*) [44], kokošnjih jaja [45], puževa [46], negašenog kreča [47] i krečnjaka [48]. Priprema ovih katalizatora je jednostavna i generalno se sastoji od ispiranja, sušenja, mlevenja i kalcinacije na visokim temperaturama (u opsegu od 700 do 1000 °C, zavisno od početne sirovine). Razvoj ovakvih katalitičkih sistema ima ekonomski i ekološki značaj jer omogućava iskorišćenje jeftinih i otpadnih materijala, čime se rešava i problem njihovog odlaganja.

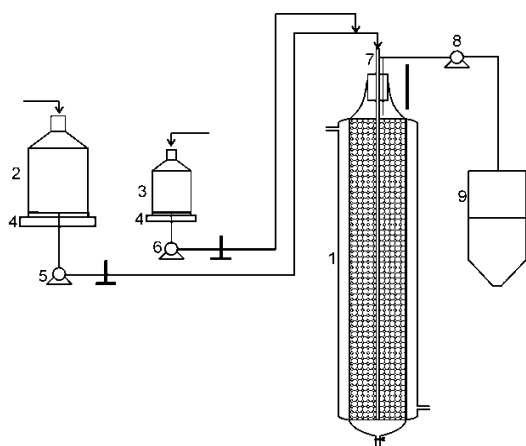
Istraživanja novijeg datuma pokazuju da veliku katalitičku aktivnost u reakciji metanolize pri umerenim reakcionim uslovima ima Ba(OH)<sub>2</sub> [49]. Brzina reakcije metanolize katalizovane Ba(OH)<sub>2</sub> na 60 °C je veća u poređenju sa CaO- i Ca(OH)<sub>2</sub>-katalizovanom reakcijom pri istim reakcionim uslovima, a približno ista sa brzinom metanolize katalizovanom KOH na 30 °C. Ograničavajuća okolnost praktične primene Ba(OH)<sub>2</sub> kao katalizatora je njegova značajna rastvorljivost u metanolu, zbog čega je neophodno njegovo izdvajanje iz reakcione smeše što usložnjava proces prečišćavanja proizvoda.

Drugi pravac razvoja heterogeno katalizovane metanolize obuhvata istraživanja bifunkcionalnih i jako kiseli katalizatora koji istovremeno katalizuju i reakciju esterifikacije SMK i metanolize TAG [50]. Primenom ovih katalizatora moguća je sinteza biodizela iz jeftinih uljnih sirovina, kao što su korišćena i otpadna ulja i ma-

sti, kao i neka nejestiva ulja, koja se odlikuju visokim sadržajem SMK. Smanjenjem cene sirovine, koja u ukupnoj ceni proizvodnje biodizela iznosi 60-80 % smanjuje se i cena biodizela [51].

Reciklovanje heterogenih katalizatora bez smanjenja katalitičke aktivnosti, bez dileme, daje osnovu za razvoj kontinualnih postupaka heterogeno katalizovane metanolize. Generalno, višestrukim korišćenjem katalizatora dolazi do smanjenja njihove aktivnosti, što dodatno povećava značaj razvoja stabilnih katalitičkih sistema. Očekuje se da će u budućoj proizvodnji biodizela širu primenu imati heterogeno katalizovani kontinualni procesi. Najčešće korišćen tip reaktora u istraživanjima ovih procesa je cevni reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora. U cilju obezbeđivanja dužeg vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i postizanja visoke konverzije TAG, Kouzu i sar. [48] preporučuju primenu cevnog reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora i recirkulacijom reakcione smeše. Membranski reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora omogućava separaciju proizvoda u toku reakcije metanolize i postizanje visokih prinosa MEMK [52]. Izuzetno, kontinualni reaktor sa ekspanovanim slojem katalizatora (anjonska porozna smola PA306s) je korišćen u etanolizi trioleina [53].

Kombinovanje kontinualnog procesa i primene jeftinog prirodnog materijala kao katalizatora reakcije metanolize ima veliki značaj u razvoju novih tehnoloških procesa dobijanja biodizela. Prema rezultatima Stamenković i sar. [47] veliki prinos MEMK je ostvaren u kontinualnom postupku izvođenja metanolize katalizovanoj negašenim krečom kalcinisanom na 550 °C u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora i pri blagim reakcionim uslovima (temperatura 65 °C; molski odnos metanol:ulje 18:1 i vreme kontakta 90 min). Šematski prikaz ovog procesa dat je na slici 5.



Slika 5 – Šema kontinualnog postupka dobijanja MEMK heterogeno katalizovanom metanolizom: 1 – reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora, 2, 3 - rezervoari za biljno ulje i metanol, 4, 5 – crpke za transport reaktanta, 6 - crpka za transport reakcione smeše iz reaktora, 7 – gravitacioni separator, 8, 9 – rezervoar za metanolno-glicerolnu i metilestarsku fazu, respektivno [47]

## 5. ENZIMSKI KATALIZOVANA REAKCIJA METANOLIZE

Primena lipaza (EC 3.1.1.3) u sintezi MEMK je intenzivno proćavana poslednjih 10-tak godina. Prednosti ovog procesa su izvođenje reakcije pri blagim reakcionim uslovima, manja potrošnja metanola, istovremeno odigravanje reakcije esterifikacije SMK i metanolize TAG, jednostavna separacija i prećišćavanje proizvoda reakcije i minimalna kolićina otpadnih voda [54]. Osnovna prepreka za uvođenje enzimskih postupaka u industrijsku proizvodnju biodizela je visoka cena enzima, mala aktivnost i stabilnost lipaza u prisustvu polarnih alkohola i neophodnost pažljive kontrole procesnih parametara. Ipak, enzimski postupak je bolji sa ekološkog aspekta i ubraja se u tzv. „zelene postupke“ sinteze biodizela, koji će u budućnosti imati sve veći znaćaj i primenu.

Enzimski postupak sinteze MEMK se industrijski primenjuje u postrojenju Lyming Co. Ltd. u Šangaju od 2007. godine po tehnologiji razvijenoj na Univerzitetu u Pekingu. Kapacitet postrojenja je 10.000 tona, a kao uljna sirovina koristi se korišćeno ulje sa visokim sadržajem SMK. Katalizator metanolize je imobilisana lipaza *Candida* sp. 99–125 u kolićini od 0,4% računato na masu ulja. Proces metanolize se izvodi u šaržnom reaktoru sa mešanjem, a prinos MEMK je 90 %. Druga fabrika sinteze biodizela enzimskim postupkom je Hainabaichuan Co. Ltd., u provinciji Hunan u Kini. Tehnološki postupak ovog postrojenja razvijen je na Tsinghua Univerzitetu i zasniava se na primeni komercijalne lipaze Novozyme 435 [55].

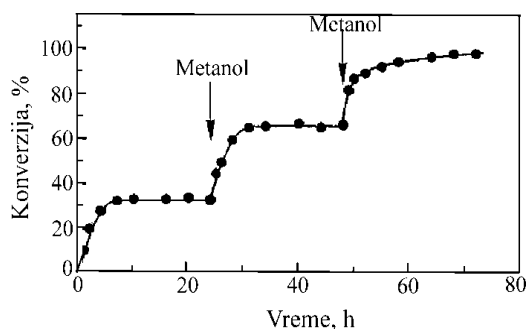
Razvoj stabilnih enzimskih sistema i otklanjanje nedostataka samog procesa su osnovni uslovi za razvoj komercijalnih, enzimski katalizovanih procesa dobijanja biodizela. Odgovarajućim tehnikama imobilizacije lipaza može se povećati njihova stabilnost, olakšati separacija iz reakcione smeše i omogućiti njihovo reciklovanje, što daje osnove za razvoj kontinualnih procesa [56]. Imobilizacija lipaza nije jednostavan proces naroćito u industrijskim uslovima, zbog čega su istraživanja unapređenja enzimskih procesa usmerena ka primeni intraćelijskih lipaza, odnosno celih mikrobnih ćelija, koje se mogu spontano imobilisati na poroznim ćesticama u toku šaržne kultivacije. Nove metode unapređenja enzimskih procesa obuhvataju i imobilizaciju ćelija na ćesticama mikrokristala. Ovakvi katalitićki sistemi, sa uniformnim slojem lipaza na površini mikroćestica, se odlikuju visokom stabilnošću i mogućnošću reciklovanja, malim troškovima pripreme, a njihovom primenom se smanjuju ogranićenja prenosa mase u reakcionom sistemu [57].

Positivan uticaj na prinos metil estara ima i primena smeše dve lipaze sa različitim specifićnostima prema supstratu. Prema istraživanjima Lee i sar. [58] 99 %-na konverzija sojinog ulja ostvarena je u prisustvu smeše *Rhizopus oryzae* i *Candida rugosa* lipaza, a visok stepen konverzije je zadržan i nakon 10 ciklusa korišćenja en-

zima. Primena smeše lipaza, od kojih je jedna aktivnija u katalizi reakcije esterifikacije SMK (*Candida antarctica* B), a druga u reakciji metanolize TAG (*Thermomyces lanuginosus*) omogućava dobijanje biodizela iz jeftinih sirovina koje se, generalno, odlikuju velikim sadržajem SMK [59]. Efikasnost enzimskog procesa se može povećati i primenom rekombinantnih ćelija. Na primer, skoro potpuna konverzija repičinog ulja u etil estre je ostvarena pomoću ćelija *Aspergillus oryzae*, koje su genetički modifikovane ubacivanjem plazmida sa genom koji kodira sintezu lipaze u *Fusarium heterosporum* [60].

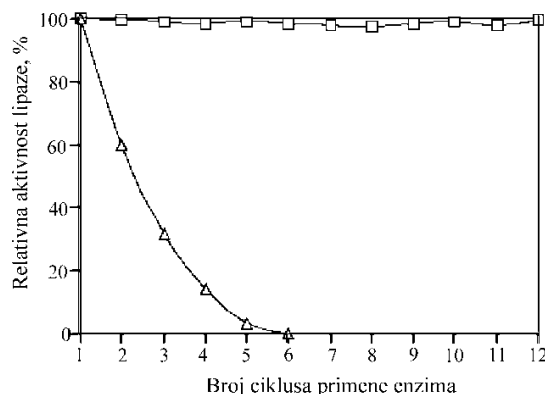
Smanjenje difuzionih ograničenja i povećanje brzine enzimski katalizovane metanolize može se postići izvođenjem procesa u prisustvu rastvarača, koji povećavaju rastvorljivost reaktanata, smanjuju viskozitet reakcione smeše i inaktivaciju enzima metanolom. Međutim, obećavajuća alternativa konvencionalnim rastvaračima je natkritični CO<sub>2</sub>, jer nije toksičan i zapaljiv, dostupan je u velikim količinama, jeftin, ima umerene vrednosti kritične temperature i pritiska (31,1 °C i 7,38 MPa) i smatra se "zelenim" rastvaračem. Proizvodi reakcije se ne rastvaraju u CO<sub>2</sub> na sobnoj temperaturi, zbog čega se oni jednostavno razdvajaju smanjenjem pritiska [61,62].

Pored navedenih metoda, najveći praktični značaj u prevazilaženju inaktivacije lipaza metanolom i povećanju efikasnosti procesa ima postepeno dodavanje metanola, u skladu sa dinamikom njegove potrošnje [63, 64]. Ovaj pristup je jako pogodan za razvoj industrijskih procesa. Trostepenim dodavanjem metanola u toku metanolize mešavine sojinog i repičinog ulja u prisustvu lipaze Novozyme 435 ostvarena je 98,4%-tna konverzija ulja (slika 6). Visok stepen konverzije (>95%) je zadržan i nakon 50-tog ciklusa odigravanja reakcije (100 dana), ukazujući na veliku stabilnost lipaze [63].



Slika 6 – Promena stepena konverzije TAG u procesu sa trostepenim dodavanjem metanola [63]

Drugi jednostavan način povećanja stabilnosti lipaza je upotreba metil ili etil acetata kao acil akceptora umesto alkohola [65]. Prinos etil estara u toku metanolize ulja *Jatropha* katalizovane lipazom Novozyme 435 i primenom etil acetata kao acil akceptora je iznad 90 % u 12 ponovljenih ciklusa reakcije (slika 7). Poređenja radi, primenom etanola, aktivnost lipaze se smanjuje postepeno u svakom ciklusu, tako da u šestom ciklusu praktično nema sinteze estara [65].



Slika 7 – Stabilnost lipaze Novozyme 435 u toku sinteze etil estra primenom etanola (Δ) i etil acetata (□) kao acil akceptora [65]

Cena proizvodnje biodizela se značajno smanjuje primenom kontinualnih reaktora. Tipovi reaktora koji su ispitivani u laboratorijskim uslovima su reaktori sa pakovanim i ekspanovanim lipazama, kontinualni reaktor sa mešanjem i membranski reaktori. Iako su reaktori sa pakovanim slojem enzima najčešće ispitivani, njihov najveći nedostatak je zaostajanje glicerola na dnu reaktora, koji se može nataložiti na površini imobilisanih lipaza, čime se smanjuje njihova aktivnost [66]. U membranskim reaktorima je reakcija metanolize integrisana sa membranskom separacijom u jednom stupnju. Njihovom primenom može se povećati stepen konverzije kod ravnotežnih reakcija izdvajanjem proizvoda reakcije iz struje reakcione smeše kroz reaktor [20]. U slučaju enzimskih procesa, membranski reaktori daju i mogućnost postepenog dodavanja alkohola u reaktor.

## 6. METANOLIZA U NADKRITIČNIM USLOVIMA

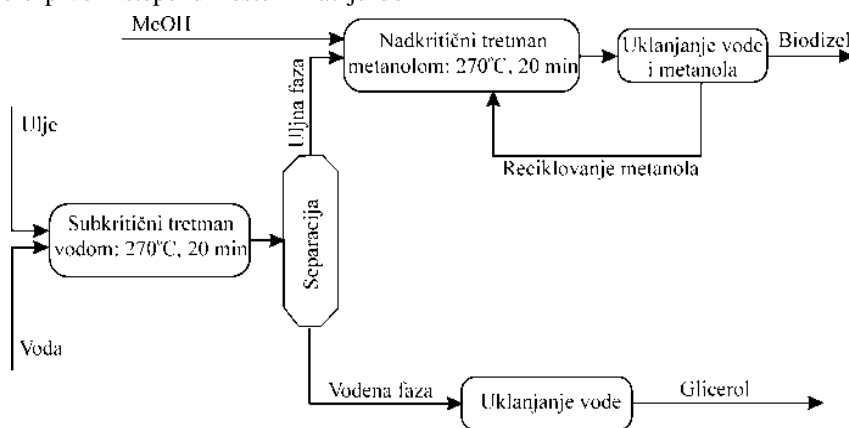
Pri visokim vrednostima temperature i pritiska (iznad kritičnih vrednosti za metanol: 239 °C i 8,1 MPa), reakcija metanolize se može odigrati bez prisustva katalizatora. U nadkritičnim uslovima je reakciona smeša jednofazni sistem, što praktično znači da nema masenoprenosnih ograničenja i da je brzina reakcije veoma velika [67]. Pored toga, ovaj proces je ekološki prihvatljiv, jer je izdavanje i prečišćavanje proizvoda jednostavno, ne dolazi do nastajanja sapuna i nema produkcije otpadnih voda. U toku ovog procesa se istovremeno odigravaju reakcija esterifikacije, hidrolize i metanolize, zbog čega je pogodan za dobijanje biodizela iz korišćenih i otpadnih sirovina [68]. Međutim, nadkritični procesi još uvek nemaju industrijsku primenu zbog velikih kapitalnih ulaganja i velike potrošnje energije, što ukazuje na neophodnost dobrog projektovanja procesa sa aspekta povraćaja energije [69]. Zbog velikog početnog molskog odnosa metanol:ulje od (42-52):1, najveći deo energije se troši na rekuperaciju metanola.

Unapređenja procesa nekatalizovane metanolize su usmerena ka racionalizaciji potrošnje energije, što se može postići modifikacijom procesa. Novija istraživanja pokazuju da se dodavanjem heterogenog katalizatora ili

kosolvenata, kao i izvođenjem procesa u dva stepena povećavaju brzina reakcije i prinos MEMK, a reakcija izvodi na nižoj temperaturi, pritisku i pri manjoj početnoj količini metanola, kao i da se skraćuje vreme trajanja procesa. Rezultat napred navedenih modifikacija je značajno smanjenje potrošnje energije [68,70].

Razvoj dvostepenih procesa je relativno novi način izvođenja nekatalizovane metanolize, koji može imati veliki značaj u industrijskoj proizvodnji biodizela. Kusdiana i Saka [71] razvili su prvi dvostepeni proces dobijanja biodizela nekatalizovanom reakcijom. Postupak sinteze MEMK obuhvata hidrolizu TAG u subkritisnim uslovima vode u prvom stepenu i esterifikaciju do-

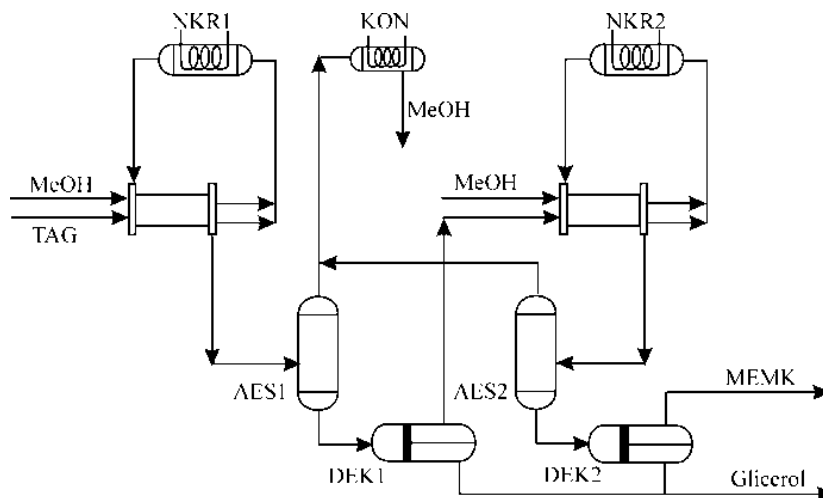
bijene smeše SMK metanolom u nadkritisnim uslovima metanola u drugom stepenu, kako je šematski prikazano na slici 8. U poređenju sa direktnom reakcijom metanolize TAG u nadkritisnim uslovima, prednosti predloženog dvostepenog procesa su veća brzina reakcije esterifikacija SMK pri istim reakcionim uslovima i veći prinos estara. Osim toga, energetska zahtevi su manji zbog umerenijih reakcionih uslova u odnosu na jednostepeni proces. Optimalni reakcioni uslovi u oba stepena su: temperatura 270 °C i vreme trajanja 20 min, dok je molski odnos metanol:SMK u drugom stepenu 5:1. Na osnovu dobijenih rezultata ovaj dvostepeni proces se smatra pogodnim za komercijalnu primenu [71].



Slika 8 – Šema dobijanja MEMK nekatalizovanim dvostepenim hidroliza - esterifikacija procesom [71]

Dvostepeni, kontinualni proces nekatalizovane metanolize, koji se sastoji od reaktora sa idealnim mešanjem i cevnog reaktora vezanih u niz, predložen je od strane grupe istraživača iz Argentine [72]. U cilju obezbeđivanja visokih prinosa estara pri relativno niskom početnom molskom odnosu metanol ulje od (10-15):1 preporučuje se međustepeno izdvajanje glicerola iz reakcione smeše. Mali molski odnos metanol:ulje smanjuje energetske troškove izdvajanja neproreagovalog

metanola, kao i ukupni pritisak. Predloženi proces, šematski prikazan na slici 9, uključuje dodatnu opremu za regeneraciju toplote. Ulazna reakciona smeša se zagreva u cevnom razmenjivaču toplote smeštenih ispred reaktora toplotom izlazne reakcione smeše, a isparavanje metanola se odigrava smanjenjem pritiska reakcione smeše, bez dovođenja toplote. Energetska analiza pokazuje da je ukupna potrošnja energije smanjena za 36 % u poređenju sa jednostepenim procesom [72].



Slika 9 – Šema dvostepenog, kontinualnog procesa nekatalizovane metanolize sa regeneracijom toplote: NKR – nadkritisni reaktor; KON – kondenzator; AES – sud za adijabatsku ekspanziju reakcione smeše; DEK – dekanter [72]



## 7. ZAKLJUČAK

Homogena bazno katalizovana metanoliza je, u sadašnjim uslovima, najčešće primenjivan postupak Industrijske proizvodnje biodizela. Imajući u vidu prednosti i nedostatke ovog procesa, kao i istraživanja sprovedena u cilju razvoja ekološki i ekonomski povoljnijih procesa, očigledno je da će se u budućnosti primenjivati novi tehnološki postupci sinteze biodizela. U cilju poboljšanja ekonomije procesa prioritet će imati jeftinije uljne sirovine, kakva su korišćena i otpadna ulja i masti ili nejestiva ulja. Analiza novih postupaka sinteze MEMK ukazuje da značajno mesto zauzima razvoj heterogeno katalizovanih procesa. Istraživanja su bila usmerena ka pronalazanju aktivnih i stabilnih katalizatora koji mogu biti reciklisani bez smanjenja katalitičke aktivnosti, bifunkcionalnih katalizatora pogodnih za katalizu metanolize iz uljnih sirovina sa visokim sadržajem SMK i „jeftinih“ katalizatora koji se dobijaju iz prirodnih proizvoda ili otpadnih materijala.

Pored toga, intenzivna su bila proučavanja enzimskih i nadkritičnih procesa, naročito sa aspekta smanjenja proizvodnih troškova. Činjenica je da će se postupci dobijanja biodizela bazirati na kontinualnim procesima i da moraju biti prihvatljivi sa stanovišta zaštite životne sredine. Generalno, budućnost komercijalnih procesa dobijanja biodizela biće izbor između heterogeno katalizovanih, enzimskih ili nekatalizovanih procesa.

## Zahvalnica

*Rad je urađen u okviru projekta ev. br. III 45001, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja republike Srbije.*

## LITERATURA

- [1] <http://www.bp.com>: British Petroleum (BP), BP Statistical review of World Energy 2010. BP plc, London, Jun 2012
- [2] Demirbaş A.H., Demirbaş I. (2007) Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy Convers. Manage.** 48, pp. 2386–2398
- [3] <http://www.ebb-eu.org>: Evropski odbor za biodizel EBB (Septembar 2012).
- [4] Ma F., Hanna M.A. (1999) Biodiesel production: a review. **Bioresource Technol.** 70, pp.1-15
- [5] Sharma Y.C., Singh B. (2009) Development of biodiesel: current scenario. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 13, pp. 1646-1651
- [6] <http://www.lurgi.com> (Septembar 2012)
- [7] Noureddini H., Zhu D. (1997) Kinetics of transesterification of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 74, pp. 1457–1463
- [8] Stamenković O.S., Lazić M.L., Todorović Z.B., Veljković V.B., Skala D.U. (2007) The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technol.** 98, pp. 2688–2699
- [9] Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B., Skala D.U. (2008) Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technol.** 99, pp. 1131–1140
- [10] Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A. (2000) Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil and tallow. **Biomass Bioenerg.** 18, pp. 515–527
- [11] Vicente G., Martinez M., Aracil J., Esteban A. (2005) Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.** 44, pp. 5447–5454
- [12] Vicente G., Martinez M., Aracil J. (2006) Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis. **Energ. Fuel.** 20, pp. 1722–1726
- [13] Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H. (1996) Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass Bioenerg.** 11, pp. 43–50
- [14] Guan G., Kusakabe K., Sakurai N., Moriyama K. (2007) Rapid synthesis of biodiesel fuels at room temperature in the presence of dimethyl ether. **Chem. Lett.** 36, pp. 1408–1409
- [15] Guan G., Kusakabe K., Sakurai N., Moriyama K. (2009) Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. **Fuel** 88, pp. 81–86
- [16] Kumar G.R., Ravi R., Chadha A. (2011) Kinetic studies of base-catalyzed transesterification reactions of non-edible oils to prepare biodiesel: The effect of co-solvent and temperature. **Energ. Fuel.** 25, pp. 2826–2832
- [17] Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T. (2010) Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. **Biomass Bioenerg.** 34, pp. 14–20
- [18] Kim M., Di Maggio C., Yan S., Salley S.O., Ng K.Y.S. (2010) The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.** 378, pp. 134–143
- [19] Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N. (2007) Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technol.** 98, pp. 2027–2033
- [20] Qiu Z., Zhao L., Weatherley L. (2010) Process intensification technologies in continuous biodiesel production. **Chem. Eng. Process.** 49, pp.323–330
- [21] Lertsathapornasuk V., Pairintra R., Aryasuk K., Krisnangkura K. (2008) Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. **Fuel Process. Technol.** 89, 1330–1336
- [22] Stamenković I., Stamenković O., Banković-Ilić I., Todorović Z., Lazić M., Veljković V., Skala D. (2008) Dobijanje estara masnih kiselina kontinualnim postupkom alkoholize biljnih ulja, P 2008/0177
- [23] Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.M.N. (2011) Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Appl. Energ.** 88, pp. 4239–4251

- [24] Faccini C.S., da Cunha M.E., Moraes M.S.A. Krause L.C., Manique M.C., Rodrigues M.R.A., Benvenuti E.V., Caramão E.B. (2011) Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **J. Braz. Chem. Soc.** 22, pp. 558-563
- [25] Manique M.C., Faccini C.S., Onorevoli B., Benvenuti E.V., Caramão E.B. (2012) Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel** 92, pp. 56-61
- [26] Berrios M., Martín M.A., Chica A.F., Martín A. (2011) Purification of biodiesel from used cooking oils. **Appl. Energ.** 88 3625-3631
- [27] Farag R.S., Basuny A.M.M. (2009) Improvement in the quality of used sunflower oil by organic and inorganic adsorbents. **Int. J. Food Sci. Tech.** 44, pp. 1802-1808
- [28] Glišić S., Lukić I., Skala D. (2009) Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale. **Bioresource Technol.** 100, pp. 6347-6354
- [29] <http://www.axens.net> (Septembar 2012)
- [30] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A. (2005) New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catal. Today** 106, pp. 190-192
- [31] Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. (2009) Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Process. Technol.** 90, pp. 770-777
- [32] Gryglewicz S. (1999) Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technol.** 70, pp. 249-253
- [33] Kim H.-J., Kang B.-S., Kim M.-J., Park Y.M., Kim D.-K., Lee J.-S., Lee K.-Y. (2004) Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catal. Today** 93, pp. 315-320
- [34] Granados M.L., Martín Alonso D., Alba-Rubio A.C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P. (2009) Transesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by biodiesel addition. **Energ. Fuel.** 23, pp. 2259-2263
- [35] Granados M.L., Zafra Poves M.D., Martín Alonso D., Mariscal R., Cabelo Galisteo F., Moreno-Tost R., Santamaria J., Fierro J.L.G. (2007) Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Appl. Catal. B: Environ.** 73, pp. 327-336.
- [36] Chen Y.-W., Chen H.-Y., Lin W.-F. (1998) Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides. **React. Kinet. Catal. L.** 65, pp. 83-86.
- [37] Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U. (2009) Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel** 88, pp. 1554-1562
- [38] Kawashima A., Matsubara K., Honda K. (2009) Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technol.** 100, pp. 696-700
- [39] Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M. (2006) Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese J. Catal.** 27, pp. 391-396
- [40] Yan S., Kim M., Salley S.O., Ng K.Y.S. (2009) Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Appl. Catal. A: Gen.** 360, pp. 163-170
- [41] Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X. (2008) Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel** 87, pp. 216-221
- [42] Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A. (2009) Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technol.** 100, pp. 6362-6368
- [43] Nakatani N., Takamori H., Takeda K., Sakugawa H. (2009) Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technol.** 100, pp. 1510-1513
- [44] Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A., Ali D.M.H. (2011) Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface methodology. **Fuel** 90, pp. 2353-2358
- [45] Wei Z., Xu C., Li B. (2009) Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technol.** 100, pp. 2883-2885
- [46] Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K. (2010) Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technol.** 101, pp. 3765-3767
- [47] Stamenković O., Miladinović M., Veljković V., Stamenković I., Todorović Z., Lazić M., Skala D. (2010) Dobijanje metil estara masnih kiselina biljnih ulja kontinualnim postupkom heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja, P 2010/0142
- [48] Kouzu M., Hidaka J., Komichi Y., Nakano H., Yamamoto M. (2009) A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. **Fuel** 88, 1983-1990
- [49] Stamenković O. (2008) Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet leskovac, Univerzitet u Nišu, Srbija
- [50] Borges M.E., Díaz L. (2012) Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 16, pp.2839-2849
- [51] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Appl. Energ.** 87, pp.1083-1095
- [52] Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N. (2011) A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. **Bioresource Technol.** 102, 1095-1102
- [53] Shibusaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T., Yonemoto T. (2007) Biodiesel production using ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technol.** 98, 416-421
- [54] Ognjanović N.D., Petrović S.D., Bezbradica D.I., Knežević-Jugović Z.D. (2010) Lipaze kao biokatalizatori u sintezi biodizela. **Hem. Ind.** 64, pp. 1-8
- [55] Tan T., Lu J., Nie K., Deng L., Wang F. (2010) Biodiesel production with immobilized lipase: A review. **Biotechnol. Adv.** 28, pp. 628-634

- [56] Jegannathan K.R., Sariah A., Denis P., Seng C.E., Pogaku R. (2008) Production of biodiesel using immobilized lipase – a critical review. **Crit. Rev. Biotechnol.** 28, pp. 253–264
- [57] Raita M., Champreda V., Laosiripojana N. (2010) Biocatalytic ethanolysis of palm oil for biodiesel production using microcrystalline lipase in *tert*-butanol system. **Process. Biochem.** 45, pp. 829–834
- [58] Lee D.H., Kim J.M., Shin H.Y., Kang S.W., Kim S.W. (2006) Biodiesel production using a mixture of immobilized *Rhizopus oryzae* and *Candida rugosa* lipases. **Biotechnol. Bioprocess. Eng.** 11, pp. 522–525.
- [59] Christensen M.W., Abo M., Du W., Liu D. (2006) Enzymes in biodiesel production. World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing, Toronto, Canada
- [60] Koda R., Numata T., Hama S., Tamalampudi S., Nakashima K., Tanaka T., Ogino C., Fukuda H., Kondo A. (2010) Ethanolysis of rapeseed oil to produce biodiesel fuel catalyzed by *Fusarium heterosporum* lipase-expressing fungus immobilized whole-cell biocatalysts. **J. Mol. Catal. B: Enzym.** 66, pp. 101–104
- [61] Rathore V., Madras G. (2007) Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. **Fuel** 86, pp. 2650–2659
- [62] Varma M.N., Madras G. (2007) Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.** 46, pp. 1–6
- [63] Shimada Y., Watanabe Y., Samukawa T., Sugihara A., Noda H., Fukuda, H., Tominaga Y., Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 76, pp. 789–793
- [64] Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y. (2000) Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 77, pp. 355–360
- [65] Modi M.K., Reddy J.R.C., Rao B.V.S.K., Prasad R.B.N. (2007) Lipase mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate. **Bioresource Technol.** 98, pp. 1260–1264
- [66] Gog A., Roman M., Tos M., Paizs C., Irimie F.D. (2012) Biodiesel production using enzymatic transesterification - Current state and perspectives. **Renew. Energ.** 39, pp. 10–16
- [67] Kusdiana D., Saka S. (2001) Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel** 80, pp. 693–698
- [68] Pinnarat T., Savage P.E. (2008) Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.** 47, pp. 6801–6808
- [69] Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P. (2007) A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resour. Conserv. Recycl.** 50, pp. 442–458.
- [70] Lee J.-S., Saka S. (2010) Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technol.** 101, pp. 7191–7200
- [71] Kusdiana D., Saka S. (2004) Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. **Appl. Biochem. Biotech.** 113–116, pp.781–791
- [72] D'Ippolito S.A., Yori J.C., Iturria M.E., Pieck C.L., Vera C.R. (2007) Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery. **Energ. Fuel.** 21, pp. 339–346

## ABSTRACT

### PERSPECTIVE TECHNOLOGIES FOR BIODIESEL PRODUCTION

*Biodiesel, an alternative to fossil fuels, consists of alkyl, usually methyl, esters of fatty acids (FAME). Conventionally, it is mostly obtained by homogeneous base catalyzed methanolysis of edible oils. Despite the significant advantages, the main drawbacks of this process are the high requirements in terms of the quality of the raw materials and environmentally unfavorable processes of catalyst separation and products purification. For these reasons, the researches of biodiesel synthesis are aimed at developing new processes that are economically and environmentally acceptable. In this paper processes of FAME synthesis, their advantages, disadvantages and opportunities for improving are analyzed, in order to develop processes suitable for industrial applications. The main aim was to present an overview of the researches in developing biodiesel synthesis providing a high FAME yield, which are environmentally-friendly and economically acceptable. Heterogeneously catalyzed process has most often studied, aiming at developing catalytic active, stable and cheap catalysts as well as at process improvement. The developments of enzyme and noncatalytic processes are mainly aimed at reducing production costs and increasing the FAME yield under mild reaction conditions, respectively. Generally, the perspectives of biodiesel synthesis include the use of continuous processes and suitable reactor systems.*

**Key words:** alcoholysis, biodiesel, fatty acid methyl esters, technological process

Paper received: 20.09.2012.

Review paper