

OPTIMIZAREA PARAMETRILOR TEHNOLOGICI DE OBȚINERE A BIODISELULUI.

Autor: Igor BEȘLEAGĂ
Conducător științific: dr. prof. univ. Ion LACUSTA

Universitatea Agrară de Stat din Moldova

Abstract. În lucrarea dată se prezintă rezultatele de cercetărilor științifice cu privire la proiectarea experimentelor. Pe baza studiului de sinteză a literaturii științifice referitoare la chimismul, mecanismul și cinetica procesului de transesterificare a uleiurilor vegetale s-a pus ca scop optimizarea parametrilor procesului de transesterificare a uleiului de rapiță și anume: raportul alcool/ulei, tipul de alcool, natura și concentrația catalizatorului, temperatura de reacție. În studiile întreprinse au fost luate în considerație diferite sisteme catalitice.

Cuvinte cheie: vâscozitatea cinematică, temperatura de inflamare, densitatea absolută, puterea calorică, ulei de rapiță, ulei de motor, oxid de carbon, proiectarea statistică a experimentelor.

Introducere

În Republica Moldova o importanță deosebită se acordă culturilor oleaginoase, inclusiv și cultivării rapiței. Producerea biocombustibilului din ulei de rapiță în republică (sau utilizarea directă a acestui ulei în calitate de combustibil), poate fi realizată folosind experiența țărilor UE și prin atragerea capitalului străin și (sau) autohton în construirea și asigurarea funcționării unei fabrici de producere a biocombustibilului. Întru realizarea acestor obiective este necesară întocmirea și aprobarea unui program, care ar include toate aspectele legate de producerea și utilizarea biocombustibilului din ulei de rapiță [1].

Arderea biocombustibilului este la fel ca cea a motorinei, însă nu contribuie la “efectul de seră” datorită ciclului închis de reciclare a uleiurilor și gazelor rezultate în urma arderii. Emisiile de eșapament sunt mult mai favorabile decât cele ale motorinei, excepție NO_x . Aceasta excepție se datorează conținutului de oxigen molecular în combustibilul vegetal. Biodieselul nu produce fum dens și negru în comparație cu motorina [2].

Proiectarea statistică a experimentelor reprezintă o disciplină cu obiective bine specificate, și anume planificarea unor experimente în diferite domenii de activitate cu scopul fie de a obține noi elemente de cunoaștere, fie de a valida sau infirma anumite conjecturi-ipoteze avansate într-un anumit context. De asemenea, prin experimentare se pot obține entități materiale noi sau combinații noi între elementele deja existente [3].

În cele ce urmează vom încerca să prezentăm câteva aspecte legate de acest domeniu, luând în considerație dificultățile care apar în elaborarea unor standarde legate de procedurile specifice proiectării statistice ale experimentelor.

1. Material și metodă

S-e poate de menționat că biodieselul se obține prin reacția chimică de transesterificare a unei trigliceride cu un alcool inferior în prezența unui catalizator adecvat.

Prima lucrare despre obținerea esterilor metilici prin metanoliza uleiurilor aparține lui Roehleder în 1846. Altă metodă mai veche (1890) constă în hidroliza clasică cu catalizatori Twichel.

În literatura de brevete, procesul de obținere a esterilor acizilor grași a fost descris pentru prima dată în patentele americane U.S. Pat. 2.271.619 și 2.360.844 din 1939. Conform acestor brevete procesul de transesterificare a fost condus la 80°C în prezența unui catalizator alcalin. Cercetările în acest domeniu au continuat și în anii următori, dar s-au amplificat după prima criză mondială a petrolului. Aceasta a condus la apariția unui număr impresionant de articole, brevete și monografii referitoare la obținerea și utilizarea biodieselului ca un combustibil alternativ pentru motorină [4].

În studiile întreprinse au fost luate în considerație diferite sisteme catalitice și diferite materii prime. Catalizatorii acizi necesită temperaturi ridicate, fapt ce conduce la creșterea presiunii iar randamentele în esteri alchilici sunt mai reduse. Din aceste motive acești catalizatori au căpătat o importanță industrială redusă, actualmente fiind preferați catalizatorii bazici. Din punct de vedere economic, reacția catalizată bazic este avantajoasă decât folosirea catalizatorilor acizi din următoarele:

- condiții moderate de lucru - temperaturi de 55-80°C;
- randamente ridicate (peste 95%), cu timpi de reacție mai mici;
- conversie directă la alchilesteri fără etape intermediare [5].

Cercetările efectuate au fost structurate în direcția elaborării suportului experimental având ca scop obținerea biocombustibilului din uleiuri vegetale și folosirea acestui combustibil pentru alimentarea MAC. Pe parcursul cercetărilor au fost identificate sisteme tehnologice complexe, care erau slab organizate și difuze. Prin realizarea unui ciclu complex de investigații pentru diverse regimuri de transesterificarea ale uleiurilor vegetale, organizate conform unei metodici de cercetare, care permit să elimine erorile și totodată să asigure condiții reale (normale) de funcționare a motoarelor cu aprindere prin comprimare alimentate cu biocombustibilul obținut [6].

Cercetările de argumentare a regimurilor de transesterificarea a uleiului de rapiță au inclus următoarele etape:

Prima etapă. Studii aprofundate și cercetării influenței alcoolilor (metanol și etanol) în proporție de 10%; 12%; 15% și catalizatorii KOH; NaOH de 1,5; 3; 6 %; la temperaturile 40°C; 60°C; 80°C; la presiunea atmosferică, în timp de 4 ore (tabelul 1).

În rezultatul cercetărilor prelabile (tabelul 1) s-a stabilit:

- etanolul nu influențează asupra procesului de esterificare a uleiului de rapiță;
- la folosirea în calitate de catalizator NaOH se obține în procesul de saponificare o substanță solidă (săpun).

Acești doi componenți nu pot fi incluși în lista investigațiilor, de aceea acești doi componenți au fost excluși din experimentele de optimizare.

Parametrii procesului tehnologic pentru obținerea biocombustibilului la faza de concepție – proiectare s-a asigurat printr-un șir de experimente chemate să determine acțiunea factorilor de influență asupra funcțiilor de replică.

Tabelul 1.

Rezultatele experimentelor prelabile de transesterificare a uleiului de rapiță

Componentele reacției			Caracteristicile produsului căpătat	
Alcool, %		KOH, %	Vâscozitatea cinematică la 20 °C, cSt	Punctul de inflamare, °C
Metanol	10	1,5	15,91 ± 0,79	72 ± 3,57
	10	3	14,6 ± 0,73	70 ± 3,10
	15	3	15,13 ± 0,74	78 ± 4,20
Metanol	10	1,5	13,01 ± 0,64	79 ± 3,86
	12	3	8,2 ± 0,41	75 ± 4,15
	15	6	11,9 ± 0,55	78 ± 4,12
Etanol	10	1,5	54,5 ± 2,71	> 100
	12	3	43,8 ± 1,95	> 100
	15	3	46,4 ± 2,11	> 100
Etanol	10	6	52,6 ± 2,51	> 100
	12	6	50,2 ± 2,41	> 100
	15	6	51,9 ± 2,44	> 100
Metanol	12	Na OH 3%	Substanță semisolidă.	
Motorină			4,92 ± 0,24	67 ± 3,35
Ulei de rapiță			75,58 ± 3,78	> 150

Cercetările experimentale în această fază s-au realizat conform mecanismului reprezentat în figura 2.

A doua etapă: asigurarea funcționării motoarelor cu aprindere prin comprimare alimentate cu biocombustibil în faza de exploatare și verificarea postulatelor evidențiate.

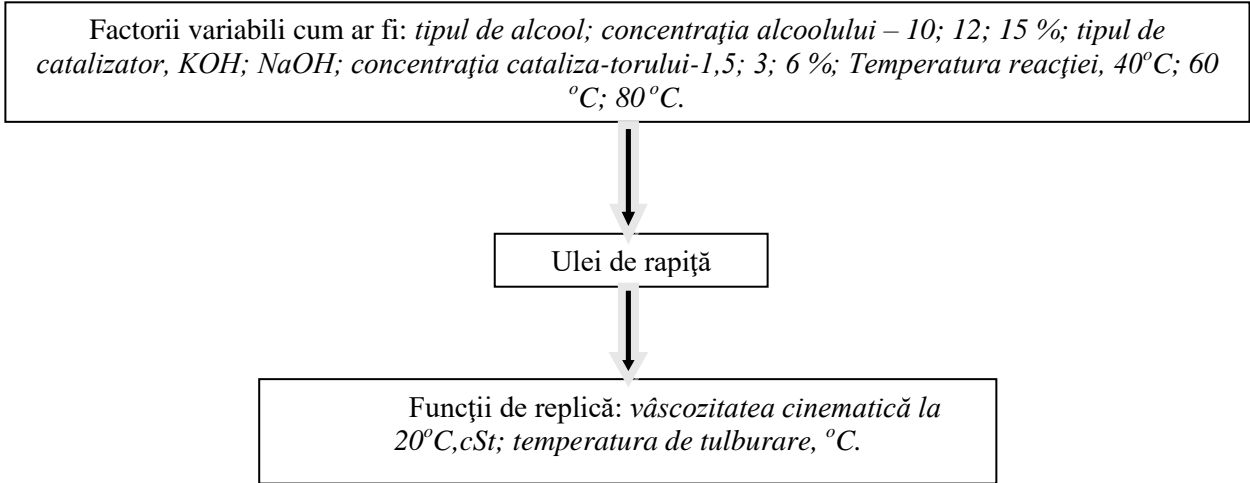


Fig. 1. Fazele procesului tehnologic.

2. Rezultate și discuții

Rezultatele obținute cum ar fi: Vâscozitatea cinematică la 20°C, temperatura de tulburare °C au fost realizate conform planului prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2.

Matrice – program și rezultatele experimentului

Nr. crt	Valorile codificate ale factorilor variabili			Valorile funcțiilor de replică	
	x ₁	x ₂	x ₃	Y ₁	Y ₂
1	+1	+1	0	12,9	-11,0
2	+1	-1	0	12,01	-12,3
3	-1	+1	0	13,01	-11,5
4	-1	-1	0	12,61	-12,78
5	+1	0	+1	11,86	-10,08
6	+1	0	-1	15,31	-11,12
7	-1	0	+1	11,92	-12,81
8	-1	0	-1	15,44	-10,9
9	0	+1	+1	11,08	-15
10	0	+1	-1	11,32	-14,67
11	0	-1	+1	13,96	-10,0
12	0	-1	-1	14,91	-10,6
13	0	0	0	14,6	-10,2

unde:

- x₁ - tipul și concentrația alcoolului - 10,12,15%;
- x₂ – tipul și concentrația catalizatorului – 1,5,3,6%;
- x₃ – temperatura procesului de tras-esterificare - 40°C; 60 °C; 80 °C (**factori variabili**);
- Y₁- Vâscozitatea cinematică la 20°C, cSt;
- Y₂ - Temperatura de tulburare, °C; (**funcții de replică**).

După prelucrarea datelor experimentale, prezentate în tabelul 2 s-a obținut următoarea ecuație de regresie care în coordonate codate descrie adecvat evoluția **vâscozității cinemateice** în funcție de procentajul constituenților.

$$Y_1 = 14,6 - 0,1125*x_1 - 0,6475*x_2 - 1,02*x_3 - 0,57625*x_1^2 + 0,1225*x_1*x_2 + 0,0175*x_1*x_3 - 1,39125*x_2^2 + 0,1775*x_2*x_3 - 0,39125*x_3^2; \tag{1}$$

În baza analizei ecuației 1 și graficelor din figura 2 s-au stabilit următoarele: transesterificarea uleiului de rapiță cu metanol în prezența catalizatorului KOH asigură căpătarea

monoesterilor cu vâscozitatea cinematică și densitate mai reduse în comparație cu a uleiului de rapiță, apropiate de cele ale motorinei; în prima serie de experimente la esterificarea uleiului de rapiță cu metanol în limitele de 10-15% în prezența catalizatorului KOH în ponderea de 1,5-3% se capătă monoesteri cu vâscozitatea cinematică de 14,6-15,91 cSt sau de 4,75-5,17 ori mai redusă ca a uleiului de rapiță. Vâscozitatea esterilor rămâne, totuși, mai superioară față de a motorinei. În rezultatul reacției de esterificare randamentul de glicerină constituie 18,02 - 19,09% , după părerea noastră, este un randament sporit. Mai reușite rezultate sau căpătat folosind 12% de metanol și catalizator KOH 3%, ce confirmă rezultatele altora cercetătorii.

În a doua serie de experimente transesterificarea uleiului de rapiță cu metanol 10-12% folosind 3% de catalizator KOH a contribuit la îmbunătățirea calității monoesterilor obținuți și anume: vâscozitatea cinematică era de 8,2 - 13,01 cSt sau de 5,80 - 9,21 ori mai redusă ca a uleiului de rapiță; randamentul de glicerină la finele reacției constituie 9,01 - 11,36%; majorarea conținutului de metanol în reacția de esterificare a uleiului de rapiță până la 15% nu asigură, esențial, îmbunătățirea procesului de transesterificare, majorând esențial costurile.

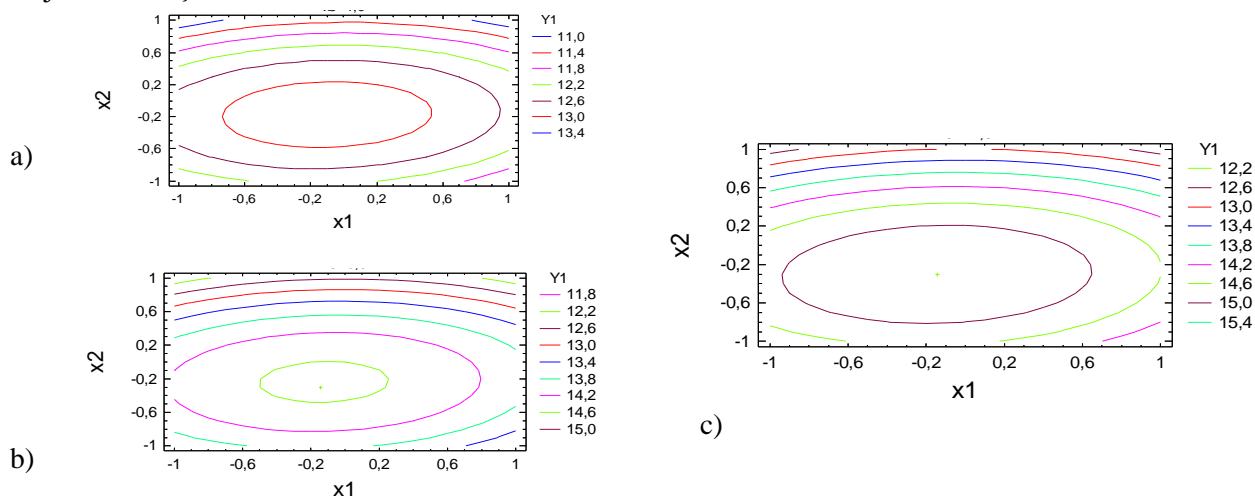


Fig. 2. Modificarea vâscozității cinematice în dependență de concentrația alcoolului și a catalizatorului la temperaturile:
a) de 80°C; b) de 60°C; c) de 40°C.

Micșorarea temperaturii reacției de esterificare a uleiului de rapiță până la 40°C nu asigură, esențial, îmbunătățirea procesului de transesterificare, care poate fi analizat în figura 2c descrise de liniile de orizont pentru condițiile optime. Cu scopul economisirii metanolului se poate de recomandat cel mai optimal regim de esterificare a uleiului de rapiță folosind 10% de alcool și 1,5% de catalizator KOH. Rezultatele obținute în acest regim la esterificarea uleiului de rapiță sunt următoarele: vâscozitatea cinematică la finele reacției constituie 13,01 cSt sau de 5,80 ori mai inferioară ca la uleiului de rapiță și numai de 2,64 ori mai superioară ca la motorină, densitatea absolută - 0,895 g/cm³, randamentul de glicerină - 9,01%. Paralel cu urmărirea modificării vâscozității cinematice pe durata seriilor de experimente s-au colectat și informații privind evoluția temperaturii de tulburare °C.

Evoluția **temperaturii de tulburare** este prezentată în figura 3 s-a obținut următoarea ecuație de regresie:

$$Y_4 = -10,2 + 0,43625*x_1 - 0,81125*x_2 - 0,075*x_3 - 0,1775*x_1^2 + 0,005*x_1*x_2 + 0,7375*x_1*x_3 - 1,5175*x_2^2 - 0,2325*x_2*x_3 - 0,85*x_3^2; \quad (2)$$

Comparând datele din tabelul 1 (referitor la temperatura de tulburare a motorinei) cu figura 3 și relația 2 se poate accentua că temperatura de tulburare a motorinei - 10°C, iar după procesului de transesterificare liniile de orizont minime sunt în limitele - 9...14°C, iar cele maxime -14°C, fapt care se răsfrânge pozitiv asupra pornirii și funcționării motorului în perioada rece ale anului, dar cu părere de rău nu este suficient pentru condițiile climatice temperat continentale.

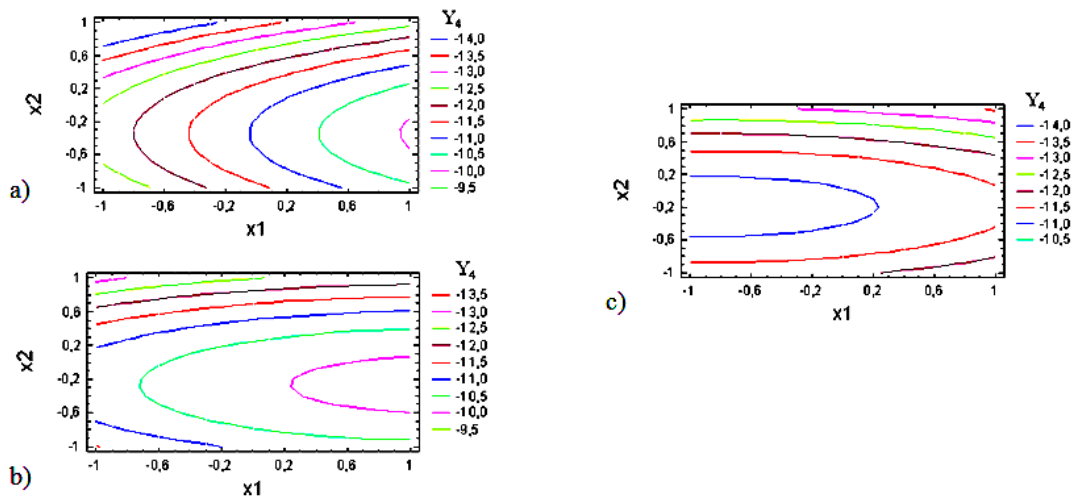


Fig. 3. Modificarea temperaturii de tulburare în dependență de concentrația alcoolului și a catalizatorului la temperaturile: a) de 80°C ; b) de 60°C ; c) de 40°C .

Deci parametrii optimali de asigurare a funcțiilor de replică mai reușite rezultate sau căpătat la temperatura de 80°C , folosind 12% de metanol și catalizator KOH 3 %, ce confirmă rezultatele experiențelor.

3. Concluzii

Analizând reacția de esterificare a uleiului de rapiță cu etanol (catalizator KOH) se observă că etanolul nu asigură petrecerea reacției de transesterificare a uleiului. Se motivează prin faptul, că este necesar de două esterificări, deoarece moleculele de etanol sunt mai mari, decât cele de metanol, deci sunt mai limitate și necesită mai mult timp să găsească legătura de covalență cu acidul gras.

Datele experimentale de esterificare a uleiului de rapiță cu etanol și cu metanol (catalizator NaOH) vin în contradicere cu afirmațiile unor autori, care susțin posibilitatea transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcool-etanol și catalizator - NaOH. Rezultatele experimentale prezentate demonstrează, că etanolul și catalizatorul NaOH nu asigură reacția de transesterificare a uleiului de rapiță.

Pentru eliminarea dificultăților legate de modificarea construcției motoarelor și celor ce apar la utilizarea uleiurilor vegetale în calitate de combustibil, se preferă folosirea monoesterilor obținuți prin transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcool inferior (metanol) și catalizator KOH.

4. Bibliografie

1. MICU, V. Argumente pentru cultivarea rapiței de toamnă în Moldova. In: Seceta și metode de minimalizare a consecințelor nefaste. Chișinău, 2007. p. 24-28.
2. ВОЗНЕСЕНСКИЙ В., А. Статические методы планирования эксперимента в технико – экономических исследованиях. М., Финансы и статистика, 1981. 264с.
3. Shaine, K.T.; Et Al. *Biomass Oil Analysis Research Needs and Recommendation, National Renewable Energy Laboratory*. Operated for US Department of Energy, june 2004. 400p.
4. HUBCA, Gh. și a. Biocombustibili: biodisel - bioetanol, sun diesel. București, ed. Matrix Rom.
5. Moiescu, V.; și a. *Biocarburanții în România*. București, ed. S.C. Chiminform Data S.A., 2004. 219p. ISBN 973-87023-2-1.2008. 503p. ISBN 978-973-755-381-2.
6. LACUSTA, I., BEȘLEAGA, Ig., CHISNICIAN, V. Argumentarea regimurilor de obținere a biocombustibilului pentru motoarele diesel. Materialele Conferinței „Strategii de management, inginerie și tehnologii în transporturi”. Chișinău, 2006, p.11-12.