

CZU.621.436:662.756+631.372

ARGUMENTAREA REGIMURILOR DE TRANSESTERIFICARE A ULEIULUI DE RAPIȚĂ CU PLANIFICAREA EXPERIMENTELOR

¹I. LACUSTA, ¹A. GĂINĂ, ¹IG. BEȘLEAGĂ, ²V. BÎTCA

¹Universitatea Agrară de Stat din Moldova

²Academia de Studii Economice din Moldova

Abstract. The paper presents experimental researches on planning the experiments. Based on the study of scientific literature on chemistry, mechanism and kinetics of the transesterification process of vegetal oils, the authors established the optimum parameters of the transesterification process of rapeseed oil, and namely: the ratio alcohol/oil, alcohol type, nature and concentration of catalyst, and the temperature of reaction.

Key word: Carbon monoxide, Diesel fuel, Engine oil, Exhaust gas, Gas Emission, Methyl, Physical and chemical parameters, Planning the experiments.

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 (V. Micu, 2007).

În anul 2010, în conformitate cu Directiva 2003/30/EC, producerea și consumul de biocombustibil a constituit 5,75% (sau 13 mln tone), iar către anul 2020 - 20%. Este evident că ponderea cea mai importantă o constituie energia obținută din masa biologică (Directive..., 2003).

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 (Gh. Hubca, 2008).

Proiectarea statistică a experimentelor sau DOE (Design of Experiments), cum este cunoscută și propagată acum, 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 (V. Voznesenskiy, 1981).

Experimentul propriu-zis este de fapt o metodă de investigație, de cercetare prin care variația-modificarea unuia sau mai multor factori independenți este manipulată (controlată) de către experimentator, evaluându-se apoi cantitativ efectul acestei variații asupra factorului (sau factorilor) care interesează (așa-numitele variabile rezultative, factorii controlați mai fiind denumiți și variabile explicative). Termenul planificare (utilizat cu precădere în literatura de specialitate în limba rusă – planirovannie experimentov – dar și în engleză – planning of experiments) nu are semnificația din limba obișnuită, adică de a obține un anumit rezultat scontat. În teoria experimentării, planificarea se referă numai la condițiile în care se derulează experimentul, condiții care sunt programate anterior și controlate de investigator.

În cele ce urmează vom încerca să prezentăm câteva aspecte legate de acest domeniu (DOE), luând în considerație dificultățile care apar în elaborarea unor standarde legate de procedurile specifice DOE.

MATERIAL ȘI METODĂ

În baza studiului de sinteză a literaturii științifice referitoare la chimismul, mecanismul și cinetica procesului de transesterificare a uleiurilor vegetale s-a pus ca scop stabilirea parametrilor optimi ai procesului de transesterificare a uleiului de rapiță și anume: raportul alcool/ulei, tipul de alcool, natura și concentrația catalizatorului, temperatura de reacție.

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 transesterificare a 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 (I. Lacusta et al., 2006).

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

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

În rezultatul cercetărilor prealabile (tab. 1) s-a stabilit:

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

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

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

Tabelul 1

Rezultatele experimentelor prealabile de transesterificare a uleiului de rapiță

Componentele reacției			Caracteristicile produsului căpătat			
Alcool, %	KOH, %	Densitatea, g/cm ³	Vâscozitatea cinematică la 20°C, cSt	Punctul de inflamare, °C	Randamentul de glicerină, %	
Metanol	10	1,5	0,921 ± 0,04	15,91 ± 0,79	72 ± 3,57	18,02
	10	3	0,901 ± 0,03	14,6 ± 0,73	70 ± 3,10	19,09
	15	3	0,898 ± 0,03	15,13 ± 0,74	78 ± 4,20	18,09
Metanol	10	1,5	0,895 ± 0,04	13,01 ± 0,64	79 ± 3,86	9,01
	12	3	0,891 ± 0,04	8,2 ± 0,41	75 ± 4,15	11,36
	15	6	0,889 ± 0,04	11,9 ± 0,55	78 ± 4,12	10,32
Etanol	10	1,5	0,945 ± 0,05	54,5 ± 2,71	> 100	4,5
	12	3	0,910 ± 0,05	43,8 ± 1,95	> 100	5
	15	3	0,925 ± 0,06	46,4 ± 2,11	> 100	3,6
Etanol	10	6	0,919 ± 0,05	52,6 ± 2,51	> 100	2,7
	12	6	0,907 ± 0,05	50,2 ± 2,41	> 100	3
	15	6	0,910 ± 0,05	51,9 ± 2,44	> 100	2,9
Metanol	12	Na OH 3%	Substanță semisolidă.			
Motorină			0,834 ± 0,04	4,92 ± 0,24	67 ± 3,35	
Ulei de rapiță			0,915 ± 0,05	75,58 ± 3,78	> 150	

Cercetările experimentale în această fază s-au realizat conform sistemului cibernetic prezentat în figură 1.

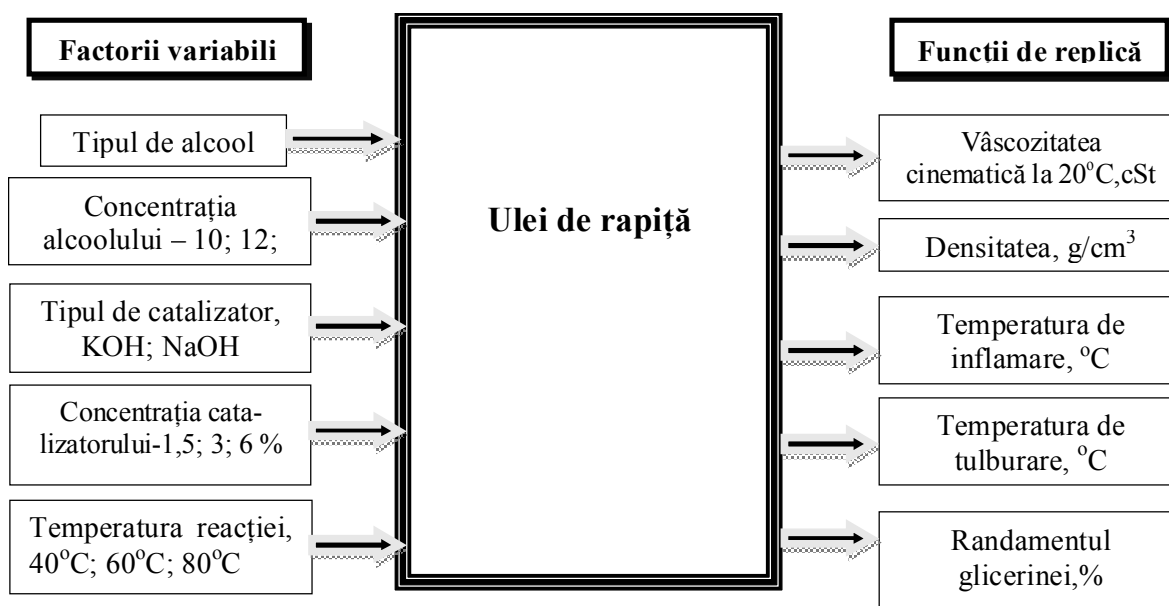


Figura 1. Schema de producere a biocombustibilului la faza de concepție – proiectare

Etapă a doua - asigurarea funcționării motoarelor cu aprindere prin comprimare, alimentate cu biocombustibil, în faza de exploatare și verificare a postulatelor evidențiate.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele obținute, cum ar fi vâscozitatea cinematică la 20°C, densitatea, temperatura de inflamare °C și 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	Y ₃	Y ₄	Y ₅
1	+1	+1	0	12,9	0,887	78	-11,0	10,32
2	+1	-1	0	12,01	0,911	80	-12,3	15,0
3	-1	+1	0	13,01	0,895	79	-11,5	9,01
4	-1	-1	0	12,61	0,921	70	-12,78	14,6
5	+1	0	+1	11,86	0,889	72	-10,08	12,23
6	+1	0	-1	15,31	0,901	76	-11,12	13,26
7	-1	0	+1	11,92	0,902	74	-12,81	12,41
8	-1	0	-1	15,44	0,941	77	-10,9	12,89
9	0	+1	+1	11,08	0,887	75	-15	11,36
10	0	+1	-1	11,32	0,896	78	-14,67	11,43
11	0	-1	+1	13,96	0,889	70	-10,0	15,9
12	0	-1	-1	14,91	0,911	72	-10,6	18,09
13	0	0	0	14,6	0,901	70	-10,2	19,09

unde: x₁ - tipul și concentrația alcoolului – 10,12,15%;

x₂ – tipul și concentrația catalizatorului – 1,5,3,6%;

x₃ – temperatura procesului de transesterificare - 40°C; 60°C; 80°C (factori variabili);

Y₁- vâscozitatea cinematică la 20°C, cSt;

Y₂ - densitatea absolută, g/cm³;

Y₃ - temperatura de inflamare, °C;

Y₄ - temperatura de tulburare, °C;

Y₅ - randamentul procesului de transesterificare,% (funcții de replică).

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

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

în care: Y₁ este vâscozitatea cinematică la 20°C, cSt; x₁, x₂ și x₃ reprezintă procentajul componentelor în coordonate codate, respectiv tipul și concentrația alcoolului – 10;12;15%; tipul și concentrația catalizatorului – 1,5;3;6%; temperatura procesului de transesterificare - 40°C; 60°C; 80°C.

În baza analizei ecuației 1 și graficelor din figura 2 s-a stabilit că: 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 monoestere 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 cea a motorinei. În rezultatul reacției de esterificare randamentul de glicerină constituie 18,02 - 19,09%, după părerea noastră, este un randament sporit. Rezultate mai reușite s-au căpătat folosind 12% de metanol și catalizator KOH 3%, ce confirmă rezultatele altor cercetători.

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 decât 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 o îmbunătățire esențială a procesului de transesterificare, majorând esențial costurile.

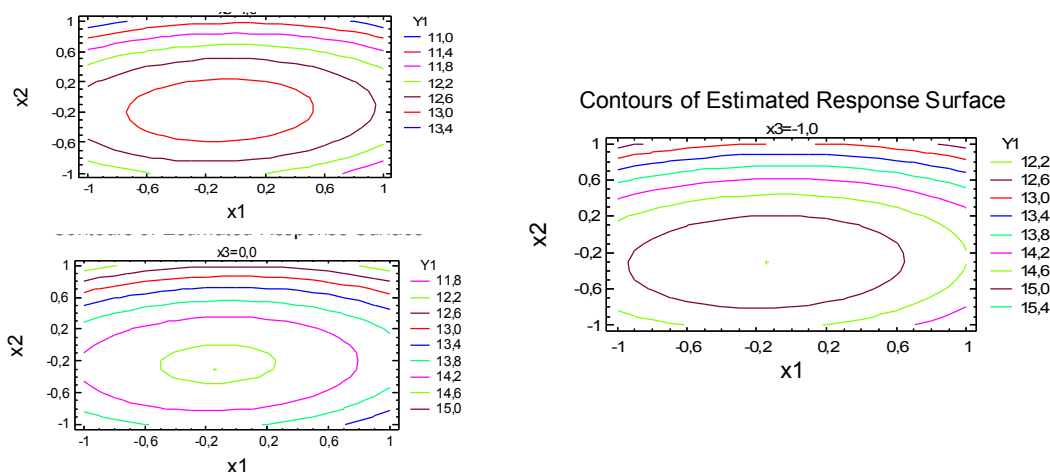


Figura 2. Modificarea vâscozității cinematice în dependență de concentrația alcoolului și a catalizatorului la temperaturile: a) de 80°C; b) de 60°C; c) de 40°C.

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 decât a uleiului de rapiță și numai de 2,64 ori mai superioară decât a motorinei, 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 - Densitatea absolută, g/cm³.

În rezultatul analizei densității absolute (fig. 3) s-a obținut următoarea ecuație de regresie:

$$Y_2 = 0,9 - 0,00875 * x_1 - 0,00625 * x_2 - 0,01 * x_3 + 0,0075 * x_1^2 + 0,0 * x_1 * x_2 + 0,0075 * x_1 * x_3 - 0,0025 * x_2^2 + 0,0025 * x_2 * x_3 + 0,0 * x_3^2; \quad (2)$$

în care: Y_2 este densitatea absolută, g/cm³; x_1 , x_2 și x_3 reprezintă procentajul componentilor în coordonate codate, respectiv tipul și concentrația alcoolului - 10, 12, 15%; tipul și concentrația catalizatorului - 1,5, 3, 6%; temperatura procesului de transesterificare - 40°C; 60°C; 80°C.

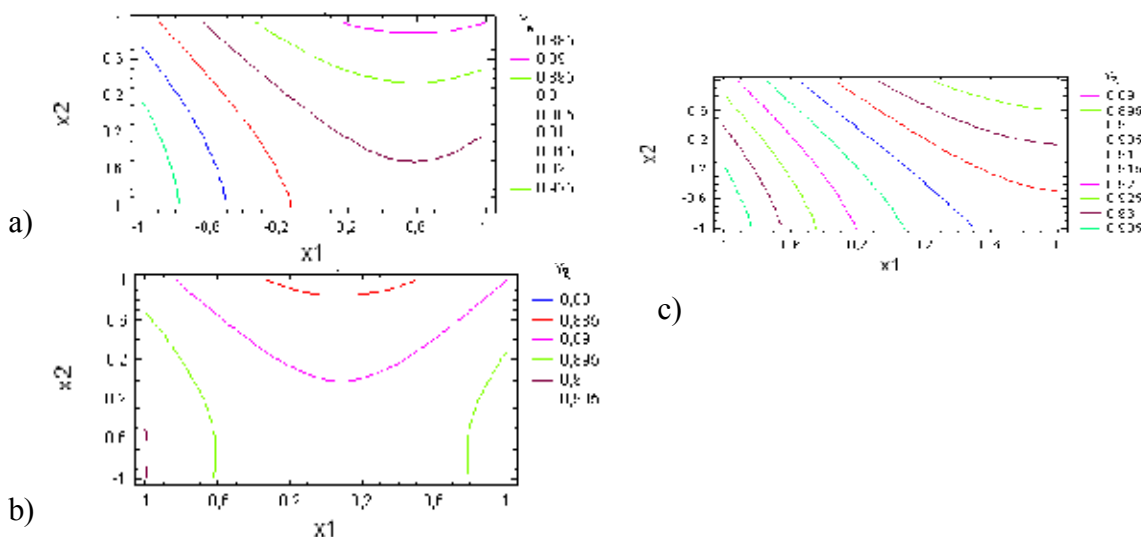


Figura 3. Modificarea densității absolute în dependență de concentrația alcoolului și a catalizatorului la temperaturile: a) de 80°C; b) de 60°C; c) de 40°C

CONCLUZII

Analizând reacția de esterificare a uleiului de rapiță cu etanol (catalizator KOH), se observă că etanolul nu asigură reacția de transesterificare a uleiului. Se motivează prin faptul, că sunt necesare două esterificări, deoarece moleculele de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sunt mai mari, decât cele de metanol (CH_3OH), prin urmare sunt mai limitate și necesită mai mult timp pentru găsirea legăturii de covalență cu acidul gras.

Datele experimentale de esterificare a uleiului de rapiță cu etanol și cu metanol (catalizator NaOH) vin în contradicție cu afirmațiile unor autori, care susțin posibilitatea transesterificării 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.

BIBLIOGRAFIA

1. Directive 2003/30/EC of the Commission of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. OJL 123, 17/05/2003, p.0042.
2. Hubca, Gh. și a. Biocombustibili: biodisel - bioetanol, sun diesel. București, ed. Matrix Rom, 2008, 503 p. ISBN 978-973-755-381-2.
3. 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.
4. Micu, V. Argumente pentru cultivarea rapiței de toamnă în Moldova. In: Seceta și metode de minimalizare a consecințelor nefaste. Chișinău, 2007, p. 24-28.
5. Voznesenskij, V.A. Statičeskie metody planirovaniâ eksperimenta v tehniko – ekonomičeskikh issledovaniâh. M., Finansy i statistika, 1981, 264 s.

Data prezentării – 24.10.2011