

JON-HROMATOGRAFSKO ODREĐIVANJE JONA U BIODIZELU, BIOETANOLU I BIOGASU

Ljubiša Ignjatović¹, Ivana Sredović Ignjatović²
ljignjatovic@ffh.bg.ac.rs

¹Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 11000 Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 11 000 Beograd, Srbija

Izvod

Smanjenje emisije gasova staklene bašte i korišćenje obnovljivih izvora energije su danas jedni od najizazovnijih zadataka u oblasti nauke o životnoj sredini. U tom smislu biogoriva su veoma obećavajuće alternative gorivima koja se sada upotrebljavaju. Uspešna komercijalizacija i tržišno prihvatanje biogoriva zavise od prisustva jona koji imaju negativan uticaj na delove motora kao i na životnu sredinu. U tom smislu jonska hromatografija ima značajnu ulogu u kontroli kvaliteta biogoriva. Pored određivanja sadržaja katjona, glicerola i antioksidanasa u biodizelu, jonska hromatografija sa direktnim injektiranjem omogućava određivanje hlorida i sulfata u bioetanolu. Takođe, jonska hromatografija postaje dragocena tehnika u monitoringu i procesnoj kontroli uzoraka iz reaktora biogasa. Ovaj rad prikazuje primenu jonske hromatografije kombinovane sa "inline" pripremom uzoraka za određivanje anjona i katjona u biogorivima i isparljivih organskih kiselina u procesnim rastvorima: tragovi anjona u benzin/etanol smeši mogu da se odrede do nivoa ppb nakon eliminacije uticaja matriksa; alkalni i vodom ekstraktibilni zemno-alkalni metali u biodizelu su određivani posle ekstrakcije azotnom kiselinom i naknadne dijalize; u uzorcima iz reaktora biogasa, organske kiseline malih molarnih masa koje potiču od biodegradacije organske supstance mogu se odrediti primenom jon-istiskujuće hromatografije posle dijalize ili ultrafiltracije.

Ključne reči: biodizel, bioetanol, biogas, jonska hromatografija

UVOD

Određivanje katjona u biodizelu. Biodizel je smeša mono-alkil estara masnih kiselina dobijenih iz ulja biljaka i životinjskih masti. Može se dobiti hemijskim reagovanjem ulja ili masti sa alkoholom, sa ili bez prisustva katalizatora. Katalizatori povećavaju brzinu reakcije transesterifikacije ka direktnom dobijanju biodizela kao krajnjeg proizvoda. U svetu se trenutno koriste sledeći postupci sinteze biodizela: transesterifikacija baznim katalizatorom, transesterifikacija kiselinskim katalizatorom, dvostepeni proces esterifikacije bazno-kiselim katalizatorom, superkritična alkoholna transesterifikacija i transesterifikacija bazirana na lipazi [1]. Biodizel ne sadrži aromatična jedinjenja, poliaromatične ugljovodonike kao ni azotne derivate poliaromatičnih ugljovodonika, sa sadržajem sumpora ispod 10 mg/kg, biorazgradiv je i netoksičan, bezopasan po okolinu. U svetu se koriste dva standarda kvaliteta biodizela: ASTM D6751 i EN 14214. Prema ovim standardima zahtevan je maksimalni sadržaj metala I grupe (Na + K) i metala II grupe (Ca + Mg) od 5 mg/kg. Jonska hromatografija pruža mogućnost za istovremeno određivanje navedenih jona.

Određivanje anjona u smeši bioetanol i bezina. Bioetanol je naziv za etanol dobiven fermentacijom iz biomase [2]. Ovakav metanol se denaturiše kako ne bi bio korišćen za proizvodnju alkoholnih pića, već da bi se koristio u industriji ili kao gorivo. Bioetanol, koji sadrži do 5% denaturanata, se može mešati sa benzinom (uglavnom do 10%) i kao takav koristiti kao gorivo za benzinske motore. Kvalitet denaturisanog bioetanol koji se može koristiti za mešanje sa benzinom je predviđen standardom ASTM D4806. Prema ovom standardu, između ostalog, zahtevan je maksimalni sadržaj hlorida i sulfata od 32 mg/l. Jonska hromatografija pruža mogućnost za istovremeno određivanje navedenih jona [3].

Određivanje organskih kiselina u uzorcima iz biogas reaktora. Jonska hromatografija takođe pruža dragocenu mogućnost za kontrolu i praćenje procesa dobijanja biogasa. Anaerobna digestija je mikrobiološki proces koji se odigrava u više stupnjeva. Pre nego što simbiotske grupe bakterija transformišu kompleksni organski otpadni materijal u biogas, hidrolitičke i fermentativne bakterije moraju da konvertuju otpad dajući pre svega nisko-molekulske organske kiseline [2]. Pod strogo kontrolisanim uslovima ove kiseline se puferišu tako da se pH drži iznad kritične vrednosti od 6,5. Ipak, često se kao posledica visoke brzine unosa organskog otpada u reaktor događa da produkcija organskih kiselina bude veća od puferskog kapaciteta smeše, što dovodi do usporavanja ili čak potpunog zaustavljanja procesa metanogeneze i acetogeneze [4]. Iz tog razloga, utvrđivanje koncentracionih profila karboksilnih kiselina u reaktoru za biogas omogućava važne informacije u vezi sa napredovanjem reakcije u reaktoru [5]. Analiza složenog anaerobnog digesticionog procesa pomoću jon-istiskujuće hromatografije zahteva efikasnu eliminaciju matriksa ultrafiltracijom.

Eksperimentalni deo

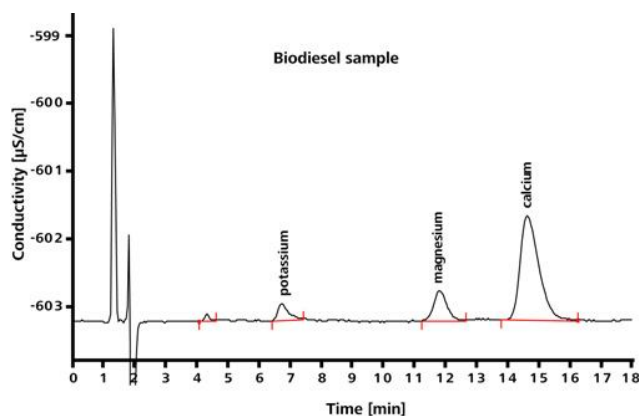
Jon-hromatografska merenja katjona u biodizelu su vršena pomoću Metrohm (Švajcarska) 761 Compact IC jonskog hromatografa sa konduktometrijskim detektorom. Jonski hromatograf je bio povezan sa 833 Advanced IC Liquid Handling jedinicom za dijalizu i izmenjivačem uzoraka model 838 od istog proizvođača. Dijaliza je metod odvajanja supstanci male molarne mase od visokomolarnih, kao i koloida, pomoću semipermeabilne membrane. U ovom slučaju niskomolarne supstance su ispitivani katjoni iz uzorka biodizela. Najpre je vršena ekstrakcija katjona iz biodizela pomoću 2 mol/l HNO_3 i to mućkanjem u trajanju od 15 minuta. Potom je neorganski sloj (u koji su ekstrahovani ispitivani katjoni) odvojen od organskog sloja (biodizel). Neorganski deo je podvrgnut „inline“ dijalizi korišćenjem membrane od acetatne celuloze sa veličinom pora od 0,2 μm . Kao akceptorski rastvor za ispitivane katjone korišćena je ultračista dejonizovana voda. Protočna ćelija za dijalizu je priključena direktno na injektor jonskog hromatografa. Vreme trajanja dijalize je bilo ograničeno na 10 minuta. Za razdvajanje katjona korišćena je Metrosep C2 kolona (4,0 x 150 mm), po sastavu silika gel sa karboksilnim grupama, veličine čestica od 7 μm . Eluent je po sastavu bio 2 mmol/l HNO_3 , sa protokom od 1,0 ml/min. Injektirano je 20 ml uzorka (akceptorski rastvor posle dijalize).

Jon-hromatografska merenja anjona u smeši bioetanol-benzin su vršena pomoću istog jonskog hromatografa koji je bio povezan sa 833 Advanced IC Liquid Handling jedinicom za eliminaciju matriksa i izmenjivačem uzoraka model 838 od istog proizvođača. Modul koji se u ovom slučaju koristi za pripremu uzorka se sastoji od pumpe i referzno fazne kolone koja zadržava (ekstrahuje) nepolarne organske supstance iz uzorka. Uzorak se pomoću petlje unosi u reverzno-faznu kolonu modula i ispira ultračistom vodom. Na ovaj način anjoni se prenose u ultračistu vodu i dalje na anjonsku pretkolonu za koncentrovanje uzorka gde se zadržavaju. Sa prekoncentracione kolone anjoni se eluiraju u suprotnom protoku i prenose na separacionu kolonu gde se razdvajaju. Eluirani anjoni se detektuju konduktometrijski posle hemijske supresije provodljivosti eluenta. U poslednjem koraku interferujući organski benzin/bioetanol matriks se ispira sa reverzno fazne kolone. Za razdvajanje anjona korišćena je Metrosep Asupp 1 kolona (4,0 x 250 mm), po sastavu polistiren-divinilbenzen kopolimer, veličine čestica od 7 μm . Eluent je po sastavu bio 3,2 mmol/l Na_2CO_3 modifikovan sa 7,5% (v/v) acetona, sa protokom od 0,7 ml/min. Injektirano je 10 ml uzorka. Organski matriks sa reverznofazne kolone je ispran sa 7,5% rastvorom acetona u ultračistoj vodi. Jon-hromatografska merenja anjona u uzorcima iz biogas reaktora su vršena pomoću istog jonskog hromatografa koji je bio povezan sa 833 Advanced IC Liquid Handling jedinicom za ultrafiltraciju i izmenjivačem uzoraka model 838 od istog proizvođača.

Modul koji se u ovom slučaju koristi za pripremu uzorka se sastoji od pumpe i ultrafiltra od regenerisane celuloze sa veličinom pora od $0,15 \mu\text{m}$. Ispitivani rastvor se filtrira „inline“, i u isto vreme filtrat se izvlači sa zadnje strane membrane, prenosi u petlju injektora i injektira. Obzirom da se mala zapremina uzorka filtrira, veći deo uzorka se ispira sa filtra i na taj način se membrana štiti od zapašavanja. Za razdvajanje organskih kiselina korišćena je Metrosep Organic Acids kolona ($7,8 \times 250 \text{ mm}$), po sastavu polistiren-divinilbenzen kopolimer sa sulfonskim grupama, veličine čestica od $10 \mu\text{m}$. Eluent je po sastavu bio $0,52 \text{ mmol/l HClO}_4$, sa protokom od $0,6 \text{ ml/min}$. Injektirano je 20 ml ultrafiltriranog uzorka. Uzorak je pre filtriranja razblažen 50 puta ultračistom vodom.

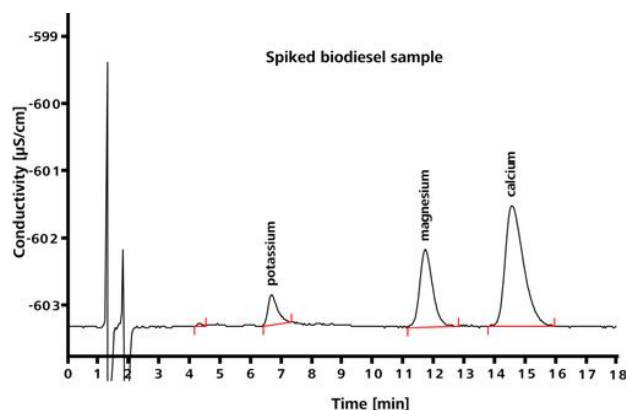
Rezultati i diskusija

Katjoni u biodizelu. Hromatogram uzorka biodizela je prikazan na Slici 1.



Slika 1. Hromatogram uzorka biodizela posle „inline“ dijalize

Na hromatogramu se vidi prisustvo K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} , čije su koncentracije određene interpolacijom sa prethodno snimljenih kalibracionih dijagrama. Obzirom da se radi o koncentracijama katjona reda mg/l , u uzorak je dodata poznata koncentracija (1 mg/l) ispitivanih metala i ponovo je snimljen hromatogram, prikazan na slici 2.



Slika 2. Hromatogram uzorka biodizela u koji je dodato 1 mg/l K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}

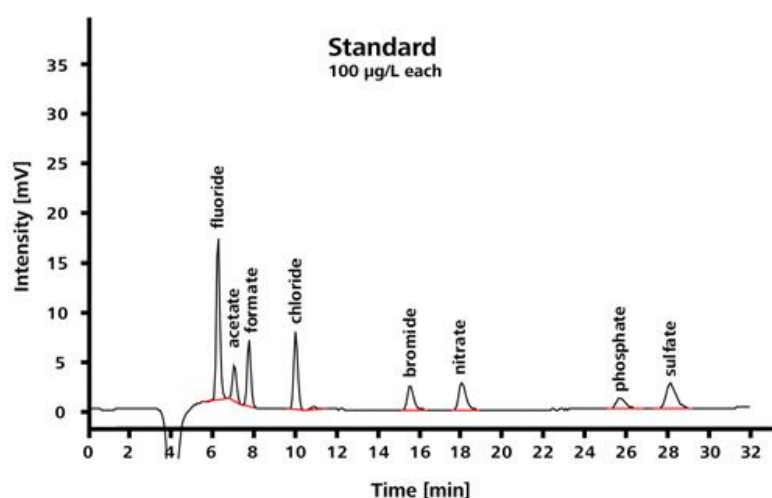
Rezultati određivanja katjona u biodizelu su prikazani u Tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati određivanja katjona u biodizelu

Katjon	Koncentracija (mg/l)				Pojavljivost dodatka standarda (%)
	Direktno iz uzorka	Dodatak standarda	Teoretski	Izmereno	
Kalijum	1,156	1,000	2,156	2,039	94,57
Magnezijum	0,749	1,000	1,749	1,694	96,86
Kalcijum	4,977	1,000	5,977	5,822	97,41

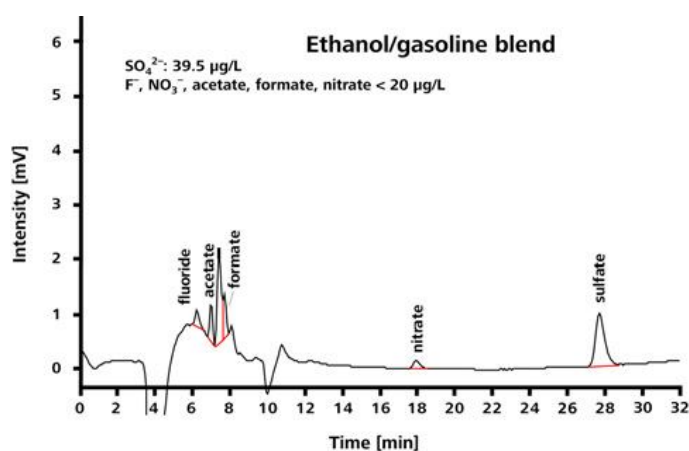
Iz rezultata prikazanih u gornjoj tabeli, a na osnovu tzv. “recovery” testa (tj. pojavljivosti dodatka standarda) vidi se da su merenja izvršena sa zadovoljavajućom tačnošću i preciznošću, tako da se jonska hromatografija, uz prethodnu ekstrakciju i dijalizu uzorka, može uspešno koristiti za određivanje katjona alkalnih i zemnoalkalnih metala u biodizelu. Što se samih sadržaja ispitivanih katjona tiče, utvrđeno je da su u okviru maksimalno dozvoljenih vrednosti predviđenih standardima ASTM D6751 i EN 14214.

Anjoni u smeši bioetanolu i bezina. Hromatogram jednog od standardnih rastvora anjona, korišćenih za kalibraciju, je prikazan na slici 3.



Slika 3. Hromatogram standardnog rastvora anjona. Koncentracija svakog anjona iznosi 0,1 mg/l

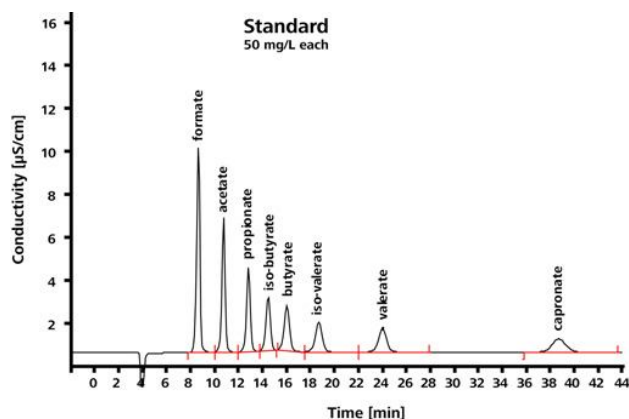
Posle konstruisanja kalibracionih dijagrama za svaki od ispitivanih anjona, izvršeno je određivanje sadržaja anjona u uzorku po napred opisanoj proceduri. Jedan od hromatograma uzorka smeše bioetanola i benzina prikazan je na Slici 4.



Slika 4. Hromatogram uzorka smeše bioetanola i benzina (1:9 v/v) posle eliminacije matriksa i prekoncentrovanja

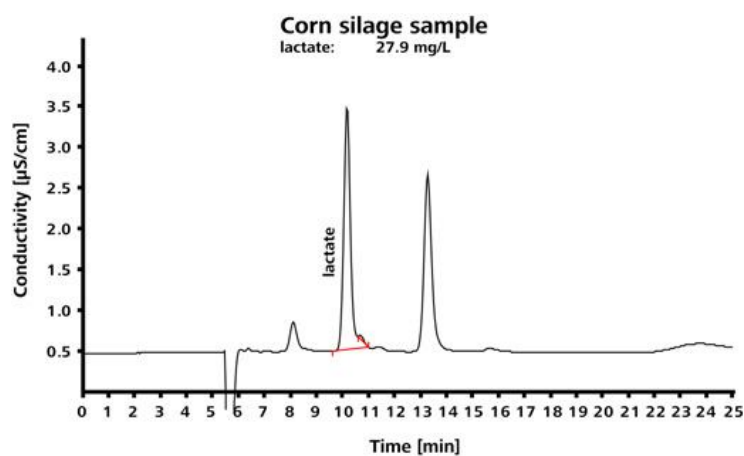
Na hromatogramu se vidi prisustvo fluorida, acetata, formijata i nitrata i to u količinama manjim od 20 g/l, što predstavlja granicu kvantifikacije ove metode. Od anjona koji su predmet interesa standarda ASTM D4806, zabeleženo je prisustvo sulfata u tragovima (39,5 $\mu\text{g/l}$), što je skoro 1000 puta manje od maksimalno dozvoljene vrednosti, dok hloridi u ispitivanom uzorku nisu detektovani.

Organske kiseline u uzorcima iz biogas reaktora. Hromatogram jednog od standardnih rastvora organskih kiselina, korišćenih za kalibraciju, je prikazan na Slici 5.



Slika 5. Hromatogram standarda smeše organskih kiselina. Koncentracija svake od organskih kiselina iznosi 50 mg/l

Posle konstruisanja kalibracionih dijagrama za svaku od ispitivanih kiselina, izvršeno je određivanje njihovog sadržaja u uzorku po napred opisanoj proceduri. Jedan od hromatograma uzorka kukurzne silaže kao izvora biogasa prikazan je na Slici 6:



Slika 6. Hromatogram uzorka kukurzne silaže iz reaktora za biogas posle razblaživanja i ultrafiltriranja

Zaključak

Iz izloženog se može zaključiti da se jonska hromatografija sa konduktometrijskom detekcijom može uspešno primenjivati za određivanje neorganskih katjona i anjona, kao i anjona organskih kiselina u biogorivima kao što su biodizel, bioetanol i biogas. Obzirom da se radi o organskim materijalima, za ovu svrhu je neophodno izvršiti pripremu uzoraka primenom dijalize, ultrafiltracije ili eliminacije matriksa.

LITERATURA

- [1] Demirbas, A. Biodiesel – A realistic fuel alternative for diesel engines, Springer: London, 2008, pp. 26-38.
- [2] A. Pandley, A. Handbook of plant-based biofuels, CRC Press, Taylor and Francis Group: New York, 2009, pp. 117-133.
- [3] Rowe, D.W., Ethanol Producer Magazine 2006, 152-154.
- [4] Zabanitou, A. A., Skoulalou, V. K., Koufodimos, G. S., Samaras, Z. C., Thermal Science 2007, 11(3), 115-123.
- [5] Haider, C., Spinnler, G., Schlink, R., Wille, A., Biofuels Plant & Technology, Quality control of biofuels, 2008, 21-29.

ION-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF IONS IN BIODIESEL, BIOETHANOL AND BIOGAS

Ljubiša Ignjatović¹, Ivana Sredović Ignjatović²
ljignjatovic@ffh.bg.ac.rs

¹University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, 11000 Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Faculty of Agriculture, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract

The reduction of the greenhouse gas emissions and the assessment of renewable energy sources are among today's most challenging tasks. In this context biofuels have emerged as promising alternatives. Successful commercialization and market acceptance of biofuels are dependent on the presence of ions that induce negative impact on the vehicle components and on the environment. In this context ion chromatography (IC) plays a decisive role. Besides the quantitation of cations, glycerol and antioxidants in biodiesel, a direct-injection IC method allows the determination of the chloride and sulfate content in bioethanol and has become an invaluable tool for the process control and monitoring of biogas reactor samples. This work provides an use of IC methods combined with inline sample preparation for the determination of anions and cations in organic biofuels and volatile organic acids in process solutions: Traces of anions in a gasoline/ethanol blend can be determined in the ppb range after matrix elimination; Alkali metals and water-extractable alkaline earth metals in biodiesel are determined after extraction with nitric acid and subsequent dialysis; In biogas reactor samples, low-molecular-weight organic acids stem from the biodegradation of organic matter can be determined applying ion exclusion chromatography after dialysis or ultrafiltration.

Keywords: biodiesel, bioethanol, biogas, ion chromatography.

