

Optimiranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja upotrebom novih gvanidinskih katalizatora

Racar, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:565304>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marko Racar

OPTIMIRANJE PROCESA PROIZVODNJE BIODIZELA IZ OTPADNIH ULJA
UPOTREBOM NOVIH GVANIDINSKIH KATALIZATORA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand

Dr. sc. Zoran Glasovac, viši znanstveni suradnik

Zagreb, srpanj 2015.

ZAHVALE

Pri izradi ovog rada stekao sam brojna nova znanja i lijepa iskustva te bih za to zahvalio svim osobama koje su bile dio toga.

Prvenstveno bih zahvalio svom mentoru, prof. dr. sc. Anti Jukiću, na pomoći sa svojim iskustvom, znanjem i vodstvom.

Zatim bih zahvalio dr. sc. Zoranu Glasovcu, dr. sc. Mirjani Eckert-Maksić i dr. sc. Davoru Margetiću što su omogućili jednu ugodnu suradnju između Instituta Ruđer Bošković i Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Posebno bih zahvalio dr. sc. Zoranu Glasovcu za pomoć pri sintezi katalizatora u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

Veliko hvala ide dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju i pomoći pri eksperimentalnom radu na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te savjetima koji su pomogli pri izradi ovog rada.

Hvala i Ružica Marinčić, dipl. ing. iz INA Maziva, Zagreb za karakterizaciju otpadnog restoranskog ulja.

Osim toga htio bih zahvaliti svima ostalima sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za svu pomoć pri eksperimentalnom radu te ugodno radno ozračje koje je obilježilo cjelokupnu izradu ovog rada.

Hvala!

SAŽETAK

Optimiranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja upotrebom novih gvanidinskih katalizatora

Marko Racar

Kako bi se unaprijedila proizvodnja biodizela s ekonomskog i ekološkog gledišta potrebno je istražiti primjenu novih katalizatora, ekološki prihvatljivijih i ekonomski isplativijih sirovina te optimirati proces s istima. Konvencionalni katalizatori poput NaOH i KOH kada se primjenjuju na biljna ulja s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina i vode dovode do saponifikacije koja bitno otežava separaciju produkata i povećava proizvodnju otpadne vode. U isto vrijeme primjena biljnih ulja (posebice jestivih) negativno utječe na tržište hrane te smanjuje količinu iskoristivih poljoprivrednih površina. Osim toga, najčešće korišteni alkohol za transesterifikaciju, metanol, proizvodi se iz neobnovljivih izvora (povećava emisiju stakleničkih plinova) i toksičan je. Iz tih razloga u ovom radu ispitana je aktivnost novog gvanidinskog katalizatora *N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidina (GV3)* uz kojeg ne dolazi do saponifikacije, a kao sirovine korištene su otpadno restoransko ulje i niži alkoholi, metanol, etanol, n-butanol i i-butanol. Ovdje je posebice zanimljiva sirovina etanol kojeg je moguće proizvesti iz obnovljivih izvora (bioetanol). Shodno tome provedeno je modeliranje i optimizacija šaržnog procesa proizvodnje etilnih estera višemasnih kiselina (FAEE) transesterifikacijom otpadnih ulja s etanolom pomoću GV3 za najvažnije procesne parametre (maseni udio katalizatora, molarni omjer etanola i otpadnog ulja, temperatura i vrijeme provedbe reakcije) metodom planiranja pokusa s faktorskim centralno kompozitnim planom. Kao rezultat razvijen je vjerodostojan empirijski matematički model. Pomoću metode odzivnih površina (RSM) utvrđeni su optimalni uvjeti procesa za zadane ciljeve. Ciljevi optimiranja bili su postizanje maksimalne konverzije uz minimalan udio katalizatora i minimalnu temperaturu s omjerom reaktanata što bližim stehiometrijskom te što kraćem vremenu. Ovisno o zadanoj važnosti pojedinog cilja dobiveni su različiti optimalni uvjeti od kojih su odabrani: maseni udio katalizatora od 1,72 mas. %; molarni omjer etanola i otpadnog ulja od 5,35:1; temperatura od 40 °C i vrijeme od 40 min s predviđenom konverzijom od 91,44 %.

Ključne riječi: *gvanidini, transesterifikacija, biodizel, etanol, optimiranje*

SUMMARY

Optimization of biodiesel production process from waste oil by using new guanidine catalysts

Marko Racar

In order to improve the production of biodiesel from an economic and environmental point of view, it is necessary to research the application of new catalysts, environmentally friendlier and cost-effective raw materials and their process optimization. Conventional catalysts, i.e. NaOH and KOH, when applied to vegetable oils with higher content of free fatty acids and water, usually lead to saponification. The resulting soap makes the separation of products difficult and thus increase waste water production. Furthermore, the use of edible vegetable oils has a negative impact on the food market by reducing the quantity of available farmland and increasing the price of food. Methanol is the most commonly used alcohol for transesterification. But it is toxic and produced from non-renewable sources, increasing greenhouse gas emissions. For this reason, the activity of the new guanidine catalyst N,N',N''-tris(3-dimethylaminopropyl)-guanidine (GV3) for the transesterification of waste oil with various lower alcohols (methanol, ethanol, n-butanol and i-butanol) were examined. Ethanol is particularly interesting as a raw material because it can be produced from renewable sources, i.e. bioethanol. The process optimization with ethanol and waste oil was carried out for the most important process parameters (mass fraction of the catalyst, the molar ratio of ethanol and waste oil, reaction temperature and time) in accordance with the factorial central composite design of experiments. As result the significant empirical mathematical model was developed. Using Response Surface Methodology (RSM) optimal conditions were determined for the tested parameters. The goals of the optimization were to maximize the conversion, minimize the mass fraction of catalyst, at the lowest temperature and the shortest reaction time with the molar ratio of ethanol and waste oil closer to stochiometric. Depending on the importance given to a individual goal, different optimal conditions were calculated. The chosen optimal conditions were: the catalyst mass fraction of 1.72 wt.%; the molar ratio of ethanol and the waste oil 5.35:1; reaction time of 80 min at 40 °C with the calculated conversion of 91.44 %.

Keywords: *guanidines, transesterification, biodiesel, ethanol, optimization*

SADRŽAJ RADA

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Biodizel.....	2
2.2 Transesterifikacija.....	9
2.2.1 Bazično katalizirani procesi.....	11
2.2.2 Kiselo katalizirani procesi.....	15
2.2.3 Proces u dva koraka	16
2.2.4 Enzimski katalizirani procesi	17
2.3 Organski bazični katalizatori	18
2.3.1 Gvanidini.....	18
2.3.2 Gvanidinski katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja.....	19
2.4 Optimiranje procesa transesterifikacije metodom odzivnih površina	21
2.4.1 Planiranje pokusa	21
2.4.2 Faktorski plan	23
2.4.3 Metoda odzivnih površina	25
2.4.4 Centralno kompozitni plan.....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	28
3.1 Materijali	28
3.1.1 Katalizatori.....	28
3.1.2 Otpadno suncokretovo ulje	28
3.1.3 Alkoholi.....	28
3.2 Metode	29
3.2.1 Nuklearna magnetska rezonancija (¹ H-NMR).....	29
3.2.2 Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	31
3.2.3 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	32
3.3 Provedba procesa transesterifikacije	33
3.3.1 Preliminarna ispitivanja	33
3.3.2 Optimiranje procesa dobivanja biodizela.....	35
3.3.3 Planiranje pokusa (DOE)	36
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	38
4.1 Karakterizacija otpadnog ulja.....	39
4.2 Preliminarna ispitivanja aktivnosti katalizatora	40
4.3 Termogravimetrijska analiza FAME i FAEE	43
4.4 Optimiranje procesa dobivanja biodizela.....	45

5. ZAKLJUČAK.....	60
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	61
7. POPIS LITERATURE	62
8. ŽIVOTOPIS	65

1. UVOD

Prvobitna zamisao Rudolfa Diesela pri izradi motora bila je primjena ulja kikirikija, odnosno biomase, kao goriva čime bi se poljoprivrednicima omogućilo da sami proizvode gorivo za vlastite potrebe, odnosno da budu samoodrživi. Tako je danas nakon više od stotinjak godina težnja održivom razvoju izraženija nego ikad. Održivi razvoj uključuje tri dimenzije: gospodarsku, socijalnu i okolišnu. Današnja proizvodnja biodizela uklapa se u sve tri dimenzije održivog razvoja. Uz visoke cijene nafte proizvodnja biodizela omogućava ostvarenje ekonomske dobiti čime se zadovoljava (i danas najvažniju) gospodarsku dimenziju. Također, lokalna proizvodnja biodizela omogućava razvoj ruralne sredine i lokalne zajednice što ispunjava socijalnu dimenziju. Okolišnu dimenziju ispunjava s obzirom na obnovljivost izvora (upotreba biomase), biorazgradivost, netoksičnost te smanjenu ukupnu emisiju stakleničkih plinova prilikom njegove primijene.

Kako bi se povećala ekonomska isplativost i smanjio utjecaj na okoliš proizvodnje biodizela uz optimiranje procesa javlja se težnja za razvojem novih katalizatora, kao i razvoj proizvodnje iz ekološki prihvatljivijih sirovina (otpadno ulje, nejestiva ulja, ulje iz algi te upotreba bioetanola i biobutanola).

Brzi rast proizvodnje biodizela u svijetu pokazuje da je prepoznat potencijal biodizela kao alternativnog goriva te se danas sve više teži primijeni otpadnih ulja i masti čime se značajno smanjuje utjecaj na okoliš, kao i ovisnost o fosilnim gorivima.

Konvencionalni procesi proizvodnje biodizela podrazumijevaju proces transesterifikacije biljnih ulja pomoću homogenih bazičnih katalizatora KOH i NaOH. Međutim, ukoliko se u uljima nalaze veći udjeli vode i slobodnih masnih kiselina (engl. FFA - free fatty acids), što je posebno izraženo kod otpadnih ulja, primjena konvencionalnih katalizatora može dovesti do nepoželjne saponifikacije. Nastali sapun dovodi do stvaranja emulzija čime se otežava izdvajanje glicerola uslijed čega dolazi do nastanka velikih količina otpadnih voda.

Kako bi se omogućila proizvodnja biodizela iz ulja lošije kvalitete, prvenstveno korištenih ulja, ispituje se primjena organskih bazičnih katalizatora, enzimskih katalizatora i procesa u dva koraka. Jedna od mogućih skupina organskih spojeva su gvanidini. Gvanidini su organske superbaze koje pronalaze primjenu kao organski katalizatori u brojnim reakcijama, među kojima i reakcijama transesterifikacije.

Preliminarnim istraživanjima provedenima u ovom diplomskom radu ispitana je primjena novog gvanidinskog katalizatora za proizvodnju biodizela iz otpadnog ulja s različitim nižim alkoholima: metanolom, etanolom, n-butanolom i i-butanolom. S metanolom i etanolom postignuti su najbolji rezultati, a za detaljno studiranje procesa odabrane je etanol jer je metanol bio predmet istraživanja koja su prethodila diplomskom radu.

Primarni cilj ovog rada bio je optimirati proces dobivanja biodizela transesterifikacijom otpadnog ulja i etanola upotrebom novog gvanidinskog katalizatora N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin (GV3) primjenom metode planiranja pokusa i odzivnih površina. Odredit će se utjecaj četiriju najvažnijih parametara: masenog udjela katalizatora, molarnog omjera etanola i otpadnog ulja, temperature i vremena reakcije. Rezultat će biti empirijski matematički model procesa pomoću kojeg kojeg će biti određeni optimalni procesni uvjeti za zadane ciljeve.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Biodizel

Biodizel se definira kao smjesa estera masnih kiselina od kojih su ovisno o korištenom alkoholu najzastupljeniji metilni esteri masnih kiselina (engl. *FAME – fatty acid methyl ester*) te etilni esteri masnih kiselina (engl. *FAEE – fatty acid ethyl ester*). On predstavlja najbolju zamjenu za dizel zato što ne zahtijeva preinake u dizelskom motoru te pruža dobru toplinsku učinkovitost motora.¹ Moguća je primjena čistog biodizela (B100) ili mješavina s konvencionalnim dizelom u različitim udjelima poput B2, B5 (eurodizel), B10, B20, B30, B60 i sl. Biljna ulja i životinjske masti koje čine ključnu sirovinu za proizvodnju biodizela, pretežito se sastoje od triglicerida. Biljna ulja i životinjske masti sastoje se od različitih masnih kiselina (Tablica 1), koje se razlikuju po fizikalnim i kemijskim svojstvima. Udjeli različitih masnih kiselina predstavljaju najvažniji parametar o kojem će ovisiti svojstva biljnih ulja i životinjske masti, a samim time i od njih dobiveni biodizel.

Tablica 1: Sastav (mas. %) masnih kiselina u najčešćim biljnim uljima za proizvodnju biodizela (u oznaci (C x:y), broj x označava broj ugljikovih atoma, a broj y označava broj dvostrukih veza u alifatskom lancu masne kiseline)

	Repičino ulje ²	Suncokretovo ulje ³	Sojino ulje ³	Palmino ulje ³	Kokosovo ulje ³
Kaprilna (C 8:0)	-	-	-	-	5,75
Kaprinska (C 10:0)	-	-	-	-	5,09
Laurinska (C 12:0)	-	-	-	-	44,56
Miristinska (C 14:0)	-	-	-	0,99	19,08
Palminska (C 16:0)	2,6	6,4	12	43,03	10,04
Palmoleinska (C 16:1)	0,2	0,1		0,19	-
Sterinska (C 18:0)	0,8	2,9	3	4,31	3,57
Oleinska (C 18:1)	55	17,7	23	39,47	8,8
Linoleinska (C 18:2)	26	72,9	55	10,82	2,72
Linoleninska (C 18:3)	8,6	-	6	0,29	-
Araidinska (C 20:0)	0,5	-	-	-	-
Gadoleinska (C 20:1)	6	-	-	-	-
Ostalo	0,3	-	1	0,9	0,39

Izravna upotreba biljnog ulja i njegovih mješavina kao goriva za moderne dizel motore sa sobom donosi poteškoće poput smanjenja snage i toplinske djelotvornosti motora, nastajanja naslaga koksa te zgušnjavanja i geliranja mazivih ulja kao posljedica onečišćenja biodizelom.^{1,4} Takve poteškoće mogu se pripisati velikoj viskoznosti (11-17 puta veća od dizela), sastavu masnih kiselina i slobodnih masnih kiselina, oksidaciji i polimerizaciji uslijed skladištenja i sagorijevanja te manjoj hlapljivosti koja uzrokuje nepotpuno izgaranje.^{1,4} Kako bi se premostile navedene poteškoće moguće je primijeniti procese poput: transesterifikacije, mikro-emulzifikacije i pirolize. Najprimjenjeniji je postupak transesterifikacije u kojem biljno ulje ili životinjske masti (trigliceridi) reagiraju s alkoholom (metanol ili etanol) sa ili bez prisustva katalizatora. Kao produkt dobivaju se esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol, pri čemu ostaju manji udjeli neizreagiranih reaktanata i međuprodukata, odnosno nižih alkohola i tri-, di- i monoglicerida.

Parametri koji moraju biti zadovoljeni prema dva najvažnija standarda (norme) prikazani su u Tablici 2 s DIN (*Deutsches Institut für Normung*) standardom koji vrijedi u Europskoj uniji i Tablici 3 s ASTM (*American Society for Testing and Materials*) standardom. Biodizel je karakteriziran visokom točkom paljenja (> 120 °C) za razliku od dizela (> 55 °C) što ga čini sigurnijim gorivom za rukovanje, međutim njegova energetska vrijednost od ~37,27 MJ dm⁻³ je približno 9 % niža od energetske vrijednosti konvencionalnog dizela.⁴

Osim činjenice da je biodizel zbog svoje visoke točke paljenja sigurniji za primjenu, transport i skladištenje kao glavne prednosti biodizela mogu se navesti: njegova proizvodnja iz obnovljivih izvora, mogućnost biorazgradnje što ga čini ekološki prihvatljivijim, ne sadrži sumpor, pokazuje dobra svojstva podmazivanja (lubrikacije) te bolju kvalitetu ispušnih plinova i smanjenje unosa ugljika (CO₂) u prirodni kružni tok.⁴ Procijenjeno je da emisije stakleničkih plinova u atmosferu ovisno o primijenjenom biljnom ulju ili životinjskoj masti u prosjeku variraju od 54 g CO₂ eq / MJ za palmino ulje do 10 g CO₂ eq / MJ za otpadna biljna ulja i životinjske masti, odnosno na taj način emisije stakleničkih plinova smanjuju se za gotovo 36 % za palmino ulje te 88 % za otpadna biljna ulja i životinjske masti u usporedbi s konvencionalnim dizelom.⁵ U vrijednostima emisija stakleničkih plinova uključene su i emisije pri uzgoju kultura, transportu, preradi i distribuciji. Takvi podatci vrijede jedino

Tablica 2: Standardi DIN za biodizel

Parametri	DIN standard Granične vrijednosti	Jedinice
Sadržaj estera	> 96,5	% (m/m)
Gustoća pri 15 °C	860 - 900	kg/m ³
Viskoznost pri 40 °C	3,5 - 5	mm ² /s
Točka paljenja	> 120	°C
Filtrabilnost	*	°C
Sadržaj sumpora	< 10	mg/kg
Koks (10 %)	< 0,3	% (m/m)
Cetanski broj	> 51	-
Sulfatni pepeo	< 0,02	% (m/m)
Sadržaj vode	< 500	mg/kg
Ukupno nečistoća	< 24	mg/kg
Korozija bakrene trake	< 1	stupanj korozivnosti
Oksidacijska stabilnost pri 110 °C	> 6	h
Kiselinski broj	< 0,5	mg KOH/g
Vrijednost jednog broja	< 120	g jodida/100g
Metilni ester linoelinske kiseline	< 12	% (m/m)
Sadržaj metanola	< 0,2	% (m/m)
Slobodni glicerol	< 0,02	% (m/m)
Sadržaj monoglicerida	< 0,8	% (m/m)
Sadržaj diglicerida	< 0,2	% (m/m)
Sadržaj triglicerida	< 0,2	% (m/m)
Ukupni glicerol	< 0,25	% (m/m)
Sadržaj fosfora	< 10	mg/kg
Metali I (Na + K)	< 5	mg/kg
Metali II (Ca + Mg)	< 5	mg/kg

* Zahtjevi filtrabilnosti:

15.04. - 30.09. maks. 0 °C

01.10. - 15.11. maks. -10 °C

16.11. - 28.02. maks. -20 °C

01.03. - 14.04. maks. -10 °C

Tablica 3: Standardi ASTM za biodizel

Parametri	ASTM standard Granične vrijednosti	Jedinice
Kontrola alkohola: jedno od navedenog mora biti ispunjeno		
1. Sadržaj metanola	< 0,2	vol. %
2. Točka paljenja	> 130	°C
Voda i talog	< 0,050	vol. %
Kinematička viskoznost, 40 °C	1,9 - 6,0	mm ² /s
Sulfatni pepeo	< 0,020	mas. %
Sadržaj sumpora	< 0,0015	mas. %
Korozija bakrene trake	< No. 3	N/A
Cetanski broj	> 47	N/A
Koks	< 0,050	mas. %
Kiselinski broj	< 0,50	mg KOH/g
Slobodni glicerol	0,020	mas. %
Ukupni glicerol	0,240	mas. %
Sadržaj fosfora	< 0,001	mas. %
Metali I (Na + K)	< 5	ppm
Metali II (Ca + Mg)	< 5	ppm
Oksidacijska stabilnost	> 3	h

ako je proizvodnja u razumnim razmjerima odnosno održiva. S druge strane prekomjerna proizvodnja biodizela može rezultirati smanjenjem bioraznolikosti, dostupnosti hrane i u krajnjoj liniji povećanju emisije stakleničkih plinova zbog devastacije okoliša (pre)intenzivnom poljoprivredom.⁶ Što se tiče društvenih pogodnosti proizvodnja biodizela sa sobom donosi razvoj ruralnih sredina i stvaranje novih radnih mjesta.

Premda određena svojstva biodizela donose navedene prednosti ponekad ta ista svojstva mogu uzrokovati poteškoće. Zbog povišenog vrelišta (što je povezano s visokom točkom paljenja) biodizel koji tijekom rada motora dospije u motorno ulje ne uspijeva ispariti poput konvencionalnog dizela te na taj način dolazi do njegove akumulacije u motornom ulju. Njegovo prisustvo u motornom ulju mijenja njegova svojstva te negativno djeluje na rad motora i skraćuje vijek trajanja motornog ulja. Osim toga biodizel karakterizira loša oksidacijska stabilnost i podložnost mikrobiološkoj kontaminaciji što može dovesti do poteškoća u skladištenju goriva i u radu motora (kao što su nastajanje taloga, začepljenje filtra, korozija).⁷

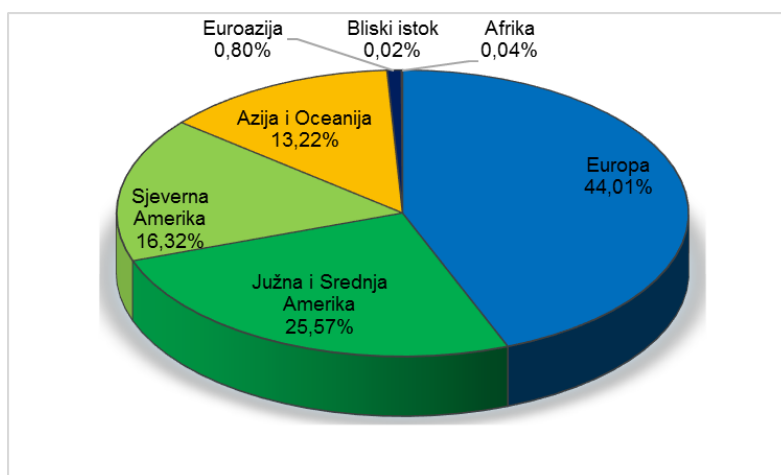
Iako biodizel ima brojne prednosti, potpuna zamjena fosilnih goriva biogorivima nije ostvariva, međutim i dalje predstavlja iskorak prema neovisnosti o fosilnim gorivima.⁸ Proizvodnja biljnih ulja i životinjskih masti predstavlja ograničavajući faktor u proizvodnji biodizela. Od najkorištenijih biljnih ulja možemo navesti repičino i suncokretovo ulje u Europskoj uniji, sojino ulje u Sjedinjenim Američkim državama, palmino ulje na jugu Azije i kokosovo ulje na Filipinima.⁹ Čak 95 % biljnih ulja korištenih za proizvodnju biodizela čine jestiva biljna ulja zbog njihove obilate poljoprivredne proizvodnje.⁹ Primjena jestivih biljnih ulja u proizvodnji biodizela može dovesti do samozadovoljavanja poljoprivredne proizvodnje i tako naškoditi tržištu hrane.⁹ Stoga bi primjena nejestivih biljnih ulja, ulja dobivenih iz algi i korištenog biljnog ulja mogla smanjiti probleme koji mogu nastati na tržištu hrane. Ulja dobivena iz algi smatraju se trenutno jednom od najperspektivnijih alternativnih izvora nejestivih biljnih ulja za proizvodnju biodizela. Premda alge još nisu doživjele potpunu komercijalizaciju, istraživanja su pokazala da su bogatija uljem od najboljih uljarica, a ujedno ih karakterizira iznimno brz rast.⁴

S druge strane otpadna ulja čine perspektivnu i trenutno dostupnu alternativnu sirovinu zbog svoje niske cijene. Otpadna ulja predstavljaju problem za okoliš i njihovom pretvorbom u biodizel ostvaruje se ekonomska dobit i ekološki način njihove uporabe. Primjenom otpadnih ulja smanjuje se potreba za poljoprivrednim zemljištem koje zauzimaju uljarice iz kojih se proizvodi biodizel te se izbjegava korištenje jestivih ulja čime se smanjuje negativan utjecaj na tržište hrane. Međutim pretvorba otpadnih ulja u biodizel može biti otežana zbog većeg sadržaja slobodnih masnih kiselina, vode, životinjskih masti i raznih nečistoća nastalih prilikom upotrebe. Zbog povišene temperature i prisustva vode prilikom njihove upotrebe ubrzava se hidroliza triglicerida čime raste sadržaj slobodnih masnih kiselina.¹⁰ Slobodne masne kiselina uzrokuju nepoželjnu saponifikaciju zbog čega se primjena otpadnih ulja ograničava s maksimalnim sadržajem slobodnih masnih kiselina od 0,5 mas.% ili kiselinskog broja manjeg od 1 mg KOH/g. Iako, ta granica nije fiksna i značajno se razlikuje u različitim istraživanjima (od 0,5 - 2,5 mas. %).^{11,12}

Biljna ulja i životinjske masti sastoje se od triglicerida koji se po molekulskoj strukturi sastoje od 3 mola masnih kiselina i 1 mola glicerola koji su povezani esterskom vezom.¹³ Masne kiseline dijele se na zasićene, odnosno one koje u sebi ne sadrže dvostruke veze između ugljikovih atoma i nezasićene, odnosno one koje u sebi sadrže dvostruke veze između ugljikovih atoma te stoga nemaju maksimalni broj vodikovih atoma.¹³ Biljna ulja s visokim udjelom mono-nezasićenih masnih kiselina predstavljaju najbolju sirovinu za proizvodnju biodizela.⁴ Osim triglicerida biljna ulja često sadrže nečistoće kao što su slobodne masne kiseline i voda. Takve nečistoće mogu značajno utjecati na proces transesterifikacije, posebice kod bazično kataliziranih reakcija, na način da otežavaju razdvajanje FAME od glicerola tijekom ispiranja vodom zbog nastalog sapuna u paralelnoj, nepoželjnoj reakciji saponifikacije.¹³

Metanol je najprimjenjiviji alkohol u proizvodnji biodizela. Razlozi tome su njegova niska cijena i dostupnost. Međutim, njegov glavni nedostatak je toksičnost te činjenica da se dobiva iz neobnovljivih izvora (fosilnih sirovina – najčešće metana) što je u sukobu s primarnim ciljem biodizela, a to je smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima (sirovinama) te smanjenje unosa ugljika u prirodni tok. Alternativa tomu je primjena etanola (bioetanola) kojeg je moguće proizvesti iz obnovljivih izvora, iako je

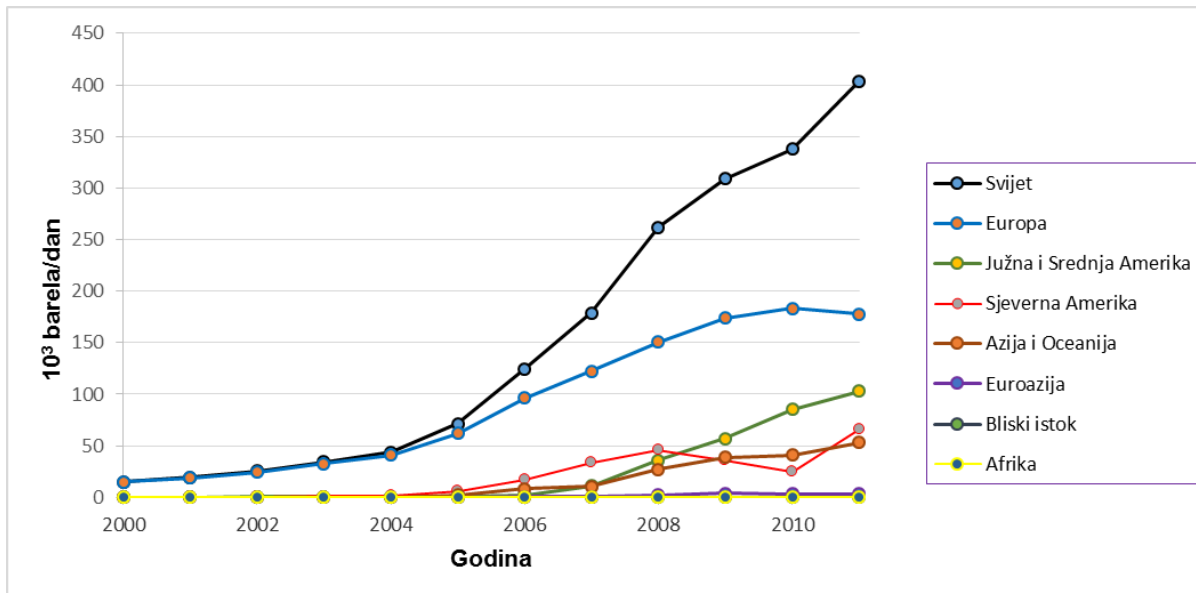
dostupan, bolje se otapa u uljima i nije toksičan.¹⁴ Etilni esteri masnih kiselina (engl. fatty acid ethyl esters, FAEE) imaju veću energetska vrijednost i cetanski broj od FAME.¹⁵ Nedostatci primjene etanola su njegova manja reaktivnost u odnosu na metanol te poteškoće u proizvodnji koje su rezultat njegove higroskopnosti, tendenciji da privlači vodu.¹ Kao treća opcija tu je i danas sve aktualniji butanol (biobutanol) dobiven iz otpadne biomase što ga čini obnovljivim, a samim time i ekološki prihvatljivijim. U usporedbi s metanolom sigurniji je za rukovanje zato što je njegova toksičnost ublažena činjenicom da je manje hlapljiv. Analogno slučaju s FAEE, butilni esteri masnih kiselina (engl. fatty acid buthyl esters, FBE) također pokazuju veći cetanski broj i energetska vrijednost no njegova primjenjivost nije još dovoljno istražena.¹⁶



Slika 1: Grafički prikaz trendova u proizvodnji biodizela od 2000. do 2011. god.
(1 barel = 158,987 litara)¹⁷

Današnja proizvodnja biodizela predstavlja jednu od najbrže rastućih industrija.¹³ Kao što možemo vidjeti na Slici 1, proizvodnja biodizela u 2011. nadmašila je proizvodnju iz 2000. za više od 25 puta. Za tako intenzivan rast najviše je zaslužna Europa koja je trenutno u stagnaciji, ali kao što se može vidjeti na Slici 2 i dalje predvodi s 44,11 % svjetske proizvodnje. Većina država u Europi ima razvijenu proizvodnju biodizela, prvenstveno Njemačka, Francuska, Španjolska, Italija i Nizozemska. Nakon Europe najveći udio u proizvodnji imaju Južna i Srednja Amerika s udjelom od 25,57 % pri čemu je gotovo sva proizvodnja koncentrirana u Brazilu i Argentini. Nakon toga slijedi Sjeverna Amerika (uglavnom SAD) s 16,32 % te Azija i Oceanija s udjelom od 13,22 % gdje su najveći proizvođači Indonezija, Tajland, Kina i

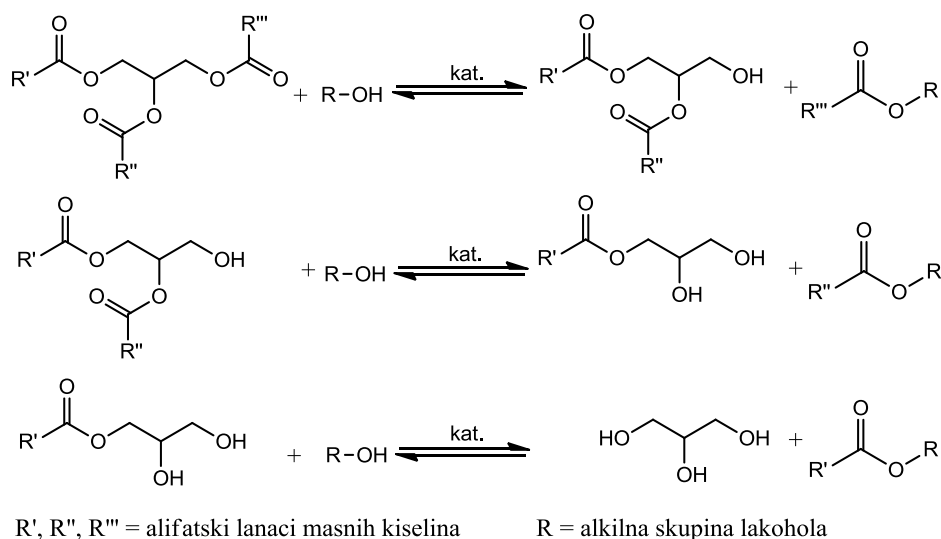
Južna Koreja. Iz ovih trendova može se vidjeti da su ulaganja u biodizel velika, kao što je i potreba za razvojem novih procesa i katalizatora te razvoj novih metoda dobivanja sirovina, odnosno biljnih ulja.



Slika 2: Grafički prikaz udjela pojedinih regija u svjetskoj proizvodnji¹⁷

2.2 Transesterifikacija

Pod pojmom transesterifikacije podrazumijeva se vrsta organskih reakcija u kojima jedan ester prelazi u drugi zamjenom alkoksidne skupine.¹⁸ Sama reakcija estera i alkohola naziva se alkoholiza, no sukladno s većinom literature poistovjećuje se s transesterifikacijom.¹⁸ Transesterifikacija biljnih ulja je ravnotežna reakcija u tri stupnja u kojoj trigliceridi reagiraju s nižim alkoholima (metanol, etanol i butanol) pri čemu nastaju novi esteri (FAME, FAEE i FAE) i glicerol te dvije skupine međuprodukata: digliceridi i trigliceridi (Slika 3).^{1,18}



Slika 3: Prikaz reakcije transesterifikacije biljnog ulja

Kako bi se ubrzalo uspostavljanje ravnoteže reakcija se provodi uz katalizatore, obično jake kiseline i baze, a u novije vrijeme i enzime.^{8,18} Stehiometrija ove reakcije zahtjeva 1 mol triglicerida i 3 mola nižih alkohola, međutim u svrhu dobivanja veće konverzije uobičajena je upotreba većeg omjera alkohola naspram triglicerida.¹⁸ Na samu konverziju osim omjera alkohol/biljno ulje utječu još i temperatura, vrsta katalizatora (kiseli ili bazični) i njegova koncentracija, čistoća reaktanata (to se prvenstveno odnosi na sadržaj vode) te sadržaj slobodnih masnih kiselina.¹⁸ U jednoj tipičnoj bilanci mase za proces transesterifikacije s dobrom konverzijom iz 100 kg biljnog ulja (triglicerida) i 10-15 kg alkohola dobiva se između 100-105 kg biodizela i 10 kg glicerola.⁸

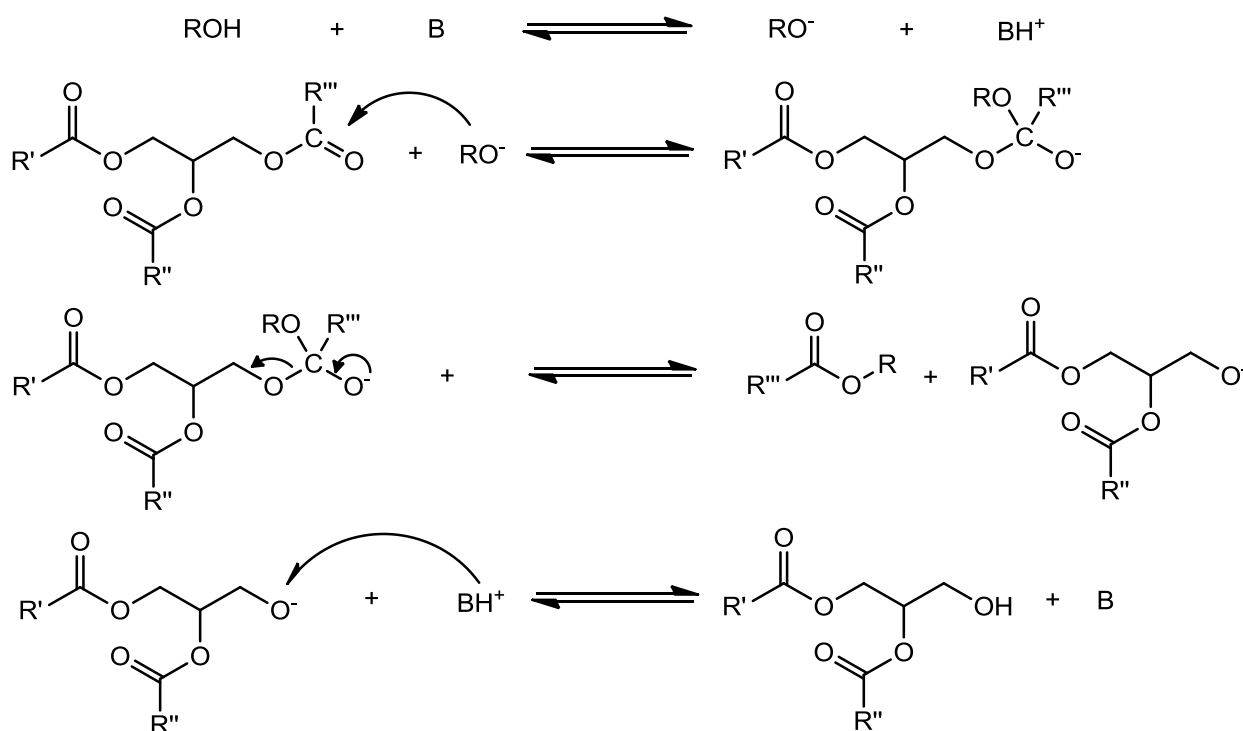
Tablica 4: Prednosti i nedostaci primjene različitih vrsta katalizatora¹³

Vrsta katalizatora	Prednosti	Nedostaci
Homogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> Vrlo brze reakcije - 4000 puta brže od kiselo katalizirane transesterifikacije 	<ul style="list-style-type: none"> Osjetljivi su na prisustvo slobodnih masnih kiselina
	<ul style="list-style-type: none"> Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	<ul style="list-style-type: none"> Dolazi do nastanka sapuna ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 %
	<ul style="list-style-type: none"> Katalizatori poput NaOH i KOH lako su dostupni i relativno jeftini 	<ul style="list-style-type: none"> Prekomjerno nastajanje sapuna dovodi do smanjenja konverzije te do poteškoća pri pročišćavanju produkta stvarajući velike količine otpadne vode
Heterogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> Relativno velike brzine reakcije u odnosu na kiselo kataliziranu transesterifikaciju 	<ul style="list-style-type: none"> Prilikom izlaganja zraku dolazi do trovanja katalizatora
	<ul style="list-style-type: none"> Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	<ul style="list-style-type: none"> Osjetljivi su na prisustvo slobodnih masnih kiselina zbog bazičnih svojstva
	<ul style="list-style-type: none"> Lako izdvajanje katalizatora iz produkta 	<ul style="list-style-type: none"> Dolazi do nastanka sapuna ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 %
	<ul style="list-style-type: none"> Mogućnost regeneracije i ponove upotrebe katalizatora 	<ul style="list-style-type: none"> Prekomjerno nastajanje sapuna dovodi do smanjenja iskorištenja te do poteškoća pri pročišćavanju produkta
Homogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> Moguća je kontaminacija produkta ispranim aktivnim mjestima na katalizatoru Jako male brzine reakcije
	<ul style="list-style-type: none"> Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> Korozivni katalizatori poput H₂SO₄ mogu uzrokovati koroziju u reaktoru i cjevovodima
	<ul style="list-style-type: none"> Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija 	<ul style="list-style-type: none"> Problematično odvajanje katalizatora iz produkta
	<ul style="list-style-type: none"> Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	
	<ul style="list-style-type: none"> Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> Kompleksna sinteza katalizatora uzrokuje povišene troškove
Heterogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> Zahtjeva povišene temperature, veći omjer alkohola i ulja i dugu provedbu reakcije
	<ul style="list-style-type: none"> Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija 	<ul style="list-style-type: none"> Energetski zahtjevno
	<ul style="list-style-type: none"> Mogućnost regeneracije i ponove upotrebe katalizatora 	
	<ul style="list-style-type: none"> Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> Jako male brzine reakcije, sporije od kiselo kataliziranih reakcija
Enzimi	<ul style="list-style-type: none"> Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> Visoka cijena
	<ul style="list-style-type: none"> Blagi reakcijski uvjeti, blaži od homogeno bazično kataliziranih reakcija 	<ul style="list-style-type: none"> Osjetljiv na alkohol, obično metanol koji može deaktivirati enzim
	<ul style="list-style-type: none"> Jednostavno pročišćavanje produkta 	

Procesi transesterifikacije mogu se podijeliti s obzirom na svojstva primjenjenog katalizatora pa tako postoje kiselo katalizirane, bazično katalizirane i enzimski katalizirane reakcije. Unutar te podjele moguća je još podjela s obzirom na broj faza u reakcijskoj smjesi odnosno na homogenu i heterogenu katalizirane procese. Pregled najznačajnijih prednosti i nedostataka različitih procesa transesterifikacije s obzirom na primijenjeni katalizator dan je u Tablici 4.

2.2.1 Bazično katalizirani procesi

Trenutno najčešće primijenjen proces proizvodnje biodizela koristi homogene bazične katalizatore poput natrijevog hidroksida (NaOH) i kalijevog hidroksida (KOH). Prvenstveni razlog njihove primjene je njihova velika aktivnost pri blagim reakcijskim uvjetima, dostupnost i cijena, mogućnost postizanja visokih konverzija u kratkom vremenu te znatno manja korozivnost u usporedbi s kiselim katalizatorima.¹³ Primjenom 2 mas. % NaOH moguće je ostvariti konverziju od 99 % za jedan sat pri temperaturi od 65 °C, omjeru metanol/biljno ulje od 6:1 i atmosferskom tlaku.¹⁹



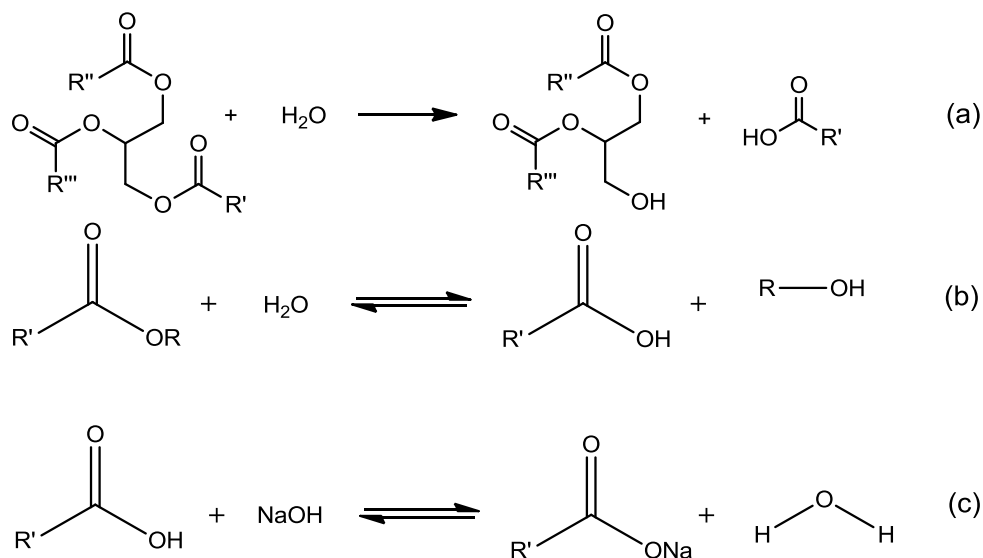
Slika 4: Mehanizam homogene bazično katalizirane transesterifikacije biljnih ulja

(B = bazični katalizator; R = alkilna skupina alkohola;

R', R'', R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Mehanizam homogene bazično katalizirane transesterifikacije prikazan je na Slici 4. Prvi korak u tom mehanizmu je reakcija katalizatora s alkoholom pri čemu nastaje alkoksid i protonirani katalizator. U dugom koraku alkoksid napada ugljik karbonilne skupine triglicerida tvoreći tetrahedralni intermedijer iz kojeg nastaje alkilni ester (biodizel) i anion diglicerida. Anion diglicerida deprotonira katalizator regenerirajući ga i na taj način omogućava iniciranje novog ciklusa. Digliceridi i monogliceridi istim mehanizmom reagiraju s alkoholom do nastanka smjesa glicerola i alkilnih estera (biodizela).¹⁸

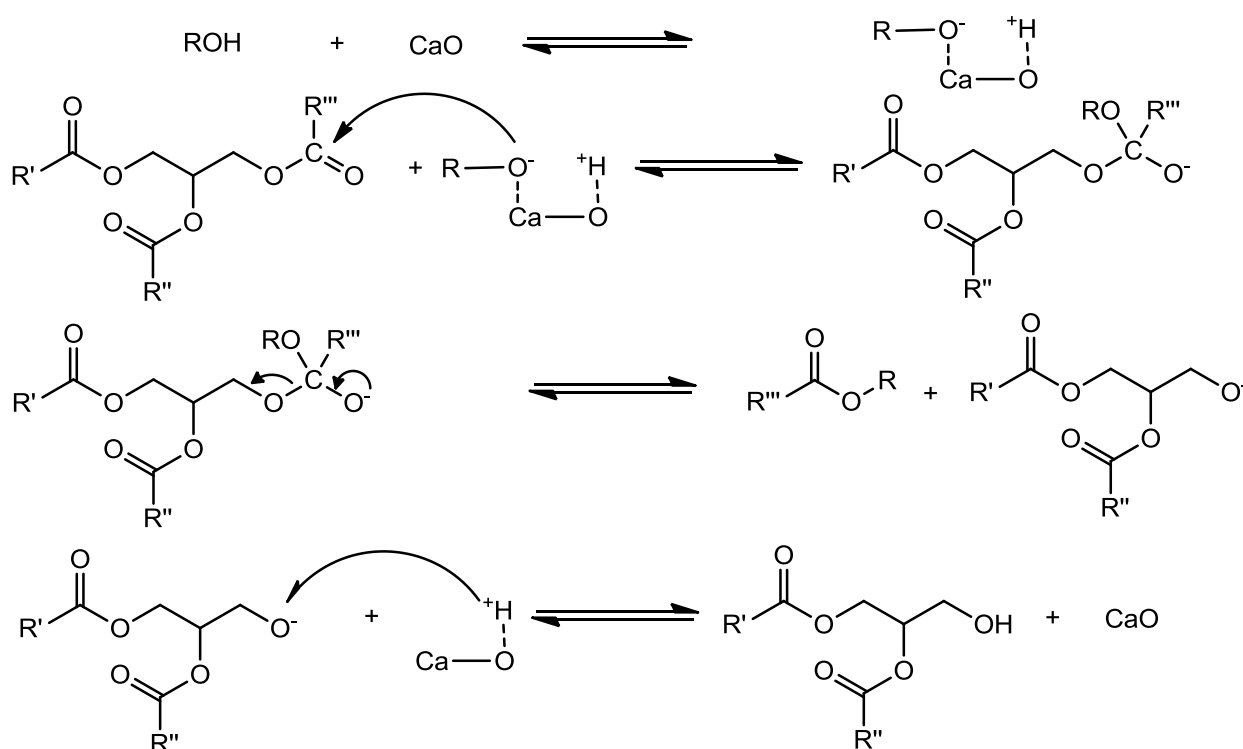
Komercijalno dostupna biljna ulja i životinjske masti u sebi mogu sadržavati veće količine slobodnih masnih kiselina.²⁰ Osim navedenih masnih kiselina, ako se u reakcijskoj smjesi nalazi voda, dolazi do odvijanja nepoželjne reakcije hidrolize triglicerida (Slika 5, a) i nastalih alkilnih estera (Slika 5, b) pri čemu nastaje dodatna količina slobodnih masnih kiselina. U prisustvu slobodnih masnih kiselina dolazi do sporedne reakcije saponifikacije (Slika 5, c). Odnosno, dolazi do reakcije slobodne masne kiseline i katalizatora (NaOH, KOH) pri čemu nastaju sapun i voda.^{13,18,20} Ovom nepoželjnom reakcijom dolazi do smanjenja konverzije, smanjenja koncentracije katalizatora te uslijed nastalog sapuna dolazi do stvaranja emulzija koje otežavaju odvajanje glicerola iz biodizela.²⁰



Slika 5: (a) Reakcija hidrolize triglicerida, (b) reakcija hidrolize alkilnih estera, (c) reakcija saponifikacije slobodnih masnih kiselina
(R = alkilna skupina alkohola; R', R'', R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Prednosti homogenih bazičnih katalizatora već su navedene, dok su nedostaci usko povezani sa spomenutom reakcijom saponifikacije. Odnosno, bazični katalizatori nisu prikladni kada se u biljnim uljima nalazi više od 2 % masnih kiselina i/ili ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalazi vode.¹¹ Njihovo prisustvo sa sobom donosi poteškoće s uklanjanjem glicerola iz biodizela te u slučaju prekomjernog nastanka sapuna, posebice sapuna zasićenih masnih kiselina koji se pri sobnoj temperaturi nalaze u krutom stanju, može dovesti do geliranja nakon čega je teško obnoviti biodizel. Zbog niske cijene sam katalizator nije ekonomski isplativo regenerirati već se uklanja iz produkta te pri tome nastaju veće količine otpadne vode.¹³

Zbog općenitih prednosti heterogene nad homogenom katalizom do danas su razvijeni brojni heterogeni bazni katalizatori poput bazičnih zeolita, $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 s ugrađenim CaO i MgO , zemnoalkalijskih (Ca , Mg) oksida i hidroksida i drugih.^{13,21-24} Među njima najveću pažnju privukao je kalcijev oksid (CaO) zbog svoje relativno velike bazičnosti, male topljivosti u metanolu i niske cijene.



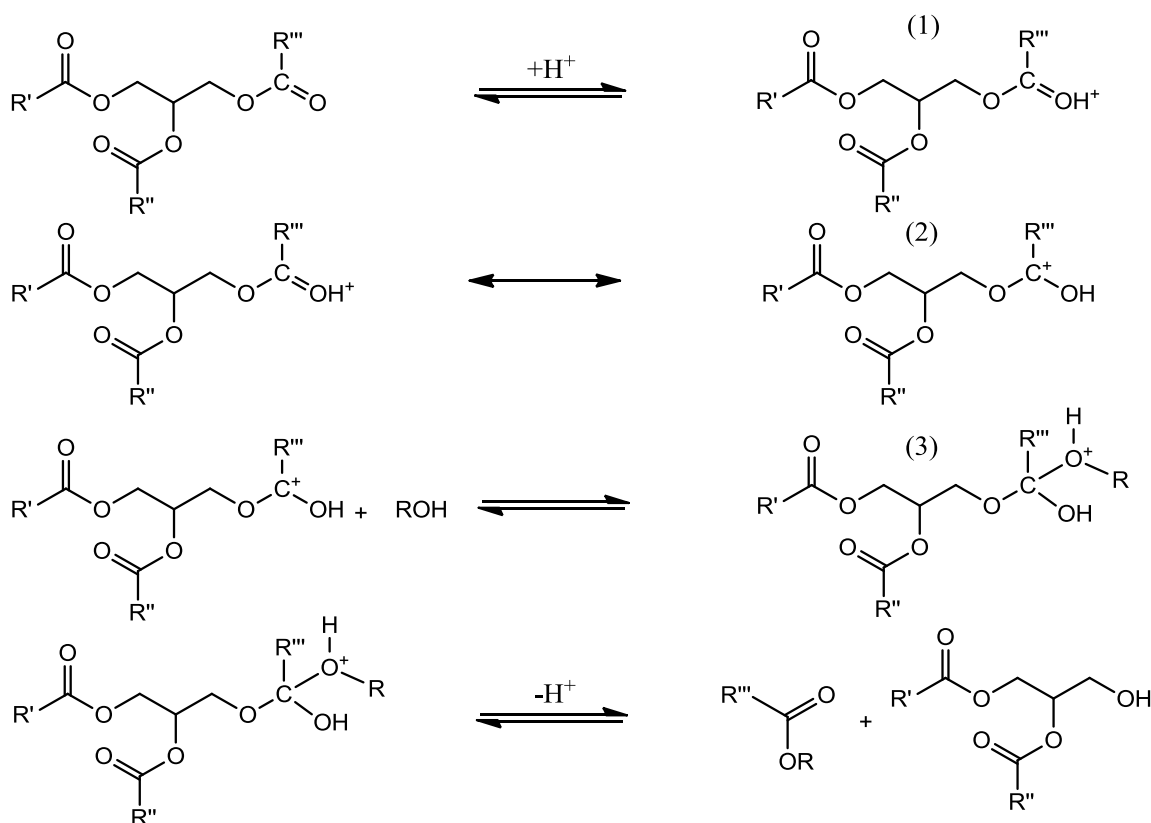
Slika 6: Mehanizam uz CaO kao heterogeni bazični katalizator (R = alkilna skupina alkohola; R' , R'' , R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Mehanizam uz CaO kao heterogeni bazični katalizator za transesterifikaciju biljnih ulja prikazan je na Slici 6. U prvom koraku dolazi do adsorpcije protona (H^+) iz alkohola na bazično mjesto tvoreći metoksidni anion. U drugom koraku metoksidni anion napada karbonilni ugljik u molekuli triglicerida tvoreći alkoksikarbonilni intermedijer. U trećem koraku nastali intermedijer raspada se na alkilni ester masnih kiselina i anion diglicerida. U završnom koraku metoksidni kation predaje proton (H^+) digliceridnom anionu te na taj način dolazi do regeneracije katalizatora i nastanka diglicerida. Ovakav se ciklus ponavlja i za ostala dva lanca masnih kiselina (R' , R'').^{13,23}

Prednosti heterogenih baznih katalizatora su slične homogenim jedino što su brzine reakcije nešto sporije, ali i dalje znatno brže od kiselo kataliziranih reakcija. Osim toga ključna prednost heterogenih katalizatora nad homogenim je njihovo jednostavnije izdvajanje iz reakcijske smjese te mogućnost ponove upotrebe. Jednako kao i s prednostima i nedostacima heterogenih bazičnih katalizatora su slični homogenim, odnosno imaju problema s prisustvom slobodnih masnih kiselina i vode odnosno reakcijom saponifikacije koja troši prisutni katalizator te postoji mogućnost kontaminacije produkta ispranim aktivnim mjestima.^{13,25} Upotreba heterogenih katalizatora se i dalje zadržala samo na laboratorijskom mjerilu te je potrebno njihovo daljnje istraživanje. Kao primjer heterogeno katalizirane transesterifikacije može se navesti proces u kojem je primijenjeno 0,85 % CaO pri čemu je bilo moguće ostvariti 66 % konverziju za jedan sat pri temperaturi od 60-65 °C (uz refleks), omjeru metanol/biljno ulje od 12:1 i atmosferskom tlaku.²⁶

2.2.2 Kiselo katalizirani procesi

Kiselo katalizirana transesterifikacija je proces kataliziran Brønstedovim kiselinama koje djeluju prema mehanizmu prikazanom na Slici 7. Protoniranje karbonilne skupine estera dovodi do nastanka karbokationa (2) koji nakon nukleofilnog napada alkoholom tvori tetrahedralni intermedijer (3) iz kojeg nastaje novi ester i diglicerid te se pritom regenerira (H^+).¹⁸



Slika 7: *Mehanizam kiselo katalizirane transesterifikacije monoglicerida*
(R = alkilna skupina alkohola; R' , R'' , R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Na temelju ovog mehanizma može se uvidjeti da reakcija treba biti provedena bez prisustva vode u reakcijskoj smjesi jer bi u suprotnom moglo doći do nastanka karboksilnih kiselina čime bi se smanjila konverzija.¹⁸

Homogena kiselo katalizirana transesterifikacija karakterizirana je malim brzinama reakcije posebice u usporedbi s bazično kataliziranim reakcijama (4000

puta sporije). To se može pripisati drugačijem reakcijskom putu katalize baznih (vidi Sliku 4) i kiselih (vidi Sliku 7) katalizatora.

Od homogenih kiselih katalizatora mogu se spomenuti: sumporna kiselina (H_2SO_4), klorovodična kiselina (HCl) i fosforna kiselina (H_3PO_4).^{4,13} Prednost procesa s ovakvom vrstom katalizatora nad procesom s bazičnim katalizatorima je to što nije osjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina te može istovremeno provoditi transesterifikaciju i esterifikaciju.¹³ Reakcija esterifikacije odvija se između slobodnih masnih kiselina i nižih alkohola. Ekonomska analiza je pokazala da kiselo katalizirana transesterifikacija može biti isplativija zato što u jednom procesu može pretvoriti i slobodne masne kiseline dok bazično katalizirani procesi zahtijevaju dodatnu obradu.^{13,27,28} Bez obzira na ove prednosti kiseli katalizatori zbog svojih brojnih nedostataka nisu zaživjeli u komercijalnoj primjeni. Na primjer, kako bi se postigle visoke konverzije (> 90 %) primjenom sumporne kiseline potrebna je povišena temperatura (95 °C), znatno veći omjer alkohol/ulje (20:1) pri koncentraciji katalizatora od 2 %. Nadalje, same brzine reakcije su znatno sporije što produljuje vrijeme trajanja procesa (20 h) te su takvi katalizatori izuzetno korozivni i samim time povećavaju cijenu procesne opreme.²⁹

Istraženi su brojni heterogeni kiseli katalizatori od kojih valja spomenuti nekoliko: ZrO_2 , zeoliti, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, SnO_2 .^{13,21,30-33} Ova skupina katalizatora ima slične prednosti i nedostatke kao i prethodno spomenuti homogeni kiseli katalizatori uz razliku što se heterogeni kiseli katalizatori mogu lakše izdvajati iz reakcijske smjese i moguća je njihova ponovna upotreba. Ipak, nisu zaživjeli u industrijskoj primjeni zbog jako sporih reakcija u usporedbi s konvencionalnim katalizatorima (NaOH , KOH).

2.2.3 Procesi u dva koraka

Zbog poteškoća bazično kataliziranih procesa proizvodnje biodizela sa slobodnim masnim kiselinama (opisano u poglavlju 2.3.1) istraženi su procesi u dva koraka. Pri tome se prvi korak sastoji od kiselo kataliziranog procesa. Primjenjuje se kako bi se provela esterifikacija slobodnih masnih kiselina (opisano u poglavlju 2.3.2.) te na taj način smanjio njihov udio. Prvi korak služi kao predobrada za drugi korak pri čemu se ostvaruje određena konverzija triglicerida. U drugom se koraku provodi

bazično katalizirani proces u kojem dolazi do transesterifikacije uz ostvarivanje visoke konverzije. Primjer jednog takvog procesa u dva koraka uključuje volumni omjer biljno ulje/metanol od 1:3,3 te temperaturu od 65 °C za kiselo katalizirani proces (1 % H₂SO₄) i 50 °C za bazično katalizirani proces (1 % NaOH). Na taj način u prvom koraku ostvarena je konverzija od 21,2 %, a u drugom 90,1 %.¹³

Unaprijeđenje kiselih i bazičnih katalizatora te njihova implementacija u proces u dva koraka mogla bi biti bitan iskorak u procesima proizvodnje biodizela iz otpadnog ulja i ulja loše kvalitete (s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina).^{4,13}

2.2.4 Enzimski katalizirani procesi

Zbog značajnog poskupljenja procesa uslijed velike količine otpadne vode koja nastaje te otežanom uklanjanju glicerola kod proizvodnje biodizela, istražena je primjena enzima (biokatalizatora). Enzimi koji se primjenjuju u procesu dobivanja biodizela spadaju u lipaze od čega su istraženi: *Mucor miehei* (Lipozym IM 60)³⁴ *Pseudomonas cepacia* (PS 30)³⁵, *C. antarctica* (Novozym 435)³⁶ i drugi.¹³ Za razliku od konvencionalnih (bazično kataliziranih), procesi s enzimima ekološki su prihvatljiviji te ne zahtijevaju složene postupke pročišćavanja produkta.

Enzimski katalizirana transesterifikacija slijedi drugačiji reakcijski put od kiselo i bazično katalizirane transesterifikacije. Kod ovakve vrste transesterifikacije gliceridi se najprije prevode u slobodne masne kiseline, a zatim iz slobodnih masnih kiselina pomoću metanola dobivaju se FAME. Zbog takvog reakcijskog puta enzimski kataliziranim procesima, za razliku od bazično kataliziranih procesa, odgovara veći udio slobodnih masnih kiselina tako da je ovaj proces pogodniji za ulja lošije kvalitete.

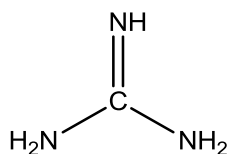
S druge strane primjena enzima sa sobom donosi određene nedostatke što se tiče šire komercijalizacije. Naime, enzimski katalizatori imaju visoku cijenu te je njihova regeneracija i ponovna upotreba ograničena dugim reakcijskim vremenom (male brzine reakcija). Osim toga enzimi su osjetljivi na povišene koncentracije alkohola.⁴

2.3 Organski bazični katalizatori

Zbog problematičnosti primjene konvencionalnih anorganskih katalizatora (NaOH, KOH) istražuje se primjena različitih organskih bazičnih katalizatora na bazi amina kako bi se ostvario ekonomski i ekološki prihvatljiviji proces. Od jednostavnijih amina istražena je primjena dietilamina, dimetiletilamina, trietilamina, dimetilamina.^{37,38} Osim jednostavnih amina istraženi su i složeniji kao što su gvanidini, bigvanidini i imini.^{39,40}

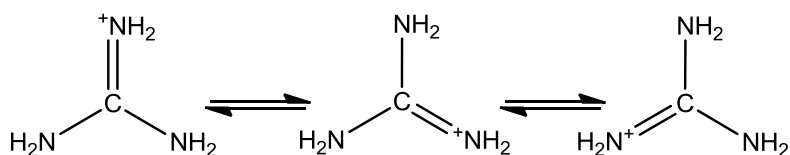
2.3.1 Gvanidini

Gvanidin (Slika 8) je prvi put izoliran 1861. od strane Streckera iz produkta degradacije gvanina, po čemu je dobio naziv. Primjena gvanidina i njegovih derivata obuhvaća brojna područja kao što su sinteza farmaceutika i poljoprivrednih kemikalija, proizvodnja tekstila i plastike te primjena u biokemiji.⁴¹



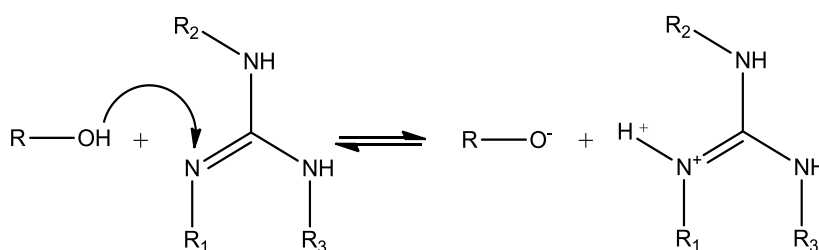
Slika 8: *Gvanidin*

Iz gvanidinskih soli moguće je izolirati gvanidin pomoću reakcije s jakim bazama poput hidroksida i metoksida alkalijskih metala. Čisti gvanidin (pri temperaturi < 50 °C) dolazi u obliku bezbojnog, ljepljivog, hidroskopskog kristala. Gvanidin predstavlja jaku Brønstedovu monobazu koja može adsorbirati vodu i CO₂ iz zraka, dobro je topljiv u vodi, etanolu, metanolu i dimetilformamidu pri čemu se dobivaju jako bazične otopine (20 % vodena otopina ima približan pH 13,5). Protoniranjem gvanidina dobiva se jako stabilan gvanidinski kation (Slika 9).⁴¹



Slika 9: *Gvanidinski kation*

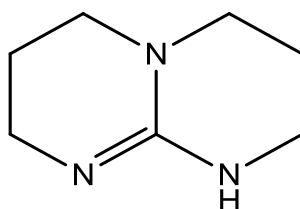
Na gvanidinu se može provesti alkilacija, acilacija, metilolacija i kondenzacija. Na taj način je moguće dobiti alkilgvanidine koji mogu biti monosupstituirani, *N,N*-disupstituirani i *N,N,N'*-trisupstituirani spojevi koji imaju svojstva jakih baza te su stabilniji od nesupstituiranih gvanidina. Zbog svoje jake bazičnosti, gvanidini i njegovi derivati primjenjuju se kao katalizatori za reakcije alkilacije, eliminacije, eterifikacije, esterifikacije te reakcije koja je ispitana u ovom radu odnosno transesterifikacije biljnog ulja.⁴¹ Mehanizam transesterifikacije slijedi prethodno opisan mehanizam bazično kataliziranih reakcija (poglavlje 2.3.1, Slika 4) gdje je prvi korak reakcija nižih alkohola s gvanidinskim katalizatorima kao što je prikazano na Slici 10.



Slika 10: Nastajanje alkoksidne grupe i protoniranje gvanidina (*R* = alkilna skupina alkohola; *R*₁, *R*₂, *R*₃ = susptituenti)

2.3.2 Gvanidinski katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja

Do sada su ispitani određeni gvanidinski derivati kao homogeni bazični katalizatori (1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-en (TBD),⁴² 7-metil-1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-en,⁴² 1,1,3,3-tetrametilgvanidin,⁴¹ 1,3-difenilgvanidin,⁴² 1,2,3-trifenilgvanidin, 1,1,2,3,3-pentabutilgvanidin⁴³ i drugi). Najbolju aktivnost pokazivao je TBD (Slika 11); pri 1 mol % i temperaturi 70 °C te omjeru metanol/ulje od 6,86, za 1 h ostvaruje se konverzija od 89 %. Postignuta konverzija je bliska konverziji ostvarenoj s 1 mol % NaOH (98,7 %)⁴².



Slika 11: Struktura 1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-ena (TBD)

Prednosti primjene gvanidinskih katalizatora uključuju prednosti bazično kataliziranih reakcija odnosno velike brzine reakcija te provedbu reakcije pri blagim reakcijskim uvjetima. Za razliku od ionskih bazičnih katalizatora (npr. NaOH) gvanidinski katalizatori nemaju problema s saponifikacijom zbog toga što su gvanidinske soli masnih kiselina (koje se nalaze u malim udjelima u produktu reakcije) topljive u reakcijskoj smjesi, ne tvore sapune i ne stvaraju emulzije što olakšava odvajanje glicerola iz konačnog produkta.^{37,44} Dodatna prednost gvanidinskih katalizatora je mogućnost njihove heterogenizacije s organskim i anorganskim polimerima. Istražena je imobilizacija na celulozi, polistirenu, polivinilbenzenu, poliutetanu, silikagelu i drugima.^{18,37,42} Heterogenizacijom gvanidinskih katalizatora omogućilo bi se jednostavno izdvajanje i ponovnu upotrebu katalizatora te na taj način kompenziralo veću cijenu samog katalizatora zbog njegove složenije sinteze. No imobilizacijom dolazi do pada aktivnosti heterogeniziranih katalizatora u odnosu na njihove homogene analoge. Samo smanjenje aktivnosti može se pripisati nestabilnosti heterogenih katalizatora ili nepovratnom protoniranju.¹⁸ Iz tih razloga potreban je daljnji razvoj novih gvanidina te njihova heterogenizacija.

2.4 Optimiranje procesa transesterifikacije metodom odzivnih površina

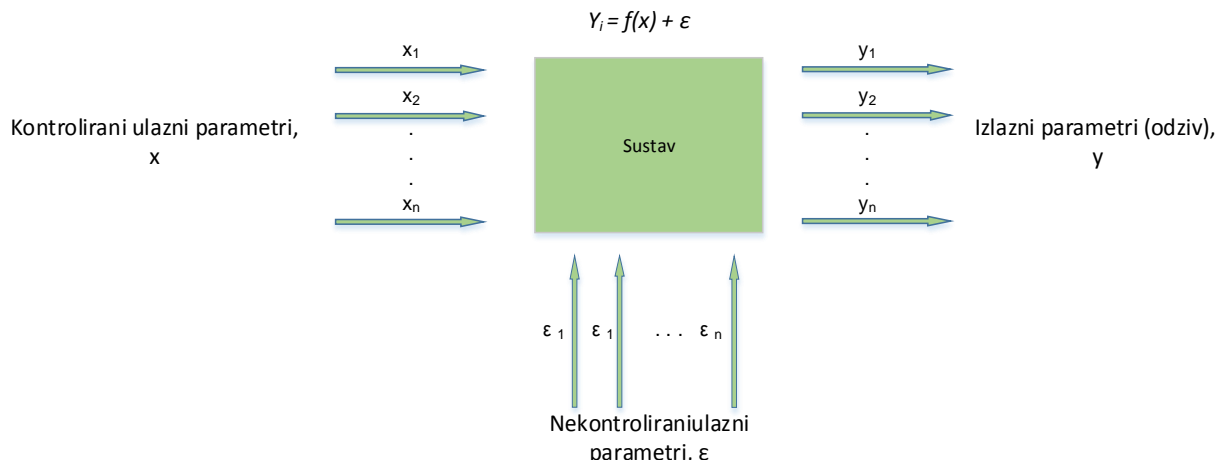
2.4.1 Planiranje pokusa

Za pridobivanje relevantnih podataka o tome kako nešto radi potrebno je pažljivo isplanirati i provesti pokuse. U većini slučajeva pokusi se provode, tako što se jedan parametar mijenja dok se ostali održavaju konstantnim. Takav pristup može biti zadovoljavajući za jednostavne sustave (proces), međutim za složenije sustave (proces) njegova provedba zahtijevala bi suviše vremena, a čak i tada dobiveni podaci opisivali bi samo utjecaj pojedinih parametra, a ne i njihovo međudjelovanje.⁴⁵

Za poboljšanje učinkovitosti eksperimentiranja te dobivanje boljih i pouzdanijih podataka potrebna je primjena statističkih metoda pri planiranju pokusa i obradi podataka. W. S. Gosset prvi je primijenio statistiku u industriji te 1909. godine objavio svoju metodu pod pseudonimom „Student“ (t-test). Njegovu metodu kasnije je proširio R. Fisher i razvio analizu varijance što je predstavljalo temelje planiranja pokusa (*engl. DOE – design of experiment*). Prva primjena DOE bila je u agronomiji zbog složenosti i dugotrajnosti istraživanja, a zatim se proširila na industriju i znanost općenito. Danas postoje razni programski paketi s kojima se bez poteškoća može primijeniti i statistički obraditi DOE.⁴⁶

Planiranje pokusa moglo bi se opisati kao statistički optimizirano eksperimentiranje koje se provodi sa svrhom dobivanja što više informacija o istraživanom sustavu (procesu), odnosno boljeg opisivanja, modeliranja i optimiranja procesa te poboljšanje kvalitete proizvoda uz što manje eksperimentiranja i financijskih ulaganja.^{47,46}

Sustav (proces) može se opisivati pomoću ulaznih parametara, koji mogu biti kontrolirani i nekontrolirani, te izlaznih parametara, odnosno odziva sustava (proces) (Slika 12). Nepoznati i nekontrolirani parametri su uzrok pogreške mjerenja.⁴⁶



Slika 12: Prikaz procesa metodom crne kutije (engl. black box)

DOE se sastoji od sustavnog odabira strukturiranog plana (dijela mnogobrojnih mogućih pokusa) u kojem ulazni parametri (faktori) variraju na organizirani način kako bi dobili utjecaj pojedinih parametara (faktora) i utjecaj interakcije parametara (faktora) na određeni odziv, odnosno kako bi umanjili utjecaj nekontroliranih parametara. Pored toga, DOE omogućava utvrđivanje i kvantificiranje odnosa u kojima dva ili više parametara (faktora) djeluju na sustav (proces) zajedno, odnosno njihove interakcije, u usporedbi s pojedinačnim utjecajem parametara (faktora). Za dobivanje točnijih podataka o utjecajima kontroliranih parametara (faktora), potrebno je da nepoznati parametri (faktori), odnosno sustavne pogreške, budu nasumično raspodijeljene, a to se postiže nasumičnim redoslijedom pojedinih pokusa.⁴⁶

Kao rezultat obrade podataka dobivenih pomoću DOE dobiva se matematička jednadžba koja predstavlja empirijski model sustava (proces) koji omogućava predviđanje odziva procesa za bilo koju kombinaciju vrijednosti parametara (faktora) u ispitanom radnom području. Na temelju takvog empirijskog modela moguće je optimiranje procesa prema zadanim funkcijama cilja.

2.4.2 Faktorski plan

Metodu faktorskog organiziranja pokusa, odnosno faktorski plan, predložio je R. Fisher 1935. godine. U faktorskom planu istodobno se promatra kombinacija faktora (parametara) pri čemu će najpotpuniji opis sustava (procesa) dati potpuni faktorski plan u kojem se promatraju sve moguće kombinacije razina faktora (parametara). Na taj način moguće je dobiti ne samo utjecaj jednog faktora već i njihovo međudjelovanje (interakciju). Najjednostavniji oblik faktorskog plana je faktorski plan s varijacijom faktora na dvije razine čiji je ukupni broj pokusa definiran s $N = 2^k$. U Tablici 5 prikazan je faktorski plan s tri faktora na dvije razine (2^3) pri čemu se vrijednosti razina mogu prikazati s (+) ili (+1) za maksimalnu te (-) ili (-1) za minimalnu vrijednost.⁴⁶

Utjecaj faktora (parametara) i njihovih međudjelovanja može se prikazati pomoću regresijskog modela koji u slučaju faktorskog plana s tri faktora ima oblik:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon$$

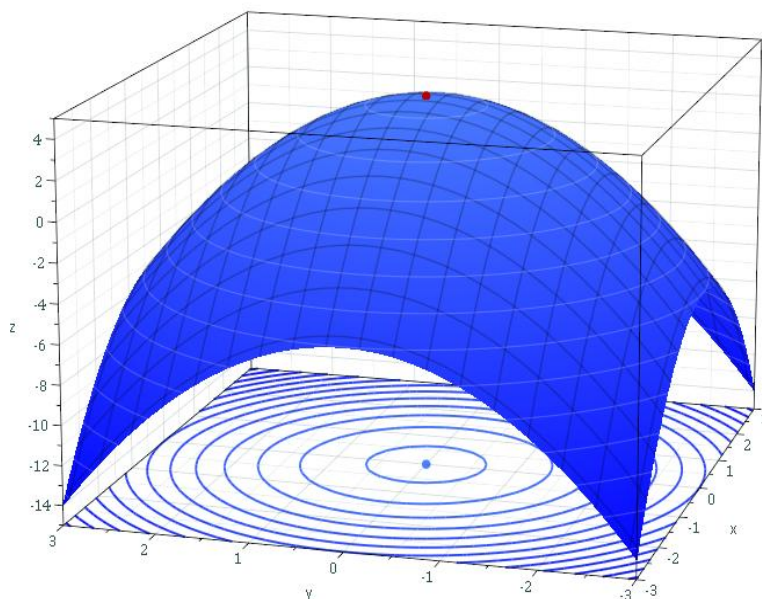
gdje je Y - mjerena veličina (odziv), $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ i β_{123} - su konstante, dok su x_1, x_2 i x_3 - faktori (parametri), a ε - predstavlja slučajnu pogrešku.

Faktori x_1, x_2 i x_3 simbolički su definirani u rasponu od -1 do +1, a $x_1 x_2, x_1 x_3, x_2 x_3$ i $x_1 x_2 x_3$ predstavljaju međudjelovanja faktora (parametara). Vrijednosti konstanti $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ i β_{123} mogu se približno odrediti metodom najmanjih kvadrata.

Tablica 5: Faktorski plan s tri parametra na dvije razine

	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Regresijski model moguće je prikazati grafički (Slika 13) u tri dimenzije gdje se dobiva ploha odziva ili u dvije dimenzije gdje se dobivaju konture čija gustoća je analogna zakrivljenosti površine plohe. Zakrivljenost ploha odziva ili gustoća kontura ovisi o međudjelovanju između faktora (parametara); ukoliko je međudjelovanje veliko odzivna ploha i konture biti će zakrivljenije, dok u slučaju gdje međudjelovanje nije izraženo odzivna ploha će biti ravnija, a konture razmaknutije.



Slika 13: Odzivne površine prikazane trodimenzijskom plohom i konturama

Osim punog faktorskog plana u kojem broj eksperimenata eksponencijalno raste s porastom broja faktora postoje različiti parcijalni faktorski planovi koji uključuju samo dio potpunog faktorskog plana. Parcijalni faktorski planovi primjenjuju se kada se međudjelovanje višeg reda može zanemariti, a to se odnosi na međudjelovanja između tri ili više faktora te promatra pojedinačno djelovanje faktora i njihovo međudjelovanje prvog reda.⁴⁶

2.4.3 Metoda odzivnih površina

Za razumijevanje kompleksnih procesa potrebna je primjena naprednih tehnika poput metode odzivnih površina (*engl. response surface methods - RSM*). Pod kompleksnije procese podrazumijevaju se procesi u kojima postoji složeni odnos između odziva i ispitanih parametara procesa. Svrha metode odzivnih površina je dobivanje matematičkog modela. Ukoliko ispitani parametri (faktori) predstavljaju one koji najviše utječu na proces te ako su eksperimentalno dobiveni podaci dovoljno točni i precizni, matematičkim modelom uz poznavanje vrijednosti parametara (faktora) možemo predvidjeti odziv.⁴⁵

Kako bi se mogle procijeniti vrijednosti koeficijenata u matematičkom modelu potreban je zadovoljavajući broj informacija (stupnjeva slobode). Stoga plan pokusa mora sadržavati bar jedan eksperiment za svaki član matematičkog modela.

Plan pokusa za metodu odzivnih površina koji obuhvaća tri parametra (faktora) mora sadržavati bar 11 eksperimenata, međutim najčešće se primjenjuje 15 eksperimenata kako bi se s dodatnim eksperimentima preispitalo u kojoj mjeri dobiveni model opisuje proces, odnosno odstupa od dobivenih podataka. Kako bi se sa što manje pokusa dobio što bolji matematički model predloženo je nekoliko vrsta planiranja pokusa koji imaju sličan pristup. Planiranje pokusa može se podijeliti na tri glavne skupine: centralni kompozitni plan, kubični plošno centrirani plan i Box-Behnkenov plan.

Prvi korak nakon prikupljanja podataka iz provedenih eksperimenata je odabir vrste modela kojim će se najbolje opisati odziv pri čemu to može biti jednostavni linearni, interaktivni ili kvadratni. Model s više članova imat će uvijek bolje poklapanje (slaganje), ali biti će složeniji. Poklapanje (odstupanje) određujemo pomoću R^2 koji predstavlja varijancu između eksperimentalnih podataka i onih dobivenih modelom. Ukoliko je R^2 veći od 95 % model se smatra signifikantnim, stoga, ako na primjer neki jednostavniji model poput linearnog daje varijancu veću od 99 %, a neki složeniji model daje 99,9 % nije poželjno odabrati složeniji iz razloga što i jednostavni linearni daje zadovoljavajuće opisivanje. Iz dobivenog modela može se kvantificirati utjecaj pojedinih parametara i njihova interakcija.⁴⁵

Pojam odzivna površina odnosi se na način prikazivanja ovisnosti odziva o parametrima (faktorima). Kad su u pitanju jednostavne linearne ovisnosti površina odziva bila bi ravna ploha te bi takav odziv jednostavnije mogao biti prikazan grafom u dvije dimenzije. Metoda odzivnih površina daje trodimenzijski prikaz u kojem svaka os (x -, y - i z -os) predstavlja vrijednost jednog parametra (faktora) ili prikaz u obliku kontura (Slika 13).

2.4.4 Centralno kompozitni plan

U sklopu ovog rada korišten je centralno kompozitni plan pokusa. Prikaz centralno kompozitnog plana gdje je varirano tri parametra nalazi se na Slici 14. U ovom radu korišten je plan pokusa u kojem je varirano četiri parametra (faktora) na pet razina ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$), pri čemu se ne rabe sve kombinacije razina. Centralni kompozitni plan sastoji se od tri dijela: potpunog faktorskog plana $2k$ (u ovom slučaju 24) na dvije razine (-1 i $+1$), centralne točke gdje svaki parametar ima srednju vrijednost $(0,0,0,0)$ i ostalog dijela koji se sastoji od $2k$ osnih točaka u kojima jedan parametar poprima vrijednost $+\alpha$ ili $-\alpha$. Na taj način ukupni broj pokusa se može izračunati preko izraza:

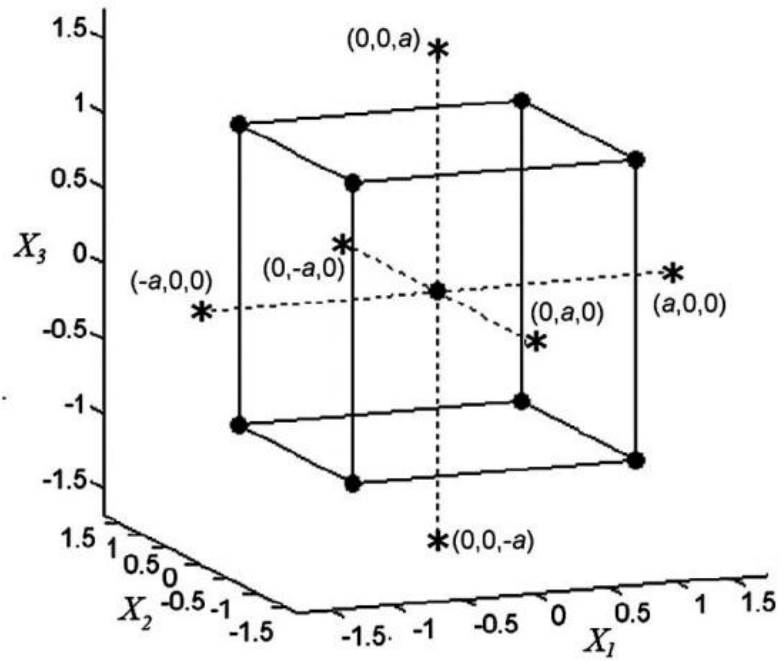
$$N = 2^k + 2k + n_o$$

gdje je n_o jednak broju ponavljanja centralne točke. Vrijednost $+\alpha$ i $-\alpha$ definirana je preko izraza:

$$\alpha = \left\{ \left[(n_f + n_s + n_o)^{1/2} - n_f^{1/2} \right]^2 \cdot \frac{n_f}{4} \right\}^{1/4}$$

gdje je n_f broj točaka faktorskog plana i n_s broj osnih točaka. U ovom radu ukupni broj pokusa je iznosio 30, od čega je 16 točaka faktorskog plana, 8 osnih točaka i 6 centralnih točaka. Pokusi su nasumično raspoređeni kako bi se smanjio njihov međusobni utjecaj. Statističkom obradom dobiva se empirijski model koji opisuje odzivnu površinu:^{45,46}

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4$$



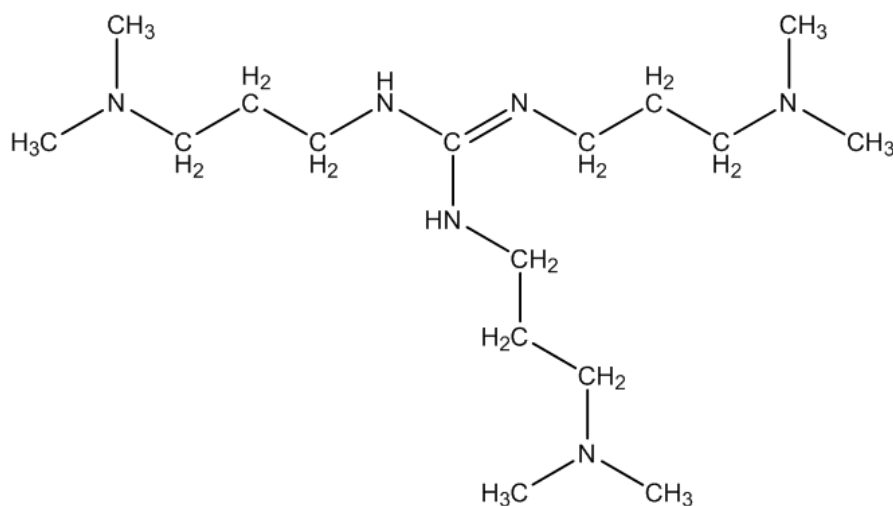
Slika 14: Prikaz centralno kompozitnog plana s variranjem tri parametra na kocki (a predstavlja vrijednost a)⁴⁶

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

3.1.1 Katalizatori

U ovom radu provedeno je ispitivanje djelotvornosti i optimiranje procesa transesterifikacije pomoću gvanidinskog katalizatora GV3 (*N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin*) sintetiziranog na Institutu Ruđer Bošković. Katalizator GV3 pokazao je najbolju aktivnost u prethodnim ispitivanjima koji su objavljeni u sklopu stručne prakse i rada za Rektorovu nagradu.⁴⁷ Struktura GV3 prikazana je na Slici 15.



Slika 15: Struktura *N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidina (GV3)*

3.1.2 Otpadno suncokretovo ulje

Kao sirovina za transesterifikaciju korišteno je otpadno suncokretovo ulje prikupljeno u restoranu Studentski centar Zagreb, Savska cesta 25. Suncokretovo ulje korišteno u restoranu je "Suncokretovo ulje Tena", Tvornica ulja Čepin. Rezultati karakterizacije otpadnog ulja nalaze se u poglavlju 4.1.

3.1.3 Alkoholi

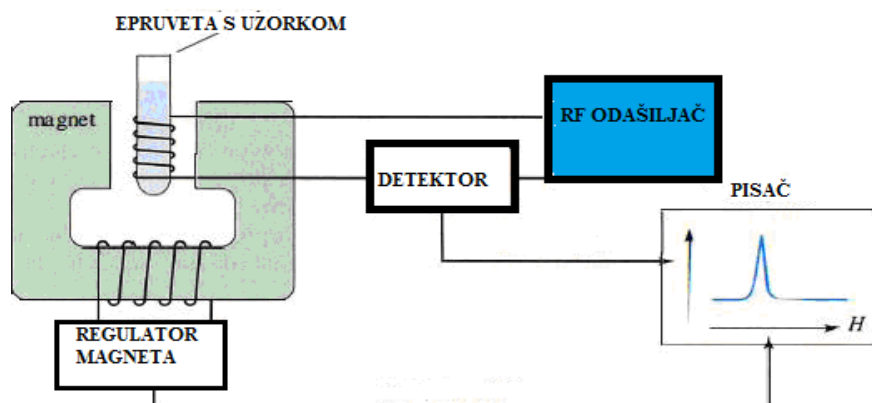
Tijekom preliminarnih ispitivanja aktivnosti katalizatora upotrebljeni su metanol (99,8 %), etanol (99,9 %), i-butanol (99,95 %) i n-butanol (99,5 %) proizvođača Sigma Aldrich. Pri optimiranju procesa dobivanja biodizela upotrijebljen je etanol.

3.2 Metode

3.2.1 Nuklearna magnetska rezonancija (^1H -NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija jezgre (engl. *Nuclear Magnetic Resonance* - NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre atoma s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem. Najčešće korištena tehnika NMR-a je ^1H NMR gdje se promatra jezgra najrasprostranjenijeg izotopa vodika ^1H .

NMR je nedestruktivna metoda koja se primjenjuje za identifikaciju molekulskih struktura spojeva. Ovom metodom moguće je detektirati stotinjak različitih jezgri, iz tog razloga ima široku primjenu kod određivanja strukture kemijskih spojeva, analize čistoće i sastava proizvoda kemijske industrije i drugih industrija te u medicini. NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna djela (Slika 16): magnet, odašiljača elektromagnetskog zračenja (RF odašiljač), detektora i pisača.

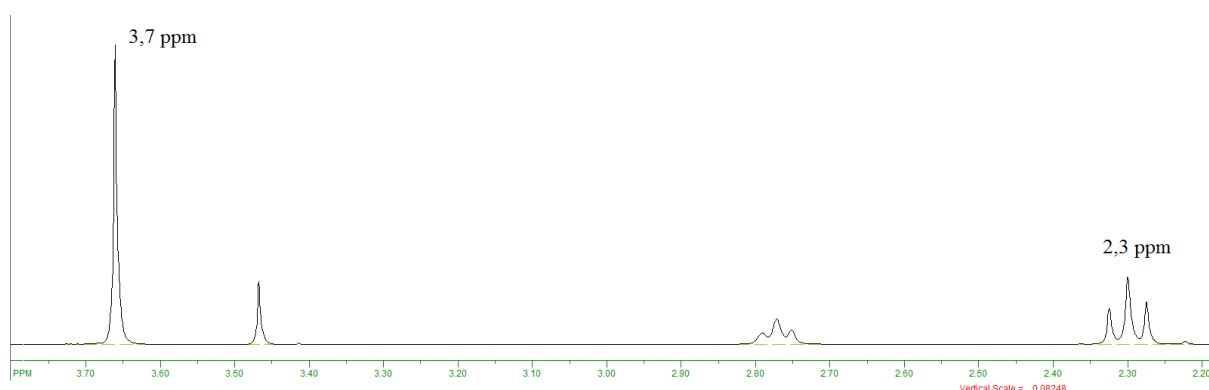


Slika 16: Pojednostavljena shema NMR-a

Magnet stvara magnetsko polje, dok RF odašiljač emitira elektromagnetsko zračenje određene frekvencije. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre se perturbiraju (prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje). Nakon apsorpcije energije, jezgra izjednačava razlikom energija stanja spina te postiže uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Energija se apsorbira zakretanjem jezgre iz jednog stanja spina u drugo. Apsorbirana i emitirana energija biva detektirana na detektoru nakon čega pisač iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju).

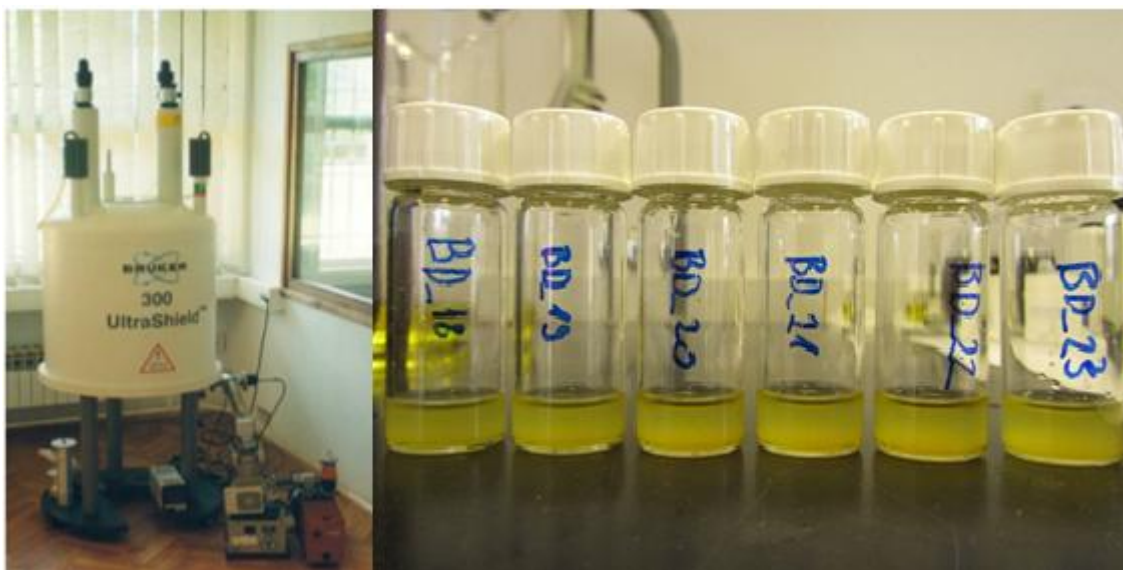
U ^1H -NMR spektru biodizela potrebno je prvenstveno odrediti područje u kojem rezoniraju protoni pojedinih funkcionalnih skupina (metilnih, etilnih i butilnih) estera odnosno položaj njihova signala definiran kemijskim pomakom. Površina ispod tih signala razmjerna je broju protona u pojedinoj funkcionalnoj skupini i određena je integralnom vrijednošću. Zbog toga je moguće izravno iz spektra bez prethodne kalibracije dobiti raspodjelu vodika po funkcionalnim skupinama.

Npr. u slučaju ^1H -NMR analize uzorka FAME biodizela na dobivenom spektru (Slika 17) promatra se signal (singlet) na 3,7 ppm karakterističan za tri vodika u metilnoj skupini pored esterske skupine koji predstavlja FAME i signal (triplet) na 2,3 ppm karakterističan za dva vodika na C-atomu pored karboksilne skupine koji predstavlja ukupni sadržaj masnih kiselina u obliku FAME, slobodnih masnih kiselina, mono-, di-, i triglicerida. Integriranjem površina ispod signala moguće je odrediti konverziju dijeljenjem površine ispod signala na 3,7 ppm s površinom signala na 2,3 ppm uzimajući u obzir odnos vodikovih atoma.



Slika 17: ^1H -NMR spektar uzorka FAME biodizela

Mjerenja su provedena na instrumentu Bruker Avance 300 i 600 MHz (Slika 18, lijevo). Otapalo: deuterirani kloroform (CDCl_3). Standard: tetrametilsilan (TMS). Programska podrška korištena za obradu spektara: *Spinworks*.



Slika 18: Uređaj Bruker Avance 300 MHz (lijevo) i uzorci biodizela (desno)

3.2.2 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

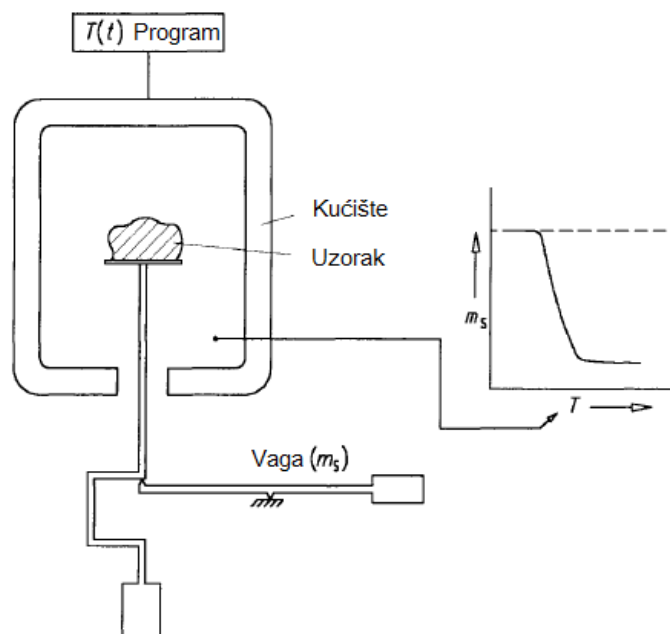
Infracrvena spektroskopija je metoda kojom se provodi identifikacija čistih organskih i anorganskih spojeva. U infracrvenom se području pojavljuju vibracijske apsorpcije zbog nedostatka energije zračenja za pobuđenje elektronskih prijelaza. Infracrveni spektri pojavljuju se kao uski i blizu smješteni apsorpcijski maksimumi. Danas postoje tri osnovna tipa spektroskopa: disperzni spektroskop (spektrofotometar), spektrofotometri s Fourierovim transformacijama (FTIR) i fotometri s filtrima.

FTIR je karakteriziran velikom osjetljivošću, razlučivanjem i brzim prikupljanjem podataka. FTIR ne sadrži disperzni element već sve valne duljine detektira simultano.⁴⁸

Mjerenje je provedeno na uređaju Pelkin Elmer Spectrum One FTIR spektrometar s univerzalnim ATR (prigušena totalna refleksija) dodatkom za površinsku analizu. ATR-FTIR mjeri u području zračenja od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Uzorak je kapnut na detektor i izmijeren mu je IR spektar u radnom području uređaja.

3.2.3 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka dok je uzorak podvrgnut promijeni temperature u vremenu, odnosno analizira masu uzorka kao funkciju temperature i/ili vremena.⁴⁹ Shematski prikaz uređaja za TGA nalazi se na Slici 19.



Slika 19: Shema termogravimetara⁴⁹

Mjerenje je provedeno na uređaju TGA Q-500. Mjerenja su provedena zagrijavanjem uzorka do 600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min u atmosferi dušika. Masa uzorka bila je u rasponu od 15 do 25 mg.

3.3 Provedba procesa transesterifikacije

3.3.1 Preliminarna ispitivanja

U preliminarnim pokusima ispitana je aktivnost katalizatora (GV3) za proces transesterifikacije za različite alkohole (metanol, etanol, n-butanol, i-butanol). Primijenjeni procesni uvjeti (omjer alkohola i ulja od 6,21:1, maseni udio katalizatora od 1,75 mas. %, temperatura 60 °C i brzina miješanja od 150 okr/min) odabrani su na temelju prethodnih istraživanja⁵⁰, dok je odabrano vrijeme trajanja reakcije bilo 120 min.

Transesterifikacija otpadnog ulja provedena je u većem mjerilu pomoću aparature na Slici 20, A. Na slici se može vidjeti reaktor volumena 250 mL (Slika 20, B) s uljnim grijanjem kroz plašt i ispuštom na dnu. Miješanje reakcijske smjese ostvareno je električnom miješalicom sa sidrastim miješalom. Temperatura reakcijske smjese održavana je pomoću sustava za recirkulaciju ulja u kojem se ulje termostatira, dok se temperatura reakcijske smjese pratila na digitalnom termometru (termopar).



Slika 20: A- prikaz reaktora s popratnom opremom, B- reaktor od 250 mL, C- reaktor od 100 mL

Postupak

U prvom koraku je izvagana određena masa otpadnog ulja nakon čega je unesena u reaktor i uz miješanje (150 min^{-1}) zagrijana na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Kad je temperatura otpadnog ulja dosegla $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u reaktor je unesen određen volumen alkohola u kojem je otopljena određena masa katalizatora te je na otvor poklopca reaktora postavljeno Liebigovo hladilo. Vrijeme provedbe reakcije bilo je 120 min. Nakon toga je iz reakcijske smjese uzet uzorak od oko 2 mL za provedbu ^1H NMR analize koji je uskladišten u zamrzivaču ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$) kako bi se zaustavilo odvijanje reakcije.

3.3.2 Optimiranje procesa dobivanja biodizela

Pokusi transesterifikacije otpadnog ulja s etanolom prema osmišljeni prema statističkom planu pokusa provedeni su u manjem mjerilu pomoću aparature na Slici 20, A s reaktorom na Slici 20 C. Na slici se može vidjeti reaktor volumena 100 mL s istom popratnom opremom kao i u preliminarnim ispitivanjima.

Tablica 6: Mase reaktanata za sve kombinacije vrijednosti parametra

Br.	$w_{\text{kat.}}$ mas. %	Omjer A/U, -	$m(\text{Otpadnog ulja}), \text{g}$	$m(\text{Etanol}), \text{g}$	$m(\text{Kat.}), \text{g}$
1	1,750	9	66,63	31,52	1,8421
2	2,375	6	74,12	23,38	2,5000
3	2,375	6	74,13	23,38	2,5000
4	1,125	6	75,12	23,69	1,1842
5	1,125	12	60,60	38,22	1,1842
6	1,125	6	75,12	23,69	1,1842
7	1,125	12	60,60	38,22	1,1842
8	2,375	6	74,13	23,38	2,5000
9	1,750	9	66,64	31,52	1,8421
10	2,375	12	59,79	37,71	2,5000
11	1,750	9	66,64	31,52	1,8421
12	1,125	6	75,13	23,69	1,1842
13	1,750	9	66,63	31,52	1,8421
14	1,750	3	84,79	13,37	1,8421
15	1,750	9	66,64	31,52	1,8421
16	1,750	15	54,89	43,27	1,8421
17	1,125	6	75,13	23,69	1,1842
18	1,750	9	66,64	31,52	1,8421
19	2,375	12	59,79	37,71	2,5000
20	1,750	9	66,63	31,52	1,8421
21	3,000	9	65,74	31,10	3,1579
22	1,750	9	66,63	31,52	1,8421
23	0,500	9	67,53	31,95	0,5263
24	2,375	12	59,79	37,71	2,5000
25	2,375	12	59,79	37,71	2,5000
26	2,375	6	74,12	23,38	2,5000
27	1,125	12	60,60	38,22	1,1842
28	1,750	9	66,64	31,52	1,8421
29	1,125	12	60,60	38,22	1,1842
30	1,750	9	66,63	31,52	1,8421

Postupak

Mase reaktanata i katalizatora potrebne za određene kombinacije parametara prema planu pokusa dane su u Tablici 6. U prvom koraku je izvagana određena masa otpadnog ulja nakon čega je unesena u reaktor i uz miješanje (150 min^{-1}) zagrijana na temperaturu definiranu planom pokusa. Kad je otpadno ulje doseglo definiranu temperaturu u reaktor je unesena određena masa katalizatora i metanola te je na otvor poklopca reaktora postavljeno Liebigovo hladilo. Vrijeme provedbe reakcije bilo je u skladu s planom pokusa. Po završetku je iz reakcijske smjese uzet uzorak od oko 2 mL te skladišten u zamrzivaču prije ^1H NMR analize.

3.3.3 Planiranje pokusa (DOE)

Pri planiranju pokusa za optimiranje procesa dobivanja biodizela transesterifikacijom otpadnog ulja uz GV3 katalizator korišten je centralno kompozitni plan pokusa (Tablica 8). Ispitivanje je provedeno variranjem četiri ulazna parametra: maseni udio katalizatora: x_1 , molarni omjer metanola i otpadnog ulja: x_2 , temperatura: x_3 i vrijeme: x_4 , na 5 razina (Tablica 7) s 6 centralnih točaka, odnosno ukupno 30 eksperimenata. Eksperimenti su provedeni s ukupnom masom reakcijske smjese od 100 g uz brzinu vrtnje miješala od 150 min^{-1} . Vrijednosti razina ulaznih parametra odabrana su prema sličnom ispitivanju bazično kataliziranog procesa transesterifikacije.^{51,52}

Tablica 7: Razine parametara za Centralno kompozitni plan pokusa

Parametri	Razine				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
W (kat.), mas. %	0,5	1,125	1,75	2,375	3
n (A) / n (O), -	3	6	9	12	15
T , °C	40	50	60	70	80
t / min	40	80	120	160	200

Tablica 8: Centralno kompozitni plan pokusa

Br.	$w_{\text{kat. mas. \%}}$	$n(\text{A})/n(\text{O}), -$	$T, ^\circ\text{C}$	t, min
1	0	0	$+\alpha$	0
2	1	-1	1	-1
3	1	-1	-1	-1
4	-1	-1	1	-1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	-1	-1	-1
7	-1	1	1	1
8	1	-1	-1	1
9	0	0	0	0
10	1	1	1	1
11	0	0	0	0
12	-1	-1	-1	1
13	0	0	0	$+\alpha$
14	0	$-\alpha$	0	0
15	0	0	$-\alpha$	0
16	0	$+\alpha$	0	0
17	-1	-1	1	1
18	0	0	0	0
19	1	1	-1	1
20	0	0	0	0
21	$+\alpha$	0	0	0
22	0	0	0	0
23	$-\alpha$	0	0	0
24	1	1	1	-1
25	1	1	-1	-1
26	1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1
28	0	0	0	$-\alpha$
29	-1	1	1	-1
30	0	0	0	0

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom diplomskom radu nastavljena su istraživanja provedena u sklopu rada za Rektorovu nagradu⁴⁷, gdje je ispitana aktivnost različitih gvanidinskih katalizatora za proces proizvodnje FAME. Utvrđeno je da je GV3 najdjelotvorniji katalizator te je provedeno optimiranje šaržnog procesa transesterifikacije repičinog ulja s metanolom pomoću GV3 u uvećanom laboratorijskom mjerilu nerabljenog. Ustanovljen je visoka aktivnost GV3. Dobivena je maksimalna konverzija od 99,66% pri temperaturi od 60°C, udjelu katalizatora od 1,75 mas. %, omjeru metanola i repičinog ulja od 6,21:1 i vremenu provedbe reakcije od 80 min.

U diplomskom radu ispitana je djelotvornost GV3 kao katalizatora za proces transesterifikacije otpadnog ulja uz različite alkohole (metanol, etanol, n-butanol i i butanol) te je provedeno optimiranje procesa dobivanja biodizela iz otpadnog ulja i etanola. Primijenjene sirovine, otpadno ulje i etanol, odabrane su zbog svojih ekoloških i ekonomskih prednosti nad klasičnim sirovinama kao što su jestiva ulja i metanol. Ključne prednosti otpadnog ulja su njegova niska cijena i sama uporaba otpadnog ulja čime se izbjegavaju troškovi zbrinjavanja i smanjuje se utjecaj na okoliš (manja emisija stakleničkih plinova u odnosu na nekorištena biljna ulja i manja potreba za poljoprivrednim zemljištem za uzgoj uljarica). Prednosti etanola nad metanolom su njegova netoksičnost, manja hlapljivost i mogućnost proizvodnje iz obnovljivih izvora (bioetanol).

4.1 Karakterizacija otpadnog ulja

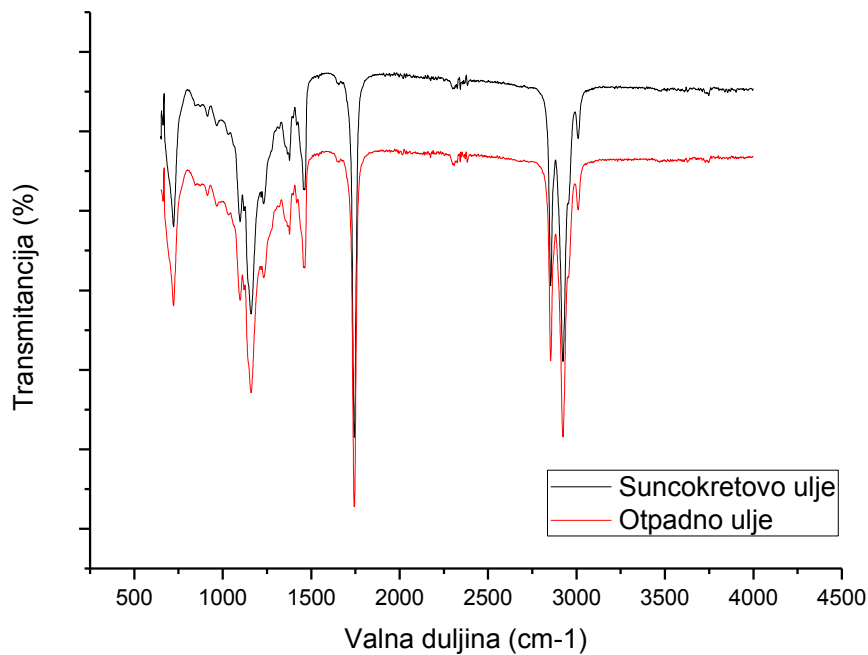
Otpadno ulje prikupljeno je u restoranu Studentski centar gdje se u pripremi hrane koristivo suncokretovo ulje Tvornice ulja Čepin. Otpadno ulje od prženja hrane najprije je ostavljeno mirovati da se istalože nečistoće te je potom filtrirano kroz gusto tkanu tekstilnu zavjesu (filter). Uzorak prefiltriranog otpadnog ulja poslan je na analizu u INA MAZIVA d.o.o., a rezultati analize dani su u Tablici 9.

Analiza je pokazala visoku kvalitetu otpadnog ulja. Ključni parametri koji pokazuju kvalitetu ulja za provedbu procesa transesterifikacije su kiselinski broj i sadržaj vode. Kiselinski broj daje uvid u sadržaj slobodnih masnih kiselina koje uzrokuju poteškoće, odnosno deaktiviraju katalizator i dovode do nepoželjne saponifikacije. Da bi ulje bilo upotrjebljivo za proces transesterifikacije potrebno je da sadržaj vode bude nizak i sadržaj slobodnih masnih kiselina manji od 2 % odnosno kiselinski broj manji od 1 mg KOH/g¹¹, što je pri ispitanom ulju zadovoljeno. Osim toga otpadno ulje ima nizak sadržaj mehaničkih nečistoća (ostataka hrane i sl.) koji iznosi 0,05 mas. %.

Tablica 9: Rezultati ispitivanja kvalitete otpadnog suncokretovog ulja

Svojstvo	Norma (ispitna metoda)	Rezultat
Kinematička viskoznost (40 °C)	HRN EN SO 3104	34,42 mm ² /s
Gustoća (20 °C)	ASTM D 4052	0,9204 g/cm ³
Kiselinski broj	ISO 6618	0,73 mg KOH/g
Sadržaj vode	HRN ISO 3734	0 %
	ASTM D 1123	0,07 %
Sadržaj mehaničkih nečistoća	HRN ISO 3734	0,05 %

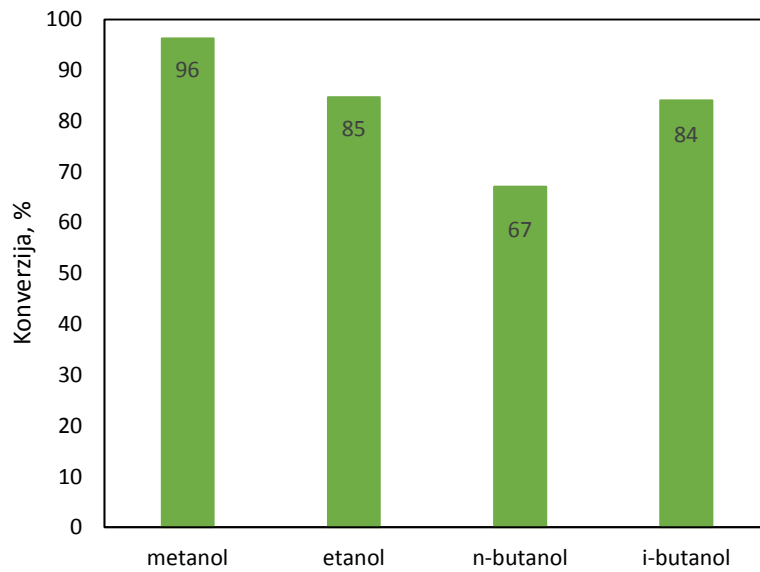
Osim navedenih značajki, snimljen je FTIR spektar otpadnog i nekorištenog suncokretovog ulja. Iz dobivenih spektara (Slika 21) nije vidljiva neka značajna razlika što dodatno ukazuje na visoku kvalitetu otpadnog ulja. Na FTIR spektru izražene su vrpce na 2923 i 2856 cm⁻¹ koji predstavljaju C-H vibracije alkilnih skupina pri čemu vrpca na 2856 cm⁻¹ vjerojatno predstavlja C-H vibracije alkilne skupine uz etersku skupinu (O-CH₂). Vrpca na 1744 cm⁻¹ predstavlja C=O vibraciju prisutnu u esterskoj skupini, a vrpca na 1165 je vjerojatno eterska skupina (C-O). Sve navedene skupine karakteristične su za trigliceride biljnih ulja.



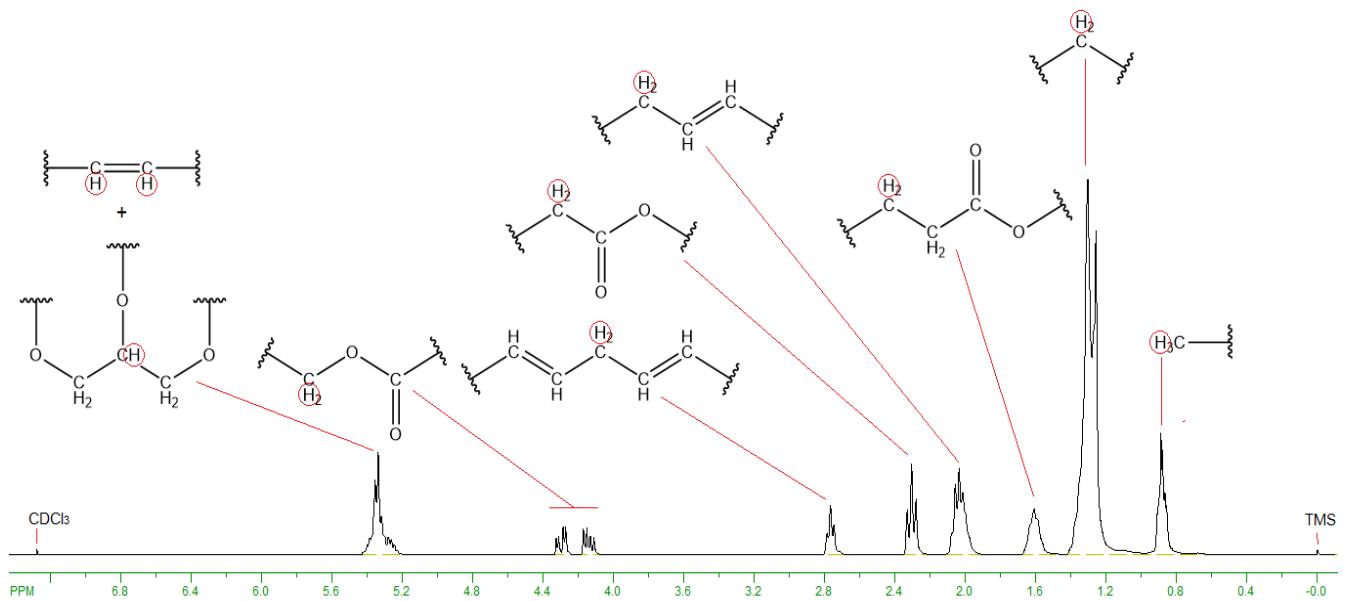
Slika 21: FTIR analiza nerabljenog i otpadnog suncokretovog ulja

4.2 Preliminarna ispitivanja aktivnosti katalizatora

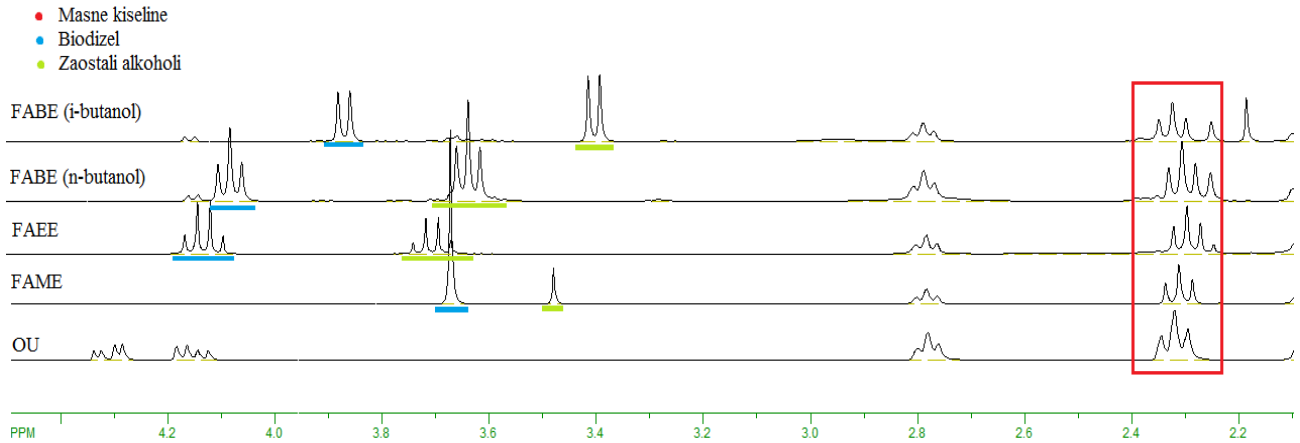
Kako bi se preispitao raspon djelotvornosti katalizatora (GV3) provedeni su pokusi transesterifikacije otpadnog ulja u kojima su korišteni različiti niži alkoholi. Upotrebljeni alkoholi bili su metanol, etanol, n-butanol i izo-butanol. Iz rezultata ispitivanja (Slika 22) vidljivo je da GV3 pokazuje dobru aktivnost i prilikom primijene različitih sirovina. Glavni preduvjet aktivnosti katalizatora, kao što se pokazalo u prijašnjim ispitivanjima⁴⁷, je čistoća alkohola, odnosno nizak sadržaj vode. U prijašnjim ispitivanjima ispitana je primjena etanola koji je sadržavao 4 % vode i ostvarena je niska konverzija od 17 % pri sličnim uvjetima kao i kod preliminarnih ispitivanja. Najbolja konverzija postignuta je primjenom metanola (96,28 %), dok su zadovoljavajuće konverzije postignute i primjenom etanola i i-butanola. Najlošija konverzija postignuta je primjenom n-butanola. Od ispitanih sirovina najvažnija je djelotvornost katalizatora pri primijeni etanola zbog mogućnosti njihove proizvodnje iz obnovljivih izbora (bioetanol).



Slika 22: Prikaz konverzija otpadnog ulja u biodizel primjenom različitih sirovina (nižih alkohola)



Slika 23: ^1H NMR spektar otpadnog ulja



Slika 24: NMR spektri otpadnog ulja, metilnih estera masnih kiselina (FAME), etilnih estera masnih kiselina (FAEE) i butilnih estera masnih kiselina (FABE) dobiveni iz *n*-butanola i *i*-butanola

^1H NMR spektar i interpretacija svih signala otpadnog ulja nalazi se na Slici 23. Svi signali (kemijski pomaci) odgovaraju skupinama koje se nalaze u trigliceridima. ^1H NMR spektri otpadnog ulja i biodizela dobivenog u preliminarnim ispitivanjima prikazani su na slici 24. Signal (triplet) $-\text{OCOCH}_2$ skupine karakterističan za masne kiseline nalazi se na 2,3 ppm i njegova površina korištena je za određivanje ukupne količine svih masnih kiselina, odnosno biodizela i neizreagiranih slogodnih masnih kiselina, tri-, di- i monoglicerida. Signali karakteristični za $-\text{OCH}_2$ (FAEE i FABE), odnosno $-\text{OCH}_3$ (FAME) nalaze se za FAME na 3,7 ppm (singlet), za FAEE na 4,15 ppm (kvartet), za FABE (*n*-butanol) na 4,1 ppm (triplet) i za FABE (*i*-butanol) na 3,9 ppm (dublet) te je pomoću njihovih površina i omjera vodikovih atoma za pojedini signal određen udio nastalog biodizela odnosno konverzija. Konverzija za FAME je izračunata pomoću izraza:

$$\text{Konverzija, \%} = \frac{2 \times A - 3,7}{3 \times A - 2,3}$$

gdje je $A-3,7$ površina ispod signala na 3,7 ppm, a $A-2,3$ površina signala na 2,3 ppm. Konverzija za FAEE i FABE je izračunata pomoću izraza:

$$\text{Konverzija, \%} = \frac{A - E}{A - 2,3}$$

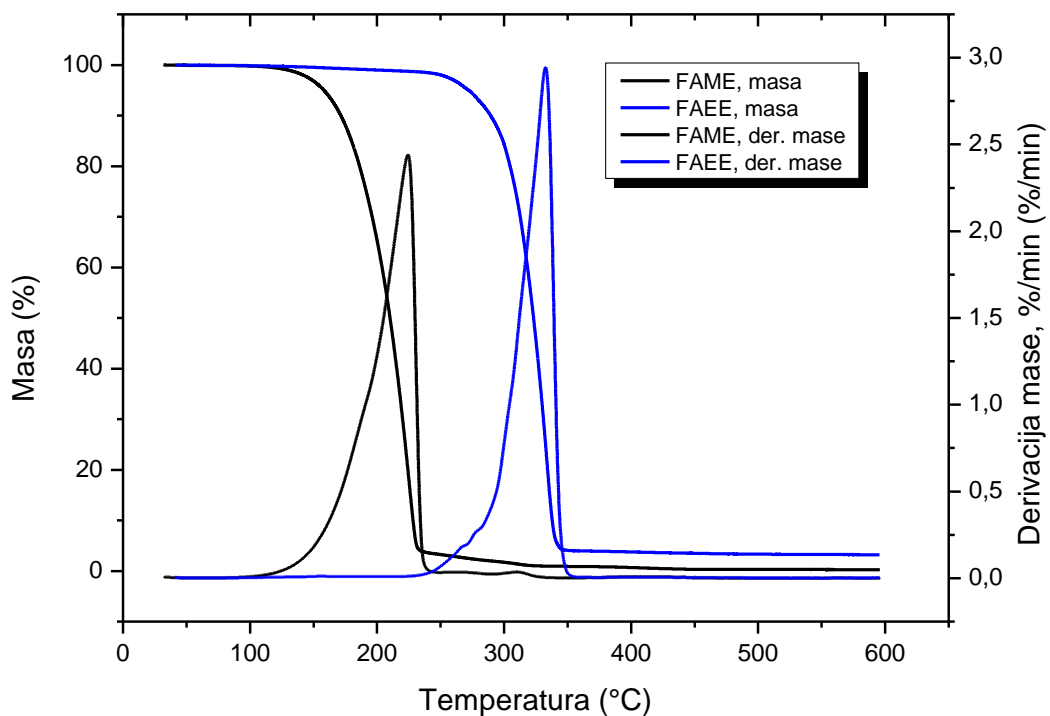
gdje je $A-E$ površina ispod signala $-\text{OCH}_2$ skupine (FAEE i FABE), a $A-2,3$ signala na 2,3 ppm.

4.3 Termogravimetrijska analiza FAME i FAEE

Termogravimetrijska analiza FAME i FAEE provedena je u atmosferi dušika zagrijavanjem pri brzini promjene temperature od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, počevši od sobne pa sve do temperature od $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezultati analize daju gubitak mase i brzinu gubitka mase s porastom temperature (Slika 25). Iz dobivenih termograma određene su temperature pri kojima se ispari 5 i 50 mas. % uzorka, $T_{5\%}$, i $T_{50\%}$, kao i temperatura pri najvećoj brzini isparavanja, T_{\max} i temperatura vrenja, T_v (Tablica 10).

Tablica 10: Rezultati TGA analize FAME i FAEE

	FAME	FAEE
$T_{5\%},\text{ }^{\circ}\text{C}$	158,6	272,0
$T_{50\%},\text{ }^{\circ}\text{C}$	265,8	323,2
$T_{\max},\text{ }^{\circ}\text{C}$	224,5	332,6
$T_v,\text{ }^{\circ}\text{C}$	190,0	307,5



Slika 25: Integralne i diferencijalne krivulje termogravimetrijske analize FAME i FAEE

Prilikom TGA nije došlo do toplinske razgradnje uzoraka već su uzorci isparili te je tako moguće odrediti njihove približne temperature vrelišta. Temperature vrelišta određene su pomoću metode temperaturnog početka u kojoj se vrelište određuje kao sjecište pravca koji je paralelan s vrijednošću 100 % mase uzorka i tangente na točki najvećeg nagiba krivulje.⁵² Temperature vrelišta FAME i FAEE su niže od očekivanih posebice kod uzorka FAME. Tipična temperatura vrelišta FAME sojinog ulja (koji ima sličan sastav masnih kiselina kao i suncokretovo ulje) iznosi 347,65 °C, a FAEE sojinog ulja 355,24 °C.⁵² Značajni pad u temperaturi vrelišta može se pripisati zaostalom alkoholu. U slučaju mješavina u kojima je jedna komponenta znatno teže hlapiva (FAME, FAEE) od druge (metanol, etanol) čak i mali udijeli lakše hlapive komponente uzrokuju značajan pad u temperaturi vrenja.⁵³ Tako npr. kod FAEE palminog ulja s 5 mas. ili vol. % udjelom etanola temperatura vrelišta pada s 421,8 °C čistog FAEE na 323,9 °C. Stoga se može zaključiti da uzorci sadrže određene udjele neizreagiranih alkohola koji značajno utječu na temperaturu vrenja, a time i na točku paljenja koja ovisi o hlapljivosti uzorka (goriva).

4.4 Optimiranje procesa dobivanja biodizela

Prilikom optimiranja procesa transesterifikacije otpadnog ulja i etanola uz katalizator GV3 primijenjen je centralno kompozitni plan pokusa u kojem su varirana četiri parametra za koja je smatrano da imaju najveći utjecaj na konverziju, a to su maseni udio katalizatora ($w_{\text{kat.}}$), omjer alkohola i ulja ($n(A)/n(O)$), temperatura (T) i vrijeme provođenja reakcije (t).

Tablica 11: Procesni uvjeti i postignuta konverzija za pokuse transesterifikacije u rektoru od 250 mL

Br.	$w_{\text{kat.}}$ mas. %	$n(A)/n(O)$, -	T , °C	t , min	Konv., mol%
1	0	0	+ α	0	85,19
2	1	-1	1	-1	84,03
3	1	-1	-1	-1	86,80
4	-1	-1	1	-1	81,19
5	-1	1	-1	-1	82,44
6	-1	-1	-1	-1	76,49
7	-1	1	1	1	83,08
8	1	-1	-1	1	88,50
9	0	0	0	0	82,76
10	1	1	1	1	83,33
11	0	0	0	0	84,48
12	-1	-1	-1	1	84,10
13	0	0	0	+ α	88,52
14	0	- α	0	0	70,52
15	0	0	- α	0	86,08
16	0	+ α	0	0	74,13
17	-1	-1	1	1	68,77
18	0	0	0	0	82,72
19	1	1	-1	1	78,07
20	0	0	0	0	82,59
21	+ α	0	0	0	84,18
22	0	0	0	0	82,24
23	- α	0	0	0	49,35
24	1	1	1	-1	83,01
25	1	1	-1	-1	79,76
26	1	-1	1	1	86,66
27	-1	1	-1	1	80,89
28	0	0	0	- α	84,62
29	-1	1	1	-1	82,35
30	0	0	0	0	82,75

Parametri su varirani na pet razina. Vrijednosti razina za svaki parametar (Tablica 7) uzete su s obzirom na prethodna iskustva sa sličnim procesima.^{50,51,54,55} Tako je za vrijeme provedbe reakcije uzeto 40, 80, 120, 160 i 200 min; za omjer etanola i otpadnog suncokretovog ulja 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 i 15:1; za masene udjele katalizatora uzeto je 0,5; 1,125; 1,75; 2,375 i 3 mas. % s obzirom na ukupnu masu reakcijske smjese te za temperaturu 40, 50, 60, 70 i 80 °C.

Na temelju eksperimentalnih rezultata danih u Tablici 11 provedeno je modeliranje procesa primjenom statističke obrade podataka o konverziji triglicerida u FAEE. Planiranje eksperimenata i statistička obrada provedena je u programskom paketu Design-Expert.

Tablica 12: Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za konverziju

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F-vrijednost	P-vrijednost
Model	1202,49	9	85,89	2,91	0,0244
x_1 : Udio kat.	420,82	1	420,82	14,24	0,0018
x_2 : Omjer A/U	0,55	1	0,55	0,019	0,8929
x_3 : Temp.	1,71	1	1,71	0,058	0,8133
x_4 : Vrijeme	1,10	1	1,10	0,037	0,8495
x_1x_2	100,18	1	100,18	3,39	0,0854
x_1x_3	9,66	1	9,66	0,33	0,5760
x_1x_4	4,61	1	4,61	0,16	0,6983
x_2x_3	41,79	1	41,79	1,41	0,2528
x_2x_4	0,18	1	0,18	0,006048	0,9390
x_3x_4	13,71	1	13,71	0,46	0,5062
x_1^2	311,40	1	311,40	10,54	0,0054
x_2^2	107,57	1	107,57	3,64	0,0757
x_3^2	49,85	1	49,85	1,69	0,2136
x_4^2	68,55	1	68,55	2,32	0,1485
Ostatak	443,15	15	29,54	-	-
Nepoklapanje	440,04	10	44,00	70,81	<0,0001
Ukupno	1645,64	29	-	-	-

U Tablici 12 dani su rezultati analize varijance (ANOVA). Iz tih rezultata možemo iščitati da je F -vrijednost modela 2,91 te da je vjerojatnost da je F -vrijednost dobivena kao pogreška svega 2,44 % što model čini signifikantnim. Od pojedinačnih članova modela s obzirom na P -vrijednost, signifikantni su samo x_1 -udio katalizatora i x_1^2 -međudjelovanje udjela katalizatora sa samim sobom što je značajno zbog toga što su ta dva člana modela najutjecajnija (Slika 26).

Kao rezultat dobiva se empirijski matematički model s kodiranim parametrima:

$$Y_m = 82,92 + 4,19 x_1 + 0,15 x_2 - 0,27 x_3 + 0,21 x_4 - 3,37 x_1^2 - 1,98 x_2^2 + 1,35 x_3^2 + 1,58 x_4^2 - 2,50 x_1 x_2 + 0,78 x_1 x_3 + 0,54 x_1 x_4 + 1,62 x_2 x_3 - 0,11 x_2 x_4 - 0,93 x_3 x_4$$

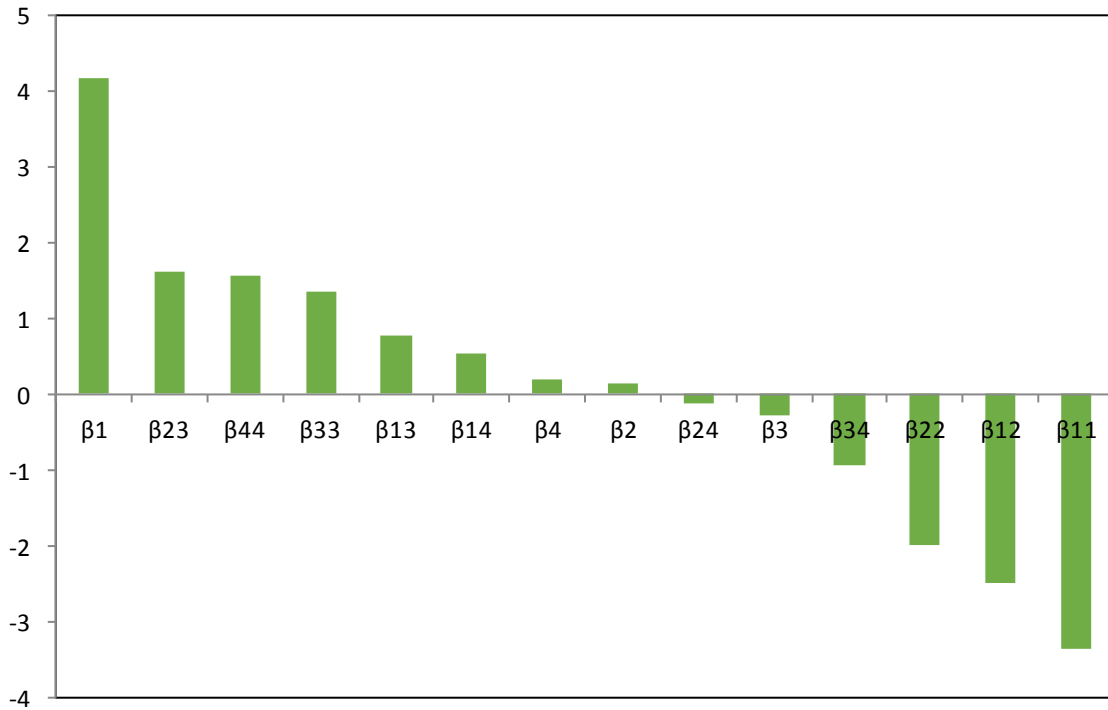
i empirijski model sa stvarnim vrijednostima parametara:

$$Y_m = 98,24 + 38,86 x_1 + 3,220 x_2 - 2,069 x_3 - 0,1226 x_4 - 8,626 x_1^2 - 0,2200 x_2^2 + 0,01348 x_3^2 + 0,0009880 x_4^2 - 1,335 x_1 x_2 + 0,1243 x_1 x_3 + 0,02148 x_1 x_4 + 0,05387 x_2 x_3 - 0,0008806 x_2 x_4 - 0,002314 x_3 x_4$$

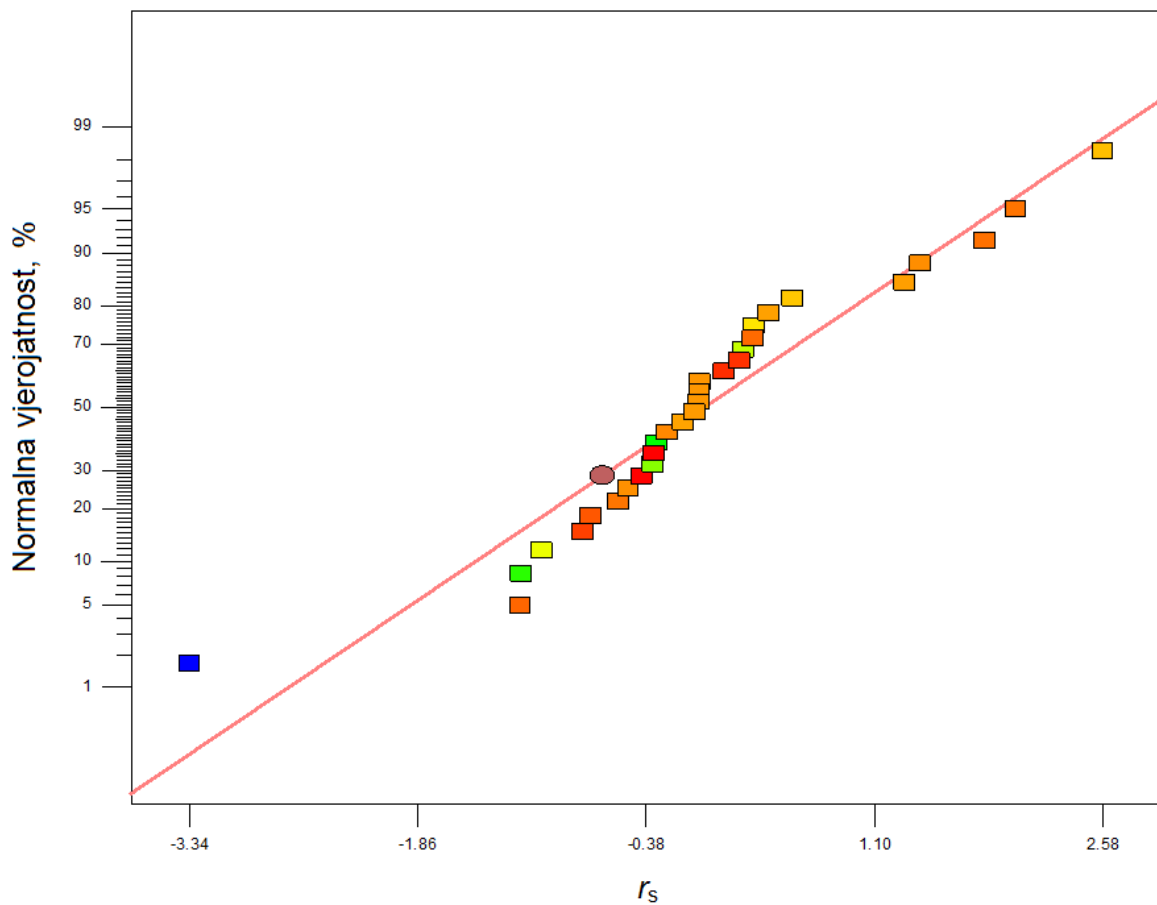
gdje je Y_m izračunati odziv procesa, odnosno konverzija, a x_1 , x_2 , x_3 i x_4 parametri procesa (x_1 - maseni udio katalizatora, x_2 - omjer etanola i otpadnog ulja, x_3 - temperatura, x_4 - vrijeme). Sposobnost modela za opisivanje eksperimentalnih podataka definirana je s vrijednosti korelacijskog koeficijenta, R^2 i iznosi 0,7307.

Na Slici 26 prikazani su utjecaji pojedinih parametara i njihovih međudjelovanja pri čemu se može uvidjeti da najveći utjecaj ima maseni udio katalizatora (β_1) i njegovo međudjelovanje sa samim sobom (β_{11}) pri čemu utjecaj udjela katalizatora ima pozitivan učinak na konverziju, a njegovo međudjelovanje negativan.

Daljnje potvrđivanje valjanosti modela provodi se grafičkim prikazivanjem normaliziranih ostataka prema studentovom t -testu, t_s , s obzirom na normalnu vrijednost (Slika 27).

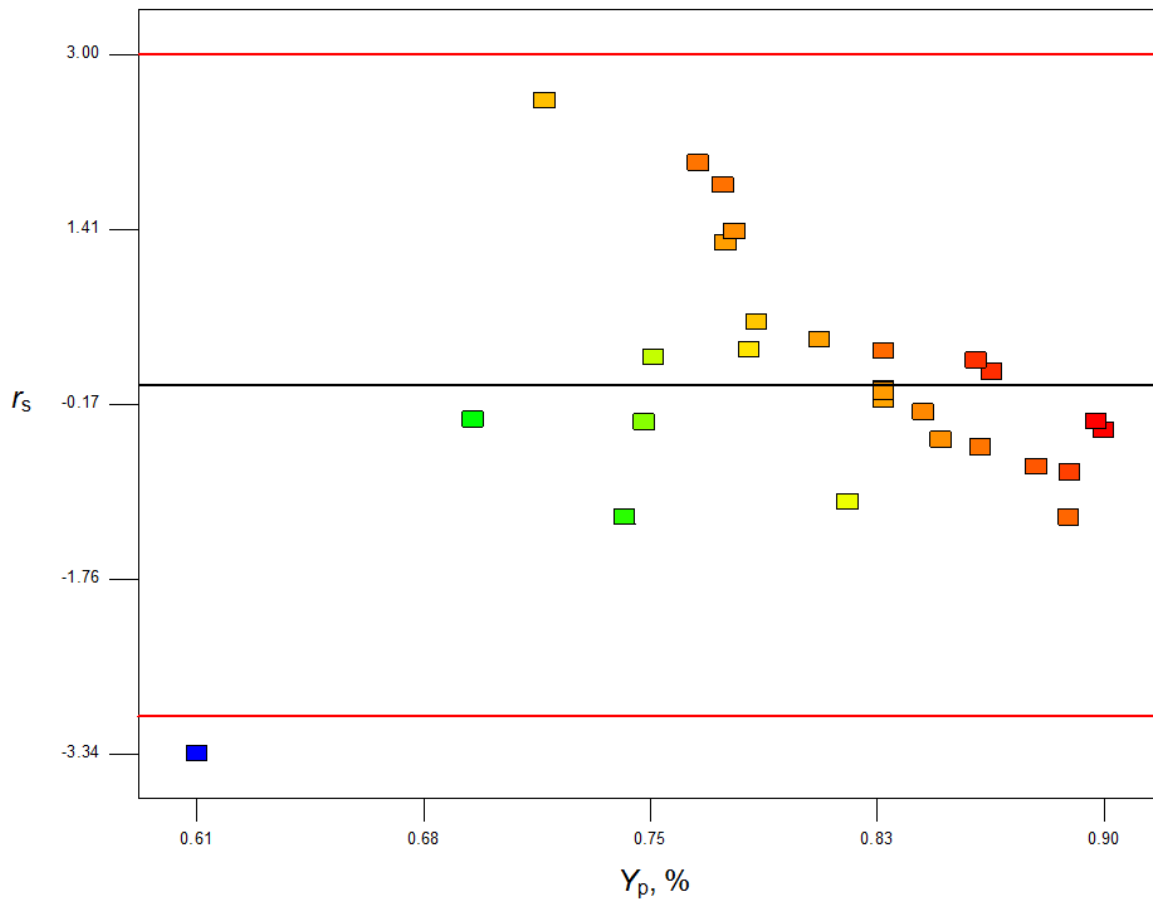


Slika 26: Prikaz utjecaja parametara i njihovih međudjelovanja na konverziju



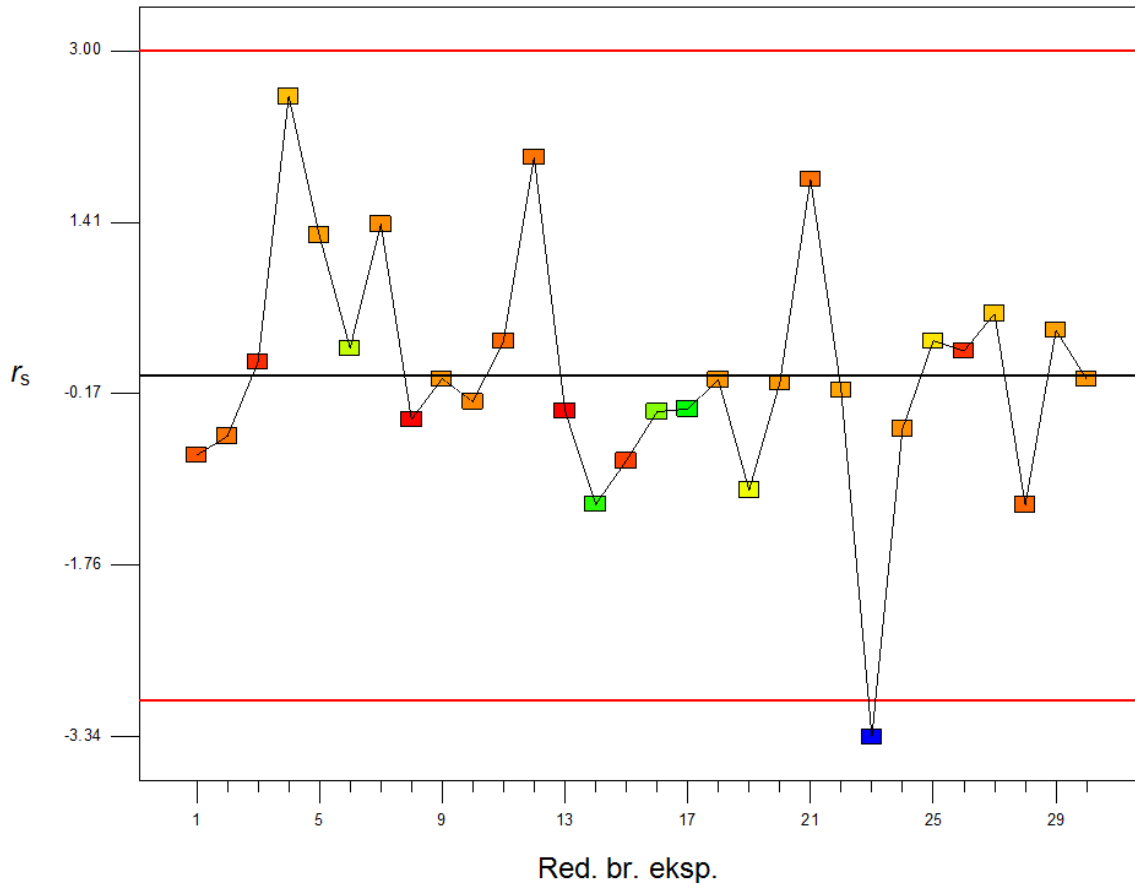
Slika 27: Grafički prikaz normalnih vjerojatnosti normaliziranih ostataka, r_s

Uz to, valjanost modela dodatno se provjerava ovisnošću studentiziranih ostataka o izračunatim vrijednostima konverzije (Slika 28).



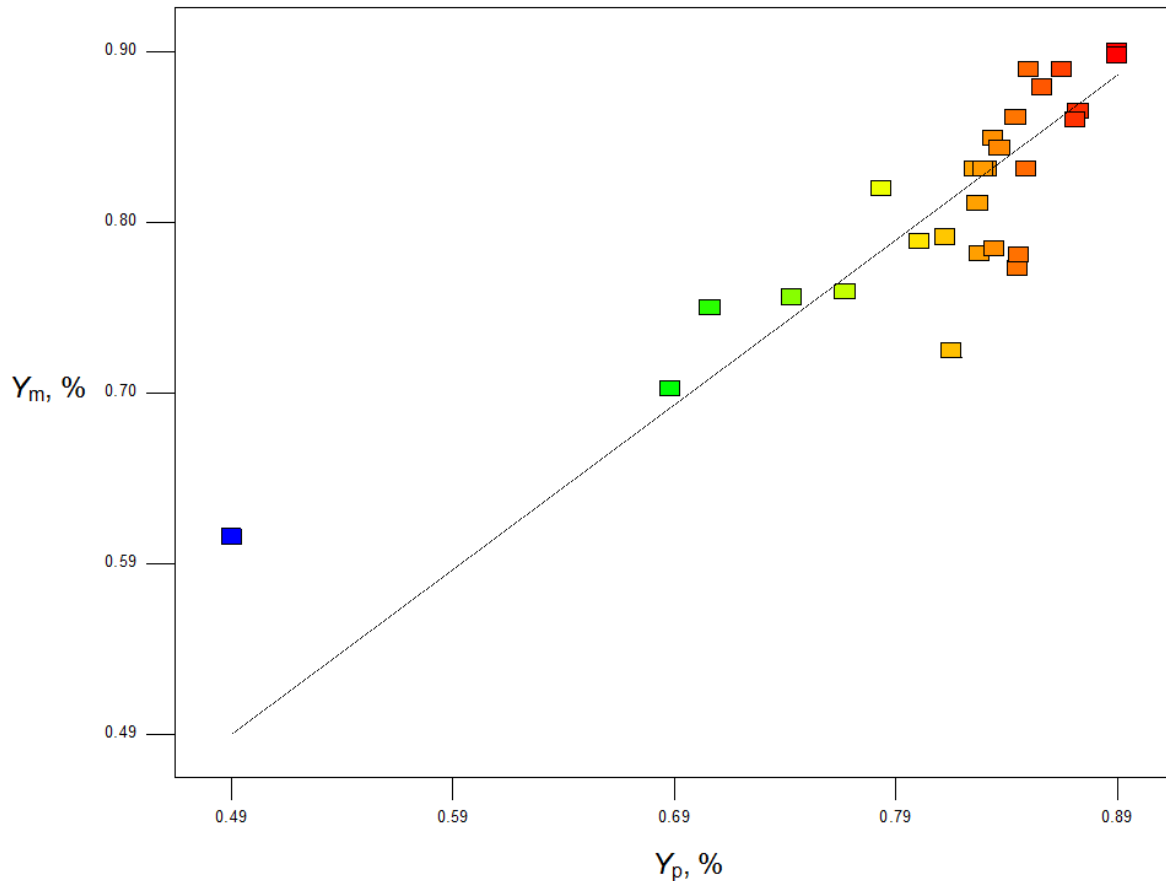
Slika 28: Raspodjela ostataka, r_s , u odnosu na izračunatu vrijednost konverzije, Y_m

Oba prethodna testa potvrđuju valjanost modela. Kako bi se potvrdila nezavisnost ispitivanja, odnosno da tijekom ispitivanja nije došlo do međusobnog utjecaja dvaju ili više eksperimenata, grafički je prikazana ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju eksperimenata (Slika 29). Iz raspršenosti točaka i izostanka nekog reda (tendencije) može se zaključiti da su ispitivanja provedena nezavisno jedan o drugom.



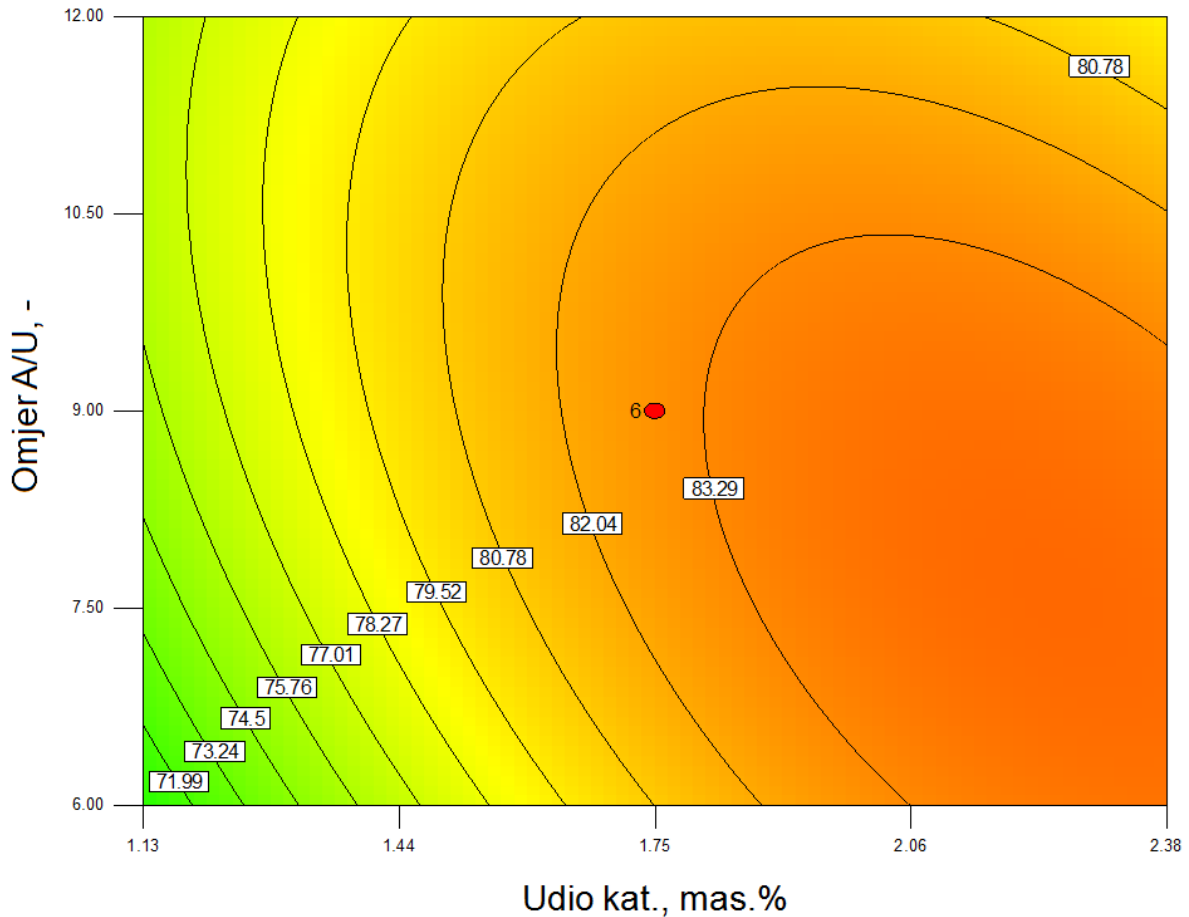
Slika 29: Raspodjela normaliziranih ostataka, r_s , u odnosu na redni broj eksperimenata

Kako bi se usporedila izračunata vrijednost konverzije dobivena modelom, Y_m i eksperimentalno određena vrijednost konverzije za pojedine pokuse, Y_p grafički je prikazana međuovisnost Y_m i Y_p na Slici 30. Za idealno slaganje, točke bi ležale na dijagonali, no u ovom slučaju slaganje nije izuzetno dobro što se može pripisati eksperimentalnoj pogrešci zbog dužeg perioda između završetka reakcije i NMR analize, same NMR analize kao i širokom području odabranih graničnih vrijednosti za ulazne parametre (faktore).



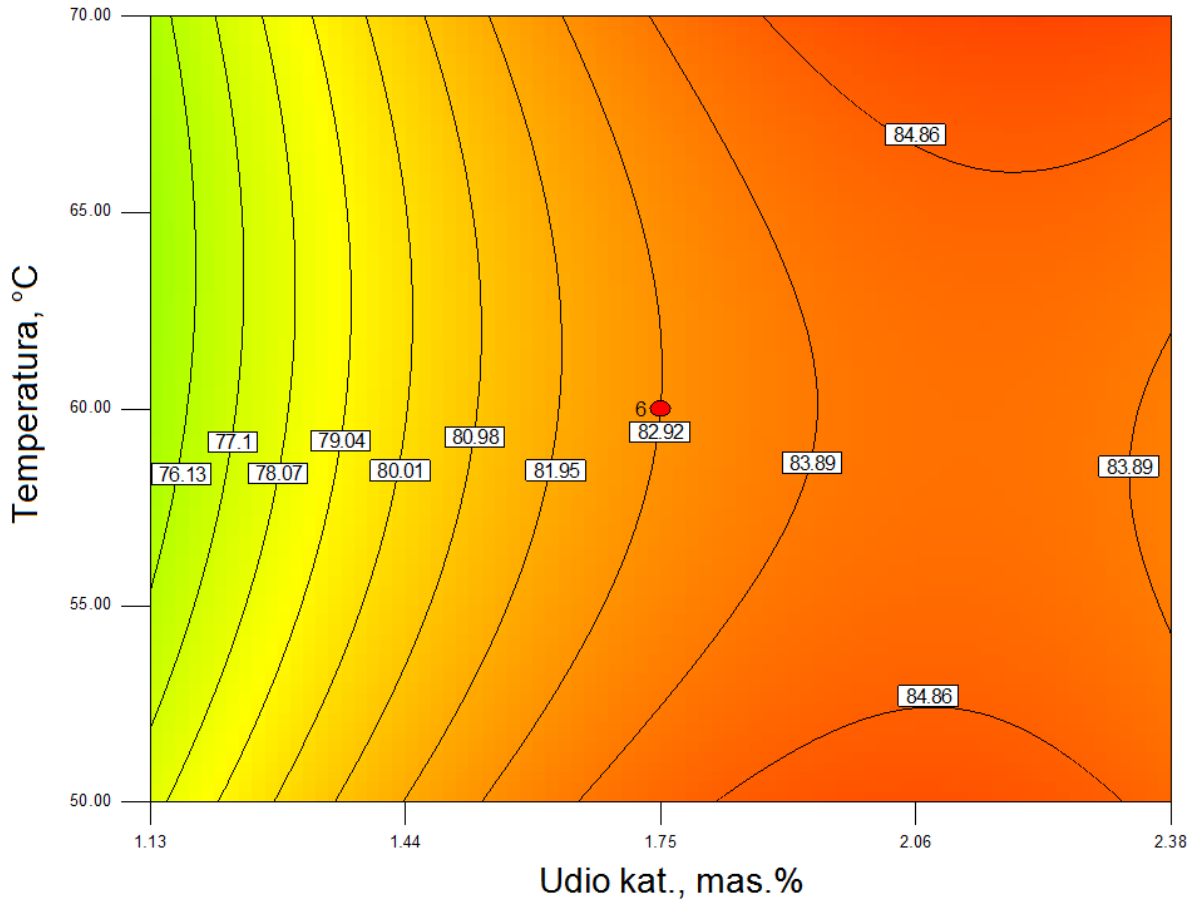
Slika 30: Usporedba izračunatih, Y_m i eksperimentalno određenih, Y_p vrijednosti konverzija

Za optimiranje procesa transesterifikacije otpadnog ulja uz katalizator GV3 u ispitanom radnom području, potrebno je utvrditi utjecaj pojedinih ispitanih parametara na konverziju reakcije. Grafičkom interpretacijom dobivenog matematičkog modela metodom odzivnih površina može se prikazati ponašanje odziva, odnosno konverzije pomoću konturnog prikaza gdje je odziv u funkciji dvaju parametara dok su preostala dva držana na srednjoj vrijednosti (Slike 31, 32, 33, 34, 35 i 36). Na temelju takvih grafičkih prikaza moguće je utvrditi područje optimuma.



Slika 31: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o omjeru etanola i otpadnog i masenom udjelu katalizatora (vrijeme je 120 min, a temperatura 60 °C)

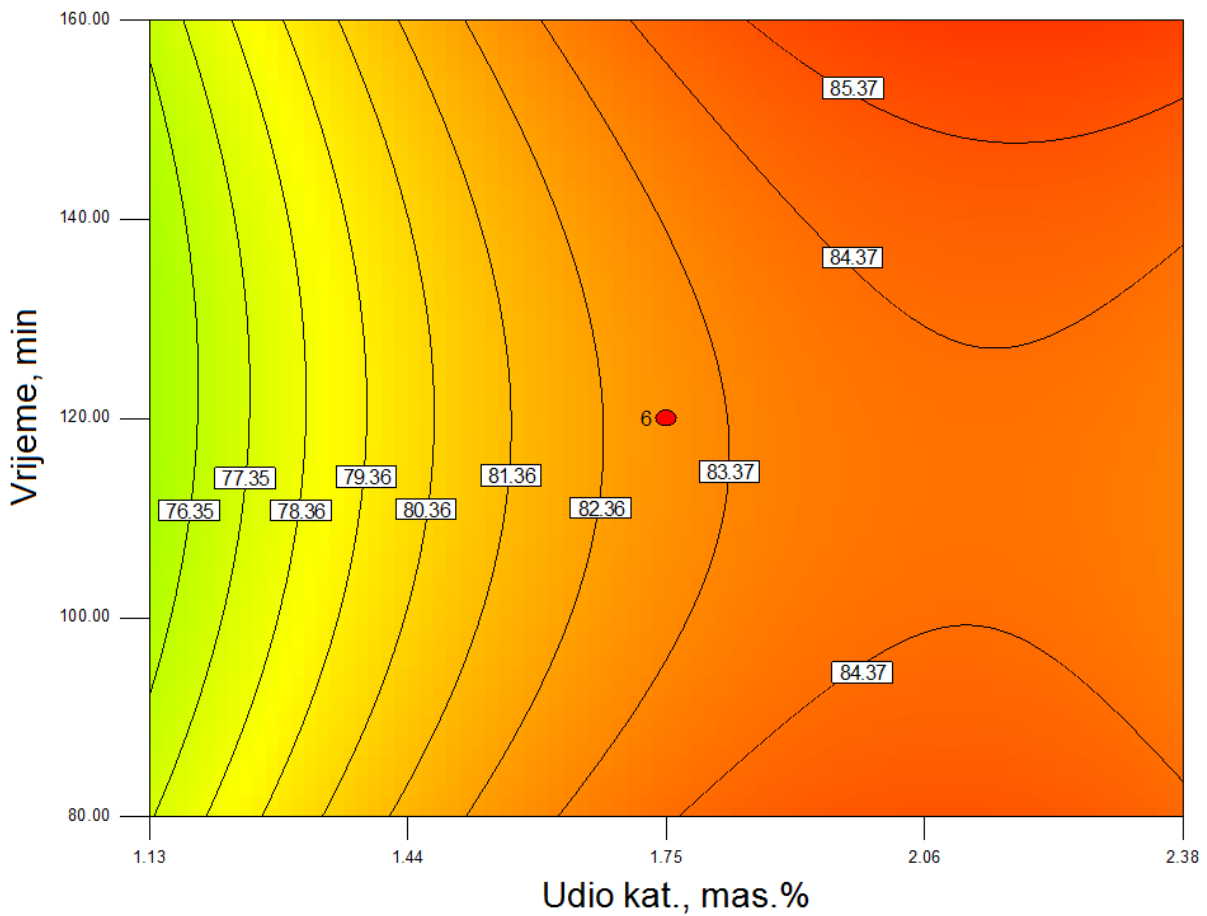
Na Slici 31 se vidi da je gustoća kontura, odnosno utjecaj udjela katalizatora na konverziju veći od utjecaja omjera etanola i otpadnog ulja. Najniža konverzija postiže se pri malim udjelima katalizatora i malom omjeru etanola i otpadnog ulja. U ovom slučaju, područje optimuma nalazi se oko udjela katalizatora od 2,1 % i omjera etanola i otpadnog ulja od 8. Vidljivo je da pri većim udjelima katalizatora te povećanjem omjera etanola i otpadnog ulja dolazi do pada konverzije, dok kod nižih udjela katalizatora povećanje omjera etanola i ulja dovodi do blagog porasta u konverziji. Broj šest u središtu konturnog prikaza (kao i kod ostalih konturnih prikaza) predstavlja položaj šest centralnih točaka, odnosno konverziju na srednjoj vrijednosti svih parametara.



Slika 32: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o temperaturi i udjelu katalizatora (vrijeme je 120 min, a omjer etanola i otpadnog ulja 9:1)

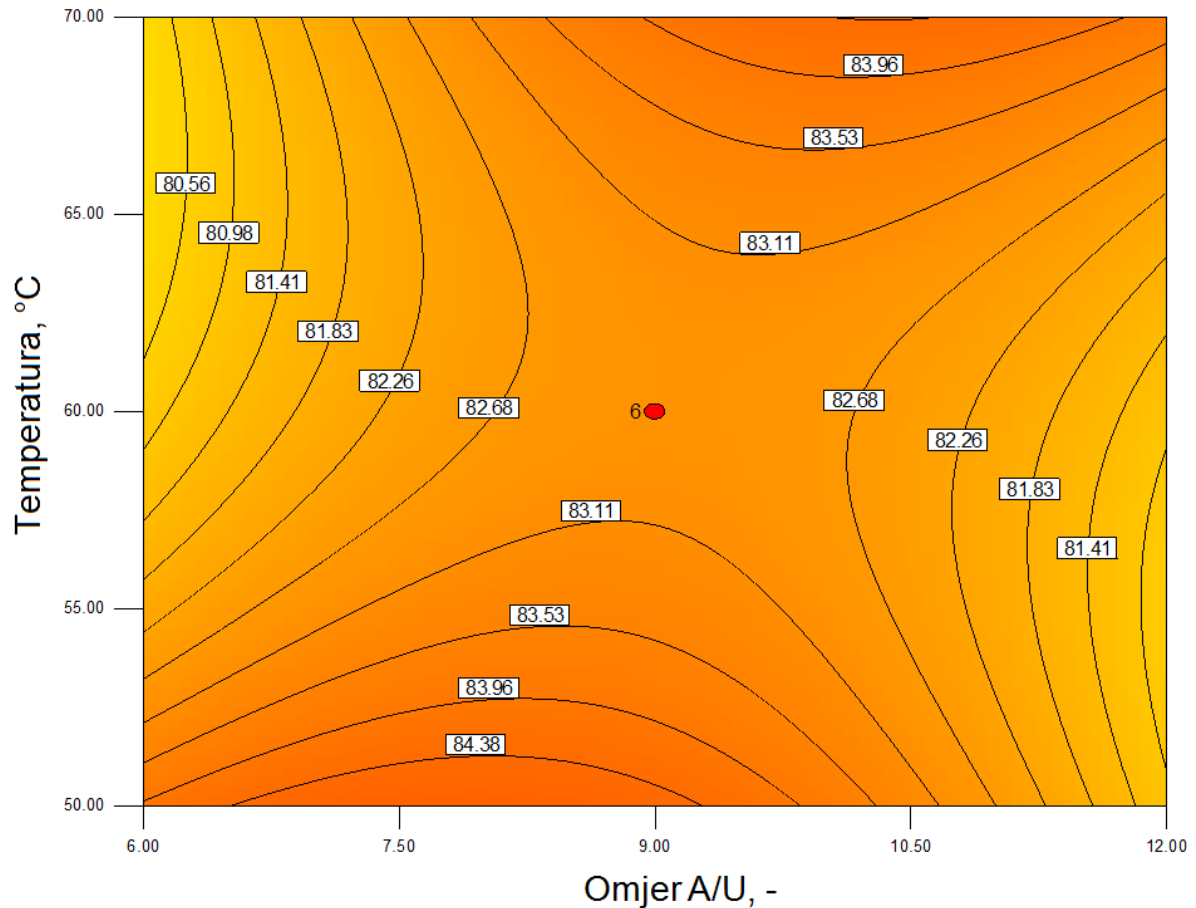
Na Slici 32 vidljiv je sedlasti oblik odzivne površine kao i na odzivnim površinama prokazanim na slikama 32, 33, 34 i 35. Katalizator ima puno značajniji utjecaj od temperature koja pokazuje blagi pozitivan utjecaj na srednjoj vrijednosti (60 °C) pri nižim udjelima katalizatora (manjim od 1,75 %) dok pri višim udjelima veća konverzija se postiže pri graničnim vrijednostima temperature (50 i 70 °C). U ovom slučaju vidljiva su dva područja maksimuma, a to su pri udjelu katalizatora od oko 2,1 i temperaturama od 50 i 70 °C s izraženijim maksimumom pri 70 °C.

Odzivna površina kod koje se varira vrijeme i udio katalizatora (Slika 33) pokazuje minimum pri vremenu 125 min i najnižoj vrijednosti udjela katalizatora. Maksimumi se nalaze pri povišenim vrijednostima udjela katalizatora (oko 2,15 mas. %) pri minimalnim i maksimalnim vremenima pri čemu je najizraženiji maksimum pri vremenu od 160 min.



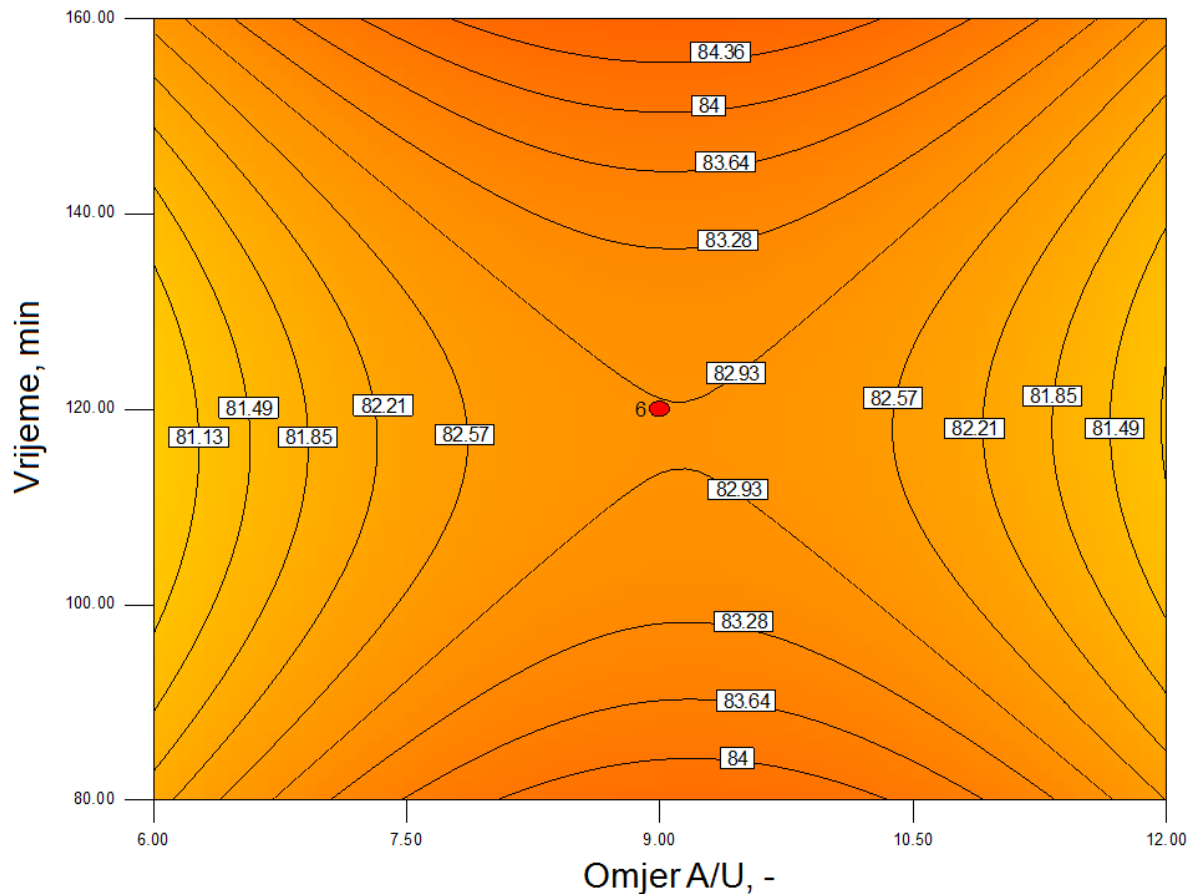
Slika 33: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu i masenom udjelu katalizatora (omjer etanola i otpadnog ulja je 9:1, a temperatura 60 °C)

Odzivna površina prikazana na Slici 34 ima oblik sedla kod kojeg je točka infleksije smještena oko središta - srednjih vrijednosti temperature i omjera etanola i otpadnog ulja. Maksimumi se pojavljuju pri minimalnim i maksimalnim temperaturama tako da je pri nižim temperaturama optimalni omjer etanola i otpadnog ulja oko 8:1, a višim temperaturama odgovara nešto veći omjer od 10,5:1.



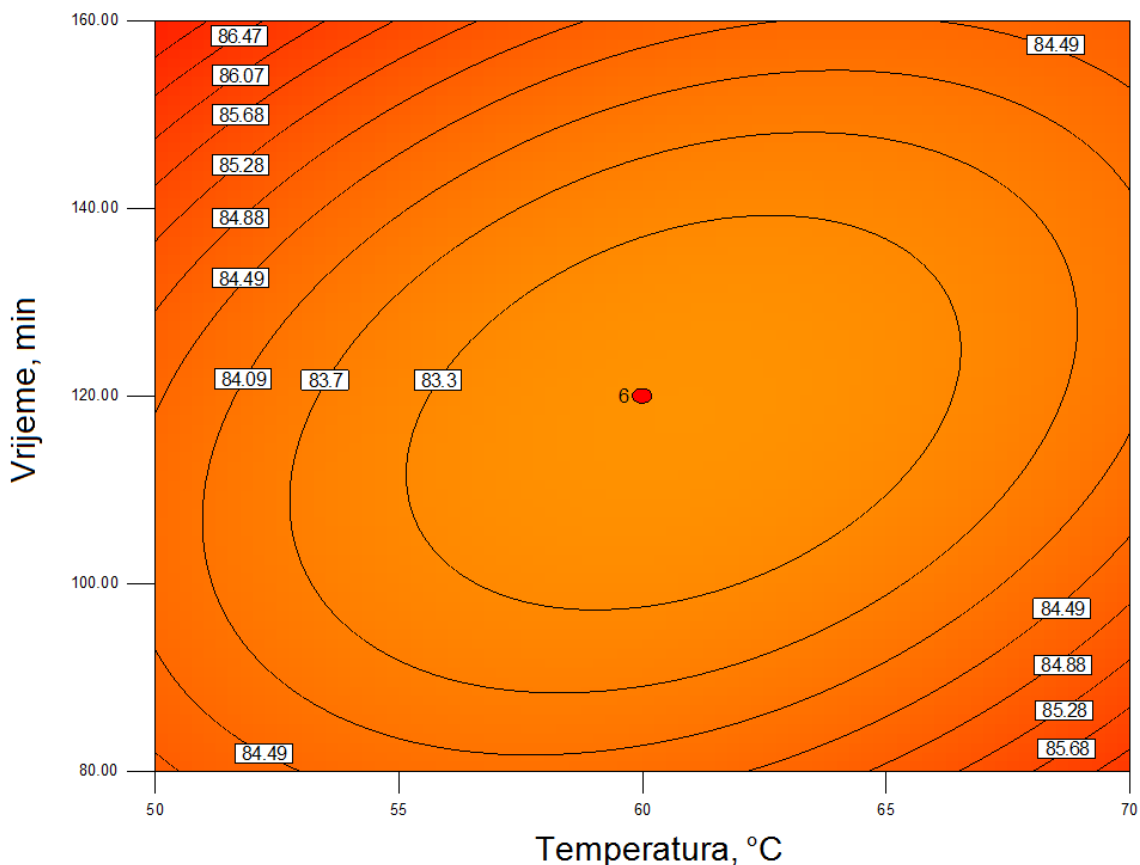
Slika 34: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o temperaturi i omjeru etanola i otpadnog ulja (vrijeme je 120 minuta, a maseni udio katalizatora 1,75 mas. %)

Odzivna površina sa slike 35 kao i u prethodnom slučaju (slika 34) pokazuje točku infleksije oko srednjih vrijednosti parametara (vrijeme te omjer etanola i otpadnog ulja), ali se maksimumi nalaze na približno istoj vrijednosti omjera etanola i otpadnog ulja (oko 9,5:1) kod minimalnog i maksimalnog vremena provedbe reakcije.



Slika 35: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu i omjeru etanola i otpadnog ulja (vrijeme je 120 min, a maseni udio katalizatora 2,75 mas. %)

Na slici 36 postoji jedan minimum na srednjim vrijednostima parametara temperature i vremena, a maksimalne vrijednosti su postignute pri minimalnoj temperaturi i maksimalnom vremenu te maksimalnoj temperaturi i minimalnom vremenu. Iz ovoga se može zaključiti da višim temperaturama odgovara kraće vrijeme, a nižim temperaturama dulje vrijeme provedbe reakcije.



Slika 36: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu i temperaturi (maseni udio katalizatora je 1,75 mas. %, a omjer etanola i otpadnog ulja 9:1)

Ciljevi optimiranja procesa transesterifikacije otpadnog ulja s katalizatorom GV3 bili su postizanje što veće konverzije, u što kraćem vremenu, pri što nižoj temperaturi, sa što manjim masenim udjelom katalizatora i omjerom etanola i otpadnog ulja (Tablica 13). Mijenjajući važnost pojedinog cilja provedene su tri varijante optimiranja prikazane u Tablici 13. Važnost ciljeva kreće se od 1 do 5, gdje je 1 najmanja važnost, a 5 najveća. U prvoj varijanti optimiranja težište je postavljeno isključivo na postizanje što veće konverzije (važnost 5), dok su svi ostali ciljevi imali važnost 1. U tome slučaju predviđena konverzija iznosi 92,85 %. U drugom slučaju zadana je srednja važnost (3) smanjenju količine katalizatora te tako predviđena konverzija iznosila je 91,51 % sa znatnim smanjenjem masenog udjela katalizatora s 2,01 mas. % na 1,68 mas. %. U zadnjem slučaju zadana je najveća važnost (5) postizanju što veće konverzije i primijeni što manje katalizatora te važnost 2 za smanjenje omjera reaktanata. Na taj način postignuta je konverzija od 91,44 % s neznatno višim udjelom katalizatora nego u prethodnom slučaju, ali s značajnim smanjenjem omjera reaktanata.

Tablica 13: Ciljevi optimiranja i optimalni uvjeti

Optimiranje 1	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost	Optimalni uvjeti
x_1 : Udio katalizatora, mas. %	minimalna	0,500	3,000	1	2,01
x_2 : Omjer A/U, -	između	3	15	1	5,08
x_3 : Temperatura, °C	minimalna	40	80	1	40
x_4 : Vrijeme, min	minimalna	40	200	1	40
Konverzija, mol. %	maksimalna	75	100	5	<u>92,85</u>
Optimiranje 2	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost	Optimalni uvjeti
x_1 : Udio katalizatora, mas. %	minimalna	0,500	3,000	3	1,68
x_2 : Omjer A/U, -	između	3	15	1	6,24
x_3 : Temperatura, °C	minimalna	40	80	1	40
x_4 : Vrijeme, min	minimalna	40	200	1	40
Konverzija, mol. %	maksimalna	75	100	5	<u>91,51</u>
Optimiranje 3	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost	Optimalni uvjeti
x_1 : Udio katalizatora, mas. %	minimalna	0,500	3,000	5	1,72
x_2 : Omjer A/U, -	između	3	15	2	5,35
x_3 : Temperatura, °C	minimalna	40	80	1	40
x_4 : Vrijeme, min	minimalna	40	200	1	40,02
Konverzija, mol. %	maksimalna	75	100	5	<u>91,44</u>

S obzirom na minimalne razlike u konverziji uz značajne razlike u procesnim parametrima treće optimiranje postiže zadovoljavajuće visoku konverziju uz najbolje postizanje preostalih ciljeva. Prvenstveno, to se odnosi na smanjenje udjela katalizatora i omjera etanol / otpadno ulje.

Različiti optimalni uvjeti određeni za različite katalizatore i sirovine za proizvodnju biodizela s ciljem njihove usporedbe, dani su u Tablici 14. Usporedbom optimalnih uvjeta prilikom primijene katalizatora GV3 s metanolom i etanolom uviđaju se znatno blaži uvjeti kod primijene etanola, međutim s nižim predviđenom konverzijom. Udio katalizatora je sličan, ali vrijeme provedbe reakcije je dvostruko

kraće, temperatura je znatno niža i omjer alkohola i ulja je manji. S druge strane, optimalni uvjeti dobiveni primjenom NaOH s istim nižim alkoholom (etanolum), zahtijevaju jednaku temperaturu, ali za trećinu veći omjer etanola i ulja te dvostruko dulje vrijeme provedbe reakcije. Međutim, udio katalizatora je znatno manji kao i predviđena konverzija.

Tablica 14: *Usporedba optimalnih uvjeta pri primijeni različitih katalizatora (GV3 i NaOH) i različitih nižih alkohola (metanol i etanol)*

Optimalni	NaOH, etanol ⁵¹	GV3, metanol ⁴⁷	GV3, etanol (optimiranje 3)
x_1 : Udio katalizatora, mas. %	1,3	1,75	1,72
x_2 : Omjer A/U, -	9	6,21	5,35
x_3 : Temperatura, °C	40	60	40
x_4 : Vrijeme, min	80	80	40,02
Konverzija, mol. %	95	99,66	91,44

5. ZAKLJUČAK

Karakterizacijom otpadnog restoranskog ulja utvrđen je visoki stupanj njegove kvalitete s obzirom na ključne parametre: sadržaj vode i kiselinski broj (sadržaj slobodnih masnih kiselina).

U preliminarnim pokusima preispitana je aktivnost novog gvanidinskog katalizatora (GV3) za transesterifikaciju otpadnog ulja primjenom različitih nižih alkohola: metanola, etanola, m-butanola i i-butanola. Iz rezultata je vidljiva visoka aktivnost katalizatora za sve alkohole, posebice za metanol (96 %), etanol (85 %) i i-butanol (84 %), dok je nešto niža konverzija postignuta kod n-butanola (67 %).

S obzirom na zadovoljavajuću aktivnost katalizatora kod primijene etanola provedeno je optimiranje procesa s obzirom na četiri najvažnija procesna parametra: maseni udio katalizatora, molarni omjer etanola i otpadnog ulja, temperaturu i vrijeme. Primjenom centralno kompozitnog dizajna osmišljen je plan pokusa s četiri parametra (faktora) na 5 razina. Metodom odzivnih površina (RMS) razvijen je empirijski matematički model pomoću kojeg su simulacijski, primjenom programskog paketa Design-Expert, određeni optimalni uvjeti procesa. Optimalni uvjeti se razlikuju ovisno o zadanoj važnosti pojedinog cilja. Iz tog razloga provedena su tri slučaja optimiranja od kojih je treći slučaj pokazao najprihvatljivije rezultate. U trećem slučaju zadana je najveća važnost postizanju maksimalne konverzije uz što manji maseni udio katalizatora, srednja važnost smanjenu omjera etanola i otpadnog ulja, dok je smanjenje temperature i vremena imalo najmanju važnost. Određeni optimalni uvjeti iznosili su: maseni udio katalizatora 1,72 mas. %; molarni omjer etanola i otpadnog ulja 5,35:1; temperatura 40 °C i vrijeme 40 min. Pri ovim uvjetima predviđena konverzija iznosi 91,44 mol. %.

Kako bi se provjerila valjanost modela i optimalnih uvjeta potrebna je provedba procesa transesterifikacije pri optimalnim uvjetima. Zbog vremenskog ograničenja izrade diplomskog rada to nije bilo moguće provesti u sklopu ovog rada već će se naknadno provesti.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

ANOVA	<i>analysis of variance</i> , analiza varijance
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , Američko društvo za ispitivanje i materijale
B2, B5, B10, B20, B30, B60 B100	smjese biodizela s konvencionalnim dizelom, broj predstavlja volumni udio (%) biodizela u gorivu
CDCl_3	deuterirani kloroform
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> , Njemački institut za normizaciju
DOE	planiranje pokusa (<i>engl. design of experiment</i>)
FABE	butilni esteri masnih kiselina
FAEE	etilni esteri masnih kiselina
FAME	metilni esteri masnih kiselina
GV3	<i>N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin</i>
$^1\text{H NMR}$	protionska nuklearna magnetska rezonanca
k	ukupni broj čimbenika
N	broj pokusa
Omjer A/U	omjer etanola i otpadnog ulja
r_s	normalizirani ostatak
RSM	metoda odzivnih površina (<i>engl. response surface methode</i>)
TBD	1,5,7-triazbicyklo[4.4.0]dek-5-en
TMS	tetrametilsilan
t	vrijeme provedbe reakcije, s
$w_{\text{kat.}}$	maseni udio katalizatora, mas. %
Y_m	<i>odziv procesa predviđen modelom, konverzija, %</i>
Y_n	odziv sustava, zavisna varijabla
Y_p	<i>odziv procesa dobiven eksperimentalno, konverzija, %</i>
x_1	<i>ulazni parametar, maseni udio katalizatora, mas. %</i>
x_2	<i>ulazni parametar, omjer etanola i otpadnog ulja, -</i>
x_3	<i>ulazno parametar, temperatura, °C</i>
x_4	<i>ulazni parametar, vrijeme, min</i>
x_n	kontrolirana ulazna varijabla, nezavisna varijabla
Grčka slova	
β_n	koeficijent proporcionalnosti ulazne varijable x_n
ε	nekontrolirana ulazna varijabla, nezavisna varijabla

7. POPIS LITERATURE

1. Pintoa, A. C., Guarieiroa, L. L. N., Rezendea, M. J. C., Ribeiroa, N. M., Torresb, E. A., Lopesc, W. A., Pereirac, P. A. de P., de Andrade, J. B., Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (2005) 1313–1330.
2. INA Maziva, Zagreb.
3. Fassinou, W. F., Sako, A., Fofana, A., Koua, K. B., Toure, S., Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels, *Energy*, 35 (2010) 4949–4954.
4. Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., Ikhu-Omoregbe, D. I. O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biom. and bioen.*, 61 (2014) 276–297.
5. Direktiva 2009/30/EZ Europskog parlamenta i vijeća, *Službeni list Europske unije*, 55 (2013) 187–212.
6. Glisic, S. B., Orlović, A. M., Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study, *Ren. And Sust. En. Rev.*, 31 (2014) 708–725.
7. Kovač, O., Sarvan, V., Šikuljak, D., Utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost motornih ulja, goriva i maziva, 52 (2013) 207–218.
8. Nogueira, L. A. H., Does biodiesel make sense?, *Energy*, 36 (2011) 3659–3666.
9. Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Fattah, I. M. R., Imtenan, S., Shahir, S. A., Mobarak, H. M., Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *En. Conv. and Manag.*, 80 (2014) 202–228.
10. Haigh, K. F., Vladislavljević, G. T., Reynolds, J. C., Nagy, Z., Sah, B., Kinetics of the pre-treatment of used cooking oil using Novozyme 435 for biodiesel production, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 713–719.
11. Kawentar, W. A., Budiman, A, Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil, *Energy Procedia* 32 (2013) 190–199.
12. Hindryawati, N., Maniam, G. P., Karim, R., Chong, K. F., Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst, *Engin. Science and Technology, an International Journal*, 17 (2014) 95–103.
13. Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotech. Adv.*, 28 (2010) 500–518.
14. Stamenković, O. S., Veličković, A. V., Veljković, V. B., The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel*, 90 (2011) 3141–3155.
15. Li, Q., Xu, J., Du, W., Li, Y., Liu, D., Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Ren. and Sust. En. Rev.*, 25 (2013) 742–748.
16. Bouaid, A., El Boulifi, N., Hahati, K., Martinez, M., Aracil, J., Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow Properties, *Chem. Eng. Jour.*, 238 (2014) 234–240.
17. [.http://www.eia.gov](http://www.eia.gov)
18. Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199–210.
19. Dufreche, S., Hernandez, R., French, T., Sparks, D., Zappi, M., Alley, E., Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84 (2007) 181–187.

20. Jain, S., Sharma, M. P., Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil, *Biores. Tech.*, 101 (2010) 7701–7706.
21. Barakos, N., Pasiakos, S., Papayannakos, N., Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst, *Biores. Tech.*, 99 (2008) 5037–5042.
22. Alonso, D. M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Poves, M. D., Granados, M., Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Catal. Com.*, 8 (2007) 2074–2080.
23. Chouhan, A. P. S., Sarma, A. K., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Ren. and Sust. En. Rev.*, 15 (2011) 4378–4399.
24. Umdu, E. S., Tuncer, M., Seker, E., Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalgae lipid biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts, *Biores. Techn.*, 100 (2009) 2828–2831.
25. Kouzu, M., Yamanaka, S. Y., Hidaka, J. S., Tsunomori, M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A*, 355 (2009) 94–9.
26. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87 (2008) 2798–806.
27. Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bior. Tech.*, 89 (2003) 1–16.
28. Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Biores. Tech.* 90 (2003) 229–40.
29. Wang, Y., Ou, S. Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 252 (2006) 107–112.
30. Brito, A., Borges, M. E., Otero, N., Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *En. Fuels*, 21 (2007) 3280–3283.
31. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biom. Bioen.* 30 (2006) 870–873.
32. Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel Proc. Tech.*, 90 (2009) 770–777.
33. Gutierrez-Baez, R., Toledo-Antonio, J. A., Cortes-Jacome, M. A., Sebastian, P. J., Vazquez, A., Effects of the SO_4 groups on the textural properties and local order deformation of SnO_2 rutile structure, *Lang.*, 20 (2004) 4265–4271.
34. Halim, S. F. A., Kamaruddin, A. H., Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system, *Proc. Biochem.* 43 (2008) 1436–1439.
35. Wu, W. H., Foglia, T. A., Marmer, W. N., Phillips, J. G., Optimizing production of ethyl esters of grease using 95 % ethanol by response surface methodology, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 (1999) 517–521.
36. Nelson, L. A., Foglia, T. A., Marmer, W. N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 (1996) 1191–1195.
37. Cerce, T., Peter, S., Weidner, E., Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts: thermodynamic properties of oil–methanol–amine mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9535–9541.
38. Tang, Z., Wang, L., Yang, J., Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor, *Eur. J. Lipid. Sci. Techn.*, 110 (2008) 747–753.

39. Bromberg, L., Fasoli, E., Alvarez, M., Hatton, T. A., Barletta, G. L., Biguanide-imine-, and guanidine-based networks as catalysts for transesterification of vegetable oil, *React. Funct. Polym.*, 70 (2010) 433–441.
40. Karavalakis, G., Anastopoulos, G., Stournas, S., Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils, *App. En.*, 88 (2011) 3645–3650.
41. Gütthner, T., Mertschenk, B., Schulz, B., Guanidine and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
42. Schuchardt, U., Vargas, R. M., Gelbard, G., Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes, *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, 109 (1996) 37–44.
43. Barcelo, G., Grenouillat, D., Senet, J.-P., Sennyey, G., Pentaalkylguanidines as etherification and esterification catalysts, *Tetrah.*, 46 (1990) 1839–1848.
44. Faria, E. A., Ramalho, H. F., Marques, J. S., Suarez, P. A. Z., Prado, A. G. S., Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil, *App. Cat. A: Gen.*, 338 (2008) 72–78.
45. Del Vecchio, R. J., *Understanding Design od Experiments*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1997.
46. Ukrainczyk, M., Planiranje pokusa u industriji, *Hr. Čas. za preh. tehnologiju, bioteh. i nutr.* 5 (2010) 96–105.
47. Racar, M., Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa dobivanja biodizela metodom odzivnih površina, *Rektorova nagrada*, (2014), http://www.unizg.hr/rektorova/upload/Biodizel_Marko_Racar_završna.pdf
48. Skoog, D. A., West, D. M., Hooler, F. J., *Osnove analitičke kemije*, Zagreb, 1999
49. Gallager, P. K., Brown, M. E., *Handbook of thermal analisis and chalorimetry*, Volume 1, 1998., Amstedram, Nizuzemska, ELSEVIER
50. De Lima Da Silva, N., Garnica, J. A. G., Batistella, C. B., Maciel, M. R. W., Filho, R. M., Use of experimental design to investigate biodiesel production by multiple-stage Ultra-Shear reactor, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 2672–2677.
51. Silva, G. F., Camargo, F. L., Ferreira, A. L.O., Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 407–413.
52. Goodrum, J. W., Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow, *Biomass Bioenergy* 22 (2002) 205–211.
53. Carareto, N. D. D., Kimura, C. Y. C. S., Oliveira, E. C., Costa, M. C., Meirelles, A. J. A., Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol, *Fuel* 96 (2012) 319–326.
54. Atapour, M., Kariminia, H.-R., Moslehabadi, P. M., Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil, *Proc. Saf. and Env. Prot.*, 92 (2014) 179–185.
55. Rashid, U., Anwar, F., Ashraf, M., Saleem, M. Yusup, S., Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: Biodiesel production, *En. Conv. and Manag.* 52 (2011) 3034–3042.

8. ŽIVOTOPIS

Marko Racar rođen je 8. rujna 1991. godine u Koprju. Osnovnu školu pohađao je u OŠ Rivarela, Novigrad. Srednju školu završio je 2010. godine kao kemijski tehničar u Prirodoslovno i grafičkoj školi u Rijeci. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja osvaja 3. mjesto na županijskom natjecanju iz kemije te sudjeluje na Grand Prix Chimique na temelju čega se izravno upisao na studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završava 2013. godine s najvećom pohvalom, *summa cum laude*, nakon čega upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Tijekom preddiplomskog studija nagrađen je s četiri nagrade Fakulteta za najboljeg studenta akademske godine 2010./2011., 2011./2012., 2012./2013. i 2013./2014. te nagradom za najboljeg studenta na studiju Ekoinženjerstvo 2013./2014., sudjelovao je na Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera 2013. s posterom kao suradnik na radu „*Organokatalitička aktivnost novih gvanidinskih derivata*“, Z. Glasovac, A. Briš, D. Margetić, M. Eckert-Maksić, osvojio je Rektorovu nagradu za rad „*Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa dobivanja biodizela metodom odzivnih površina*“ te na istu temu održao predavanje na međunarodnom simpoziju Fuels 2014 (Šibenik, listopad 2014) i na Simpoziju studenata kemičara 2014 (Zagreb, listopad. 2014). Sudjelovao je na Case Study Competition 2013., dobitnik je stipendije Grada Novigrada (2006.-2012.) i Istarske županije (2012.-2015.) te je odrađivao laboratorijske demonstrature na Zavodu za fizikalnu kemiju. Aktivno se služi engleskim i talijanskim jezikom.