

# Dobivanje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa

---

**Antolić, Anja**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:608618>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-05**



*Repository / Repozitorij:*

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

**Anja Antolić**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Anja Antolić

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Ante Jukić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Monika Šabić Runjavec, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Katarina Mužina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Primijenjena kemija

**Anja Antolić**

## **Završni rad**

### **Dobivanje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Ante Jukić
2. prof. dr. sc. Elvira Vidović
3. dr. sc. Monika Šabić  
Runjavec

Zagreb, 2024.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, pod stručnim vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića*

*Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Miji Gotovuša na pomoći i susretljivosti tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada i pisanju rada.*

*Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na ugodnoj radnoj atmosferi i kolegijalnosti*

*Zahvaljujem se svojim kolegama i prijateljima na podršci tijekom studija.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na podršci tijekom cijelog obrazovanja.*

## SAŽETAK RADA

### *Dobivanje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa*

U ovom radu je opisan postupak dobivanja biodizela iz otpadnog alkohola fuselola i otpadnog suncokretovog ulja od prženja hrane. Cilj ovog završnog rada je ispitati utjecaj reakcijskih faktora na iskorištenje biodizela, odnosno modelirati reakcijski sustav primjenom faktorskog plana i metodologije odzivnih površina. Motivacija za provođenje ovog rada pojavila se kao sve veća potreba za pronalaskom obnovljivog goriva kao zamjene za fosilna goriva. *Direktiva o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora* (RED II/ EU 2018/2001) - zahtjeva od država članica da zajednički osiguravaju da udio energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj konačnoj bruto potrošnji energije u Europskoj Uniji 2030. bude najmanje 32 %. Značajni reakcijski faktori za ovaj sustav su: temperatura, molarni omjer alkohola i ulja, maseni udio katalizatora KOH i broj okretaja miješala. Glavni rezultati upućuju na to da porast molarnog omjera reaktanata, masenog udjela katalizatora i broja okretaja miješala imaju pozitivan utjecaj na iskorištenje biodizela, dok porast temperature reakcije ima negativan utjecaj na iskorištenje biodizela. Najveće eksperimentalno iskorištenje od 56,3 mol. % dobiveno je pri uvjetima temperature od 60 °C, vremenu reakcije od 60 min, molarnom omjeru reaktanata od 12:1, masenom udjelu KOH od 3 % te broju okretaja miješala od 375 min<sup>-1</sup>. Model je uspješno validiran za svih pet ispitanih slučajeva.

**Ključne riječi: biodizel, transesterifikacija, fuselol, <sup>1</sup>H NMR, reakcijski faktori, optimizacija**

## SUMMARY

### *Synthesis of biodiesel from waste alcoholic mixtures*

This thesis describes biodiesel production from waste alcohol fuselol and waste sunflower oil for frying food. The goal of this final work is to examine the influence of reaction factors on the reaction conversion for biodiesel from waste oil and waste alcohol, that is, to model the reaction system using the response surface methodology. The motivation for writing and conducting this work emerged as the growing need to find a renewable fuel to replace fossil fuels. Directive on the promotion of the use of energy from renewable sources (RED II/ EU 2018/2001) - requires the Member States to jointly ensure that the share of energy from renewable sources in the total final gross energy consumption in the Union in 2030 is at least 32 %. Important reaction factors for this system are: temperature, molar ratio of alcohol and oil, mass fraction of KOH catalyst and number of revolutions of the mixer. The main results indicate that an increase in the molar ratio of reactants, the mass fraction of the catalyst and the number of revolutions of the mixer have a positive effect on the reaction conversion, while an increase in the reaction temperature has a negative effect on the reaction conversion. The highest experimental conversion of 56.3 mol. % was obtained at a temperature of 60 °C, reaction time of 60 min, a molar ratio of reactants of 12:1, a mass fraction of KOH of 3 %, and a stirring speed of 375 min<sup>-1</sup>. The model was successfully validated for all five examined cases.

**Key words: biodiesel, transesterification, fuselol, <sup>1</sup>H NMR, reaction factors, optimization**

# SADRŽAJ RADA

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD .....  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....   | 2  |
| 2.1. BIODIZEL.....   | 2  |
| 2.1.1. Direktiva Europske Unije i uvođenje normi .....           | 2  |
| 2.1.2. Primjena biodizela u dizelskom motoru kroz povijest ..... | 5  |
| 2.1.3. Prednosti i nedostaci biodizela u odnosu na dizel .....   | 6  |
| 2.1.4. Komercijalni biodizel.....                                | 8  |
| 2.2. Transesterifikacija .....                                   | 8  |
| 2.2.1. Vrste transesterifikacije .....                           | 9  |
| 2.2.2. Vrste katalizatora u reakciji.....                        | 13 |
| 2.2.3. Reaktanti u reakciji transesterifikacije .....            | 15 |
| 2.3. Fuselol.....  | 19 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                     | 23 |
| 3.2. METODE.....   | 26 |
| 3.2.1. Sinteza prema dizajnu eksperimenta.....                   | 26 |
| 3.2.2. <sup>1</sup> H NMR ANALIZA.....                           | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....                                     | 29 |
| 4.1. Metodologija odzivnih površina.....                         | 29 |
| 5. ZAKLJUČAK .....   | 46 |
| 6. POPIS LITERATURE.....   | 47 |
| 7. POPIS KRATICA.....  | 50 |



# 1. UVOD

Klimatske promjene, globalno zatopljenje, pretjerano iscrpljivanje neobnovljivih izvora energije i porast cijena energije predstavljaju glavne probleme današnjice u cijelom svijetu, a izgaranje fosilnih goriva ujedno je glavni izvor emisije stakleničkih plinova. Povećana svijest o zagađenju zraka, postignula je vrhunac nakon što je premašena kritična granica udjela ugljikovog dioksida u atmosferi od 400 ppm u 2016. godini. Traganje za obnovljivim i ekološki prihvatljivim gorivom traje desetljećima zbog rizika od iscrpljivanja fosilnih goriva i njihovih štetnih aspekata. Povećanje postotka čistih i obnovljivih izvora energije uz zadovoljenje energetske potražnje, postalo je od iznimne važnosti. [1] Kao alternativa dizelskom gorivu, mineralnog porijekla dobivenom iz nafte, pojavio se biodizel. Sam naziv „biodizel“ govori da se radi o obnovljivom gorivu dobivenom iz biomase. Biodizel kao alternativno gorivo može se koristiti čisto ili kao mješavina s dizelom mineralnog podrijetla. Već u samom nazivu, prefiks *bio* označava da se dobiva iz biljnih sirovina (soja, repica, suncokret, lan, kokos, kukuruz itd...) u što se također ubrajaju masnoće (trigliceridi) životinjskog podrijetla. Tijekom povijesti je bilo puno pokušaja dobivanja biodizela iz različitih biosirovina, a glavni zadatak je bio uvesti standarde kvalitete za biodizel koji će se primjenjivati u različitim državama u svijetu. [2]

U ovom je završnom radu praćen utjecaj reakcijskih faktora na iskorištenje reakcije sinteze biodizela iz otpadnog ulja od prženja hrane i otpadnih alkoholnih smjesa, u prisutnosti kalijevog hidroksida kao katalizatora. Reakcijski je sustav modeliran, optimiran i validiran u promatranom rasponu reakcijskih faktora primjenom statističkog dizajna pokusa i metodologije odzivnih površina.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. BIODIZEL

U posljednja dva stoljeća zabrinjavajuće je porasla stopa potrošnje fosilnih goriva. Kao alternativa dizelu i srodnim fosilnim gorivima, pojavio se biodizel: ekološki prihvatljivo kapljevito gorivo koje se sastoji od nezasićenih i zasićenih alkilnih estera masnih kiselina. Može se dobiti iz izvora poput biljnih ulja, životinjskih masti. Pojam biodizel postao je sve popularniji nakon pojave riječi „biodizel“ 1984. godine u časopisu Power Farming iz Sydneya, Australija. [3]

#### 2.1.1. Direktiva Europske Unije i uvođenje normi

Znano je da danas postoje različiti obnovljivi izvori energije, izvori biomase koji se mogu upotrijebiti za proizvodnju biogoriva (bioetanol i biodizel) uz znatno smanjenje CO<sub>2</sub> emisije u atmosferu za razliku od neobnovljivih izvora energije. Politika i strategija EU je smanjenje CO<sub>2</sub> emisije u atmosferu u budućnosti te promicanje upotrebe biogoriva i drugih obnovljivih izvora energije za proizvodnju energije u sektoru prometa. *Direktiva o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora* (RED II/ EU 2018/2001) - zahtjeva od Država članica da zajednički osiguravaju da udio energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj konačnoj bruto potrošnji energije u Uniji 2030. bude najmanje 32 %. [4] Prema spomenutoj Direktivi pod terminom biogoriva smatra se: smjesa biogoriva i derivata mineralnog porijekla u skladu s propisanim normama (EN 590 i EN 228), biogorivo ili čisto biogorivo u većem postotku sadržano u gorivu mineralnog porijekla, goriva dobivena iz biogoriva kao što je etil-tercijarni-butil-eter ili ETBE. Tehnička unaprjeđenja u automobilskim industrijama danas omogućuju korištenje smjese biogoriva i goriva porijeklom iz nafte. Mineralno gorivo koje sadrži do 7 vol. % biodizela (FAME) smatra se mineralnim, a za sve veće udjele gorivo se klasificira kao biogorivo. [5]

Budući da se biodizel proizvodi iz biljnih ulja raznog podrijetla i kvalitete, bilo je potrebno uvesti standarde kvalitete goriva kako bi se jamčio nesmetan rad motora. Uvođenje standardizacije ključno je za uspješno plasiranje biodizela na tržište, pa su smjernice i norme nužne. Austrija je prva zemlja koja je definirala i odobrila standarde za metilne estere (eng. FAME) iz repičinog ulja kao dizelsko gorivo. Slijedile su ju druge države koje prihvataju slične standarde (Italija, Francuska 1993., Češka Republika 1994., Švedska i SAD 1996.) Kvaliteta biodizela u Europi

(EU) zadana je kao norma EN 14214, a u SAD-u se određuje prema ASTM i označava se kao norma D6751. Značajke koje definiraju biodizel su završetak reakcije transesterifikacije, uklanjanje glicerina, potpuno uklanjanje katalizatora, prisutnost slobodnih masnih kiselina, tragovi alkohola, i sadržaj sumpora. Odabir polaznih sirovina koje se koriste za proizvodnju biodizela (suncokret, soja, repica) posljedica su malih razlika u odgovarajućim osobinama biodizela koje se propisuju u različitim državama kao standard.[2-3, 6] Biogorivo koje se može koristiti u čistom obliku u motorima mora biti u skladu s odgovarajućim normama koje su definirane u sljedećoj tablici (Tablica 1.) :

Tablica 1. Definirane značajke za biodizel prema EN 14214 [7]

| Biodizel                                     | Jedinica           | Euro norma<br>EN 14214 |
|--|--------------------|------------------------|
| <b>Sadržaj FAME</b>                          | % (m/m)            | min. 96,5              |
| <b>Gustoća, 15 °C</b>                        | kg/m <sup>3</sup>  | 860-900                |
| <b>Viskoznost, 40 °C</b>                     | mm <sup>2</sup> /s | 3,5-5,00               |
| <b>Plamište</b>                              | °C                 | Min. 101<br>Max. -     |
| <b>Cetanski broj</b>                         | -                  | Min. 51,0<br>Max. -    |
| <b>Oksidacijska stabilnost,<br/>110 °C</b>   | h                  | Min. 8,0<br>Max. -     |
| <b>Kiselinski broj</b>                       | mgKOH/g            | Min. -<br>Max. 0,50    |
| <b>Jodna vrijednost</b>                      | g joda/100 g       | Min.-<br>Max. 120      |
| <b>Metilni ester linolenske<br/>kiseline</b> | % (m/m)            | Min.-<br>Max. 12,0     |

|   |                  |                     |
|---|------------------|---------------------|
| <b>Polinezasićene masne<br/>kiseline (&gt; 4 dvostruke<br/>veze</b> | % (m/m)          | Min.-<br>Max. 1,00  |
| <b>Udio metanola</b>  | % (m/m)          | Min. -<br>Max. 0,20 |
| <b>Udio monoglicerida</b>   | % (m/m)          | Min.-<br>Max. 0,70  |
| <b>Udio diglicerida</b>   | % (m/m)          | Max. 0,20           |
| <b>Udio triglicerida</b>  | % (m/m)          | Max. 0,20           |
| <b>Slobodni glicerol</b>  | % (m/m)          | Max. 0,02           |
| <b>Ukupni glicerol</b>  | % (m/m)          | Max. 0,25           |
| <b>Sadržaj vode</b>   | % (m/m)          | Max. 0,050          |
| <b>Ukupna kontaminacija</b>   | mg/ kg           | Max. 24             |
| <b>Sadržaj sulfatnog<br/>pepela</b>                                 | % (m/m)          | Max. 0,02           |
| <b>Sadržaj sumpora</b>  | mg/kg            | Max. 10             |
| <b>Metali I. skupine<br/>(Na+K)</b>                                 | mg/kg            | Max. 5,0            |
| <b>Metali II. skupine<br/>(Ca+Mg)</b>                               | mg/kg            | Max. 5,0            |
| <b>Sadržaj fosfora</b>  | Mg/kg            | Max. 4,0            |
| <b>Cu korozija (3h, 50 °C)</b>                                      | Stupanj korozije | 1                   |
| <b>CFPP</b>   | °C               |                     |
|   | Ljeto            | 0                   |
|   | zima             | -20                 |

## 2.1.2. Primjena biodizela u dizelskom motoru kroz povijest

Tijekom sedamnaestog stoljeća, bilo je puno pokušaja razvoja motora s unutarnjim izgaranjem još prije samog izuma dizelskog motora. Njemački inženjer, Rudolf Diesel pisao je o teoriji i konstrukciji toplinskog motora u svom eseju 1893. godine. [8] Diesellov željezni cilindar s pogonom na naftu i zamašnjakom u bazi spominje se u povijesnim izvješćima kao prvo vozilo s pogonom na biogorivo. Njegov prvi uspješan motor na kojem je radio, radio je na ulju od kikirikija u Augsburgu u Njemačkoj 10. kolovoza 1893. Danas se na taj dan 10. kolovoza obilježava „Međunarodni dan biodizela“. Motor koji je u potpunosti radio na ulje od kikirikija predstavljen je na Svjetskoj izložbi u Parizu 1900. godine, a demonstrirala ga je francuska tvrtka Otto (a ne sam Rudolf Diesel, kako je često navedeno). U svom govoru prije smrti, godine 1912., spomenuo je da „upotreba biljnih ulja za motorna goriva danas se može činiti beznačajnom, ali takva ulja mogu postati, tijekom vremena, jednako važna kao nafta i proizvodi od ugljenog katrana u današnje vrijeme“. Parni strojevi bili su uobičajeni u njegovo doba, pa je dizellov izum motora s unutarnjim izgaranjem, gdje se izgaranje i kretanje klipa odvijalo kroz izotermnu reakciju tada bio pravo otkriće. Usprkos njegovoj inovaciji, prvi modeli Diesellovog motora bili su neprikladni za automobile i vlakove zbog svoje glomaznosti. [3]

Istovremeno s Diesellovim motorom, razvijali su se drugi alternativni motori s izgaranjem koji su mogli raditi na različitim gorivima kao što su alkohol, plinski ugljen i kerozin. Diesel motori razvijeni oko 1900-tih bili su prilagođeni različitim gorivima zbog svog složenog sustava ubrizgavanja. Njegovi motori brzo su stekli popularnost početkom 20. stoljeća zbog pouzdanosti, snage, i ekonomične potrošnje goriva. Diesel je težio stvaranju učinkovitog motora. Zamislio je korištenje pouzdanih čistih biljnih ulja za povećanje samodostatnosti nerazvijenih zemalja i zemalja u razvoju, poput zemalja Azije i Afrike, gdje goriva temeljena na nafti nisu bila dostupna. Nakon njegove smrti, naftna industrija razvila je nusproizvod nazvan „dizelsko gorivo“, koji je mogao pokretati modificirani dizelski motor. Negdje u to vrijeme, industrija se usmjerila prema gorivima na bazi nafte, a fokus na alternativna goriva je izgubljen. Već 1920-tih proizvođači dizelskih motora su prilagodili motore za rad s gorivima niske viskoznosti, umjesto viskoznih goriva poput biodizela ili čistih biljnih ulja. Problemi su se pojavili pojavom prve naftne krize 1970-tih godina jer došlo do nestašice goriva na bazi nafte, a postojeći motori radili su posebno na dizel i nisu se mogla koristiti goriva na bazi biomase. [3]

Tijekom drugog svjetskog rata uvoz goriva na bazi nafte postao je sve teži, što je dovelo do pojačanog interesa i potražnje za biogorivima. Nedostatak opskrbe potaknuo je interes mnogih zemalja kao što su Njemačka, Belgija, Velika Britanija, Francuska, Brazil, Indija, Kina, Amerika i drugih na istraživanja i primjenu novih alternativnih goriva. Henry Ford, američki automobilski poduzetnik, pokazao je veliki interes za alternativna goriva. Naime, do drugog svjetskog rata, usjevi soje u SAD-u koristili su se uglavnom za proizvodnju ulja, čime je 1941. bio inspiriran razvoj „automobila na soju“. Nestabilna politička situacija na Bliskom istoku pridonijela je pojavi ozbiljnog deficita opskrbe diljem svijeta. Zemlje proizvođači i izvoznici nafte, zemlje OPEC-a smanjile su opskrbu zemljama nečlanicama, pa je time dodatno porasla motivacija drugih zemalja za proizvodnjom biodizela. Druga energetska kriza izbila je kada su napadnute iranske rafinerije nafte 1978. godine, čime je zatvoreno pet posto svjetskog izvoza nafte. [3]

U dvadeset prvom stoljeću porasla je potreba za alternativnim gorivima zbog sve veće zabrinutosti oko klimatskih promjena, održivosti i emisije ugljika. Iz tih razloga, politike su počele nuditi poticaje i subvencije za razvoj industrije biodizela. Globalno se provode inicijative za biodizel kojima su odobrene propisane mješavine dizela i biodizela. Usprkos tome, primjena čistih biljnih ulja (SVO) još nije doživjela isti porast kao goriva za dizelske motore. [3]

### **2.1.3. Prednosti i nedostaci biodizela u odnosu na dizel**

Postoji niz prednosti i nedostataka primjene biodizela u odnosu na mineralno dizelsko gorivo koji se mogu promatrati s ekološkog, ekonomskog i etičkog stajališta.

Biodizel se često naziva ugljično neutralnim jer je bioobnovljiv u svim aspektima: sirovina, produkt i nusprodukti su obnovljivi. Biorazgradiv je, čak bolje u odnosu na ulje iz kojeg je napravljen. Razgradivost metilnih estera nešto je bolja u odnosu na etilne estere. Dobiva se iz obnovljivih sirovina koje manje doprinose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruženja ugljikova dioksida. Ima visoku točku paljenja pa je sigurniji prilikom skladištenja i transporta u slučaju izlivanja ili sudara. Plamište za biodizel je iznad 100 °C, a za petrodizel je iznad 55 °C. Upotreba biodizela razgrađuje ostatke i naslage u cijevima za gorivo, što je još jedna potvrđena prednost. Dodatkom 1-2 % biodizela fosilnom dizelu povećava se njegova mazivost. Za razliku od običnog dizela, biodizel izgara uz manje sumpora i 80 % manje emisije CO<sub>2</sub> (ukupna bilanca) te ima manje supstanci i policikličkih aromata koji mogu djelovati mutageno. Osim toga, prednost

biodizela je otvaranje novih tržišta za višak proizvedenih masti i ulja koja se mogu koristiti za dobivanje biodizela. Ipak, samo dio biodizela dolazi od otpadnih proizvoda pa su suprotno tome, pokrenute brojne etičke diskusije po pitanju nestašice hrane i cijene hrane koja bi nepovoljno pogodila najmanje razvijena područja. Unatoč tome, korištenje biodizela može podupirati lokalno gospodarstvo i poljoprivrednike i time smanjiti ovisnost o uvozu nafte iz drugih zemalja. [2-3, 6]

Međutim, pri upotrebi biodizela javljaju se i neki nedostaci. U vozilima proizvedenim prije 1992. on bi razgradio dijelove prirodne gume. Također, za razliku od naftnog dizela, veće su emisije dušikovih oksida. Energetski sadržaj biodizela je manji, prosječno iznosi 35 MJ po litri, a naftnog dizela je 38,3 MJ po litri. Zatim, produkti koji nastaju otapanjem taloga u spremnicima goriva mogu uzrokovati začepljenje filtara. Prilikom skladištenja može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje ometaju ubrizgavanje goriva. Zbog više temperature stinjanja i tečenja biodizela, mogu se javiti problemi pri hladnijim uvjetima, pa se ti problemi rješavaju dodavanjem aditiva ili miješanjem klasičnog goriva za Diesel motore s biodizelom od repičinog ulja. Zbog svojih redukcijских svojstva, biodizel treba izbjegavati kontakt s metalima koji su poznati oksidacijski katalizatori poput bronce, kositra, olova, cinka i bakra. Troškovi biogoriva puno su veći od konvencionalnih goriva ili petrogoriva. Nedostatak dovoljne količine otpadnog ulja, nejestivih ulja i masti predstavljaju još jedan problem, jer je time dostupnost sirovina mala, a porast cijena sirovina ugrožava konkurentnost biodizela. [6, 9-10] U nastavku (Tablica 2.) su dane razlike u pojedinim vrijednostima za dizel i biodizel prema normama:

Tablica 2: Usporedba nekih obilježja dizela i biodizela prema normama [5,7]

|  | <b>Dizel<br/>EN 590</b> | <b>Biodizel<br/>EN 14214</b> |
|--|-------------------------|------------------------------|
| Gustoća, 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )    | 815-845                 | 860-900                      |
| Viskoznost, 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 2,000-4,500             | 3,500-5,000                  |
| Plamište, °C                           | > 55,0                  | > 100                        |
| Sadržaj sumpora, mg/kg                 | Max.10                  | Max.10                       |
| Sadržaj FAME                           | Max. 7 vol.%            | Min. 96,5 mas.%              |

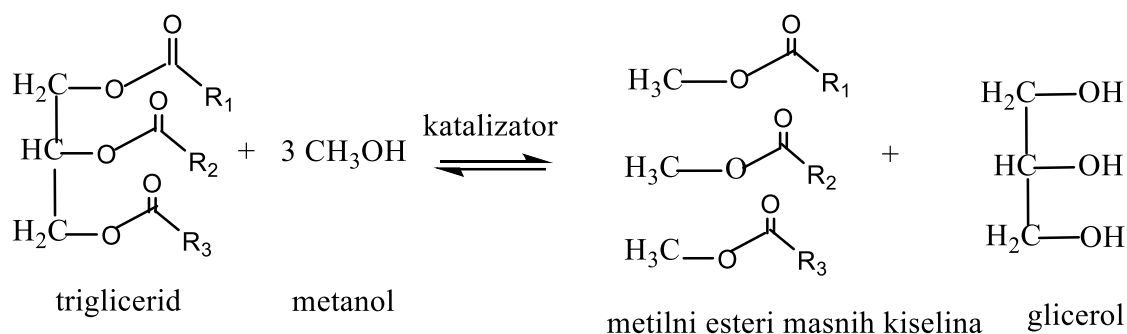
### 2.1.4 Komercijalni biodizel

Komercijalni biodizel proizvodi se iz biljnog ulja u odsutnosti vlage, koji se prethodno zagrijava na 60 °C te se dodaje natrijev metoksid u metanolu. Reakcija se provodi u zatvorenom reaktoru oko dva sata. Kao alkohol se najčešće koristi metanol (pri čemu nastaju metilni esteri masnih kiselina, eng. *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME)) ili etanol (pri čemu nastaju etilni esteri masnih kiselina, eng. *Fatty Acid Ethyl Esters* (FAEE)) i bazno je kataliziran natrijevim ili kalijevim hidroksidom. Za reakciju se često koristi metanol radi niže cijene i veće brzine reakcije. Za proizvodnju FAME može se koristiti bilo koja baza. U reakciji alkohola s masnim kiselinama nastaju mono-alkilni esteri masnih kiselina i neželjeni nusprodukt glicerol, koji se zbog svoje gustoće taloži na dnu reaktora i potom se uklanja. Za sad se prema normi za biodizel (HR EN ISO 14214), FAME primjenjuje u motornim vozilima s dizelskim motorima, koje sadrži mineralno dizelsko gorivo s do 7,0 vol.% FAME. [3,5,10]

## 2.2. Transesterifikacija

Transesterifikaciju ulja navijestili su irski kemičari Patrick i Dufy davne 1853. godine, a kao takva je zaživjela za proizvodnju biodizela tek 1937. godine kada je belgijski inženjer Georges Chavanne patentirao taj proces za proizvodnju goriva. Osnova za biodizel je reakcija transesterifikacije, proces u kojem se trigliceridi prevode u alkilne estere masnih kiselina i glicerol, uz prisutnost kiseline ili baze. Trigliceridi su glavna komponenta biljnih ulja ili životinjskih masti. Molekula triglicerida građena je od glavne skupine glicerola i tri lanca masnih kiselina vezanih na tri hidroksilne skupine. Ovaj proces je ključan za proizvodnju biodizela na globalnoj razini. Proizvodnja biodizela ovim putem ima brojne prednosti: korištenje obnovljivih izvora poput biljnih ulja i masti, korištenje otpadnih ulja pridonosi smanjenju otpada, promiče održivost i smanjuje emisiju stakleničkih plinova. Sljedeća Slika 1. prikazuje općenitu reakciju transesterifikacije:





Slika 1. Prikaz reakcije transesterifikacije s metanolom

Kombiniranjem triglicerida (triacilglicerola) i alkohola (npr. metanola) uz bazni katalizator nastaju metilni esteri masnih kiselina uz glicerol kao nusprodukt. Monogliceridi i digliceridi su intermedijeri u reakciji. S obzirom da su reakcije u koracima reverzibilne, dodaje se alkohol u suvišku radi potpune konverzije reaktanata. U nastavku će ukratko biti opisane vrste transesterifikacije te njihove prednosti i ograničenja.

## 2.2.1. Vrste transesterifikacije

Općenito reakcije transesterifikacije mogu se podijeliti na katalizirane i nekatalizirane transesterifikacije. Postoji nekoliko vrsta katalitičke transesterifikacije ovisno o izboru katalizatora koji ubrzavaju reakciju i poboljšavaju učinkovitost. Nekatalitička transesterifikacija podrazumijeva reakcije u superkritičnim uvjetima. Svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke.

### 2.2.1.1 Bazno katalizirana transesterifikacija

Transesterifikacija katalizirana bazama je najčešća metoda za dobivanje većine biodizela. Proizvodni pogoni za takvu vrstu transesterifikacije koriste homogene alkalne katalizatore (kalijevi ili natrijevi hidroksidi, karbonati ili alkoksidi). Primjena ovih katalizatora je isplativa jer su lako dostupni, relativno jeftini i prinosi biodizela su veliki. Ipak, korištenje ovih katalizatora ima i svoju negativnu stranu. Konkretno, sadržaj FFA (eng. *Free Fatty Acids*, slobodne masne

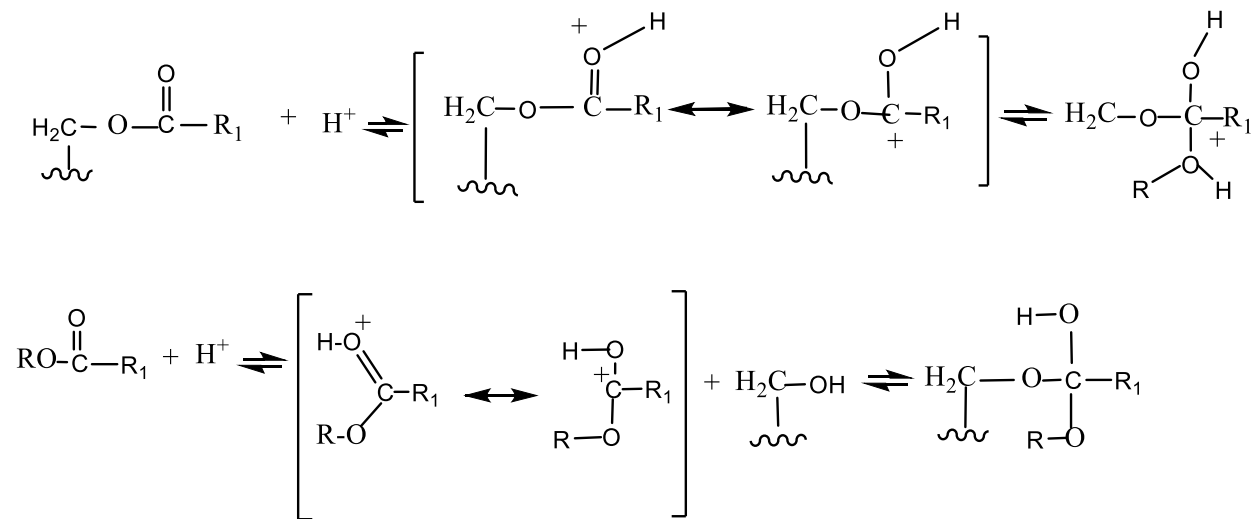
kiseline) veći od 0,5 mas.% može dovesti do neželjenog procesa, stvaranja sapuna odnosno saponifikacije čime je otežano odvajanje biodizela od glicerola i manji su prinosi biodizela. Saponifikacija može nastati korištenjem ulja u sintezi koje ima visoki sadržaj slobodnih masnih kiselina. Ukoliko je u sustavu prisutan higroskopni bazični katalizator, smanjuje se iskorištenje na biodizelu uslijed nastajanja neželjenih produkata reakcije, sapuna.[3,11-12]

### ***2.2.1.2. Kiselo katalizirana transesterifikacija***

Katalizirana transesterifikacija kiselinama je metoda koja koristi kiseline kao katalizatore u sintezi biodizela, najčešće sumpornu ( $H_2SO_4$ ) ili klorovodičnu ( $HCl$ ) kiselinu. Proces je relativno jednostavan i ne zahtjeva visokokvalitetne sirovine jer su kiseli katalizatori učinkoviti za pretvorbu sirovina s visokim sadržajem FFA uz izostanak saponifikacije. Ovaj proces je osobito pogodan za sirovine s visokim sadržajem FFA jer kiseli katalizatori mogu istovremeno katalizirati esterifikaciju FFA i transesterifikaciju triglicerida. Mehanizam reakcije (Slika 2.) odvija se u nekoliko koraka : (1) protonacija karbonilne skupine triglicerida, (2) nukleofilni napad alkohola i nastanak tetraedarskog međuprodukta, (3) pomak protona, i (4) razgradnja intermedijera. Ciklus se ponavlja dva ili više puta dok se svi trigliceridi ne pretvore u biodizel. Međutim, u odnosu na bazne katalizatore, reakcija s homogenim kiselim katalizatorima odvija se znatno sporije, zahtjeva kompliciranije pročišćavanje i uklanjanje katalizatora i nusproizvoda, potrebne su više temperature za reakcije, a korozivnost kiselih tvari može zahtijevati posebne materijale za reaktore i opremu, povećavajući dodatno troškove zbog čega metoda homogene kisele transesterifikacije nije naišla na široku industrijsku primjenu. [12-13]

Kako bi se izbjegli neki od navedenih problema povezani s homogenim katalizatorom, u transesterifikaciji za proizvodnju biodizela upotrebljavaju se heterogeni kiseli katalizatori. Heterogeni katalizatori su obično čvrsti, čime se olakšava njihovo odvajanje prilikom pročišćavanja i mogu se koristiti za ponovnu upotrebu. Najčešći heterogeni kiseli katalizatori su zeoliti, metal-oksidi (npr.  $ZrO_2$ ). Takvi katalizatori obično imaju visoku selektivnost za željenju reakcije, što poboljšava učinkovitost procesa i smanjuje količinu nusproizvoda. Uz to, njihovom upotrebom može se smanjiti količina otpadnih kemikalija i onečišćenja vode što ih čini ekološki prihvatljivijima. Naime, ti katalizatori većinom imaju nižu katalitičku aktivnost od homogenih

katalizatora, pa su moguće vremenski dulje reakcije ili niži prinosi produkta. Troškovi proizvodnje i regeneracije heterogenih katalizatora mogu biti visoki osobito za materijale poput zeolita. [12-13] Unatoč njihovim brojnim pogodnostima, da bi se održala njihova komercijalna održivost, potrebno je prevladati još nekoliko izazova uz daljnja istraživanja.



Slika 2. Prikaz mehanizma kiselo katalizirane transesterifikacije

### 2.2.1.3. Enzimska transesterifikacija

Enzimska transesterifikacija primjenjuje enzime, lipaze kao biokatalizatore za pretvorbu triglicerida u biodizel. Ova metoda u nekim slučajevima prednjači u odnosu na konvencionalne kemijske metode, ali ima i određene nedostatke. Lipaze čine najvažniju skupinu biokatalizatora koji kataliziraju hidrolizu masti u slobodne masne kiseline i glicerol. Točnije, u transesterifikaciji, lipaze kataliziraju pretvorbu triglicerida i alkohola (najčešće metanola ili etanola) u biodizel i glicerol. Lipaze mogu biti mikrobnog, biljnog ili životinjskog podrijetla. Neke od najčešće korištenih lipaza su: *Candida antartica* lipaza, *Pseudomonas cepacia* lipaza, *Aspergillus niger* lipaza, *Rhizomucor miehei* lipaza, *Thermomyces lanuginosus* lipaza i *Burkholderia cepacia* lipaza. U radu Shimade i sur. [14] opisan je sustav postupne metanolize i imobiliziranom lipazom *Candida antartica*. Metanoliza triacilglicerola s lipazom smatra se jednom od učinkovitijih reakcija za proizvodnju biodizelskog goriva iz otpadnog jestivog ulja jer lipaze kataliziraju ne

samo hidrolizu, već i esterifikaciju i transesterifikaciju u nevodenom mediju. Enzimske reakcije odvijaju se pri uvjetima niskih temperatura i tlakova, zahtijevaju manju potrošnju kemikalija za pročišćavanje što smanjuje troškove proizvodnje. [12,15] Također, lipaze pokazuju visoku selektivnost za željene reakcije, a primjenom enzimskih katalizatora smanjuje se ekološki otisak procesa jer su netoksični i biorazgradivi. Suprotno tome, enzimske reakcije pokazale su se sporijima, što može produljiti vrijeme proizvodnje, tijekom vremena enzimi mogu izgubiti aktivnost ili biti inhibirani prisutnošću alkohola, pa upravljanje omjerom alkohola i ulja treba biti pažljivo, a enzimski procesi mogu ponekad povećati složenost procesa.

#### ***2.2.1.4. Superkritična transesterifikacija***

Transesterifikacija u superkritičnim uvjetima pokazala se kao odlična zamjena za katalitičku transesterifikaciju i ujedno je najistaknutiji oblik nekatalitičke transesterifikacije jer se provodi u odsutnosti katalizatora. Metoda koristi superkritične tekućine, primjerice metanol kao otapalo i reagens. [12] Tvar koja prelazi svoje kritične točke tlaka i temperature poprima svojstva između tekućine i plina i zove se superkritična tekućina. Znanstvenici Saka i Kusdiana prvi su opisali mehanizam reakcije triglicerida s metanolom u superkritičnim uvjetima. Superkritična obrada na 350 °C, 43 MPa i 240 s, s molarnim omjerom od 42:1 u metanolu je optimalni uvjet transesterifikacije repičinog ulja u biodizelsko gorivo. Velika prednost ove metode bila je u tome što su slobodne masne kiseline prisutne u ulju mogle istovremeno esterificirati u superkritičnom metanolu. [16] Nekatalitička transesterifikacija, osobito superkritična transesterifikacija nudi inovativan pristup proizvodnji biodizela koji izostavlja potrebu kemijskih katalizatora. Uz mnoge prednosti koje ova metoda nudi, poput ubrzane reakcije i obrade sirovina niže kvalitete, troškovi opreme i visoki energetske zahtjevi iziskuju izazove koji se mogu savladati daljnjim razvojem i optimizacijom ove tehnologije u budućoj proizvodnji biodizela.

### **2.2.2 Vrste katalizatora u reakciji**

Katalizatori imaju važnu ulogu u procesu transesterifikacije kod dobivanja biodizela, jer ubrzavaju reakciju triglicerida i alkohola i na taj način omogućuju konverziju u biodizel i glicerol. Odabir vrste katalizatora određen je vrstom sirovine i količinom FFA. Mogu se svrstati u nekoliko kategorija: homogeni koji mogu biti kiseli ili alkalni, heterogeni kiseli ili alkalni i enzimski katalizatori. Svaki od njih je u nečemu bolji ili lošiji za dobivanje estera masnih kiselina. Podjela i njihova usporedba dana je u Tablici 3. :

Tablica 3. Podjela i usporedba pojedinih katalizatora u reakciji transesterifikacije

| <b>Katalizator</b>        | <b>Primjer</b>   | <b>Prednosti</b>  | <b>Ograničenja</b>  |
|---------------------------|--|---|---|
| <b>Homogeni alkalni</b>   | KOH, NaOH, CH <sub>3</sub> ONa, CH <sub>3</sub> OK   | Velika brzina reakcije, lako dostupni, zahtijevaju skromne reakcijske uvjete, aktivniji od kisika   | Mogućnost neželjene nuspojave saponifikacije, osjetljivost na prisutnost FFA i vode, problemi odvajanja nakon reakcije, ne mogu se opet koristiti |
| <b>Homogeni kiseli</b>    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl   | Nisu osjetljivi na prisutnost FFA i vode, moguća istovremena esterifikacija FFA i transesterifikacija triglicerida  | Potrebna visoka temperatura reakcije, dugo vrijeme trajanja procesa, visoki omjer alkohola i ulja   |
| <b>Heterogeni alkalni</b> | MgO, CaO, SrO, Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> X4H <sub>2</sub> O | Pojednostavljeno odvajanje i pročišćavanje, ponovna upotreba katalizatora i mogućnost regeneracije, veća selektivnost, ekološki prihvatljiva proizvodnja          | Manja brzina reakcije uz višu temperaturu reakcije, trenutno manja učinkovitost od homogenih baznih katalizatora                                  |
| <b>Heterogeni kiseli</b>  | Zeoliti, ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ionske tekućine                                       | Nisu osjetljivi na prisutnost FFA, moguća istovremena esterifikacija FFA i transesterifikacija triglicerida, ponovna upotreba i mogućnost regeneracije            | Dugo vrijeme trajanja procesa, visoka cijena katalizatora, niska aktivnost, manje učinkoviti od homogenih baznih                                  |
| <b>Enzimski</b>           | Lipaze bakterija, gljiva i kvasaca   | Sigurni za okoliš, temperatura reakcije između 30 i 50 °C, selektivnost prema supstratu, moguća istodobna esterifikacija i transesterifikacija FFA i triglicerida | Skupa proizvodnja enzima, manja brzina reakcije u odnosu na alkalne, nije moguća regeneracija   |

## 2.2.3. Reaktanti u reakciji transesterifikacije

### 2.2.3.1. Biosirovine

Odabir biosirovina igra ključnu ulogu u proizvodnji biodizela, jer sastav masnih kiselina u biosirovinama definira svojstva biodizela i utječe na daljnju proizvodnju. Biodizel se može kategorizirati prema izvoru sirovine i prema tome može biti proizveden iz jestivog ulja, ulja nejestivih biljaka, otpadnih ulja ili otpadnih životinjskih masti i ulja algi te iz genetski modificiranih algi.

Prva generacija biodizela koristi sirovine koje se koriste za ljudsku prehranu zbog visokog energetskeg sadržaja. Proizvodnja biodizela iz jestivih ulja bila je popularna početkom biodizelske ere zbog jednostavnosti procesa i velike raspoloživosti sirovina. Najčešće sirovine od jestivih biljnih ulja su sojino ulje, repičino, ricinusovo, palmino, kokosovo, kukuruzno i suncokretovo. SAD je najveći proizvođač sojinog ulja pa je njihova glavna sirovina upravo sojino ulje. Zrno soje je također sirovinski materijal za biodizel u Brazilu i Argentini. Brazil još koristi ricinusovo i palmino zrno. Palmino ulje je biosirovina korištena u Maleziji, Indoneziji i Tajlandu. Europa je većinski usmjerena na proizvodnju biodizela iz repičinog ulja. Ipak, ekološka osjetljivost jestivih biljaka, krčenje šuma, visoke cijene i velike količine dostupnog nepoljoprivrednog zemljišta potaknule su ove zemlje na pronalazak zamjenskih biosirovina koje se dobivaju iz nejestivih biljaka. [3]

U drugu generaciju biodizela spadaju biodizeli dobiveni iz nejestivih usjeva. Nejestivi usjevi uzgajaju se na nepogodnim zemljištima za ratarske usjeve jer imaju manju potrebu za gnojivom ili vodom, a to takve plantaže čini ekonomičnijima. Neke nejestive biljke koje služe kao sirovine za proizvodnju biodizela su: jatropha, pamuk, jojoba, mahua, karanja, duhan, kaučukovac, nim, pravi lan i druge. Jatropha je biljka koja zahtjeva minimalna ulaganja i može sadržavati 20-60 % ulja, a uzgaja se u tropskim područjima Afrike, Azije, Indije i Južne Amerike. Jojoba može imati 48-56 % ulja i preživljava u pustinjским i sušnim područjima Indije, Južne Afrike, SAD-a i Meksika. Mahua biljka sadrži 35-50 % ulja, a rasprostranjena je i uzgaja se u sušnim područjima azijskih zemalja. Sjemenke karanja biljke sadrže 10-33 % ulja i uzgajaju se u suptropskim i tropskim regijama, osobito u jugoistočnoj Aziji i Indiji. Navedene biljke imaju mnoge pogodnosti: stabilnost u širokom rasponu klimatskih uvjeta, manja ekološka opterećenja, proizvodnja korisnih nusproizvoda, biorazgradivost, nizak sadržaj štetnih tvari, nemaju veze s prehrambenim usjevima, otpornost na bolesti i štetočine, moguća je sposobnost obnove degradiranih površina. Glavni

nedostatak sirovina druge generacije kod proizvodnih procesa je veći utrošak alkohola i manji prinos ulja u odnosu na jestive sirovine [3, 17-19]

Biodizel treće generacije proizvodi se iz rabljenog jestivog ulja (UCO, eng. *Used Cooking Oil*), otpadnih životinjskih masti (WAF, eng. *Waste Animal Fat*) i lipida mikroalgi. Porastom svjetske populacije, povećava se količina otpada, ali i nusprodukata u prehrambenim industrijama. UCO se trenutno smatra jeftinom sirovinom i ima potencijala s obzirom na kvalitetu i troškove proizvodnje. Prema literaturi [20] navodi se da je trenutno u EU proizvedeno oko 11,6 Mt/godišnje UCO-biodizela. Takva otpadna sirovina može se prikupljati iz: komercijalnih izvora kao što su ugostiteljski objekti ili restorani brze hrane ili iz rezervoara za skupljanje otpada koji služe za UCO domaće proizvodnje. Najveći izazovi industrijske primjene ulja i masnog otpada su rješenje nečistoće takvog otpada i nedostatka centraliziranog sustava prikupljanja tih materijala. [20] Postoje dvije vrste masnog otpada s obzirom na sadržaj FFA: smeđa mast (FFA > 15 % i voda) i žuta mast (FFA < 15 %). Žuta mast koja je uobičajena sirovina za biodizel, dobiva se nakon čišćenja i filtriranja. Životinjska mast je mješavina proteina, triglicerida, minerala i vode. Obilježja biodizela dobivenog iz WAF su: niska oksidacijska stabilnost zbog manjka prirodnih antioksidansa, visoki cetanski broj poboljšava zapaljivost i efikasnost izgaranja u motoru, nisko stanište zbog prisutnih FFA što može utjecati na probleme s protokom pri nižim temperaturama. Značajke proizvodnje biodizela iz izvora kao što su svinjska mast, mast riba i peradi te loj (ovaca, goveda i koza) opisana su u raznim studijima. [11,14]

Proizvodnja biodizela iz mikroorganizama poput cijanobakterija, bakterija, kvasca i mikroalgi nudi održivo i inovativno rješenje za energetske potrebe i istovremeno smanjuje štetan ekološki utjecaj na okoliš. Stoga se biodizeli proizvedeni iz algi također ubrajaju u biodizele treće generacije. Ova popularna tehnologija koristi biološke resurse i prirodne procese za stvaranje obnovljivog goriva rezultirajući brojnim prednostima, ali se suočava i s mnogim izazovima. Mikroalge su fotosintetski mikroorganizmi koji rastu uz pomoć sunčeve svjetlosti i CO<sub>2</sub> koji služe kao izvor energije i ugljika. Biomasa mikroalgi sastoji se vrijednih staničnih komponenti kao što su lipidi, ugljikohidrati, proteini, pigmenti i antioksidativne molekule te zbog toga ima velik značaj u industrijama za dobivanje biogoriva, kozmetike, boja, lakova, pročišćavanje otpadnih voda, hrane i drugih. Proces proizvodnje biodizela iz mikroalgi odvija se u više koraka: selekcija soja uljanih mikroalgi, masovni uzgoj, žetva, razbijanje stanice, ekstrakcija lipida. Neke prednosti



mikroalgi u usporedbi s konvencionalnim biljnim izvorima lipida su: mogućnost uzgoja na neobrađivom zemljištu i u oceanu, raznovrsnost uzgojnih uvjeta, visok sadržaj lipida po stanici, produktivnost, korištenje morskih voda i industrijskih otpadnih voda. [15] Mikroalge su prilagodljive različitim klimatskim uvjetima i geografskim područjima, pa se mogu uzgajati u otvorenim bazenima ili fotobioreaktorima pod kontroliranim uvjetima. Mikroorganizmi i mikroalge brzo rastu i pritom rabe ugljični dioksid čime doprinose smanjenu emisije stakleničkih plinova. Unatoč mnogobrojnim istraživanjima još uvijek nije razvijen ekonomičan proces proizvodnje biodizela iz biomase algi. Sadržaj lipida u mikroalgama varira ovisno o vrsti, dostupnosti hranjivih tvari i uvjetima rasta, što utječe na kvalitetu biodizela i konzistentnost prinosa. Uzgoj algi u otvorenim sustavima često je podložan kontaminaciji neželjenim vrstama, što također utječe na produktivnost i kvalitetu biomase. [12-13, 15] Visoki troškovi proizvodnje koji uključuju učinkovite metode ekstrakcije lipida, specijaliziranu opremu i uzgoj u kontroliranim okolišnim uvjetima te tehnološki izazovi, koji bi zadovoljili učinkovitost i ekonomičnost proizvodnje, samo su neki od nedostataka dobivanja biodizela iz mikroorganizama. Kako bi ova tehnologija postala široko prihvaćena i ekonomski isplativa potrebno je prevladati znatne izazove.

Četvrta generacija biodizela koristi se naprednim metodama genetskog i metaboličkog inženjeringa kako bi prevladala izazove u optimizaciji treće generacije. Ove metode osnivaju se na modifikaciji genoma algi kako bi se optimirali njihovi metabolički putevi, poboljšala otpornost na stresne uvjete i povećala sinteza lipida. Genetski inženjering podrazumijeva direktnu promjenu DNA mikroalgi pomoću alata poput ZFN (cink-prsti nukleaze), TALEN-a (elektroforetske nukleaze slične transkripcijskom aktivatoru) i CRISP-Cas9 (ponavljajuće palindromske sekvence). Genetskom modifikacijom može se pridonijeti većoj ekstrakciji ulja iz mikroalgi induciranjem autolize. Visoka početna investicija, visoka cijena fotobioreaktora te mogućnost neravnoteže u ekosustavu jedne su od prepreka ove generacije. Iako je četvrta generacija još uvijek u razvoju, za sad je najbolji kandidat za biogoriva jer su prve tri generacije neučinkovite u smislu konkurentnosti zemljišta i etičke dileme. [15]

Sirovine koje se rabe za proizvodnju biodizela mogu znatno utjecati na njegovu kvalitetu. Zahvaljujući današnjoj tehnologiji proizvodnja biodizela moguća je iz bilo kojeg ulja biljnog ili životinjskog podrijetla. Već godinama se diljem svijeta koriste različita biljna ulja i drugi izvori masti kao sirovine. Na kraju se ukazala potreba za odgovarajućim početnim materijalom koji

osigurava visokokvalitetne lipide za transesterifikaciju i kasniju proizvodnju biodizela. Polazni materijal sastoji se od molekule triglicerida, koji ima tri duga niza masnih kiselina vezana za kostur glicerola. Masne kiseline razlikuju se po stupnju nezasićenosti i duljini lanca. Kratkolančane masne kiseline su na sobnoj temperaturu u kapljevitom stanju, a masne kiseline s 10 ili više atoma ugljika su pri sobnoj temperaturi krutine. [21] U svakom izvornom ulju različit je ukupni sadržaj masnih kiselina. Na performanse biodizela proizvedenog iz biljnih ulja svakako utječe stupanj nezasićenosti. Ulja s visokim udjelom zasićenosti daju biodizel s nižim stištem, pa je pri niskim temperaturama manja sklonost stvrđavanja. Od ulja koja su bogata nezasićenim masnim kiselinama, poput lanenog ulja, makovog ulja i ulja oraha može se proizvesti biodizel skloniji oksidaciji pa s time ima kraći rok trajanja i može se brže razgraditi. U usporedbi s drugim uljima, ulje za kuhanje često daje biodizel s dobrim obilježjima. Velika većina tih ulja ima jednu ili dvije dvostruke veze po lancu masne kiseline čime je zadovoljen optimalan rok trajanja i željena svojstva biodizela. Sastav masnih kiselina utječe i na fizikalna svojstva biodizela kao što su točka paljenja, viskoznost i stvrđavanje na niskim temperaturama. Svaka masna kiselina ima različitu sklonost stinjavanja i ukupni energijski sadržaj obzirom na broj ugljikovih atoma i broj dvostrukih veza. [14,18,20] Kao dobar izvor za proizvodnju biodizela pokazalo se canolino ulje, što ukazuje da ima potrebne kemijske karakteristike za postojan proizvod. Još jedna opcija za proizvodnju bilo je maslinovo ulje. Repičino ulje ima prednost pred drugima jer je genetski modificirano za proizvodnju povećane količine višestruko nezasićenog sadržaja. Hidrogenirana biljna ulja daju gorivo neželjenih svojstava pa nisu bila značajna za proizvodnju. [3] Korištena jestiva ulja pokazala su se atraktivnim za proizvodnju biodizela, osobito ona bogata visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina. U ovom radu korišteno je otpadno suncokretovo ulje za dobivanje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa, zbog prethodno navedenih uspješnih istraživanja i ekološkog razmišljanja kojem je primarni cilj recikliranje otpadnih sirovina koje potencijalno mogu poslužiti za dobitak korisnog produkta.

### **2.2.3.2. Alkoholi**

Kada govorimo o alkoholima kao reaktantima, metanol i etanol su alkoholi koji se koriste u većini proizvodnje. Istraživanja su pokazala da je metanol vrlo prikladan alkohol za transesterifikaciju zbog brže reakcije i dobre izolacije estera. Nabava etanola je relativno teža i skuplja. Etanol zbog većeg sadržaja vode je skloniji saponifikaciji. Bez obzira na njegove

pogodnosti, metanol se često dobiva iz neobnovljivog prirodnog plina, koji je manje održiv od bioetanola dobivenog iz biomase i vrlo je toksičan te zahtjeva stroge sigurnosne mjere prilikom rukovanja. Metanol se također može dobiti iz prirodnih izvora, no takvi postupci dobivanja još uvijek nisu toliko razvijeni kao što su za etanol i druge izomere viših alkohola. Izbor između etanola i metanola ovisi o balansiranju ovih čimbenika na temelju specifičnih zahtjeva i ograničenja procesa proizvodnje. Za proizvodnju biodizela također se mogu koristiti dugolančani alkoholi, kao što su 2-propanol i 1-butanol. Međutim, reaktivnost 1-butanola je niža od 2-propanola i zahtijeva toplinsku energiju za otapanje baznog katalizatora. Slično tome, 2-propanol zahtijeva više temperature za otapanje alkalnog katalizatora i zbog granatosti lanca može imati niži prinos biodizela. Još jedan izvor viših alkohola kojem će se više pozornosti posvetiti u nastavku je fuselno ulje. Dobivanje biodizela iz fusilnog alkohola pokazao se kao inovativan pristup korištenja nusproizvoda alkoholne industrije.[1, 12-13] Sarikoç je u svom istraživanju [22] potvrdio mješavinu dizel-biodizel-butanol sličnu petro-dizelu u pogledu energetske učinkovitosti. Mješavina viših alkohola nastalih tijekom fermentacije kao takva nudi ekološki i ekonomski održiv izvor za proizvodnju biodizela što nas je potaknulo na njegovo daljnje istraživanje. Fusilni alkoholi mogu se koristiti kao reaktanti u transesterifikaciji, zamijenjujući tradicionalne alkohole metanol i etanol.

### 2.3. Fuselol

Tijekom posljednjeg desetljeća uporaba fuselola (fuselnog ulja, fusilnog alkohola) u motorima s unutarnjim izgaranjem izazvala je veliku pozornost. Naime, fuselol je viši alkohol i dobiva se kao nusprodukt tijekom procesa fermentacije. Fuselol ima oksigeniranu kemijsku strukturu, a njegov istraživački oktanski broj je preko 105, kao etanol. Upravo zbog svojih svojstava sličnih etanolu, privlači pažnju istraživača. Riječ *fousel* na njemačkom jeziku znači *zao duh*. Pretpostavlja se da je ovo ime moglo biti dano fuselolu zbog njegove tamnosmeđe boje i specifičnog mirisa. Fuselol zaostaje kao uljasti sloj nakon uklanjanja alkohola iz fermentiranih smjesa uz određen postotak vode. Taj sekundarni sloj je prvi puta nazvan *fousel*. Dumas je 1984. godine proveo istraživanje o vrelištu fuselola dobivenog iz fermentiranog krumpira te je utvrdio da je njegovo vrelište između 130 °C i 132 °C. Do danas se fuselol obično koristio za proizvodnju izoamila,

acetata, biomaziva, biodizela. O upotrebi fuselola u motorima s unutarnjim izgaranjem nema studija do 2012. godine. Fuselol se može se dobiti destilacijom bilo koje fermentirane smjese. [1] Njegova struktura ovisi o vrsti fermentiranog proizvoda. Tipični fuselol je mješavina izomera različitih viših alkohola. Većinski izomeri u sastavu su: izo-pentanol, izo-butanol i 1-butanol, a ostali su 1-propanol, 1-pentanol, 3-metil-1-butanol, 2-propanol. Fizikalna i kemijska svojstva ovise o različitim faktorima, uključujući proces dekantiranja/destilacije, uvjete fermentacije i korištene bio-bazirane materijale. Fuselolu se pripisuju različite karakteristike i sastavi koji variraju ovisno o tim faktorima i dani su u Tablici 4. :

Tablica 4. Karakteristike i sastav fuselola [1]

| <b>komponenta</b> | <b>Kemijska formula</b>          | <b>Volumni udio % (v/v)</b> | <b>Gustoća (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Vrelište (°C)</b> |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Etanol            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O  | 9,58                        | 1,000                             | 100,0                |
| Voda              | H <sub>2</sub> O                 | 10,3                        | 0,789                             | 78,4                 |
| n-propil alkil    | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O  | 0,73                        | 0,803                             | 97,1                 |
| n-butil alkohol   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O | 0,73                        | 0,809                             | 117,73               |
| i-butil alkohol   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O | 16,6                        | 0,802                             | 108,0                |
| i-amilni alkohol  | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O | 63,93                       | 0,810                             | 131,1                |

U nastavku se razmatraju ključni reakcijski faktori i njihov utjecaj na iskorištenje u usporedbi s literaturnim izvorima [12-15, 23-34] koji se oslanjaju na utjecajne faktore procesa proizvodnje i pročišćavanja biodizela. Reakcijski faktori koji imaju velik utjecaj na iskorištenje su sljedeći: temperatura reakcije, vrijeme reakcije, koncentracija katalizatora, molarni omjer alkohola i ulja, miješanje i čistoća.

Reakcijska temperatura jedan je od često promatranih faktora jer se povišenjem temperature postiže i veća stopa reakcije zbog smanjena viskoznosti ulja. Temperatura reakcije može pozitivno ili negativno utjecati na učinkovitost reakcije, ovisno o odabiru katalizatora i alkohola u reakciji. Optimalna temperatura za proizvodnju biodizela obično se kreće u rasponu od 50 °C do 60 °C, ovisno o korištenom ulju i katalizatoru. [23-24] U radovima [25-26] provode se reakcije pri temperaturi između 60 °C i 70 °C. Međutim, temperatura iznad optimalne mogla bi smanjiti

proizvodnju biodizela jer se na taj način ubrzava saponifikacija triglicerida. Kako bi se spriječilo isparavanje alkohola, temperatura transesterifikacije bi trebala biti niža od vrelišta samog alkohola. [12]

Drugo, odabir vrste i količina katalizatora jako je povezan s vremenom reakcije. Primjerice, bazni katalizatori su aktivniji od kiselih katalizatora te uz skromne reakcijske uvjete rezultiraju visokim prinosom metilnih estera u kraćem vremenu. Glavna ograničenja homogenih katalizatora su moguće nuspojave saponifikacije i problemi odvajanja nakon reakcije. S druge strane, korištenje heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela uvelike pojednostavljuje odvajanje i pročišćavanje te su otporni na prisutnost FFA i vode, ali se za provođenje reakcije zahtijeva dulje trajanje procesa i potrebni su veći molarni omjeri alkohola i ulja. [12] Kalijev hidroksid pokazao se izvrsnim baznim katalizatorom u transesterifikaciji karanja ulja s konverzijom većom od 90 %. Reakcija se provodila jedan sat pri 65 °C, uz brzinu miješanja 600 okretaja u minuti uz udio katalizatora od 1 mas. % i 1,25 mas. %. [27] Metoksidi su se ipak pokazali učinkovitijim u odnosu na hidrokside s prinosom od gotovo 100 %. [28] Za proizvodnju biodizela iz jestivog palminog ulja i nejestivog ulja jatrophe pri reakcijskim uvjetima molarnog omjera metanola i ulja od 15:1, uz prisutnost katalizatora (CaO, SrO, CaMgO i CaZnO) od 3 mas. %, pri temperaturi od 65 °C, konvertiralo je više od 90 % palminog biodizela i više od 80 % biodizela jatrophe. [29] Detaljnija podjela katalizatora te njihove prednosti i ograničenja dani su u podnaslovu 2.2. u Tablici 3.

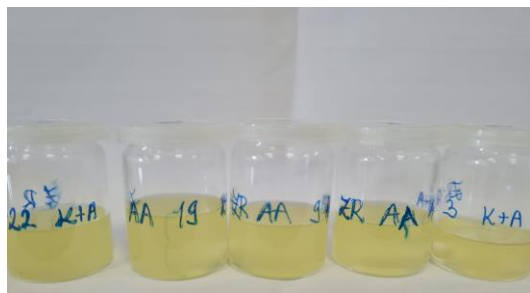
Zatim, molarni omjer alkohola i ulja također ima veliki utjecaj na iskorištenje reakcije pri proizvodnji biodizela. Naime, stehiometrijski omjer alkohola i ulja je 3:1 u reakciji transesterifikacije. Za dobivanje zadovoljavajuće konverzije, suvišak alkohola je neophodan. Omjer alkohola (metanola) i ulja koji je 6:1, pokazao se najboljim omjerom promatrajući homogene alkalne katalitičke sustave. [13,15,30] Proizvodnja alkil estera masnih kiselina iz smjese repičinog ulja i otpadnog ulja za prženje (s molarnim omjerom 4:1), uz maseni udio katalizatora NaOH od 1 mas. % i molarni omjer metanol/ulje od 6:1 pri 65 °C reakcijske temperature, rezultirala je konverzijom od 96,6 % u metil estere. [14] Prema istraživanju Freedmana i sur. [31] objavljeno je da je otpadno jestivo ulje, pri uvjetima reakcije za molarni omjer metanola i ulja 30:1, pri 65 °C, u vremenu od 69 sati, konvertiralo preko 90 % u biodizel. Druga studija je objavila prinos biodizela viši od 80 % iz sojinog ulja, pri trajanju reakcije od 2,5 sata, pri temperaturi od

65 °C, pri 450 okretaja u minuti, uz 0,1 mas. % NaOCH<sub>3</sub> kao katalizatora i molarnog omjera MeOH/ulje 10:1. [32]

Brzina reakcije je ključna za stvaranje metilnih estera masne kiseline jer ravnomjerno miješanje smjese alkohola i ulja uz katalizator pospješuje reakciju. Općenito veća brzina miješanja povećava iskorištenje na biodizelu jer se time osigurava ravnomjerno miješanje, no nije nužno uvijek tako. U literaturi [33] se navodi najveća konverzija biodizela (68,5 %) iz otpadnog sojinog ulja, pri reakcijskim uvjetima molarnog omjera metanola i ulja od 3:1, 0,5 mas. % NaOH katalizatora pri 55 °C i 250 o/min. U radu Demirbasa i sur. [34] ispitivali su se intenziteti miješanja na 200 min<sup>-1</sup>, 400 min<sup>-1</sup>, 600 min<sup>-1</sup> i 800 min<sup>-1</sup>, u trajanju od 60 minuta uz ostale konstantne faktore. Najveća konverzija dobivena je pri 400 min<sup>-1</sup>. Naime zbog reverzibilnosti transesterifikacije, pri manjem intenzitetu miješanja došlo je do slabog stvaranja produkta, a pri većem intenzitetu miješanja došlo je do saponifikacije.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Postupak sinteze biodizela iz otpadnog jestivog ulja (suncokretovog ulja iz Studentske menze) i otpadnog alkohola fuselola može se podijeliti na dva koraka. Prvi od njih je svakako vaganje reaktanata potrebnih za provođenje pokusa. U jednu bočicu stavlja se alkohol fuselol u kojeg je prethodno dodan katalizator KOH i na kraju magnetič. Tako pripremljena bočica stavlja se na magnetsku miješalicu i miješa preko noći. Zatim se posebno važe otpadno ulje. Na sljedećim slikama prikazane su odvage reaktanata. Prva slika (Slika 3.) označava odvage alkohola i katalizatora u staklenoj bočici, a druga slika (Slika 4.) odvage ulja.

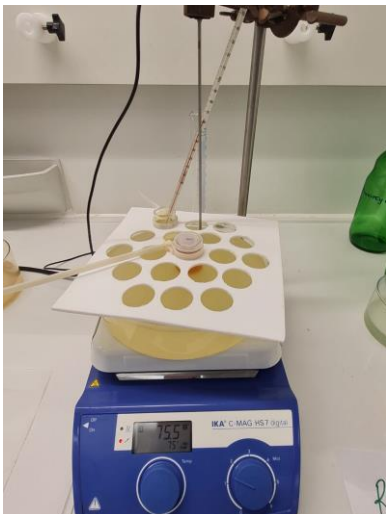


Slika 3. Odvage katalizatora i alkohola



Slika 4. Odvage ulja

Drugi korak je sinteza (Slika 5.). Prvo je potrebno namijestiti miješalicu na zadanu temperaturu i broj okretaja miješala. Temperaturu pratimo na termometru koji je uronjen u bočicu u kojoj je kontrolno otpadno ulje, jer je temperatura kontrolnog ulja ekvivalentna temperaturi u bočicama s reaktantima. Nakon što se postignula temperatura na miješalici, uranjaju se reaktanti u uljnu kupelj i termostatiraju miješajući oko pet minuta. Nakon što se reaktanti zagriju na zadanu temperaturu, izvade se iz kupelji i pomiješaju se. Bočica se vraća u uljnu kupelj i provodi se reakcija sinteze biodizela, transesterifikacija. Prati se temperatura na termometru i proteklo vrijeme reakcije. Nakon proteklog vremena bočica s uzorkom se vadi iz kupelji i stavlja u čašu s ledenom vodom kako bi se zaustavila reakcija, jer je reakcija moguća i pri sobnoj temperaturi. Na kraju se provodi uzorkovanje za  $^1\text{H}$  NMR analizu. Staklenom kapalicom uzima se sadržaj uzorka i stavlja u bočice koji se nose na NMR analizu (Slika 6.).



Slika 5. Odvijanje sinteze biodizela



Slika 6. Uzorkovanje za <sup>1</sup>H NMR analizu

### 3.1. Materijali

Potrebni materijali za sintezu opisani su u sljedećim tablicama (Tablica 5. i Tablica 6.). Prvom tablicom (Tablica 5.) dana je kemijska struktura suncokretovog ulja (ChemDraw) i njegova svojstva, dok su drugom tablicom (Tablica 6.) dane ostale korištene kemikalije za pokuse dobivanja biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa.

Tablica 5. Karakteristike otpadnog suncokretovog ulja

| Naziv  | Struktura | Svojstva   |
|--|-----------|--|
| Otpadno suncokretovo ulje<br>(iz Studentske menze<br>Zagreb) |           | sadržaj vode, $w(\text{H}_2\text{O})=$<br>0,510 % određeno po<br>normi HRN EN ISO<br>12937:2001<br>kiselinski broj 1,785 mg<br>KOH prema normi ASTM<br>D 664:2018<br>ulje se prethodno obradilo<br>filtracijom od ostataka |



|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  | hrane i nije bilo potrebno prethodno ukloniti vodu |
|--|--|--|

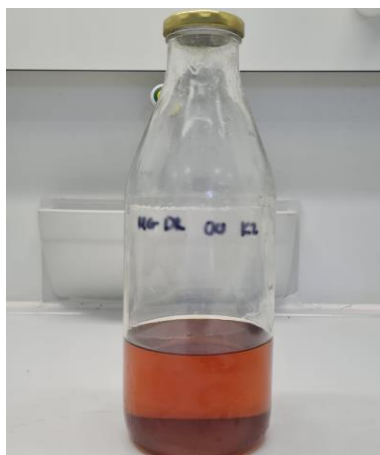
Tablica 6. Korištene kemikalije i njihov proizvođač

| Naziv   | Proizvođač      | Čistoća |
|---|-----------------|---------|
| Kalijev hidroksid<br>(KOH)                    | Lach-Ner s.r.o. | 89 %    |
| Fuselol<br>(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O) | Sigma-Aldrich   | /       |

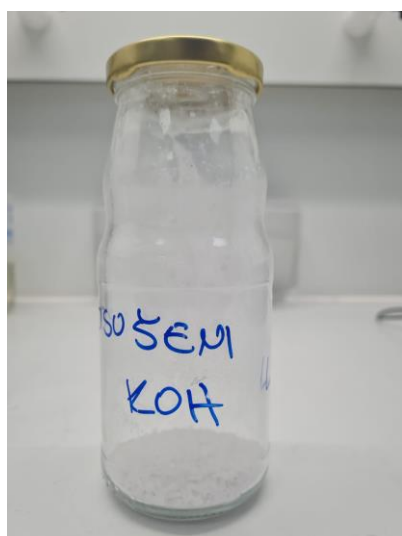
Korišteno je otpadno suncokretovo ulje od prženja hrane iz Studentske menze (Slika 7.). Ulje je prethodno obrađeno filtracijom od ostataka hrane, a vodu nije bilo potrebno prethodno uklanjati. Sadržaj vode određen je prema normi HRN EN ISO 12937:2001 i iznosi 0,510 mas. %, a kiselinski broj prema normi ASTM D 664:2018 i iznosi 1,785 mg KOH.

Za transesterifikaciju triglicerida u svrhu sinteze biodizela korišten je bazni katalizator (Slika 8.), kalijev hidroksid (KOH), čistoće od 89 %, dobavljen od proizvođača Lach-Ner s.r.o. Katalizator KOH prije uporabe za sintezu, osušen je u vakuumskom sušioniku pri 100 °C u vremenu od 30 min.

Otpadni alkohol, fuselol (fuselno ulje) od proizvođača Sigma-Aldrich na slici (Slika 9.) također je upotrijebljen za sintezu biodizela. Fuselol je kasnije okarakteriziran u Rezultatima i raspravi.



Slika 7. Otpadno suncokretovo ulje iz Studentske menze Zagreb



Slika 8. Osušeni KOH



Slika 9. Otpadni alkohol, fuselol

## 3.2. METODE

Uz korištenje prethodno navedenih materijala, u radu je proveden je dizajn eksperimenata prema planu pokusa, Box-Behnkenu.

### 3.2.1 Sinteza prema dizajnu eksperimenata

Jedan od najpraktičnijih pristupa u eksperimentalnom procesu je dizajn pokusa (DOE). Taj pristup predstavlja kombinaciju strojnog učenja i statističkih metoda koji identificira model na

temelju velikog broja izlaznih i ulaznih podataka, a primjenjuje se u različitim vrstama dizajna, optimizacije sustava, procesa i proizvoda. [35] Najpoželjnija tehnika za dizajn eksperimentalne matrice koja uključuje više reakcijskih faktora koji diktiraju sustav je metodologija odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*). Koristi se za traženje optimalnih vrijednosti reakcijskih faktora i za identificiranje interaktivnih učinaka unutar istih. Na temelju svrhe eksperimenata, dizajn eksperimenata može se podijeliti u različite vrste.

Za projiciranje i optimizaciju postoje specifične vrste eksperimentalnih dizajna. Eksperimentalni dizajni za projiciranje fokusiraju se na razumijevanje odnosa između reakcijskih faktora i predviđanje ishoda. Jedne od glavnih vrsta koje se koriste za projiciranje su Plackett Burman, Frakcijski faktorski dizajn te Potpuni faktorski dizajn na 2 razine i mogu se svrstati u projiciranje, a Box-Behnken, Središnji kompozitni dizajn i Faktorski dizajn na 3 razine svrstavaju se u optimizaciju.[ 36]

Box-Behnkenov dizajn (BBD) isto je jedna od popularnih metoda za dobivanje odzivnih površina višeg reda. Ovaj dizajn je kombinacija dvorazinskog faktorskog dizajna s nepotpunim blok dizajnom. Box-Behnkenovi dizajni su tako osmišljeni da uvijek koriste tri razine koje su kodirane kao -1, 0, 1 za svaki faktor. Budući da postoje samo 3 razine u modelu, BBD je namjenski izrađen za kvadratni model. Ograničen je na broj ulaznih faktora ( $k$ ) koji je od 3-5. S obzirom na to, predviđeni broj eksperimenata ( $N$ ) računa se kao  $2k(k-1) + C$ . Ova metoda stvara dizajne s poželjnim statističkim svojstvima, zahtijeva manji broj potrebnih eksperimenata u odnosu na Središnji kompozitni dizajn i Faktorski dizajn na 3 razine, ne uključuje ekstremne kombinacije svih faktora, što se nadoknađuje boljom preciznošću predviđanja u središtu faktorskog prostora. U slučaju da dođe do kvara jedne ili dvije serije, točnost promatranja preostalih serija ključna je za pouzdanost modela. [36] Dizajn eksperimenta prema Box-Behnkenu prednjači pred ostalima jer je prilagodljiv, pruža jednostavan i učinkovit pristup dizajniranju pokusa, osobito kad se ekstremni uvjeti nastoje izbjeći i kad je smanjenje broja eksperimenata radi ograničenog vremena i resursa ključno.

U ovom radu, dizajn pokusa prema Box-Behnkenu pokazao se najboljim za ovaj plan pokusa prema odabranim reakcijskim uvjetima koji su se pokazali uspješnima s obzirom na prethodna istraživanja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na Zavodu za tehnologiju

nafte i petrokemiju za čisti izopentilni alkohol s iskorištenjem biodizela preko 85 %. Tablicom 7. dani su odabrani reakcijski uvjeti (u nastavku reakcijski faktori) za provođenje pokusa.

Tablica 7. Odabrani reakcijski uvjeti za dobivanje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa.

|                                     | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>1</b> |
|-------------------------------------|-----------|----------|----------|
| <b><i>T</i>, °C</b>                 | 40        | 60       | 80       |
| <b><i>t</i>, min</b>                | 30        | 60       | 90       |
| <b>A:U, mol/mol</b>                 | 4:1       | 8:1      | 12:1     |
| <b><i>w</i> (KOH), %</b>            | 1         | 2        | 3        |
| <b><i>rpm</i>, min<sup>-1</sup></b> | 250       | 375      | 500      |

### 3.2.2. <sup>1</sup>H NMR ANALIZA

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR, eng. *Nuclear Magnetic Resonance*) je široko primijenjena spektroskopska metoda kojom se ispituju struktura mnogih bioloških, organskih i anorganskih molekula. [37] U današnje vrijeme analitičari se susreću s novim izazovima u proučavanju svojstava biodizela i analizom njihovog kemijskog sastava, pa je razvoj novih i poboljšanih analitičkih metoda sve više u usponu. Jedna od provjerenih metoda koja daje mnoštvo informacija o strukturi i sastavu biodizela svakako je NMR spektroskopija. Uz to, analiziranjem NMR spektara dolazimo do važnih informacija o procesu esterifikacije i samim sirovinama iz kojih se sintetizira biodizel. [38]

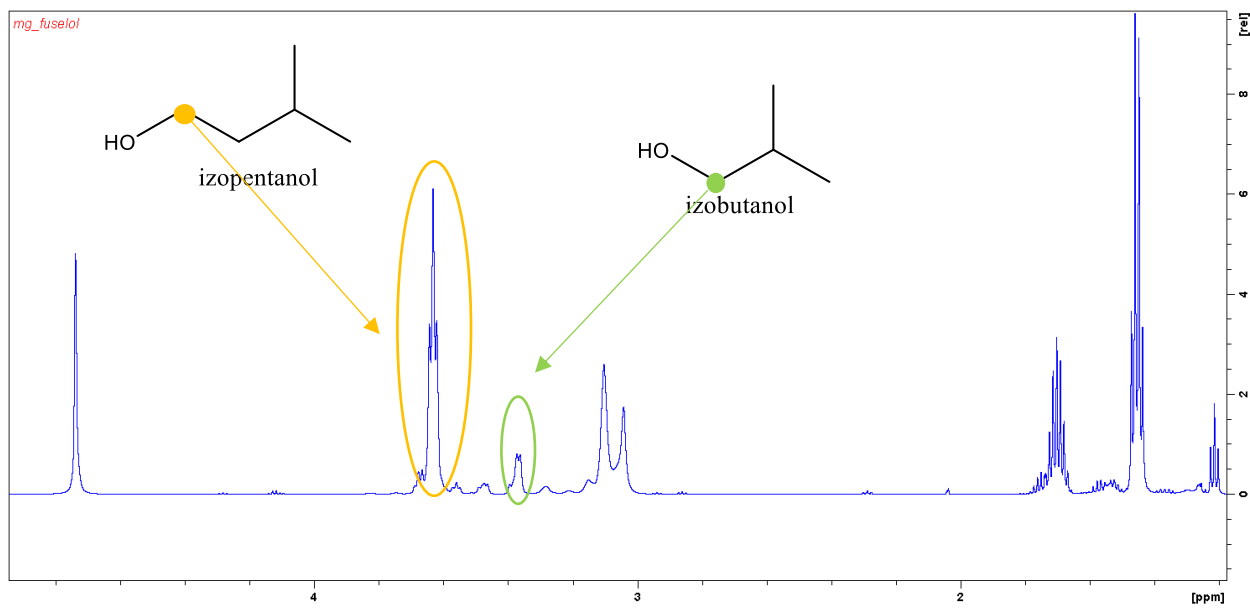
<sup>1</sup>H NMR spektri sintetiziranih smjesa fusilnih estera masnih kiselina smjesa snimljeni su na NMR spektrometru Bruker Avance 600 MHz, u deuteriranom kloroformu (99,5 %, Merck), opremljenom sa z-gradijent zavojnicom i 5 mm TBI probom, s 64 skeniranja, 10 s odgode, 7,6 μs π/2 pulsom duljinom i 16 K vremenskom domenom, pri 298 K.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Metodologija odzivnih površina

Kako bi se odredio utjecaj odabranih reakcijskih faktora na sintezu biodizela korištena je metodologija odziva površine (eng. Response Surface Methodology, RSM). RSM predstavlja skup matematičkih i statističkih tehnika koje su korisne za razvoj, poboljšanje i optimizaciju procesa. Ovu metodologiju predstavili su Wilson i Box 1951. godine, a uključuje provođenje eksperimenata za identifikaciju optimalnih uvjeta za proces, putem odzivnih površina. Osobito je korisna kod složenijih procesa kada nekoliko reakcijskih faktora potencijalno utječe na karakteristiku kvalitete procesa. Modeliranje i optimizacija imaju važan zadatak u proizvodnji biodizela jer omogućuju razumijevanje i opisivanje procesa koji zauzvrat pomažu u uspostavljanju kvantificiranog odnosa između reakcijskih faktora. Također su ključni za donošenje informativnih odluka u procesu, s ciljem povećanja učinkovitosti i smanjenja troškova procesa. Ovo poglavlje opisuje primjenu RSM-a u modeliranju i optimizaciji reakcijskog sustava za sintezu biodizela. Određuje se međuzavisnost reakcijskih faktora, njihov utjecaj na iskorištenje biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa i pronalaženje optimalnih vrijednosti reakcijskih faktora kako bi se povećala efikasnost procesa. [39-40]

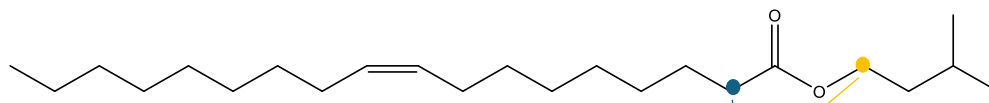
Iskorištenje na fusilnim esterima masnih kiselina izračunato je pomoću NMR spektara pojedinih uzoraka, sumiranjem iskorištenja dvaju najzastupljenijih estera masnih kiselina u reakcijskoj smjesi, izopentilnih i izobutilnih estera. U nastavku je Slikom 10. dan NMR spektar alkohola fuselola temeljem kojeg su određene glavne sastavnice ove otpadne alkoholne smjese.



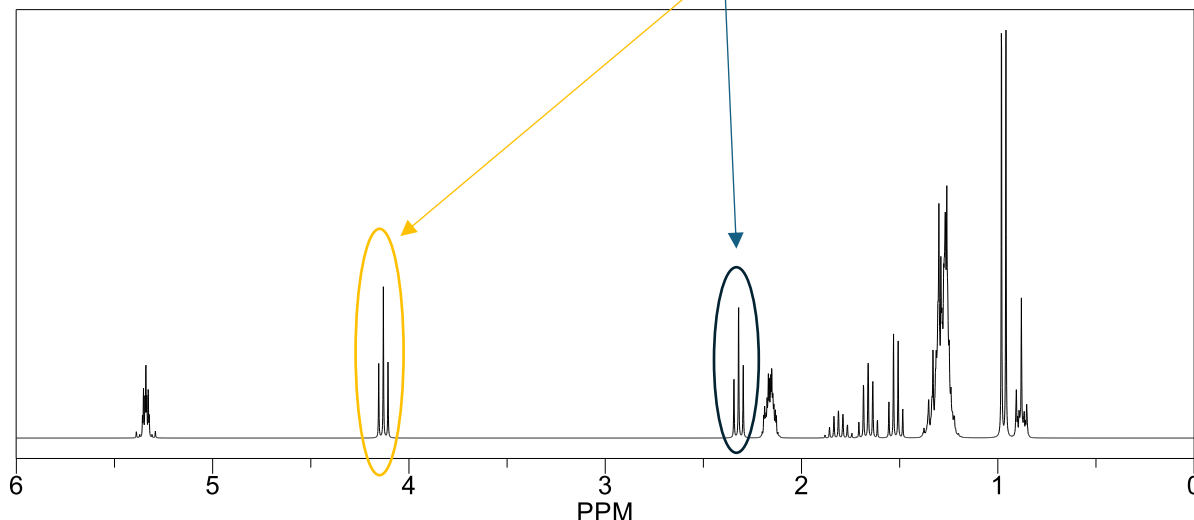
Slika 10. NMR spektar fuselola

U smjesi otpadnog alkohola fuselola su najizraženiji signali za alkohol izopentanol i izobutanol. Triplet (zaokružen narančastom bojom) označava signal za protone vodika skupine - CH<sub>2</sub> – na pomaku oko 3,8 ppm i pripada izopentanolu. Dublet (zaokružen zelenom bojom) označava signal za protone skupine - CH<sub>2</sub>- na pomaku oko 3,7 ppm i pripada izobutanolu.

Izračun iskorištenja za izopentilni ester objašnjava se pomoću strukture odgovarajućeg estera (Slika 11. i Slika 12.):



Slika 11. Struktura izopentil oleata

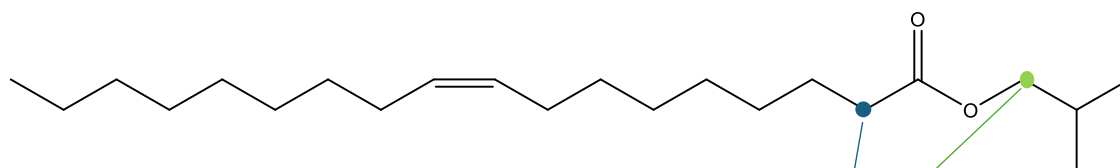


Slika 12. Prikaz  $^1\text{H}$  NMR spektra za izopentilni ester (izopentil oleat)

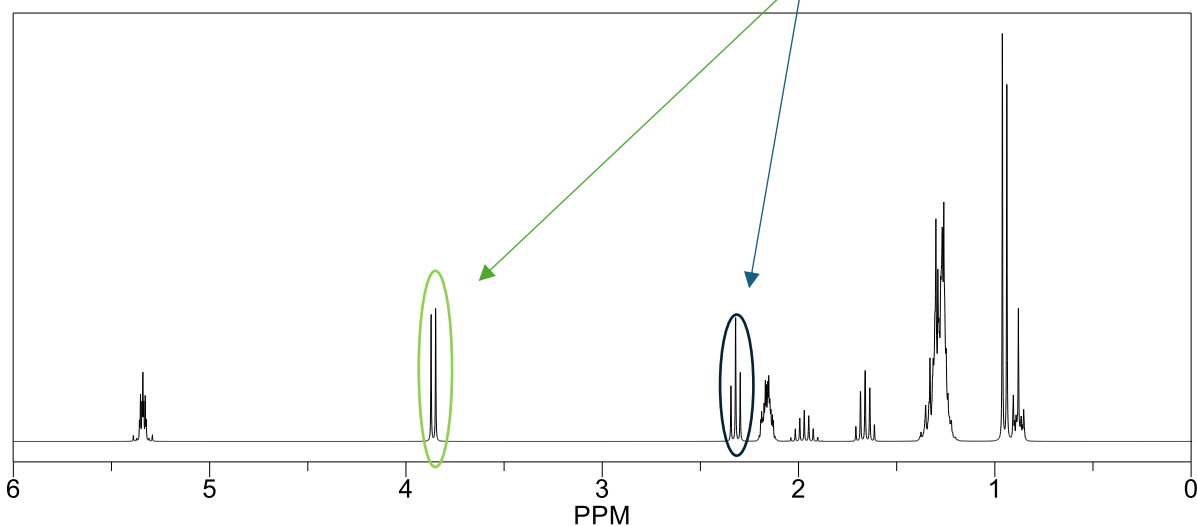
Promatrani su susjedni C atomi s lijeve strane (označene plavom bojom) i desne strane (označene narančastom bojom) esterske skupine. Triplet (zaokružen plavom bojom) označava signal za protone vodika skupine –  $\text{CH}_2$  – na pomaku 2,32 ppm. Ovaj triplet zajednički je nastalim izopentilnim esterima masnih kiselina (biodizelu), međuproduktima reakcije transesterifikacije (digliceridima i monogliceridima) te neizreagiranom otpadnom ulju (trigliceridima). Triplet (zaokružen narančastom bojom) na pomaku 4,13 ppm označava signal koji je karakterističan samo za biodizel. Iskorištenje izopentilnih estera masnih kiselina računa se iz odnosa površine ispod signala na kemijskom pomaku  $A$  (4,13 ppm) i površine ispod signala na kemijskom pomaku  $A$  (2,32 ppm), što se još množi sa  $2/2$  (jer se na oba označena C atoma nalaze dva atoma vodika) i 100 (%). Izračun iskorištenja dan je jednadžbom (1):

$$\text{Iskorištenje, \%} = \frac{\text{Površina ispod signala na kemijskom pomaku } A \text{ (4,13 ppm)}}{\text{Površina ispod signala na kemijskom pomaku } A \text{ (2,32 ppm)}} * \frac{2}{2} * 100 \quad (1)$$

Izračun iskorištenja za izobutilni ester pojašnjava se na osnovi strukture njegova odgovarajućeg estera (Slika 13. i Slika 14.) :



Slika 13. Struktura izobutil oleata



Slika 14. Slika  $^1\text{H}$  NMR spektra za izobutilni ester (izobutil oleat)

Uočavaju se susjedni C atomi s lijeve (označen plavom bojom) i desne strane (označen zelenom bojom) esterske skupine. Triplet (zaokružen plavom bojom) označava signal za protone -  $\text{CH}_2$  -) skupine na pomaku 2,32 ppm. I ovdje je ovaj triplet zajednički nastalim izopentilnim esterima masnih kiselina (biodizelu), međuproduktima reakcije transesterifikacije (digliceridima i monogliceridima) te neizreagiranim otpadnom ulju (trigliceridima). Dublet (zaokružen zelenom bojom) specifičan je za izobutilni ester jer ovaj dio lanca potječe od izobutanola i pokazuje signal koji pripada izobutilnom esteru na pomaku 3,86 ppm. Iskorištenje za izobutilni ester izračunava se preko omjera površine ispod signala na kemijskom pomaku  $A$  (3,86 ppm) i površine ispod signala na kemijskom pomaku  $A$  (2,32 ppm), koji se još množi s  $2/2$  (jer je jednak broj atoma vodika na označenim C atomima) i 100 (%).



Sljedeća Jednadžba 2. daje izraz za računanje iskorištenja za izobutilni ester:

$$\text{Iskorištenje, \%} = \frac{\text{Površina ispod signala na kemijskom pomaku A (3,86 ppm)}}{\text{Površina ispod signala na kemijskom pomaku A (2,32 ppm)}} * \frac{2}{2} * 100 \quad (2)$$

Ukupno iskorištenje sintetiziranog biodizela dobiva se zbrajanjem izračunatih iskorištenja za prevladavajuće izopentilne estere i izobutilne estere u smjesi. Izopentilni esteri prevladavaju u odnosu na izobutilne i ostale u smjesi. Tablicom 8. dani su promatrani rasponi reakcijskih faktora s pripadajućim kodiranim vrijednostima. Izračunata iskorištenja dana su Tablicom 8. u nastavku.

Tablica 8. Stvarne i pripadajuće kodirane vrijednosti reakcijskih faktora za dizajn eksperimenta prema Box-Behnken

| Reakcijski faktor                           | -1  | 0   | 1   |
|---|-----|-----|-----|
| Temperatura (°C)                            | 40  | 60  | 80  |
| Vrijeme (min)                               | 1   | 2   | 3   |
| Molarni omjer A:U (mol/mol)                 | 6   | 8   | 10  |
| Maseni udio KOH (mas.%)                     | 1   | 2   | 3   |
| Broj okretaja miješala (min <sup>-1</sup> ) | 250 | 375 | 500 |

Tablica 9.: Eksperimentalno dobivena iskorištenja na biodizelu prema dizajnu eksperimenta

| Redni broj eksperimenta | Temperatura | Vrijeme | Molarni omjer A:U | Maseni udio katalizatora | Broj okretaja miješala | Eksperimentalno iskorištenje (mol.%) | Teorijsko iskorištenje (mol.%) |
|-------------------------|-------------|---------|-------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1                       | 0           | 0       | 0                 | -1                       | -1                     | 6,4                                  | 5,5                            |
| 2                       | 0           | -1      | 0                 | -1                       | 0                      | 5,8                                  | 8,9                            |
| 3                       | 0           | 1       | -1                | 0                        | 0                      | 15,6                                 | 17,6                           |
| 4                       | 1           | 0       | 0                 | 0                        | 1                      | 14,6                                 | 13,2                           |
| 5                       | -1          | 0       | -1                | 0                        | 0                      | 19,7                                 | 19,6                           |
| 6                       | -1          | 0       | 0                 | -1                       | 0                      | 6,9                                  | 8,9                            |

|    |    |    |    |    |    |       |      |
|----|----|----|----|----|----|-------|------|
| 7  | 0  | 0  | 1  | -1 | 0  | 8,6   | 10,8 |
| 8  | 0  | 0  | -1 | 1  | 0  | 34,8  | 33,7 |
| 9  | 1  | 0  | 0  | -1 | 0  | 5,5   | 4,0  |
| 10 | -1 | 1  | 0  | 0  | 0  | 24,9  | 26,1 |
| 11 | 1  | 0  | -1 | 0  | 0  | 11,9  | 15,6 |
| 12 | 1  | -1 | 0  | 0  | 0  | 18,7  | 16,7 |
| 13 | 1  | 0  | 0  | 1  | 0  | 33,1  | 35,2 |
| 14 | 0  | 0  | 1  | 0  | -1 | 22,4  | 24,5 |
| 15 | 0  | -1 | 0  | 0  | 1  | 21,7  | 24,7 |
| 16 | 1  | 1  | 0  | 0  | 0  | 16,1  | 18,5 |
| 17 | 0  | 1  | 0  | 0  | -1 | 18,7  | 18,3 |
| 18 | 0  | 1  | 1  | 0  | 0  | 16,8* | 33,4 |
| 19 | 1  | 0  | 1  | 0  | 0  | 22,8  | 23,0 |
| 20 | 0  | 0  | -1 | -1 | 0  | 7,4   | 8,5  |
| 21 | 0  | 0  | 1  | 0  | 1  | 30,9  | 33,9 |
| 22 | 1  | 0  | 0  | 0  | -1 | 15,3  | 17,2 |
| 23 | -1 | 0  | 0  | 0  | 1  | 32,9  | 33,0 |
| 24 | 0  | -1 | -1 | 0  | 0  | 18,5  | 20,6 |
| 25 | 0  | 0  | 1  | 1  | 0  | 56,2  | 56,3 |
| 26 | -1 | 0  | 0  | 1  | 0  | 42,7  | 48,3 |
| 27 | 0  | 0  | 0  | 1  | 1  | 47,3  | 47,6 |
| 28 | -1 | 0  | 1  | 0  | 0  | 40,7  | 37,1 |
| 29 | -1 | 0  | 0  | 0  | -1 | 12,1  | 15,5 |
| 30 | 0  | -1 | 1  | 0  | 0  | 29,0  | 29,7 |
| 31 | 0  | 1  | 0  | 1  | 0  | 47,0  | 44,7 |
| 32 | 0  | -1 | 0  | 1  | 0  | 41,1  | 41,9 |
| 33 | 0  | 1  | 0  | 0  | 1  | 22,8  | 24,6 |

|    |    |    |    |    |    |      |      |
|----|----|----|----|----|----|------|------|
| 34 | 0  | 1  | 0  | -1 | 0  | 7,0  | 7,0  |
| 35 | 0  | 0  | -1 | 0  | -1 | 16,4 | 14,8 |
| 36 | 0  | 0  | -1 | 0  | 1  | 19,4 | 18,7 |
| 37 | 0  | 0  | 0  | 1  | -1 | 34,2 | 34,2 |
| 38 | 0  | -1 | 0  | 0  | -1 | 16,6 | 17,4 |
| 39 | 0  | 0  | 0  | -1 | 1  | 6,3  | 5,6  |
| 40 | -1 | -1 | 0  | 0  | 0  | 30,3 | 27,1 |

\* Eksperiment broj 18 je zanemaren zbog većeg odstupanja od ostataka podataka.

U Tablici 9. može se uočiti da je za ukupno četrdeset provedenih pokusa, dobiveno najviše iskorištenje od 56,2 % za molarni omjer alkohola i ulja od 12:1, maseni udio KOH od 3 %, pri temperaturi od 60 °C, intenzitetu miješanja 375 min<sup>-1</sup> te trajanju reakcije od 60 min. S obzirom da su kao reaktanti korišteni fusilni alkohol, koji je smjesa različitih izomera viših alkohola i otpadno suncokretovo ulje, u promatranom rasponu uvjeta nije dobiveno visoko iskorištenje (iznad 95,0 %) na pojedinačnoj vrsti alkilnih estera masnih kiselina. Također, pri navedenim uvjetima sintetizirani biodizel nije u skladu s propisanim ukupnim sastavom estera od 96,5 mas.% iz norme za biodizelsko gorivo HRN EN ISO 14214.

Pomoću analiza varijance (ANOVA) ispitana je značajnost generiranog modela za promatrani sustav te pojedinog faktora za odabrani kvadratni model. ANOVA je statistička metoda čiji je temelj usporedba varijance (ili varijacije) između uzoraka podataka s varijacijom unutar svakog pojedinog uzorka. Ukoliko je varijanca između grupa visoka, a varijanca unutar grupe niska, onda je to dokaz da su srednje vrijednosti grupa znatno različite. [41] Budući da je odabran kvadratni model, Tablicom 10. dane su vrijednosti faktora i njihovih mogućih interakcija.

Tablica 10. Analiza varijance (ANOVA) za sustav fusilnih estera masnih kiselina

|                                | Suma kvadrata | df | Srednji kvadrat | F vrijednost | P vrijednost |
|--------------------------------|---------------|----|-----------------|--------------|--------------|
| <b>Model</b>                   | 6524,19       | 19 | 343,38          | 42,58        | < 0,0001     |
| <i>A</i> -Temperatura          | 325,89        | 1  | 325,89          | 40,42        | < 0,0001     |
| <i>B</i> -Vrijeme              | 0,5717        | 1  | 0,5717          | 0,0709       | 0,7929       |
| <i>C</i> -Molarni omjer<br>A/U | 551,98        | 1  | 551,98          | 68,45        | < 0,0001     |
| <i>D</i> -Maseni udio KOH      | 4988,24       | 1  | 4988,24         | 618,61       | < 0,0001     |
| <i>E</i> -Broj okretaja        | 180,97        | 1  | 180,97          | 22,44        | 0,0001       |
| <i>AB</i>                      | 1,96          | 1  | 1,96            | 0,2431       | 0,6276       |
| <i>AC</i>                      | 25,50         | 1  | 25,50           | 3,16         | 0,0913       |
| <i>AD</i>                      | 16,85         | 1  | 16,85           | 2,09         | 0,1646       |
| <i>AE</i>                      | 115,56        | 1  | 115,56          | 14,33        | 0,0012       |
| <i>BC</i>                      | 7,43          | 1  | 7,43            | 0,9217       | 0,3491       |
| <i>BD</i>                      | 5,57          | 1  | 5,57            | 0,6907       | 0,4162       |
| <i>BE</i>                      | 0,2450        | 1  | 0,2450          | 0,0304       | 0,8635       |
| <i>CD</i>                      | 102,01        | 1  | 102,01          | 12,65        | 0,0021       |
| <i>CE</i>                      | 7,56          | 1  | 7,56            | 0,9379       | 0,3450       |
| <i>DE</i>                      | 43,56         | 1  | 43,56           | 5,40         | 0,0314       |
| <i>A</i> <sup>2</sup>          | 4,32          | 1  | 4,32            | 0,5355       | 0,4732       |
| <i>B</i> <sup>2</sup>          | 31,46         | 1  | 31,46           | 3,90         | 0,0630       |
| <i>C</i> <sup>2</sup>          | 92,60         | 1  | 92,60           | 11,48        | 0,0031       |
| <i>D</i> <sup>2</sup>          | 113,97        | 1  | 113,97          | 14,13        | 0,0013       |
| <i>E</i> <sup>2</sup>          | 0,0000        | 0  |                 |              |              |

|                |         |    |       |
|----------------|---------|----|-------|
| <b>Ostatak</b> | 153,21  | 19 | 18,06 |
| <b>Ukupno</b>  | 6677,40 | 38 |       |

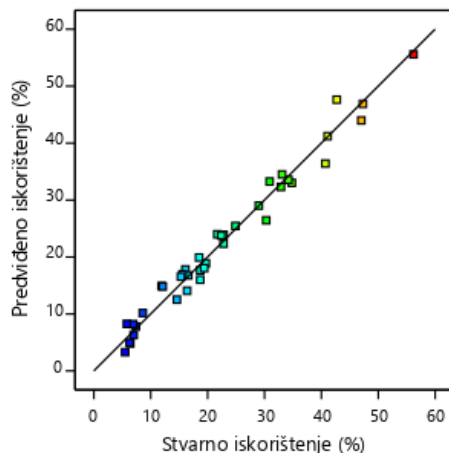
Gornja tablica (Tablica 10.) ukazuje koji faktori su značajni za model. Konkretno,  $F$ -omjer predstavlja omjer varijance između grupa i varijance unutar grupa. Ta vrijednost pokazuje koliko je model signifikantan, tj. značajan ili prikladan za opis sustava. Što je  $F$ -omjer veći, to je veća vjerojatnost da srednje razlike u rezultatima nisu dobivene slučajno. U ovom slučaju,  $F$ -vrijednost modela od 42,58 (označeno plavom bojom) implicira da je model značajan. Postoji mogućnost od 0,01 % da bi se  $F$ -vrijednost mogla pojaviti radi šuma.  $P$ -vrijednosti faktora značajne su za izračun iskorištenja prema modelu (njegova promjena će imati značajan utjecaj na promjenu iskorištenja). Ako su  $P$ -vrijednosti manje od 0,0500 to govori da su ti faktori modela značajni. U ovom slučaju  $A, C, D, E, AE, CD, DE, C^2, D^2$  su značajni faktori modela, odnosno temperatura, molarni omjer alkohola i ulja, maseni udio KOH i broj okretaja miješala su pojedinačni signifikantni parametri (crveno uokvireni u Tablici 9.) za naš model. Vrijednosti veće od 0,1000 ukazuju da pojmovi modela nisu značajni. Vrijednost  $R^2$  iznosi 0,98 i ukazuje na dobru točnost modela. Konačna ukupna jednadžba (Jednadžba 3.) sa kodiranim faktorima glasi:

$$\begin{aligned}
 \text{Iskorištenje} = & +18,87 - 4,51 * A + 0,2005 * B + 6,23 * C + 17,66 * D + 3,36 * E + \\
 & 0,7000 * AB - 2,52 * AC - 2,05 * AD - 5,38 * AE + 1,67 * BC + 1,18 * BD - 0,2475 * \\
 & BE + 5,05 * CD + 1,38 * CE + 3,30 * DE + 0,8483 * A^2 + 2,38 * B^2 + 4,09 * C^2 + 4,36 * \\
 & D^2 + 0,0000 * E^2
 \end{aligned} \tag{3}$$

Odnosno sa značajnim faktorima i njihovim međudjelovanjima:

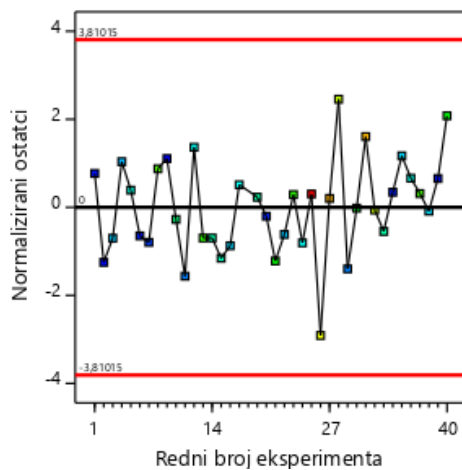
$$\begin{aligned}
 \text{Iskorištenje} = & -4,51 * A + 6,23 * C + 17,66 * D + 3,36 * E - 5,38 * AE + 5,05 * CD \\
 & + 3,30 * DE + 4,09 * C^2 + 4,36 * D^2
 \end{aligned}$$

Na grafu prikazanom na Slici 15. vidljivo je malo odstupanje predviđenih vrijednosti iskorištenja od stvarnih vrijednosti. To bi značilo da su eksperimentalne točke jednako raspršene oko pravca predviđenih vrijednosti.



Slika 15. Odnos predviđene vrijednosti iskorištenja i stvarne vrijednosti iskorištenja

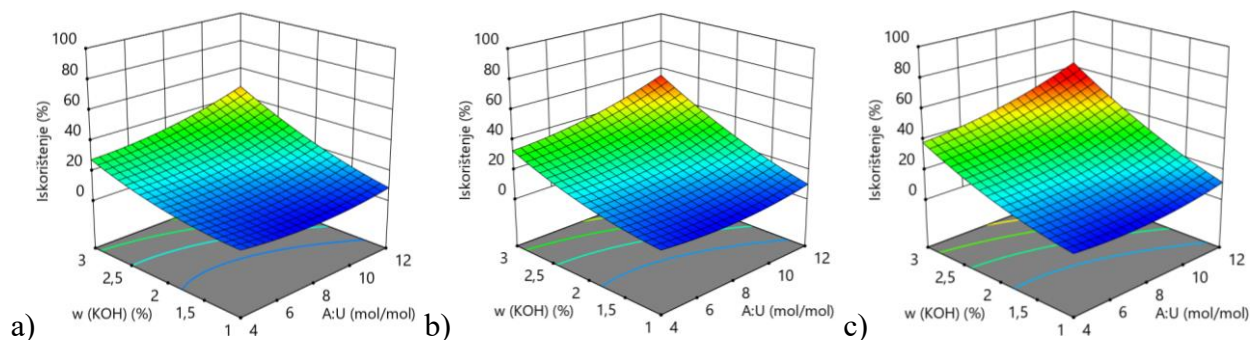
Dijagram ostatka u odnosu na redni broj eksperimenta provjerava postoji li sustavna pogreška koja je mogla utjecati na odziv prilikom izvođenja pokusa. Slika 16. prikazuje slučajno rasipanje ostataka u odnosu na redoslijed izvođenja plana eksperimenta. Na grafu je vidljivo da su sve eksperimentalne točke unutar predviđenih granica te da su ravnomjerno raspršene oko nule. Trend između eksperimentalnih podataka nije uočen, što znači da nema sustavne pogreške.



Slika 16. Odnos slučajnog rasipanja normaliziranih ostataka u odnosu na redni broj eksperimenta

Nadalje, uspoređeni su dobiveni odzivi na sljedećim grafovima koji su prikazani na Slici 17. Vidljivo je kako promjena broja okretaja miješala s promjenom masenog udjela KOH i molarnog omjera alkohola i ulja utječe na iskorištenje biodizela pri istoj temperaturi od 60 °C i trajanju reakcije od 60 minuta. Plava boja odzivne površine označava manje iskorištenje, dok crvena boja odzivne površine ukazuje na veće iskorištenje. Općenito, prema grafovima se može vidjeti da se povećanjem broja okretaja miješala povećava iskorištenje na fusilnim esterima masnih kiselina. Ako se za primjer promatra točka na grafu za isti maseni udio KOH od 3 % i molarni omjer alkohola i ulja od 12:1 pri jednakim uvjetima temperature (60 °C) i vremena reakcije (60 min) , može se zaključiti da je iskorištenje reakcije najveće na slici 17.c) (kad je intenzitet miješanja najveći - 500 min<sup>-1</sup>) za razliku od Slike 17.a) (kad je intenzitet miješanja najmanji - 250 min<sup>-1</sup>) i Slike 17.b) (kad je intenzitet miješanja 375 min<sup>-1</sup>). U radu [42] je ispitan utjecaj brzine miješanja i vremena reakcije na proizvodnju biodizela. Pokusi su provedeni na brzinama miješanja od 200, 400, 600 i 800 okretaja u minuti i vremenima miješanja od (1, 2 i 4) sata pri temperaturi od 550 °C, udjelu NaOH katalizatora od 1 mas. % i molarnom omjeru alkohola (metanola) i otpadnog ulja za kuhanje od 7:1. Najveća konverzija od 96 % postignuta je pri 600 min<sup>-1</sup> i vremenu miješanja od 2 sata, što dokazuje da povećanje broja okretaja miješala ima pozitivan učinak na iskorištenje. Dodatno, uočava se kontinuirani porast iskorištenja reakcije s porastom molarnog omjera reaktanata, odnosno masenog udjela KOH. Iz toga se može zaključiti da povećanje koncentracije katalizatora i alkohola u fazi biodizela znatno povećavaju brzinu transesterifikacije, smanjuju ograničenja prijenosa mase i pomiču razvnotežu reakcije udesno, prema biodizelu. U literaturi [43] je opisano kako odvajanje glicerina pomiče ravnotežu prema produktima i da veće koncentracije katalizatora i alkohola metanola ubrzavaju transesterifikaciju i povećavaju konverziju biodizela.

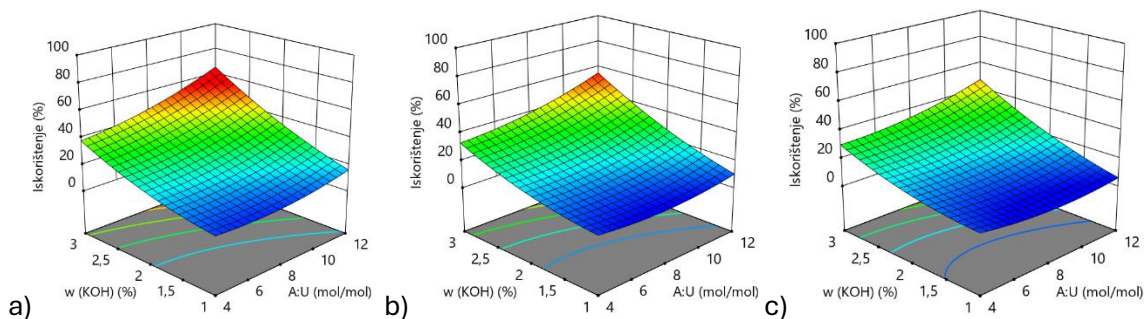
Iznimka je slučaj pri kojem je maseni udio KOH na 1 %, kod kojeg porast molarnog omjera prvo dovodi do blagog pada iskorištenja reakcije (do polovice raspona), a potom iskorištenje nastavlja rasti.



Slika 17. Graf ovisnosti iskorištenja biodizela o  $w(\text{KOH})$ , molarnom omjeru A/U, temperaturi od  $60^\circ\text{C}$  i trajanju reakcije od 60 min, uz broj okretaja miješala od  $250\text{ min}^{-1}$  (a),  $375\text{ min}^{-1}$  (b) te  $500\text{ min}^{-1}$  (c)

Također, vrijedi razmotriti i dobivene odzivne površine na grafovima koji su prikazani na Slici 18. U ovom slučaju promatra se kako promjena temperature uz promjenu masenog udjela katalizatora KOH i molarnog omjera alkohola i ulja, utječe na iskorištenje biodizela ako se reakcija provodi pri istom broju okretaja miješala od  $375\text{ min}^{-1}$  u trajanju reakcije od 60 min. Crvena boja odzivne površine ukazuje na veće iskorištenje, a plava boja odzivne površine ukazuje na manje iskorištenje reakcije. Graf na slici 18.a) predstavlja provođenje reakcije pri temperaturi od  $40^\circ\text{C}$ , graf na slici 18.b) označava sintezu reakcije pri  $60^\circ\text{C}$  i graf na slici 18.c) predstavlja sintezu reakcije pri  $80^\circ\text{C}$ . Generalno gledajući, može se uočiti da porastom temperature reakcije, iskorištenje biodizela pada. Ako se za primjer promatra točka na grafu za isti maseni udio KOH od 3 % i molarni omjer alkohola i ulja od 12:1 pri jednakim uvjetima trajanja reakcije (60 min), pri broju okretaja miješala  $375\text{ min}^{-1}$  na Slici 18. može se zaključiti da je iskorištenje reakcije najveće na slici 18.a) (pri temperaturi reakcije od  $40^\circ\text{C}$ ) za razliku od Slike 18.b) (pri temperaturi reakcije od  $60^\circ\text{C}$ ) i Slike 18.c) (kad je temperatura reakcije  $80^\circ\text{C}$ ). Promatranjem utjecaja temperature na iskorištenje biodizela, uočava se da je transesterifikacija dobivanja biodizela egzotermna reakcija, što se još navodi u radu [44-45] „Proizvodnja biodizela transesterifikacijom iz sjemenskog ulja avokada s baznim katalizatorom“, gdje je najviša konverzija metilnih estera od 82 % dobivena pri uvjetima temperature od  $60^\circ\text{C}$ , molarnom omjeru A/U od 6:1 upotrebom baznog katalizatora.





Slika 18. Graf ovisnosti iskorištenja biodizela o temperaturi pri 40 °C (a), 60 °C (b) i 80 °C (c) o promjeni  $w(\text{KOH})$ , promjeni molarnog omjera A/U, broju okretaja miješala pri  $375 \text{ min}^{-1}$ , trajanju reakcije od 60 min

Provedena je validacija modela ponavljanjem pokusa pri predviđenim optimalnim vrijednostima reakcijskih faktora. Postavljene su donje i gornje granice za pojedine reakcijske faktore u svim slučajevima: temperatura (donja granica je 40 °C, a gornja je 80 °C), vrijeme (donja granica je 30 min, a gornja je 90 min), molarni omjer alkohola i ulja (donja granica je 4 mol/mol, a gornja je 12 mol/mol), maseni udio katalizatora (donja granica je 1 mas. %, a gornja je 3 mas. %), broj okretaja miješala (donja granica je  $250 \text{ min}^{-1}$ , a gornja  $500 \text{ min}^{-1}$ ). Cilj je bio maksimizirati iskorištenje (56,2 mol. %) biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa. Sve vrijednosti reakcijskih faktora teže k minimumu, dok iskorištenje teži k maksimumu i njegova je važnost uvijek stavljena na 5 (najviša). Nadalje, najvažnijem faktoru dodijeljena je važnost od 5, a u slučaju jednake važnosti faktora dodijeljena im je važnost od 3.

Kriterij optimizacije za 1. slučaj je ušteda topline. Prema tome, važnost temperature stavljena je na 5, a važnost ostalih reakcijskih faktora stavljena je na 3 (srednju važnost). Prvi validacijski pokus proveden je pri optimalnim uvjetima temperature od 40 °C, vremenu reakcije od 30 min, molarnom omjeru A/U od 10,32 mol/mol, udjelu KOH od 2,76 mas. % i broju okretaja miješala od  $430 \text{ min}^{-1}$ . Dobiveno eksperimentalno iskorištenje je 54,4 mol. %, dok je teorijsko 56,2 mol. %.

Kriterij optimizacije za 2. slučaj je što manji suvišak alkohola prema ulju i što manja potrošnja katalizatora pa je molarnom omjeru A/U dodijeljena važnost 5 i masenom udjelu katalizatora

također dodijeljena važnost 5, a preostalim reakcijskim faktorima je dodijeljena važnost 3. Drugi validacijski pokus proveden je pri optimalnim uvjetima temperature od 40 °C, vremenu reakcije od 30 min, molarnom omjeru A/U od 9,97 mol/mol, masenom udjelu katalizatora od 2,74 mol. %, i broju okretaja miješala od 452 min<sup>-1</sup>. Dobiveno je eksperimentalno iskorištenje od 53,9 mol. %, dok je teorijsko 56,2 mol. %.

Za 3. slučaj, kriterij optimizacije je što manji suvišak alkohola prema ulju. Sukladno tome, važnost molarnog omjera A/U stavljena je na 5, a važnost preostalih reakcijskih faktora stavljena je na 3. Treći validacijski pokus proveden je pri optimalnim uvjetima temperature od 40 °C, vremenu reakcije od 30 min, molarnom omjeru A/U od 9,58 mol/mol, udjelu katalizatora od 2,81 mas. % i broju okretaja od 443 min<sup>-1</sup>. Dobiveno je eksperimentalno iskorištenje od 50,9 mol. %, dok je teorijsko 56,2 mol. %

Kriterij optimizacije za 4. slučaj je ušteda električne energije. Prema tome, važnost broja okretaja miješala stavljena je na 5, a važnost preostalih reakcijskih faktora stavljena je na 3. Dobiveno eksperimentalno iskorištenje za četvrti validacijski pokus iznosi 53,5 mol. % (dok je teorijsko 56,2 mol. %), pri optimalnim uvjetima temperature od 40 °C, vremenu reakcije od 30 min, molarnom omjeru A/U od 10,64 mol/mol, udjelu katalizatora od 2,81 % i broju okretaja miješala od 404 min<sup>-1</sup>.

Za 5. slučaj kriterij optimizacije je ušteda na katalizatoru. S obzirom na to, važnost masenog udjela katalizatora stavljena je na 5, a važnost preostalih reakcijskih faktora stavljena je na 3. Dobiveno eksperimentalno iskorištenje za peti validacijski pokus iznosi 53,0 mol. % (dok je teorijsko 56,2 mol. %), pri optimalnim uvjetima temperature od 40 °C, vremenu reakcije od 30 min, molarnom omjeru A/U od 10,57 mol/mol, udjelu katalizatora od 2,68 mas. % i broju okretaja miješala od 444 min<sup>-1</sup>.

Model je uspješno validiran u svih pet validacijskih pokusa, jer postoje mala odstupanja rezultatata eksperimentalno dobivenih iskorištenja (uključujući ponovljivost NMR-a oko 3 %) u usporedbi s predviđenim iskorištenjima od 56,2 mol. %. Tablicom 11. dani su validacijski pokusi pri predviđenim optimalnim vrijednostima reakcijskih faktora, odnosno predviđena i dobivena eksperimentalna iskorištenja.

Tablica 11. Validacijski pokusi pri predviđenim optimalnim vrijednostima reakcijskih faktora te usporedba modelom predviđenih i eksperimentalno dobivenih iskorištenja reakcije

| Proučeni slučajevi | Reakcijski uvjeti                | Cilj | Donja granica | Gornja granica | Važnost | Optimalni uvjeti | Predviđeno iskorištenje (mol.%) | Eksperimentalno dobiveno iskorištenje (mol.%) |
|--------------------|----------------------------------|------|---------------|----------------|---------|------------------|---------------------------------|---|
| 1.                 | Temperatura (°C)                 | Min. | 40            | 80             | 5       | 40,00            |                                 |   |
|                    | Vrijeme (min)                    | Min. | 30            | 90             | 3       | 30,00            |                                 |   |
|                    | $n(A) : n(U)$ (mol/mol)          | Min. | 4             | 12             | 3       | 10,32            |                                 |   |
|                    | Maseni udio katalizatora (mas.%) | Min. | 1             | 3              | 3       | 2,76             |                                 |   |
|                    | Broj okretaja miješala (o/min)   | Min. | 250           | 500            | 3       | 430              |                                 |   |
|                    | Iskorištenje (mol.%)             | Max. | 5,5           | 56,2           | 5       |                  | 56,2                            | 54,4  |
| 2.                 | Temperatura (°C)                 | Min. | 40            | 80             | 3       | 40,00            |                                 |   |
|                    | Vrijeme (min)                    | Min. | 30            | 90             | 3       | 30,00            |                                 |   |
|                    | $n(A) : n(U)$ (mol/mol)          | Min. | 4             | 12             | 5       | 9,97             |                                 |   |
|                    | Maseni udio katalizatora (mas.%) | Min. | 1             | 3              | 5       | 2,74             |                                 |   |
|                    | Broj okretaja miješala (o/min)   | Min. | 250           | 500            | 3       | 452              |                                 |   |
|                    | Iskorištenje (mol.%)             | Max. | 5,5           | 56,2           | 5       |                  | 56,2                            | 53,9  |

|    |                                  |      |     |      |   |       |             |             |
|----|----------------------------------|------|-----|------|---|-------|-------------|-------------|
| 3. | Temperatura (°C)                 | Min. | 40  | 80   | 3 | 40,00 |             |             |
|    | Vrijeme (min)                    | Min. | 30  | 90   | 3 | 30,00 |             |             |
|    | $n(A) : n(U)$ (mol/mol)          | Min. | 4   | 12   | 5 | 9,58  |             |             |
|    | Maseni udio katalizatora (mas.%) | Min. | 1   | 3    | 3 | 2,81  |             |             |
|    | Broj okretaja miješala (o/min)   | Min. | 250 | 500  | 3 | 443   |             |             |
|    | Iskorištenje (mol.%)             | Max. | 5,5 | 56,2 | 5 |       | <b>56,2</b> | <b>50,9</b> |
| 4. | Temperatura (°C)                 | Min. | 40  | 80   | 1 | 40,00 |             |             |
|    | Vrijeme (min)                    | Min. | 30  | 90   | 3 | 30,00 |             |             |
|    | $n(A) : n(U)$ (mol/mol)          | Min. | 4   | 12   | 3 | 10,64 |             |             |
|    | Maseni udio katalizatora (mas.%) | Min. | 1   | 3    | 3 | 2,81  |             |             |
|    | Broj okretaja miješala           | Min. | 250 | 500  | 5 | 404   |             |             |
|    | Iskorištenje (mol.%)             | Max. | 5,5 | 56,2 | 5 |       | <b>56,2</b> | <b>53,5</b> |
| 5. | Temperatura (°C)                 | Min. | 40  | 80   | 3 | 40,00 |             |             |
|    | Vrijeme (min)                    | Min. | 30  | 90   | 3 | 30,00 |             |             |
|    | $n(A) : n(U)$ (mol/mol)          | Min. | 4   | 12   | 3 | 10,57 |             |             |
|    | Maseni udio katalizatora (mas.%) | Min. | 1   | 3    | 5 | 2,68  |             |             |
|    | Broj okretaja miješala           | Min. | 250 | 500  | 3 | 444   |             |             |
|    | Iskorištenje (mol.%)             | Max. | 5,5 | 56,2 | 5 |       | <b>56,2</b> | <b>53,0</b> |

Na kraju je proveden pokus s ciljem dobivanja iskorištenja preko 96 mol.%. Pokus je proveden pri reakcijskim uvjetima : molarnom omjeru A/U od 30:1, uz maseni udio katalizatora od 3 %, pri temperaturi od 60 °C i trajanju reakcije od 60 min uz konstantno miješanje pri 375 min<sup>-1</sup>. Stvarno dobiveno iskorištenje je 91,2 mol. % ( $\pm 3,0$  %, zbog mjerne nesigurnosti NMR metode). Postojeći reakcijski uvjeti su odabrani s obzirom na prethodna ispitivanja na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju vezana uz izopentilne estere masnih kiselina koji su većinski u sastavu biodizela, dobivenog iz otpadnih alkoholnih smjesa i otpadnog ulja. Ovo je nagovještaj za potencijalna daljnja istraživanja dobivanja biodizela iz otpadnih alkoholnih smjesa s većim iskorištenjima od 56 mol. % uz modificiranje raspona reakcijskih faktora.

## 5. ZAKLJUČAK

- Najviše eksperimentalno iskorištenje dobiveno je pri uvjetima temperature od 60 °C, vremenu reakcije od 60 min, molarnom omjeru reaktanata od 12:1, masenom udjelu KOH od 3 % te broju okretaja miješala od 375 min<sup>-1</sup>, a iznosi 56,3 mol. %.
- Reakcijski sustav uspješno je modeliran primjenom dizajna eksperimenta prema Box-Behnken i metodologije odzivnih površina (vrijednost  $R^2$  za kvadratni model iznosi 0,98).
- Reakcijski faktori koji su značajni za model su: temperatura, molarni omjer reaktanata, maseni udio KOH i broj okretaja miješala.
- U većini slučajeva, porast molarnog omjera reaktanata, masenog udjela katalizatora i broja okretaja miješala dovodi do porasta iskorištenja reakcije sinteze.
- U većini slučajeva, porast temperature reakcijske smjese negativno utječe na iskorištenje sinteze biodizela.
- Promjena vremena u zadanim vrijednostima nema značajnog utjecaja na iskorištenje reakcije.
- Model je uspješno validiran u svih pet ispitanih slučajeva.
- Modificiranjem raspona reakcijskih faktora dobiveno je eksperimentalno iskorištenje od 91,2 mol. % pri uvjetima temperature od 60 °C, vremenu reakcije od 60 min, molarnom omjeru reaktanata od 30:1, masenom udjelu KOH od 3 % te broju okretaja miješala od 375 min<sup>-1</sup>.

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] S. M. S. Ardebili, H. Solmaz, D. Ipci, A. Calam, M. Mostafaei : A review on higher alcohol of fusel oil as a renewable fuel for internal combustion engines: Applications, challenges, and global potential (2020.) (1-17)
- [2] D. Skala, S. Glišić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd, Stručni rad : Biodizel – I. Istorijat, proizvodnja i standardi (2004.) (73-78)
- [3] Seth C.Rasmussen, Editor: History of Energy Technologies and Lessons of the Future Vol. 3,n. 2 Suppl. 1-2019, Substantia: An International Journal of the History and Chemistry (57-68)
- [4] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001> (2.7.2024.)
- [5] Hrvatska norma HR EN 590, osmo izdanje, travanj 2022.
- [6] D.Sinčić: Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela-Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije 19-31, 23 (2014)
- [7] Publikacija BSI standarda, BS EN 14214:2012+A2:2019, Tekući I naftni proizvodi -Metilni esteri masnih kiselina (FAME) za upotrebu u dizelskim motorima i primjenama grijanja - Zahtjevi i metode ispitivanja
- [8] Bryant, L. The Development of the Diesel Engine. Technol. Kult. 17, 432 (1976).
- [9] <https://www.intechopen.com/chapters/41600> (5.7.2024.)
- [10] L.C.Meher, D.Vidaya Sagar, S.N. Naik : Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002> (2006) (248-268) (9.7.2024.)
- [11] Ndiaye M, Arhaliass A, Legrand J, Roelens G, Kerihuel A (2020) Reuse of waste animal fat in biodiesel: Biorefining heavily-degraded contaminant-rich waste animal fat and formulation as diesel fuel additive. Renewable Energy (2020.) 145, 1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.renene.> (10.7.2024)
- [12] S.Chozhavendhan, M. Vijay P. Singh, B. Fransila, R. Praveen Kumar, G.Karthiga Devi (2020) Current Research in Green and sustainable Chemistry, A review of influencing parameters of biodiesel production and purification processes (1-6) (13.7.2024.)
- [13] B. Thangaraj, P.R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, Lin Lin : Catalysis in biodiesel production- a review (2019) (1-22) doi: 10.1093/ce/zky020
- [14] Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., & Tominaga, Y. (2002). Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, (2002.) 17(3-5), 133-142. DOI: 10.1016/S1381-1177(02)00019-9 (12.7.2024.)
- [15] Yin ZH, Zhu LD, Li SX, Hu TY, Chu RY, Mo F, Hu D, Liu CC, Li B (2020) A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production:

Environmental pollution control and future directions. *Bioresour. Technol* 301, 122804. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122804> (10.7.2024.)

[16] Kusdiana D, Saka S (2004) Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour. Technol.* 91, 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3) (12.7.2024)

[17] M. Jakovac, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet: Napredak i ograničenja u proizvodnji biodizela (2022) (2-6) [https://repozitorij.pbf.unizg.hr/islandora/object/pbf:4235\(7.6.2024,\)](https://repozitorij.pbf.unizg.hr/islandora/object/pbf:4235(7.6.2024,))

[18] Estimation of cold flow properties of biodiesel using ANFIS-based models Filiz Al-Shanableh, Metin Bilin, Ali Evcil & Mahmut A. Savas To cite this article: Filiz Al-Shanableh, Metin Bilin, Ali Evcil & Mahmut A. Savas (2019) (1-18): Estimation of cold flow properties of biodiesel using ANFIS-based models, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, DOI: 10.1080/15567036.2019.1672832 (9.7.2024.)

[19] <https://www.botanicalformulations.com/oil-monographs/karanja-seed-oil> (9.7.2024)

[20] Foteinis S, Chatzisyneon E, Litinas A, Tsoutsos T (2020) Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel. *Renewable Energy* 153, 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.renene> (9.7.2024)

[21] Ramesh Kumar R, Sathyaseelan P, Alphonse M, Saleem M (2020) Performance analysis of biodiesel derived from fish waste. *Int. J. Ambient Energy* 41, 161–168. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1443501> (10.7.2024)

[22] Sarikoç S, Örs İ, Ünalın S. An experimental study on energy-exergy analysis and sustainability index in a diesel engine with direct injection diesel-biodiesel-butanol fuel blends. *Fuel* 2020;268:117321 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117321> (16.7.2024.)

[23] Sendhil Kumar S., Vijayan S N: Effect of Process Parameters in the Production of Biodiesel through Transesterification – A Review (2015) 3(3):213-218

[24] P. Verma, M.P. Sharma : Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 (2016) 1063-1071

[25] Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. 2010. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst. *Bioresource Technology* 101, 3765–3767.

[26] Vujicic D, Comic D, Zarubica A, Micic R, Boskovic G. 2010. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel* 89, 2054-2061.

[27] P.L. Boey, G.P. Maniam, S.A. Hamid, Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 15–22 (14.7.2024.)

[28] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of



- different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297–305. (14.7.2024)
- [29] Hwei Voon Lee, Joon Ching Jua, Nurul Fitriyah Binti Abdullah, Rabiah Nizah MF and Yun Hin Taufiq-Yap, “Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production”, *Chemistry Central Journal*, 2014. DOI:[10.1186/1752-153X-8-30](https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-30)
- [30] J.M. Dias, M.C.M. Ferraz, M.F. Almeida, Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, *Fuel* 87 (2008) 3572–3578 (14.7.2024.)
- [31] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Soc. Chem.* 61 (1984) 1638–1643 (15.7.2024)
- [32] P.L. Boey, G.P. Maniam, S.A. Hamid, Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 15–22 (14.7.2024.)
- [33] A.B.M.S. Hossain and M.A.Mazen, “Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process”, *AJCS* 4(7):550-555, ISSN: 1835-2707, 2010.
- [34] A. Demirbas, Use of algae as biofuel sources, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 2738–2749 (15.7.2024.)
- [35] Benjamin Durakovic, Design of experiments application, concepts, examples: State of the art (2017) *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)* 5(3):421-439 DOI:[10.21533/pen.v5i3.145](https://doi.org/10.21533/pen.v5i3.145)
- [36] softver Design-Expert, verzija 11.1.2.0, softverske upute
- [37] Maljković, *Spektrometrija, Tehnička enciklopedija*, Sv. 12, Leksikografski Zavod "Miroslav Krleža", Zagreb 1992., str. 150-178.
- [38] J. Parlov Vuković Primjena spektroskopije NMR u analizi biodizela, Pregledni rad (2016) 17-24 DOI: 10.15255/KUI.2014
- [39] K. Palanikumar :Response Surface Methodology in Engineering science- Introductory Chapter (2021) DOI: 10.5771/ intechopen.100484 (16.7.2024.) [Introductory Chapter: Response Surface Methodology in Engineering Science | IntechOpen](https://doi.org/10.5771/intechopen.100484)
- [40] K. Palanikumar :Response Surface Methodology in Engineering science- Chapter S.W. Kidane Application od Response Surface Methodology in Food Process Modeling and Optimization (2021) DOI:10.5772/intechopen.100113 (16.7.2024.)
- [41] <https://researchmethod.net/anova/> (17.7.2024.)
- [42] Al-Khadim M. Hasan, Mahmoud A. Mashkour ,Amer A. Mohammed Impact of mixing speed & reaction time on the biodiesel production from sunflower oil (101-134)

[43] M. L. Pisarello, M. Maquirriain, P. S. Olalla, V. Rossi, C.A. Querini : Biodiesel production by transesterification in two steps: Kinetic effect or shift in the equilibrium conversion? (2018) (244-251) <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028>

[44] H. M. Rachimoellah, Dyah Ayu Resti, Ali Zibbeni, dan I Wayan Susila: Production of Biodiesel through Transesterification of Avocado (*Persea gratissima*) Seed Oil Using Base JURNAL TEKNIK MESIN Vol. 11, No. 2, Oktober 2009: 85–90 2009.

[45] Ma, Fangrui, Milford, A., Hanna. Biodiesel Production:a review. Bioresource Technology. 7: 1-15, 1999

## **7.POPIS KRATICA**

SVO – čista biljna ulja

FAME – metil esteri masnih kiselina

FAEE – etil esteri masnih kiselina

UCO – rabljeno jestivo ulje

WAF – otpadne životinjske masti

FFA – sadržaj slobodnih masnih kiselina

DOE – dizajn eksperimenta

RSM – metodologija odzivnih površina

BBD – Box-Behnken dizajn