

Ekstrakcija glicerola iz biodizela sintetiziranog iz otpadnih ulja

Milačić, Juraj

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:363393>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Juraj Milačić

**EKSTRAKCIJA GLICEROLA IZ BIODIZELA SINTETIZIRANOG IZ OTPADNIH
ULJA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, srpanj 2016.

*Završni rad izrađen je u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo
na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*

Zahvaljujem profesorici dr. sc. Aleksandri Sander na mentorstvu, ukazanoj pomoći, korisnim savjetima i razumijevanju tijekom izrade završnog rada.

Također, zahvaljujem dr. sc. Aniti Šalić na strpljenju, korisnim savjetima i uloženom vremenu kojeg mi je posvetila pri izradi eksperimentalnog dijela.

SAŽETAK

Ograničene količine nafte i fosilnih goriva te razni politički, gospodarski i ekonomski interesi bitan su čimbenik u pronalaženju i uporabi novih alternativnih i obnovljivih izvora energije. Tekuća biogoriva su zanimljiva alternativa za goriva mineralnog podrijetla zbog svojih mnogih prednosti. Biodizel, kao alternativno pogonsko gorivo za dizelske motore, predstavlja biorazgradivo, neotrovno i ekološki prihvatljivo gorivo koje bi trebalo zamijeniti ili barem smanjiti uporabu fosilnih goriva. Također, biodizel se proizvodi iz obnovljivih izvora energije kao što su biljna i otpadna ulja te životinjske masti.

Ovaj rad daje pregled sinteze biodizela iz otpadnih ulja (suncokretovo i palmino) pomoću kemijskog procesa bazično katalizirane transesterifikacije te pročišćavanja konačnog produkta procesom ekstrakcije pomoću ekološki prihvatljivih eutektičkih otapala. Provođenjem eksperimenta te obradom rezultata odabrano je najefikasnije eutektičko otapalo za ekstrakciju glicerola iz dobivenog biodizela.

Ključne riječi: biodizel, otpadna ulja, transesterifikacija, ekstrakcija, eutektička otapala

SUMMARY

Limited quantities of petroleum and fossil fuels in combination with various political and economical interests are an important factor in finding and using new alternative and renewable energy resources. Liquid biofuels are an interesting alternative for mineral fuels because of their many advantages. Biodiesel, as an alternative fuel for diesel engines represents biodegradable, non-toxic and eco-friendly fuel which should replace or at least reduce the usage of fossil fuels. Also, biodiesel is produced from renewable sources of energy such as vegetable and waste oils and animal fats.

This article gives a review of biodiesel synthesis from waste cooking oils (sunflower and palm waste cooking oil) by alkali-catalyzed transesterification and purification of final product by extraction using eco-friendly deep eutectical solvents (DES). Based on the obtained experimental data and their analysis the most efficient deep eutectical solvent was chosen as the selective solvent for extraction of glycerol from synthesized biodiesel.

Key words: biodiesel, waste cooking oils, transesterification, extraction, deep eutectical solvents

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	BIODIZEL	3
2.1.1.	Svojstva biodizela	5
2.1.1.1.	Cetanski broj	6
2.1.1.2.	Mazivost	7
2.1.1.3.	Kinematička viskoznost	7
2.1.1.4.	Sadržaj energije	8
2.1.1.5.	Oksidacijska stabilnost	8
2.1.1.6.	Svojstva pri niskim temperaturama	9
2.2.	SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA	9
2.3.	METODE SINTEZE BIODIZELA	13
2.3.1.	Miješanje s dizelom fosilnog podrijetla	13
2.3.2.	Piroliza	13
2.3.3.	Mikroemulzifikacija	14
2.3.4.	Transesterifikacija	15
2.3.4.1.	Katalizirana transesterifikacija	15
2.3.4.1.1.	Lužnato katalizirana transesterifikacija	16
2.3.4.1.2.	Kiselo katalizirana transesterifikacija	17
2.3.4.1.3.	Enzimsko katalizirana transesterifikacija	18
2.3.4.1.4.	Procesi u dva koraka	18
2.3.4.2.	Nekatalizirana transesterifikacija	18
2.4.	PROČIŠĆIVANJE BIODIZELA	19
2.4.1.	Ekstrakcija	20
2.4.1.1.	Odabir otapala	20
2.4.1.1.1.	Ekološki prihvatljiva otapala	21
2.4.1.1.2.	Priprava eutektičkih otapala	22
2.4.1.2.	Ekstrakcija glicerola	23
2.4.1.3.	Ultrazvučna ekstrakcija	23
2.4.2.	Ispiranje	24
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1.	SVRHA RADA	25
3.2.	PRIPRAVA EUTEKTIČKIH OTAPALA	25
3.3.	ODREĐIVANJE KISELINSKOG BROJA	26

3.4.	SINTEZA BIODIZELA	27
3.5.	EKSTRAKCIJA GLICEROLA	29
3.6.	KARAKTERIZACIJA BIODIZELA.....	30
3.6.1.	Mjerenje gustoće	31
3.6.3.	Plinska kromatografija	31
3.6.3.	Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	32
3.6.4.	Spektroskopija Nuklearne magnetske rezonancije (^1H NMR)	33
4.	REZULTATI.....	34
5.	RASPRAVA.....	44
6.	ZAKLJUČAK	47
7.	POPIS SIMBOLA	48
8.	LITERATURA	49
9.	ŽIVOTOPIS	51

1. UVOD

Kroz povijest, uvijek je postojala potreba za izvorima energije koji bi trebali olakšati ljudima život te omogućiti razvoj cjelokupnog društva. Prva poznata upotreba nekog oblika goriva je izgaranje drva kojeg su, prije 2 milijuna godina, koristili *Homo erectusi*. Kako se razvijao čovjek, tako se razvijala i upotreba novih vrsta goriva na bazi biljaka i životinjskih masnoća. Negdje oko 6000 g. pr. Kr., ljudi su otkrili ugljen te su ga u počecima koristili za taljenje metala. Tek u 18. stoljeću, za vrijeme industrijske revolucije, počela su se koristiti fosilna goriva koja su se smatrala najboljim izvorom energije za razvitak i boljitak društva. Sredinom 19. stoljeća, po začetku naftne industrije, nafta i njezini derivati istakli su se kao najbolja opcija za izvor energije. U današnjem vremenu, zbog ograničene količine nafte i drugih fosilnih goriva, traže se alternativni izvori energije koji bi zamijenili uporabu istih. Radi se o obnovljivim izvorima energije koji bi u potpunosti trebali zamijeniti upotrebu fosilnih goriva. Jedan od oblika obnovljivih izvora energije je i biodizelsko gorivo čija je primjena za pogon dizelskih motora u svijetu sve značajnija zbog mogućnosti da zamijeni upotrebu fosilnog dizela. Ono stvara značajne ekonomske, gospodarske i političke mogućnosti razvoja društva te predstavlja neotrovno, biorazgradivo i za okoliš sigurno alternativno pogonsko gorivo. Biodizel se odnosi na alternativno gorivo dobiveno iz biljnih i otpadnih ulja te životinjskih masnoća koje se koristi kao pogonsko gorivo za dizelske motore. Biodizel je po svojoj strukturi smjesa monoalkilnih estera masnih kiselina te se najčešće dobiva procesom transesterifikacije. Prva upotreba biljnih ulja kao goriva za dizelske motore datira sa kraja 19. stoljeća kada je Rudolf Diesel koristio ulje kikirikija kao gorivo za svoj izum, dizelski motor, dok prva upotreba alkilnih estera masnih kiselina kao goriva datira sa sredine 19. stoljeća kada je G. Chavane patentirao etilni ester palminog ulja kao dizelsko gorivo.

Biodizel se po svojim svojstvima ne razlikuje puno od konvencionalnog mineralnog dizela, ali ima mnoge prednosti nad njime. Prvenstveno, biodizel je obnovljivo i ekološki prihvatljivo gorivo koje smanjuje emisije štetnih plinova te čini kvalitetu života boljom. Glavni nedostatak biodizela su skupe početne sirovine koje trenutno čine biodizel skupljim od fosilnog dizela. Iz tog razloga se u bliskoj prošlosti počelo istraživati kako zamijeniti sirova biljna ulja sa drugim, po cijeni pristupačnijim sirovinama. Kao dobra zamjena pokazala su se otpadna ulja i životinjske masnoće koje ne samo da su, kao polazna sirovina, jeftinije od

sirovih ulja i masnoća nego se i ne koriste u prehrambene svrhe, a i dostupne su u velikim količinama.

Cilj ovog rada je proizvesti biodizelsko gorivo iz otpadnih biljnih ulja kao polazne sirovine, kemijskim procesom transesterifikacije. Postoje mnogi načini za proizvodnju biodizela, ali se lužinom katalizirana transesterifikacija, koja je reakcija zamjene alkoksidne skupine estera uz prisutstvo nižih alkohola kao što su metanol i etanol te lužnatih katalizatora kao što su hidroksidi i metoksidi, pokazala najefikasnijom metodom. Također, cilj ovog rada je i ekstrakcija zaostalog glicerola, koji se dobiva kao sporedni produkt tijekom reakcije transesterifikacije, iz dobivenog biodizela pomoću ekološki prihvatljivih eutektičkih otapala te odabir najefikasnijeg.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BIODIZEL

Biodizel, odnosno alternativno gorivo sastavljeno od smjese monoalkilnih estera masnih kiselina, je oblik obnovljivog izvora energije koji se dobiva preradom biljnih ulja ili životinjskih masnoća. Biljna ulja su trigliceridi sastavljeni od tri lanca masnih kiselina međusobno povezanih jednom molekulom glicerina koji u reakciji s alkoholom daju smjesu estera masnih kiselina. Ovisno o vrsti korištenog alkohola u reakciji sinteze (transesterifikacija) najzastupljeniji su metilni esteri masnih kiselina (engl. *FAME – fatty acid methyl ester*) te etilni esteri masnih kiselina (engl. *FAEE – fatty acid ethyl ester*).

Koncept obnovljivih goriva postoji već dugi niz godina, a prva uporaba biogoriva datira iz 1826. kada je Samuel Morley razvio stroj koji je za svoj pogon rabio etanol i terpentinsko ulje, dok prva upotreba alkilnih estera masnih kiselina kao goriva datira iz 1937. kada je G. Chavane patentirao etilni ester palminog ulja kao dizel-gorivo. Tijekom 19. stoljeća mnogi su koristili etanol kao pogonsko gorivo dok se upotreba biljnih ulja kao goriva pojavila krajem 19. stoljeća kada je Rudolf Diesel, izumitelj prvog dizelskog motora, koristio ulje kikirikija kao pogonsko gorivo za motore. Diesel-ova ideja da koristi biljna ulja, tj. biomasu kao pogonsko gorivo je proizašla iz toga da poljoprivrednici sami mogu proizvesti gorivo iz lako dostupnih, obnovljivih materijala. Unatoč toj ranoj potvrdi da se biljna ulja mogu upotrebljavati kao gorivo za dizelske motore, uočeni su odmah i nedostaci čistog ulja. U prvom redu to se odnosi na kinematičku viskoznost, koja je za red veličine veća od viskoznosti fosilnog dizelskog goriva što znatno otežava transport od spremnika do raspršivača te samo raspršivanje.

Biodizel je gorivo po karakteristikama slično konvencionalnom fosilnom dizelskom gorivu, ali kao alternativno ima mnoge prednosti nad njime. Iz razloga što su primarne sirovine za dobivanje biodizela biljna ulja i životinjske masnoće, to gorivo se smatra obnovljivim izvorom energije te se smatra ekološki prihvatljivim zbog svog sastava (77% - ugljik, 12% - vodik, 11% - kisik). Biodizel je netoksičan i biorazgradiv te usporedno s fosilnim gorivom ima mnogo povoljniji profil izgaranja kojeg karakteriziraju niske emisije ugljičnog monoksida, nesagorelih ugljikovodika, čvrstih čestica te ostalih toksina koje fosilna goriva emitiraju. Kao i sva ekološki prihvatljiva tj. obnovljiva goriva i biodizel je ugljično neutralno gorivo iz razloga što sav ugljik nastao sagorijevanjem je zapravo ugljik koji se nalazio u atmosferi. Na taj način se minimizira utjecaj sagorijevanja biodizela na efekt staklenika zbog toga što ugljični dioksid nastao sagorijevanjem koriste biljke u procesu fotosinteze za dobivanje šećera tj. hrane za njihov daljnji rast.



Slika 1. Shematski prikaz kruženja CO₂ pri uporabi biogoriva.

Iz ciklusa ugljika tj. ugljikovog dioksida se zapravo najbolje može vidjeti da je biodizel zbilja obnovljiv i ekološki prihvatljiv izvor energije jer ne zagađuje atmosferu sa dodatnim CO₂. Također, biodizel je jedno od rijetkih goriva koje ne emitiraju sumpor u atmosferu. Usporedno sa fosilnim dizelom, biodizel smanjuje količinu emitiranog CO₂ za 78% zbog toga što ima zatvoreni ciklus ugljika.

Biodizel je pogodna alternativna zamjena za fosilno dizelsko gorivo (D-2) iz razloga što je biorazgradivo i obnovljivo te u smjesi sa fosilnim dizelom ne zahtijeva nikakve modifikacije dizelskog motora. Biodizel ne sadrži fosilno gorivo tj. konvencionalni dizel, no međutim zbog slične viskoznosti može se pomiješati s njim kako bi se dobila biodizelska mješavina koja se označava kao Bxx, gdje xx označava postotak biodizela u mješavini. Na primjer mješavina B20, najčešće korištena mješavina, ima 20% biodizela i 80% petrodizela. Biodizel se također može koristiti i u svojoj čistoj formi (B100), ali tada su potrebne modifikacije dizelskog motora kako bi se izbjegli problemi održavanja i performansi motora. Za razliku od fosilnog dizela, čija temperatura zapaljenja je između 52°C i 96°C, biodizel ima relativno visoku temperaturu zapaljenja (>130°C) što ga čini manje promjenjivim i sigurnijim za rukovanje i transport od konvencionalnog dizela. Biodizel je daleko bolje otapalo od fosilnog dizela te je poznato da otapa naslage taloga koji je zaostao u motorima nakon korištenja fosilnog dizela tj. da „čisti“ motor. Ukoliko se napravi nagli prijelaz na čisti biodizel (B100), filteri za gorivo mogu s vremenom postati začepljeni te se preporuča

promjena filtara nakon pređenih 1000 kilometara poslije prvog korištenja čistog biodizela ili postupni prijelaz korištenjem najprije mješavina sa manjim udjelom biodizela (npr. B5 ili B20), a zatim mješavina sa sve većim udjelom biodizela. Korištenjem biodizela može se produžiti životni vijek dizelskog motora iz razloga što biodizel podmazuje motor te smanjuje njegovo trošenje.

2.1.1. Svojstva biodizela

Biljna ulja i životinjske masti su po svom kemijskom sastavu triacilgliceroli tj. trigliceridi odnosno esteri dugolančanih (masnih) kiselina i glicerola. To su u vodi netopive, hidrofobne tvari koje su sastavljane od tri mola masnih kiselina i jednog mola glicerola. Različitost svojstava biodizela potječe od različite strukture masnih kiselina sadržanih u ulju/masti od kojih je biodizel proizveden. Broj postojećih masnih kiselina je vrlo velik te ih je nađeno preko 70, a svojstva im ovise o različitom broju C atoma i broju dvostrukih veza.

Tablica 1. Sastav najčešćih masnih kiselina u nekim uljima i mastima.

MASNE KISELINE	UDIO MASNIH KISELINA U ULJIMA I MASTIMA , w/%						
	Repa	Palma	Kikiriki	Maslina	Suncokret	Soja	Govedi loj
Laurinska (12:0)	< 0,3	0,5-2,4	/	/	< 0,1	< 0,1	/
Miristinska (14:0)	< 0,2	1-2	< 0,1	0-0,05	< 0,2	< 0,2	1,4-7,7
Palmitinska (16:0)	3,3-6,0	40-48	8-14	7,5-20	5,6-7,9	8-13,3	17-37
Palmitoleinska (16:1)	0,2	0,19	< 0,1	0,3-3,5	< 0,2	/	~6
Stearinska (18:0)	1-2,5	4-5	1,9-4,4	0,5-5	2,7-6,5	2,4-5,4	6-40
Oleinska (18:1)	52-67	37-46	36-67	55-83	14-39,4	17,7-26	26-50
Linolna (18:2)	16-25	9-11	14-43	3,5-21	48,3-74	50-57	0,5-5
Linolenska (18:3)	6,4-14	< 0,6	/	0-0,9	< 1	5,5-9,5	< 2,5
Arahidska (20:0)	0,2-0,8	< 0,4	1,1-1,7	0-0,6	< 0,4	0,1-0,6	< 0,5
Gadoleinska (20:1)	0,1-3,4	/	0,7-1,7	0-0,4	< 0,2	< 0,3	< 0,5
Behenijska (22:0)	< 0,5	/	2,1-4,4	0-0,2	0,5-1,3	0,3-0,7	/
Eručna (22:1)	1-2	/	< 0,3	0-0,2	< 0,5	< 0,3	/
Lignocerinska (24:0)	< 0,2	/	1-2	0-0,2	0,2-0,3	< 0,4	/

U oznaci tipa 18:0 ili C18:0 prva brojka označava broj C atoma u lancu ugljikovih atoma dok druga označava broj dvostrukih veza.

Kao što je navedeno ranije u tekstu, sirovine za biodizel su obnovljive te znatno manje doprinose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog ciklusa ugljika tj. ugljikovog dioksida. Sagorijevanjem biodizela stvara se CO₂, ali to je zapravo onaj CO₂ kojeg je biljka potrošila za sintezu samog ulja. Osim smanjene emisije ugljikovog dioksida, približno 80% manje nego izgaranjem fosilnog dizela, ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje ugljikovog monoksida, nesagorelih ugljikovodika, čvrstih čestica, policikličkih aromata, tvari koje imaju mutageno djelovanje te gotovo 100% manje sulfata nego u slučaju sagorijevanja fosilnog goriva. Jedino je emisija NO_x u porastu kod sagorijevanja biodizelskog goriva te se koncentracija istih povećava s povećanjem udjela biodizelskog goriva u mješavini biodizela i fosilnog dizela. Jedini izvor dušika u biodizelu je zrak koji se upotrebljava za njegovo sagorijevanje prilikom kojeg se razvija velika temperatura koja pogoduje reakciji dušika iz zraka i kisika pa dolazi do oksidacije u okside različitog stupnja (NO, NO₂, itd.). Postoji niz različitih objašnjenja za ovu pojavu, ali se najprihvatljivijim čini objašnjenje U. Hansena koje kaže da zbog ranijeg paljenja smjesa biodizela i zraka ima veće vrijeme zadržavanja u komori za sagorijevanje te zbog toga i više vremena za oksidaciju dušika. Svojstva sagorijevanja biodizela u odnosu na fosilni dizel su prikazana u tablici 2.

Tablica 2. Usporedba emisije nastale sagorijevanjem biodizela B100 i B20 sa petrodizelom.

EMISIJA	PROMJENA EMISIJE, %		
	Fosilni dizel	B100	B20
CO ₂	100	-78	-16
CO	100	-48	-12
Ukupni nesagoreni ugljikovodici, UHC	100	-67	-20
Čvrste čestice, PM	100	-47	-12
Dušikovi oksidi, NO _x	100	+10	+2
Sulfati	100	-100	-20
Policiklički aromati, PAH	100	-80	-16
Nitrirani policiklički aromati, nPAH	100	-90	-50

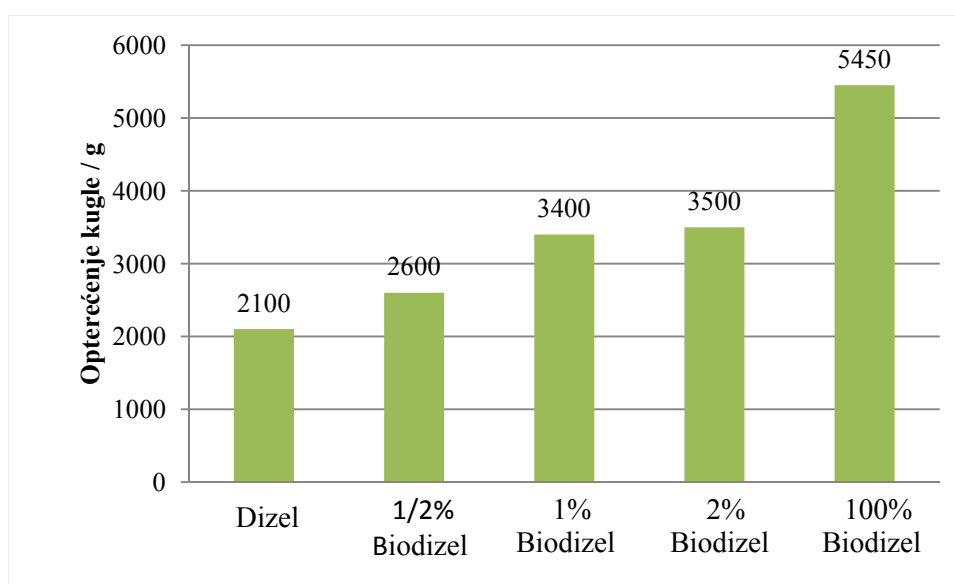
2.1.1.1. Cetanski broj

Jedno od najvažnijih svojstava dizelskog goriva je njegova sposobnost samozapaljenja. To svojstvo definira cetanski broj, CB (engl. *CN- cetane number*), koji se odnosi na vrijeme koje prođe između ubrizgavanja goriva u cilindar i njegova paljenja. Što je to vrijeme kraće, CB je veći i gorivo se brže zapali. Kako su sirovine za biodizel ulja i masti različitog sastava masnih kiselina, to su cetanski brojevi odgovarajućih produkata

različiti, a istraživanja su pokazala da cetanski broj biodizela raste s porastom duljine lanca masne kiseline, a opada sa stupnjem njezine nezasićenosti. Prema ASTM normi minimalna vrijednost cetanskog broja za fosilni dizel iznosi 51, za mješavinu biodizela i fosilnog dizela B20 iznosi 40 dok za čisti biodizel, B100, minimalna vrijednost cetanskog broja iznosi 47.

2.1.1.2. Mazivost

Još jedno važno svojstvo dizelskog goriva je mazivost koja se definira kao sposobnost kapljevine da smanji trenje između površina u relativnom gibanju. Biodizel ima znatno bolja svojstva mazivosti nego fosilni dizel, tako da čak dodavanje malih količina biodizela znatno poboljšava mazivost konvencionalnog dizelskog goriva.



Slika 2. Promjena mazivosti fosilnog dizela dodatkom biodizela.

Bolja mazivost biodizela u odnosu na fosilni dizel potječe od kisikovih atoma koji daju polarost njegovim molekulama. Iako i na ovo svojstvo utječu duljina lanca masne kiseline i prisutstvo dvostrukih veza tako da poboljšavaju mazivost, razlike nisu velike.

2.1.1.3. Kinematička viskoznost

Visoka viskoznost jedan je od glavnih razloga zašto se čisto ulje rijetko upotrebljava kao gorivo, a sama viskoznost je otpor tekućine prema tečenju. To svojstvo je jako važno jer određuje ponašanje ubrizgavanja goriva. Što je viskoznost veća, to je atomizacija goriva slabija te dovodi do slabijeg sagorijevanja goriva i većih emisija štetnih tvari. Viskoznost biodizela je u pravilu veća od viskoznosti fosilnog dizela te ona raste kako raste udio biodizelskog goriva u mješavini. Ovo svojstvo također ovisi o strukturi masnih kiselina pa tako biodizel građen od masnih kiselina s dužim lancem ima

veću viskoznost od biodizela građenog od kraćih masnih kiselina. Također ovisi i o stupnju nezasićenosti, pa tako uvođenje svake nove dvostruke veze smanjuje viskoznost za oko dvadeset posto. Viskoznost ovisi i o konfiguraciji dvostrukih veza pa tako esteri masnih kiselina sa *trans* dvostrukom vezom imaju veću viskoznost od estera koji imaju *cis* dvostruku vezu. Istraživanja su pokazala da prosječna kinematička viskoznost ($\nu\text{mm}^2\text{s}^{-1}$), pri 40°C, fosilnog dizela iznosi 2,8 , mješavine B20 2,9 dok čisti biodizel, B100, ima najveću prosječnu viskoznost od navedenih te ona iznosi 4,1.

2.1.1.4. Sadržaj energije

Biodizelsko gorivo ima nešto veću potrošnju u odnosu na potrošnju fosilnog dizela pri istom broju prijeđenih kilometara. Promatrajući energetska iskoristivost motora, postotak toplinske energije goriva koju oslobađa motor, biodizelsko gorivo nije pokazalo znatno smanjenje energetske iskoristivosti. Za razliku od energetske, volumetrijska iskoristivost koja se izražava kao prijeđeni kilometri po litri goriva pokazala je da je udio energije po litri biodizelskog goriva za otprilike 11% manji nego kod fosilnog dizela te se očekuje da će se upotrebom mješavine B20 postizati 2,2% manje kilometara po litri biodizelskog goriva, ali se taj nedostatak kompenzira udjelom kisika u istom.

2.1.1.5. Oksidacijska stabilnost

Razni procesi kao što su oksidacija u aerobnim uvjetima, hidroliza uz prisutnost vlage, toplinsko razlaganje pod utjecajem viška topline te kontaminacija nečistoćama samo su neki od velikog broja procesa koji mogu utjecati na stabilnost i očuvanje svojstava goriva tijekom skladištenja. Nestabilno gorivo može dovesti do formiranja taloga te do povećanja viskoznosti samog goriva. Stabilnost samog biodizela je manja od stabilnosti fosilnog dizela što je posljedica prisutnosti kisika u biodizelu. Poznato je da su nezasićeni spojevi podložniji oksidaciji od zasićenih, pa je tako biodizel koji se proizvodi iz sirovina koje sadrže oleinsku, linolnu i linolensku kiselinu podložniji oksidaciji od drugih. Broj i prostorni raspored dvostrukih veza također utječu na stabilnost goriva pa je tako *trans*- konfiguracija stabilnija od *cis*-, a konjugirana *cis*- konfiguracija stabilnija od konjugirane *trans*- konfiguracije. Smanjenje problema koji mogu nastati zbog oksidacijske nestabilnosti može se postići dodavanjem različitih sintetičkih antioksidanata od kojih su najpoznatiji alkilfenoli.

2.1.1.6. Svojstva pri niskim temperaturama

Ponašanje biodizela pri nižim i niskim temperaturama jedno je od najvažnijih svojstava za korisnike tog goriva, a ono je karakterizirano trima veličinama: temperatura zamućenja, T_c (engl. *cloud point*), temperatura tečenja ili tecište, T_p (engl. *pour point*) i temperatura filtrabilnosti, T_f (engl. *cold filter plugging point*). Temperatura zamućenja je ona temperatura kapljevine pri kojoj su nastali mali kristali čvrstih čestica prvi put vizualno zamjetljivi. Daljnje snižavanje temperature dovodi do nakupljanja tih kristalića, što rezultira prestankom tečenja pa se ta temperatura naziva temperaturom tečenja dok se temperatura pri kojoj je za punjenje volumena od 20 ml potrebno više od 60 sekundi naziva temperaturom filtrabilnosti, tj. točkom začepjenja filtra. Loša svojstva biodizela pri niskim temperaturama dovode do začepjenja filtra zbog formiranja kristala te do prestanka rada motora zbog lošeg dotoka goriva. Poboljšanje ovih svojstava može se riješiti ili miješanjem s fosilnim dizelom ili dodavanjem aditiva koji su po kemijskom sastavu polimeri. Općenito, polimerni aditivi su učinkovitiji za biodizel koji ima visok udio nezasićenih masnih kiselina (pr. biodizel od repičinog ulja), dok su za biodizel sa visokim udjelom zasićenih masnih kiselina (pr. biodizel od palminog ulja) znatno manje djelotvorniji.

2.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA

Biodizel je smjesa monoalkilnih estera masnih kiselina dobivenih iz biljnih ulja kao što su sojino ulje, ulje jatrofe, palmino ulje, ulje uljane repice, suncokretovo ulje, ulje kikirikija, laneno ulje te mnogih drugih. Osim biljnih ulja, biodizel se može proizvesti i iz drugih izvora kao što su životinjske masti, otpadna ulja i alge. Izbor sirovine za proizvodnju biodizela ovisi o udjelu poljoprivrednih kultura u pojedinoj zemlji.



Slika 3. Uljana repica kao glavna sirovina u Europi za proizvodnju biodizela

U Europi se biodizel u najvećoj mjeri komercijalno proizvodi iz uljane repice, u Aziji iz palminog ulja, a u SAD-u iz sojinog ulja.

Kao što je rečeno, sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela (osim raznih aditiva, alkohola i katalizatora) su biljna i otpadna jestiva ulja te životinjske masti. Međutim u industrijskoj proizvodnji se u najvećoj mjeri koriste visokokvalitetna biljna ulja kao što su repičino, sojino, suncokretovo, palmino, jatrofino i ulje od kikirikija. Sirovina je jedna od najvažnijih stavki u procesu proizvodnje biodizela jer o njoj ovisi način vođenja procesa, kvaliteta krajnjeg proizvoda te isplativost same proizvodnje. Prednost proizvodnog procesa biodizela je u tome što je iskoristivost procesa gotovo 100%, iz razloga što se proces odvija prema bilanci: 1l ulazne sirovine = 1l biodizela, uz minimalne gubitke. Glavni nedostatak proizvodnog procesa biodizela je velika cijena ulazne sirovine što dovodi do skupljeg finalnog produkta u usporedbi s fosilnim dizelom. Iz tog razloga su u bliskoj prošlosti provedena mnoga istraživanja o različitim sirovinama za proizvodnju biodizela te se kao najekonomičnije sirovine ističu otpadna jestiva ulja te nove biljne sorte kao što je na primjer jatrofa. Jatrofa je biljka koja se ne koristi u prehrambene svrhe (ni ljudske ni životinjske), ne zahtijeva gnojidbu niti uporabu pesticida te je vrlo otporna na klimatske uvjete i na nedostatak vode. Iz tih razloga, jatrofa će zasigurno biti jedna od glavnih sirovina za proizvodnju biodizela u budućnosti, no zasada se treba bazirati na sadašnjost. Zadnjih godina, ekonomske prilike u svijetu nisu na prihvatljivoj razini. Sve je više siromašnih, gladnih i bolesnih ljudi kojima treba pomoć. Možda se proizvodnja biodizela ne čini kao najsretniji početak, ali ipak treba od nekuda krenuti. Iz tog razloga otpadna jestiva ulja su dobra sirovina za proizvodnju biodizela zbog jako niske cijene i ekoloških prednosti. Korištenjem otpadnih ulja ne samo da se sprječava zagađenje okoliša nego se i sprječava korištenje prehrambenih namirnica u svrhu proizvodnje goriva. Postoje mnoge rasprave na temu da se poljoprivredne površine namijenjene za proizvodnju hrane koriste za proizvodnju uljarica iz kojih se proizvodi biodizel te da se te uljarice ne koriste u prehrambene nego u energetske svrhe. Korištenjem otpadnih ulja, koja se smatraju otpadom te bi se tako i onako moralo sanirati na prikladan način, oslobađaju se poljoprivredne površine za uzgoj prehrambenih namirnica. Također, otpadna jestiva ulja ne mogu se koristiti za ništa drugo, što je još jedan razlog za korištenjem istih u svrhu proizvodnje biodizela. Do sada se jako mali udio otpadnih ulja koristio u svrhu proizvodnje biodizela te se gotovo sva količina otpadnih ulja smatrala otpadom koji stvara ekološke i ekonomske probleme. Iako su otpadna ulja dobra početna sirovina za proizvodnju biodizela ona imaju drugačija svojstva od sirovih i rafiniranih ulja što rezultira biodizelom koji ne zadovoljava sve specifikacije koje norme traže. Sirova ulja zadovoljavaju kriterije

svojim malim kiselinskim brojem tj. malim udjelom slobodnih masnih kiselina ($<1\%$) te niskim udjelom vode što nije slučaj kod otpadnih ulja koja imaju visok udio slobodnih masnih kiselina i vode. Takve karakteristike ulje zaprima nakon kuhanja tj. prženja koje je proces dehidratacije. To znači da su voda i druge topive komponente preneseni iz hrane koja se prži u ulje. Osim vode i topline, svjetlost također utječe na kemijske reakcije kojima je ulje izloženo za vrijeme prženja, a tri glavne reakcije su oksidacija, polimerizacija te hidroliza triglicerida koje dovode do povećanog udjela slobodnih masnih kiselina u ulju. Udio slobodnih masnih kiselina se određuje kiselinskim brojem (KB) koji je po definiciji masa kalijeveg hidroksida (izražena u miligramima) potrebna za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu masti ili ulja. Prženjem ulja, odnosno provedbom reakcija oksidacije, polimerizacije i hidrolize nastaju novi produkti, a to su polimeri i dimeri triglicerida, oksidirani trigliceridi (hidroperoksidi, aldehidi i ketoni), digliceridi te slobodne masne kiseline te su prema sastavu otpadna ulja heterogene smjese u odnosu na sirova i rafinirana ulja. Da bi se biodizel mogao proizvesti, najprije je potrebno pročititi otpadna ulja kako bi konačni produkt bio što čišći i kvalitetniji. Preporučeni proces pročišćavanja otpadnih ulja sastoji se od kombinacije mehaničkog i kemijskog čišćenja. Mehaničko čišćenje se najprije provodi filtracijom kako bi se uklonile čestice hrane i veće nečistoće, a zatim slijedi ispiranje vodom. Kemijsko čišćenje uključuje uklanjanje slobodnih masnih kiselina i raznih smola. Pošto ulja i masti nisu topive u vodi, tijekom mehaničkog čišćenja u vodenu fazu prelaze samo nečistoće koje su topive u njoj te se zatim vodena i uljna faza razdvajaju na temelju različitih gustoća tj. procesom odjeljivanja. Zatim slijedi kemijsko čišćenje koje se provodi neutralizacijom slobodnih masnih kiselina pomoću lužina te u kojem nastaju sapuni koje također treba ukloniti. O udjelu slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti, tj. kiselinskom broju, ovisi kojim će se procesom sintetizirati biodizel. Ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina mali ($<1\%$) tada ih nije potrebno dodatno uklanjati te se biodizel dobiva direktno iz procesa transesterifikacije uz glicerol kao nusprodukt, ali ako je udio slobodnih masnih kiselina velik te prelazi dopuštene granice tada se slobodne masne kiseline najprije moraju, uz dodatak alkohola, prevesti u estere procesom klasične Fischerove esterifikacije te se zatim dobiveni esteri i trigliceridi (po kemijskoj strukturi esteri glicerola i masnih kiselina), od kojih potječu slobodne masne kiseline, podvrgavaju procesu transesterifikacije. Sporedni produkt ovog procesa je glicerol koji se koristi u proizvodnji sapuna te je ovaj proces jako dobar primjer kako se otpad može pretvoriti u koristan proizvod. No više o tehnologijama i procesima dobivanja i prerade biodizela će se govoriti u odlomku 2.3.



Slika 3. Od otpada do goriva.

Još jedna bitna stavka za odabir sirovina, koja je spomenuta ranije u odlomku 2., je cijena sirovina te isplativost procesa. Kada se uspoređuju cijene sirovih ulja raznih poljoprivrednih kultura sa cijenom otpadnih ulja nema dvojbe koju sirovinu izabrati. No međutim kada se kao sirovina koristi otpadno ulje potrebno je uložiti određenu količinu novca u pročišćavanje i transport, dok za sirova ulja kao sirovine nema dodatnih ulaganja.

Tablica 3. Usporedba cijena sirovina za proizvodnju biodizela.

SIROVINA		CIJENA	
Otpadna ulja	pročišćavanje	300 – 600 kn /t	1400 – 2100 kn /t
	transport	1100-1500 kn /t	
Sirovo ulje uljane repice		~ 6000 kn /t	
Sirovo suncokretovo ulje		~7000 kn /t	
Sirovo palmينو ulje		~ 4500 kn /t	

Iz tablice 3. se vidi da su cijene sirovih biljnih ulja dva do tri puta veće od cijene otpadnih ulja čak i ako se uzme podatak da za otpadna ulja treba uložiti novac u pročišćavanje, uklanjanje slobodnih masnih kiselina te transport. Otpadna ulja se kao sirovina za proizvodnju biodizelskog goriva mogu nabaviti u restoranima, lancima brze prehrane te u svim ustanovama koje koriste ulje za pripremu hrane, najčešće za nisku cijenu, ali nekad i

besplatno iz razloga što na taj način prehrambene ustanove nemoraju trošiti svoj novac za transport i saniranje otpada, a za uzvrat daju drugima sirovinu za proizvodnju ekološki prihvatljivog goriva.

2.3. METODE SINTEZE BIODIZELA

Iako je upotreba biljnih ulja kao alternativnog goriva dokazana još pri otkriću dizelskog motora kada je Rudolf Diesel koristio ulje kikirikija kao pogonsko gorivo za svoj motor, ona imaju mnoge nedostatke. Visoka vrijednost kinematičke viskoznosti sirovih biljnih ulja (10-15 puta veća od fosilnog dizela) jedan je od glavnih nedostataka koji može dovesti do nepravilnog ubrizgavanja goriva u motor, stvaranja taloga pa čak i do začepljenja samog motora. Također jedan od problema kod korištenja sirovih biljnih ulja kao goriva je njihovo visoko vrelište što znači da će teže isparavati i biti slabije hlapljiva od fosilnih goriva što također može uzrokovati stvaranje neželjenih taloga u injektorima za gorivo. Ovim problemima pridonose i produkti procesa oksidacije kojima su podložni nezasićeni lanci molekula pri čemu nastaju polimerne tvari koje povećavaju viskoznost, otežavaju njegov transport od spremnika do komore za izgaranje te mogu dovesti do začepljenja. Na temelju ovih nedostataka može se reći da se biljna ulja mogu kratkoročno upotrijebiti kao zamjena za fosilno gorivo (dizel), ali da se pri duljoj uporabi javljaju znatni problemi. Da bi se ovi nedostaci uklonili, biljna ulja trebaju se kemijski modificirati kako bi se dobilo biodizelsko gorivo. Postoje četiri metode dobivanja biodizelskog goriva iz biljnih ulja, miješanje s dizelom fosilnog podrijetla, piroliza, mikroemulzifikacija te transesterifikacija, koje će detaljnije biti objašnjene u nastavku.

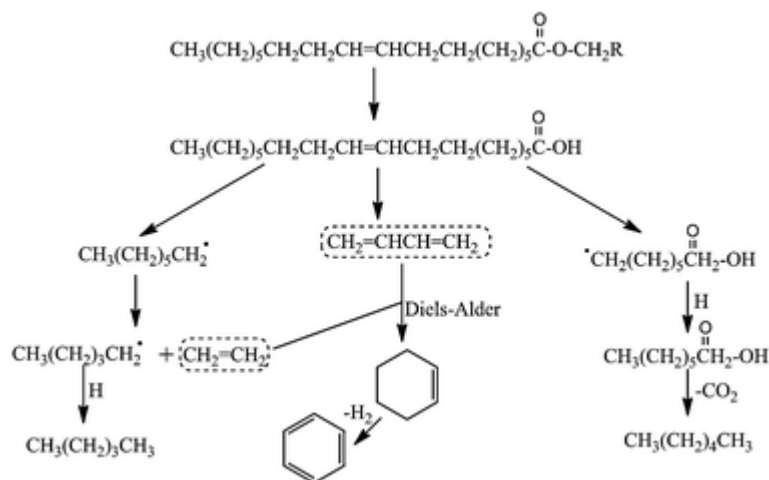
2.3.1. Miješanje s dizelom fosilnog podrijetla

Kao što je već rečeno, upotreba sirovih biljnih ulja kao dizelskog goriva je moguća, ali samo kratkoročno zbog već navedenih problema. Kao jedno od mogućih rješenja nudi se miješanje triglicerida tj. ulja sa fosilnim dizelom u prikladnim omjerima, ali također kao i sirova ulja, ovakve mješavine nisu pogodne za dugoročnu upotrebu. Što se tiče samog procesa, vrlo je jednostavan i ekonomičan jer ne zahtijeva nikakvu opremu osim mješalice.

2.3.2. Piroliza

Piroliza, tj. toplinsko kreiranje (engl. *thermal cracking*) je kemijski postupak razlaganja većih organskih molekula pri povišenoj temperaturi kako bi se dobili produkti niže molarne mase i drugačijih svojstava. U slučaju ulja, kreiranje se provodi u intervalu

temperatura od 300°C – 500°C kako bi se smanjila viskoznost te povećao cetanski broj samog ulja.



Slika 4. Shema pirolize biljnog ulja.

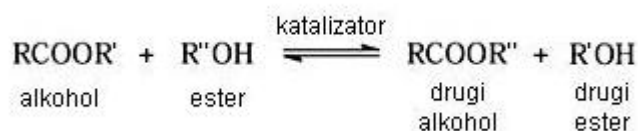
Ovim procesom postižu se više vrijednosti cetanskog broja što dovodi do bržeg paljenja goriva te bolja svojstva tečenja goriva zbog smanjenja viskoznosti, ali svedeno niti viskoznost niti svojstva pri niskim temperaturama (takozvana „hladna“ svojstva) nisu zadovoljavajuća. Produkt dobiven procesom pirolize je sličan benzinu jer sadržava sumpor čineći ga manje ekološkim što uz skupu i složenu opremu predstavlja glavni nedostatak ovog procesa.

2.3.3. Mikroemulzifikacija

Problem viskoznosti biljnih ulja pokušao se riješiti i tehnikom mikroemulzifikacije razrjeđivanjem s alkoholima čija je viskoznost vrlo mala. Osim niskoviskoznih alkohola, kao što su metanol, etanol i propanol, komponente biodizelske mikroemulzije su dizelsko gorivo, biljno ulje, surfaktanti (tj. tenzidi- tvari koje snižavaju površinsku napetost) te komponente za povećanje cetanskog broja. Kao surfaktanti koriste se viši alkoholi, dok se kao poboljšivači cetanskog broja koriste alkil nitrati. Ovim procesom nastaje mikroemulzija tj. termodinamički stabilna disperzija dviju ili više inače nemješljivih faza. Zbog udjela alkohola u mikroemulzijama, sadržaj energije takvih smjesa nešto je manji, ali on pomaže smanjenju taloga na injektoru. Mikroemulzifikacijom se rješavaju kratkoročni (smanjenje viskoznosti), ali ne i dugoročni problemi biljnih ulja kao što su nepotpuno sagorijevanje ili nastajanje naslaga.

2.3.4. Transesterifikacija

Niti jedan od gore navedenih načina pretvorbe sirovih biljnih ulja i masti u biodizelsko gorivo nije zbog navedenih nedostataka pogodan za širu primjenu. Transesterifikacija se pokazala jedinim putem kojim se postiže pretvorba biljnih ulja i životinjskih masti u dovoljno kvalitetno gorivo za uporabu u dizelskim motorima. Općenito se transesterifikacija odnosi na organske reakcije u kojima jedan ester prelazi u drugi zamjenom alkoksidne skupine uz odgovarajući katalizator.



Slika 5. Općenita shema reakcije transesterifikacije.

U ovom slučaju pod pojmom transesterifikacija podrazumijeva se proces kojim se iz ulja i masti biljnog ili životinjskog podrijetla (esteri masnih kiselina i glicerola) dobivaju esteri nižih alkohola kao što su metanol i etanol. Kako se u tom postupku radi o razlaganju molekula pomoću alkohola, postupak se naziva i alkoholizom. Danas se u industrijskoj proizvodnji upotrebljava isključivo metanol pa se pod biodizelom podrazumijeva da se radi o metilnom esteru masnih kiselina. Razlog tome su jako dobre karakteristike dobivenog produkta te sama cijena metanola. Metoda transesterifikacije se u širem smislu dijeli na kataliziranu i nekataliziranu transesterifikaciju, a u užem na nekoliko podmetoda.

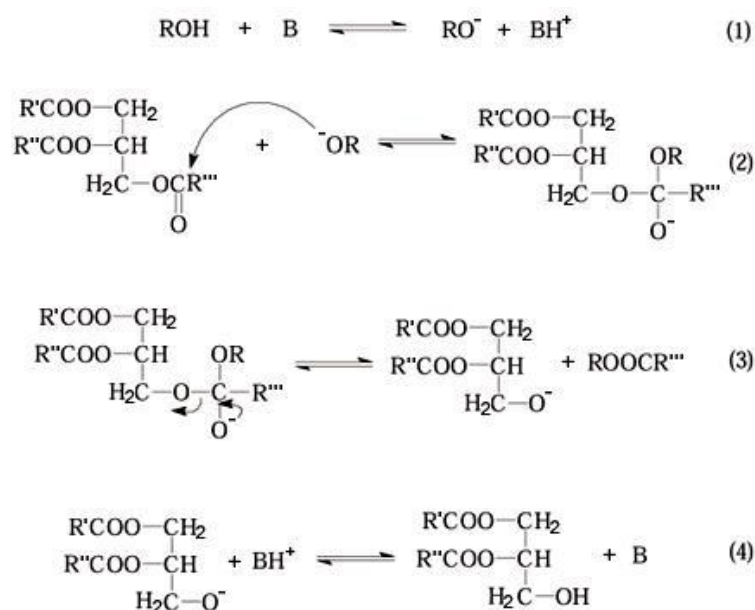
2.3.4.1. Katalizirana transesterifikacija

Reakcija triglicerida (masti i ulja) i metanola na temperaturi većine današnjih industrijskih procesa (20-60°C) praktički se ne odvija. Tek pri povišenim temperaturama iznad 200°C se može primjetiti razlika u konverziji i to tek nakon nekoliko sati. Kemijska reakcija je posljedica sudara molekula i njihova kinetička energija mora biti dovoljno velika da bi sudari rezultirali novom molekulom. Minimalna energija potrebna da bi došlo do reakcije (energija aktivacije) je proporcionalna temperaturi i što je temperatura veća to je veća mogućnost većeg broja sudara. Pošto bi utrošak energije bio prevelik ukoliko bi se procesi dobivanja biodizela vodili pri visokim temperaturama, u reakciju se dodaje katalizator koji ubrzanjem kemijske reakcije omogućuje njenu provedbu pri znatno nižim temperaturama, u reakciji se ne troši te ostaje nepromijenjen nakon završetka reakcije, ne mijenja konstantu ravnoteže te je već u malim količinama dovoljan za provedbu reakcije

sa velikom količinom reaktanata. Ako su reaktanti, produkti i katalizator u istom agregatnom stanju (najčešće kapljevitom) radi se o homogenoj katalizi, a ukoliko je katalizator čvrstog agregatnog stanja, a reaktanti i produkti kapljevito radi se o heterogenoj katalizi. Prednost homogenih katalizatora je dobar doticaj s reaktantima te će se u ovom radu opisati mehanizmi dobivanja biodizela pomoću istih. Produkti reakcije transesterifikacije su sam biodizel te glicerol kao sporedni produkt.

2.3.4.1.1. Lužnato katalizirana transesterifikacija

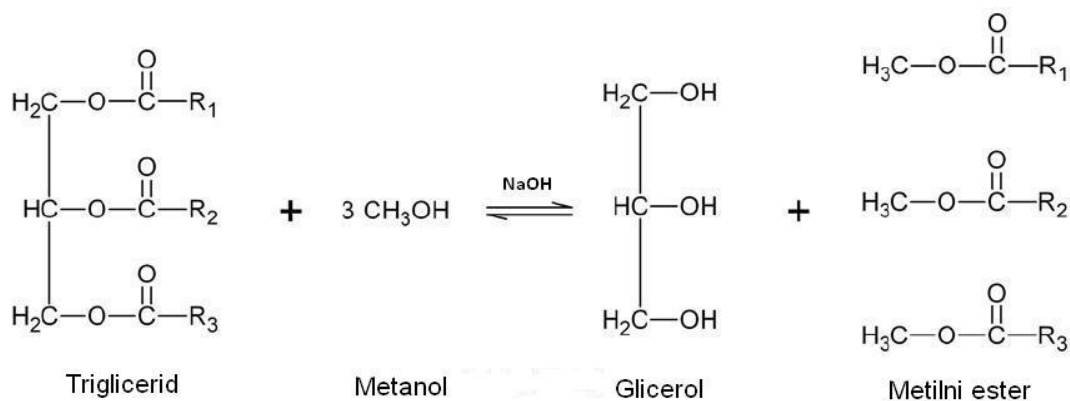
U današnjoj industrijskoj proizvodnji, za reakciju transesterifikacije, najčešće se koriste homogeni lužnati katalizatori. Četiri tipa najčešćih u primjeni su natrijev i kalijev hidroksid te natrijev i kalijev metoksid. Lužnato katalizirana reakcija ima mnoge prednosti nad kiselo kataliziranom, a to su brža reakcija tj. kratko reakcijsko vrijeme, visoka konverzija u relativno blagim uvjetima, manja korozivnost reakcijskih smjesa što dopušta upotrebu jeftinijih materijala za opremu te manji reakcijski volumeni zbog povoljnijeg omjera reaktanata. Prisutstvo vode u reakcijskoj smjesi te visok udio slobodnih masnih kiselina pogoduju saponifikaciji ulja što dovodi do nepotpune reakcije te teže separacije glicerola.



Slika 6. Mehanizam bazično katalizirane transesterifikacije.

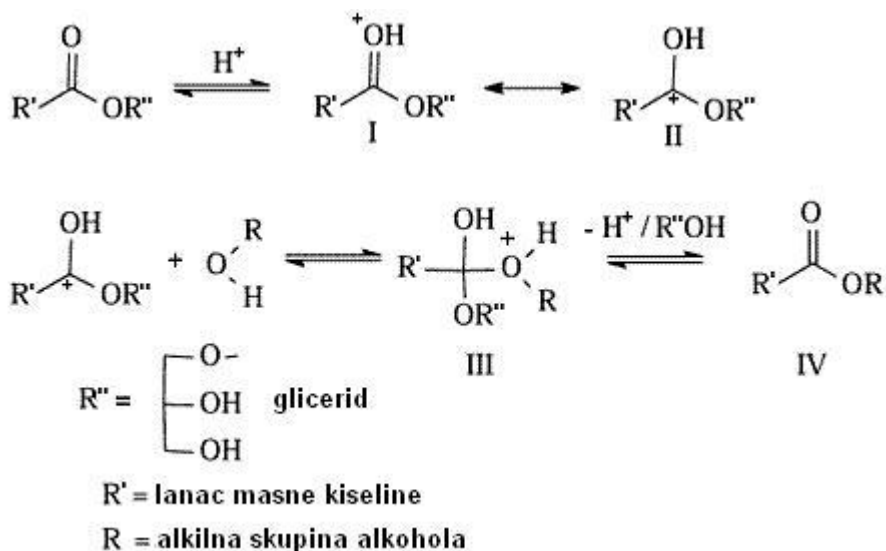
Potpuni mehanizam lužnato katalizirane transesterifikacije pokazuje da se reakcija odvija u četiri koraka. Prvi korak je reakcija lužnatog katalizatora sa alkoholom u kojem nastaju alkoksid i protonirani katalizator. U drugom koraku se događa nukleofilni napad

alkoksida na karbonilnu skupinu triglicerida te nastaje tetrahedralni međuprodukt iz kojeg u trećem koraku nastaju alkilni ester te odgovarajući anion diglicerida. Taj anion dalje reagira sa protoniranim katalizatorom oduzimajući mu proton i regenerirajući aktivnu vrstu koja dalje reagira sa drugom molekulom alkohola u ponovljenom ciklusu. Na temelju istog mehanizma reagiraju digliceridi i monogliceridi dajući smjesu alkilnih estera i glicerola. Skraćeni mehanizam, sa metanolom kao alkoholom i natrijevim hidroksidom kao katalizatorom, može se prikazati prema shemi na slici 7.



Slika 7. Shema skraćenog mehanizma bazično katalizirane reakcije transesterifikacije.

2.3.4.1.2. Kiselo katalizirana transesterifikacija



Slika 8. Mehanizam kiselo katalizirane transesterifikacije.

Ovaj mehanizam uključuje reakciju triglicerida sa alkoholom uz prisutstvo kiselog katalizatora koji je najčešće sumporna ili sulfonska kiselina te se kao produkti također

dobivaju alkilni esteri i glicerol. Prednosti ovakvog procesa su velik prinos alkilnih estera te mogućnost istovremenog provođenja reakcija transesterifikacije i esterifikacije zbog neosjetljivosti na prisutstvo slobodnih masnih kiselina, ali nedostatak je što su reakcije spore (4000 puta sporije od bazično kataliziranih) te zahtijevaju visoke temperature (tipično iznad 100°C).

Na slici 8. je prikazan mehanizam reakcije za monoglicerid, ali na istom principu se odvija transesterifikacija triglicerida i diglicerida. U prvom koraku se događa protoniranje karbonilne grupe estera koje dovodi do nastanka karbokationa u drugom koraku koji nakon nukleofilnog napada alkohola daje tetrahedralni međuprodukt u trećem koraku. U zadnjem koraku međuprodukt eliminira glicerol te se stvara novi alkilni ester uz regeneraciju kiselog katalizatora.

2.3.4.1.3. Enzimsko katalizirana transesterifikacija

Značajke lužnatih katalizatora koje su navedene ranije pokazuju da su oni vrlo učinkoviti i jeftini, ali da daju produkt koji treba proći niz tehnoloških postupaka da bi se dobio proizvod koji zadovoljava kvalitetu prema normi. Enzimi su biološki katalizatori, a po kemijskoj strukturi su organske makromolekule. Tip enzima koji se koristi u ovim reakcijama poznat je pod nazivom lipaza. U ovoj reakciji kompleksni procesi za uklanjanje glicerola, eliminaciju katalizatora te sapuna nisu potrebni što daje prednost nad lužnatim i kiselim reakcijama te je u globalu ova vrsta procesa ekološki prihvatljivija. No međutim, konverzija reakcije te reakcijsko vrijeme su nezadovoljavajući u odnosu na lužnate katalizatore koji su još uvijek najbolja opcija za dobivanje biodizela. Osim toga, metanol reducira aktivnost enzima.

2.3.4.1.4. Procesi u dva koraka

Ukoliko se u uljima nalazi prevelik udio slobodnih masnih kiselina, što je slučaj sa nekim otpadnim uljima, moraju se provesti procesi u dva koraka. U prvom koraku se događa kiselo katalizirana reakcija esterifikacije kako bi se smanjio udio slobodnih masnih kiselina poslije koje slijedi lužnato katalizirani proces u kojem dolazi do transesterifikacije uz ostvarivanje visoke konverzije.

2.3.4.2. Nekatalizirana transesterifikacija

Ovakve vrste reakcija ne zahtijevaju katalizatore, ali se moraju provoditi pri temperaturama i tlakovima koji odgovaraju superkritičnom stanju. S obzirom na ekstremne uvjete potrebne za provedbu, istraživanja ovih reakcija se provode zato jer

nema potrebe za katalizatorom, slobodne masne kiseline se esterificiraju pa nije potrebna predobrada sirovina te je glicerol netopiv u reakcijskoj smjesi pa “ispada” iz sustava. Unatoč dobrim stranama ovakvih procesa, ovakav sustav može teško konkurirati sadašnjim industrijskim procesima, s obzirom da se radi o ekonomski nepovoljnim uvjetima provođenja procesa.

2.4. PROČIŠĆIVANJE BIODIZELA

Nakon provedenog procesa transesterifikacije, dobiveni biodizel još nije spreman za korištenje kao gorivo u motorima. Razlog tome je što reakcijski produkt, osim nečistoća i primjesa koje su se nalazile u polaznoj sirovini sadrži i komponente koje su rezultat nepotpune konverzije triglicerida te produkte neželjenih sporednih reakcija kao što je glicerol. Osim glicerola, u produktu se nalaze i ostaci slobodnih masnih kiselina ili novo nastali sapuni, suvišak alkohola (najčešće metanola), nepotrošeni katalizator kao i djelomično izreagirani gliceridi. Povoljno je to što su dvije ključne komponente nastale transesterifikacijom triglicerida i alkohola međusobno netopljive. Uz to, pri sobnoj temperaturi, čisti glicerol ima gustoću od oko 1261 kg m^{-3} dok ester triglicerida i alkohola, tj. biodizel ima prosječnu gustoću od oko 880 kg m^{-3} , a razliku još povećavaju otopljene primjese. Zbog velike razlike u gustoćama, već i samim stajanjem nakon završetka reakcije dolazi do separacije faza u dva sloja od kojih je lakši gornji sloj ester s primjesama, a donji teži, odnosno gušći sloj, glicerol s primjesama. Drugim riječima, i jedan i drugi sloj sadrže određene količine svih reakcijskih komponenata koje treba pročistiti kako bi dobiveni produkt bio što homogeniji, a samim time i kvalitetniji. Veličina koja određuje količinu reakcijskih (otopljenih) komponenata u dvije kapljevite faze, koje su u ovom slučaju biodizelska i glicerolna faza, naziva se koeficijentom raspodjele (D) te se definira kao omjer koncentracije tvari u lakšoj fazi (biodizel) i koncentracije tvari u težoj fazi (glicerol).

Nakon odvajanja, obje faze moraju se obraditi raznim postupcima, ali će se u ovom radu sagledati samo obrada tj. pročišćivanje biodizelske faze iz razloga što sam glicerol nije bitan za daljnju upotrebu biodizela kao pogonskog goriva već se koristi u industrijama poput prehrambene i farmaceutske.



Slika 9. Biodizelska i glicerolna faza nakon odjeljivanja.

Kao što je već spomenuto, biodizelska faza nakon odjeljivanja sadrži određenu količinu svih reakcijskih komponenti koje, raznim metodama, treba ukloniti iz iste kako bi kao konačni produkt dobili što kvalitetnije gorivo. Biodizel se pročišćuje raznim postupcima od kojih su najvažniji ekstrakcija glicerola i drugih nečistoća, uklanjanje zaostalog alkohola pomoću vakuumske destilacije te uklanjanje neizreagiranih triglicerida, katalizatora i sapuna putem suhog i mokrog ispiranja. Postupci pročišćivanja biodizela, koji će se u ovom radu pobliže objasniti, su ekstrakcija i ispiranje.

2.4.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Intenzivnim miješanjem željena komponenta prelazi iz čvrste ili kapljevite smjese (rafinatna faza) u otapalo (ekstraktna faza). Ovisno o agregatnom stanju faza postoje dvije vrste ekstrakcije, krutina - kapljevina te kapljevina - kapljevina. Ukoliko se radi o separaciji plin - kapljevina, tada se proces naziva apsorpcija. Nakon miješanja, dvije faze se odvajaju pomoću gravitacijske ili centrifugalne sile. Za regeneraciju selektivnog otapala i dobivanje željene komponente u čistom obliku, nužni su dodatni separacijski procesi (rektifikacija ili re-ekstrakcija).

2.4.1.1. Odabir otapala

Odabir otapala za ekstrakciju je vrlo važan jer o njemu ovisi koliko dobro će se željena komponenta ekstrahirati iz rafinatne u ekstraktnu fazu. Da bi se otapalo moglo koristiti u ekstrakciji, ono mora zadovoljiti određene kriterije. Otapalo ponajprije mora biti selektivno, tj. imati visoku selektivnost, što znači da će ekstrahirati samo željenu komponentu, a ne i ostale. Kako bi se upotrijebila što manja količina otapala te tako

smanjili troškovi i zaštitio okoliš, otapalo mora imati veliki kapacitet. Otapala se međusobno nesmiju miješati radi kasnije lakše regeneracije otapala. Nakon ekstrakcije otapala se odvajaju na temelju gustoća te stoga razlika u gustoćama mora biti što veća. Također, otapalo nesmije biti korozivno jer onda raste cijena opreme, mora biti dostupno i što jeftinije, ne smije biti otrovno, mora imati malu viskoznost radi lakšeg miješanja i veće brzine prijenosa tvari, imati što niži tlak para radi sprječavanja gubitka otapala zbog hlapljenja te kemijski i toplinski stabilno.

2.4.1.1.1. Ekološki prihvatljiva otapala

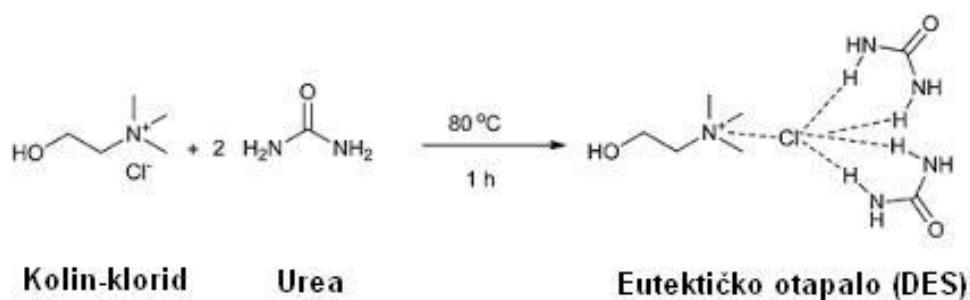
Većina otapala koja se koriste u industriji su ekološki neprihvatljiva te je potreban razvoj novih, za okoliš sigurnijih otapala. Komercijalna otapala su najčešće organska otapala koja su jako hlapljiva te proizvode veliku količinu otpada. Kako bi se smanjila količina otpada koji na taj način nastaje, potrebno je zamijeniti hlapljiva organska otapala ekološki prihvatljivijim ili primijeniti nove postupke. To bi se moglo postići provođenjem sinteze bez prisutnosti otapala ili zamjenom postojećih otapala vodom, superkritičnim otapalima ili ionskim kapljevinama. Ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquids, IIs*) su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a zbog svojih specifičnih svojstava, koja ne posjeduje nijedna druga tvar, prikladne su za raznovrsnu upotrebu. Sastoje se od kationa i aniona te posjeduju visok stupanj nesimetričnosti, zbog čega je onemogućena njihova kristalizacija. Prednosti ionskih kapljevina u usporedbi s konvencionalnim organskim otapalima su sposobnost otapanja različitih organskih i anorganskih tvari, u kapljevitom stanju su u širokom rasponu temperatura, imaju veliku toplinsku i elektrokemijsku postojanost, veliku električnu vodljivost, nehlapive su zbog zanemarivog tlaka para, neeksplozivne su i nezapaljive, mogu biti hidrofilne ili hidrofobne, imaju veću selektivnost, povišenu djelotvornost procesa kao i znatno veće brzine reakcija te se mogu regenerirati i višestruko koristiti. Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima vezanim za topljivost različitih organskih i anorganskih spojeva u ionskim kapljevinama, jednostavno se nameće primjena ionskih kapljevina u separacijskim procesima. Tako se ionske kapljevine mogu koristiti kao pomoćna komponenta u ekstrakcijskoj destilaciji te u apsorpciji i ekstrakciji kao selektivno otapalo. Zeleni karakter ionskih kapljevina proizlazi iz toga da su slabo hlapive pa ne onečišćuju zrak te da se mogu regenerirati i višestruko koristiti. Neke ionske kapljevine su toksičnije od konvencionalnih organskih otapala tako da se ne može govoriti o ionskim kapljevinama kao ekološki prihvatljivim otapalima, ali one se mogu dizajnirati tako da budu ekološki prihvatljive zbog čega se još nazivaju i dizajniranim otapalima. Pored ionskih

kapljevina, kao ekološki prihvatljiva otapala spominju se eutektičke smjese. To su smjese dviju ili više komponenti koje međusobno ne reagiraju te jedna drugoj inhibiraju proces kristalizacije što rezultira nižim talištem u odnosu na talište bilo koje zasebne komponente.

Eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents, DES*) predstavljaju novu generaciju tekućih soli sličnih svojstava kao ionske kapljevine. Iako eutektička otapala i ionske kapljevine imaju slična svojstva, eutektička otapala zadovoljavaju sve kriterije ekološki prihvatljivih otapala te su pogodnije za okoliš od ionskih kapljevina. Takva otapala dobivaju se kompleksacijom akceptora vodika, kao što su kvaterni amonijeve soli (pr. kolin-klorid), sa solima metala ili donorom vodika (pr. amini, alkoholi, šećeri, karboksilne kiseline) u određenom molarnom omjeru. Postoje četiri tipa eutektičkih otapala, ovisno o komponentama od kojih su pripravljena. To su kvaterna amonijeva sol i metalni klorid, kvaterna amonijeva sol i metalni klorid hidrat, kvaterna amonijeva sol i donor vodika te metalni klorid hidrat i donor vodikovih atoma. Iako eutektička otapala nisu u potpunosti sastavljena od ionskih vrsta, često se nazivaju četvrtom generacijom ionskih kapljevina. Razlog tome su slična svojstva ionskim kapljevinama, a to su nehlapljivost, nezapaljivost, visoka viskoznost te slične sirovine za njihovu pripravu. Eutektička otapala također se nazivaju dizajniranim otapalima zbog brojnih strukturnih mogućnosti kao i dizajniranja njihovih fizikalno - kemijskih svojstava za određene namjene. Osim toga, niska cijena komponenti, jednostavna priprema, niska ili zanemariva toksičnost te održivost s obzirom na okoliš i ekonomske prilike čine “DES” poželjnim otapalima.

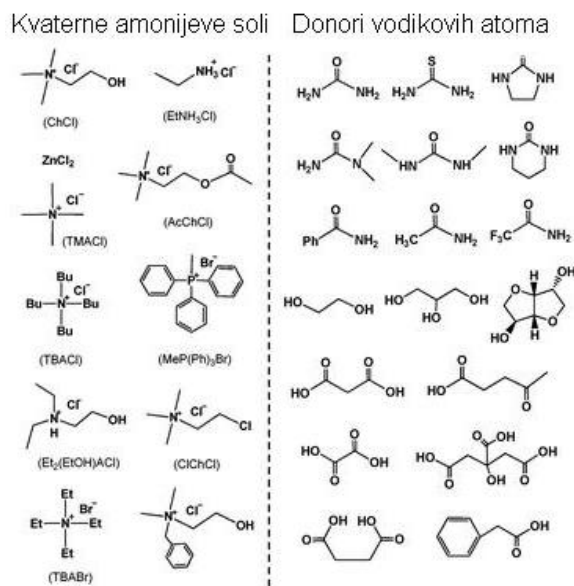
2.4.1.1.2. Priprava eutektičkih otapala

Kao što je već spomenuto, u odnosu na komponente od kojih su sastavljena, postoje četiri vrste eutektičkih otapala. Eutektička otapala se dobivaju spajanjem kvaternih amonijevih soli sa metalnim kloridima, hidratima metalnih klorida te donorima vodika ili spajanjem hidrata metalnih klorida sa donorima vodikovih atoma. Jedno od najkorištenijih eutektičkih otapala je smjesa kolin-klorida i uree čija je priprava prikazana na slici 10.



Slika 10. Priprava eutektičkog otapala iz kolin-klorida i uree.

Postoji jako puno spojeva od kojih eutektička otapala mogu biti građena, a strukture najčešćih prikazane su na slici 11.



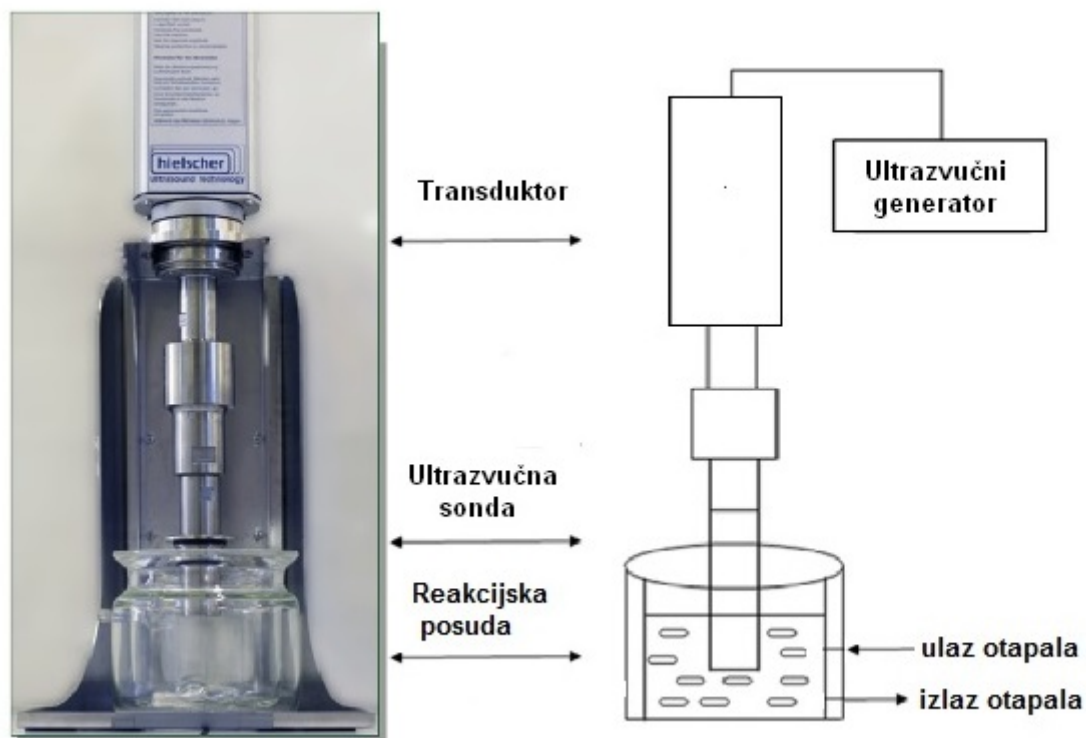
Slika 11. Strukture najčešćih komponenata od kojih su građena eutektička otapala.

2.4.1.2. Ekstrakcija glicerola

Nakon odjeljivanja biodizelske i glicerolne faze dobiva se željeni produkt, ali u nedovoljno čistom obliku. Stoga se on najprije treba pročititi, ekstrakcijom glicerola koji je dispergirani u biodizelskoj fazi. Ekstrakcija glicerola se radi pomoću ionskih kapljevina ili eutektičkih smjesa, ali kao što je navedeno u odlomku 2.4.1.1.1. eutektička otapala su ekološki prihvatljivija te se stoga ona koriste za ovu svrhu.

2.4.1.3. Ultrazvučna ekstrakcija

Ultrazvučna ekstrakcija je proces kratkotrajnog izlaganja uzorka frekvenciji ultrazvuka 20-100 kHz te se naziva još i sonifikacijom. Ultrazvuk visoke snage omogućuje bolje prodiranje selektivnog otapala u fazu iz koje se ekstrahira željena komponenta. Na taj način ubrzava se ekstrakcija te se povećava njena učinkovitost. Ultrazvučni ekstraktor radi pri nižim temperaturama da bi se smanjio gubitak topline te da bi se spriječio gubitak lako hlapivih spojeva zbog isparavanja. S industrijskog gledišta, glavna prednost ovog procesa je smanjenje količine otapala te skraćivanje vremena trajanja ekstrakcije. Upotreba ultrazvuka u svrhu ekstrakcije je ekonomična alternativa za tradicionalne procese ekstrakcije što je zahtjev industrije za njen održiv razvoj. Glavni nedostatak ultrazvučne ekstrakcije je što je "scale-up" ograničen zbog visokih troškova.



Slika 12. Shema uređaja za ultrazvučnu ekstrakciju.

2.4.2. Ispiranje

Ispiranje biodizela nakon ekstrakcije glicerola se provodi radi uklanjanja zaostalih sapuna, katalizatora te neizreagiranih triglicerida. Ispiranje se može provesti na nekoliko načina: ispiranje destiliranom vodom, ispiranje kiselinom pa destiliranom vodom te ispiranje organskim otapalima pa destiliranom vodom. Ovaj proces koristi velike količine vode što rezultira nastankom velike količine otpada te veliku količinu energije za provedbu samog procesa. Također, otpadna voda se nakon procesa treba obraditi što zahtijeva daljnje ulaganje sredstava i energije te se dobiveni biodizel mora osušiti nakon ispiranja kako ne bi došlo do hidrolize nastalog estera. Preporučuje se da voda bude mlaka (50-60°C) jer može spriječiti taloženje estera zasićenih masnih kiselina, a uz blago postupanje manje je i nastajanje emulzija. Voda također može biti slabo kisela radi neutralizacije zaostalih lužnatih komponenti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

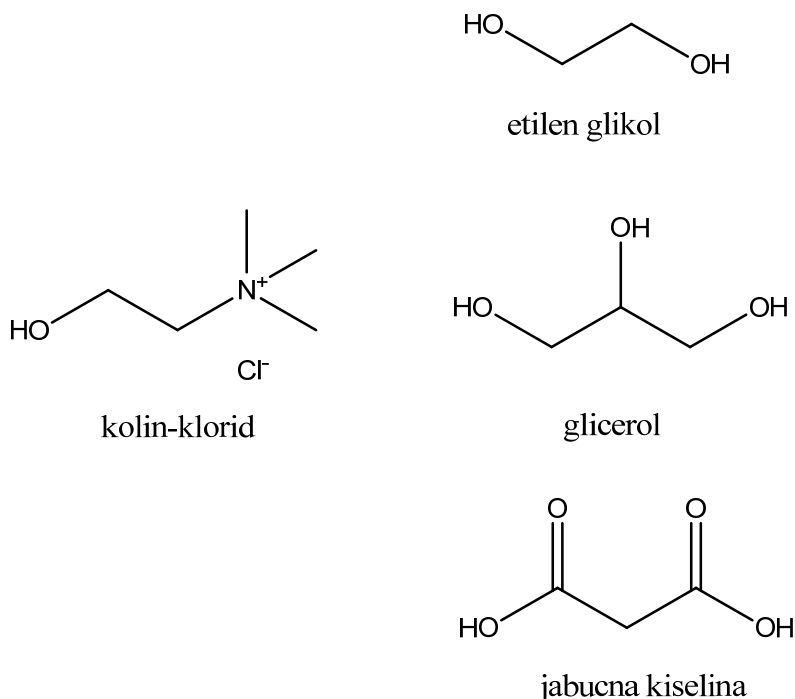
3.1. SVRHA RADA

U ovom je radu istražena mogućnost primjene tri eutektička otapala (kolin-klorid / etilen glikol (1:2,5), kolin-klorid / glicerol (1:1) i kolin-klorid / jabučna kiselina (1:1) uz dodatak 30% vode) za ekstrakciju glicerola iz sirovog biodizela sintetiziranog iz otpadnog suncokretovog i palminog ulja kemijskom transesterifikacijom kataliziranom lužnatim katalizatorom.

3.2. PRIPRAVA EUTEKTIČKIH OTAPALA

Eutektička otapala pripravljena su iz kolin-klorida kao akceptora vodikovih atoma te iz etilen-glikola, glicerola i malonske (jabučne) kiseline kao donora vodikovih atoma. Prije sinteze potrebno je osušiti sve komponente u vakuum sušioniku pri minimalnom tlaku i temperaturi od 60°C u vremenu trajanja od 8 sati. Nakon sušenja, komponente su vagane u točno određenim molarnim omjerima.

- Kolin-klorid : etilen-glikol = 1:2,5
- Kolin-klorid : glicerol = 1:1
- Kolin-klorid : malonska kiselina = 1:1

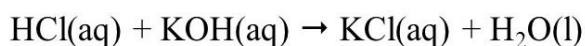


Slika 13. Korištene komponente pri sintezi eutektičkih otapala (engl. *DES*)

Nakon vaganja komponente su prebačene u tikvicu s okruglim dnom te su miješane u vakuum isparivaču pri minimalnom tlaku i temperaturi od 60°C. Vrijeme miješanja traje do postizanja prozirne homogene otopine. Viskoznost posljednjeg sintetiziranog eutektičkog otapala, kolin-klorid – malonska kiselina, je bila prevelika te mu je iz tog razloga dodano 30 masenih % vode.

3.3. ODREĐIVANJE KISELINSKOG BROJA

Kvaliteta otpadnog palminog i suncokretovog ulja odredila se određivanjem kiselinskog broja koji je mjera udjela slobodnih masnih kiselina. Metoda se provodi neutralizacijom slobodnih masnih kiselina volumetrijskom titracijom sa alkoholnom otopinom kalijevog hidroksida (KOH). Kako bi se ova metoda mogla provesti, najprije je potrebno standardizirati otopinu KOH tj. odrediti njenu točnu koncentraciju titracijom s klorovodičnom kiselinom (HCl).



Slika 14. Reakcija neutralizacije kalijevog hidroksida (KOH) i klorovodične kiseline (HCl)

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ stavi se 15 cm³ otopine klorovodične kiseline koncentracije, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Doda se par kapi indikatora fenolftaleina koji je u kiseljoj sredini bezbojan, dok u bazičnoj sredini poprima ružičasto-ljubičasto obojenje. Titrira se otopinom kalijevog hidroksida do pojave ružičastog obojenja koje se treba zadržati najmanje deset sekundi. Iz vrijednosti koncentracije i volumena klorovodične kiseline te vrijednosti utrošenog volumena kalijevog hidroksida izračuna se stvarna koncentracija otopine kalijevog hidroksida prema jednadžbi 2.

$$c_1 * V_1 = c_2 * V_2 \quad (1)$$

$$c(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) * V(\text{HCl})}{V(\text{KOH})} \quad (2)$$

Nakon standardizacije otopine kalijevog hidroksida potrebno je odrediti kiselinski broj. Od pribora i kemikalija za određivanje kiselinskog broja potrebno je:

1. Analitička vaga (digitalna)
2. Menzura od (25) 50 cm³
3. Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³

4. Bireta od 50,00 cm³ sa stalkom
5. Etanolna otopina KOH, c(KOH) se određuje iz jednadžbe 2.
6. Smjesa etanola i etera (1:1) neutralna na fenolftalein
7. Otopina fenolftaleina

U Erlenmeyerovu tikvicu izvaže se oko (5) 10 g otpadnog ulja kojeg je potrebno homogenizirati na sobnoj temperaturi. Ulje otopiti dodatkom (25) 50 cm³ neutralne smjese etanola i etera (1:1). Ako otopina ulja nije bistra, zagrijati malo na vodenj kupelji. U tikvicu dodati 5 kapi fenolftaleina i titrirati s otopinom KOH zadane koncentracije dok se ne uoči završna točka titracije (pojava ružičaste boje fenolftaleina, koja se treba zadržati najmanje 10 sekundi). Preporučuju se količine kemikalija navedene u zagradama zbog uštede i manjeg zagađenja. Iz koncentracije, molarne mase i utrošenog volumena KOH te iz mase otpadnog ulja dobiva se, prema jednadžbi 3, vrijednost kiselinskog broja izražena kao masa kalijevog hidroksida u miligramima potrebna za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu otpadnog ulja.

$$KB = \frac{V(KOH)dm^3 * c(KOH)mol\ dm^{-3} * M(KOH)\ g\ mol^{-1}}{m(otpadnog\ ulja)g} * 1000 \quad (3)$$

3.4. SINTEZA BIODIZELA

Za sintezu biodizela upotrijebljeno je otpadno suncokretovo ulje (OSU) iz domaćinstva te otpadno palmino ulje (OPU) iz restorana. Kao katalizator je upotrijebljen NaOH, a kao alkohol metanol. Od ostalog pribora i opreme potrebna je magnetska mješalica, termosta, mehanička mješalica, stakleni reaktor, staklene čaše te menzura od 50 ili 100 cm³.

Sinteza biodizela započinje otapanjem 0,6 g NaOH u 20 ml metanola u staklenoj čaši koja se stavlja na magnetsku miješalicu na 1 sat. Za to se vrijeme odmjeri 100 ml otpadnog ulja te zatim prebaci u reaktor. Reaktor se spoji na termosta na kojem se ranije namjesti temperatura od 60°C kako bi termosta dostigao radnu temperaturu. Ulje u reaktoru mora se predgrijati prije dodavanja smjese katalizator-alkohol (NaOH-MetOH) kako bi reakcija bila brža i efikasnija. Nakon proteklih sat vremena, smjesa NaOH i MetOH se skida sa magnetske mješalice te se dodaje zagrijanom ulju u reaktor. Reakcija se provodi 90 minuta pri temperaturi od 60°C uz 350-400 okretaja u minuti.



Slika 15. Aparatura za sintezu biodizela



Slika 16. Sinteza biodizela iz OSU



Slika 17. Sinteza biodizela iz OPU



Slika 18. Formiranje i filtracija glicerola nastalog pri sintezi biodizela iz otpadnog ulja.

Nakon sinteze biodizela, smjesa se iz reaktora prebaci u lijevak za odjeljivanje kako bi se, na temelju gravitacijske sile, faze prirodno odvojile. Prije odjeljivanja smjesa se mora filtrirati kako bi se nastali čvrsti glicerol uklonio. Tako prebačena smjesa ostavi se stajati u lijevku za odjeljivanje minimalno 60 minuta kako bi se faze što bolje odvojile.

3.5. EKSTRAKCIJA GLICEROLA

Nakon separacije faza u dobivenom biodizelskom produktu još uvijek ima zaostalog glicerola kojeg treba ukloniti ekstrakcijom. Za ekstrakciju se koriste tri različita eutektička otapala čija je priprava opisana u odlomku 3.1. Kako je sintezom dobiveno oko 50 ml biodizela potrebno ga je razdijeliti na tri jednaka djela kako bi mogli usporediti efikasnost ekstrakcije pomoću pojedinog otapala te sačuvati nešto uzorka za karakterizaciju samog biodizela. Za provedbu ekstrakcije potrebno je:

1. Mehanička mješalica
2. Manji stakleni reaktor
3. Termostat
4. Lijevak za odjeljivanje
5. Staklene čaše
6. Eutektička otapala (DES)



Slika 19. Ekstrakcija zaostalog glicerola iz biodizela pomoću eutektičkog otapala.

U reaktor se stavi oko 15 ml uzorka biodizela te se doda otprilike ista količina prvog eutektičkog otapala (kolin-klorid + etilen-glikol). Bitno je da solvent odnos bude 1:1 tj. da mase obje komponente koje ulaze u ekstrakciju budu iste. Reaktor se spoji na termostatsku kupku te se reakcija ekstrakcije provodi pri istim uvjetima kao i sinteza, 90 minuta na 60°C uz 350-400 okretaja u minuti. Miješanje ne smije biti preslabo jer može doći do redukcije prijenosa tvari i efikasnosti, ali niti preintenzivno jer se onda smanjuje otpor prijenosu tvari te dolazi do mogućnosti stvaranja emulzija.

Isti postupak se ponavlja sa preostala dva eutektička otapala (kolin-klorid + glicerol i kolin-klorid + malonska (jabučna) kiselina) kako bi se na kraju dobiveni rezultati mogli usporediti te vidjeti koje otapalo je najpogodnije za ekstrakciju glicerola iz otpadnog suncokretovog i palminog ulja. Nakon ekstrakcije potrebno je prebaciti reakcijsku smjesu u lijevak za odjeljivanje kako bi se faze razdvojile. Minimalno vrijeme razdvajanja faza je 60 minuta radi što bolje efikasnosti.



Slika 20. Odjeljivanje faza nakon ekstrakcije

Nakon separacije faza, eutektičko otapalo sa ekstrahiranim glicerolom i drugim primjesama se ispusti kroz ventil lijevka za odjeljivanje, a dobiveni biodizel se prebaci u posudicu sa čepom.

3.6. KARAKTERIZACIJA BIODIZELA

Kako bi se odredila kvaliteta dobivenog biodizela te utvrdila uspješnost ekstrakcije, biodizel je potrebno analizirati te mu ispitati karakteristike. Za potrebe ovog rada provedena su samo neka od ispitivanja kojima se inače podvrgavaju goriva.

3.6.1. Mjerenje gustoće

Gustoća otpadnih ulja, biodizela te eutektičkih otapala mjerena je pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi pomoću uređaja za mjerenje gustoće (densitometer) *METTLER TOLEDO Densito 30PX*.



Slika 21. Densitometar *METTLER TOLEDO Densito 30PX*.

3.6.3. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je analitička metoda koja se koristi za odvajanje, kvantitativnu analizu i izolaciju komponenata iz smjese te za utvrđivanje čistoće tvari i pomoć pri identifikaciji. Analitički instrument koji mjeri sastav različitih komponenti u uzorku zove se plinski kromatograf (GC). U plinskoj kromatografiji se komponente uzorka raspodjeljuju između pokretne i nepokretne odnosno stacionarne faze. Pokretna faza u plinskoj kromatografiji je inertni plin nosioc koji nosi uzorak do kolone (helij ili dušik) kroz koju se komponente kreću različitom brzinom te na taj način odvajaju. Za ovu analizu korišten je plinski kromatograf Shimadzu GC-2014 (Kyoto, Japan) s FID detektorom i Zebron ZB-wax GC kolonom (duljina 30 m, I.D. 0.53 mm i debljina filma 1.00 μm).

Za analizu biodizela najprije je potrebno razrijediti uzorke kako bi se snizila granica detekcije te granica kvantifikacije detektora. Potrebno je razrijediti uzorak 100 i 1000 puta. Za razrjeđenje od 100 puta potrebno je uzeti 10 μL uzorka biodizela te ga pomiješati sa 990 μL etanola, a za razrjeđenje od 1000 puta potrebno je uzeti 100 μL otopine koja je priređena kao razrjeđenje od 100 puta te ju pomiješati sa 900 μL etanola. Nakon pripreme, uzorak se injektira u plinski kromatograf te analiza može započeti. Kolona se zagrijava na 180 $^{\circ}\text{C}$. Na

toj temperaturi zadržava se 1 minutu, a onda se grije na 230 °C brzinom 5 °C/min. U ovom sustavu plin nosioc je helij čiji je protok 1,97 cm³/min. Analiza jednog uzorka ukupno traje 15 minuta te se nakon završetka očitaju retencijska vremena komponenti.



Slika 22. Plinski kromatograf Shimadzu GC-2014

3.6.3. Infracrvena spektroskopija (FTIR)



Slika 23. Uređaj za FTIR - Bruker Vertex 70

Skraćenica FTIR se odnosi na infracrvenu spektroskopiju s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Ova metoda zasniva se na prolazanju infracrvenog zračenja kroz uzorak. Dio zračenja je apsorbiran od strane uzorka, a dio prolazi kroz njega. Kao rezultat se dobiva infracrveni spektar koji je karakterističan za svaku molekulu te se naziva i “otiskom prsta” molekule. Mjerenja su provedena na uređaju *Bruker Vertex 70* koji je povezan s računalom pomoću kojeg se upravlja sa samim uređajem.

3.6.4. Spektroskopija Nuklearne magnetske rezonancije (^1H NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija kao spektroskopska metoda za određivanje (organskih) spojeva temeljena je na apsorpciji energije jezgre u području radio valova ($10^2 - 10^5$ m). Princip metode se zasniva na vrtnji nabijene jezgre (^1H) koja stvara magnetsko polje te tako omogućuje uvid u fizikalno-kemijska svojstva i strukturu određivane molekule. Uređaj korišten za ovu analizu je ^1H NMR spektrometar Bruker Avance 600 prikazan na slici 24.

Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31 s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznosi 32768, a digitalna rezolucija 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10 s.



Slika 24. ^1H NMR spektrometar Bruker Avance 600 na institutu Ruđer Bošković

4. REZULTATI

Tablica 4. Gustoće biodizela i eutektičkih otapala pri 25 °C i atmosferskom tlaku

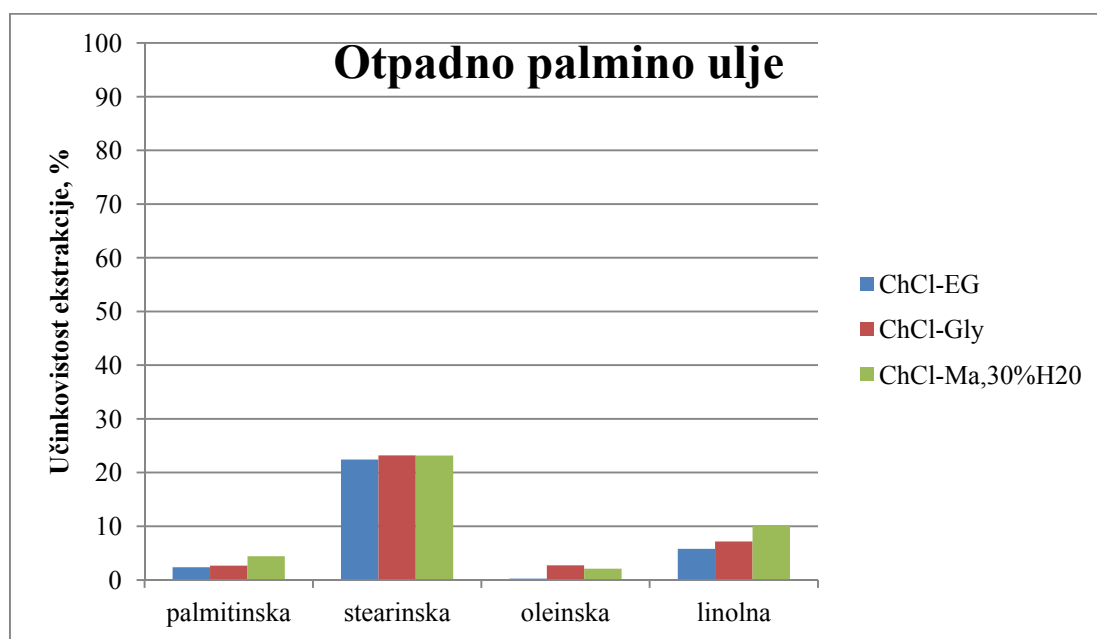
		GUSTOĆA, g cm ⁻³
BIODIZEL	Otpadno suncokretovo ulje	0,8865
	Otpadno palmino ulje	0,8751
EUTEKTIČKO OTAPALO (DES)	Kolin klorid-etilen glikol (ChCl-EG)	1,1234
	Kolin klorid-glicerol (ChCl-GLY)	1,095
	Kolin klorid-malonska kis. (ChCl-Ma,30%H ₂ O)	1,1910

Tablica 5. Vrijednosti kiselinskog broja sirovina za sintezu biodizela

SIROVINA	KISELINSKI BROJ
Otpadno suncokretovo ulje	0,688
Otpadno palmino ulje	0,738

Tablica 6. Koncentracija estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz otpadnog palminog ulja

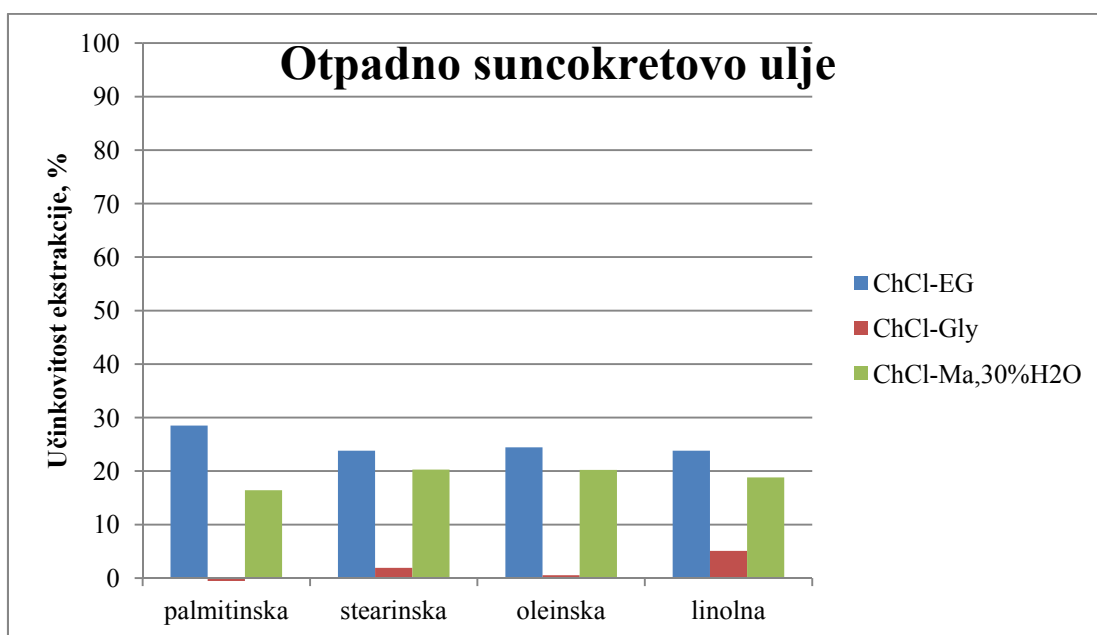
		PRIJE EKSTRAKCIJE	NAKON EKSTRAKCIJE		
			ChCl-EG	ChCl-Gly	ChCl-Ma ,30%H ₂ O
MASENI UDIO	Palmitinska kis.	0,341126	0,333084	0,331994	0,326013
	Stearinska kis.	0,031013	0,024059	0,023817	0,023823
	Oleinska kis.	0,386396	0,385378	0,375861	0,378293
	Linolna kis.	0,103684	0,097668	0,096266	0,093111
Ukupno estera, %		86,22	84,01	82,79	82,12



Slika 25. Učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina iz biodizela sintetiziranog iz otpadnog palminog ulja

Tablica 7. Koncentracija estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz otpadnog suncokretovog ulja

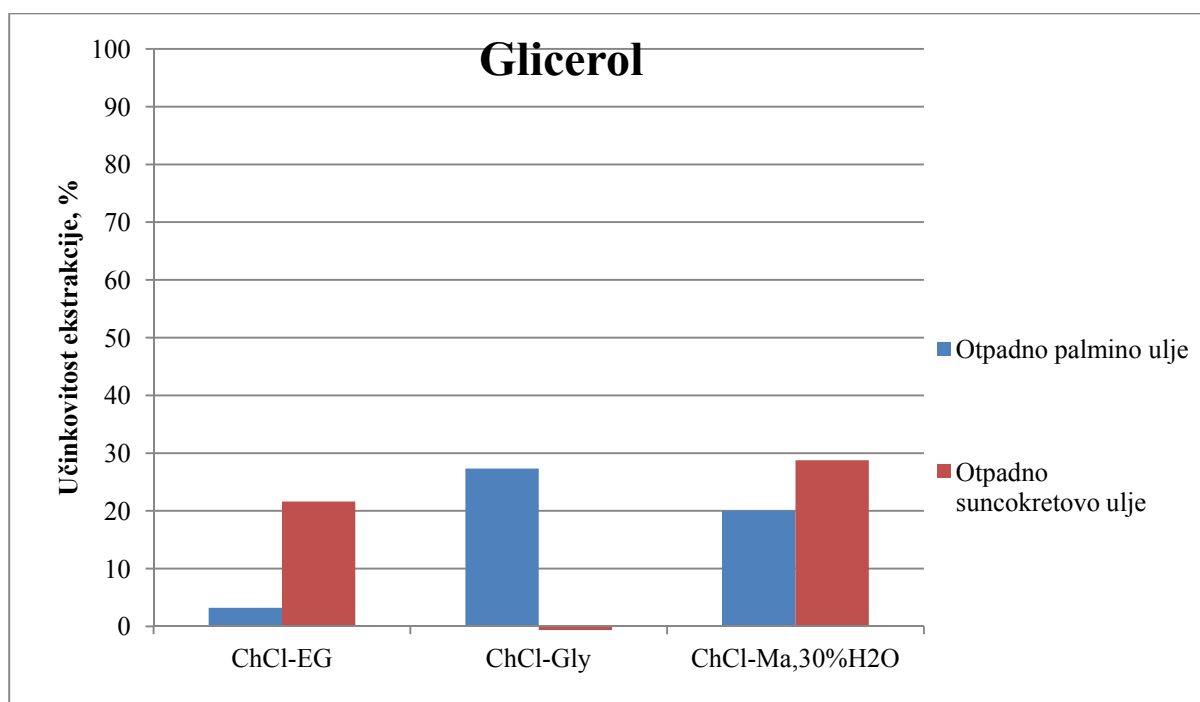
		PRIJE EKSTRAKCIJE	NAKON EKSTRAKCIJE		
			ChCl-EG	ChCl-Gly	ChCl-Ma ,30%H ₂ O
MASENI UDIO	Palmitinska kis.	0,054402	0,038889	0,054936	0,045466
	Stearinska kis.	0,025865	0,019708	0,025373	0,020622
	Oleinska kis.	0,284704	0,215152	0,283175	0,227136
	Linolna kis.	0,600708	0,457574	0,570171	0,487687
Ukupno estera, %		96,57	73,13	93,37	78,09



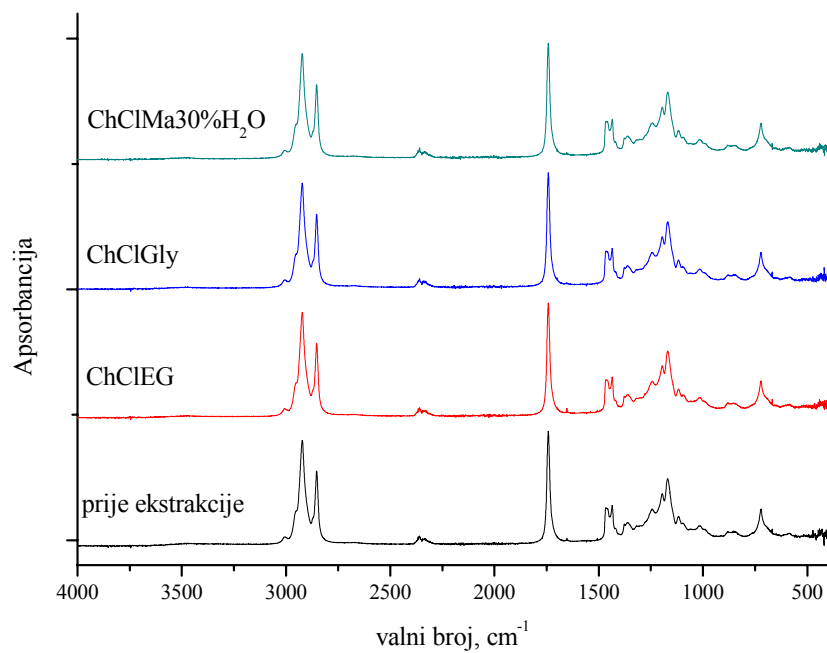
Slika 26. Učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina iz biodizela sintetiziranog iz otpadnog suncokretovog ulja

Tablica 8. Koncentracije glicerola u biodizelu prije i nakon ekstrakcije

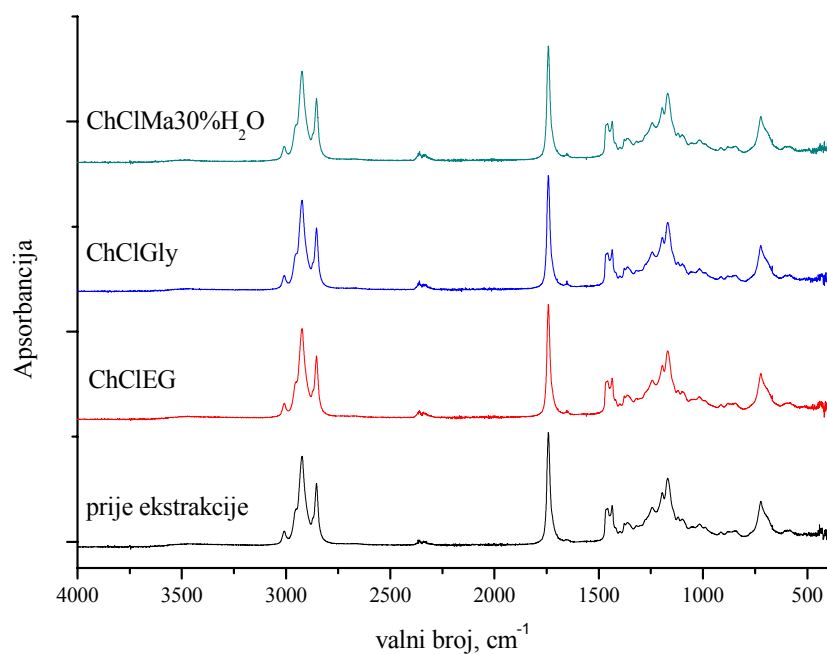
		PRIJE EKSTRAKCIJE	NAKON EKSTRAKCIJE		
			ChCl-EG	ChCl-Gly	ChCl-Ma ,30%H ₂ O
MASENI UDIO GLICEROLA	Otpadno palmino ulje	0,004540	0,004393	0,003299	0,003631
	Otpadno suncokretovo ulje	0,003035	0,002379	0,004742	0,002162



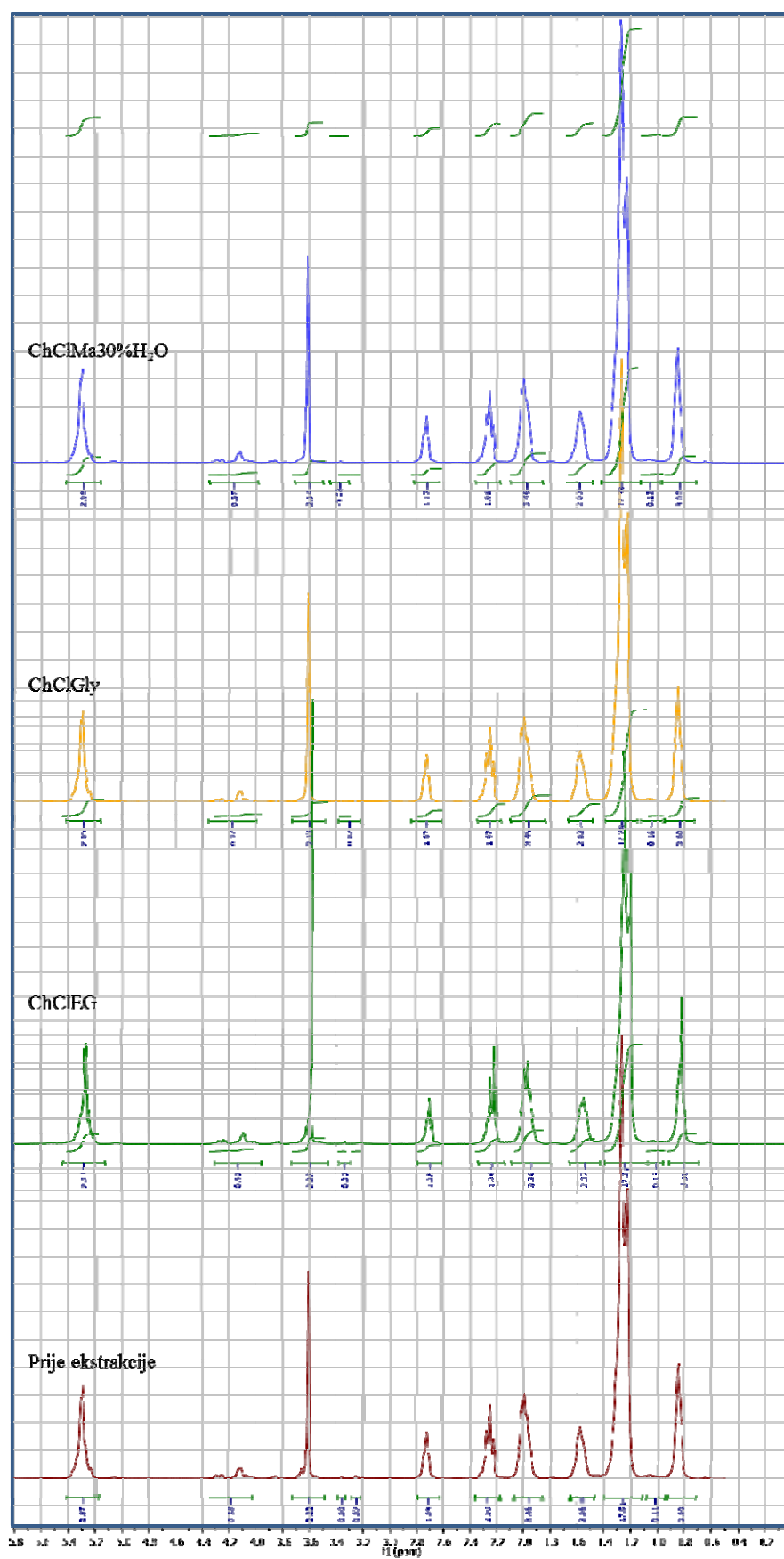
Slika 27. Učinkovitost ekstrakcije glicerola iz biodizela sintetiziranog iz otpadnih ulja



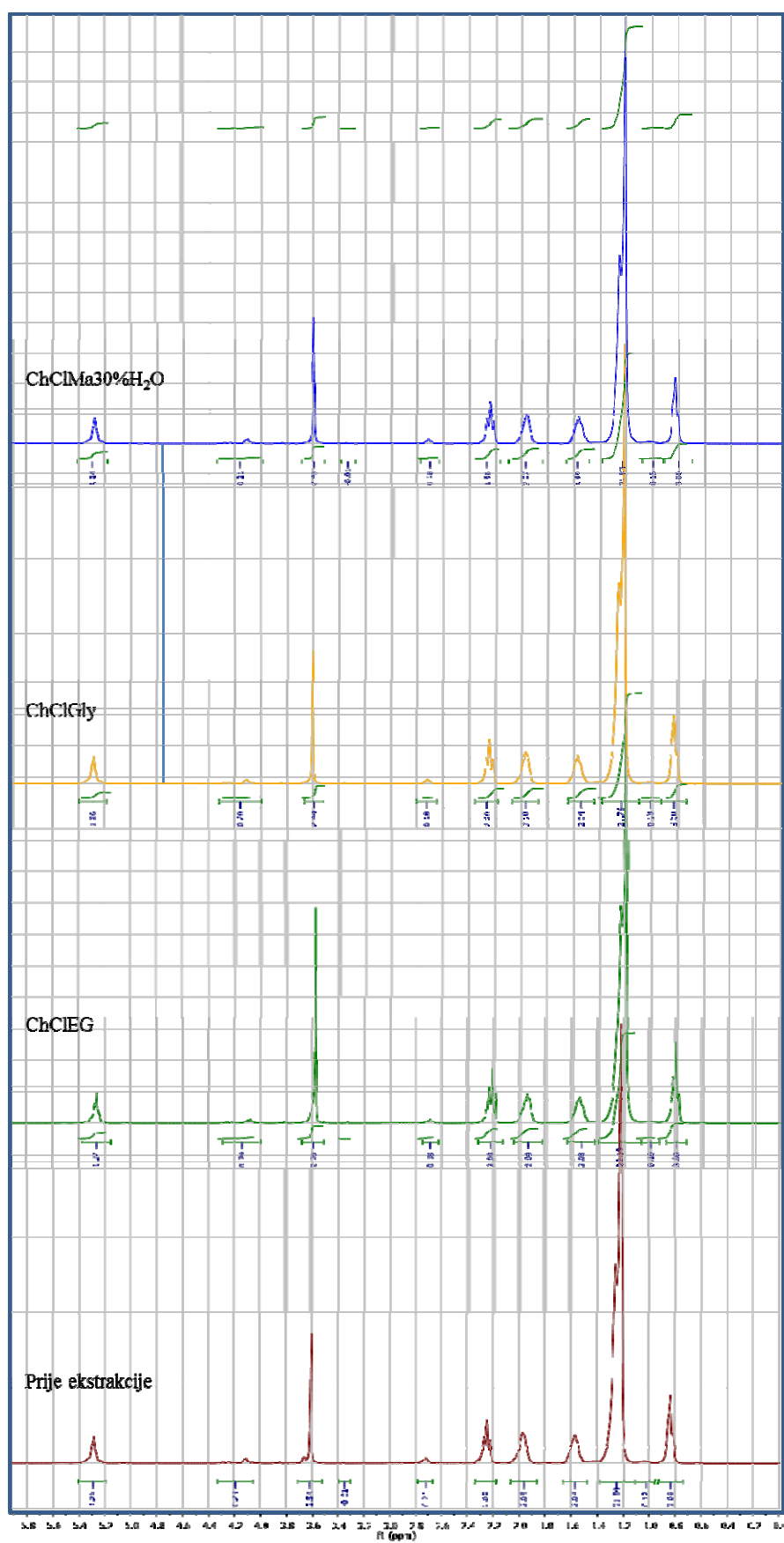
Slika 28. FTIR spektri biodizela sintetiziranog iz otpadnog palminog ulja prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima



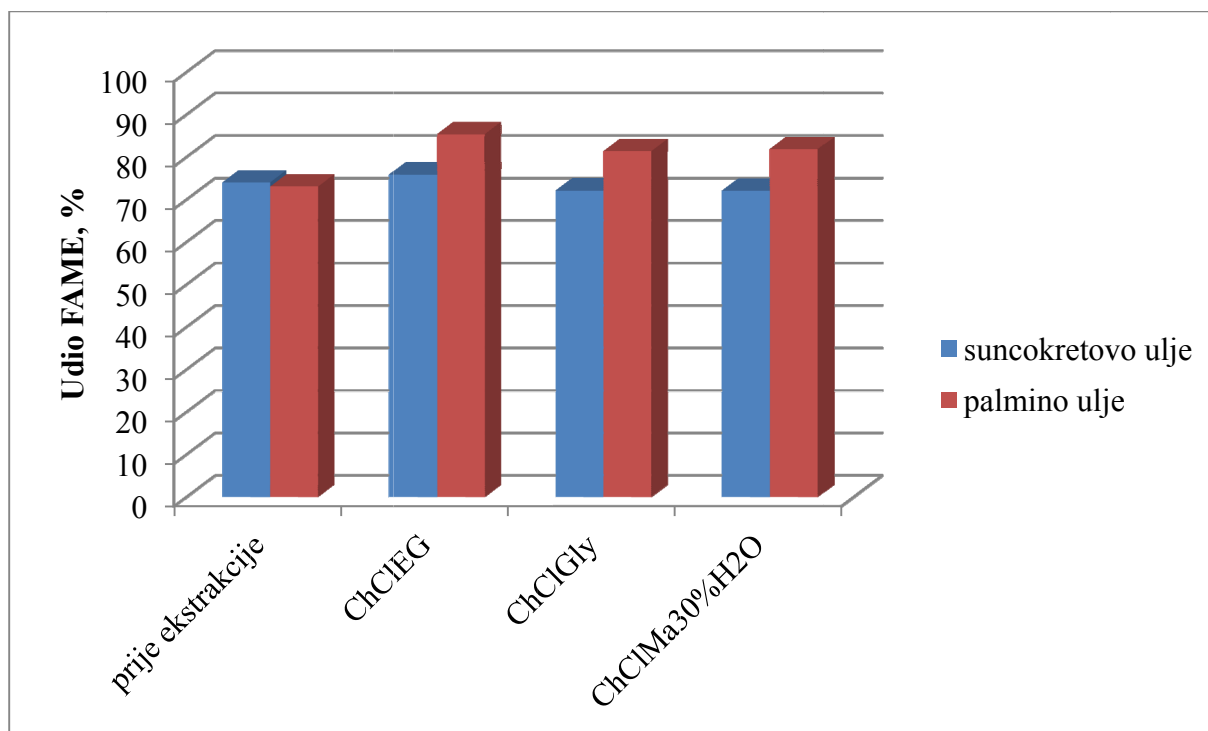
Slika 29. FTIR spektri biodizela sintetiziranog iz otpadnog suncokretovog ulja prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima



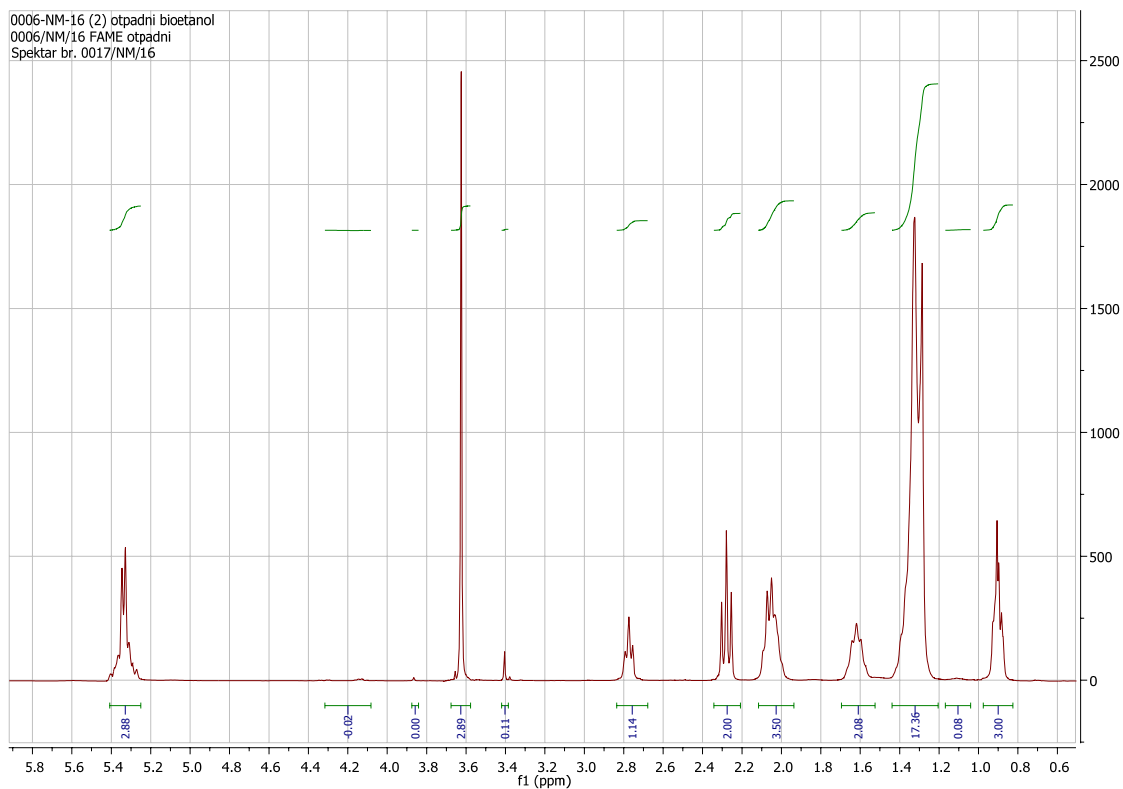
Slika 30. ^1H NMR spektri biodizela sintetiziranog iz otpadnog suncokretovog ulja prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima



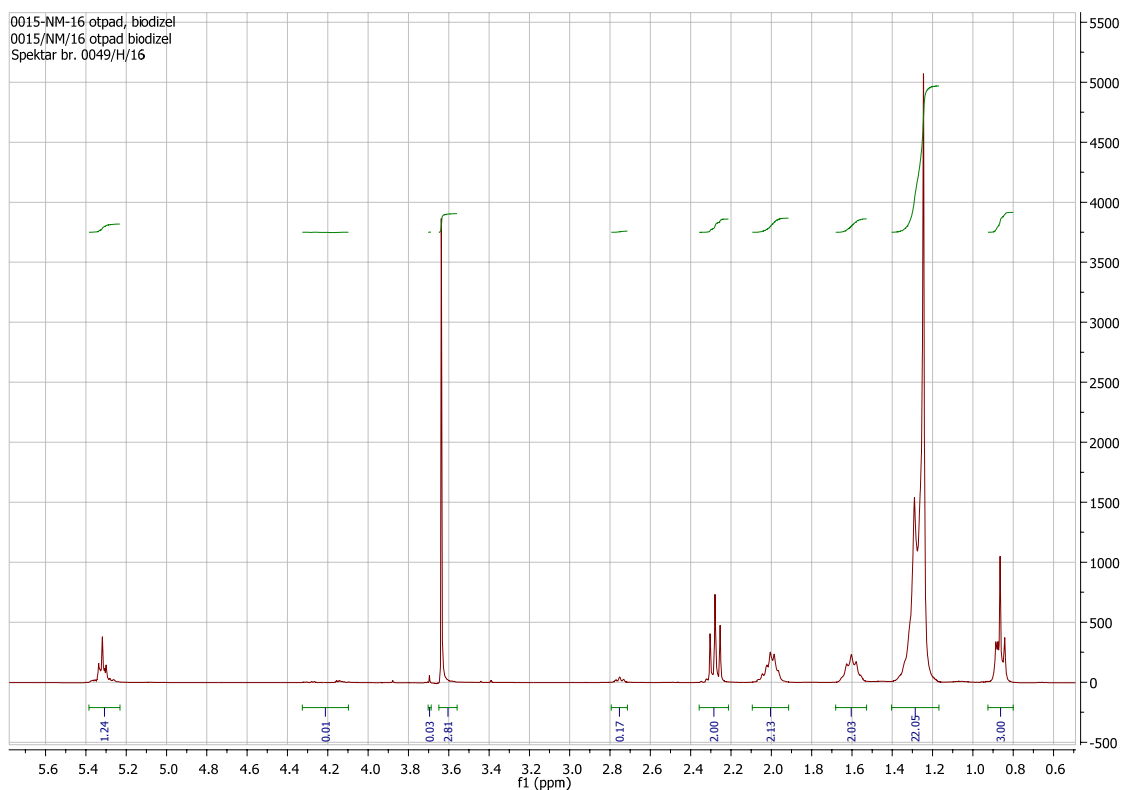
Slika 31. ^1H NMR spektri biodizela sintetiziranog iz otpadnog palminog ulja prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima



Slika 32. Udio metil estera masnih kiselina (FAME) u biodizelima sintetiziranim iz otpadnog suncokretovog i palminog ulja



Slika 33. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz otpadnog suncokretovog ulja nakon ekstrakcije s ChClEG pri $T = 60^\circ\text{C}$ (96,33 % FAME)



Slika 34. ^1H NMR spektar biodizela sintetiziranog iz otpadnog palminog ulja nakon ekstrakcije s ChClEG pri $T = 60^\circ\text{C}$ (94,67 % FAME)

Tablica 9. Specifikacija biodizela nakon ekstrakcije s CHCl_3 30% H_2O pri 60 °C (CIL INA d.d.)

Značajke	Jedinice	Otpadno suncokretovo ulje	Otpadno palmino ulje	std
Pepeo sulfatni	%m/m	0,012	0,009	< 0,2
Sumpor-UV fluorescencija	%m/m	< 3	3,8	< 10
Metilni esteri masnih kiselina (FAME)				
Ukupni sadržaj metilnih estera masnih kiselina	%m/m	96,33	94,67	>96,5
C18:3- određivanje sadržaja metilnog estera linolenske kiseline	%m/m	0,3	0,2	<12
Jodni broj	$\text{g J}_2/100\text{g}$	125,0	55,5	120
Metilni esteri masnih kiselina (FAME- određivanje sadržaja metanola	%m/m	0,532	0,03	<0,2
Određivanje slobodnog i ukupnog glicerola, mono, di i triglicerida (FAME)				
Glicerol ukupni	%m/m	0,521	0,382	<0,25
Slobodni glicerol	%m/m	< 0,005	< 0,005	<0,02
Monogliceridi	%m/m	0,56	0,53	<0,7
Digliceridi	%m/m	0,91	0,66	<0,2
Trigliceridi	%m/m	2,36	1,24	<0,2

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je proizvesti biodizel sintezom iz otpadnih biljnih ulja te pomoću ekstrakcije ukloniti zaostali glicerol iz sirovog biodizelu.

Nužan uvjet za sintezu biodizela pomoću procesa lužinama katalizirane transesterifikacije je kvaliteta polaznih sirovina. Da bi se uspješno proizveo biodizel, sirovine ne smiju imati velik udio slobodnih masnih kiselina kao ni vode zbog mogućnosti stvaranja sapuna. Udio slobodnih masnih kiselina se određuje pomoću kiselinskog broja koji se definira kao masa kalijevog hidroksida potrebna za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu masti ili ulja. Propisana granica za kiselinski broj koju smiju imati sirovine je 2 mg KOH/g ulja. Kao što je prikazano u tablici 5., obje polazne sirovine (otpadno suncokretovo ulje i otpadno palmino ulje) zadovoljavaju taj uvjet te su biodizeli sintetizirani transesterifikacijom kataliziranom lužinom, NaOH.

Drugi nužan uvjet za biodizel kao zamjenu za mineralni dizel je njegova gustoća. Prema europskoj normi EN 14214, propisane gustoće biodizela moraju biti unutar granica 0,860 - 0,900 g/ cm³. Kao što je prikazano u tablici 4., gustoće biodizela sintetiziranog iz otpadnih ulja nalaze se unutar propisane granice što znači da, što se tiče gustoće, sintetizirani biodizeli zadovoljavaju kriterije.

Jedan od uvjeta za uspješnu ekstrakciju glicerola iz sirovog biodizela je odabir odgovarajućeg otapala. Da bi otapalo bilo prihvatljivo, potrebna je velika razlika u gustoćama između biodizela i samog otapala. U tablici 4. prikazane su gustoće otapala koja su korištena u ovom radu, a to su eutektičke smjese na bazi kolin klorida i donora vodikove veze. Prema izmjerenim gustoćama eutektičkih otapala, vidimo da je uvjet velike razlike u gustoći zadovoljen, ali upravo ta velika gustoća eutektičkih otapala je jedan od glavnih nedostataka u procesima prijenosa tvari. Osim toga velike viskoznosti eutektičkih otapala zahtijevaju intenzivno miješanje s pojnom smjesom kako bi se osigurala dovoljno velika specifična međufazna površina. Otpor prijenosu tvari veći je u kapljevinama velike viskoznosti što rezultira malim brzinama prijenosa tvari te direktno utječe na efikasnost samog procesa. No međutim, prednost otapala koja imaju veliku gustoću je u tome što je separacija faza nakon ekstrakcije puno lakša pri čemu je komponenta veće gustoće (eutektičko otapalo) donja faza, a komponenta manje gustoće (biodizel) gornja faza.

Analiza biodizela pomoću plinske kromatografije daje nam uvid u kvalitetu i sastav konačnog produkta. Na temelju dobivenih rezultata, prikazanih u tablicama 6 – 8 izračunata je učinkovitost ekstrakcije estera masnih kiselina i glicerola, slike 25 - 27. Analizom je utvrđeno da je efikasnost ekstrakcije glicerola bolja za biodizel sintetiziran iz otpadnog suncokretovog ulja kada su se koristila eutektička otapala kolin klorid-etilen glikol te kolin klorid-malonska kiselina, dok je efikasnost ekstrakcije, kada se koristilo otapalo kolin klorid-glicerol, bolja za biodizel sintetiziran iz otpadnog palminog ulja. Jedan od glavnih uvjeta za odabir otapala je njegova selektivnost, što znači da bi otapalo trebalo otapati samo željenu komponentu (glicerol), a ne i ostale komponente (estere masnih kiselina). Analiza je pokazala kako ni jedno od ova tri otapala nije dovoljno selektivno samo za glicerol, a kao najlošije otapalo sa tog gledišta pokazala se eutektička smjesa kolin klorida i glicerola. Naime, uočeno je da se u određenoj mjeri otapaju i esteri masnih kiselina, čime se kvari kvaliteta biodizela. Osim toga, udio slobodnog glicerola je veći od dozvoljenog ($<0,02\%$), tako da što se tiče koncentracije glicerola biodizeli ne zadovoljavaju propisanu kvalitetu.

Na slikama 28 i 29 prikazani su FTIR spektri biodizela sintetiziranih iz otpadnih ulja za prženje prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima. Spektri odgovaraju spektru biodizela s karakterističnom vrpcom na 1740 cm^{-1} , koja pripada esterima. Na temelju FTIR spektara teško je bilo utvrditi da li se smanjio udio glicerola u uzorcima biodizela.

Na slikama 30 i 31 prikazani su ^1H NMR spektri biodizela sintetiziranih iz otpadnih ulja za prženje prije i nakon ekstrakcije s odabranim eutektičkim otapalima. Spektri odgovaraju spektrima biodizela s pikovima karakterističnim za estere na 3,6 i 2,35 ppm-a. Na temelju ovih rezultata također se ne može utvrditi uspješnost ekstrakcije glicerola iz biodizela, vjerojatno zbog male koncentracije glicerola u svim uzorcima. ^1H NMR spektri omogućuju procjenu sadržaja metil estera masnih kiselina prisutnih u biodizelima, a dobiveni su rezultati prikazani na slici 32. Nakon ekstrakcije udjeli FAME u biodizelima nešto su veći nego prije ekstrakcije, međutim kvaliteta biodizela nije zadovoljavajuća jer je udio manji od 96,5 %. Usporedbom s rezultatima dobivenim plinskom kromatografijom, može se zaključiti da se rezultati dobiveni za biodizel iz otpadnog palminog ulja poklapaju. Kako su analize na GC-u provedene samo dva puta a neki su rezultati znatno odstupali, kao mjerodavni će se uzeti rezultati ^1H NMR analize. Nešto kvalitetniji biodizel dobiven je iz otpadnog palminog ulja s obzirom da je veći udio FAME. S obzirom da se nešto bolja kvaliteta biodizela dobila korištenjem eutektičkog otapala ChClEG za ekstrakciju glicerola, eksperimenti su ponovljeni pri temperaturi od 60°C . Biodizeli su zatim analizirani u Centralnom ispitnom laboratoriju

INA d.d., a rezultati su prikazani na slikama 33 i 34 te u tablici 9. Provođenjem ekstrakcije pri povišenoj temperaturi dobivaju se biodizeli znatno bolje kvalitete što se može zaključiti iz velikog udjela FAME te koncentracije slobodnog glicerola koja je manja od maksimalno dopuštene. Iz rezultata se također vidi da je u biodizelu zaostalo neizreagiranih glicerida, čija je koncentracija veća od dopuštene, osim za monogliceride. Da bi se dobio biodizel koji bi u potpunosti zadovoljio sve zahtjeve kvalitete potrebno je korigirati uvjete sinteze biodizela ili promijeniti katalizator.

6. ZAKLJUČAK

Biodizel je ekološki prihvatljivo alternativno gorivo za dizelske motore koje se dobiva procesom transesterifikacije iz biljnih i otpadnih ulja te životinjskih masti kao obnovljivih izvora energije. U ovom radu ispitana je mogućnost sinteze biodizela iz otpadnih biljnih ulja te mogućnost ekstrakcije zaostalog glicerola pomoću eutektičkih otapala. Na osnovi istraživanja i dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- Otpadna ulja su dovoljno dobre i kvalitetne sirovine za sintezu biodizela procesom transesterifikacije.
- Biodizel dobiven sintezom iz otpadnog palminog i otpadnog suncokretovog ulja je po svojstvima sličan biodizelu koji je dobiven iz sirovih biljnih ulja te konvencionalnom dizelu te je sukladno tome dobra alternativna zamjena za fosilna goriva.
- Eutektička otapala korištena u ovom radu pokazuju dobra svojstva za ekstrakciju zaostalog glicerola iz biodizela.
- Eutektičko otapalo kolin klorid - etilen glikol (ChCl-EG) najpovoljnije je otapalo za ekstrakciju slobodnog glicerola iz biodizela sintetiziranih iz otpadnog suncokretovog i palminog ulja
- Povećanje temperature pri kojoj se odvija ekstrakcija povoljno utječe na kvalitetu biodizela što se vidi iz koncentracija estera masnih kiselina i slobodnog glicerola.

7. POPIS SIMBOLA

$^1H\ NMR$	- protonska nuklearna magnetska rezonancija
<i>B100</i>	- čisti biodizel
<i>B20</i>	- dizelska mješavina sa 20% biodizela i 80% fosilnog dizela
<i>B5</i>	- dizelska mješavina sa 5% biodizela i 95% fosilnog dizela
<i>c</i>	- množinska koncentracija, mol dm ⁻³
<i>CB</i>	- cetanski broj
<i>ChCl-EG</i>	- kolin klorid – etilen glikol
<i>ChCl-Gly</i>	- kolin klorid – glycerol
<i>ChCl-Ma</i>	- kolin klorid – jabučna (malonska) kiselina
<i>CO₂</i>	- ugljični dioksid
<i>D</i>	- koeficijent raspodjele
<i>D-2</i>	- konvencionalno dizelsko gorivo
<i>DES</i>	- eutektička otapala
<i>FAEE</i>	- etilni ester masnih kiselina
<i>FAME</i>	- metilni ester masnih kiselina
<i>FID</i>	- plamenoionizacijski detector
<i>FTIR</i>	- infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
<i>GC</i>	- plinski kromatograf
<i>HCl</i>	- klorovodična kiselina
<i>KB</i>	- kiselinski broj
<i>kHz</i>	- kilohertz, mjerna jedinica za frekvenciju
<i>KOH</i>	- kalijev hidroksid
<i>L</i>	- litra, mjerna jedinica za volume
<i>m</i>	- masa, g
<i>M</i>	- molarna masa, g mol ⁻¹
<i>MetOH</i>	- metilni alkohol, methanol
<i>mL</i>	- mililitar, mjerna jedinica za volume
<i>NaOH</i>	- natrijev hidroksid
<i>NO</i>	- dušikov monoksid
<i>NO₂</i>	- dušikov dioksid
<i>NO_x</i>	- dušikovi oksidi
<i>OPU</i>	- otpadno palmino ulje
<i>OSU</i>	- otpadno sunckretovo ulje
<i>T_c</i>	- temperature zamućenja, oC
<i>T_f</i>	- temperature filtrabilnosti, oC
<i>T_p</i>	- temperature tečenja, oC
<i>V</i>	- volumen, dm ³
<i>μL</i>	- mikrolitra, mjerna jedinica za volume
<i>v</i>	- kinematička viskoznost, mm ² s ⁻¹

8. LITERATURA

- [1] D. Sinčić, Biodizel-svojstva tehnologije i proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
- [2] D. Kiš, T. Jurić, R. Emert, I. Plaščak, Alternativno gorivo-biodizel, Pregledni znanstveni članak
- [3] B.L. Baraka, Biodizel-regulativa i smjerovi proizvodnje, Obnovljivi izvori energije, 2008.
- [4] M. Kamenski, Biodizel, Energetika, 2001.
- [5] Z. Mustapić, T. Krička, Z. Stanić, Biodizel kao alternativno motorno gorivo, Energija, god. 55 (2006), br. 6, str. 634-657
- [6] H. Khemani, Producing Biodiesel by Transesterification Process, 2011.
- [7] G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krah, The Biodiesel Handbok, AOCS Press, 2005.
- [8] D. Hymavathi, G. Prabhakar, B. Sarath Babu, Biodiesel production from vegetable oils: an optimization process, International Journal of Chemical & Petrochemical Technology (IJCPT), Vol. 4, Issue 2, Apr 2014, 21-30
- [9] National Renewable Energy Laboratory, Biodiesel Handling and Use Guide, Fourth Edition, 2008
- [10] M. Canakci, J. Van Gerpen, Biodiesel production form oils and fats with high free fatty acids, ASAE, Vol. 44(6): 1429–1436, 2001.
- [11] H. A. Milford, M. Fangrui, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70 (1999) 1-15
- [12] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, E. Raven, Green Chem., 2007, 9, 868–872
- [13] J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology 86 (2005) 1097– 1107
- [14] A.V. Tomasevic , S.S. Siler-Marinkovic, Methanolysis of used frying oil, Fuel Processing Technology 81 (2003) 1 – 6
- [15] M. Racar, Optimiranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja upotrebom novih gvanidinskih katalizatora, Diplomski rad, Zagreb, 2015.
- [16] X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, P.B. Hertz, Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, Bioresource Technology 80 (2001) 53-62

- [17] A. Amelio , L. Loise , R. Azhandeh, S. Darvishmanesh , V. Calabró , J. Degrève, P. Luis , B. Van der Bruggen, Purification of biodiesel using a membrane contactor: Liquid–liquid extraction, *Fuel Processing Technology* 142 (2016) 352–360
- [18] I. Contreras-Andrade, E. Avella-Moreno, J. F. Sierra-Cantor, C. A. Guerrero-Fajardo , J. Ricardo Sodré , Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR, *Fuel Processing Technology* 132 (2015) 99–104
- [19] M. Berrios, M.A. Martín, A.F.Chica, A. Martín, Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 473–479
- [20] P. Mahanta and A. Shrivastava, Technology development of bio-diesel as an energy alternative
- [21] U. Schuchardt, R. Serchelia, R. M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.
- [22] Y. Xiang, L. Wang, Y. Jiao, Ultrasound strengthened biodiesel production from waste cooking oil using modified coal fly ash as catalyst, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 818–824
- [23] A. Sander, Ionske kapljevine u službi *zelene* kemije, *Polimeri*, 33(2012)3-4
- [24] A. Sander, A. Slivar, B. Žuteg, J. Prlić Kardum, M. Rogošić, Ekološki prihvatljiva otapala u procesu separacije organskih spojeva, XXIV. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2015.

9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:	Ime: Juraj Prezime: Milačić Datum i mjesto rođenja: 10. travnja 1995. , Zagreb, Republika Hrvatska Državljanstvo: Hrvatsko
Obrazovanje:	2013. – 2016. Sveučilišni preddiplomski studij Primijenja kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu 2009. – 2013. XVI. Gimnazija Zagreb 2001. – 2009. OŠ Brestje
Jezici:	Engleski (aktivno) , njemački (pasivno)