

Proizvodnja biodizela iz otpadnih ulja i biobutanola uz gvanidinske katalizatore

Džalto, Stjepan

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:149:017370>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Stjepan Džalto

PROIZVODNJA BIODIZELA IZ OTPADNIH ULJA I BIOBUTANOLA UZ
GVANIDINSKE KATALIZATORE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2016.

ZAHVALE

Želim se zahvaliti dr. sc. Zoranu Glasovcu s Instituta Ruđer Bošković koji me primio u Laboratorij za fizikalno-organsku kemiju i pod čijim sam mentorstvom upoznao neke, za mene nove, kemijske postupke. On je bio uz mene pri svakom koraku sinteze katalizatora i strpljivo je odgovarao na sva moja pitanja.

Zatim bih se zahvalio i dr. sc. Fabiu Faraguni koji je obrnuo uloge i od mene tražio da odgovaram na pitanja. Na dio njih još uvijek ne znam odgovor. Hvala mu na pomoći u laboratoriju, a posebno hvala što je bio tu uz mene i za vrijeme svoje službene odsutnosti s Fakulteta i uvijek predlagao dodatne ispravke za ovaj rad.

U konačnici, zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Anti Jukiću na savjetima i podršci još od vremena kada sam odrađivao stručnu praksu. Hvala mu jer je baš meni pružio priliku da se bavim ovom zanimljivom temom i steknem važna iskustva,

a iskustvima je ovo tek početak.

Hvala!

Sažetak

Proizvodnja biodizela iz otpadnih ulja i biobutanola uz gvanidinske katalizatore

Stjepan Džalto

Veliki zahtjevi na ograničene svjetske sirovine potakli su razvoj kružne ekonomije. To je koncept prema kojem bi se proizvodi osmišljavali tako da budu dio vrijednosne mreže unutar koje bi ponovna uporaba i prenamjena proizvoda i materijala zajamčila trajnu reciklažu resursa. Europska unija potiče takav pametan i održiv razvoj, a recikliranje otpadnih jestivih ulja odlično se uklapa cijeli koncept. Za sintezu biodizela korišteno je otpadno restoransko ulje za koje je pokazano da ima iznimnu kvalitetu s obzirom na ključne parametre, *n*-butanol i *N,N,N'*-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin (GV3) kao katalizator. Prednost novih gvanidinskih katalizatora je visoka aktivnost i izbjegavanje nepoželjnih procesa saponifikacije koji postoje kod konvencionalnih baznih katalizatora. Provedena su preliminarna ispitivanja u kojima je odabran *n*-butanol nad *izo*-butanolom. Također, određeni su značajni reakcijski parametri čije utjecaje na reakciju treba istražiti. Značajni parametri su temperatura, vrijeme reakcije, molarni omjer butanola i ulja i maseni udio katalizatora. Odziv procesa je konverzija otpadnog biljnog ulja u produkte. Određeno je i radno područje unutar kojeg će se ispitivanja vršiti i s tim je radnim područjem, pomoću programskog paketa Design Expert, izrađen Box-Behnken plan pokusa s četiri parametra koji se variraju na tri razine. Pokusi su izvršeni prema planu pokusa i rezultati su analizirani metodom ¹H NMR. Na temelju rezultata pokusa, metodom odzivnih površina (RMS), dobiven je empirijski model unutar kojeg je za bilo koju kombinaciju ulaznih faktora (*T*, *t*, *w*_{kat} i molarni omjer A/U) moguće predvidjeti odziv procesa, konverziju *X*_m. Valjanost modela provjerena je kroz različite funkcije cilja u kojima je zahtijevana visoka konverzija uz uštedu katalizatora i/ili butanola. Dobiveni optimalni parametri za jednu od funkcija cilja su: temperatura 40,5 °C, vrijeme 30 min, molarni omjer reaktanata od 9,82 mol/mol i maseni udio katalizatora 1,38 % uz predviđenu konverziju od 92,4 %. U tom je pokusu ostvarena konverzija 84,9 %.

Ključne riječi: transesterifikacija, biodizel, otpadno ulje, butanol, gvanidinski katalizator

Summary

Production of biodiesel from waste oil and biobutanol by using guanidine catalysts

Stjepan Džalto

Great demands on worlds limited supplies of raw materials have induced the development of circular economy. It is a concept by which products would be made to be a part of a network in which reuse and redevelopment of products and materials would guarantee permanent recycling of resources. European Union encourages that sort of smart and sustainable development, and recycling of waste vegetable oils fits perfectly in that concept. Waste restaurant oil, that has exceptional quality in terms of key parameters, *n*-butanol and *N,N,N'*-tris(3-dimethylamino)propyl guanidine (GV3) as a catalyst have been used for biodiesel production. Advantage of novel guanidine catalysts is their high activity and avoiding undesirable saponification that happens when using conventional base catalysts. In preliminary tests *n*-butanol was chosen over *iso*-butanol. Also, important reaction parameters, whose influence should be estimated, were determined. Important parameters are reaction temperature, reaction time, butanol to oil ratio and mass share of catalyst. Response of the process is the conversion of waste vegetable oil into products. Operating range has been determined, and with that operating range, using program package Design Expert, a Box-Behnken design of experiments has been made with four parameters varied on three levels. Experiments were executed according to the design of experiments and results have been analyzed with ¹H NMR method. Using the results, with response surface methodology (RMS), an empirical model has been made and with it, it is possible to predict the process response (conversion X_m) for any combination of input parameters (T , t , w_{kat} and molar ratio A/U). Validation of the model has been made with different objective functions where a high conversion rate has been demanded with minimizing the catalyst mass share and/or minimizing butanol to oil ratio. Optimal parameters for one of objective functions are: temperature 40.5 °C, time 30 min, butanol to oil ratio 9.82 mol/mol and mass share of catalyst 1.38 % with predicted conversion rate of 92.4 %. Conversion for that experiment was determined to be 84.9 %.

Key words: transesterification, biodiesel, waste oil, butanol, guanidine catalyst

SADRŽAJ RADA

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1 Svojstva biodizela i dizela.....	2
2.2 Transesterifikacija u širem smislu (alkoholiza)	3
2.3 Transesterifikacija otpadnog biljnog ulja.....	4
2.4 Katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja.....	5
2.4.1 Bazični katalizatori.....	5
2.4.1.1 Anorganske baze.....	6
2.4.1.2 Gvanidini.....	6
2.4.1.2.1 <i>N,N,N'</i> -tris(3-dimetilamino)propil gvanidin (GV3).....	7
2.5 Optimiranje procesa transesterifikacije.....	8
2.5.1 Plan pokusa.....	8
2.5.2 Box-Behnken plan pokusa.....	9
3. Eksperimentalni dio	11
3.1 Materijali.....	11
3.1.1 Otpadno restoransko ulje.....	11
3.1.2 Biobutanol.....	12
3.1.3 Sinteza <i>N,N,N'</i> -Tris(3-dimetilamino)propil gvanidina (GV3).....	12
3.2 Karakterizacijske metode.....	12
3.2.1 Nuklearna magnetska rezonancija (¹ H NMR)	12
3.3. Preliminarna ispitivanja.....	15
3.4 Plan pokusa.....	17
3.5 Provedba pokusa.....	18
4. Rezultati i rasprava	20
4.1 Optimizacija reakcije transesterifikacije iz otpadnog ulja i biobutanola.....	33
5. Zaključak	36
6. Popis simbola	37
7. Popis literature	38
8. Životopis	41

1. Uvod

Biogorivo je svako kruto, tekuće ili plinovito gorivo proizvedeno direktno iz biomase. Svrstavaju se, ne sasvim precizno, u tri generacije. Prva se generacija biogoriva proizvodi iz žitarica s visokim sadržajem škroba ili šećera (biometanol, biobutanol) te iz uljarica (biodizel). Druga generacija dobiva se iz iskorištenih ulja iz domaćinstva te iz lignoceluloze (dio biomase koja potječe od ostatka proizvodnje žitarica te iz biorazgradljivog dijela otpada ili biljaka i stabala ciljano uzgojenih radi proizvodnje energije). U treću generaciju goriva ubrajaju se biogoriva dobivena iz mikroalgi i makroalgi. [1]

Ograničene količine fosilnih goriva postale su bitan čimbenik intenziviranja pronalazanja i uporabe alternativnih vrsta goriva. Uz značajan ekonomski, gospodarski i strateški interes proizvodnje, proizvodnja i primjena biodizelskog goriva poglavito je značajna s obzirom na očuvanje okoliša. [2] Biodizelsko gorivo predstavlja neotrovno, biorazgradivo gorivo koje bi moglo nadomjestiti mineralno gorivo, [3] a ta zamjena fosilnih goriva biogorivima nije nova tehnološka moda, već prijevremena potreba kojoj je svrha čuvanje krhke ekološke ravnoteže našeg planeta. [4]

Prema direktivi Europske unije (2003/30/EC) o alternativnim gorivima u cestovnom prijevozu te mjerama za promociju biogoriva zemlje se obvezuju do 2020. godine 20 % tradicionalnih goriva u prometu zamijeniti alternativnim. Biodizel čini oko 80 % biogoriva u Europskoj uniji (ostalo je bioetanol) [5]

Iz tih je razloga bitno neprestano pronalaziti nova rješenja i modele za poboljšanje procesa sinteze biodizela. Cilj ovog rada jest pronaći najbolje parametre za proces sinteze biodizela iz otpadnih ulja uz biobutanol i gvanidinski katalizator GV3. Otpadna su ulja jeftina sirovina i neće uzrokovati porast cijene hrane kao što može biti slučaj pri korištenju sirovih ulja. Korištenje otpadnih ulja savršeno se uklapa u koncept kružne ekonomije prema kojoj bi se proizvodi osmišljavali tako da budu dio vrijednosne mreže unutar koje bi ponovna uporaba i prenamjena proizvoda i materijala zajamčila trajnu reciklažu resursa. Dakle, cilj je smišljati proizvode tako da je unaprijed određen način uporabe konačnog otpada ili ostatka proizvoda. Osim što korištenje otpadnih ulja znači poticanje kružne ekonomije, na taj se način dobiva jeftinije gorivo i štiti okoliš.

2. Teorijski dio

2.1 Svojstva biodizela i dizela

Usporedba nekih važnijih svojstava biodizela dobivenog pomoću butanola (FABE – Fatty Acid Butyl Esters), mineralnog dizela i butanola nalazi se u Tablici 1. Prema američkoj normi ASTM D 6751, biodizel je monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina biljnog ili životinjskog podrijetla. U Europi i Hrvatskoj prihvaćena je definicija o biodizelu kao metilnom esteru masnih kiselina. [6]

Mineralno dizelsko gorivo dobiva se u rafinerijama iz frakcije koja se između 150 °C i 350 °C. Prevladavajući sastojci su alkani, izoalkani, cikloalkani, alkeni i aromatski ugljikovodici. [7,8] 1893. godine Rudolph Diesel patentirao je dizelski motor, a nakon što se na svjetskoj izložbi u Parizu pojavio dizelski motor pogonjen na ulje kikirikija (1900.), R. Diesel izjavio je da biljna ulja u budućnosti mogu postati jednako važna kao i nafta (1912.). 1937. godine belgijski izumitelj G. Chavane predlaže i patentira postupak transesterifikacije za konverziju biljnih ulja u alkilestere i njihovu uporabu kao pogonskog goriva za dizelske motore.

S ekološkog stajališta, prednost biodizela u odnosu na mineralno dizelsko gorivo, proizlazi iz povoljnije bilance CO₂. Pri uzgoju uljnih kultura koriste se razni poljoprivredni strojevi koji svojim radom proizvode CO₂, a CO₂ nastaje i u procesu prerade ulja u biodizelsko gorivo. Slična je situacija i s proizvodnjom mineralnog dizela. Međutim, razlika je u tome što se uzgojem npr. uljane repice iz atmosfere preuzima dio CO₂ nastalog izgaranjem i proizvodnjom biodizelskog goriva, dok se kod mineralnog dizelskog goriva nastali CO₂ neprestano akumulira u atmosferi. Uzgojem uljnih kultura, proizvodnjom ekološki povoljnog goriva, njegovim izgaranjem te ponovnim uzgojem, stvara se djelomično zatvoren i ekološki povoljan lanac nastajanja i potrošnje CO₂. Procjenjuje se da se korištenjem biodizelskog goriva emitira 50-60 % manje CO₂ nego korištenjem mineralnog dizelskog goriva. U sastavu biodizela postoji i kisik koji poboljšava izgaranje i stoga je manja emisija CO, CO₂ i krutih čestica, ali je veća količina dušikovih oksida u usporedbi s mineralnim dizelom. Svojstva biodizelskog goriva u hladnim uvjetima lošija su od svojstava dizelskog goriva. Temperatura tečišta biodizela iznosi oko -12 °C, a dizela -24 °C što znači da će smanjenjem temperature biodizel prije postati neupotrebljiv (prvo će nastati kristali voska koji dovode do začepljenja filtra, a na temperaturi tečišta će gorivo dobiti svojstva gela). [5]

Prednosti biodizelskog goriva: (1) Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga ugljikova dioksida; (2) Dimni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje ugljikova monoksida, neizgorenih ugljikovodika, čvrstih čestica, policikličkih aromata i supstancija koje imaju mutageno djelovanje nego izgaranjem dizela; (3) Dodatak 1-2 % biodizela fosilnom gorivu poboljšava njegovu mazivost; (4) Biodizel ima bolju biorazgradivost od ulja iz kojih je napravljen i znatno bolju razgradivost od mineralnog dizela; (5) Plamište je biodizela iznad 100 °C, dok je kod mineralnog dizela iznad 55 °C i zbog toga je biodizel sigurniji za rad i skladištenje; (6) Sinteza biodizela može predstavljati novo tržište za višak proizvedenih masti i ulja; (7) Biodizel može smanjiti ovisnost o uvozu nafte.

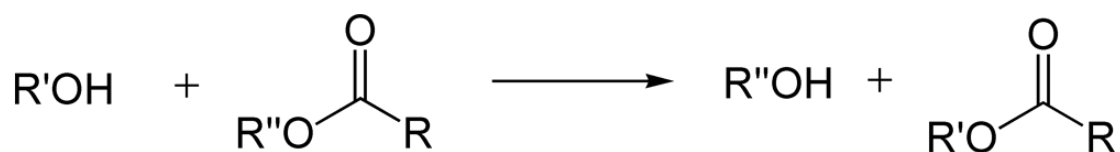
Nedostaci biodizelskog goriva: (1) U odnosu na mineralni dizel ima manji sadržaj energije – 12,8 % manji maseni sadržaj energije, a 8,7 % manji volumni sadržaj energije; (2) Veći udio dušikovih oksida u dimnim plinovima; (3) Viša temperatura tečenja i stinjanja – pri niskim temperaturama može doći do začepljenja filtera; (4) Tijekom skladištenja može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje mogu ometati ubrizgavanje goriva; (5) Bronca, olovo, bakar, kositar i cink kataliziraju oksidacijske procese u biodizelu pa treba izbjegavati te metale; (6) Cijena i raspoloživost sirovina postaje problem. [6]

Tablica 1 – Usporedba svojstava mineralnog dizela, biodizela i *n*-butanola [9,10]

Značajka	Jedinica	Mineralni dizel	FABE	<i>n</i> -Butanol
Molekulska formula		C ₁₂ –C ₂₅	C ₁₂ –C ₂₄	C ₄ H ₉ OH
Cetanski broj		40–55	47	25
Oktanski broj		20–30	–	96
Stehiometrijska količina zraka	kg/kg	14,3	12,5	11,2
Gustoća 20 °C	kg/m ³	835	881	810
Gornja toplinska vrijednost	MJ/kg	45,7	41,0	33,5
Donja toplinska vrijednost	MJ/kg	42,7	37,5	32,2
Latentna toplina zagrijavanja	kJ/kg	270	200	582
Temperatura vrelišta	°C	180-370	262–359	117,7
Temperatura samozapaljenja	°C	~210	~363	385
Sadržaj kisika	w%	0	11	21,6
Viskoznost 20 °C	Pa*s	2,8–5,0	4,11	3,64
Kinematička viskoznost 40 °C	mm ² /s	2,66	4,47	2,24

2.2 Transesterifikacija u širem smislu (alkoholiza)

Transesterifikacija je kemijska reakcija zamjene alkilne skupine R'' bilo kojeg estera s alkilnom skupinom R' alkohola (Slika 1).



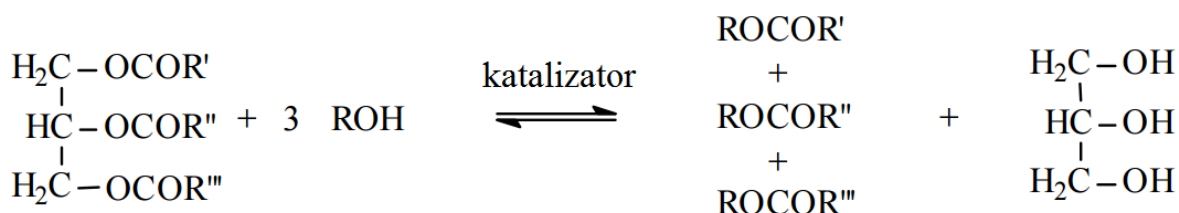
Slika 1 – Reakcija transesterifikacije

Reakcija može biti katalizirana bazom, kiselinom ili enzimatski (biokatalizatorima). Jake kiseline kataliziraju reakciju doniranjem protona karbonilnoj skupini i tako stvaraju jači elektrofil, a bazični katalizatori alkoholu oduzimaju proton i stvaraju jači nukleofil.

2.3 Transesterifikacija otpadnog biljnog ulja

Glavni sastojak biljnih ulja su trigliceridi, tj. esteri glicerola i masnih kiselina. Sastoje se od tri masne kiseline (kod ulja prevladavaju nezasićene, a kod masti zasićene) vezane na tri hidroksidne skupine glicerola. Svojstva triglicerida stoga ovise o molekulama masnih kiselina pri čemu je odlučujuća duljina njihovih lanaca i broj dvostrukih veza.

Na Slici 2 prikazan je idealiziran slučaj transesterifikacije jedne molekule triglicerida u tri molekule estera. Molekula triglicerida općenito može biti sastavljena od tri različite masne kiseline kao što je prikazano na Slici 2 (tri različita alifatska lanca masnih kiselina R', R'' i R'''). Zbog toga, reakcijom mogu nastati tri vrste konačnih estera (biodizel). Kao produkti djelomične reakcije također mogu nastati najviše tri vrste monoglicerida i tri vrste diglicerida koje nisu prikazane na Slici. Glicerol smatramo nusproduktom reakcije i nužno je njegovo odvajanje koje se može odviti membranski [11], elektrostatski [12], koagulacijom [13] ili ekstrakcijom [14].



Slika 2 – Transesterifikacija triglicerida [15]

Usporedba laboratorijski proizvedenog biodizela iz otpadnog ulja i komercijalnog (industrijskog biodizela) nalazi se u radu Effect of catalyst on transesterification of waste vegetable oils from food processing facility. Pokazano je da su značajne karakteristike biodizela nastalog iz otpadnog i sirovog ulja usporedive i da biodizel proizveden iz otpadnog ulja zadovoljava većinu zahtjeva EU standarda EN 14214. Neznatno je prekoračena zadana viskoznost. Biodizel iz otpadnog ulja imao je manji sadržaj vode nego industrijski proizveden iz sirovog ulja (i znatno manji od maksimalnog prema EN 14214), ali veću vrijednost tečišta. [16]

Drugi reaktant transesterifikacije je alkohol (opće formule ROH). Za sintezu biodizela najčešće se koristi metanol iz kojeg nastaju FAME – metilni esteri masnih kiselina. U ovom je radu korišten alkohol biobutanol koji ima više prednosti nad nižim alkoholima: (1) može se dobiti na održiv način i zbog toga doprinosi definiciji biodizela kao obnovljivog izvora energije; (2) Veća topljivost u organskoj fazi gdje se odvija transesterifikacija [17]; (3) Sigurniji je za rukovanje od nižih alkohola jer je manje hlapiv i time manje toksičan; (4) Biodizel dobiven iz butanola ima veći cetanski broj i veću energijsku vrijednost. [18]

Biobutanol je pojam koji se odnosi na butanol dobiven iz biomase. [19] Jedna od najstarijih industrijskih metoda za dobivanje biobutanola je anaerobnom fermentacijom. Pri proizvodnji se koriste bakterije roda *Clostridium*. [20] Butanol je dobro mješljiv s mineralnim motornim gorivom, a to znači da se iz produkta ne mora potpuno uklanjati i siguran je za korištenje u mješavini s gorivom u postojećim motorima. Osim toga, butanol ispunjava

ekološke zahtjeve prilikom izgaranja, a može se proizvoditi iz istih poljoprivrednih kultura kao i etanol (kukuruz, pšenica, šećerna repa, šećerna trska). [21]

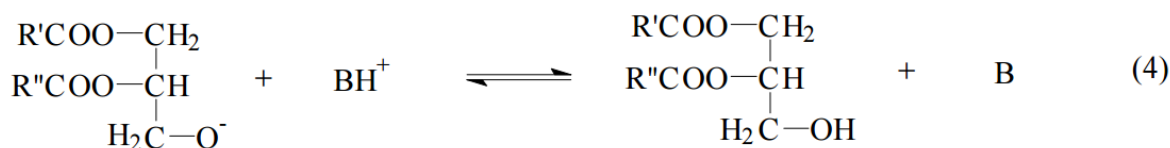
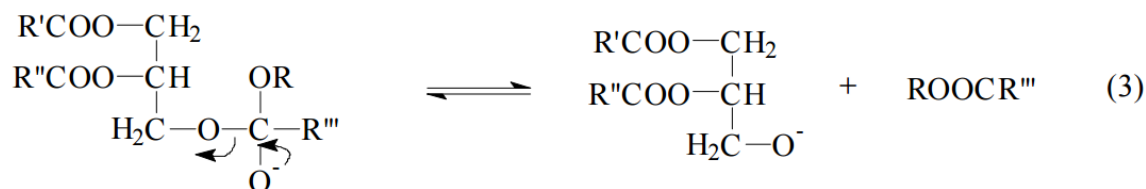
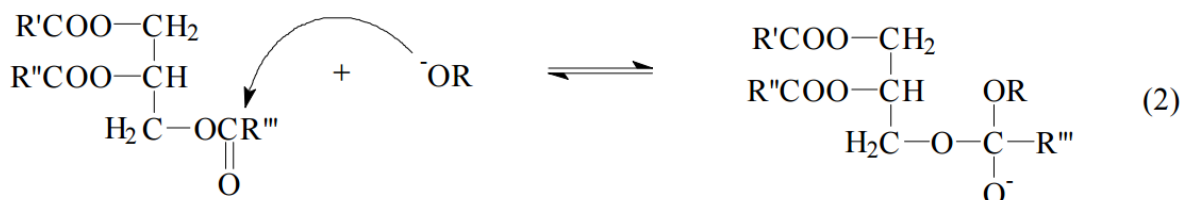
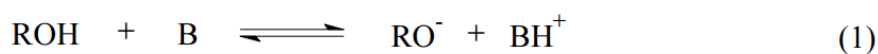
2.4 Katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja

Procjenjuje se da se od ukupne cijene biodizela, više od 50 % troši se na katalizator. Zbog toga postoji hitna potreba za pronalaskom jeftinijih i učinkovitijih katalizatora. [22]

Postoje istraživanja u kojima su korišteni kiseli katalizatori poput klorovodične i sumporne kiseline i dobivene su visoke konverzije. Problem je što su takve reakcije spore, zahtijevaju primjenu temperatura većih od 100 °C i više od 3 h za postizanje potpune konverzije. [23] Freedman i suradnici istraživali su kinetiku reakcije sojinog ulja s butanolom u omjeru 1:30, a kao katalizator korišten je 1 mol % H₂SO₄. Pri temperaturi 117 °C za potpunu konverziju bilo je potrebno 3 h, dok je pri 77 °C bilo potrebno 20h. [24] Iz tih se razloga češće primjenjuju bazični katalizatori i njihovo će djelovanje biti opširnije opisano.

2.4.1 Bazični katalizatori

Zbog složenije izvedbe procesa s kiselim katalizatorima, najčešće se kao katalizatori za transesterifikaciju ulja koriste anorganske ili organske baze. Baze alkoholima prema reakciji (1) sa Slike 3 oduzimaju proton i nastaju konjugirane baze alkohola (alkoksidni ioni), koje su jači nukleofili. Ta je reakcija prvi stupanj četverostupanjskog mehanizma.



Slika 3 – Mehanizam transesterifikacije biljnih ulja u bazičnim uvjetima [15]

U drugom se stupnju (2) događa nukleofilni napad alkoksida na karbonilnu skupinu triglicerida čime nastaje tetraedarski intermedijer, iz kojeg nastaju alkilni ester i anion diglicerida u trećem koraku (3). U četvrtom koraku (4) anion diglicerida deprotonira bazni katalizator koji je nakon toga dostupan za novu reakciju.

Identičan mehanizam može se ponoviti na digliceridu i tada nastaje jedna molekula estera i jedna molekula monoglicerida, a reakcijom monoglicerida kao produkt nastaje jedna molekula estera i jedna molekula glicerola. [23]

2.4.1.1 Anorganske baze

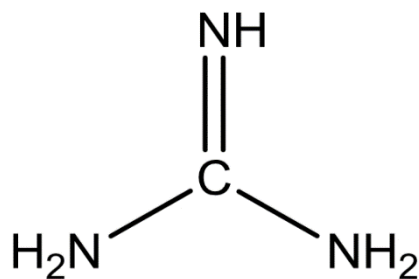
Najčešće korištene anorganske baze su KOH i NaOH. One su jeftine, lake za rukovanje, transport i skladištenje i manji ih proizvođači preferiraju. Korištenjem ovih katalizatora BH^+ iz reakcije (1) sa Slike 3 zapravo je H_2O koji će uzrokovati hidrolizu triglicerida i alkilnih estera što dovodi do stvaranja slobodnih masnih kiselina i u konačnici sapuna. Ako se koriste natrijevi ili kalijevi alkoksidi kao reagensi, izbjeci će se stvaranje vode, ali će uz pomoć postojećih slobodnih masnih kiselina u otpadnom ulju nastati sapuni. Iz estera (glicerida i biodizela) će nastati jako malo sapuna zato što se alkoksidi ponašaju kao slabe Lewisove baze. [25] Nastajanje sapuna predstavlja problem jer sapuni kompliciraju proces odvajanja i pročišćavanja produkata. [26] Iz ovih je razloga bitno poznavati sadržaj vode (količinu postojeće vode) i kiselinski broj (količinu slobodnih masnih kiselina).

Transesterifikacija pomoću anorganskih baza je široko istraživana i primjenjuje se u industrijskim procesima. Ovdje je navedeno samo nekoliko istraživanja na različitim vrstama ulja: (1) Pokazano je da KOH i NaOH mogu dati visoke konverzije (oko 90 %) za transesterifikaciju repičinog ulja uz omjer metanola i ulja 6,0 mol/mol i 0,3 mol/mol katalizatora. Uz KOH međutim nastaju puno veće koncentracije sapuna (37,09 mmol/mol ulja u usporedbi s 15,38 mmol/mol ulja kod NaOH). [25] (2) Za transesterifikaciju sojina ulja, NaOH je bolji katalizator od KOH pri 5 mol MeOH/mol ulja i 55 °C. [22] (3) Rashid i suradnici, za transesterifikaciju suncokretova ulja uz metanol (6 mol MeOH/mol ulja) i NaOH kao katalizator (1 % maseni udio) pri temperaturi 60 °C za 120 min dobili su konverziju 97 %. [27]

2.4.1.2 Gvanidini

Gvanidin $HNC(NH_2)_2$ (Slika 4) je prvi put izolirao Strecker 1861. godine iz produkta degradacije gvanina. Gvanidin je jaka organska baza. Može se proizvoditi iz amonijeva tiocijanata ili tiouree i amonijaka ili zagrijavanjem kalcijeve cijanamide s amonijevim jodidom. Čisti gvanidin pri temperaturi ispod 50 °C je bezbojni, ljepljivi i higroskopni kristal. Nalazi se u urinu kao normalan produkt metabolizma proteina. Može se koristiti u laboratorijskim istraživanjima za denaturaciju proteina. [28]

Gvanidini mogu poslužiti kao pomoćne tvari pri sintezi kiralnih molekula (za kontrolu stereokemijskog ishoda reakcije). Ilidni derivati gvanidina mogu poslužiti za sintezu aziridina. Primjene postoje u medicini kao i fizikalnoj kemiji. Kompleksi platine s gvanidinima imaju potencijal kao lijekovi protiv raka. [29]

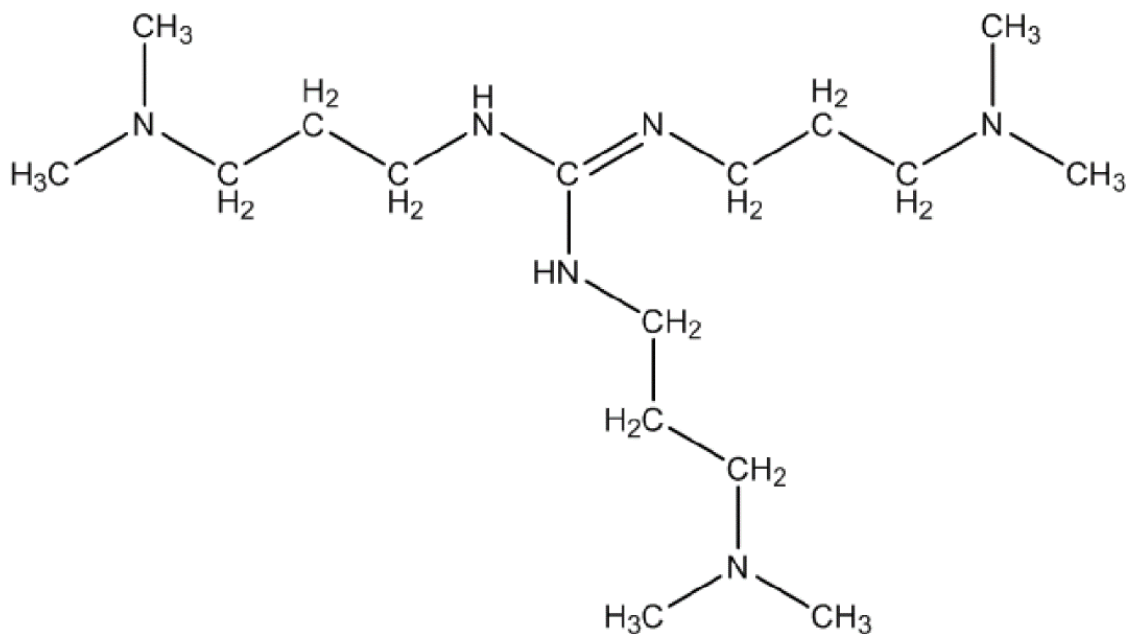


Slika 4 – Gvanidin [30]

Moguće je dobiti monosupstituirane (*N*-), disupstituirane (*N,N'*-) i trisupstituirane (*N,N',N''*-) alkilgvanidine koji imaju svojstva jakih baza te su stabilniji od nestupstituiranog gvanidina. Zbog svoje jake bazičnosti, gvanidin i njegovi derivati primjenjuju se kao katalizatori za reakcije alkilacije, eliminacije, eterifikacije, esterifikacije te transesterifikacije biljnog ulja. [30]

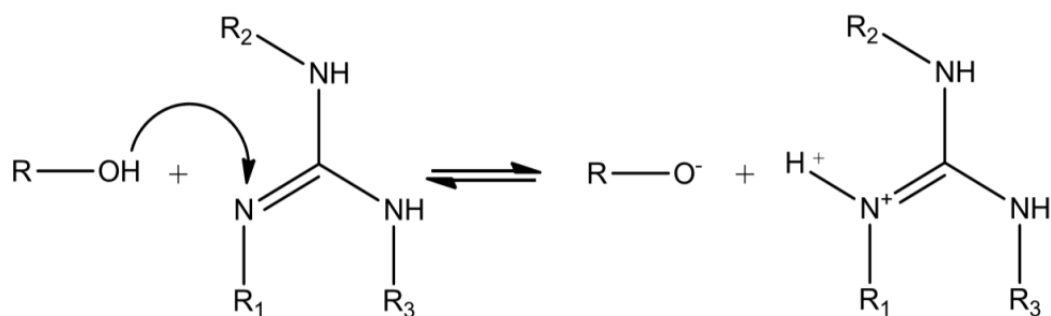
2.4.1.2.1 *N,N',N''*-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin (GV3)

Gvanidinski katalizator GV3 prikazan je na Slici 5.



Slika 5 – Struktura *N,N',N''*-tris(3-dimetilamino)propil gvanidina (GV3) [30]

Transesterifikacija otpadnog biljnog ulja pomoću gvanidinskog katalizatora GV3 odvija se prema mehanizmu transesterifikacije biljnih ulja u bazičnim uvjetima (Slika 3). Prvi stupanj (reakcija 1) mehanizma prikazan je na Slici 6 uz općeniti prikaz trisupstituiranog gvanidina.



Slika 6 – Protoniranje gvanidina i nastajanje alkoksida (R – alkilna skupina alkohola; R_1 , R_2 , R_3 = supstituenti) [30]

2.5 Optimiranje procesa transesterifikacije

Optimizacija ili optimiranje matematički je postupak najboljeg mogućeg izbora veličina na osnovi prethodno određenih kriterija pri projektiranju ili planiranju. [31] Ti kriteriji mogu biti npr. ušteda energije, sirovina ili vremena. Za empirijsko optimiranje složenih funkcija više varijabli razvijena je metoda odzivnih površina. Metoda odzivnih površina je skup matematičkih i statističkih tehnika za stvaranje empirijskih modela. Cilj je optimirati odziv (izlaznu varijablu y) na koji utječu višestruke nezavisne varijable (ulazne varijable x_i). Da bi se to postiglo, prvo je potrebno pronaći matematičku funkciju oblika:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$$

Ta je funkcija najčešće nižih redova (prvog ili drugog) jer porastom reda raste i složenost modela. Viši redovi funkcije će možda bolje opisati područje na kojem se vršilo ispitivanje, ali uz složeniji izgled modela i manju mogućnost ekstrapoliranja. [32]

Na brzinu kemijske reakcije sasvim općenito utječu priroda reaktanata, koncentracija reaktanata, temperatura, kontaktna površina, koncentracija i aktivnost katalizatora i zračenje. [33]. Za empirijsko određivanje utjecaja pojedinih parametara koristi se metoda odzivnih površina. U ovom se radu ne razmatraju utjecaji prirode reaktanata, kontaktne površine (u homogenom sustavu nema značajan utjecaj uz pretpostavku dobrog miješanja) i zračenja (također nije značajno). Utjecaj preostalih parametara može se određivati pojedinačno, no to bi klasičnim metodama zahtijevalo velik broj pokusa i zbog toga je u ovom radu korištena metoda odzivnih površina.

2.5.1 Plan pokusa

Važan aspekt metode odzivnih površina je planiranje pokusa (Design of Experiments – DoE). Cilj planiranja pokusa je odabir točaka (x_1, x_2, \dots, x_i) u kojima bi se odziv (y) trebao odrediti. Iz rezultata planiranih pokusa proizlazi model sustava. Izbor plana pokusa može imati velik utjecaj na točnost modela i cijenu stvaranja odzivnih površina. Planiranje pokusa sastoji se od sustavnog odabira strukturiranog plana u kojem se ulazni parametri (faktori) variraju na organizirani način kako bi se otkrio utjecaj pojedinih parametara i utjecaj interakcije parametara na odziv, odnosno kako bi se umanjio utjecaj nekontroliranih parametara. DoE omogućava utvrđivanje i kvantificiranje odnosa u kojima dva ili više

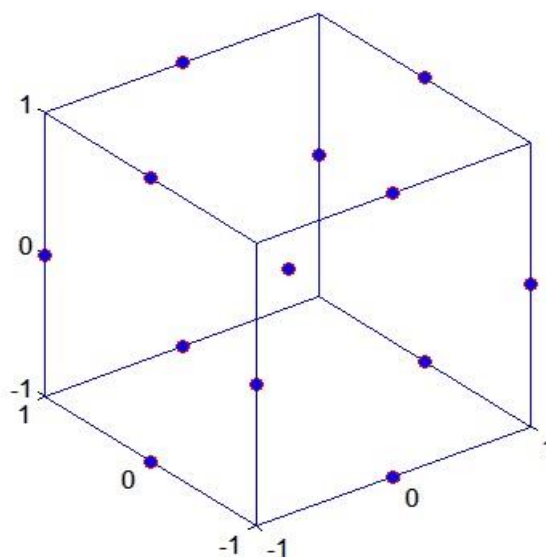
parametara djeluju na sustav zajedno, odnosno njihove interakcije, u usporedbi s pojedinačnim utjecajem parametara. Za dobivanje točnijih podataka o utjecajima kontroliranih parametara, potrebno je da sustavne pogreške budu nasumično raspodijeljene, a to se postiže nasumičnim redoslijedom pokusa. [34]

Kao rezultat obrade podataka dobivenih pomoću DoE dobiva se matematička jednadžba (empirijski model sustava) koji omogućava predviđanje odziva procesa za bilo koju kombinaciju vrijednosti parametara u ispitanom radnom području. Na temelju takvog empirijskog modela moguće je optimiranje procesa prema pojedinim funkcijama cilja. [30]

Za optimiranje postoji više vrsta planova pokusa, a samo neki su: centralno kompozitni, D-optimalni, jednofaktorski, Box-Behnken i drugi planovi. Obično se koriste za pet ili manje faktora (parametara) x_i . [32]

2.5.2 Box-Behnken plan pokusa

Nakon što su prepoznati glavni faktori (parametri) koji utječu na ishod pokusa (odziv), slijedi odabir radnog područja i vrste plana pokusa. Prema Box-Behnken planu, svaki faktor ima tri vrijednosti koje se kodiraju kao -1, 0 i 1. Razina 0 predstavlja sredinu radnog područja. Ovaj je plan osmišljen tako da izbjegava pokuse u kojima su vrijednosti svih parametara ekstremi jer su u nekim slučajevima pokusi s ekstremnim vrijednostima faktora (parametara) nemogući ili teško izvedivi.



Slika 7 – Prikaz Box-Behnkenova plana pokusa s tri faktora (parametra) na kocki [35]

Osnovni plan s tri faktora sastoji se od 13 pokusa (Tablica 2) – 12 rubnih točaka i jedan centralni pokus. Uobičajeno je centralni pokus ponavljati više puta kako bi se omogućila bolja procjena varijance preko cijelog radnog područja. Statističkom obradom dobivaju se empirijski model i odzivne površine. [18, 35-38]

Tablica 2 – Prikaz Box-Behnkenova plana pokusa s kodiranim vrijednostima za tri faktora [38]

Broj	Faktor		
	A	B	C
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0

3.1.2 Biobutanol

U pokusima je korišten *n*-butanol proizvođača Gram Mol i karakteristika danih u Tablici 4.

Tablica 4 – Svojstva butanola korištenog za transesterifikaciju

Svojstvo	Vrijednost
Molekulska masa	74,12 g/mol
Gustoća	≈ 0,810 kg/L
Čistoća	≥ 99,5 %
Udio slobodnih kiselina (npr. CH ₃ COOH)	≤ 0,0013 %
Udio nehlapljivih sastojaka	≤ 0,003 %
Udio vode (H ₂ O)	≤ 0,14 %

3.1.3 Sinteza *N,N,N'*-Tris(3-dimetilamino)propil gvanidina (GV3)

Katalizator je pripremljen na Institutu Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju prema postupku patentiranom u Državnom zavodu za intelektualno vlasništvo Republike Hrvatske, broj P20040341. Kao početna sirovina korišten je 3-dimetilaminopropil-1-amin koji je dokapavan u otopinu CS₂ u etanolu uz miješanje pri čemu nastaje produkt *N*¹,*N*³-Bis-(3-dimetilamino)propil-tiourea uz oslobađanje H₂S. Za hlađenje sustava korištena je ledena kupelj zbog egzotermnosti reakcije. Nakon dokapavanja cijele količine amina, sustav je doveden na temperaturu vrenja etanola i reakcija se odvijala uz refluks sljedeća 24 h. Etanol je naknadno uklonjen pri sniženom tlaku.

Tiourea je otopljena u CH₂Cl₂ i u otopinu je dodan HgO kao reaktant i suhi Na₂SO₄ za vezanje nepoželjne vlage iz zraka. Produkt ove reakcije je *N*¹,*N*³-Bis-(3-dimetilamino)propil karbodiimid. Smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi 2 h i onda profiltrirana, a iz filtrata je uklonjeno otapalo pri sniženom tlaku. Uljasti ostatak destilirana je pri visokom vakuumu uz postupno zagrijavanje. Produkt reakcije je destilat uhvaćen pri temperaturi ispod 100 °C.

U zadnjem koraku sinteze tetrahidrofuran (THF) služio je kao otapalo za reaktante karbodiimid i 3-dimetilaminopropil-1-amin pri čemu nastaje *N,N,N'*-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin. Otopina je miješana 24 h pri temperaturi vrenja THF-a uz refluks. Reakcijska je smjesa ohlađena i otapalo je uklonjeno pri sniženom tlaku, a zaostali produkt bio je gvanidin GV3. Ovim se postupkom sinteze dobiva produkt čistoće 90% što je utvrđeno u prethodnim istraživanjima. [40]

3.2 Karakterizacijske metode

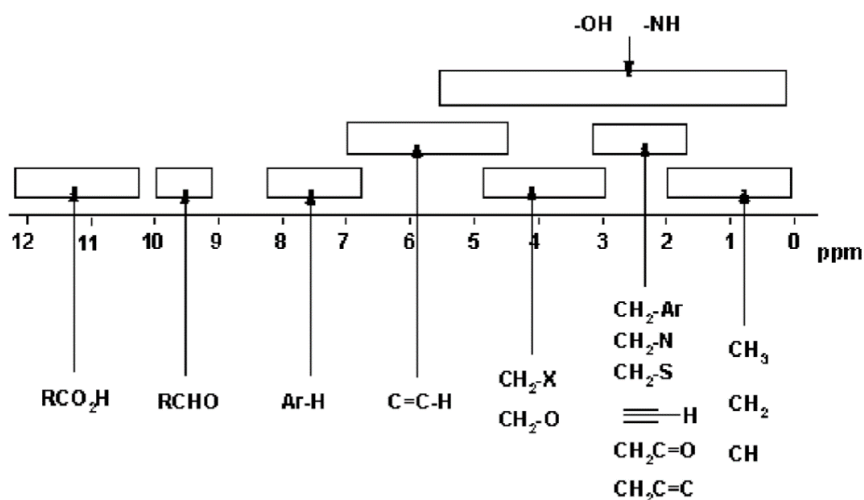
3.2.1 Nuklearna magnetska rezonancija (¹H NMR)

NMR je analitička kemijska metoda korištena u kontroli kvalitete i istraživanjima za određivanje sadržaja i čistoće uzorka, kao i molekulske strukture. Može kvantitativno analizirati mješavine koje sadrže poznate molekule. Za nepoznate molekule, NMR spektar

može se uspoređivati s postojećim spektrima i na taj je način moguće predvidjeti strukturu molekule. [41]

NMR spektroskopijom mogu se proučavati jezgre s neparnim atomskim brojem (čiji je kvantni broj spina jezgre različit od nule), npr. ^1H , ^{13}C ili ^{15}N . Kada jezgra s kvantnim brojem spina ($l = 1/2$ ili $l = -1/2$) uđe u magnetsko polje, orijentira se u smjeru polja (niža energija) ili u suprotnom smjeru (viša energija). Ako se primijene i radio valovi, jezgra niže energije može apsorbirati energiju i skočiti u više energijsko stanje. Možemo promatrati apsorpciju energije, ili posljedično otpuštanje energije pri povratku jezgre u osnovno stanje. [42,43]

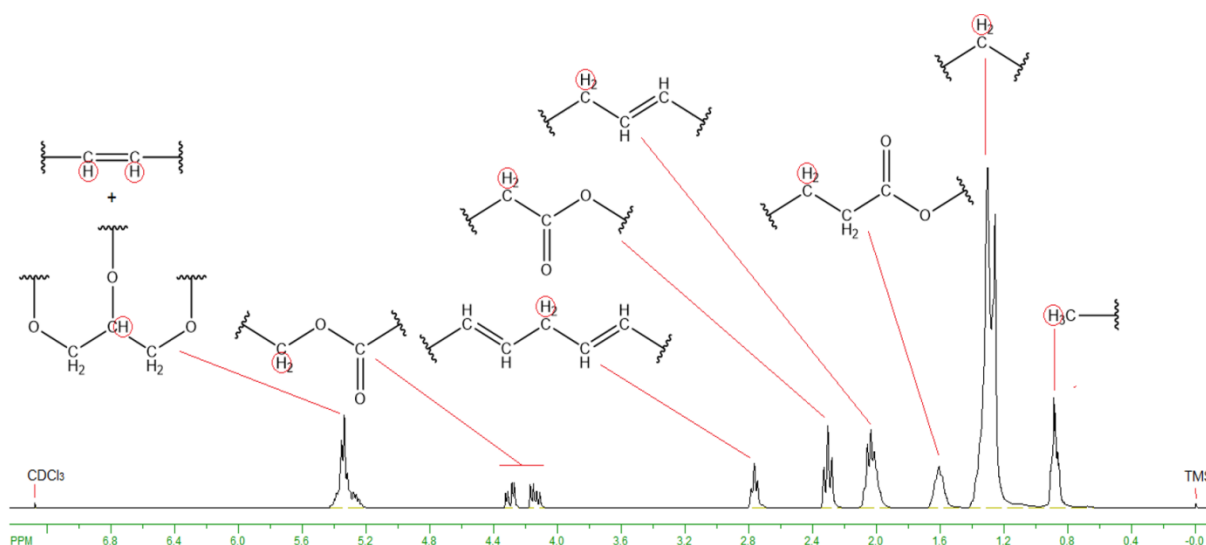
U molekulama, efektivno magnetsko polje koje „osjeti“ određena molekula zbroj je jakosti primijenjenog polja i magnetskog utjecaja od susjednih jezgara i elektrona. Elektroni koji okružuju jezgru stvaraju lokalna magnetska polja što dovodi do zasjenjenja jezgre od vanjskog magnetskog polja. Za postizanje rezonancije kod zasjenjene jezgre, potrebno je primijeniti jače magnetsko polje. Protoni u različitom kemijskom okruženju su različito zasjenjeni što dovodi do rezonancije pri različitim frekvencijama. Signali se smještaju u NMR spektar ovisno o energiji rezonancije za svaku pojedinu jezgru, a položaj pojedine jezgre u spektru naziva se kemijski pomak (σ). U ^1H NMR raspon kemijskih pomaka je do 12 ppm, a u ^{13}C -NMR, pomak je oko 220 ppm. Pomak se definira u odnosu na neki referentni signal, uobičajeno TMS – tetrametilsilan. Npr. signali koje stvaraju vodici vezani na ugljik u nekom alkanu biti će smješteni od 0 do 2 ppm, a vodici vezani na aldehidnu skupinu između 9 i 10 ppm itd (Slika 9). Protoni koji se nalaze u identičnom kemijskom okruženju, s jednakim zasjenjenjem, imaju isti kemijski pomak. Pri tom je površina ispod apsorpcijskih signala u ^1H NMR proporcionalna broju protona koji su detektirani.



Slika 9 – Raspon kemijskih pomaka u ^1H NMR spektru

Na Slici 10 prikazan je NMR spektar otpadnog restoranskog ulja koje je korišteno u pokusima. Za analizu konačnih uzoraka bit će značajni signali s kemijskim pomacima 2,0 ppm, 2,3 ppm i 2,8 ppm. Te signale ne stvaraju protoni iz katalizatora i butanola, nego samo protoni koji se nalaze na specifičnim položajima unutar masnih kiselina ($\sigma \approx 2,0$ ppm – protoni u čijoj je blizini dvostruka veza i $\sigma \approx 2,8$ ppm – protoni između konjugiranih dvostrukih veza) i protoni u čijoj je blizini esterska skupina ($\sigma \approx 2,3$ ppm). Budući da u

produktima opet postoje identične skupine, ti se signali ne mijenjaju s reakcijom i ostaju uvijek jednakih površina (i jednakih omjera površina).



Slika 10 – NMR spektar otpadnog restoranskog ulja korištenog u istraživanju [30]

Za potrebe analize, nakon svake od provedenih reakcija, odvajano je oko 0,5 g uzorka i skladišteno u zamrzivač na -18 °C do trenutka transporta uzoraka. Uzorci su snimljeni na 600 MHz u Centru za NMR Instituta Ruđer Bošković (na uređaju sa Slike 11).



Slika 11 – Uređaj Bruker Avance 600MHz (IRB) [44]

3.3 Preliminarna ispitivanja

U sklopu preliminarnog su ispitivanja određeni značajni parametri i područje unutar kojeg su očekivane optimalne vrijednosti svakog od reakcijskih parametara koji su značajni za reakciju transesterifikacije (temperatura, vrijeme reakcije, množinski omjer reaktanata, maseni udio katalizatora).

Postupak

Pokusi su provedeni u većem mjerilu u reaktoru od 100 mL (Slika 12) ili 250 mL uz miješanje sidrastim miješalom. Reaktori su se grijali uljem koje se termostatira i cirkulira kroz plašt reaktora. Temperatura reakcijske smjese pratila se na digitalnom termometru. Određena količina otpadnog ulja doda se u reaktor i zagrije na željenu temperaturu (40 – 80 °C) uz miješanje (150 min⁻¹). Kada je otpadno ulje zagrijano, dodaje se potrebna masa alkohola u kojem je otopljen katalizator GV3, a na otvor poklopca reaktora postavlja se Liebigovo hladilo. Nakon predviđenog vremena reakcije (2 h), iz reakcijske se smjese uzima uzorak koji se hladi u zamrzivaču kako bi se kinetički inhibirala reakcija i na kojem se naknadno provodi ¹H NMR analiza.



Slika 12 – Provedba preliminarnih ispitivanja u reaktoru od 100mL [30]

Prva dva preliminarna pokusa provedena su uz alkohole *izo*-butanol i *n*-butanol. Primijenjeni procesni uvjeti su temperatura 60 °C, vrijeme reakcije 2 h, množinski omjer alkohola i ulja 6,21:1 i maseni udio katalizatora 1,75 %, uz brzinu miješanja 150 min⁻¹. Za miješanje je korišteno sidrasto miješalo. Parametri su odabrani na temelju prethodnih istraživanja [30]. Rezultati su dani u Tablici 8 u poglavlju Rezultati i rasprava. U ovim je pokusima masa reakcijske smjese iznosila 100 g.

Budući da je dobivena veća konverzija, koja je u skladu s prethodnim istraživanjem [30], *n*-butanol je odabran za daljnja ispitivanja. S njim je provedeno još četiri preliminarna pokusa u kojima se ispitivao utjecaj promjene parametara, a zadani parametri i rezultati dani su u Tablici 9. U ovim je pokusima masa reakcijske smjese iznosila 50 g. U prvom i četvrtom se pokusu istraživao utjecaj temperature na konverziju, a u drugom utjecaj katalizatora. U trećem se pokusu istraživao utjecaj omjera A/U.

Pomoću rezultata iz Tablice 9, odabrane su granične vrijednosti za svaki ispitivani parametar između kojih je očekivano optimalno područje i koje su korištene za izradu Box-Behnken plana pokusa. Vrijednosti ispitivanih parametara dane su u Tablici 5.

Tablica 5 – Vrijednosti parametara za izradu Box-Behnken plana pokusa

	Parametar:	Razina -1	Razina 0	Razina +1
A	Temperatura (°C)	40	60	80
B	Vrijeme reakcije (h)	1	2	3
C	Omjer reaktanata (mol/mol)	4	6	8
D	Udio katalizatora (%)	1	2	3

3.4 Plan pokusa

Plan pokusa izrađen je u programskom paketu Design Expert kao Box-Behnken plan pokusa pomoću zadanih vrijednosti parametara iz Tablice 5. Plan pokusa sastojao se od 30 pokusa, od kojih je 6 identičnih za provjeru značajnosti modela. Plan pokusa dan je u Tablici 6.

Tablica 6 – Box-Behnken plan pokusa za transesterifikaciju otpadnog ulja uz 4 faktora (parametra)

Broj	T , °C	t , h	Omjer A/U, mol/mol	w_{kat} mas, %
1	80	2	4	2
2	60	3	6	1
3	60	2	6	2
4	80	2	6	1
5	40	2	8	2
6	60	2	4	1
7	40	3	6	2
8	60	2	6	2
9	60	1	4	2
10	60	1	6	3
11	40	2	6	3
12	60	2	6	2
13	40	1	6	2
14	40	2	4	2
15	60	3	6	3
16	60	2	8	3
17	60	1	8	2
18	80	2	8	2
19	40	2	6	1
20	60	3	8	2
21	80	1	6	2
22	80	2	6	3
23	60	2	6	2
24	60	2	4	3
25	60	3	4	2
26	60	2	6	2
27	80	3	6	2
28	60	2	6	2
29	60	1	6	1
30	60	2	8	1

3.5 Provedba pokusa

Eksperimenti prema Box-Behnken planu pokusa (danom u Tablici 6) provedeni su u manjem mjerilu (Slika 13). Ukupna masa reakcijske smjese iznosila je 15 g.

Postupak

Prvo se dodaje katalizator, zatim i butanol (katalizator GV3 je topiv u alkoholu). U konačnici se dodaje ulje (potrebne mase navedene su u Tablici 7) i reakcijska se smjesa premješta u uljnu kupelj gdje se grije na zadanu temperaturu. Vrijeme se mjeri od trenutka kada reakcijska smjesa dosegne zadanu temperaturu. Vrijeme zagrijavanja varira ovisno o zadanoj temperaturi (4 min za 40 °C do 14 min za 80 °C). Reakcijska se smjesa miješa magnetskom miješalicom. Nakon reakcije, za analizu se odvaja oko 0,5 g uzorka i skladišteno u zamrzivač na -18 °C do trenutka transporta uzoraka na NMR analizu.



Slika 13 – Provedba eksperimenata prema planu pokusa

Tablica 7 – Potrebne mase pojedinih reaktanata za pokuse iz Tablice 6

Broj	Omjer A/U, mol/mol	w_{kat} mas, %	m_{kat} , g	m_{ulje} , g	m_{butanol} , g	m_{ukupno} , g
1	4	2	0,333	10,984	3,716	15,033
2	6	1	0,167	9,851	4,999	15,017
3	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
4	6	1	0,167	9,851	4,999	15,017
5	8	2	0,333	8,768	5,932	15,033
6	4	1	0,167	11,096	3,754	15,017
7	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
8	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
9	4	2	0,333	10,984	3,716	15,033
10	6	3	0,500	9,652	4,898	15,050
11	6	3	0,500	9,652	4,898	15,050
12	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
13	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
14	4	2	0,333	10,984	3,716	15,033
15	6	3	0,500	9,652	4,898	15,050
16	8	3	0,500	8,679	5,872	15,051
17	8	2	0,333	8,768	5,932	15,033
18	8	2	0,333	8,768	5,932	15,033
19	6	1	0,167	9,851	4,999	15,017
20	8	2	0,333	8,768	5,932	15,033
21	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
22	6	3	0,500	9,652	4,898	15,050
23	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
24	4	3	0,500	10,872	3,678	15,050
25	4	2	0,333	10,984	3,716	15,033
26	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
27	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
28	6	2	0,333	9,752	4,948	15,033
29	6	1	0,167	9,851	4,999	15,017
30	8	1	0,167	8,858	5,993	15,018

Ukupna masa smjese (zbroj mase alkohola, ulja i katalizatora) veća je od 15g, a višak predstavlja masa inertne tvari iz katalizatora čija je čistoća 90%.

4. Rezultati i rasprava

U eksperimentalnom je dijelu opisan postupak provođenja pokusa i odabir alkohola, značajnih parametara i radnog područja koje će se istraživati. Provedena su dva preliminarna pokusa s *izo*-butanolom i *n*-butanolom, a nakon toga još četiri pokusa s *n*-butanolom u kojima se pojedinačno određivao utjecaj pojedinih parametara značajnih za ishod reakcije. Rezultati tih pokusa dani su u ovom poglavlju (Tablica 8 i Tablica 9). Najmanja ostvarena konverzija u pokusima s *n*-butanolom iznosila je 54,6 %, a najveća 88,9 %. Nakon preliminarnih ispitivanja uslijedilo je provođenje 30 pokusa iz glavnog dijela rada u kojima je metodom odzivnih površina dobiven značajan model pomoću kojeg je moguće predvidjeti konverziju za bilo koju kombinaciju parametara temperature, vremena reakcije, omjera butanola i ulja i masenog udjela katalizatora. U ovom su poglavlju dani rezultati ovih pokusa i dobivene odzivne površine.

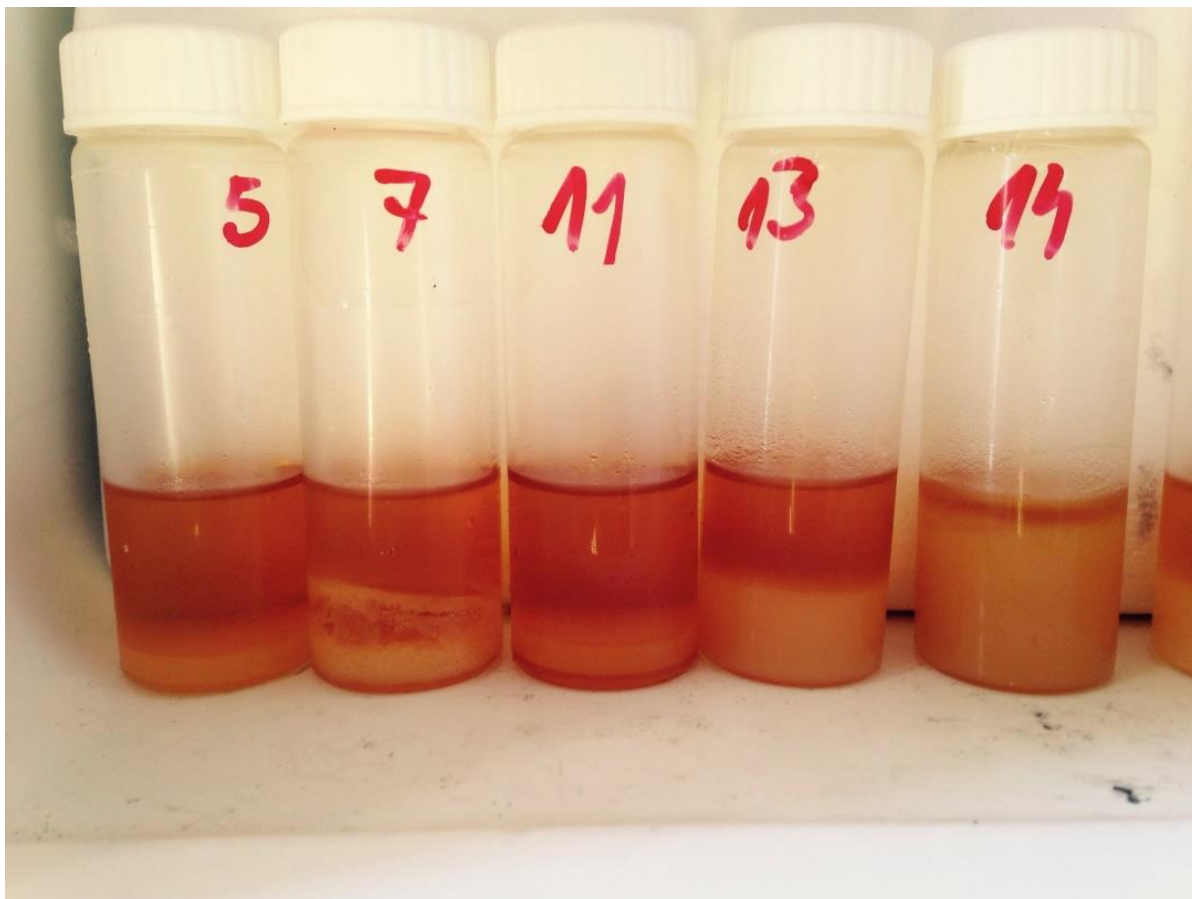
Tablica 8 – Rezultati preliminarnih ispitivanja na različitim alkoholima

Alkohol	T , °C	t , h	Omjer A/U, mol/mol	w_{kat} mas, %	X_{exp} , %
<i>izo</i> -butanol	60	2	6,21	1,75	27,2
<i>n</i> -butanol	60	2	6,21	1,75	73,7

Tablica 9 – Rezultati preliminarnih ispitivanja s *n*-butanolom

Alkohol	T , °C	t , h	Omjer A/U, mol/mol	w_{kat} mas, %	X_{exp} , %
<i>n</i> -butanol	80	2	6,21	1,75	69,4
<i>n</i> -butanol	60	2	6,21	2,5	88,9
<i>n</i> -butanol	60	2	5,21	1,75	71,8
<i>n</i> -butanol	40	2	6,21	1,75	54,6

Na Slici 14 nalaze se reakcijske smjese (nakon vađenja uzorka za analizu) od reakcija broj 5, 7, 11, 13 i 14, koje su se duže vrijeme nalazile u zamrzivaču. Donji, najtanji sloj je glicerol koji se odvojio nakon reakcije kao nusprodukt, iznad njega se nalazi svjetliji sloj kristala (talog), a na samom vrhu je mješavina reaktanata, produkata i nusprodukata. Vidljivo je da je najdeblji sloj glicerola u bočici reakcije 11 što bi, uz pretpostavku jednake mješljivosti komponenti u svakoj bočici, moglo upućivati da ta reakcija ima najveću konverziju (i to će u Tablici 10 biti pokazano). Sloj kristala (taloga) najmanji je kod najvećih konverzija (5, 7 i 11).



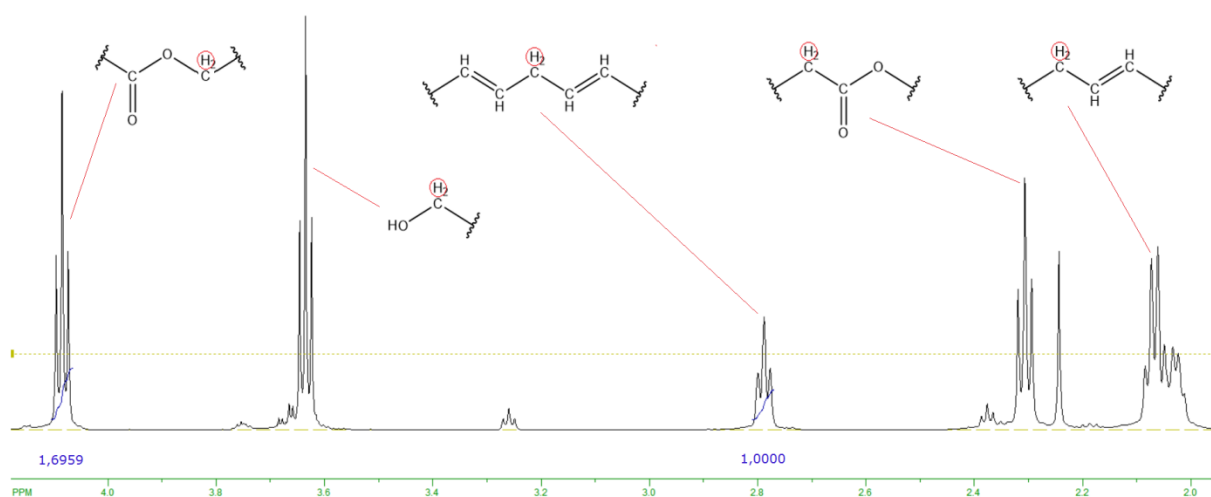
Slika 14 – Uzorci FABE biodizela u zamrzivaču

Konverzija za reakcije može se računati kao omjer površine signala (tripleta) karakterističnog za dva protona iz butilnih estera, tj. iz skupine $-OCH_2$ ($\sigma \approx 4,1$ ppm) i površine signala karakterističnog za dva protona pokraj karboksilne skupine koji predstavlja ukupni sadržaj masnih kiselina u obliku biodizela, slobodnih masnih kiselina, monoglicerida, diglicerida i triglicerida ($\sigma \approx 2,3$ ppm). Problem je što signal s kemijskim pomakom 2,3 ppm (Slika 15), zbog njegove širine, mogu pojačati neželjeni signali pa se u pravilu na ovaj način dobiva manja konverzija od stvarne. Zbog toga, konverzija je izračunata preko signala $\sigma \approx 2,8$ ppm (triplet) koji stvara proton između konjugiranih dvostrukih veza ($=CH-CH_2-CH=$). Prvo je određen omjer signala $\sigma \approx 2,8$ ppm i $\sigma \approx 2,3$ ppm iz početnog, neiskorištenog ulja (NMR spektar sa Slike 10), a nakon toga je konverzija za svaki pokus računata pomoću tog omjera uz sljedeću formulu:

$$X_{exp} = 0,5369 * \frac{P(\sigma \approx 4,1 \text{ ppm})}{P(\sigma \approx 2,8 \text{ ppm})}$$

gdje je 0,5369 navedeni omjer iz neiskorištenog otpadnog ulja, a P/P je omjer površina signala s pomacima 4,1 ppm i 2,8 ppm. Slična konverzija mogla se odrediti i pomoću signala $\sigma \approx 2,0$ ppm koji se u neiskorištenom ulju sa signalom $\sigma \approx 2,3$ ppm nalazi u omjeru 1,7805.

Na Slici 15 prikazan je dio NMR spektra pokusa u kojem je ostvarena najveća konverzija (91,1 %), a u Tablici 10 nalaze se rezultati svih pokusa uz stvarne reakcijske parametre i omjere površina signala.



Slika 15 – NMR spektar pokusa (reakcijske šarže) broj 11 ($X_{exp} = 91,1 \%$)

Tablica 10 – Rezultati svih pokusa uz stvarne vrijednosti parametara

Broj	T , °C	t , h	A/U, mol/mol	w_{kat} , %	P(4,1)/P(2,8)	X_{exp} , %
1	80	2	4	2	1,1013	59,1
2	60	3	6	1	0,7940	42,6
3	60	2	6	2	1,4593	78,3
4	80	2	6	1	0,3341	17,9
5	40	2	8	2	1,5300	82,1
6	60	2	4	1	0,5462	29,3
7	40	3	6	2	1,4679	78,8
8	60	2	6	2	0,6889	37,0
9	60	1	4	2	0,9857	52,9
10	60	1	6	3	1,5342	82,4
11	40	2	6	3	1,6959	91,1
12	60	2	6	2	1,4515	77,9
13	40	1	6	2	1,5128	81,2
14	40	2	4	2	1,2058	64,7
15	60	3	6	3	1,5437	82,9
16	60	2	8	3	1,6932	90,9
17	60	1	8	2	1,5618	83,9
18	80	2	8	2	1,0978	58,9
19	40	2	6	1	0,8110	43,5
20	60	3	8	2	0,8214	44,1
21	80	1	6	2	1,0287	55,2
22	80	2	6	3	0,9380	50,4
23	60	2	6	2	1,6060	86,2
24	60	2	4	3	1,4971	80,4
25	60	3	4	2	1,2185	65,4
26	60	2	6	2	1,5557	83,5
27	80	3	6	2	1,1647	62,5
28	60	2	6	2	1,5780	84,7
29	60	1	6	1	1,0486	56,3
30	60	2	8	1	1,0208	54,8

Pomoću programskog paketa Design Expert provedeno je modeliranje procesa primjenom statističke obrade podataka o konverziji. Nakon odbacivanja jednog od centralnih pokusa (broj 8), dobiven je značajan kvadratni model.

U Tablici 11 dani su rezultati analize varijance (ANOVA). F -vrijednost od 8,67 upućuje na to da je model signifikantan. Postoji samo 0,01 % mogućnosti da je F -vrijednost dobivena kao posljedica greške. U ovom su modelu parametri A, D, BC, A^2 , C^2 i D^2

signifikantni faktori modela. Svi faktori koji imaju p -vrijednost veću od 0,1000 nisu signifikantni.

Tablica 11 – Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za konverziju

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F -vrijednost	p -vrijednost
Model	9323,29	14	665,95	8,67	0.0001
A-Temperatura	1573,23	1	1573,23	20,48	0.0005
B-vrijeme	105,61	1	105,61	1,38	0.2605
C-Omjer A/U	329,70	1	329,70	4,29	0.0572
D- w_{kat}	4551,31	1	4551,31	59,26	< 0.0001
AB	23,52	1	23,52	0,31	0.5887
AC	77,44	1	77,44	1,01	0.3324
AD	57,00	1	57,00	0,74	0.4035
BC	683,82	1	683,82	8,90	0.0099
BD	50,41	1	50,41	0,66	0.4314
CD	56,25	1	56,25	0,73	0.4065
A ²	764,43	1	764,43	9,95	0.0070
B ²	196,63	1	196,63	2,56	0.1319
C ²	438,10	1	438,10	5,70	0.0316
D ²	1220,71	1	1220,71	15,89	0.0014
Ostatak	1075,27	14	76,80	-	-
Nepoklapanje	1017,66	10	101,77	7,07	0.0373
Ukupno	10398,56	28	-	-	-

Dobiven je model sa stvarnim vrijednostima parametara:

$$\begin{aligned}
 \text{konverzija} = & -315,28583 + 3,47925 * \text{Temperatura} + 43,90667 * \text{Vrijeme} \\
 & + 50,70083 * \text{OmjerA/U} + 89,82333 * w_{kat} + 0,12125 * \text{Temperatura} \\
 & * \text{Vrijeme} - 0,11000 * \text{Temperatura} * \text{OmjerA/U} - 0,18875 \\
 & * \text{Temperatura} * w_{kat} - 6,53750 * \text{Vrijeme} * \text{OmjerA/U} + 3,55000 \\
 & * \text{Vrijeme} * w_{kat} - 1,87500 * \text{Omjer A/U} * w_{kat} - 0,027140 \\
 & * \text{Temperatura}^2 - 5,50583 * \text{Vrijeme}^2 - 2,05458 * \text{Omjer A/U}^2 \\
 & - 13,71833 * w_{kat}^2
 \end{aligned}$$

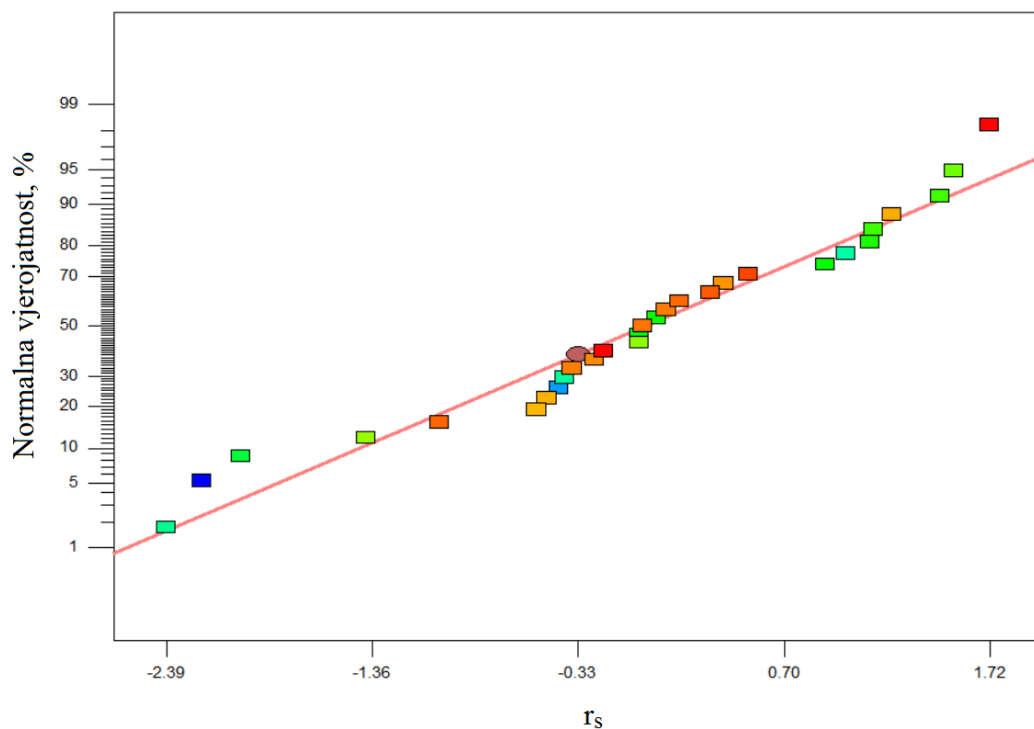
Dok je model s kodiranim vrijednostima parametara sljedeći (na vrijednosti -1,0 i 1):

$$\begin{aligned}
 \text{konverzija} = & +82,12 - 11,45 * A - 2,97 * B + 5,24 * C + 19,48 * D + 2,43 * A * B \\
 & - 4,40 * A * C - 3,78 * A * D - 13,08 * B * C + 3,55 * B * D - 3,75 * C * D \\
 & - 10,86 * A^2 - 5,51 * B^2 - 8,22 * C^2 - 13,72 * D^2
 \end{aligned}$$

gdje su A – temperatura, B – vrijeme, C – Omjer A/U i D – maseni udio katalizatora. Eksperimentalni se rezultati dobro poklapaju s dobivenim modelom o čemu svjedoči korelacijski faktor $R^2 = 0,8966$. Standardna devijacija podataka iznosi 8,76.

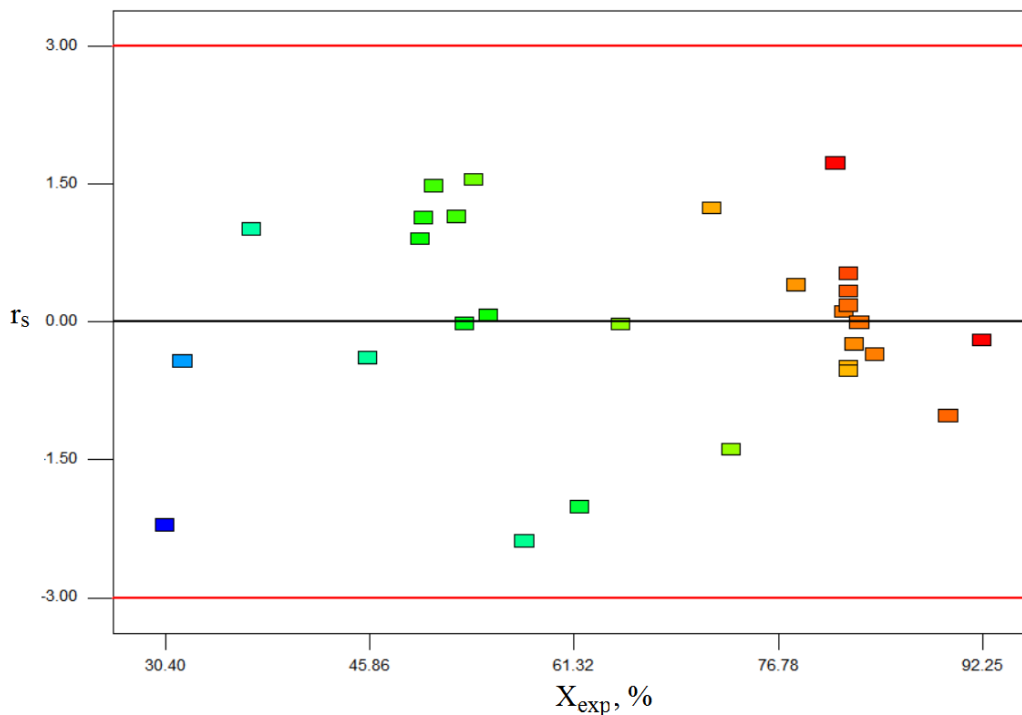
U modelu s kodiranim vrijednostima, parametri se mogu uspoređivati i vidljivo je da od pojedinačnih parametara, udio katalizatora ima najveći pozitivan utjecaj na konverziju. Sva međudjelovanja parametara, osim međudjelovanja temperature i vremena i međudjelovanja vremena i udjela katalizatora, imaju negativan utjecaj na konverziju. Također, od pojedinačnih parametara, povećanje temperature i vremena negativno utječe na konverziju.

Daljnje potvrđivanje valjanosti modela provodi se grafičkim prikazivanjem normaliziranih ostataka prema studentovom t-testu, r_s , s obzirom na normalnu vrijednost (Slika 16).



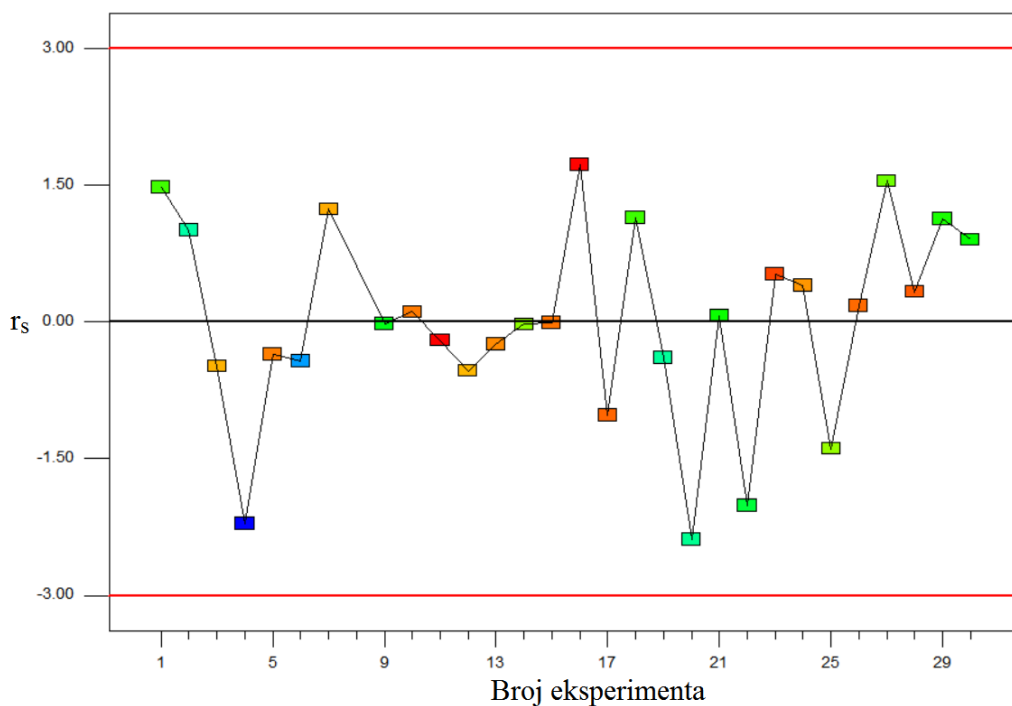
Slika 16 – Grafički prikaz normalnih vrijednosti normaliziranih ostataka, r_s

Valjanost se modela dodatno provjerava ovisnošću studentiziranih ostataka o izračunatim vrijednostima konverzije (Slika 17)



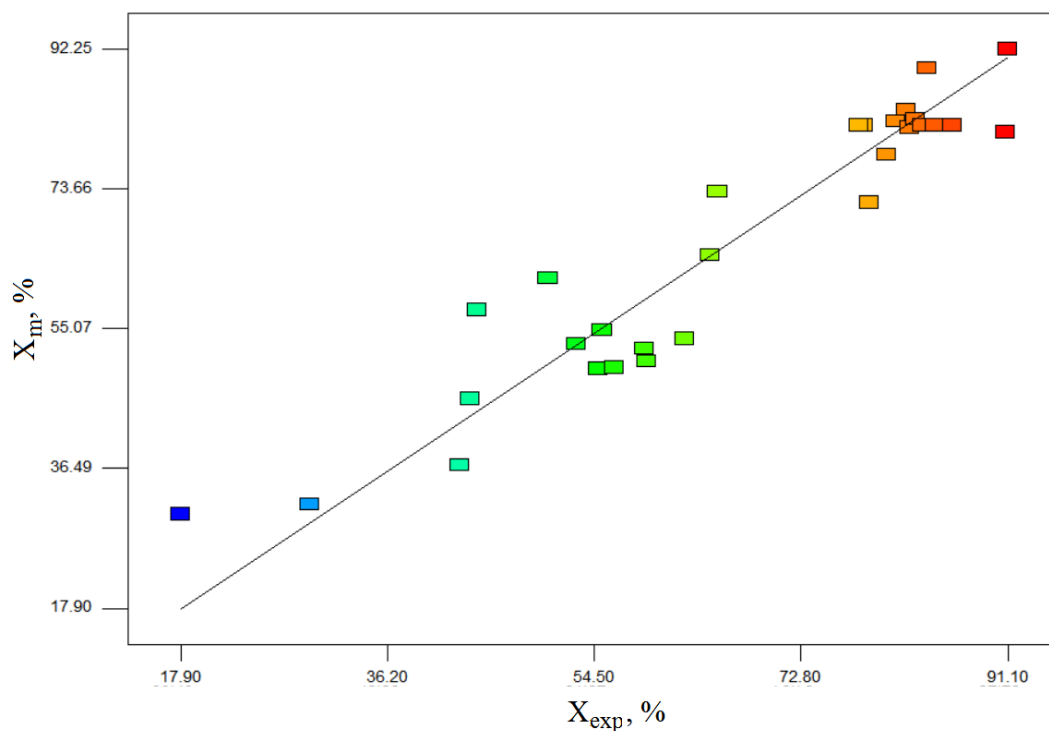
Slika 17 – Raspodjela ostataka, r_s , u odnosu na izračunatu vrijednost konverzije X_{exp}

Oba prethodna testa potvrđuju valjanost modela. Kako bi se potvrdila nezavisnost ispitivanja, odnosno da tijekom ispitivanja nije došlo do međusobnog utjecaja dvaju ili više pokusa, grafički je prikazana ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa (Slika 18). Iz slučajne raspšrenosti točaka i izostanka nekog reda (tendencije) može se zaključiti da su ispitivanja provedena nezavisno jedan o drugom. [30]



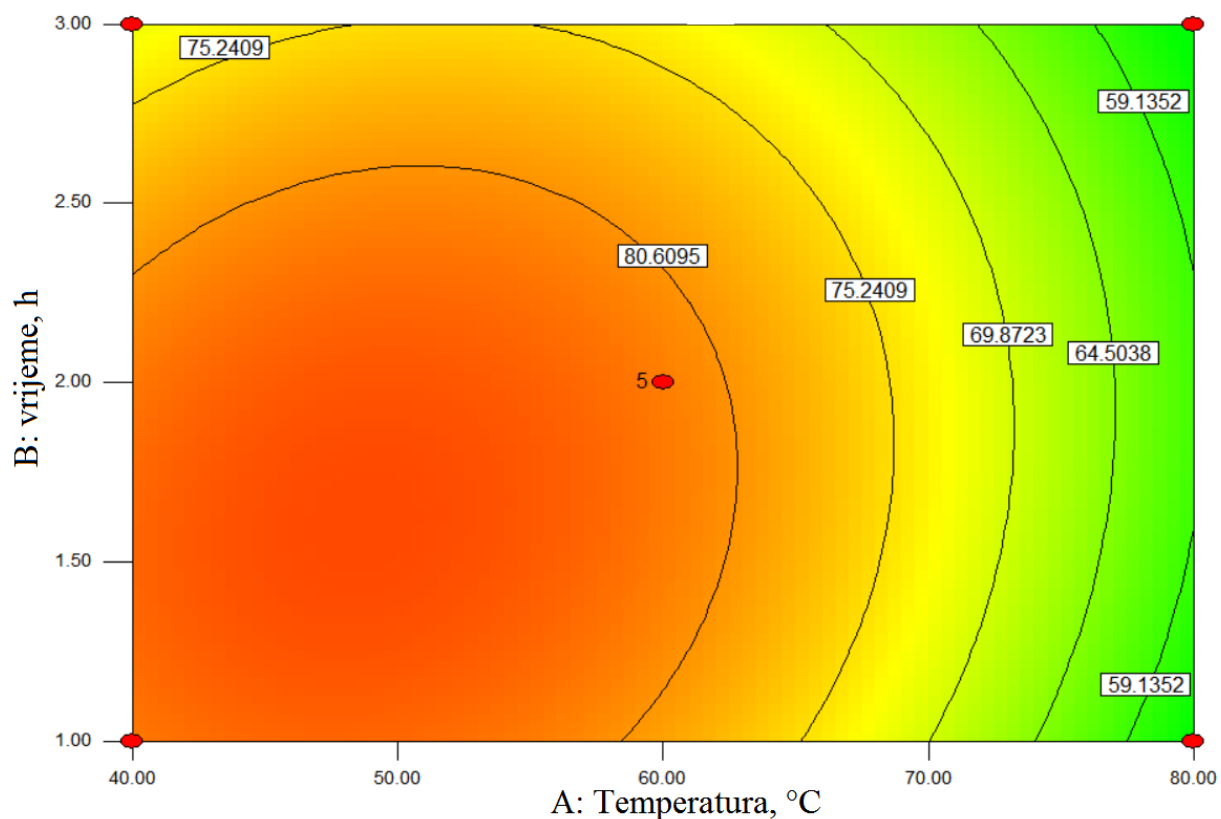
Slika 18 – Raspodjela normaliziranih ostataka, r_s , u odnosu na redni broj

Na Slici 19 nalazi se usporedba konverzija koje predviđa model - X_m (dijagonalna linija) i eksperimentalno određenih konverzija X_{exp} (točke). Za idealno slaganje, točke bi ležale na dijagonali. Model je izrađen tako da najbolje opisuje dobivene eksperimentalne točke i vidljivo je da pojedini pokusi više odstupaju od modela. To neslaganje stvarnosti i modela može se pripisati eksperimentalnoj pogrešci (pogreška u odvagama, odstupanje od zadane temperature ili nezadovoljavajuće miješanje magnetskom miješalicom), ili pogrešci u analizi.



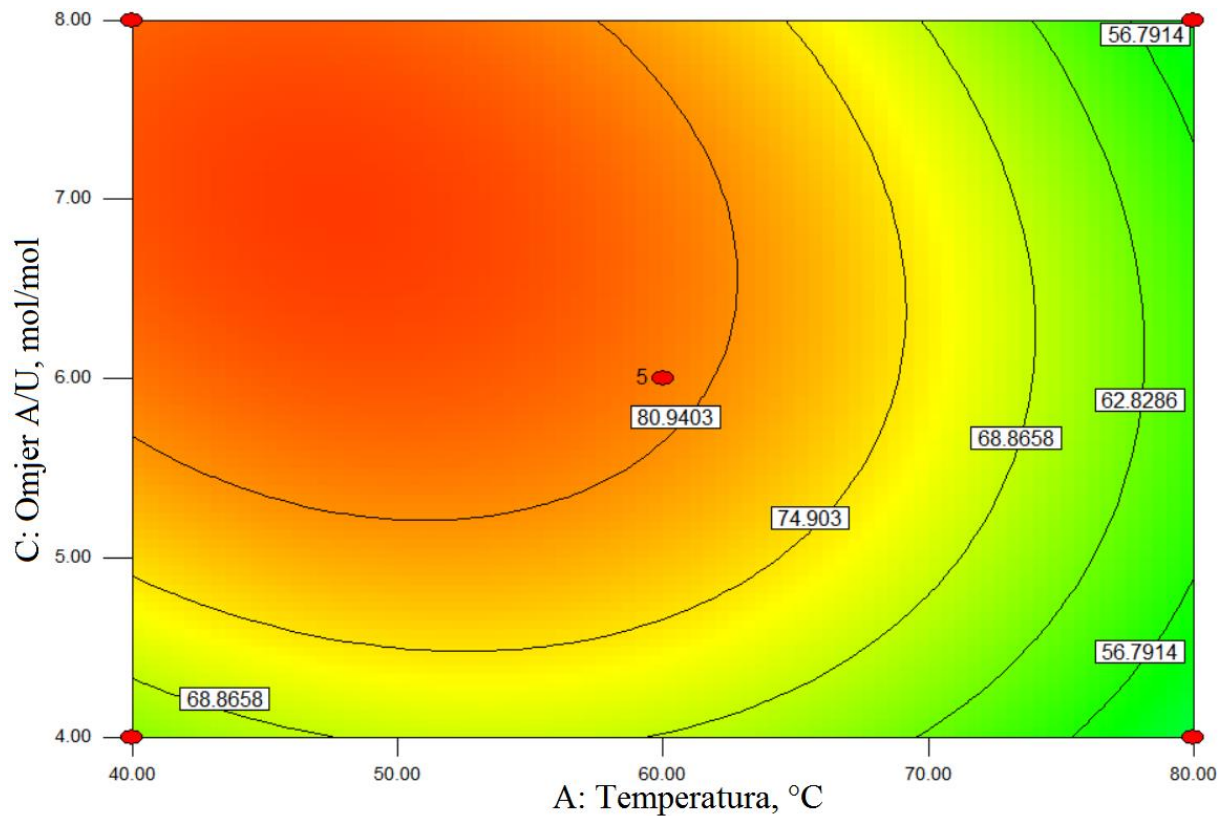
Slika 19 – Usporedba eksperimentalno određenih konverzija (X_{exp}) i konverzija predviđenih modelom X_m

Na svakoj od Slika 20, 21, 22, 23, 24 i 25 prikazana je ovisnost konverzije o dva parametra (faktora) dok su ostala dva držana na srednjoj vrijednosti, tj. grafički je prikazan dobiveni empirijski model. Konture povezuju točke s istom predviđenom konverzijom (X_m).



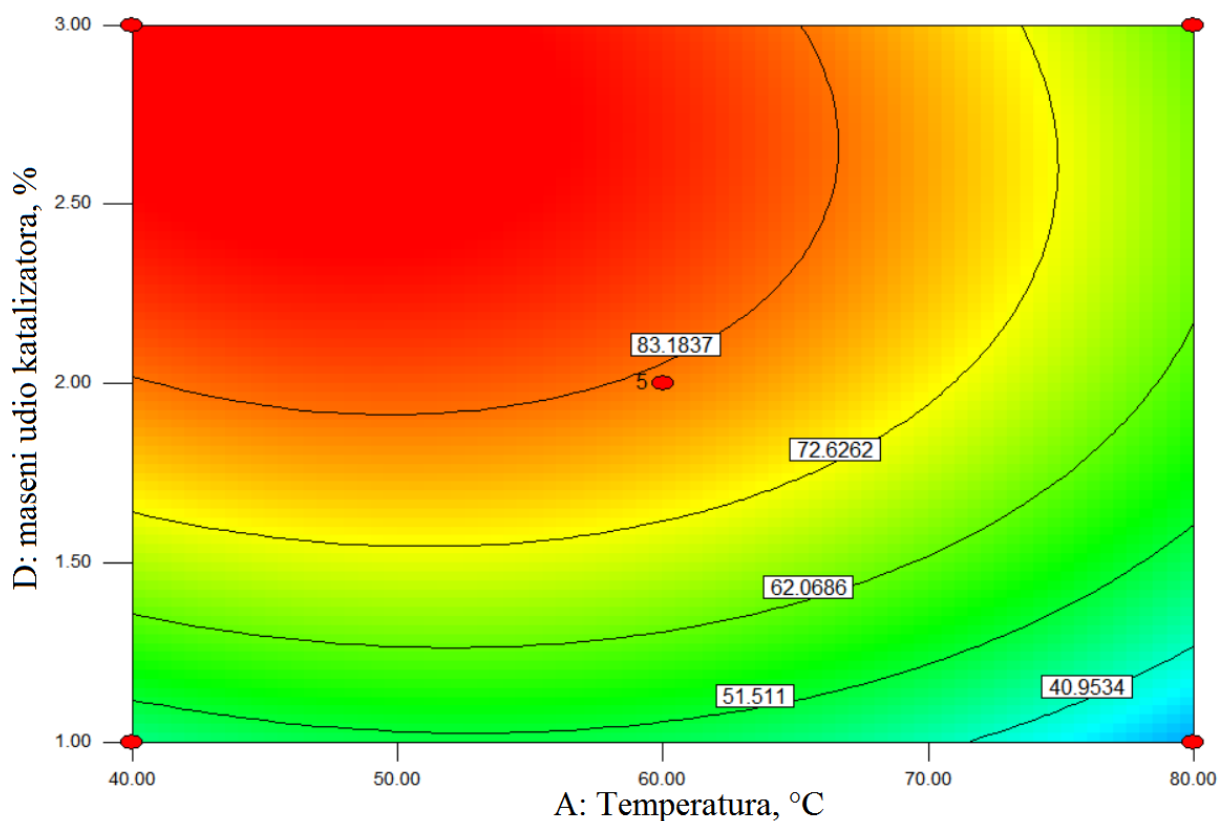
Slika 20 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o temperaturi i vremenu reakcije (omjer butanola i ulja je 6:1, a udio katalizatora 2 %)

Na Slici 20 prikazana je ovisnost konverzije o temperaturi i vremenu reakcije dok su druga dva parametra na srednjim vrijednostima. Općenito, povećanjem temperature raste brzina reakcije, ali će u egzotermnim reakcijama (poput transesterifikacije) povećanje temperature negativno utjecati na stanje ravnoteže. Prema Slici, vidljivo je da negativan utjecaj temperature na točku ravnoteže prevladava pozitivan utjecaj na brzinu reakcije. Konkretnije, brzina reakcije je dovoljno velika i pri temperaturama nižim od 40 °C jer je već i s tim temperaturama moguće postići konverzije preko 80 %. O brzini reakcije govori i vrijeme sa Slike 20 – brzina reakcije je dovoljno velika da se već pri vremenima manjim od 1 h postignu konverzije preko 80 %. Maksimalna konverzija dobiva se na temperaturi oko 50 °C i vremenu oko 1,5 h. Temperatura ima veći utjecaj na konverziju nego vrijeme i zbog toga postoji takav nagib kontura (to je vidljivo i iz modela s kodiranim vrijednostima). Kada se postigne stanje ravnoteže, nastavkom reakcije konverzija se ne bi trebala smanjivati kao što ovaj model predviđa, nego bi trebala ostati ista. Pad konverzije biti će vidljiv i na Slici 23, ali i na Slici 24 uz niže masene udjele katalizatora.



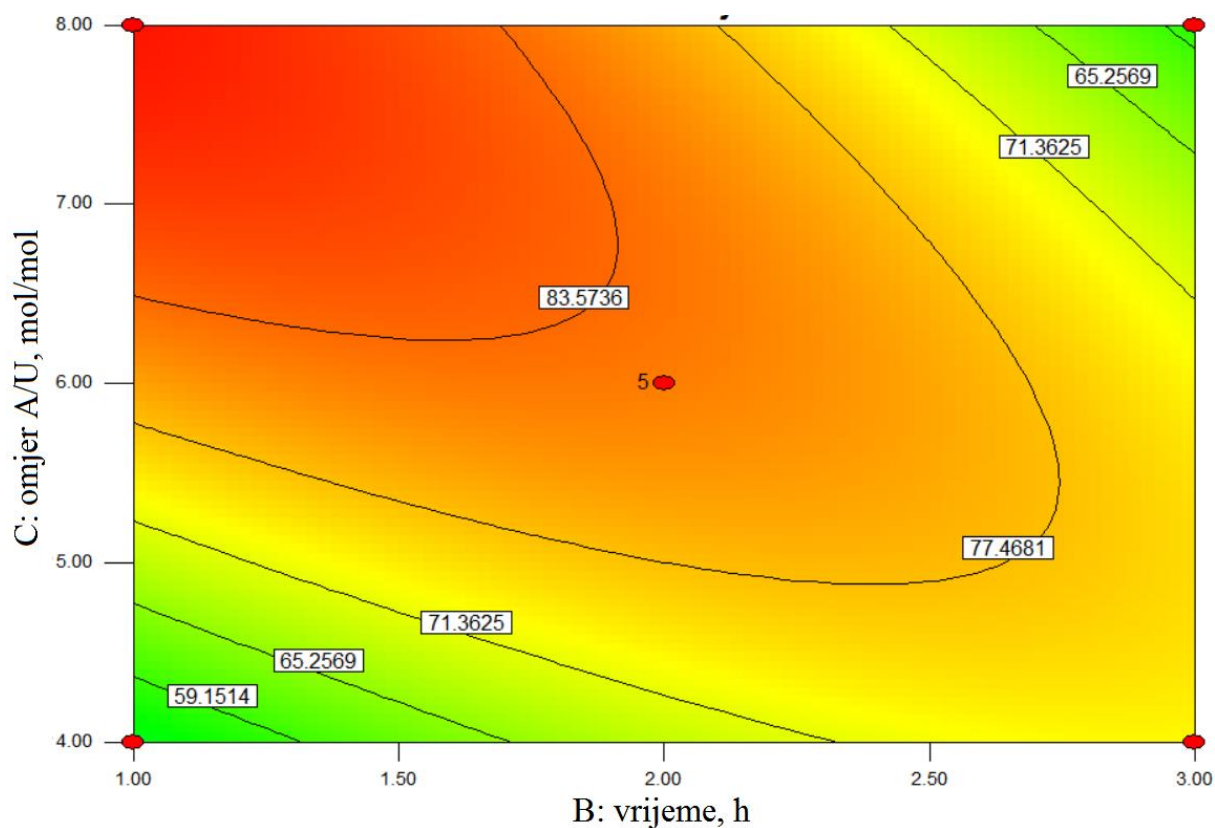
Slika 21 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o temperaturi i omjeru butanola i ulja (vrijeme je 2 h, a udio katalizatora 2 %)

Odzivna površina sa Slike 21 slična je onoj sa Slike 20. Temperatura opet ima veći utjecaj na konverziju od drugog parametra (koji je ovdje omjer butanola i ulja). Povećanje količine alkohola pozitivno utječe na konverziju, ali pri optimiranju treba uzeti u obzir uštedu sirovine uz postizanje zadovoljavajuće konverzije. Maksimalna konverzija dobiva se na 50 °C (kao i na prošlom grafu) i pri omjeru butanola i ulja 7 mol/mol.



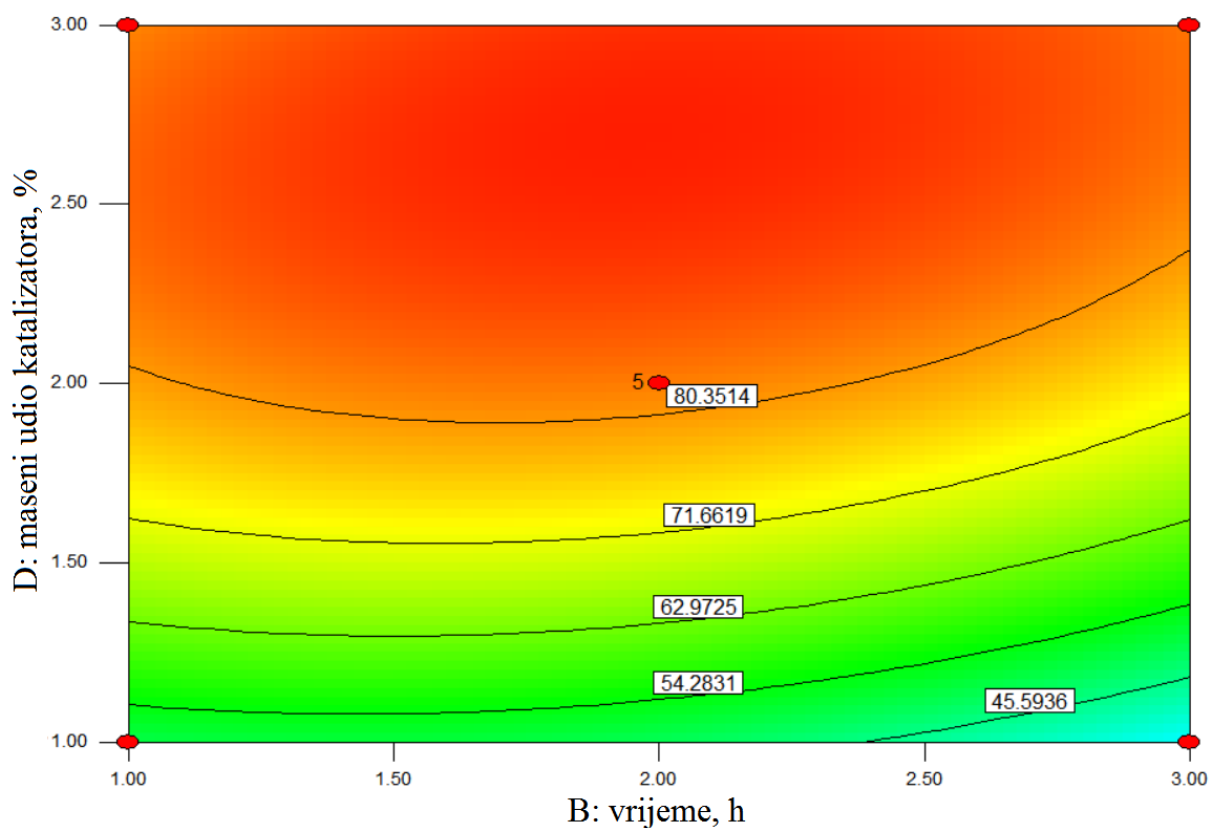
Slika 22 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o temperaturi i masenom udjelu katalizatora (vrijeme je 2 h, a omjer butanola i ulja 6:1)

Na Slici 22 maksimalna konverzija dobiva se na temperaturi manjoj od 50 °C i pri masenom udjelu katalizatora od 3 %. Udio katalizatora ima puno veći utjecaj na konverziju od temperature i taj je utjecaj pozitivan. Pri višim temperaturama, promjenom temperature moguće su veće promjene konverzije. Ovdje također treba uzeti u obzir ekonomsku dimenziju pri optimiranju zbog cijene katalizatora.



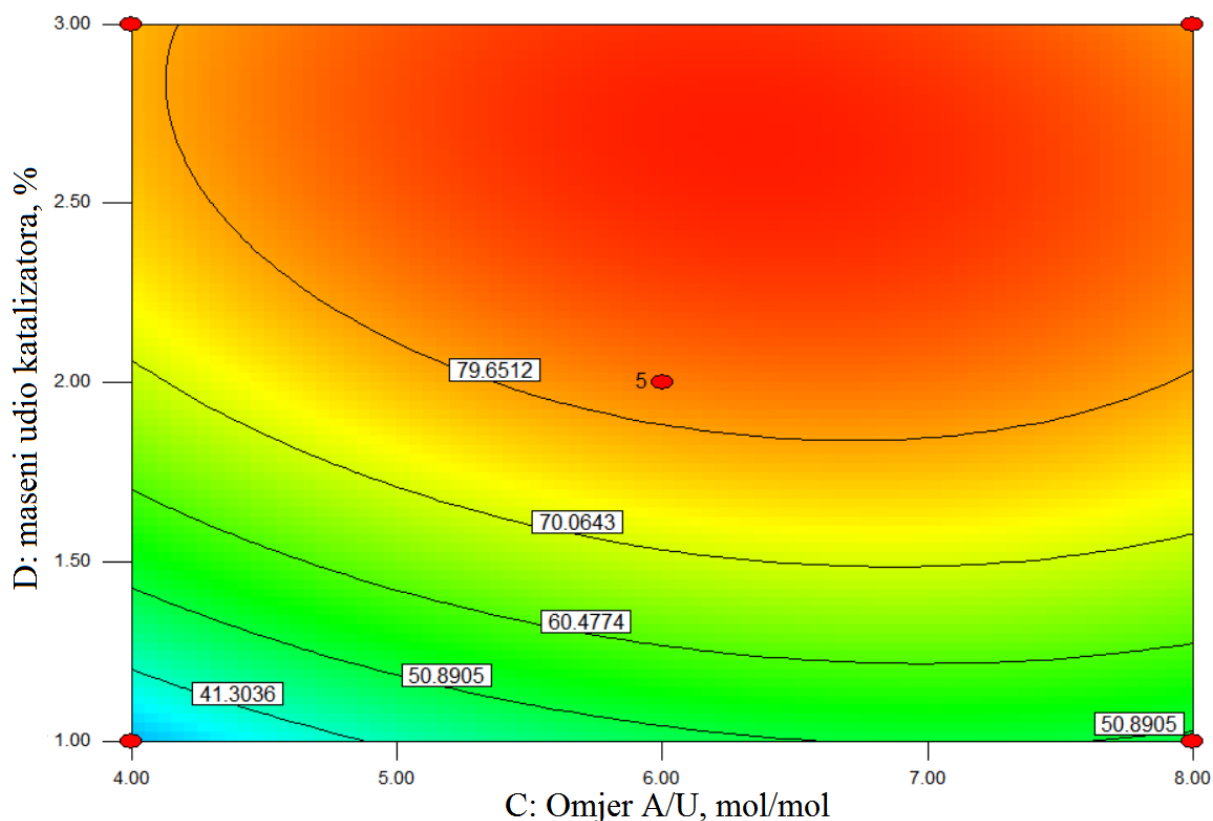
Slika 23 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o vremenu i omjeru butanola i ulja (temperatura je 60 °C, a udio katalizatora 2 %)

Odzivna površina kod koje se varira vrijeme i omjer butanola i ulja (Slika 23) pokazuje maksimum pri malim vremenima (1 h) i velikom suvišku butanola (omjer $A/U = 8$). Maksimalno je područje izduženije nego na prošlim grafovima, a omjer reaktanata više utječe na konverziju nego vrijeme. Prema modelu, konverzije od 80 % moguće je dobiti uz nešto niže količine alkohola ($A/U = 6$) uz vrijeme reakcije od 1 h do 2 h. Slično kao na Slici 20, model s vremenom predviđa pad konverzije (za više omjere butanola i ulja), a za niže omjere raste. Pri nižim je omjerima stoga potrebno više vremena da se postigne stanje ravnoteže, tj. brzina kemijske reakcije je manja. Nakon postizanja stanja ravnoteže, konverzija bi trebala ostati konstantna. Pad konverzije moguć je jedno ako nastaju produkti koji se s vremenom raspadaju.



Slika 24 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o vremenu i udjelu katalizatora (temperatura je $60\text{ }^\circ\text{C}$, a omjer butanola i ulja 6:1)

Na Slici 24 prikazana je odzivna površina na kojoj se mijenjaju vrijeme i maseni udio katalizatora, a druga dva parametra su na srednjim vrijednostima. Utjecaj vremena gotovo je zanemariv u usporedbi s utjecajem katalizatora. Kao što je i prije komentirano, konverzije preko 80 % dobivaju se već i pri 1 h i pri svim udjelima katalizatora preko 2 %. Pri višim se masenim udjelima katalizatora predviđa jednaka konverzija nakon 1 h i nakon 3 h što je u skladu s teorijom da ne bi trebalo biti promjene konverzije nakon postizanja stanja ravnoteže. Pri nižim masenim udjelima katalizatora model predviđa pad konverzije s vremenom.



Slika 25 – Ovisnost izračunate konverzije X_m o omjeru butanola i ulja i udjelu katalizatora (temperatura je 60 °C, a vrijeme 2 h)

Izduženo maksimalno područje sa Slike 25 znači da se pri širokom rasponu omjera alkohola i ulja mogu dobiti visoke konverzije pod uvjetom da se koristi veća količina katalizatora (više od 2 %). Pri nižim omjerima alkohola, potrebna je veća količina katalizatora. Maksimalno se područje nalazi kod $A/U = 6,5$ mol/mol i udjela katalizatora 2,75 %.

4.1 Optimiranje reakcije transesterifikacije iz otpadnog ulja i biobutanola

Nakon što su analizirani konturni dijagrami i izveden model, bilo je potrebno provesti optimiranje procesa kroz različite funkcije cilja i tako potvrditi, odnosno provjeriti valjanost empirijskog modela. Provedena su četiri pokusa od kojih je svaki imao različite uvjete, a svima je bilo zajedničko postizanje maksimalne konverzije ili ciljanje potpune konverzije. Drugi ciljevi mogu biti smanjenje temperature, ušteda alkohola (smanjenje omjera A/U), ušteda katalizatora ili ušteda vremena. Odabrane funkcije cilja nalaze se u Tablici 12.

Tablica 12 – Odabrane funkcije cilja za optimizaciju transesterifikacije iz otpadnog suncokretova ulja

/	Pokus	Op1	Op2	Op3	Op4
$T, ^\circ\text{C}$	Cilj	-	-	-	-
	Raspon	*	*	*	10-100
	Važnost	-	-	-	-
t, h	Cilj	-	-	-	-
	Raspon	*	*	*	0,5-7
	Važnost	-	-	-	-
$A/U, \text{mol/mol}$	Cilj	-	min	-	-
	Raspon	*	3-8	3-12	3-16
	Važnost	-	2	-	-
$w_{\text{kat}}, \%$	Cilj	min	min	-	min
	Raspon	*	*	*	*
	Važnost	5	3	-	3
$X, \%$	Cilj	max	max	max	ciljano 100
	Raspon	do 100	do 100	do 100	do 100
	Važnost	5	5	5	5

U Tablici 12 * označava osnovni radni raspon (dan u Tablici 5), a – znači da određeni parametar ne određuje funkciju cilja za pokus. Cilj Op1 pokusa bio je dobiti najveću konverziju uz uštedu katalizatora, cilj Op2 bio je smanjiti i količinu korištenog alkohola i korištenog katalizatora. Op3 osmišljen je za istraživanje šireg područja alkohola (od stehiometrijske količine 3:1 do 12:1) i otkrivanje utjecaja na konverziju budući da bi pri provođenju reakcije u većem mjerilu postojala regeneracija butanola pa korištenje većeg omjera ima manji ekonomski značaj od situacije gdje se uopće ne regenerira reaktant. Pokus Op4 osmišljen je za istraživanje reakcije u širem području vremena uz uštedu katalizatora i s ciljem postizanja potpune konverzije (100 %).

Tablica 13 – Modelom predviđeni pokusi, predviđene konverzije X_m i ostvarene konverzije X_{exp}

Br	$T, ^\circ\text{C}$	t, h	Omjer A/U	$w_{\text{kat}}, \%$	$X_m, \%$	f	$X_{\text{exp}}, \%$
Op1	45,7	1,00	8,00	1,26	78,8	0,803	67,3
Op2	54,0	2,49	4,54	1,86	73,1	0,644	71,1
Op3	47,6	1,01	8,65	2,33	100,0	1,000	86,1
Op4	40,5	0,50	9,82	1,38	92,4	0,869	84,9

U Tablici 13 dani su podaci za pokuse prema odabranim funkcijama cilja iz Tablice 12. X_m je konverzija predviđena modelom, a X_{exp} eksperimentom određena konverzija za zadani pokus.

Faktor željenosti f označava poklapanje predviđenog pokusa (i njegovih predviđenih rezultata) s važnostima ciljeva iz pojedine funkcije cilja (1 znači potpuno poklapanje predviđenog pokusa s funkcijom cilja, a 0 znači nepoklapanje).

Rezultati pokusa su ispod predviđenih, ali se dobro poklapanje vidi kod pokusa Op2 u kojem je dobivena apsolutna greška od 2 % i utvrđeno je da je moguće ostvariti određenu uštedu butanola i katalizatora, ali na račun vremena reakcije (koje je iznosilo približno 2 h i 30 min). U pokusu Op3, u kojem je predviđeno dobivanje potpune konverzije uz ekstrapolaciju utjecaja omjera butanola i ulja, ostvarena je najveća konverzija iz ovog seta pokusa što znači da je pogođen trend ponašanja konverzije. Rezultat dobiven u Op4 je također jako blizu predviđenom (s apsolutnom greškom od 7,5 %), no otkriveno je da su uz vrijeme reakcije od 30 min moguće iznimno visoke konverzije uz temperaturu na donjoj granici radnog područja i jako malu količinu katalizatora. Pokusom Op4 pokazana je valjanost modela izvan istraživanog radnog područja vremena.

Proveden je još jedan pokus s omjerom reaktanata i udjelom katalizatora iz Op4, ali na sobnoj temperaturi (izmjerena temperatura reakcijske smjese 28 °C) i s vremenom 4 h. Otkriveno je da se reakcija u znatnoj mjeri odvija i pri sobnoj temperaturi (28 °C), a ostvarena konverzija iznosila je 52,9 %.

5. Zaključak

U radu je korišteno otpadno restoransko ulje za koje se pokazalo da ima visoku kvalitetu s obzirom na ključne parametre (sadržaj vode i kiselinski broj, tj. sadržaj slobodnih masnih kiselina). Kao katalizator za transesterifikaciju ulja korišten je novi gvanidinski katalizator GV3 za koji je u prethodnim istraživanjima otkriveno da ima visoku aktivnost za reakciju ulja s nižim alkoholima. U preliminarnim istraživanjima dobivena je veća konverzija s *n*-butanolom (73,7 %) nego *izo*-butanolom (27,2 %) i stoga je u daljnjem istraživanju korišten *n*-butanol. U programskom paketu Design Expert izrađen je Box-Behnken plan pokusa prema kojem su se četiri najvažnija reakcijska parametra (temperatura, vrijeme, maseni udio katalizatora, molarni omjer reaktanata) varirala na tri razine kodiranih vrijednosti -1, 0 i 1. Primjenom NMR analize na uzorke iz svakog pokusa, dobiveni su smisleni i jednoznačni rezultati koji upućuju na to da količina katalizatora ima najveći utjecaj na konverziju, a najmanji utjecaj ima vrijeme reakcije. To je i potvrđeno nakon što je izrađen empirijski model metodom odzivnih površina (RMS). Pomoću modela, a uz različite funkcije cilja, određeno je četiri naknadna pokusa koji su potvrdili valjanost modela u smislu predviđanja trenda kretanja konverzije, ali su u stvarnosti dobivene manje konverzije nego što su predviđene modelom. Najprihvatljivije rezultate pokazao je pokus broj 4 (Op4) u kojem je cilj bio ostvariti potpunu konverziju (100 %) uz uštedu katalizatora s faktorom važnosti 3, a dopušteno je ekstrapoliranje temperature, vremena i omjera butanola i ulja. Za Op4 predviđena je konverzija od 92,4 % na temperaturi 40,5 °C, u vremenu 30 min, s omjerom butanola i ulja 9,82 mol/mol i masenim udjelom katalizatora od 1,38 %. U stvarnosti je dobivena konverzija od 84,9 %. Za poboljšanje procesa, osim odabira optimalnih parametara, potrebno je i razdvajati tvari iz konačne reakcijske smjese i regenerirati reaktante (naročito biobutanol ako se koriste ovako veliki omjeri reaktanata, odnosno alkohol u velikom suvišku). Moguća je i imobilizacija katalizatora na organskim i anorganskim polimerima i njegova regeneracija, ali je takav heterogeni katalizator manje aktivan.

6. Popis simbola i kratica

ANOVA	Analysis of variance, analiza varijance
A	Ulazni parametar, temperatura, °C
B	Ulazni parametar, vrijeme, h
C	Ulazni parametar, molarni omjer butanola i ulja, mol/mol
CDCl ₃	Deuterirani kloroform
D	Ulazni parametar, maseni udio katalizatora, %
DoE	Design of Experiments, planiranje pokusa
FABE	Fatty Acid Butyl Esters, butilni esteri masnih kiselina
FAME	Fatty Acid Methyl Esters, metilni esteri masnih kiselina
GV3	<i>N,N,N'</i> -tris(3-dimetilamino)propil gvanidin
¹ H NMR	Protonska nuklearna magnetska rezonanca
<i>l</i>	Kvantni broj spina
Omjer A/U	Molarni omjer butanola i otpadnog ulja, mol/mol
<i>R</i> ²	Koeficijent korelacije
R', R'', R'''	Općenito organske skupine (obično alkilne)
<i>r</i> _s	Normalizirani ostatak
RMS	Response Surface Methodology, metoda odzivnih površina
<i>T</i>	Temperatura, °C
<i>t</i>	Vrijeme, h
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
<i>w</i> _{kat}	Maseni udio katalizatora, %
<i>X</i> _{exp}	Eksperimentalno određena konverzija, %
<i>x</i> _{<i>i</i>}	ulazni faktor (parametar) procesa <i>i</i>
<i>X</i> _m	Modelom predviđena konverzija, %
<i>y</i>	odziv procesa
<i>σ</i>	Kemijski pomak, ppm

7. Literatura

1. Parlov Vuković J., Primjena spektroskopije NMR u analizi biodizela, Kem. Ind. 65 (1-2) (2016) 17-24
2. Kiš D., Jurić T., Emert R., Plašćak I., Alternativno gorivo – biodizel, Agriculture, Vol.12 No.1 (2006) 41-46
3. Wörgetter, M., Pilotprojekt Biodisel. Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Heft Nr 26 (1991.) Weiselburg, Austrija.
4. Sinčić D., Biodizel: Svojstva i tehnologije proizvodnje, Kem. Ind. 58 (2) (2009) 97-98
5. Mustapić Z., Krička T., Stanić Z., Biodizel kao alternativno motorno gorivo, Energija, god. 55, br.6., (2006) 634-657
6. Sinčić D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I, Kem. Ind. 63 (1-2) (2014) 19-31
7. <https://web.anl.gov> (08.08.2016.)
8. <http://biodiesel.org> (07.08.2016)
9. Yang P. M., Lin Y. C., Comparison of carbonyl compound emissions from a diesel engine generator fueled with blends of *n*-butanol, biodiesel and diesel, Energy 90 (2015) 266-273
10. Liu H., Wang X., Experimental and simulation investigation of the combustion characteristics and emissions using *n*-butanol/biodiesel dual-fuel injection on a diesel engine, Energy (2014) 1-12
11. Saleh J., Tremblay A. Y., Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, Fuel, Vol. 89, Issue 9 (2010) 2260-2266
12. Austic G., Shore S., Characterization of the effect of high voltage current on the enhancement of biodiesel/glycerin separation, <http://www.biofuels.coop>
13. Xie Q.-G. et al., Separation of oily sludge and glycerol from biodiesel processing waste by coagulation, Songklanakarin J. Sci. Technol. 33 (6) (2011) 669-703
14. Conteras-Andrade I. et al., Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR, Fuel Process. Technol. Vol. 132 (2015) 99-104
15. Leung D., Wu X., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Applied Energy 87 (2010) 1083-1095
16. Iličković Z. et al., Effect of Catalyst on Transesterification of Waste Vegetable Oils from Food Processing Facility, Agric. Conspec. Sci. Vol. 74 (2009) No. 3 187-190

17. Ilmi M., Hommes A., Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system, *Biochem. Eng. J.* 114 (2016) 110-118
18. Racar M., Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa dobivanja biodizela metodom odzivnih površina, Rad za rektorovu nagradu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2014
19. <http://www.bioenergywiki.net> (08.08.2016.)
20. Kaminski W., Tomczak E., Górak A., Biobutanol – production and purification methods, *Ecol. Chem. Eng., S* Vol. 18, No. 1 (2011)
21. <http://www.dupont.com> (20.08.2016.)
22. Ofori-Boateng C. et al., Comparative Analysis of the Effect of Different Alkaline Catalysts on Biodiesel Yield, *World. Appl. Sci. J.* 16 (10) (2012) 1445-1449
23. Schuchardt U. et al., Transesterification of Vegetable Oils: A Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1) (1998) 199-210
24. Freedman B. et al., Transesterification Kinetics of Soyabean Oil, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 63, No. 10 (1986)
25. Singh A., He. B., Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts, *Appl. Eng. Agric.* Vol 22(4) 597-600
26. Sales A., Production of biodiesel from sunflower oil and ethanol by base catalyzed transesterification, MSc Thesis, Department of Chemical Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Švedska (2011)
27. Rashid U. et al., Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, *Biomass Bioenergy* Vol. 132 (2015) 99-104
28. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (15.08.2016.)
29. McMullan M., Garica-Bea A., Substituted conformationally restricted guanidine derivatives: Probing the $\alpha 2$ -adrenoceptors' binding pocket, *Eur. J. Med. Chem.* 123 (2016) 48-57
30. Racar M., Optimiranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja upotrebom novih gvanidinskih katalizatora, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015
31. <http://proleksis.lzmk.hr> (07.08.2016.)
32. Alvarez L. F., Design Optimization based on Genetic Programming, doktorska disertacija, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Bradford, UK (2000)
33. Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, str. 450

34. Ukrainczyk, M., Planiranje pokusa u industriji, Hr. Čas. za preh. tehnologiju, bioteh. i nutr. 5 (2010) 96–105
35. <http://www.mathworks.com> (27.08.2016.)
36. <https://onlinecourses.science.psu.edu> (27.08.2016.)
37. <http://www.itl.nist.gov> (27.08.2016.)
38. <http://www.weibull.com> (27.08.2016.)
39. Lopresto C. G. et al., Enzymatic transesterification of waste vegetable oil to produce biodiesel, Ecotox. Environ. Safe. Vol 121 (2015) 229-235
40. Glasovac Z., Maksić M. E., Synthesis and properties of novel guanidine bases. *N,N,N'*-tris(3-dimethylaminopropyl)-guanidine, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 8733-8736
41. <http://chem.ch.huji.ac.il> (28.08.2016.)
42. <http://www.rsc.org> (28.08.2016.)
43. <ftp://prelog.chem.pmf.hr> (28.08.2016.)
44. <https://sestar.irb.hr> (30.08.2016.)

8. Životopis

Stjepan Džalto rođen je 17. svibnja 1994. godine u Vinkovcima. Osnovnu školu August Cesarec pohađao je u Ivankovu od 2001. do 2009. U razdoblju od 2009. do 2013. Pohađao je gimnaziju Matije Antuna Reljkovića, smjer opća gimnazija. Sudjelovao je na državnom natjecanju iz informatike 2012., a sljedeće godine osvojio je prva mjesta na županijskim natjecanjima iz kemije i informatike te treće mjesto iz matematike.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu upisao je 2013., preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Prve dvije godine studija ostvario je uspjeh od 5,00 i zbog toga primio nagradu Fakulteta za najboljeg studenta 1. godine (2013./14.) i nagradu za najboljeg studenta 2. godine (2014./15.) preddiplomskih studija.

Stručnu praksu odradio je 2015. godine u Institutu za elektrotehniku, Končar (Odjel za obnovljive izvore energije). U akademskoj godini 2014./15. bio je demonstrator na predmetu Opća i anorganska kemija, a 2015./16. na predmetima Primjena i programiranje računala, Fizikalna kemija I, Fizikalna kemija II i Analitička kemija.

Koautor je stručnog članka „Simulacija jednostavne linearne regresije“ koji je prihvaćen za objavljivanje u časopisu Kemija u industriji. Od ostalih aktivnosti, 2015. godine sudjelovao je u programu razmjene studenata „Tandem program Regensburg“, a 2016. u programu „Making growth sustainable – Social Entrepreneurship“.