

# Napredni separacijski procesi pročišćavanja biodizela

---

**Tomurad, Irena**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:673379>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Irena Tomurad

**Završni rad**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Irena Tomurad

# **NAPREDNI SEPARACIJSKI PROCESI PROČIŠĆAVANJA BIODIZELA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva:  
prof. dr. sc. Bruno Zelić  
prof. dr. sc. Aleksandra Sander  
prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, rujan 2017.

## **Sažetak**

Kako bi se postigli propisani standardi kvalitete biodizela potrebno je nakon sinteze provesti i njegovo pročišćavanje. Pri tome se koriste različite metode pročišćavanja kojima je cilj, uz postizanje zadovoljavajuće kvalitete goriva, i očuvanje okoliša, što u konačnici otvara mogućnost zamjene konvencionalnog dizela s biodizelom. Proizvodnjom biodizela dolazi do nastanka produkta koji sadrži onečišćenja neprihvatljiva za upotrebu u dizelskim motorima. Nakon razdvajanja sirovog biodizela od nusprodukata, biodizel i dalje sadrži tragove onečišćenja koji se moraju ukloniti, pri čemu se sve više koriste napredni separacijski procesi. Kao metode pročišćavanja biodizela u ovom radu opisani su suho ispiranje, membranske tehnologije i ekstrakcija. Osim ovih separacijskih procesa, ukratko je spomenuta i metoda ispiranja vodom, koja se kao metoda pročišćavanja biodizela danas više ne preporuča. Usporedbom opisanih metoda pokazano je da je ekstrakcija najučinkovitija metoda pročišćavanja biodizela s najvećim potencijalom primjene u budućnosti.

**Ključne riječi:** biodizel, pročišćavanje biodizela, ekstrakcija, membranske tehnologije

## Summary

In order to achieve prescribed biodiesel quality standards, it is necessary to carry out its purification after the synthesis. During the process, various different methods of purifications are used to achieve satisfactory fuel quality and to preserve the environment, which in the end opens up the possibility of replacing conventional diesel fuel with biodiesel. Production of biodiesel results in formation of a product that contains pollutants that are unacceptable to use in diesel engines. After the separation of crude biodiesel from the byproducts, biodiesel still contains traces of pollutants that need to be removed with advanced separation processes that are increasingly used. In this paper, as biodiesel purification methods, dry rinse, membrane technology and extraction are described. In addition to these separation processes, the water-washing method is briefly mentioned, which today is no longer recommended as a biodiesel purification method. Comparison of described methods showed that extraction is the most efficient method of biodiesel purification with greatest potential for future use.

**Key words:** biodiesel, biodiesel purification, extraction, membrane technology

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Biodizel .....	2
2.2. Specifikacije biodizela .....	2
2.3. Proizvodnja biodizela .....	4
2.4. Proces pročišćavanja biodizela .....	5
2.5. Utjecaj na okoliš .....	7
2.5.1. Pozitivan utjecaj .....	7
2.5.2. Negativan utjecaj .....	7
3. Pregledni dio .....	9
3.1. Suho pranje .....	9
3.1.1. Adsorpcija .....	9
3.1.2. Ionska izmjena .....	11
3.2. Membranske tehnologije .....	14
3.2.1. Membrane .....	14
3.2.2. Pročišćavanje biodizela membranskim tehnologijama .....	15
3.2.3. Membranski reaktori .....	19
3.3. Ekstrakcija .....	21
3.3.1. Ionske otopine .....	22
3.3.2. Eutektične otopine .....	23
3.3.3. Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom .....	24
3.4. Usporedba metoda pročišćavanja biodizela .....	27
4. Zaključak .....	29
Literatura .....	30
Životopis .....	34

# 1. Uvod

Ideja korištenja goriva na bazi biljnog ulja postoji već stoljećima, no tek je u posljednje vrijeme privukla značajan interes. Biodizel kao izvor energije je u zadnjih nekoliko godina postao značajno gorivo, prvenstveno zbog njegove mogućnosti obnavljanja, biorazgradivosti te smanjene emisije štetnih plinova u okoliš. Potencijal biljnog ulja kao goriva otkrio je poznati znanstvenik devetnaestog stoljeća Rudolf Diesel. Rudolf Diesel je 1912. godine rekao "Uporaba biljnog ulja kao goriva se ne čini bitnom danas, ali upravo ta ulja mogu s vremenom postati jednako bitna kao petrolej i ugljen danas." [1]. Interes za razvojem goriva na bazi biljnih ulja u to vrijeme se nije razvio zbog povoljnih i lako dostupnih petrolejskih proizvoda. Danas je interes za biodizelskim proizvodima znatno veći i njihovim usavršavanjem teži se rješavanju problema poput onečišćenja okoliša, porasta cijena dizelskih goriva te iscrpljivanja neobnovljivih izvora energije.

U procesu proizvodnje biodizela dobivaju se nusprodukti kao što su sapun i glicerol. Nakon separacije biodizela i nusprodukata, tragovi glicerola i sapuna zaostaju u biodizelu. Prisutnost sapuna i glicerola može dovesti do prekomjernog trošenja motora i problema sa skladištenjem goriva. U ovom radu opisani su napredni separacijski procesi pročišćavanja biodizela u svrhu dobivanja produkta koji odgovara hrvatskim i europskim standardima (HRN EN 14214) [2].

## 2. Opći dio

### 2.1. Biodizel

Biodizel je definiran od strane Američkog društva za testiranje i materijale (ASTM) kao mono alkil ester masnih kiselina dobivenih iz obnovljivih izvora energije kao što su biljna ulja ili životinjske masti [3]. Biodizel je alternativno gorivo za dizelske motore sličnih fizikalno-kemijskih svojstava konvencionalnom dizelskom gorivu. Ono je obnovljivo, biorazgradivo i gorivo sigurno za okoliš, posjeduje viši cetanski broj od naftnih goriva te ne sadrži ni sumpor ni aromatske spojeve [4]. Svojstva biodizela rezultiraju njegovom ne toksičnošću, čistom izgaranju te je, u usporedbi s naftnim gorivima, emisija ugljikovog monoksida, ne izgorjenih ugljikovodika,  $SO_x$  i čađe puno manja [5].

### 2.2. Specifikacije biodizela

Kako bi se smanjio rizik opasnosti od mehaničkog kvara te produljio vijek trajanja motora, uvedene su standardne specifikacije koje definiraju kvalitetu biodizela. Prvi standard za biodizel je uveden u Austriji 1991. godine za metil ester uljane repice koji se koristio kao dizelsko gorivo [3]. Nakon toga propisani su standardi u Sjevernoj Americi (ASTM D6751) te europski standard (EN 14214). U Tablici 1 dane su granice parametara unutar kojih svojstva biodizela moraju biti kako bi zadovoljila europski standard EN 14214. Gustoća i cetanski broj ovise o izboru ulja. Nečistoće, kao što su slobodan i ukupan glicerol, udio vode i slično, moraju biti ograničene u biodizelu jer njihova prisutnost može dovesti do degradacije goriva tijekom skladištenja i do značajnih problema u radu motora [3].



Tablica 1. Europski standard za specifikacije biodizela [6]

<b>Svojstvo</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Donja granica</b>	<b>Gornja granica</b>	<b>Test-metoda</b>
<b>Udio estera</b>	%	96,5	-	EN 14103
<b>Gustoća pri 15 °C</b>	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675/EN ISO 12185/EN12185
<b>Viskoznost pri 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104/EN 14105
<b>Temperatura zapaljenja</b>	°C	>101	-	EN ISO 2719/EN ISO 3679
<b>Udio sumpora</b>	mg/kg	-	10	EN ISO 20846/EN ISO 20884
<b>Cetanski broj</b>	-	51,0	-	EN ISO 5165
<b>Udio sulfatnog pepela</b>	%	-	0,02	ISO 3987
<b>Udio vode</b>	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
<b>Ukupno onečišćenje</b>	mg/kg	-	24	EN 12662
<b>Korozija bakrene trake (3 sata pri 50 °C)</b>	procjena	Klasa 1	Klasa 1	EN ISO 2160
<b>Stabilnost oksidacije, 110 °C</b>	sati	8	-	EN 14112
<b>Kiselinska vrijednost</b>	mgKOH/g	-	0,5	EN 14104
<b>Jodna vrijednost</b>	-	-	120	EN 14111

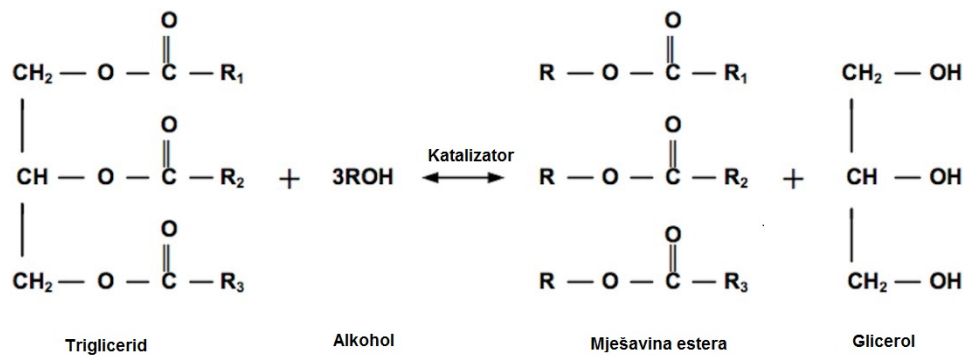
Tablica 1. (nastavak) Europski standard za specifikacije biodizela [6]

<b>Metil-ester</b>				
<b>linolenske kiseline</b>	%	-	<b>12</b>	<b>EN 14103</b>
<b>Polinezasićeni metil ester</b>				
	%	-	1	EN 14103
<b>Udio metanola</b>	%	-	0,2	EN 14110
<b>Udio monoglicerida</b>	%	-	0,7	EN 14105
<b>Udio diglicerida</b>	%	-	0,2	EN 14105
<b>Udio triglicerida</b>	%	-	0,2	EN 14105
<b>Slobodan glicerol</b>	%	-	0,02	EN 14105/EN 14106
<b>Ukupan glicerol</b>	%	-	0,25	EN 14105
<b>Skupina I metala (Na+K)</b>	mg/kg	-	5	EN 14108/EN14109/EN14538
<b>Skupina II metala (Ca+Mg)</b>	mg/kg	-	5	EN 14538
<b>Udio fosfora</b>	mg/kg	-	4	EN 14107

## 2.3. Proizvodnja biodizela

Osnovni načini proizvodnje biodizela su izravna primjena i miješanje, mikroemulzifikacija, termalno krekiranje ili piroliza i transesterifikacija. Najpoznatija i najčešće korištena metoda je transesterifikacija, reakcija ulja s alkoholom, pri čemu se kao produkt dobivaju ester i glicerol [3]. Na Slici 1 je prikazana jednadžba kemijske reakcije transesterifikacije pri čemu  $R_1$ ,  $R_2$

i R<sub>3</sub> predstavljaju lance ugljikovodika koje nazivamo masne kiseline. Za uobičajena biljna ulja i životinjske masti to su masne kiseline od 16-18 ugljika s 0-3 dvostrukih veza.



Slika 1. Reakcija transesterifikacije [3]

U reakciji transesterifikacije mogu se koristiti razni alkoholi kao što su metanol, etanol, propanol i butanol. Metanol i etanol se koriste najčešće zbog njihove niske cijene i mogućnosti recikliranja, odnosno ponovne uporabe nakon reakcije [7]. Kao što je vidljivo iz jednadžbe kemijske reakcije (Slika 1) transesterifikacija je ravnotežna reakcija. Kako bi se potaknula reakcija u smjeru dobivanja produkata, potrebno je koristiti suvišak alkohola. Standardni molarni omjer alkohola i triglicerida koji se koristi je 3:1, a u praksi se često koristi omjer od 6:1 ili 12:1 kako bi se postiglo maksimalno iskorištenje reakcije. Glavni produkti reakcije su metil esteri masnih kiselina – FAME (eng. *fatty acid methyl ester*) i glicerol, no budući da je reakcija reverzibilna i da je alkohol u suvišku, neizreagirano ulje, metanol, tragovi vode i preostalog katalizatora nerijetko zaostaju u konačnom produktu [3,7].

## 2.4. Proces pročišćavanja biodizela

Pročišćavanje sirovog biodizela često je tehnički zahtjevan zadatak što u konačnici podiže cijenu proizvodnje konačnog produkta. Čistoća biodizela mora odgovarati propisanim europskim standardima navedenim u Tablici 1.

Veća količina nečistoća u biodizelu utječe na samu kvalitetu goriva te može uzrokovati razna oštećenja u motoru. Neke od mogućih posljedica prisustva onečišćujućih tvari u biodizelu navedene su Tablici 2.

Tablica 2. Utjecaj nečistoća na biodizel i motor [2]

<b>Nečistoća</b>	<b>Posljedica</b>
<b>Slobodne masne kiseline (FFA – eng. <i>free fatty acids</i>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- korozija dijelova motora</li> <li>- niska oksidativna stabilnost</li> </ul>
<b>Voda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- formiranje FFA</li> <li>- korozija</li> <li>- rast bakterija (blokiranje filtera)</li> <li>- smanjenje topline sagorijevanja</li> </ul>
<b>Gliceridi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- kristalizacija</li> <li>- povećanje viskoznosti</li> <li>- formiranje naslaga na klipovima i ventilima</li> </ul>
<b>Katalizator/sapun</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- oštećenja dijelova motora</li> <li>- korozija</li> <li>- nastajanje naslaga</li> </ul>
<b>Glicerol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- problemi sa skladištenjem</li> <li>- nastajanje naslaga</li> <li>- povećana emisija aldehida i akroleina</li> </ul>
<b>Metanol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- raspadanje prirodne gume</li> <li>- smanjenje temperature zapaljenja</li> <li>- smanjenje viskoznosti i gustoće</li> <li>- korozija</li> </ul>

Proizvodnja visoko kvalitetnog biodizela zahtijeva više od jednog procesa pročišćavanja. Neke od metoda koje se koriste uključuju gravitacijsko taloženje, centrifugiranje, ispiranje vodom, adsorpciju,

destilaciju, filtraciju i druge metode koje će biti opisane detaljnije u preglednom dijelu ovog rada.

## **2.5. Utjecaj na okoliš**

### **2.5.1. Pozitivan utjecaj**

Jedan od najznačajnijih pozitivnih utjecaja uporabe biodizela je smanjenje emisije stakleničkog plina, a posebno emisije ugljikovog(IV) oksida. Smanjenje emisije u odnosu na konvencionalna dizelska goriva postignuto je zbog toga što biljke apsorbiraju jednaku količinu CO<sub>2</sub> emitiranu sagorijevanjem biodizela [8]. Biodizel se može proizvoditi iz sirovina koje nisu upotrebljive u prehrambene svrhe i koje se mogu uzgajati na područjima nepogodnim za proizvodnju prehrambenih proizvoda te zbog toga proces proizvodnje biodizela nema negativnih utjecaja na uzgoj sirovina za prehrambene potrebe. Još jedan od pozitivnih utjecaja uporabe biodizela je smanjenje trošenja ozonskog omotača. Emisija NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> plinova utječe na razaranje ozonskog omotača, a s obzirom da je sagorijevanjem biodizela emisija tih plinova smanjena, isto tako je u odnosu na upotrebu fosilnih goriva smanjeno trošenje ozonskog omotača [8].

### **2.5.2. Negativan utjecaj**

Uporaba biodizela uzrokuje pojavu eutrofikacije, odnosno neprirodnog stvaranja vodenih sustava poput algi, pri čemu kao posljedica dolazi do odumiranja životinjskih vrsta te promjene u samoj kvaliteti vodenog sustava. Također, upotrebom biodizela dolazi do acidifikacije, povećane kiselosti u tlu, vodama i biljnim organizmima, što također negativno utječe na okoliš [8]. Masovna proizvodnja sirovina za proizvodnju biodizela zahtijeva rušenje šuma i obradu vegetacije što kao posljedicu ima otpuštanje veće količine CO<sub>2</sub> u atmosferu. Osim toga, kod proizvodnje sirovine za biodizel često se koriste velike količine umjetnih gnojiva, što dovodi do povećane emisije N<sub>2</sub>O i NO<sub>x</sub> plinova [8]. U konačnici, mnogi negativni utjecaji proizvodnje biodizela

su posljedica potrebe društva za masovnom proizvodnjom, što dovodi do potpune kontradiktornosti jer je jedan od osnovnih razloga proizvodnje i upotrebe biodizela smanjenje negativnih utjecaja upotrebe fosilnih goriva.

## 3. Pregledni dio

Tradicionalan način pročišćavanja biodizela je ispiranje vodom. Postoji više varijacija ispiranja vodom kao što su ispiranje deioniziranom vodom, kiselinom i vodom te organskim otapalima i vodom [2]. Ova metoda pročišćavanja zahtijeva velike količine vode što rezultira akumulacijom velikih količina otpadne vode. Prema istraživanju koje su proveli Tu i sur. utrošeno je oko deset litara vode na litru proizvedenog biodizela [9]. Ovakav gubitak vode je neprihvatljiv i iz tog razloga su se razvile druge metode pročišćavanja koje uključuju manju potrošnju vode ili su potpuno bezvodne.

### 3.1. Suho pranje

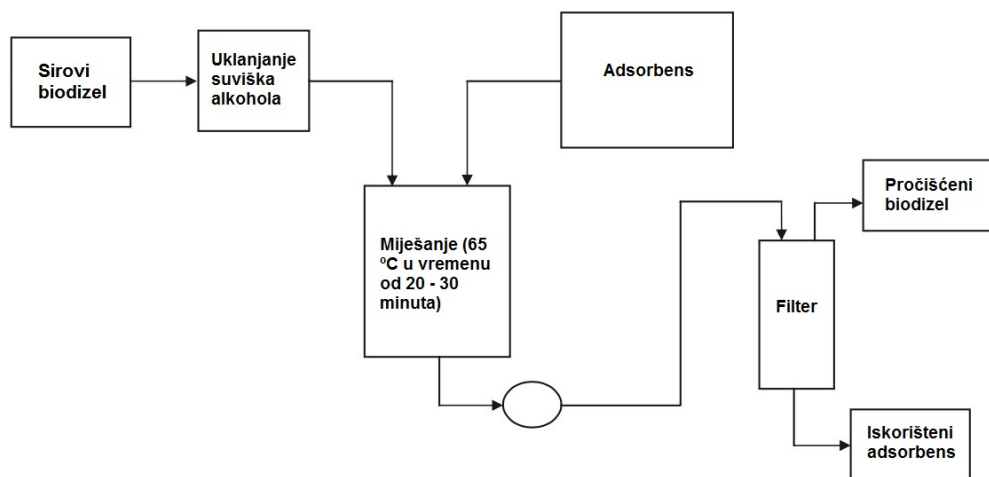
Suho pranje je metoda pročišćavanja biodizela uporabom adsorbensa ili smola za ionsku izmjenu. Adsorbensi posjeduju bazične i kisele adsorpcijske položaje i lako privlače polarne tvari kao što su glicerol i metanol [10]. Smole za ionsku izmjenu su netopljive matrice u obliku malih perlica proizvedenih iz organskih polimernih supstrata [11]. Najčešće korišteni materijali su silikati (Magnesol ili Trisyl), smole za ionsku izmjenu (amberlit ili purolit), celuloza, aktivna glina, aktivni ugljen, aktivna vlakna i slično [11].

#### 3.1.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojemu se plin ili kapljevina akumuliraju na površini krutine ili kapljevine, pri čemu se formira molekularni, ionski ili atomski film. Molekule, atomi ili ioni koji se adsorbiraju na površinu adsorbensa nazivaju se adsorbanti [12]. Do adsorpcije dolazi zbog postojanja privlačnih sila između adsorpcijske površine i adsorbiranih molekula. Ovisno o tome koje su privlačne sile prisutne adsorpcija može biti fizikalna ili kemijska. Kod fizikalne adsorpcije privlačne sile su relativno slabe, posljedica su slabih van der Waalsovih i elektrostatskih sila. Kod

kemijske adsorpcije privlačne sile su posljedica kemijske veze i ovakva vrsta adsorpcije je za razliku od fizikalne adsorpcije ireverzibilna [13].

Pročišćavanje biodizela uporabom adsorbensa se provodi na način da se adsorbens dodaje u sirovi biodizel, a proces se provodi pri temperaturi 65 °C u vremenu od 20-30 minuta [10]. Shematski prikaz suhog ispiranja biodizela upotrebom adsorbensa prikazan je na Slici 2, a vidljivo je da se u procesu koristi i filtracija u svrhu povećanja učinkovitosti ove metode.



Slika 2. Shematski prikaz suhog ispiranja biodizela upotrebom adsorbensa [10]

Komercijalno dostupni adsorbensi koji ne zahtijevaju prethodno ispiranje vodom su Magnesol D60 ili sintetski magnezijev silikat koje proizvodi Dallas Group of America. Osim njih, upotrebljava se i Amberlite™ BD10DRY™ tvrtke Rohm & Haas. Ovi adsorbensi uklanjaju nečistoće koje su topljive u vodi te sapun, slobodan glicerol, slobodne masne kiseline, digliceride, monogliceride i sumpor koji nisu topljivi u vodi. Silika gel se isto tako pokazao kao dobar adsorbens za uklanjanje glicerola i slobodnih masnih kiselina iz biodizela [13].

Obrada biodizela s Magnesolom ili sintetskim magnezijevim silikatom, prema Atadashi i sur. [11] popraćeno je filtriranjem kroz filter veličine 5 µm, 1 µm te 0,45-0,55 µm. Dobiveni produkt je zadovoljavao i američki i europski standard kvalitete za biodizel. Magnesol ima veliki afinitet prema metalnim onečišćenjima, mono i digliceridima, slobodnom glicerolu i suvišku



metanola te slobodnim masnim kiselinama i sapunu, što je omogućilo dobivanje vrlo čistog produkta [11].

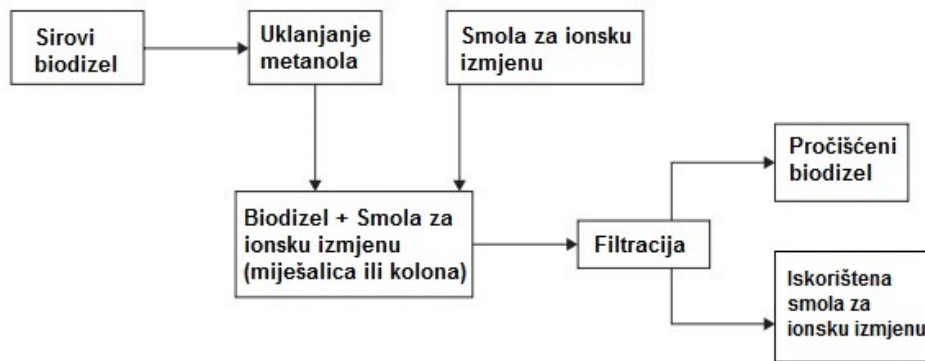
Druge adsorbense kojima se postigla prihvatljiva čistoća biodizela istražio je Atadashi [10]. U ovom istraživanju biodizel je pročišćen primjenom aktivne gline veličine zrna od 0,1 do 1,5 mm. Upotreba manjih zrna daje bolje rezultate i veću čistoću, no otežava uklanjanje utrošenog adsorbensa nakon procesa pročišćavanja. Uzorci biodizela pročišćavani su i aktivnim ugljenom nanešenim u kromatografsku kolonu visine 15 cm (u kojoj se nalazilo 2 g aktivnog ugljena) pri čemu je dobiven biodizel koji je zadovoljavao američke standarde. Osim ovih materijala ispitan je i silika gel pri čemu je proces pročišćavanja proveden u vakuumu uz miješanje, pri temperaturi 90 °C u trajanju od 90 minuta. Rezultati su pokazali da je uklonjen gotovo sav glicerol, ali i velika količina glicerida. Naknadnim uklanjanjem metanola i vode dobiveni biodizel zadovoljavao je europski standard.

### **3.1.2. Ionska izmjena**

Ionska izmjena ili elektrostatska adsorpcija odnosi se na Coulombove privlačne sile između iona i nabijenih funkcionalnih skupina. Ionski izmjenjivači su kruti materijali koji imaju sposobnost preuzeti na sebe nabijene ione iz otopine, a istovremeno u otopinu otpustiti ekvivalentnu količinu drugih iona. Ionski izmjenjivači su građeni od matrice s pozitivnim ili negativnim viškom naboja [14]. Reakcija izmjene iona između dviju nemješljivih faza, uglavnom krute i kapljevite, naziva se ionska izmjena. U reakciji, ion iz otopine je zamijenjen ionom iz krutine. Važno je naglasiti da se struktura krute faze ne mijenja tijekom reakcije te da je ovaj fenomen dinamičan, a njegova učinkovitost ovisi o kontaktnom vremenu između otopine i ionske smole [14].

Smole koje se koriste za ionsku izmjenu kod pročišćavanja biodizela su male stirenske perle prekrivene polarnim funkcionalnim skupinama koje sudjeluju u reakciji ionske izmjene sa spojevima u okolnoj kapljevitoj fazi [15]. Smole za ionsku izmjenu se sastoje od kiselih i bazičnih adsorpcijskih

mjesta i imaju afinitet prema polarnim spojevima kao što su metanol, glicerol, gliceridi, metali i sapuni [14]. Kao i kod upotrebe adsorbensa proces se provodi pri 65 °C u vremenu od 20-30 minuta, a shema pročišćavanja biodizela ionskom izmjenom je prikazana na Slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz suhog ispiranja biodizela upotrebom smole za ionsku izmjenju [14]

Komercijalno dostupne smole za ionsku izmjenju su PD206 proizvođača Purolit, BD10 Dry proizvođača Rohm & Haas [15] te T45BD i T45BDMP tvrtke Thermax [15]. U Tablici 3 navedena su svojstva i funkcionalne skupine ovih smola.

Beross i sur. [14] biodizel su ispirali sa smolama za ionsku izmjenju tako da je struja biodizela prolazila kroz kolonu smole nanešene u staklenu cijev. Analiza uzoraka pročišćenog biodizela pokazala je da smole za ionsku izmjenju imaju sposobnost smanjiti maseni udio glicerola na 0,01 % te u velikoj mjeri ukloniti sapun, no metanol ne uklanjaju toliko učinkovito.

Tablica 3. Svojstva smola za ionsku izmjenu [15]

<b>Smola</b>	<b>T45BD</b>	<b>T45BDMP</b>	<b>PD206</b>	<b>BD10</b>
<b>Proizvođač</b>	Thermax	Thermax	Purolite	Rohm&Haas
<b>Funkcionalna skupina</b>	Sulfonske kiseline	Sulfonske kiseline	Sulfonske kiseline	Sulfonske kiseline
<b>Ionski oblik</b>	Vodik	Vodik	Vodik	Vodik
<b>Veličina čestica</b>	0,4-1,2 mm	0,4-1,2 mm	nepoznato	nepoznato
<b>Gustoća</b>	80 g mL <sup>-1</sup>	40 g mL <sup>-1</sup>	80 g mL <sup>-1</sup>	80 g mL <sup>-1</sup>

## 3.2. Membranske tehnologije

### 3.2.1. Membrane

Membrane su polupropusne barijere koje razdvajaju različite komponente otopine dopuštajući ograničen prolaz određenih komponenata struje na selektivan način [16]. Membrane mogu biti homogene ili heterogene, simetrične ili nesimetrične u svojoj strukturi te mogu biti neutralne ili nositi pozitivan ili negativan naboj ili oboje [3]. Transport kroz membrane može biti posljedica konvekcije, difuzije, indukcije električnog polja, gradijenta koncentracije, temperature ili tlaka [11]. Membrane se klasificiraju kao organske i anorganske [10]. Organske membrane su inicijalno građene od celuloze, no kasnije je celuloza zamijenjena s poliamidima, polisulfonima, polikarbonatima i drugim sličnim polimerima [11]. Sintetski polimeri znatno poboljšavaju kemijsku stabilnost i otpornost prema razgradnji uzrokovanoj mikroorganizmima [10]. Anorganske membrane, kao što su primjerice keramičke membrane, imaju velik potencijal u procesima pročišćavanja biodizela. Prednost keramičkih membrana pred organskim membranama je njihova poboljšana mehanička otpornost i jača struktura, bolja otpornost prema koroziji i toplini, mogućnost regeneracije i otpornost prema djelovanju mikroorganizama [3].

Odabir membrane (organske ili anorganske) ovisi o sustavu u kojem se membrane primjenjuju. U Tablici 4 prikazana je usporedba prednosti i nedostataka organskih i anorganskih membrana. Ekonomski gledano, polimerne membrane su isplativije, no zato su strukturno slabije i nestabilnije, ali i dalje vrlo pogodne za separaciju u vodenim otopinama i nekim plinovima. Anorganske membrane su skuplje no dugotrajnije i puno stabilnije, a do sada su se primjenjivale u malim razmjerima.

Tablica 4. Usporedba organskih i anorganskih membrana [16,11]

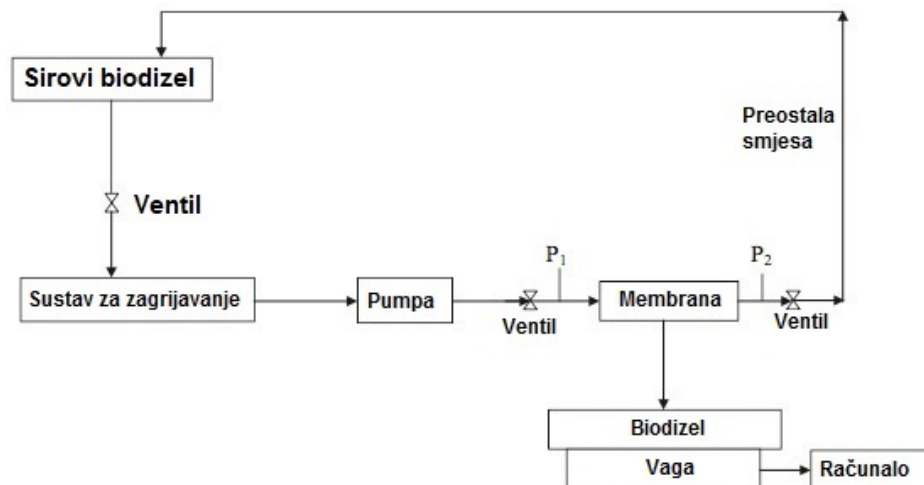
Membrana	Prednosti	Nedostaci	Primjena
<b>Organske</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jeftine</li> <li>- dobra kontrola kvalitete</li> <li>- fleksibilnost u proizvodnji</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- slaba struktura</li> <li>- osjetljive na pH i temperaturu</li> <li>- kratak vijek trajanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- obrada vode i plina</li> <li>- obrada biogoriva</li> </ul>
<b>Anorganske</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- stabilne</li> <li>- nisu osjetljive na pH</li> <li>- dugotrajna primjena</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- krte</li> <li>- skupe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- obrada vode i biogoriva</li> </ul>

### 3.2.2. Pročišćavanje biodizela membranskim tehnologijama

Membranske tehnologije su dobro poznate separacijske metode za pročišćavanje vode i razdvajanje proteina [17]. Mnogi autori proveli su eksperimente na raznim vrstama membrana u različitim procesnim uvjetima. Rezultati tih eksperimenata ukazuju na velik potencijal membranskih tehnologija u pročišćavanju biodizela. Jedan od takvih eksperimenata proveli su He i sur. [18]. Mjerenja su se provodila u laboratorijskom mjerilu uz upotrebu organskih i anorganskih membrana. Procesi kojima je pročišćavan biodizel su mikrofiltracija, ultrafiltracija i nanofiltracija. Membranska ekstrakcija je korištena za uklanjanje glicerola iz enzimske reakcije i sirovog biodizela, a membranska separacija za uklanjanje glicerola u procesu rafiniranja. Membransko pročišćavanje pokazalo je izvrsne rezultate, učinkovitost membranske ekstrakcije glicerola iznosila je više od 80%, a membranskom separacijom postignuto je 96,6 %-tno uklanjanje glicerola, što je unutar propisanih parametara američkog

standarda (ASTM D6715). Kod dva eksperimenta provedena s mikrofiltracijom, zadržavanje glicerola posljedica je nastajanja kapljica sapuna i glicerola. Kod ultrafiltracije uklanjanje glicerola ovisilo je o veličini kapljica glicerola nastalih zbog dodavanja vode. Autori eksperimenta navode da su membranske tehnologije obećavajući mehanizmi za pročišćavanje biodizela, no za upotrebu u većem mjerilu treba obratiti pozornost na stabilnost sustava i financijske zahtjeve [18].

Atadashi i sur. [19] su proveli eksperiment pročišćavanja biodizela pomoću keramičke ultrafiltracijske membrane. Biodizel je proizveden u laboratoriju iz metanola i palminog ulja koje je komercijalno dostupno, uz KOH kao katalizator. Reakcija se provodila sat vremena na temperaturi od 60 °C. Nakon reakcije produkt koji se sastojao od biodizela, glicerola i drugih nusproizvoda ostavljen je da se slegne preko noći te je zatim dekantiran. Donja, glicerolom bogata faza, je uklonjena, a gornja, biodizelom bogata faza, je prebačena u spremnik za napajanje sustava za pročišćavanje. U sustavu za pročišćavanje korištena je višecijevna keramička  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  membrana, filtracijske površine od 0,031 m<sup>2</sup> i veličine pora od 0,05 μm. Na Slici 4 shematski je prikazan sustav za pročišćavanje biodizela pomoću ultrafiltracijske membrane. Sustav se sastoji od membrane, spremnika za napajanje i spremnika za skupljanje produkta, vodene kupelji, pumpe i računala. Pročišćavanje svakog uzorka od 5 L trajalo je sat vremena, a nakon završetka procesa keramičku membranu je trebalo temeljito očistiti. Rezultati su pokazali da je, uz optimalne uvjete provedbe procesa, moguće proizvesti biodizel čistoće koja zadovoljava američki i europski standard za biodizel. Može se zaključiti da membranske tehnologije u budućnosti imaju velik potencijal zamijeniti tradicionalne metode pročišćavanja biodizela, kao što je pranje vodom.



➤  $P_1$  = Manometar ulaznog tlaka,  $P_2$  = Manometar izlaznog tlaka

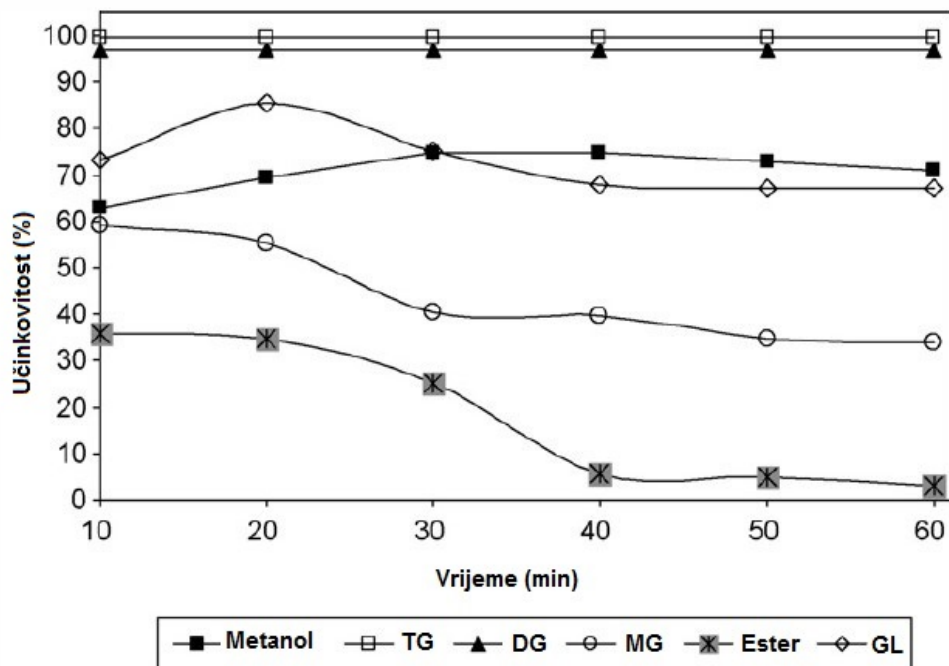
Slika 4. Shematski dijagram membranskog separacijskog sustava za pročišćavanje biodizela [19]

Učinkovitost polimernih membrana u pročišćavanju biodizela istražili su Torres i sur. [20]. Cilj njihovog istraživanja bio je evaluirati svojstva procesa ultrafiltracije pripremljenog biodizela primjenom laboratorijski izrađenih polimernih membrana. Biodizel je pripremljen u laboratoriju transesterifikacijom polurafiniranog sojinog ulja i etanola, uz NaOH kao katalizator. Reakcija se odvijala dva sata na temperaturi 55 °C, a reakcijska smjesa je nakon reakcije ostavljena deset sati kako bi se razdvojile faze. Membrane su izrađene u laboratoriju od poli(viniliden-fluorida) i poli(sulfona). Eksperiment pročišćavanja biodizela je proveden u spremniku od nehrđajućeg čelika, volumena 300 mL, unutarnjeg promjera 5,1 cm i visine 19,9 cm. Membrane su fiksirane na poroznom nehrđajućem čeličnom disku. Promjer membrane iznosio je 4,9 cm, a efektivna površina membrane  $14,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ . Ulazna smjesa je miješana na magnetskoj miješalici pri  $500 \text{ min}^{-1}$ . Rezultati provedenih eksperimenata pokazali su da membrana od poli(viniliden-fluorida) ima bolju propusnu selektivnost od poli(sulfonske) membrane. Poli(viniliden-fluoridnom) membranom uklonilo se 67,3% glicerola na temperaturi 30 °C. Autori su istaknuli da su ove membrane učinkovite u laboratorijskom mjerilu, pri čemu su potrebna daljnja

istraživanja i poboljšanja kako bi se postigle vrijednosti koje odgovaraju standardima za biodizel.

Upotrebu polimernih nanofiltracijskih membrana za pročišćavanje biodizela istraživali su Othman i sur. [21]. Cilj njihova istraživanja bio je proučiti mogućnost uporabe polimernih nanofiltracijskih membrana otpornih na otapala u svrhu pročišćavanja biodizela. Biodizel je proizveden u laboratorijskom mjerilu iz palminog ulja i metanola uz NaOH kao katalizator. Reakcija je provedena na temperaturi 60 °C u trajanju od dva sata. Produkti reakcije su zatim neutralizirani dodatkom H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, čime je početni pH s 12,43 smanjen na 8,68, što je pogodno za upotrebu izabranih membrana. Ispitano je 8 polimernih nanofiltracijskih membrana otpornih na različita otapala. Rezultati istraživanja ukazali su na problem korištenja ovih membrana bez prethodne neutralizacije produkata transesterifikacije. Naime, kada su pokusi provedeni pri pH--vrijednosti 12,43 membrane su se oštetile i postale neučinkovite. Smanjenjem pH-vrijednosti postignuti su bolji rezultati što ukazuje na potencijal polimernih nanofiltracijskih membrana u procesima pročišćavanja biodizela. Vrijednosti uklanjanja onečišćenja iz biodizela, pri smanjenom pH, temperaturi 40 °C i tlaku 1000 kPa prikazani su na Slici 5. Trigliceridi (TG) su uklonjeni s učinkovitošću od 99,80%, digliceridi (DG) s 97,16%, monogliceridi (MG) sa 40,65%, glicerol (GL) 75,24% i ester s učinkovitosti od 25,37%.

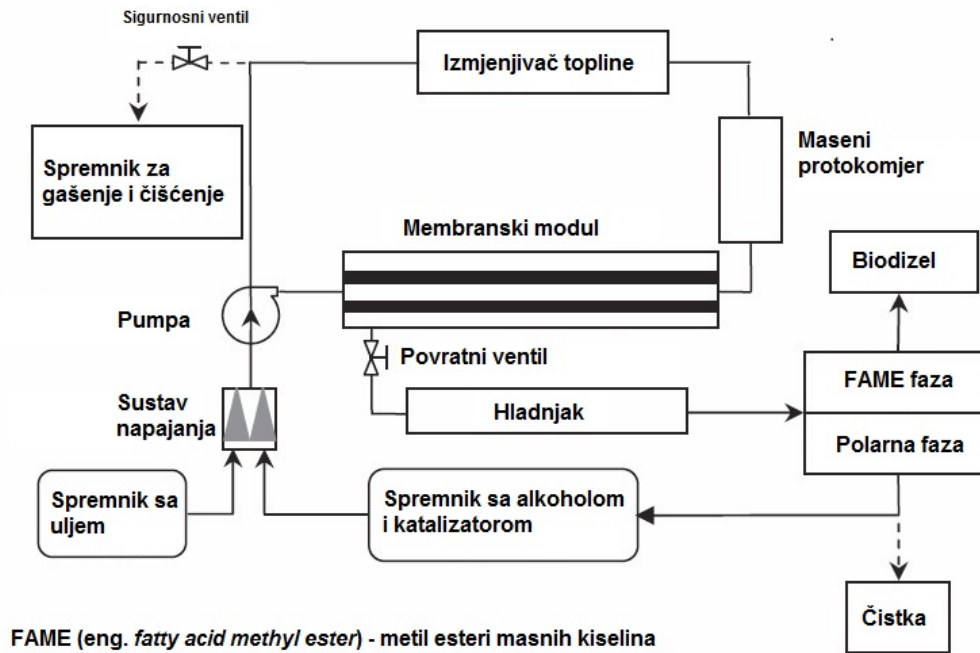




Slika 5. Uklanjanje onečišćenja iz biodizela nakon neutralizacije produkata transesterifikacije [21]

### 3.2.3. Membranski reaktori

Membranske tehnologije se mogu koristiti kao tehnologija za konačno pročišćavanje biodizela, kao što je navedeno ranije, ili se mogu koristiti u membranskim reaktorima. Membranski reaktori su sustavi koji objedinjuju reakciju transesterifikacije i proces membranske separacije u jedan, zajednički proces [18]. Slika 6 prikazuje shemu tipičnog membranskog reaktora za proizvodnju biodizela.



Slika 6. Shema membranskog reaktora za proizvodnju biodizela [18]

Membranski reaktori omogućuju bolji kontakt između reaktanata i katalizatora, selektivno uklanjanju produkte iz reakcijske smjese i omogućuju naknadno dodavanje reaktanata u reakcijsku smjesu [22]. Membranski reaktori su bitni kao sustavi za proizvodnju i pročišćavanje biodizela jer se integriranjem membranske separacije u zajednički proces s reakcijom transesterifikacije smanjuje vrijeme potrebno za proizvodnju biodizela. Na ovaj način dobiveni produkt je čišći i ne zahtijeva dodatne procese pročišćavanja ili ih zahtijeva u manjoj mjeri. To su pokazali Baroutian i sur. [23] u istraživanju proizvodnje biodizela iz palminog ulja. Najveća konverzija postignuta je pri temperaturi 70 °C i uporabom 157,04 g katalizatora po jedinici volumena reaktora. Konverzija palminog ulja u ovim optimalnim uvjetima iznosi 94%, a dobiveni produkt je analiziran i uspoređen s američkim standardom za čistoću biodizela. Rezultati analize proizvedenog biodizela su prikazani u Tablici 5.

Tablica 5. Svojstva proizvedenog biodizela u usporedbi s američkim standardom za čistoću biodizela [23]

Svojstvo	Mjerna jedinica	Dobivena vrijednost	Propisana vrijednost (ASTM)
<b>Viskoznost pri 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	5,01	1,9-6,0
<b>Točka zapaljenja</b>	°C	183	min. 130
<b>Kiselinska vrijednost</b>	mg KOH/g	0,3	maks. 0,8
<b>Slobodan glicerol</b>	%	0,012	0,02
<b>Ukupan glicerol</b>	%	0,098	0,24
<b>Udio fosfora</b>	mg/kg	0,3	5,0

### 3.3. Ekstrakcija

Ekstrakcija otapalima ili ekstrakcija kapljevito – kapljevito – LLE (eng. *liquid-liquid extraction*) je separacijski proces pri kojem se koristi smjesa otapala za ekstrakciju željene komponente iz ulazne kapljevite faze u fazu otapala [24]. Ekstrakcija otapalima provodi se u trokomponentnom sustavu koji se sastoji od komponente koja je otopljena u otapalu, otapala i otapala za ekstrakciju [25]. Ovaj tip ekstrakcije temelji se na razlici u topljivosti određene komponente u dva različita otapala. Ako je komponenta A otopljena u otapalu, a cilj je ukloniti tu komponentu iz otapala, to se može postići dodatkom drugog otapala koje nije mješljivo s prvim otapalom uz uvjet da je komponenta A topljivija u drugom otapalu. Na taj način će komponenta A prijeći u drugo otapalo ili otapalo za ekstrakciju. Ekstrakcija se može

poboljšati miješanjem jer se tako povećava kontakt između dviju nemješljivih faza i omogućava prelazak komponenti iz jednog otapala u drugo [25].

Ekstrakcija otapalima se može koristiti u procesima proizvodnje biodizela, tako da se metanol, osim što se koristi u reakciji transesterifikacije, koristi i kao otapalo za ekstrakciju ulja iz sirovina za proizvodnju biodizela. Biodizel se može koristiti kao otopina za ekstrakciju butanola u procesu proizvodnje butanola [25]. Ekstrakcija je proces koji se vrlo često koristi u svrhu pročišćavanja biodizela uz postizanje vrijednosti koje odgovaraju europskim i američkim standardima [25]. Procesi pročišćavanja, metode i otopine koje se koriste za pročišćavanje biodizela ekstrakcijom opisani su u nastavku rada.

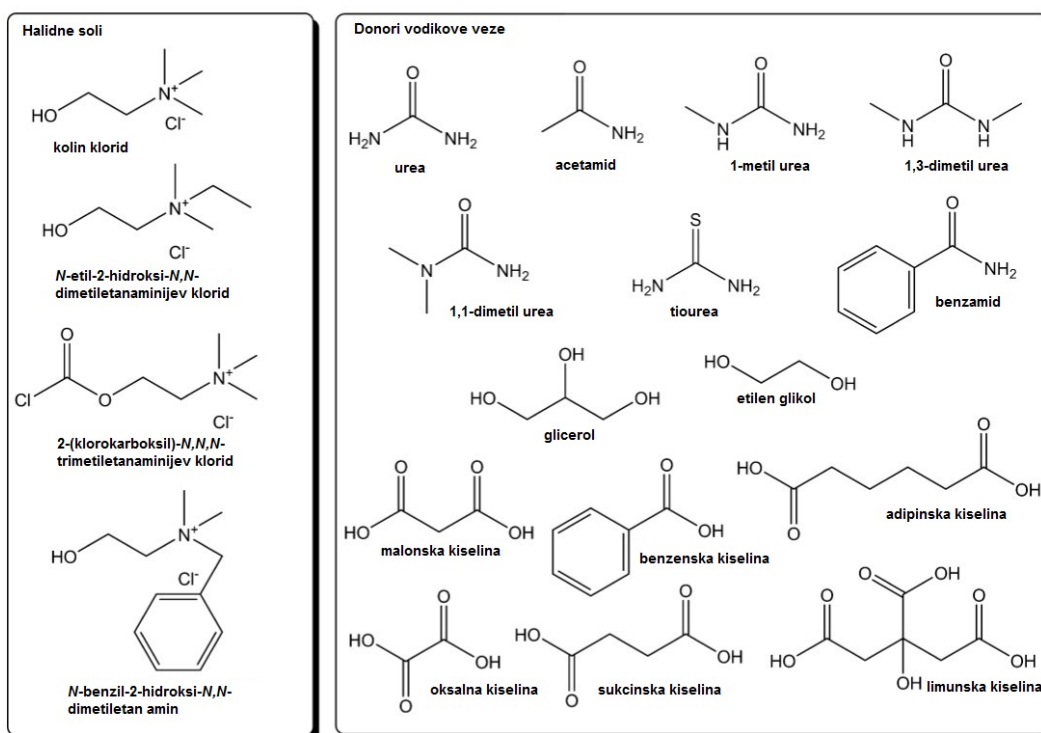
### **3.3.1. Ionske otopine**

Ionske otopine su organske soli koje se sastoje od iona i nalaze se u kapljevitom stanju na temperaturama ispod 100 °C. Kationi u ionskim otopinama su organski, dok anioni mogu biti i organski i anorganski [26]. Ionske otopine mogu otopiti mnoge organske, anorganske i organometalne materijale te su nemješljive s većinom organskih otapala. Osim navedenih svojstava ionske otopine se mogu prilagoditi za određenu primjenu tako da im se svojstva mijenjaju kombinacijom aniona i kationa koji grade ionsku otopinu [27]. Ionske otopine se mogu podijeliti u dvije skupine. Otopine prve generacije su one koje se sastoje od organskih kationa s  $\text{AlCl}_3$  i  $\text{ZnCl}_2$  i nalaze se u kapljevitom stanju pri temperaturama ispod 100 °C. Druga skupina su otopine druge generacije koje se sastoje od odvojenih iona, a ne eutektične smjese kompleksnih iona. Ove ionske otopine su relativno stabilne u prisutnosti zraka i vlage jer je  $\text{AlCl}_3$  zamijenjen anionima kao što je  $\text{BF}_4^-$  [28]. Primjena ionskih otopina je zanimljiva i zbog njihovog neznatnog utjecaja na okoliš, no to nije u potpunosti opravdano jer su sirovine za pripremu ionskih otopina skupe, a procesi njihove pripreme i pročišćavanja zahtjevni. Kao alternativa ionskim otopinama sintetizirane su eutektične otopine – DES (eng. *deep eutectic solvents*) pripremljene od kvaternih amonijevih soli i karboksilnih kiselina [29]. Eutektične otopine su

jeftinije, lakše se pripremaju, čiste su, nisu toksične, ne reagiraju s vodom i biorazgradive su [30]. Zbog toga mnogi autori koriste eutektične otopine u eksperimentima pročišćavanja biodizela.

### 3.3.2. Eutektične otopine

Eutektične otopine sastavljene su od dvije ili tri komponente koje imaju mogućnost međusobnog povezivanja preko vodikovih veza [31]. Otopine sadrže velike, nesimetrične ione koji imaju nisku energiju kristalne rešetke koja je uzrok niske točke taljenja [28]. U većini slučajeva eutektične otopine se pripremaju miješanjem kvaternih amonijevih soli s metalnim solima ili donorom vodikove veze koji ima mogućnost stvaranja kompleksa s halid ionom kvaterne amonijeve soli [31]. Donori vodikove veze su korisni za pripremu eutektične otopine jer se dobiveni produkt lako priprema, relativno je nereaktivan s vodom, a većina je biorazgradiva i jeftina [28]. Na Slici 7 prikazane su strukture halidnih soli i donora vodikove veze za pripremu eutektičnih otopina.



Slika 7. Strukturne formule halidnih soli i donora vodikove veze za pripremu eutektičnih otopina [28]

### 3.3.3. Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom

Homan i sur. [30] proveli su eksperiment uporabe eutektične otopine na bazi kolin klorida za ekstrakciju preostalog glicerola iz biodizela. Kolin klorid je izabran zbog svoje niske cijene, niske toksičnosti i visoke biorazgradivosti. Cilj je bio dobiti komercijalno prihvatljiv biodizel koji odgovara europskim i američkim standardima. Biodizel je pripremljen od sojinog ulja prihvatljivog za ishranu i katalizatora koji su pripremljeni u laboratoriju, natrijevog propoksida i natrijevog butoksida. Prethodno pomiješana smjesa alkohola i katalizatora dodana je u sojino ulje u staklenom reaktoru od 1 L. Reaktanti su miješani brzinom od  $700 \text{ min}^{-1}$  u vremenu od 5 minuta i pri temperaturi  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reakcijska smjesa je zatim neutralizirana klorovodičnom kiselinom i premještena u lijevak za odvajanje. Nakon 24 sata sol i alkohol su izdvojeni iz smjese, a ostatak je stajao u lijevku još 12 sati. Pripremljene su dvije eutektične otopine u kojima je kolin klorid akceptor vodikove veze, a glicerol i etilen glikol donori vodikove veze. Obje otopine su pripremljene za tri različita omjera akceptora i donora vodikove veze (6) koji su miješani 2 sata na temperaturi  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $700 \text{ min}^{-1}$ , do nastajanja bezbojne otopine. Ekstrakcija glicerola je provedena na način da je svaka eutektična otopina dodana u biodizel u različitim omjerima otopine i biodizela (0,5:1, 1:1, 2:1 i 3:1). Smjesa je miješana jedan sat na sobnoj temperaturi brzinom od  $700 \text{ min}^{-1}$ . Nakon što je smjesa odstajala dva sata pročišćeni biodizel je analiziran. Rezultati su pokazali da sve otopine s glicerolom kao donorom poboljšavaju svojstva biodizela, ali samo DES 2 u molarnom omjeru 3:1 je zadovoljio europski standard za butanski biodizel. Otopine s etilen glikolom kao donorom su se pokazale kao učinkovitije otopine za ekstrakciju. DES 5 i DES 6 otopine su zadovoljile europski standard za propilenski biodizel, a sve otopine s etilen glikolom su zadovoljile europski standard za butanski biodizel.

Tablica 6. Sastav otopina za ekstrakciju [30]

<b>Akceptor (A)</b>	<b>Donor (D)</b>	<b>Omjer (A:D)</b>	<b>Oznaka</b>
Kolin klorid	Glicerol	1:2	DES 1
	Glicerol	1:3	DES 2
	Glicerol	1:4	DES 3
	Etilen glikol	1:2	DES 4
	Etilen glikol	1:3	DES 5
	Etilen glikol	1:4	DES 6

Ho i sur. [29] su također koristili kolin klorid kao sol, a glicerol i etilen glikol kao donore vodikove veze za pripremu eutektičnih otopina. Razlika je u tome što su oni pripremili otopine koje istovremeno sadrže oba donora vodikove veze. Ekstrakcija se provodila na biodizelu proizvedenom iz palminog ulja kako bi se zadovoljili propisani europski i američki standardi za biodizel. Biodizel je proizveden reakcijom transesterifikacije rafiniranog ulja dostupnog za prehranu. Reakcija je provedena u vodenoj kupelji na temperaturi 60 °C uz upotrebu suviška metanola i KOH kao katalizatora. Reakcijska smjesa je miješana dva sata brzinom od 600 min<sup>-1</sup>. Nakon reakcije smjesa je premještena u separacijski lijevak gdje je stajala preko noći. Eutektične otopine pripremljene su u različitim omjerima, koji su navedeni u Tablici 7, na način da su miješane brzinom od 300 min<sup>-1</sup> na temperaturi 80 °C u trajanju od sat vremena, do nastajanja bezbojne otopine. Prije ekstrakcije, dvije faze nakon transesterifikacije su razdvojene te je u fazu biodizela dodana eutektična otopina u različitim omjerima otopine i biodizela (0,5:1, 1:1, 2:1 i 2,5:1). Smjesa biodizela i eutektične otopine miješana je pri sobnoj temperaturi dva sata, brzinom od 200 min<sup>-1</sup>. Nakon dva sata pročišćeni biodizel odvojen je od otopine za ekstrakciju i analiziran. Sve otopine osim DES 6 i DES 7 su potpuno uklonile slobodan glicerol kod omjera 0,5:1. Monogliceridi su uspješno uklonjeni sa svim otopinama osim DES 4 (1:1) i DES 6 (2:1), digliceridi su uklonjeni sa svim otopinama osim DES 1 (2:1 i 2,5:1). Trigliceridi su uspješno uklonjeni s DES

7 u svim omjerima, dok ostale eutektične otopine nisu uspjele ukloniti trigliceride.

Tablica 7. Sastav otopine za ekstrakciju [29]

Omjer			Oznaka
Kolin klorid	Glicerol	Etilen glikol	
1	1	1	DES 1
1	2	1	DES 2
1	1	2	DES 3
1	2	2	DES 4
2	1	1	DES 5
2	2	1	DES 6
2	1	2	DES 7

Hayyan i sur. [27] koristili su eutektičnu otopinu na bazi kvaterne amonijeve soli za ekstrakciju nečistoća u biodizelu pripremljenom od palminog ulja. Biodizel je pripremljen od palminog ulja i metanola, uz KOH kao katalizator. Metanol i katalizator su pomiješani i dodani u palmino ulje, smjesa je miješana brzinom od  $400 \text{ min}^{-1}$  na temperaturi  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  u vremenu od dva sata. Nakon reakcije reakcijska smjesa je odstajala preko noći. Eutektične otopine pripremljene su tako da je kolin klorid sušen u vakuumu te zatim pomiješan s glicerolom u različitim omjerima (1:1, 1:1,25, 1:1,5, 1:2 i 1:3) brzinom od  $300 \text{ min}^{-1}$  pri temperaturi  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  oko sat vremena, odnosno do nastanka bezbojne otopine. Ekstrakcija je provedena na način da su eutektične otopine dodane u biodizel u više omjera (biodizel:DES = 1:1, 1:1,5, 1:2). Otopine su miješane u vremenu od sat vremena, nakon toga su odstajale dva sata te analizirane. Rezultati su pokazali da je najučinkovitiji omjer biodizela i eutektične otopine bio 1:1 te da je omjer biodizela i eutektične otopine važniji od sastava otopine za ekstrakciju. Za optimalne uvjete provedbe procesa ispunjeni su zahtjevi i američkog i europskog standarda za biodizel.



### 3.4. Usporedba metoda pročišćavanja biodizela

Najstarija i najčešće korištena metoda pročišćavanja biodizela i u današnje vrijeme je ispiranje vodom. Ispiranje biodizela vodom daje vrlo čist produkt jer su preostale soli i formirani sapuni u biodizelu vrlo topljivi u vodi. Bez obzira na vrlo dobre rezultate koji se postižu ovom metodom ona je neprihvatljiva jer uvelike šteti okolišu. Na svaku litru biodizela utroši se 3 do 10 litara tople vode (50 – 60 °C) koja je nakon procesa pročišćavanja biodizela onečišćena [32]. Kako bi se riješio ovaj problem razvijene su metode suhog ispiranja, koje koriste različite adsorbense i smole za ionsku izmjenu. Najveća prednost metoda suhog ispiranja je što su one bezvodne i ne zahtijevaju posebne preinake u postojećim procesima za pročišćavanje biodizela. Osnovni nedostatak metoda suhog ispiranja je što se adsorbensi i smole teško ili uopće ne mogu regenerirati te se u svakom procesu pranja korišteni adsorbensi/smole moraju zamijeniti novima. Kako bi se spriječilo nepotrebno trošenje vode razvijene su i membranske tehnologije. Membranske tehnologije su se pokazale vrlo učinkovitim u procesima pročišćavanja biodizela, ali samo u laboratorijskom mjerilu. Naime, organske membrane nisu stabilne i lako bubre u organskim otapalima, dok su anorganske membrane krte i lako pucaju. Zadnja opisana metoda u ovom radu je ekstrakcija ionskim i eutektičnim otopinama. Ekstrakcija ionskim i eutektičnim otopinama ne zahtijeva vodu, sigurna je za okoliš te se pokazala kao vrlo učinkovito i jeftino rješenje u procesu pročišćavanja biodizela. Nedostaci i prednosti opisanih metoda sumirani su u Tablici 8.

Tablica 8. Prednosti i nedostaci metoda za pročišćavanje biodizela

<b>Metoda</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
<b>Ispiranje vodom</b>	- kvalitetan biodizel [19]	- velika količina otpadne vode, velik utrošak energije [19] - gubitak velike količine produkta zbog formacije sapuna [7]
<b>Suho ispiranje</b>	- bezvodna metoda [19] - brza metoda, ne zahtijeva mnogo energije [7] - lako uklopivo u postojeće industrijske procese [12]	- adsorbensi i smole se ne mogu regenerirati [19] - ionske smole ne uklanjaju najbolje metanol [7]
<b>Membranske tehnologije</b>	- bezvodna metoda [19] - relativno jednostavan proces, ne zahtijeva puno energije [7]	- tehnologija nije dovoljno razvijena i dolazi do kvarova [22] - ne primjenjuje se u velikom mjerilu u industriji [7]
<b>Ekstrakcija</b>	- eutektične otopine su relativno jeftine, metoda je sigurna za okoliš [29] - mogu se reciklirati i ponovno koristiti [26]	- ionske otopine se pripremaju od skupih sirovina, a sama priprema je zahtjevna [29]

## 4. Zaključak

Analizom postojećih metoda pročišćavanja biodizela može se zaključiti da su konvencionalne metode pročišćavanja zastarjele i predstavljaju znatan ekonomski i ekološki problem. Ispiranje vodom, kao najstariji oblik pročišćavanja biodizela, rezultira prevelikim količinama otpadne vode stoga ova metoda nije prihvatljiva. Suho pranje je puno bolja alternativa s obzirom na zahtjeve zaštite okoliša, ali problem kod ove metode predstavlja nemogućnost regeneriranja materijala koji se koristi za pročišćavanje. Membranski procesi pročišćavanja su odlična alternativa za mokro i suho ispiranje, no nisu dovoljno razvijeni i stabilni da bi se primjenjivali u velikom mjerilu. Ekstrakcija je metoda koja predstavlja najveći potencijal u procesima pročišćavanja biodizela. Jeftina proizvodnja eutekličnih otopina, njihova netoksičnost i mogućnost regeneracije su karakteristike koje ovu metodu pročišćavanja biodizela čine konkurentom i u velikom mjerilu.

Daljnjim razvojem metoda za pročišćavanje biodizela i unapređenjem postojećih, zamjena konvencionalnih fosilnih goriva biodizelom mogla bi postati u potpunosti moguća.

## Literatura

- [1] A. K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **33** (2007) 233-271.
- [2] J. Wall, Comparison of methods for the purification of biodiesel, magistarski rad, University of Graduate Studies, Idaho, 2009.
- [3] J. Saleh, A membrane separation process for biodiesel purification, doktorski rad, University of Ottawa, Canada, 2011.
- [4] L. Buchori, I. Istadi, P. Purwanto, Effects of weight hourly space velocity and catalyst diameter on performance of hybrid catalytic – plasma reactor for biodiesel synthesis over sulphated zinc oxide acid catalyst, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **12** (2017) 227-234.
- [5] C. Y. Wei, T. C. Huang, Z. R. Yu, B. J. Wang, H. H. Chen, Fractionation for biodiesel purification using supercritical carbon dioxide, *Energies*, **7** (2014) 824-833.
- [6] <https://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm> (pristup 20. srpnja 2017.)
- [7] L. Andreani, J. D. Rocha, Use of ionic liquids in biodiesel production: A review, *Braz. J. Chem. Eng.*, **29** (2012) 1-13.
- [8] E. Sánchez-Arreola, J. D. Lozada-Ramírez, L. R. Hernández, H. Bach, Environmental Impact of Biofuels u: I. G. Torres, E. R. Bandala, Energy and Environmental Nowadays, New York, Nova Science Publisher, (2014) pp 57-80.
- [9] Q. Tu, M. Lu, Y. J. Yang, D. Scott, Water consumptions estimates of the biodiesel process in the US, *Clean Technol. Environ. Policy* **18** (2016) 507-516
- [10] I. M. Atadashi, Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies, *Alex. Eng. J.*, **54** (2015) 1265-1272.

- [11] I. M. Atadashi, M. K Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. N. Sulaiman, Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Appl. Energy*, **88** (2011) 4239-4251.
- [12] M. Králik, Adsorption, chemisorption, and catalysis, *Chem. Pap.*, **68** (2014) 1625-1638.
- [13] S. Venkatesan, Adsorption u: S. Ramaswamy, H. J. Huang, B. V. Ramarao, Separation and Purification Technologies in Biorefineries, United Kingdom, John Wiley & Sons, (2013) pp 103-143.
- [14] M. Berrios, J. A. Siles, M. A. Martín, A. Martín, Ion exchange u: S. Ramaswamy, H. J. Huang, B. V. Ramarao, Separation and Purification Technologies in Biorefineries, United Kingdom, John Wiley & Sons, (2013) pp 149-164.
- [15] J. Wall, J. Van Gerpen, J. Thompson, Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes, *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.*, **54** (2011) 535-541.
- [16] M. Mahdi, A. Shirazi, A. Kargari, A. F. Ismail, T. Matsuura, Application of membrane separation technology for biodiesel processing u: A. F. Ismail, Takeshi Matsuura, Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment, Florida, CRC Press (2016) pp 113-133.
- [17] I. J. Stojković, O. S. Stamenković, D. S. Povrenović, V. B. Veljković, Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **32** (2014) 1-15.
- [18] Y. He, D. M. Bagley, K. T. Leung, S. N. Liss, B. Q. Liao, Recent advances in membrane technology for biorefining and bioenergy production, *Biotechnol. Adv.*, **30** (2012) 817-858.
- [19] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. N Sulaiman, Crude biodiesel refining using membrane ultra-filtration process: An environmentally benign process, *Egypt. J. Pet.*, **24** (2015) 383-396.

- [20] J. J. Torres, N. E. Rodriguez, J. T. Arana, N. A. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero, Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol, *J. Clean. Prod.*, **141** (2017) 641-647.
- [21] R. Othman, A. W. Mohammad, M. Ismail, J. Salimon, Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, *J. Membr. Sci.*, **348** (2010) 287-297.
- [22] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. N Sulaiman, Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **81** (DOI) 1-21.
- [23] S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, N. M. N. Sulaiman, A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst, *Bioresour. Technol.*, **102** (2011) 1095-1102.
- [24] H. J. Huang, S. Ramaswamy, Overview of biomass conversion processes and separation and purification technologies in biorefineries u: S. Ramaswamy, H. J. Huang, B. V. Ramarao, Separation and Purification Technologies in Biorefineries, United Kingdom, John Wiley & Sons, (2013) pp 3-37.
- [25] J. Zhang, B. Hu, Liquid-liquid extraction u: S. Ramaswamy, H. J. Huang, B. V. Ramarao, Separation and Purification Technologies in Biorefineries, United Kingdom, John Wiley & Sons, (2013) pp 61-79.
- [26] D. Z. Troter, Z. B. Todorović, D. R. Đokić-Stojanović, O. S. Stamenković, V. B. Veljković, Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **61** (2016) 473-500.
- [27] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. Al Nashef, A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids, *Fuel Process. Technol.*, **91** (2010) 116-120.
- [28] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11060-11082.
- [29] K. C. Ho, K. Shahbaz, W. Rashmi, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M.

Alnashef, Removal of glycerol from palm oil-based biodiesel using new ionic liquid analogues, *J. Eng. Sci. Technol.*, **1** (2015) 98-111.

[30] T. Homan, K. Shahbaz, M. M. Farid, Improving the production of propyl and butyl ester – based biodiesel by purification using deep eutectic solvents, *Sep. Purif. Technol.*, **174** (2017) 570-576.

[31] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 7108-7146.

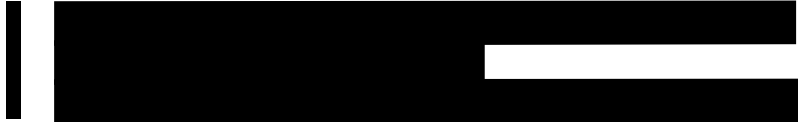
[32] R. Jaber, M. M. A. Shiraza, J. Toufaily, A. T. Hamieh, A. Nouredin, H. Ghanavati, A. Ghaffari, A. Zenouzi, A. Karout, A. F. Ismail, M. Tabatabaei, Biodiesel wash – water reuse using microfiltration: toward zero – discharge strategy for cleaner and economized biodiesel production, *Biofuel Res. J.*, **5** (2015) 148-151.

# Životopis

Irena Tomurad

---

## Osobni podaci



## Obrazovanje

- Osnovna škola Vugrovec-Kašina, Zagreb, Hrvatska, 2000. – 2008.
- Veterinarski tehničar, Veterinarska škola Zagreb, Zagreb, Hrvatska, 2008. – 2012.
- Sveučilišni prvostupnik kemijskog inženjerstva (Studij: Kemija i inženjerstvo materijala) – Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, 2013. – 2017.

## Radno iskustvo

- **Studentska stručna praksa – Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska ▪ lipanj, 2017. – srpanj 2017.**
  - Sinteza zeolita
  - FTIR karakterizacija
- **Srednjoškolska stručna praksa – "Mala ambulanta", Zagreb, Hrvatska ▪ svibanj, 2012.**
  - Veterinarski tehničar
  - Dijagnoza i liječenje piroplazmoze

## Matrica računalnih vještina

- **Operacijski sustavi:** Windows (XP, 7, 8, 8.1, 10), macOS
- **Uredski alati:** MS Office (Word, Powerpoint, Excel)
- **Programski paketi:** MATLAB

## Strani jezici

- **Engleski** - C1