

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

**OPTIMIRANJE PROIZVODNJE BIODIZELA
IZ OTPADNIH JESTIVIH ULJA
S OBZIROM NA ZAHTJEVE KVALITETE**

Doktorska disertacija

Zlatko Jurac

Rijeka, 2011.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

**OPTIMIRANJE PROIZVODNJE BIODIZELA
IZ OTPADNIH JESTIVIH ULJA
S OBZIROM NA ZAHTJEVE KVALITETE**

Doktorska disertacija

Zlatko Jurac

Sumentor: red. prof. dr. sc. Branko Staniša, dipl. ing.

Sumentorica: red. prof. dr. sc. Loreta Pomenić, dipl. ing.

Rijeka, 2011.

Sažetak

Iz dosadašnjih istraživanja vidljivo je da neprestano iscrpljivanje fosilnih goriva utječe na okoliš, a postojeće rezerve nafte dostatne su za pedesetak godina. Kako je potreba za energentima sve veća, tako se i energetska politika Europske unije okreće razvoju i istraživanju obnovljivih izvora energije, među koje spada i biodizel.

Potreba za biodizelom u Europi, temeljena na *Direktivi 2003/30/EC* da do 2010. godine udjel obnovljivih goriva u transportu bude 5,75 % nije ostvarena, pa je rok pomaknut do 2020. godine.

U radu su istražene mogućnosti optimiranja proizvodnje biodizela iz različitih mješavina otpadnih jestivih i biljnih ulja uz zadovoljenje zahtjeva kvalitete. U uvodnom dijelu prikazani su problematika energetskog razvoja, počeci upotrebe biogoriva, te biljna ulja kao zamjena za dizel goriva.

U nastavku se prikazuje postupak industrijske proizvodnje metilestera, tj. biodizela iz otpadnih jestivih ulja i biljnih ulja, te način njihovog skladištenja.

Industrijska proizvodnja biodizela, rafinacija sirovog ulja, transesterifikacija, demetanolizacija, ekstrakcija sapuna, filtriranje i aditiviranje, te skladištenje biodizela provodi se na bazi repičinog ulja. Kako je to dosta skupa tehnologija proizvodnje, sve se više uvodi proizvodnja biodizela iz otpadnih jestivih ulja i različitih mješavina

Eksperimentalna laboratorijska proizvodnja biodizela provedena je u tvrtki Modibit d.o.o. U radu je detaljno obrađen postupak s otpadnim jestivim uljem. Provedene su probe eksperimentalne proizvodnje iz različitih mješavina otpadnih jestivih i biljnih ulja. Dobivene analize i rezultati istraživanja uvjetuju modeliranje procesa proizvodnje biodizela.

Rezultati opsežnih laboratorijskih proizvodnih simulacija mogu biti od koristi svakom praktičaru u industrijskoj proizvodnji biodizela. Značajno je i to što povećanje udjela otpadnog jestivog ulja u mješavinama sa čistim biljnim uljem snižavaju cijenu završnog proizvoda. Važno je istaknuti da upotreba većeg udjela otpadnog jestivog ulja smanjuje problem zagađivanja okoliša.

Ključne riječi: optimiranje, proizvodnja biodizela, otpadna jestiva ulja, zahtjevi kvalitete

Abstract

An overview of the previous research shows that continuous depletion of fossil fuels affects the environment, and existing oil reserves are sufficient for next 50 years. As the demand for energy increases, the energy policy of the European Union turns to research and development of renewable energy sources, which biodiesel is part of.

The need for biodiesel in Europe is based on the *Directive 2003/30/EC* that the share of renewable fuels in the transport of 5.75% was not achieved by 2010, and the deadline was postponed until 2020.

The dissertation explores the possibilities of optimizing the production of biodiesel from various blends of waste vegetable and edible oil to meet quality demands. The introductory part deals with the problems of energy development, the beginnings of the use of biofuels, vegetable oils as a substitute for diesel fuels. The process of industrial production of methylester, biodiesel from waste edible oils, and the production of vegetable oils and the method of their storage are described. Industrial production of biodiesel, refining of crude oil, transesterification, demethanolization, soap extraction, filtration and additives, as well as methyl ester storage were made based on rapeseed oil. As it is a very expensive production technology, the production of biodiesel from waste edible oils and various blends is on the rise.

The experimental laboratory production was conducted in Company Modibit d.o.o. The dissertation deals with the procedure for processing waste edible oil. Samples of the experimental production from different mixtures of waste edible and vegetable oils were made. The obtained analyses and results determine the modeling of the biodiesel production process.

The results of extensive laboratory production simulations may be of use to every practitioner in the industrial production of biodiesel. It is important to note that an increase in the portion of waste edible oils in mixtures with pure vegetable oil lower the price of the final product. It is important to emphasize that the use of a larger portion of waste edible oil reduces the problem of environmental pollution.

Key words: optimization, biodiesel production, waste edible oils, quality requirements

Predgovor

Problemi procesa proizvodnje biodizela kao biogoriva prve generacije su visoki proizvodni troškovi, uzrokovani ponajprije visokom cijenom osnovne sirovine biljnog ulja, koje čini i preko 80% ukupnih operativnih troškova, zatim široki spektar korištenih sirovina u procesu ovisno o trenutnoj dostupnosti, kao što su različite vrste biljnog ulja, različitog otpadnog jestivog ulja, životinjskog ulja i masti, te vrlo promjenljiva kvaliteta osnovnih i pomoćnih sirovina, kao i visoka složenost samog procesa industrijske proizvodnje.

U svrhu dobivanja i analize podataka koji bi mogli doprinijeti pojednostavljenju kontrole i modeliranja procesa, te povećanju učinkovitosti i fleksibilnosti procesa industrijske proizvodnje biodizela, kao i sniženju proizvodnih troškova, provedena su istraživanja i eksperimentalna probna laboratorijska proizvodnja, kao i pogonske probe u stvarnom procesu.

Ideje i koncepti koji su ispitivani u navedenim eksperimentalnim ispitivanjima posve su novi i nisu poznati u praksi, a sve kako bi se proširilo i nadopunilo znanje vezano uz proces industrijske proizvodnje metilestera, tj. biodizela, iz otpadnih jestivih ulja i različitih mješavina. Eksperimentalna istraživanja su isključivo usmjerena prema izravnoj i praktičnoj primjeni kojom bi se proces proizvodnje mogao usavršiti i optimirati.

Dobiveni rezultati istraživanja mogu biti od izravne koristi svima koji se bave optimiranjem, pa i projektiranjem procesa i postrojenja za proizvodnju biodizela.. Eksperimentalni, i u manjem djelu teoretski radovi, odnosili su se prije svega na usavršavanje i optimiranje proizvodnog procesa u tvrtki Biotron d.o.o., ali su rezultati primjenjivi i općenito na sve procese koji koriste biljna i otpadna jestiva ulja kao sirovinu i bazno katalitički proces proizvodnje.

U radu je također dan i detaljan uvid u proces proizvodnje biodizela iz čistih biljnih i otpadnih sirovina, njihovih mješavina, te je razjašnjena cjelokupna problematika proizvodnje biodizela.

Osim toga obrađen je i optimiran proces pročišćavanja i prethodne obrade otpadnog jestivog ulja kako bi se maksimalno efektivno, uz minimalni utrošak rada i energije, dobila predobrađena sirovina maksimalne čistoće i kvalitete koja se zatim miješa s biljnom sirovinom u optimalnom omjeru i ulazi u tijek glavnog proizvodnog procesa. Također, u

rad su uključeni i neki eksperimentalni i teoretski radovi koji su pomogli optimiranju procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih i biljnih ulja.

Navedena istraživanja su provedena kao doprinos proširenju znanja i spoznaja vezanih uz proces proizvodnje biodizela, a također i kako bi dobili praktične smjernice za optimalnu kontrolu, modeliranje i projektiranje.

Zahvala

Posebno se želim zahvaliti sumentoru red. prof. dr. sc. Branku Staniši na vođenju, usmjeravanju kroz iscrpnu literaturu te mnogim korisnim savjetima i na pruženoj mi podršci u vrijeme izrade ovog izvornog znanstvenog rada.

Isto tako se zahvaljujem sumentorici red. prof. dr. sc. Loreti Pomenić na korisnim savjetima kako bi ovaj rad dobio sadašnji oblik i na prijateljskoj podršci i ohrabrenju.

Zahvaljujem red. prof. dr. sc. Bernardu Frankoviću koji mi je omogućio i savjetima me usmjerio na istraživanja u području proizvodnje biodizela, energenta iz otpadnih jestivih ulja.

Dakako, zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Vesni Alar na korisnim savjetima i prijateljskoj podršci.

Svakako se zahvaljujem i red. prof. dr. sc. Vladimiru Medici na korisnim savjetima i podršci.

Isto tako zahvaljujem se doc.dr.sc. Nedjeljku Škifiću na pomoći u odabiru teme za ovu doktorsku disertaciju

Neizostavno moja zahvala pri izradi ovog rada ide osoblju laboratorija tvrtke Modibit d.o.o., naročito kolegi Vuku Zlataru, dipl. ing., koji su mi uvelike pomogli u eksperimentalnom dijelu istraživanja i omogućili dobivanje rezultata mjerenja kod optimiranja proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjev kvalitete.

Zahvaljujem i ostalim kolegama i suradnicima koji ovdje nisu pojedinačno spomenuti, a pomogli su na bilo koji način.

Dugujem zahvalnost i svojoj obitelji, kćerki Danijeli, sinu Vedranu, a posebno supruzi Nadi na svesrdnoj podršci i razumijevanju.

Autor

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Ishodište rada	1
1.2. Teza rada	2
1.3. Metodologija rada	2
1.4. Problematika energetskog razvoja	3
1.5. Počeci upotrebe biogoriva	6
1.6. Biljna ulja kao dizel gorivo	7
1.7. Uklanjanje nedostataka biljnih ulja kao goriva	10
1.7.1. Miješanje biljnog ulja s dizelom	10
1.7.2. Mikro emulzije	11
1.7.3. Piroliza	12
1.7.4. Transesterifikacija biljnih ulja i masti	13
2. VRSTE, KOLIČINE I KVALITETA OTPADNIH SIROVINA ZA PROIZVODNJU METILESTERA, BIODIZELA	16
2.1. Otpadna jestiva ulja od pripreme hrane	17
2.2. Ulja i masti kao sporedni proizvodi životinjskog podrijetla	18
2.3. Otpadni lipidi od rafinacije jestivog ulja	19
2.4. Otpadni lipidi iz mulja otpadnih voda	19
2.5. Otpadno jestivo ulje iz McDonald's restorana	19
3. INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA BIODIZELA	21
3.1. Katalizatori	22
3.1.1. Lužnati katalizatori	23
3.1.2. Postupak pripreme otopine katalizatora	24
3.1.3. Hlađenje otopine katalizatora	26
3.1.4. Fizičke i kemijske osobine otopine katalizatora	27
3.1.5. Rukovanje sa sirovinama	28
3.2. Priprema sirovina za proizvodnju biodizela	32
3.2.1. Alkalni i zemnoalkalni metali u procesu proizvodnje biodizela	35
3.2.2. Tehnološki postupak rafinacije sirovog ulja - faza neutralizacije	36
3.2.3. Tehnološki postupak rafinacije sirovog biljnog ulja - faza hidratacije	37
3.3. Prva faza transesterifikacije	41

3.3.1. Tehnološki postupak kod I. transesterifikacije	43
3.3.2. Tehnološki uređaji i aparati	48
3.4. Druga faza transesterifikacije.....	49
3.4.1. Kemijski procesi	49
3.4.2. Transesterifikacija triglicerida	50
3.4.3. Tehnološki uređaji i aparati	50
3.5. Vakuumsko uparavanje biodizela, demetanolizacija biodizela.....	51
3.5.1. Svrha uparavanja pred ekstrakcijom	51
3.5.2. Problematika prisutnosti metanola u biodizelu	51
3.5.3. Postupci uparavanja metanola i vode.....	53
3.5.4. Tehnološki uređaji i aparati	54
3.6. Ekstrakcija sapuna I., II. i III. faze	56
3.6.1. Prikaz ekstrakcije.....	56
3.6.2. Uređaji za ekstrakciju sapuna iz biodizela između tekućih faza	58
3.6.3. Optimalni uvjeti pri ekstrakciji	61
3.6.4. Tehnološka postrojenja i uređaji	65
3.7. Gravitacijska separacija biodizela	67
3.7.1. Prikaz separatora.....	67
3.7.2. Opis rada centrifugalnog separatora kao alternativnog uređaja u proizvodnji biodizela	68
3.8. Vakuumsko uparavanje biodizela - finalno sušenje biodizela	69
3.8.1. Svrha uparavanja	69
3.8.2. Problem prisutnosti metanola u biodizelu.....	69
3.8.3. Količina uparavanja metanola iz biodizela	70
3.8.4. Problem separacije metanola od vode pri uparavanju biodizela	70
3.8.5. Problem prisutnosti vode u biodizelu	71
3.8.6. Separacija metanola od vode pri uparavanju biodizela.....	72
3.8.7. Međufazna kontrola kvalitete	74
3.8.8. Postupci uparavanja metanola i vode.....	74
3.8.9. Tehnološki uređaji i aparati	75
3.9. Proizvod biodizel, MERU	76
3.9.1. Filtracija finaliziranog biodizela	76
3.9.2. Dodatak aditiva finaliziranom biodizelu.....	76
3.10. Skladištenje biodizela	79
3.10.1. Skladištenje finaliziranog biodizela.....	79
3.11. Kontrola kvalitete sirovina i metode ispitivanja	80
3.11.1. Kvaliteta biljnih ulja	80
3.12. Kontrola kvalitete biodizela	81
3.12.1. Kvaliteta finaliziranog biodizela.....	81

4. EKSPERIMENTALNA LABORATORIJSKA PROIZVODNJA BIODIZELA....	84
4.1. Postupanje s otpadnim jestivim uljem.....	84
4.1.1. Prethodna obrada otpadnog jestivog ulja.....	85
4.1.2. Miješanje otpadnog jestivog ulja s novim uljem i prerada	87
4.2. Kalibracija otopine katalizatora NaOCH ₃ u metanolu	88
4.2.1. Proces pripreve katalizatora.....	88
4.2.2. Određivanje alkaliteta smjese katalizatora i metanola.....	89
4.3. Laboratorijska proizvodnja biodizela iz različitih sirovina.....	92
4.3.1. Priprema uzoraka ulja.....	94
4.3.2. Prva transesterifikacija.....	96
4.3.3. Druga transesterifikacija.....	98
4.3.4. Prva ekstrakcija.....	99
4.3.5. Druga ekstrakcija.....	102
4.3.6. Treća ekstrakcija.....	102
4.3.7. Odjeljivanje biodizela od glicerola.....	103
4.4. Rezultati	105
5. ANALIZA KARAKTERISTIKA LABORATORIJSKE I POGONSKE PROIZVODNJE BIODIZELA.....	120
5.1. Modeliranje procesa.....	120
5.1.1. Analiza laboratorijske eksperimentalne proizvodnje biodizela	123
5.2. Prikaz eksperimenta	123
5.3. Analiza I.....	133
5.3.1. Prikaz ispitivanja	133
5.3.2. Prikaz rezultata	133
5.4. Analiza II.....	134
5.5. Analiza III	135
5.6. Analiza IV	137
5.7. Analiza V	139
5.8. Smjernice za optimalno modeliranje proizvodnje.....	142
5.9. Analiza i zapažanja kod transesterifikacije u proizvodnji.....	144
5.10. Rasprava dobivenih rezultata	149

6. ZAKLJUČAK	155
7. Literatura	159
8. Popis oznaka.....	162
9. Popis kratica.....	163
10. Popis slika i tablica	165

1. UVOD

Svrha ovog rada bila je analizirati proces transesterifikacije, te dati zaključke i praktične smjernice za učinkovito vođenje i optimiranje procesa dobivanja metilestera, tj. biodizela iz različitih mješavina otpadnog jestivog i svježeg biljnog ulja.

1.1. Ishodište rada

Proizvodnja biodizela prve generacije iz biljnih ulja je 1,5-3,0 puta skuplja od proizvodnje naftnog dizela. Biljno, repičino, sojino, suncokretovo i ostala ulja čine više od četiri petine operativnog troška, koji je potrebno sniziti u što većoj mjeri. Dakle, stoji potreba zamijeniti biljno ulje jeftinijom, alternativnom i najprikladnijom sirovinom, tj. otpadnim jestivim uljem. Osim sniženja proizvodnih troškova, razlozi za korištenje otpadnog jestivog ulja su i ekološke naravi jer se na taj način smanjuje količina otpada, potencijalno vrlo opasnog za okoliš. Otpadna jestiva ulja i lipidi odgovorni su za 25 % onečišćenja otpadnih voda iz kućanstava. Njihovo prisustvo u otpadnoj vodi povećava troškove obrade na mjestu pročišćavanja. Zato je nužno odvojiti otpadna jestiva ulja na mjestu proizvodnje i sakupiti ih, te preraditi u biodizel kao praktično i niskotoksično gorivo za transport. Osim navedenih prednosti, otpadno jestivo ulje ima i omjer neto energije 5-6, za razliku od biljnih ulja kod kojih je taj omjer 2-3, što ga čini još pogodnijom sirovinom za proizvodnju biodizela.

Korištenje otpadnog jestivog ulja za proizvodnju biodizela ima i nedostatke, a to su prije svega složeniji proces proizvodnje, niži stupanj iskorištenja i niža kvaliteta dobivenog biodizela.

Zato se ističe kao nužnost pronaći optimalni model proizvodnje biodizela iz otpadnog jestivog ulja, koji će istodobno sniziti proizvodni trošak i zadovoljit zahtjeve kakvoće.

Dosadašnja istraživanja proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja odnosila su se na proizvodnju biodizela iz 100%-tnog otpadnog jestivog ulja u laboratorijskim uvjetima s parametrima procesa koji isključivo imaju važnost samo u laboratorijskim uvjetima i ne primjenjuju se u stvarnoj proizvodnji. Uzorci ulja koji se pritom koriste kao i njihova čistoća nisu reprezentativni i ekvivalentni onima koji se koriste u realnoj proizvodnji.

1.2. Teza rada

Želi li se postići što niži trošak proizvodnje i poboljšati kvaliteta dobivenog biodizela, potrebno je dodavati optimalnu količinu otpadnog jestivog ulja u smjesi s biljnim uljem. Da bi se ispitalo koji je optimalni udio otpadnog jestivog ulja, potrebno je napraviti laboratorijsku eksperimentalnu probnu proizvodnju iz smjese repičinog ulja s različitim udjelima otpadnog jestivog ulja. Uzorci ulja koji se pritom koriste moraju biti oni koji su podrijetlom od različitih osnovnih ulja i masti, sakupljenih na različitim lokacijama i iz različitih procesa pripreme hrane u kojim se navedena ulja koriste.

Kako bi se vidjelo u kojoj mjeri iskorištenost i kvaliteta otpadnog jestivog ulja utječu na kvalitetu biodizela, potrebno je napraviti paralelne laboratorijske probne proizvodnje u kojima će se u različitim udjelima s repičinim uljem koristiti različito otpadno jestivo ulje.

Napokon, da bi se mogao izraditi optimalan model procesa proizvodnje u kojemu se koriste otpadna jestiva ulja, potrebno je s navedenim sirovinama pobliže ispitati proces transesterifikacije, srce cjelokupnog procesa proizvodnje biodizela.

U radu su iznesena najvažnija proizvodna i eksperimentalna laboratorijska istraživanja, te dosadašnja iskustva koja mogu pomoći efikasnijem modeliranju procesa transesterifikacije.

Opširna teorijska razmatranja na temu transesterifikacije, koja se mogu naći u drugim radovima, ovdje nisu izlagana.

Navedeni teorijski radovi i eksperimentalno provedena istraživanja, vezana uz proces industrijske proizvodnje, doprinijet će optimiranju kvalitete završnog proizvoda, tj. biodizela. Isto tako, dati će se praktične smjernice za optimalnu kontrolu i projektiranje.

Glavnina rada usmjerena je na ispitivanje i optimiranje utjecaja otpadnih sirovina iz mješavina različitih udjela otpadnih sirovina s biljnim sirovinama na kvalitetu dobivenog biodizela i na detaljnu analizu procesa transesterifikacije mješovitih sirovina.

1.3. Metodologija rada

Istraživanja proizvodnog procesa provedena su u laboratoriju, a jedan dio u pogonu. Uz to, analizirani su i rezultati dugoročnog praćenja stvarne proizvodnje. U laboratoriju je provedena u cjelosti probna proizvodnja, ali s procesnim parametrima koji su primjenjivi u realnim uvjetima. Ispitivanja i pogonske analize nisu obuhvatile cijeli proces, već samo pojedine segmente proizvodnje biodizela. Zadane karakteristike tako nastalih proizvoda i poluproizvoda istraženi su u laboratoriju s definiranim i standardiziranim analitičkim

metodama, a istraživanja su obuhvatila sve najvažnije fizikalno-kemijske karakteristike. Parametri procesa i rezultati analitičkih laboratorijskih istraživanja su analizirani i iz njih su izvedeni potrebni zaključci, koji ukazuju na praktičnu primjenu i smjernice za optimiranje i optimalno vođenje proizvodnog procesa dobivanja biodizela iz mješavina otpadnih jestivih i svježih biljnih ulja.

1.4. Problematika energetskog razvoja

Neprestano iscrpljivanje fosilnih goriva utječe na okoliš i može dovesti do uništenja naše civilizacije. Obnovljivi izvori energije sve se više smatraju jednim od ključnih čimbenika budućih razvojnih strategija. Sve relevantne energetske statistike prikazuju nezanemarivi udjel obnovljivih izvora energije u proizvodnji toplinske i električne energije. Za transport Europska unija predviđa stalan porast proizvodnje energenata iz obnovljivih izvora, a jedan od njih je **biodizel**.

Ukupna svjetska potrošnja energije iz fosilnih goriva 2004. godine bila je ekvivalent devet milijardi tona nafte, što je proizvelo 27 milijardi tona ugljičnog dioksida, koji je samo u toj godini zagadio atmosferu [1].

Nafta kao gorivo

Nafta, tekuća do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u Zemljinoj kori. Sastavljena je najviše od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporne, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima teške metale. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Naziv nafta perzijskog je podrijetla, nastao od glagola *nafata* (znojiti se, znoj zemlje), a *petrolej* s istim značenjem, složenica je od grčke riječi *petros*, kamen i latinske riječi *oleum*, ulje.

Pronalaskom motora s unutarnjim izgaranjem krajem 19. stoljeća i razvojem industrije motora započinje značajna primjena naftnih destilata. Destilacijom nafte do 200 °C dobiven je benzin, do 280 °C dizelsko gorivo, dok se ostatak, nakon destilacije, upotrebljavao kao loživo ulje, za proizvodnju parafina i bitumena.

Potrošnja energije će i dalje rasti, što će dovesti do iscrpljivanja fosilnih izvora energije. Earth Trends [1] iznosi da su svjetske rezerve 2005. godine iznosile oko 164 milijardi tona, što bi prema potrošnji od oko tri milijarde tona godišnje osiguralo dovoljno nafte za sljedećih pedesetak godina. To znači da će se u tom razdoblju samo rezerve nafte pretvoriti u oko 490 milijardi tona “novog” CO₂.

Udjel CO₂ u atmosferi sagorijevanjem ovih naftnih rezervi [2] će se povećati za 90 mg·kg⁻¹. Prema istom izvoru rezerve plina su jednake rezervama nafte, u energetske ekvivalentima [3], pa sagorijevanjem tog plina znači dodatnih 90 mg·kg⁻¹ ugljičnog dioksida. I bez trošenja ugljena time bi udjel CO₂ porastao na 750 mg·kg⁻¹. Dio tog CO₂ otopit će se u vodama, što će povećati njihovu kiselost. Posljedice povećanja kiselosti mora [4] su djelomično otapanje karbonatnih struktura vodenih organizama i poteškoće u stvaranju novih.

Znatno povećanje masenog udjela CO₂ u atmosferi utječe na stanje na Zemlji. Sunčeva radijacija koja stiže do Zemlje malih je valnih duljina, jer je izvor tijelo visoke temperature.

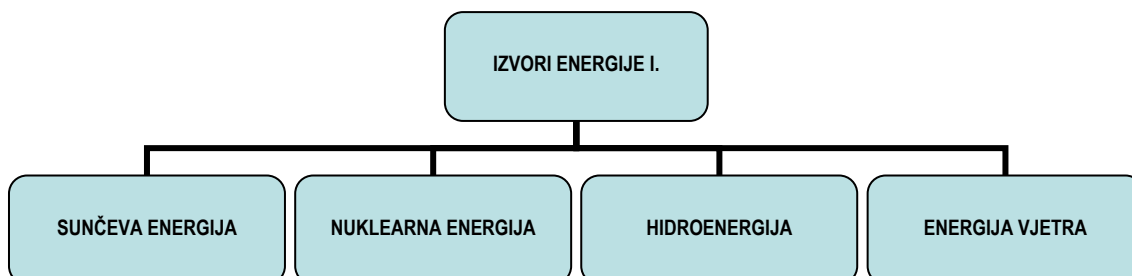
Sunčeva radijacija se djelomično reflektira (oko 30%), a ostatak od 70% zagrijava kopno, mora, rijeke, jezera i manjim dijelom atmosferu. Zagrijana površina Zemlje, znatno je niže temperature od Sunca i emitira toplinu u infracrvenom valnom području. Dio tog zračenja prolazi kroz atmosferu i gubi se u svemiru, a dio apsorbiraju plinovi ukapljeni u atmosferi kao što su vodena para, ugljični dioksid, metan i dušikovi oksidi. CO₂ i H₂O mogu apsorbirati infracrveno zračenje i u plinovitom stanju. Naime, molekule CO₂ vibracijom stvaraju prijelazni dipolni moment, zbog čega mogu apsorbirati infracrveno zračenje (IR), a to simetrične molekule kisika (O₂) i dušika (N₂) ne mogu iako i one vibriraju. Ti plinovi emitiraju dio apsorbirane toplinske energije u svemir, a dio natrag na Zemlju, zbog čega se povisuje temperatura Zemljine površine. Ta je pojava analogna fenomenu koji omogućava da se u prostoru prekrivenom prozirnim materijalom, stakleniku, uzgajaju biljke unatoč nepovoljnoj temperaturi izvan ograđenog prostora. Odatle i idu nazivi staklenični plinovi i efekt staklenika. Povećanje koncentracije stakleničnih plinova remeti uspostavljenu ravnotežu između zagrijavanja i hlađenja Zemlje, što dovodi do pojave globalnog zatopljenja.

Simulacije [5] pokazuju da bi ta temperatura u ovom stoljeću mogla porasti za 1,1 do 6,4 °C.

Znanstvenici su spoznali do čega sve može dovesti globalno zatopljenje, a to su prihvatili i političari, pa su nakon mukotrpnih pregovora prihvatili *Protokol iz Kyota* [6]. Osnovni cilj Sporazuma je smanjiti proizvodnju stakleničnih plinova među kojima je CO₂ najzastupljeniji. Naime, oslobađanje CO₂, koji nastaje sagorijevanjem fosilnih goriva,

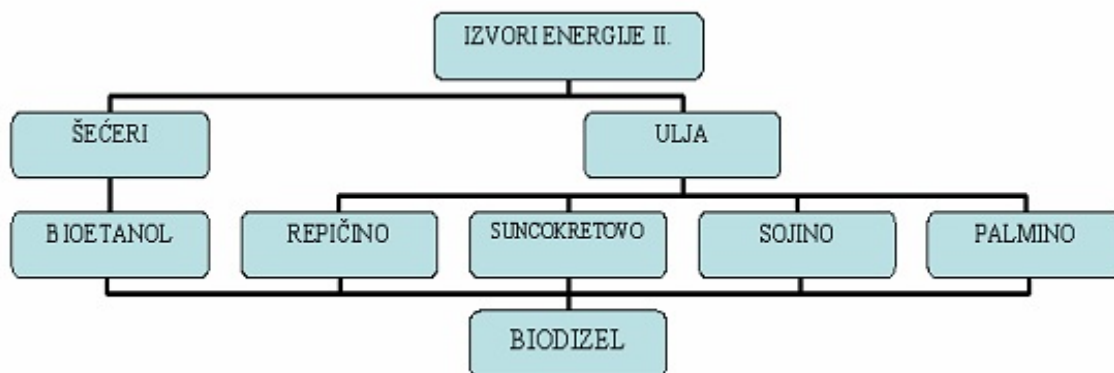
trebalo bi zamijeniti energentima koji ga ne proizvode ili pak troše u prvoj fazi nastanka.

Prva skupina izvora energije koja ne proizvodi CO₂ prikazana je na Slici 1.1.



Slika 1.1. Izvori energije – I. skupina

Druga skupina izvora energije prikazana na Slici 1.2. polazi od organskih sirovina nastalih u procesu fotosinteze u kojem se troši CO₂ iz atmosfere, nastaju šećeri raznih struktura iz kojih se dobiva bioetanol, sirovina za proizvodnju biodizela. Biljke uljarice daju ulja, repičino, suncokretovo, sojino, palmينو i druga koja su neizostavna sirovina u proizvodnji biodizela.



Slika 1.2. Izvori energije – II. skupina

Izvori energije druge skupine ne smanjuju zatečeni udjel CO₂ u atmosferi, ali ga drže u najboljem slučaju na istoj razini. Tako je postala prijeka potreba usklađena ciljevima *Protokola iz Kyota* za restrukturiranjem postojećih energetske izvora i pronalaženjem nove sirovine i tehnologije za što je i odvojen novac za istraživanja u tom pravcu.

Europska unija je *Direktivom 2003/30/EC* [7] postavila ciljeve, posebice u proizvodnom pogledu. Mnoge zemlje sustavno rješavaju razvojne i istraživačke projekte i različite studije kojima je cilj razviti vlastitu tehnologiju dobivanja biogoriva.

Republika Hrvatska pokušava isto tako razviti svoju proizvodnju biogoriva i radi na razvoju obnovljivih izvora energije. Općenito, istraživanja na području biodizela više su usmjerena na tehnologiju, dok se kod bioetanola više istražuju sirovine.

U SAD-u se, uz 120 postojećih tijekom 2007. godine, gradilo oko 80 novih tvornica bioetanola s kukuruzom kao sirovinom. U Europi je, uz 185 postojećih, izgrađeno 58 novih proizvodnih postrojenja za biodizel.

U Republici Hrvatskoj se, uz prvu tvornicu 2006. godine, Modibit (Ozalj), izgradilo još nekoliko tvornica za proizvodnju biodizela (Virovitica, Bjelovar, Vukovar, Zadar), a nekoliko je u fazi projektiranja. Kako se nije ostvarilo predviđanje od 5,75% biodizela do 2010. godine iz prijedloga *Direktive 2003/30/EC*, novi prijedlog Komisije je 10% udjela biogoriva u gorivu za transport do 2020. godine i uvodi se kao obvezatno.

Istodobno, proizvodnja repice, koja daje glavnu sirovinu za proizvodnju biodizela, repičino ulje, ne mijenja se posljednjih godina i iznosi oko 15 milijuna tona [8].

Neki pokazatelji upućuju da je svjetska godišnja potrošnja dizela 2005. godine bila 1.145 milijuna tona [9], a ukupna svjetska godišnja proizvodnja biljnih ulja 110 milijuna tona. To je 9,3% potrošnje dizela u 2008. godini. Ovi podaci pokazuju složenost odnosa postavljenih ciljeva i realnih mogućnosti, kao i potrebu da tehnologija doprinese najboljem iskorištenju raspoloživih sirovina.

U nedostatku hrane, biljna ulja koja osim za hranu služe i kao osnovna sirovina za proizvodnju biodizela, pribjegli se upotrebi otpadnih ulja i masti za proizvodnju biodizela čime se ujedno rješava ekološki problem organskog otpada, a samim time i smanjuje cijena sirovina.

1.5. Počeci upotrebe biogoriva

Razlog upotrebe sirovina biljnog podrijetla kao pogonskog goriva za motore s unutarnjim izgaranjem nije bilo globalno zagrijavanje. Prvi motori upotrebljavali su alkohol, etanol kao gorivo. Samuel Morley je 1826. godine razvio stroj koji je za svoj pogon upotrebljavao etanol i terpentinsko ulje [9]. Nicholas Otto, izumitelj danas najraširenijeg tipa motora s unutarnjim izgaranjem, također je 1876. godine upotrebljavao etanol u svom motoru. Henry Ford (1896.) konstruirao je svoj prvi automobil koji je za pogonsko gorivo koristio isto tako etanol. To ga je ponukalo da je izgradnjom postrojenja za proizvodnju etanola sklopio partnerstvo s kompanijom Standard Oil, te je etanol

prodavao na njihovim benzinskim crpkama. Tijekom dvadesetih godina prošlog stoljeća etanol je činio 25% prodaje goriva na postajama američkog Srednjeg zapada.

Razvojem naftne industrije Standard Oil je usmjerio svoju djelatnost prema fosilnim gorivima, dok je Ford nastavio upotrebu etanola i u tridesetim godinama. Cijena fosilnih goriva istisnula je skupi etanol i druge moguće energente, biljna ulja koja nisu zaboravljena kao moguća goriva [10].

Često se navodi da je Rudolf Diesel razvio svoj motor radi iskorištavanja pogonskog goriva biljnog podrijetla. G. Knothe [11] opovrgava to gledište samog izumitelja i pokazuje da je njegov izum bio utemeljen na termodinamičkim razmatranjima. Diesel je želio izraditi djelotvorniji stroj od dotad poznatih, a gorivo mu nije bilo u prvom planu. Njegov osnovni naum je i ostvaren konstrukcijom motora koji je dobio ime po svom izumitelju. Na izložbi u Parizu 1900. godine jedan od izloženih motora radio je na ulje kikirikija, ali ne prema zamisli Diesela, koji i sam kasnije piše da je stroj radio tako dobro da nitko nije primijetio da se radi o pogonskom gorivu različitom od ostalih [12]. O gorivima, koja je upotrebljavao Diesel, nema preciznih podataka u literaturi. U samom patentu upotrebljava se samo termin gorivo, ali ne i vrsta. Unatoč potvrdi da se biljna ulja mogu upotrebljavati kao gorivo za dizel motore, uočeni su i nedostaci čistog ulja, i to viskoznost koja je veća od viskoznosti fosilnog dizela, što znatno otežava transport od spremnika do raspršivača i samo raspršivanje goriva.

1.6. Biljna ulja kao dizel gorivo

U Tablici 1.1. prikazana su svojstva nekih biljnih ulja, masti i dizela radi dobivanja uvida kako se ovaj prirodni izvor energije može iskoristiti.

Tablica 1.1. Usporedba svojstava biljnih ulja, masti i dizela [11]

Ulje i mast	Cetanski broj	Gornja ogrjevna vrijednost $h_g / \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	Kinematička viskoznost $\nu_{40^\circ\text{C}} / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Temperatura zamućenja $T_c / ^\circ\text{C}$	Tecište $T_p / ^\circ\text{C}$	Plamište $T_{pl} / ^\circ\text{C}$
Kukuruzno	38	39,50	34,9	-1,1	-40	277
Palmino	42 - 62	-	38,2	31 - 35	-	267
Repičino	38	40,22	37,0	-3,9	-18, -32	246
Sojino	38	39,62	32,6	-4,0	-9	254
Suncokretovo	37	39,58	37,1	7,2	-15	274
Goveda mast	-	40,50	51,2	-	-	201
Dizel, D 2	49	45,15	2,7	-15	-33	>55

Uočeno je da je kinematička viskoznost repičinog i suncokretovog ulja, koja se najčešće proizvode u Republici Hrvatskoj, 13 puta veća od viskoznosti dizela, a cetanski broj za 11 do 12 jedinica manji. Kod suncokretovog ulja je vrlo visoka temperatura zamućenja od 7,2 °C.

Za moguću upotrebu važna je i stabilnost pri skladištenju, odnosno reaktivnost u kontaktu sa zrakom, što je vezano za karakteristike različitih viših masnih kiselina koje su sadržane u biljnim uljima i masti.

Početakom 20. stoljeća pokazalo se da se biljna ulja mogu koristiti kao goriva, što je s uspjehom eksperimentirao R. H. Seddon [13].

Početakom osamdesetih godina prošlog stoljeća vršena su intenzivna ispitivanja biljnih ulja kao alternative fosilnom gorivu, npr. suncokretovo ulje u Južnoafričkoj Republici, zbog nemogućnosti uvoza nafte uzrokovanog naftnim embargom. Bruwer [14] eksperimentira sa suncokretovim uljem i ustanovljuje pad snage motora od osam posto u odnosu na dizelsko gorivo nakon 1.000 sati rada. Izmjenom pumpe i injektora, ubrizgavača goriva, snaga motora je poboljšana. Nakon 1.300 sati rada nađeni su tragovi koksa na vrhu injektora.

Na poljoprivrednim traktorima je isto tako ispitano suncokretovo ulje [15, 34].

Radne karakteristike motora su ostale nepromijenjene, ali su na uređaju za ispitivanje ostali talozi koji bi uzrokovali moguća oštećenja pri daljnjoj upotrebi. Takav rezultat je moguć jer je suncokretovo ulje bogato nezasićenim masnim kiselinama. U ispitivanjima karakteristika 11 različitih ulja ustanovljeno je da kukuruzno, sojino i repičino ulje posjeduje zadovoljavajuća svojstva, te se mogu upotrebljavati kao alternativno gorivo dizelu [16]. Testiranjem repičinog ulja ustanovljena je pojava taloga na klipovima, prstenima i injektoru motora. Preporučeno je temeljitije ispitivanje radi smanjenja negativnih učinaka [17].

Bettis i dr. [18] također utvrđuju kratkotrajnu prihvatljivost suncokretovog i repičinog ulja zbog pojave koksni naslaga u komori za izgaranje pri dugotrajnim pokusima. Engler [16] je u svojim pokusima upotrebljavao sirovo i degumirano suncokretovo ulje kao i sirovo pamučno ulje. Rezultati na stroju s predsagorijevanjem bili su negativni nakon kraćeg rada. Stvoreni talog i promjena kvalitete mazivog ulja uzrokovali su prekid pokusa.

Temeljni je zaključak ovih i niza drugih studija da se biljna ulja mogu kratkoročno upotrijebiti kao zamjena dizel-gorivu, jer se pri dugoročnoj upotrebi javljaju znatni problemi vezani za karakteristike ulja navedene u Tablici 1.1.

Visoka viskoznost otežava ubrizgavanje goriva i njegovo raspršivanje, koje ima za posljedicu loše miješanje s zrakom, a time i nepotpuno izgaranje. Relativno visoko vrelište pridonosi stvaranju taloga na injektorima, te razgradnji i razrjeđivanju ulja za podmazivanje. Kombinacija visokog vrelišta, slaba hlapljivost i viskoznosti uzrokuju probleme pri startu i vremenskoj zadržci kod paljenja. Ovim problemima pridonose i produkti oksidacije kojima su podložne nezasićene veze u trigliceridima, pri čemu nastaju sluzave polimerne tvari (engl. *gum formation*) koje povećavaju viskoznost goriva, otežavaju njegov transport od spremnika do komore za izgaranje, a mogu dovesti i do začepjenja vodova. Isto tako, nezasićene veze podliježu kompleksnim oksidacijskim i termičkim procesima polimerizacije unutar komore za izgaranje. Nastale „gume“ ne sagorijevaju lako i zbog toga nastaju talozi.

Sve ove probleme pri upotrebi biljnih ulja kao goriva u dizel motorima, njihove uzroke i moguća rješenja sistematizirao je Harwood [19]. Problemi kod upotrebe čistih biljnih ulja kao goriva mogu biti kratkoročni i dugoročni, gdje se uz navedene uzroke daju i moguća rješenja [25].

Kratkoročni problemi u dizel motorima kod upotrebe čistih biljnih ulja:

- **hladno paljenje** – vjerojatni uzrok je visoka viskoznost, niski cetanski broj i visoko plamište biljnih ulja – moguće rješenje, pregrijavanje goriva prije ubrizgavanja, zagrijavanje prostora izgaranja prije upućivanja motora;
- **začepljenje filtara, vodova i ubrizgavača** – uzrok su talozi kao produkti oksidacije, fosfatidi i pepeo – rješenje problema je u djelomičnoj rafinaciji ulja, degumiranju i filtriranju uz pore promjera 4 μm ;
- **lupanje motora** – uzrok je vrlo niski cetanski broj nekih ulja i loše podešeno ubrizgavanje – rješenje problema je u podešenosti vremena ubrizgavanja, zatim treba upotrebljavati motore s višom kompresijom, isto tako poželjno je predgrijavanje goriva prije ubrizgavanja.

Dugoročni problemi u dizel motorima kod upotrebe čistih biljnih ulja:

- **začepljenje injektora, ubrizgavača na cilindru i glavi motora** – uzrok su visoka viskoznost biljnog ulja, nepotpuno izgaranje goriva pri djelomičnom opterećenju – rješavanje problema je u zagrijavanju goriva prije ubrizgavanja, te prebacivanju motora na dizel gorivo pri djelomičnom opterećenju;

- **stvaranje taloga na cilindru i glavi motora** – uzrok je visoka viskoznost biljnog ulja nepotpuno i slabo izgaranje pri djelomičnom opterećenju – rješenje problema je u zagrijavanju goriva prije ubrizgavanja i prebacivanju motora na dizel pri djelomičnom opterećenju;
- **pojačano trošenje motora** – uzrok je visoka viskoznost biljnog ulja, nepotpuno i slabo izgaranje goriva pri djelomičnom opterećenju, slobodne masne kiseline i razrjeđenje maziva s biljnim uljem – rješenje problema je u zagrijavanju goriva prije ubrizgavanja, prebacivanju motora pri djelomičnom opterećenju na dizel te češće mijenjanje motornog ulja i dodavanje aditiva protiv oksidacije;
- **nedovoljno podmazivanje motora zbog polimerizacije** – uzrok je skupljanje nezasićenog biljnog ulja u mazivom ulju do inicijalne točke polimerizacije – rješenje problema je u zagrijavanju goriva prije ubrizgavanja i prebacivanju motora na dizel pri djelomičnom opterećenju, češće mijenjanje motornog ulja i dodavanje aditiva u ulje zbog sprječavanja oksidacije.

1.7. Uklanjanje nedostataka biljnih ulja kao goriva

Probleme pri upotrebi čistih biljnih ili životinjskih triglicerida kao goriva istraživači su pokušali riješiti na nekoliko načina:

1. miješanjem biljnog ulja s dizelom;
2. mikro emulzijama;
3. pirolizom;
4. transesterifikacijom.

1.7.1. Miješanje biljnog ulja s dizelom

Niz ispitivanja provedeno je sa smjesama različitih vrsta ulja i dizela u različitim omjerima.

Američka tvrtka Caterpillar je 1990. godine u Brazilu zamijenila 10 odnosno 20% dizela biljnim uljima u motorima bez posebne prilagodbe, ne uočavajući pritom promjenu njihovih karakteristika [20].

Ma i Hanna [21] koriste ulje za pečenje i smjese s 5% dizela uz jednu poteškoću koja se pojavila, a to je povećanje viskoznosti motornog ulja, koje je trebalo mijenjati svakih 7.000 do 8.000 km.

Smjesa degumiranog sojinog ulja i dizela ispitana je na John Deer traktorima tijekom šest sati rada u omjeru 50% prema 50% i u omjeru 30% prema 70% [22]. Povećanje gustoće mazivog ulja i želiranje primijećeni su pri promijeni smjese sastojaka od 30-70% na 50-50%.

Zaključak je bio da se u poljoprivrednim strojevima mogu upotrebljavati i biljna ulja. Upotrebom repičinog ulja pokazalo se da je nastajanje polimernih taloga bilo pet puta sporije, što se može tumačiti znatno manjim udjelom linolne, nezasićene masne kiseline s dvije dvostruke veze.

Smjesa ulja i dizela u omjeru 70% prema 30% uspješno je upotrijebljena na malom jednocilindričnom motoru tijekom 850 sati rada. Nisu zamijećene nikakve promjene mazivog ulja ili trošenje materijala ili snage motora [23].

Prema nekim istraživanjima [24] udjel biljnog ulja u smjesi ulje-dizel koja daje zadovoljavajuće rezultate, dobro raspršivanje goriva, ne smije prijeći 34%. Jedno ispitivanje daje zaključak da je optimalan udjel repičinog ulja u pogonskoj smjesi 30%, što osigurava dobru termičku djelotvornost i sprječava taloženje za vrijeme skladištenja [25].

Pri upotrebi smjese suncokretovog ulja i dizela u omjeru 25% prema 75% zamijećeno je nastajanje taloga na injektoru, te stvaranje naslaga i u komori za sagorijevanje, što upućuje na zaključak da dugoročna primjena takvih smjesa ipak može uzrokovati znatne probleme u radu motora [26].

Unatoč određenim poboljšanjima, vidljivo je da smjese biljnih ulja i dizela ne mogu potpuno ukloniti probleme koji su opisani i kod čistih biljnih ulja. Zaključak je da smjesa biljno ulje-dizel može zamijeniti čisti dizel, ali samo u kraćem razdoblju.

1.7.2. Mikro emulzije

Problem viskoznosti ulja pokušao se riješiti pomoću razrjeđivanja s alkoholima kojima je viskoznost mala. Nemiješanje ulja i alkohola se riješilo uz pomoć tenzida i dodataka koji stvaraju mikro emulziju, termodinamičku stabilnu disperziju dviju inače nemiješljivih faza. Promjer kapljica u mikro emulziji je 1 do $150 \cdot 10^{-9}$ m. Zbog udjela alkohola sadržaj energije takvih smjesa je nešto manji, ali alkohol smanjuje talog na injektoru. Ziejewski i dr. priredili su emulziju rafiniranog i vinteriziranog (uklonjeni voskovi i druge tvari) suncokretovog ulja, 95%-tnog etanola, te izobutanola u omjeru 53% : 13% : 34%.

Viskoznost je smanjena na $6,31 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ pri $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, a cetanski broj na 25. Tijekom pokusa u trajanju od 200 sati uočeno je nepotpuno sagorijevanje goriva, te povećanje viskoznosti ulja za podmazivanje [27].

Schwab zaključuje da je 2-oktanol dobar amfifil za otapanje metanola u samom ulju [28].

Zaključak je da se mikro emulgiranjem mogu riješiti kratkoročni problemi, npr. smanjenje viskoznosti, ali ne i dugoročni problemi karakteristični za biljna ulja, nepotpuno izgaranje ili nastajanje naslaga koksa. Nadalje, relativno velik udjel alkohola znatno smanjuje cetanski broj dobivenog goriva, koje pokazuje i loša svojstva pri nižim temperaturama.

1.7.3. Piroliza

Piroliza, toplinsko krekiranje, je postupak razlaganja, cijepanja većih organskih molekula kod povišene temperature (za ulja $300\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) u svrhu dobivanja molekula niže molarne mase i drugačijih svojstava.

Procesi termičkog i katalitičkog krekiranja, cijepanja ugljikovodika, je standardni proces u naftnoj industriji za pretvaranje destilacijskih ostataka u vrijedna goriva.

Piroliza ulja ispituje se u prvom redu u krajevima koji nemaju svoj izvor nafte. Još u prošlom stoljeću, 1947. godine, Chang i Wan su termički cijepali kalcijev sapun tungovog ulja u Kini. Rafinacijom reakcijskog produkta dobivalo se gorivo tipa dizela [11].

Ako se sojino ulje podvrgne termičkoj dekompoziciji, dobivaju se produkti, alkani: n-pentan i heksan, te aromat benzen.

Nichaus i dr. i Schwab i dr. su krekiranjem triglicerida i dekompozicijom sojinog ulja dobili produkte prikazane u Tablici 1.2.

Tablica 1.2. Usporedba svojstava sojinog, krekiranog sojinog ulja i dizela [29, 30]

Fizička veličina	Sojino ulje		Krekirano sojino ulje		Dizel
	Nichaus i dr.	Schwab i dr.	Nichaus i dr.	Schwab i dr.	
Cetanski broj, CB	38	37,9	43	43	49
Gornja ogrjevna vrijednost, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	39,3	39,6	40,6	40,3	45,5
Tecište, $T_p / \text{ }^\circ\text{C}$	-12,2	-12,2	4,4	7,2	-33
Viskoznost, $v_{37,8^\circ\text{C}} / \text{mm}^2\text{s}^{-1}$	32,6	32,6	7,74	10,2	2,7

Svojstva nastalog produkta još uvijek nisu na zadovoljavajućoj razini. Cetanski broj je povećan, ali su viskoznost i "hladna" svojstva još uvijek nezadovoljavajući.

Cetanski broj (CB) je mjera kvalitete goriva i pokazuje njegovu sposobnost samozapaljenja. Što je vrijeme između ubrizgavanja goriva u cilindar i njegova paljenja kraće CB je veći.

Pri pirolizi biljnih ulja u atmosferi dušika, odnosno zraka, nastali produkti krekiranja ugljikovodika u naftnoj industriji imaju relativno velik udjel organskih kiselina, što u praktičnoj primjeni izaziva znatne teškoće [31].

Pri katalitičkom cijepanju biljnih ulja uz standardni rafinerijski katalizator $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_3$, pri temperaturi od 450 °C destilacijom se dobivaju produkti koji se mogu smatrati biobenzinom i biodizelom [32].

Krekiranje metilnih estera repičinog ulja u cijevnom reaktoru pri različitim temperaturama (550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C i 850 °C) daje više lakih ugljikovodika i manje koksa. S temperaturom raste i udjel ugljičnog monoksida (CO). Može se reći da uvjeti krekiranja i vrste sirovine uzrokuju veliku različitost dobivenih produkata sličnih benzinu i dizel gorivu dobivenom iz nafte. Termički proces smanjuje i udjel kisika u odnosu na biljno ulje, pa se time gubi i dio kvalitete koju imaju goriva koja sadrže kisik. S praktičnog gledišta, postrojenja za termičko cijepanje ugljikovodika s relativno malim kapacitetima su preskupa i ova metoda nije konkurentna postupcima u kojima se gorivo za dizel motore industrijski dobiva iz biljnih ulja.

1.7.4. Transesterifikacija biljnih ulja i masti

Navedeni načini pretvorbe (1.4.1., 1.4.2. i 1.4.3.) prirodnih ulja i masti u pogonsko gorivo za dizel motore zbog svojih nedostataka nisu imali širu primjenu. Transesterifikacija se pokazala dostatnom za proizvodnju kvalitetnog goriva iz biljnih ulja, ali i iz masti i ulja životinjskog podrijetla, a isto tako i iz otpadnih jestivih ulja. To pogonsko gorivo je danas poznato pod imenom biodizel.

Biodizel je po kemijskom sastavu monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina podrijetlom iz ulja ili masti biljnog i životinjskog podrijetla. Ovo je šira definicija koju navodi američka norma ASTM D 6751, dok europska norma EN 14214 i hrvatska *Uredba o kakvoći biogoriva* standardiziraju proizvodnju i stupanj kvalitete biodizela kao metil ester masnih kiselina [8].

Na Slici 1.3. prikazan je industrijski pogon za proizvodnju biodizela iz metilestera repičinog ulja (MERU) i otpadnog jestivog ulja u različitim mješavinama, ili Fatty Acid Methyl Esters (FAME) [33].



Slika 1.3. Industrijski pogon za proizvodnju biodizela

Prirodna biljna ulja su po kemijskom sastavu trigliceridi (TG) ili triacilgliceroli (TAG), tj. esteri dugolančanih zasićenih i nezasićenih masnih kiselina i glicerola, trovalentnog alkohola. Različito svojstvo ulja i masti potječe od masnih kiselina koje mogu sadržavati različit broj ugljikovih atoma, najčešće od 12-24 međusobno različito strukturalno povezanih, a glavne masne kiseline nekih triglicerida prikazane su u Tablici 1.3. Uz ispravan termin triacilglicerol, upotrebljava se i termin triglicerid.

Tablica 1.3. Glavne masne kiseline u nekim trigliceridima [56]

Ulje ili mast	JB ^a	BO ^b	Udjel masnih kiselina, w /%											
			12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0
Repičino	110-126	188-193	< 0,3	< 0,2	3,3-6,0	1-2,5	52-67	16-25	6,4-14	0,2-0,8	0,1-3,4	< 0,5	1-2	< 0,2
Kukuruzno	107-128	187-198	< 0,1	< 0,3	8,6-16,5	1,0-3,3	25-42	39-63	0,5-1,5	0,3-0,6	0,2-0,4	< 0,5	< 0,1	< 0,4
Pamučno	90-119	189-198	-	0,6-1,5	21-26	2,1-5	15-22	47-48	-	-	-	-	-	-
Laneno	168-204	188-196	-	-	6-7	3,2-5	13-37	5-23	26-60	-	-	-	-	-
Palmino	35-61	186-209	0,5-2,4	1-2	40-48	4-5	37-46	9-11	< 0,6	< 0,4	-	-	-	-
Kikiriki	86-107	187-196	-	< 0,1	8-14	1,9-4,4	36-67	14-43	-	1,1-1,7	0,7-1,7	2,1-4,4	< 0,3	1,1-2,2
Šafranovo	126-152	175-198	-	-	5,3-8,0	1,9-2,9	8,4-2,3	68-83	-	-	-	--	-	-
Sezamovo	104-120	189-195	-	-	7-9	5,8-7,7	35-46	35-48	-	-	-	-	-	-
Sojino	124-139	189-195	< 0,1	< 0,2	8-13,3	2,4-5,4	17,7-26,1	50-57	5,5-9,7	0,1-0,6	< 0,3	0,3-0,7	< 0,3	< 0,4
Suncokretovo	118-141	186-194	< 0,1	< 0,2	5,6-7,9	2,7-6,5	14-39,4	48,3-74	< 1	< 0,4	< 0,2	0,5-1,3	< 0,5	0,2-0,3
Jatropha	170	112	-	-	11,3	17	12,8	47,3	-	4,7	1,8	0,6	-	4,4
Goveđi loj	32-50	196-202	-	1,4-7,7	17-37	6-40	26-50	0,5-5	< 2,5	< 0,5	< 0,5	-	-	-

JB – jodni broj, g J₂ na 100 g ulja ili masti

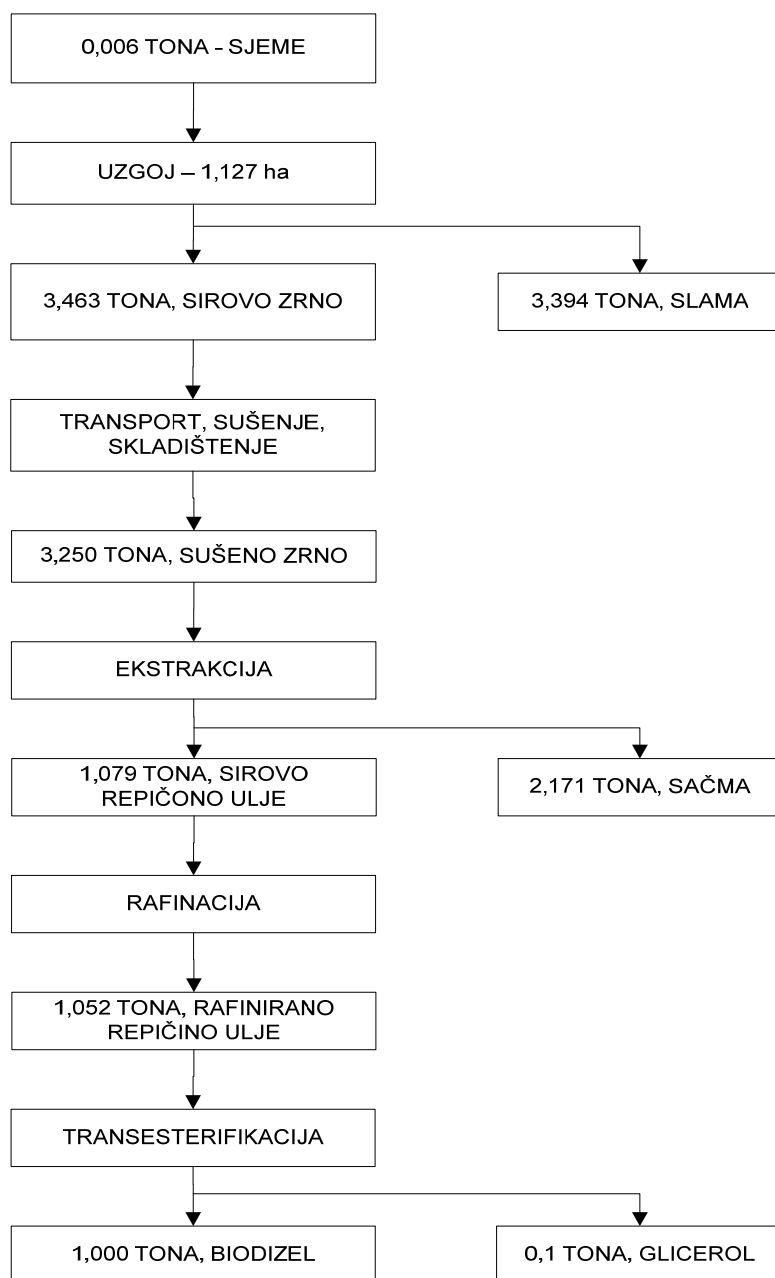
BO - broj osapunjenja, mg KOH na 1 g ulja ili masti

U oznaci masnih kiselina tipa 18:0 ili C 18:0 prva brojka (18) označava broj C-atoma u lancu, a druga broj dvostrukih veza [35].

2. VRSTE, KOLIČINE I KVALITETA OTPADNIH SIROVINA ZA PROIZVODNJU METILESTERA, BIODIZELA

U proizvodnji hrane potrebno je postići optimum prinosa uljarica po jednom hektaru, odnosno ulja, npr. repičinog ulja, koje ujedno služi i kao osnovna sirovina za dobivanje biodizela.

Na Slici 2.1. prikazani su blok shema i materijalna bilanca industrijske proizvodnje biodizela iz repičinog ulja.



Slika 2.1. Blok shema i materijalna bilanca proizvodnje biodizela iz repičinog ulja [33, 35, 36]

Najznačajnija proizvodnja uljarica u Republici Hrvatskoj za proizvodnju biljnih ulja su uljana repica, soja, suncokret i maslina. Postoji još i proizvodnja bučinog ulja i ulja od kukuruznih klica. Proizvodnja ulja i čvrstih biljnih i životinjskih masnoća osigurava osnovne prehrambene proizvode bez kojih je nezamisliva suvremena prehrana stanovništva. Sačma dobivena od uljarica neophodna je za ishranu stoke. Soja za razliku od uljane repice sadrži više bjelančevina (oko 40%), a manje ulja (oko 20%) pa je pogodna kao stočna hrana.

Osim toga, uljarice predstavljaju nužnu kulturu u plodoredu i omogućuju optimalnu proizvodnju drugih ratarskih kultura.

Općenito se može reći da je proizvodnja uljarica u Republici Hrvatskoj nedovoljna kako bi zadovoljila prehrambene potrebe stanovništva, a isto tako opravdano je usredotočiti se na proizvodnju uljane repice kao glavne sirovine za proizvodnju biodizela.

2.1. Otpadna jestiva ulja od pripreme hrane

Europska i svjetska statistika govore da se 40-50% jestivog ulja upotrijebljenog za pripremu hrane utroši u restoranima i industriji, a ostatak u kućanstvima, od čega se oko 50% upije u hranu, a ostatak ostane kao otpad. Ako se uzme da se ulje za proizvodnju biodizela prikuplja isključivo iz restorana, dobije se da je potencijalna količina takve sirovine 20-25% na količinu ulja koje se utroši za pripremu hrane. Prema podacima iz Europske unije ukupna količina otpadnog jestivog ulja je oko 5 kg po glavi stanovnika godišnje [37].

Prženje hrane odvija se na temperaturama od 160-200 °C, pri čemu se dio ulja apsorbira u proizvod, a dio proizvoda koji se prži raspada se i odvaja, te zaostane u ulju. Reakcijama u samom ulju i reakcijama ulja i hrane, kao i samim prisustvom upijenog ulja u hrani, stvaraju se fizikalno-kemijske promjene na površini i u samom proizvodu, a to se očituje u promjeni nutritivnih, senzorskih i reoloških karakteristika prženog proizvoda.

U ulju koje se prži također dolazi do promjene fizikalno-kemijskih svojstava koje su posljedica kemijskih reakcija u samom ulju i reakcija ulja s vodom i kisikom na povišenoj temperaturi. Do hidrolitičkog cijepanja ulja dolazi u prisutnosti vode koja u ulje dolazi iz hrane. Dio vode brzo ispari, dok se dio apsorbira u ulju, cijepajući ulje na slobodne masne kiseline i glicerol. Kisik apsorbiran iz zraka reagira s nezasićenim acilglicerolima dajući razne oksidacijske produkte. Zasićeni i nezasićeni aldehidi, ketoni, ugljikovodici, alkoholi, kiseline i esteri nastaju kao produkti razgradnje triglicerida. Većina tih produkata koji

nastaju u reakcijama radikala, tj. dimerne i polimerne kiseline, dimerni acilgliceroli i poligliceroli ostaju u ulju povećavajući mu viskoznost. Ostatak se dalje raspada do hlapivih spojeva, tj. hidroksikiselina i epoksikiselina koje ispare iz ulja. Povećani udio polarnih i polimernih spojeva jest važan parametar za određivanje stupnja degradacije ulja, a uslijed povećanog udjela polarnih spojeva otpadno jestivo ulje apsorbira i veću količinu vode za razliku od svježeg ulja. Tablica 2.1. prikazuje glavne promjene i nastale spojeve u ulju prilikom prženja [38].

Tablica 2.1. Glavne promjene i nastali spojevi u ulju prilikom prženja [3]

Promjena	Čimbenik promjene	Nastali spojevi
Hidroliza	Voda	- slobodne masne kiseline - diacilgliceroli - monoacilgliceroli
Oksidacija i oksidativna polimerizacija	Kisik	- oksidirani monomerni triacilgliceroli - oksidirani dimerni i oligomerni triacilgliceroli - hlapivi spojevi (aldehidi, ketoni, alkoholi, ugljikovodici i sl.)
Termalna polimerizacija i degradacija	Temperatura	- ciklički monomerni triacilgliceroli - ciklički dimerni triacilgliceroli - nepolarni dimerni i oligomerni triacilgliceroli

2.2. Ulja i masti kao sporedni proizvodi životinjskog podrijetla

Klaonice i industrije mesa stvaraju 30-40% sporednih proizvoda životinjskog podrijetla, čijom se preradom dobiva oko 25% masti, 25% mesnog koštanog brašna i 50% vode. Ukupna količina sporednih proizvoda na živu vagu u industriji mesa i ribe je oko 50% za stoku, 42% za svinje, 37% za perad i 57% za većinu riba.

Godine 2004. svjetska proizvodnja crvenog i bijelog mesa bila je 250 milijuna tona žive vage. Ako se uzme u obzir procjena da su 50% od toga sporedni proizvodi, tada je raspoloživo 125 milijuna tona za preradu. Prema okvirnom omjeru žive vage naspram ukupne količine dobivenih bjelančevina i masti iz procesa obrade sporednih proizvoda od 5:1, i približno jednakoj zastupljenosti masti i bjelančevina, dobiva se da je godišnje od mesne industrije moguće dobiti 25 milijuna tona masti kao sporednog proizvoda. Iz navedenog se može zaključiti da je raspoloživa mast kao sporedni proizvod u procesu proizvodnje mesa oko 10% na živu vagu.

2.3. Otpadni lipidi od rafinacije jestivog ulja

Rafinacijom ulja dobije se rafinerijski nusprodukt masti (engl. *Refinery Byproduct Lipid*, RBL) u količini od oko 6%. Saponifikacijom rafinerijskog nusprodukta i razbijanjem nastale emulzije kiselinom na povišenoj temperaturi dobije se oko 40% masnih kiselina na početnu količinu RBL-a, koje je moguće kombiniranom kiselo-baznom transesterifikacijom pretvoriti u metilestere [39].

2.4. Otpadni lipidi iz mulja otpadnih voda

Iz otpadnih lipida primarnog mulja dobivenih ekstrakcijom i transesterifikacijom suhe tvari moguće je dobiti 14,5% metilestera, dok je iz sekundarnog mulja moguće dobiti 2,5% metilestera na ukupnu količinu suhe tvari mulja. U Europi ispitivan primarni mulj čini 50-60% mulja u otpadnim vodama i ima prosječno 4,5% ukupne suhe tvari, dok sekundarni mulj sadrži 0,5% ukupne suhe tvari, te je količina metilestera koja se može dobiti iz ukupnog mulja iz otpadnih voda 0,4% na ukupnu količinu mulja [40].

Vrlo niska cijena, pola cijene novog biljnog ulja i ekološke prednosti čine ova ulja ekonomičnim izvorom za proizvodnju biodizela. Viskoznost i ostaci ugljika, koksa, kod dobivanja metilnog estera iz otpadnog jestivog ulja su nešto veći nego kod repičinog metilestera (RME). Niskotemperaturna svojstva biodizela iz otpadnog jestivog ulja su slabija nego kod RME i potrebno ga je tijekom hladnijeg perioda miješati s fosilnim dizelom. Prerada riže, palme, soje i nusproizvodi industrijske proizvodnje jestivih ulja mogu se koristiti kao sirovine za proizvodnju biodizela.

2.5. Otpadno jestivo ulje iz McDonald's restorana

Tvrtka Biotron d.o.o. prikuplja otpadno jestivo ulje iz svih McDonald's restorana na području Republike Hrvatske, koje dolazi od prženja njihovih proizvoda. Prikupljene količine se upisuju u prateću dokumentaciju.

U 2009. i 2010. godini iz McDonald's restorana prikupljeno je 164.960 kg otpadnog jestivog ulja, a restorani su u istom razdoblju nabavili 322.000 kg ulja, što govori da oko 50% ulja završi kao otpad, a ostatak upiju prženi proizvodi, koji u svom sastavu imaju 6-11% upijenog ulja, dok se vrlo mali dio ulja gubi svakodnevnom filtracijom ili izlazi s vodenom parom u procesu prženja [41, 42].

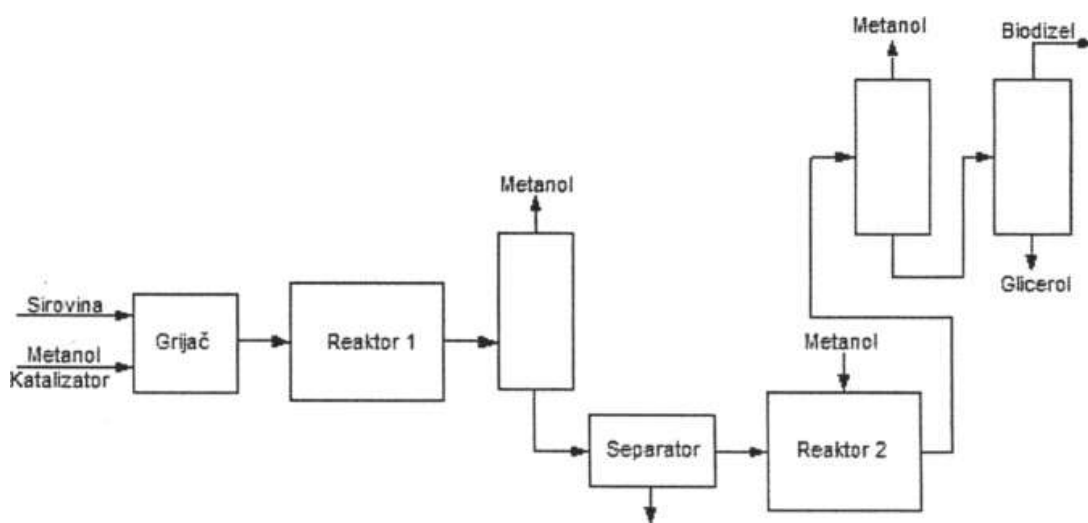
Dobiveno otpadno jestivo ulje je sirovina za industrijsku proizvodnju biodizela. U tehnološkom procesu prvo ide na čišćenje i filtraciju, zatim se miješa s čistim biljnim, tj.

repičinim uljem, te se smjesa rafinira i ide u proces transesterifikacije, tj. postupak za dobivanje biodizela.

3. INDUSTRIJSKA PROIZVODNJA BIODIZELA

Glavni problemi procesa proizvodnje biodizela, kao biogoriva prve generacije, jesu visoki proizvodni troškovi uzrokovani ponajprije visokom cijenom osnovne sirovine, biljnog repičinog, sojinog ili nekog drugog ulja, koji čine i preko 80% ukupnih troškova. Poteškoće čini i široki spektar korištenih sirovina u procesu ovisno o trenutnoj dostupnosti na tržištu, kao što su razne vrste biljnog ulja, sakupljenog otpadnog jestivog ulja, te životinjskog ulja i masti. Probleme stvara i promjenljiva kvaliteta sirovina, te složenost samog procesa proizvodnje. U svrhu dobivanja biodizela iz sakupljenih otpadnih jestivih ulja i analize dobivenih podataka koji doprinose modeliranju procesa, optimiranju učinkovitosti i fleksibilnosti proizvodnje, provedena je eksperimentalna laboratorijska proizvodnja. Laboratorijska istraživanja su potvrđena u pogonskoj proizvodnji biodizela.

Na Slici 3.1. prikazana je shema transesterifikacijske proizvodnje biodizela iz različitih smjesa otpadnih jestivih i čistih biljnih ulja.



Slika 3.1. Prikaz dvostupanjskog kontinuiranog procesa proizvodnje biodizela

Smjesa sirovine (različite mješavine ulja), metanola i katalizatora mora se prvo zagrijati, kako bi u reaktor ušle na radnoj temperaturi. Ovdje je potrebno nakon izlaska iz prethodnog reaktora odvojiti iz reakcijske smjese glicerol prije ulaska u sljedeći reaktor. Time se povećava iskorištenje biodizela i skraćuje se vrijeme potrebno za transesterifikaciju.

Zatim reagiraju među sobom kompleksi BK i AK uz energiju aktivacije 4E



Pritom se energije aktivacije ne adiraju. Sumarna reakcija će biti brža od nekatalizirane reakcije, ako je iznos energije aktivacije za svaki stupanj reakcije manji od energije aktivacije za nekataliziranu reakciju.

U katalitičkim postupcima transesterifikacije važno je istaknuti odnos agregatnih stanja reaktanata, produkata i katalizatora. Ako su reaktanti, produkti i katalizator u istoj fazi, kapljevitaj, onda se radi o homogenoj katalizi odnosno o homogenim katalizatorima. Pritom su homogeni katalizatori i one krutine koje se otapaju u reakcijskoj smjesi, natrijev hidroksid u metanolu i kao otopina kataliziraju reakciju kapljevitih reaktanata.

Kada je katalizator drugačijeg agregatnog stanja od reaktanata i produkata, tada je to heterogena kataliza ili heterogeni katalizator.

3.1.1. Lužnati katalizatori

Prednosti NaOH kao katalizatora pri ovoj transesterifikaciji u odnosu na KOH su sljedeće:

- Cijena NaOH niža je od cijene KOH.
- Natrijevi sapuni viših masnih kiselina su manje topivi u metil esteru - biodizelu, čime se biodizel manje onečišćuje i smanjuje se tendencija njegovog pjenjenja.
- Molna masa NaOH 39,9971 niža je od molne mase KOH 56,1056, što omogućuje njegovu manju masenu koncentraciju otopine u metanolu za približno isti katalitički rezultat.

Prednosti KOH kao katalizatora:

- Kalijevevi sapuni viših masnih kiselina su lakše topivi u vodi, što pri ekstrakcionim postupcima predstavlja značajnu prednost pri procesima dobivanja biodizela visoke čistoće. Ekstrakcija kalijevih sapuna iz vodene faze teče brže i može se odvijati na nižim temperaturama.
- Reaktivnost KOH veća je od reaktivnosti NaOH, pa time i kalijeva metanolata.
- Kalijevevi sapuni viših masnih kiselina imaju nižu točku topivosti od natrijevih sapuna, pa manje negativno utječu na hladna svojstva, filtrabilnost biodizela pri niskim temperaturama.

Uobičajeno je da svaki proizvođač biodizela samostalno odabere katalizator kao i njegovu koncentraciju, vodeći računa o korištenom sirovom biljnom ulju za zahtijevanu

Budući da je efikasnost katalizatora u direktnoj ovisnosti o njegovoj molnoj koncentracije u metanolu te da se pri njegovom skladištenju mogu odigravati i neke negativne sekundarne reakcije, neophodno je kontrolirati njegovu efektivnu koncentraciju, uvijek prije početka proizvodnje biodizela. Također, potrebno je prije pripreme katalizatora kontrolirati kvalitetu korištenih sirovina.

Značajnija prisutnost vode utječe negativno na smjer gore navedene reakcije (3.2.), tako da se za pripremu katalizatora može koristiti samo bezvodni metanol.

Ova činjenica se mora uvažavati posebno zbog nastanka određene količine reakcijske vode, koja se ne može izbjeći. Pri otapanju NaOH u bezvodnom metanolu do postizanja 4% -otopine NaOH, prema gore navedenoj reakciji nastaje reakcijska voda, u koncentraciji od 1,8 mas% u metanolnoj otopini katalizatora.

Katalizatori NaOH i KOH su izrazito higroskopne kemikalije i voda se veoma dobro veže kako u metanolu tako i u otopini katalizatora NaOCH₃ ili KOCH₃ u metanolu, te je cilj sprječavanja povećanja koncentracije vode. Pri pripremi i skladištenju otopine katalizatora posebnu pažnju treba posvetiti sprječavanju prisutnosti vode. U praksi se najčešće koriste filtri od nehrđajućeg čelika s polipropilenskim ulošcima s porama 2-5 μm, koje su napunjene silikagelom prevučeni kobalt kloridom (CoCl₂).

Plava boja ukazuje da je silikagel suh, a ružičasta ukazuje da silikagel treba osušiti na 120 °C do povratka plave boje.

U tom cilju potrebno je u što većoj mjeri poštivati sljedeća pravila:

- Ljuskasti NaOH ili KOH treba uskladištiti isključivo u suhoj prostoriji u hermetički zatvorenim polietilenskim vrećama na drvenim paletama.
- Otvorenu vreću s NaOH ili KOH ljuskama treba upotrijebiti uvijek u cjelokupnoj količini bez ostataka tako što proces pripreme katalizatora treba biti prilagođen vrsti pakiranja. Primjer: Za pripremu 625 kg 4% otopine NaOH u metanolu potrebno je 600 kg metanola i 25 kg 98%-tnog ljuskastog NaOH ukupnog volumena otopine od 748 lit. na 20 °C.
- Odmah po sipanju odmjerene količine NaOH, npr. 25 kg, u posudu za pripremu katalizatora u kome je prethodno odmjerena potrebna količina matanola, npr. 600 kg, reaktor se hermetički zatvara.

- Miješalicu reaktora treba uključiti nakon što je reaktor potpuno zatvoren tako da otopina katalizatora bude u kontaktu samo s eventualno vlažnim zrakom koji se nalazi u reaktoru.
- Završna priprema otopine katalizatora, odnosno potpuno otapanje NaOH u metanolu, izvodi se uz hlađenje jer je proces otapanja egzoterman. Pretakanje pripremljene otopine treba obaviti uz prethodnu kontrolu funkcionalnosti agensa za sušenje zraka u automatskoj stanici koja se nalazi na ventilacijskoj cijevi za odzračivanje reaktora kao i na ventilacijskoj cijevi spremnika za otopinu katalizatora.
- U cilju sprječavanja povećanog sadržaja Na_2CO_3 , nije preporučljivo skladištiti otopinu katalizatora u prisutnosti zraka, čak iako je osušen, duže od 24 sata. Potrebnu količinu katalizatora treba pripremiti uvijek samo za aktualnu dnevnu potrebu.
- Ukoliko to financijske mogućnosti dopuštaju, veoma je korisno za pripremu otopine katalizatora upotrijebiti bezvodnu otopinu alkalnog metilata u metanolu.

3.1.3. Hlađenje otopine katalizatora

S obzirom da je kemijski proces pripreme otopine katalizatora egzoterman u tijeku otapanja NaOH ili KOH u metanolu, neophodno je reakcijsku otopinu kontinuirano hladiti uz neprekidno miješanje. Hlađenjem se omogućuje pomicanje reakcije (3.2.) udesno, u smjeru stvaranja NaOCH_3 , a ujedno se sprječava nepoželjno pomicanje reakcije u smjeru reaktanata. Time se osigurava potrebna koncentracija NaOCH_3 .

U cilju štednje rashladne vode za proces hlađenja predviđen je atmosferski rashladni uređaj koji radi na principu isparavanja vode spiralnom cirkulacijom zraka kojeg osigurava aksijalni ventilator.

Za tehnološki postupak proizvodnje biodizela najčešće se koristi rashladni toranj, koji istovremeno opslužuje i sve povratne refluksne hladnjake za kondenzaciju vode i metanola u cjelovitom tehnološkom postupku proizvodnje biodizela. Veoma je važno da svi tehnološki parametri budu usklađeni, naročito kad su u pitanju projektirane razlike temperature ulazne i izlazne rashladne vode u skladu s projektiranim površinama hlađenja protustrujnih izmjenjivača topline.

3.1.4. Fizičke i kemijske osobine otopine katalizatora

Otopina katalizatora se u ovisnosti o kvaliteti sirovog repičinog ulja treba nalaziti u granicama propisane kvalitete koje su prikazane u Tablici 3.1. Podaci su egzaktni iz tvrtke Biotron d.o.o.

Tablica 3.1. Kvaliteta CH₃ONa metanolna otopina - katalizator transesterifikacije (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristika	Propisane vrijednosti <>	Tipične vrijednosti <>	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Bezbojna otopina	Bezbojna otopina	Vizualno
2.	Sadržaj hidroksida, NaOH ukupni, %, hm/hm, min (TBN)	2,8- 3,2	2,9	Acidimetrijska titracija (interna metoda)
3.	Sadržaj karbonata, Na ₂ CO ₃ , % max	1,5	0,32	Računski (interna metoda)
4.	pH 5% otopine u destiliranoj vodi	14	14	pH meter
5.	Sadržaj vode, Karl Fischer-kulometrijski, mg x kg ⁻¹	< 20000	18000	EN ISO 12937
6.	Gustoća, pri 20 °C, kg · m ⁻³	820 - 850	820 - 850	EN ISO 3675
7.	Kinematička viskoznost, pri 40, °C, mm ² · s ⁻¹	1,5 - 2,0	1,5 - 2,0	EN ISO 3104

U cilju održavanja projektirane temperature rashladne vode (+15 do +20 °C), u ljetnim uvjetima se preko izmjenjivača topline rashladna voda dopunski hladi rashladnim kompresorom.

Pojava bijelih pahuljičastih taloga ukazuje na nedovoljnu čistoću upotrijebljenog NaOH, povećanu prisutnost vode kao i neefikasno sušenje zraka ili na predugo skladištenje. Za praktičan rad dovoljno je pratiti i održavati vrijednost karakteristika navedenih u Tablici 3.1. pod brojevima 1., 2. i 6., dok se ostale karakteristike mogu mjeriti samo u slučaju eventualnih odstupanja propisane kvalitete biodizela ili pri postojanju eventualnih problema tijekom vođenja tehnološkog procesa.

Podrazumijeva se da se sve navedene karakteristike moraju mjeriti i pratiti pri promijeni dobavljača sirovina kao i kod inženjersko-kemijskih proračuna pri projektiranju tehnološke opreme i uhodavanja tehnološkog postupka.

U cilju laboratorijske kontrole kvalitete pripremljenog katalizatora na spremniku za pripremljeni katalizator nalazi se ventil za uzimanje uzoraka. Uzorak treba uzimati poslije svake pripreme katalizatora, odmah nakon njegovog prepumpavanja u spremnik za skladištenje. O rezultatima kontrole kvalitete treba redovito voditi dnevnik.

3.1.5. Rukovanje sa sirovinama

Kod pripreme katalizatora osoblje se susreće s otrovnim, zapaljivim i eksplozivnim tvarima, tj. natrijevom lužinom i metanolom. Rukovanje mora biti usklađeno sa zakonskim propisima i navedenim uputstvima u listama sigurnosnih podataka. Posebnu pažnju treba posvetiti preventivnoj zaštiti, upotrebi zaštitnih rukavica, zaštitnih naočala, zaštitne maske, čak i kad proizvodni pogoni posjeduju snažne ventilatore s filtrima. Djelatnici moraju biti dobro upoznati s listama sigurnosnih podataka koje su u skladu s zaštitom na radu. moraju biti dostupne u proizvodnom pogonu.

Svi dijelovi proizvodnog pogona u kojima se upotrebljava metanol opremljeni su sa zvučnim i svjetlosnim signalnim uređajima, koji registriraju prisutnost povećane koncentracije metanola preko maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK). Pri prekoračenju 30% od dozvoljene granice uključuje se prinudna ventilacija, koju opslužuju i agregati u slučaju nestanka struje, a isključuje se kotao za grijanje.

U Tablici 3.2. prikazane su propisane karakteristike i stvarne vrijednosti, te metode ispitivanja bezvodnog metanola, a u tablici 3.3. prikazana je kvaliteta tehničkog i pročišćenog lužnatog katalizatora tj. natrijevog hidroksida.

Tablica 3.2. Kvaliteta bezvodnog metanola, CH₃OH, (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Bistra, bezbojna tekućina	Bistra, bezbojna tekućina	Vizualno
2.	Gustoća na 20 °C, kg · m ⁻³	790 - 793	792,8	EN ISO 3675
3.	Kiselin. broj, mg KOH · g ⁻¹ , max.	0,005	0,003	EN 14104
4.	Točka taljenja, °C, max.	-97,0	-97,8	DIN ISO 3016
5.	Točka paljenja, Pensky-Martens, °C, min	8	11	EN ISO 2592
6.	Kinematička viskoznost 20°C, mm ² · s ⁻¹	0,50 - 0,60	0,55	EN ISO 3104
7.	Točka ključanja, °C	64,1 - 64,7	64,5	ASTM D 1120
8.	Sadržaj vode, Karl Fischer kulometrijski, mg · kg ⁻¹ , max.	500	380	EN ISO 12937
9.	Peroksidni br., mValO ₂ · kg ⁻¹ max.	1	0,5	DGF-C-VI-6 a ASTM D 3703
10.	Indeks refrakcije, 20 °C	1,3280 - 1,3290	1,3286	DGF-C-IV-5
11.	Boja, platinsko-kobaltna skala Hazena, max.	5	4	GOST 2222-95 - A
12.	Sadržaj metanola, % m/m, min	99,85	99,9	EN 14110
13.	Sadržaj etanola, mg · kg ⁻¹ , max.	100	70	EN 14110
14.	Sadržaj sumpora, mg · kg ⁻¹ , max.	1	0,05	EN ISO 20884
15.	Sadržaj Fe, mg · kg ⁻¹ , max.	1	0,05	GOST 2222-95 - A
16.	Sadržaj Cl, mg · kg ⁻¹ , max.	1	0,05	GOST 2222-95 - A
17.	Sadržaj amina, mg · kg ⁻¹ , max.	0,5	0,05	GOST 2222-95 - A
18.	Napon pare na 20 °C, kPa		13,1	ASTM D 323Reid
19.	Napon pare na 10 °C, kPa		7,5	ASTM D 323Reid
20.	Napon pare na 0 °C, kPa		4,4	ASTM D323Reid
21.	Napon pare na -10 °C, kPa		2,3	ASTM D 323Reid
22.	Napon pare na -15 °C, kPa		1,4	ASTM D 323Reid

Metanol je bistra, bezbojna, pokretljiva i jako polarna tekućina. Miješa se s vodom, etanolom i eterom. Otrovan je i zapaljiv, te postoji opasnost od požara. Idealno ga je držati pod malim pritiskom dušika. Granice eksplozivnosti u zraku su: 6-36,5% vol.

Trovanje može nastati oralnim unošenjem, udisanjem ili resorpcijom kroz kožu. MDK u zraku radne zone iznosi 200 ml · m⁻³ Smrtna doza za čovjeka je 60 do 250 ml odnosno 1 do 4 ml · kg⁻¹. Metanol spada u II. grupu otrova.

Tablica 3.3. Kvaliteta tehničkog NaOH i pročišćenog katalizatora prema EN 896 (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Bijele granule	Bijele granule	Vizualno
2.	Sadržaj hidroksida, NaOH ukupni, %, min	98,0	98,6	CSN 65 1411
3.	Sadržaj karbonata, Na ₂ CO ₃ , % max.	1,5	0,32	CSN 65 1411
4.	Sadržaj klorida, Cl ⁻ , % max.	0,02	0,0006	CSN 65 1411
5.	Sadržaj sulfata, SO ₄ ⁼ , % max.	0,03	0,0005	CSN 65 1411
6.	Sadržaj silikata, SiO ₂ , % max.	0,01	0,0002	CSN 65 1411
7.	Sadržaj fosfata, PO ₄ ³⁻ , % max.	0,005	0,00004	CSN 65 1411
8.	Sadržaj srebra, Ag, % max.	0,002	0,0005	X-rey
9.	Sadržaj željeza, Fe, % max.	0,0002	0,0001	Fotometrijski
10.	Sadržaj dušika, N ukupni, % max.	0,002	0,0003	Interna metoda
11.	Sadržaj žive, Hg, % max.	0,00002	0,00001	X-rey
12.	Sadržaj kalcija, Ca, % max.	0,0005	0,0001	
13.	Sadržaj magnezija, Mg, % max.	0,0001	0,0001	
14.	Sadržaj olova, Pb, % max.	0,0001	0,0001	
15.	Sadržaj aluminija, Al, % max.	0,0005	0,0002	
16.	pH 5% otopine u destiliranoj vodi	14	14	pH meter
17.	Temperatura taljenja, °C	318	318	
18.	Relativna gustoća, na 25, °C	2,13	2,14	

Natrijev hidroksid, NaOH, je kristal bijele boje, dobro apsorbira vodu i ugljični dioksid i dobro se otapa u vodi, alkoholu i glicerolu. NaOH spada u II. skupinu otrova.

Otrovan pri oralnom unošenju i udisanju; djeluje nagrizajuće na sve vrste tkiva. MDK u zraku radne zone $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

U Tablici 3.4. prikazane su karakteristike KOH, propisane i stvarne vrijednosti, te metode ispitivanja tehničkog, pročišćenog kalijevog hidroksida, a u Tablici 3.5. prikazane su vrijednosti vodene otopine kalijevog hidroksida.

Tablica 3.4. Kvaliteta tehničkog KOH, i i pročišćenog katalizatora (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristika	Propisane vrijednosti	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Bijele granule	Bijele granule	Vizualno
2.	Sadržaj hidroksida, KOH ukupni, %, min.	98,0	98,6	CSN 65 1411
3.	Sadržaj karbonata, K ₂ CO ₃ , % max.	1,5	0,32	CSN 65 1411
4.	Sadržaj klorida, Cl ⁻ , % max.	0,02	0,0006	CSN 65 1411
5.	Sadržaj sulfata, SO ₄ ²⁻ , % max.	0,03	0,0005	CSN 65 1411
6.	Sadržaj silikata, SiO ₂ , % max.	0,01	0,0002	CSN 65 1411
7.	Sadržaj fosfata, PO ₄ ³⁻ , % max.	0,005	0,00004	CSN 65 1411
8.	Sadržaj srebra, Ag, % max.	0,002	0,0005	X-rey
9.	Sadržaj željeza, Fe, % max.	0,0002	0,0001	Fotometrijski
10.	Sadržaj dušika, N ukupni, % max.	0,002	0,0003	Interna metoda
11.	Sadržaj žive, Hg, % max.	0,00002	0,00001	X-rey
12.	Sadržaj kalcija, Ca, % max.	0,0005	0,0001	
13.	Sadržaj magnezija, Mg, % max.	0,0001	0,0001	
14.	Sadržaj olova Pb, % max.	0,0001	0,0001	
15.	Sadržaj aluminija, Al, % max.	0,0005	0,0002	
16.	pH 5% otopine u destiliranoj vodi	14	14	pH meter
17.	Temperatura topljenja, °C	360	362	
18.	Relativna gustoća, na 25, °C	2,04	2,04	

Tablica 3.5. Kvaliteta vodene otopine KOH, (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristika	Propisane vrijednosti	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Bezbojna otopina	Bezbojna otopina	Vizualno
2.	Sadržaj hidroksida, KOH ukupni, %, min.	40,0	40,5	CSN 65 1411
3.	Sadržaj karbonata, K ₂ CO ₃ , % max.	1,5	0,32	CSN 65 1411
4.	pH 5% otopine u destiliranoj vodi	14	14	pH meter

Kalijev hidroksid je bijele ili blijedožućkaste boje u obliku grudica, štapića ili pločica, brzo apsorbira vlagu i CO₂ iz zraka i razvodni se. Jaka je baza i pri neutralizaciji s kiselinama razvija veliku količinu topline, djeluje nagrizajuće i spada u II. skupinu otrova.

Pri gutanju izaziva teške bolove i oštećenja u grlu i u gornjem dijelu probavnog trakta dovodi do izljeva krvi u mozak i kolapsa. Ako ne nastupi smrt, dolazi do suženja jednjaka. Detaljne upute o otrovima mogu se pronaći u toksikološkim priručnicima.

3.2. Priprema sirovina za proizvodnju biodizela

Uz pogon za proizvodnju biodizela, na vanjskom prostoru, nalazi se nadzemni spremnik za prihvatanje otpadnog jestivog ulja, prikazanog na Slici 3.4., koje se kao sirovina koristi u procesu proizvodnje biodizela. Spremnik je izveden s dvostrukim stjenkama, kapaciteta je 100 m³ i nalazi se na nepropusnoj betoniranoj površini ispod koje se nalazi uljna jama. Spremnik je cjevovodima povezan s pogonom te se zatvorenim sistemom otpadno jestivo ulje uvodi u pogon gdje se pročišćava i dalje dozira u sam proces proizvodnje biodizela.



Slika 3.4. Spremnik za otpadno jestivo ulje

Rafinacija sirovih ulja

Sirova biljna ulja sadrže čitavi niz izvornih tvari koji pretežno nisu masnoće i zato ih prije upotrebe za proizvodnju biodizela treba odstraniti, jer od njih nije moguće uobičajenim postupcima za proizvodnju dobiti biodizel.

Prvi stupanj pročišćavanja je filtracija sirovog ulja, a prvi tehnološki stupanj rafinacije je uklanjanje sluznih materija, popularno nazvan „degumiranje ulja“ ili „bistrenje ulja“, koje se može obavljati:

- fizičkim postupcima, dekantacijom i separacijom pod povišenim tlakom;
- hidratacijom i koagulacijom;
- kemijskim putem.

Danas se najčešće koristi postupak hidratacije dodavanjem vodene otopine elektrolita u vrlo niskoj koncentraciji, pri čemu dolazi do hidratacije bjelančevina, sluznih materijala i

fosfolipida koji koaguliraju, a zbog povećane gustoće moguće je njihovo uklanjanje sedimentacijom ili centrifugiranjem.

Ukoliko se doda mala količina vodene otopine elektrolita, neke tvari će ostati u ulju nehidratizirane, a ukoliko se doda prevelika količina, dio hidratiziranih tvari će se otopiti, pa se optimalna koncentracija uvijek mora prilagoditi korištenom sirovom ulju uz prethodnu laboratorijsku provjeru.

Razloga za predrafinaciju i rafinaciju ulja za tehničke namjene je više i mogu se grupirati u tri grupe:

- sprječavanje sporedne reakcije slobodnih masnih kiselina s alkalijama iz otopine katalizatora;
- smanjenje sadržaja fosfolipida koji u procesu proizvodnje imaju ulogu emulgatora;
- smanjenje sadržaja zemnoalkalnih i alkalnih metala koji su nepoželjni u biodizelu.

Ukoliko su slobodne masne kiseline prisutne u ulju, one u procesu transesterifikacije lako i brzo reagiraju s prisutnim slobodnim alkalijama koje se nalaze u otopini katalizatora u metanolu, (NaOH, KOH, ili CH₃ONa), prema reakcijama neutralizacije (3.3., 3.4. i 3.5.).



Smjesa slobodnih viših masnih kiselina Natrijev hidroksid Alkalni sapuni viših masnih sapuna Reakcijska voda



Smjesa slobodnih viših masnih kiselina Kalijev hidroksid Alkalni sapuni viših masnih kiselina Reakcijska voda



Smjesa slobodnih viših masnih kiselina Natrijev metanolat Alkalni sapuni viših masnih kiselina Metanol

Navedene reakcije (3.3., 3.4. i 3.5.) se u tehnološkom procesu transesterifikacije praktično odigravaju do kraja tako da je ravnoteža potpuno usmjerena na dobivanje alkalnih sapuna viših masnih kiselina i reakcijske vode. Alkalni sapuni viših masnih kiselina i reakcijska voda su nepoželjni u tehnološkom procesu proizvodnje biodizela, pri čemu se kao značajni negativni efekt pojavljuje i nepovratni gubitak dijela katalizatora.

Prisutnost reakcijski nastalih sapuna za sve naredne tehnološke postupke je nepoželjno, povećavaju topivost biodizela u glicerolu i vodi, te se time snižava stupanj iskorištenja

procesa. U procesima tranesterifikacije prisutnost vode je također nepoželjna jer pomiče kemijsku ravnotežu u neželjenom pravcu i time snižava stupanj konverzije triglicerida u biodizel što rezultira manji sadržaj biodizela.

Postupkom demetanolizacije vakuumskim uparavanjem prisutni sapuni po pravilu pojačavaju pjenjenje i skoro onemogućuju proces uparavanja sirovog biodizela. Zbog toga se nameće neophodnost uklanjanja slobodnih masnih kiselina u biljnom ulju na koncentraciju ispod $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ulja.

Također nije zanemariv negativni efekt ubrzanog zaprljanja vakuumske otparne stanice s tekućim filmom sapuna, koji negativno utječu na smanjenje koeficijenta prijelaza topline pa time i kapaciteta otparne stanice. Zato navedene reakcije (3.3., 3.4. i 3.5.) treba što je moguće više sprječavati.

Sprječavanje ovih nepoželjnih reakcija neutralizacije moguće je na više načina:

- Koristiti rafinirano biljno ulje s što manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina, tj. manjim kiselinskim brojem, koji ne smije prijeći $0,1 \text{ mg KOH g}^{-1}$.
- Koristiti sirovo biljno ulje sa manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina, tj. što manjim kiselinskim brojem, koji ne smije prijeći 2 mg KOH g^{-1} i potom ga rafinirati tako da se kiselinski broj snizi na $0,02\text{-}0,06 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Bilo bi najjednostavnije koristiti već rafinirano biljno ulje; praktično je to ulje jestivo, a to je ujedno i najskuplja varijanta. Ovakav izbor u današnje vrijeme poskupljuje proces proizvodnje biodizela za oko 60 eura po toni proizvoda.

Fosfatidi, koje nazivamo fosfolipidima, po kemijskom sastavu su diesteri fosforne kiseline, a nalaze se u svim biljkama pa ih bez izuzetka treba očekivati i u nerafiniranim biljnim uljima. Jedan od najpoznatijih fosfolipida je lecitin.

Po svojoj kemijskoj strukturi ovi lipidi se odlikuju time što imaju jedan dio molekule hidrofilni, a drugi hidrofobni, pa se zato karakteriziraju kao površinski aktivne tvari i kao takvi su sposobni u vodi stvarati micelle. Ukratko rečeno, fosfolipidi su vrlo efikasni prirodni emulgatori.

Ukoliko su u procesima tranesterifikacije fosfolipidi prisutni u biljnom ulju iznad optimalne granice sadržaja fosfora od 10 ppm, treba očekivati znatno povećanu topivost biodizela u glicerolu, što za konačni efekt ima i povećane gubitke biodizela.

Ukoliko su u procesima tranesterifikacije fosfolipidi prisutni u biljnom ulju iznad dozvoljene granice sadržaja fosfora od 40 ppm, $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ulja, treba očekivati enormno

povećanu topivost biodizela u glicerolu. Rezultat toga je nemogućnost odvajanja biodizela od glicerola, te nije moguće ekonomično voditi proces proizvodnje. Sadržaj sapuna masnih kiselina i sadržaj biodizela laboratorijski se zajedno određuju i kao grupa nazivaju „Organski materijali koji nisu glicerol“ (MONG).

Postupkom demetanolizacije vakuumskim uparavanjem prisutnost fosfolipida u pravilu povećava pjenjenje i skoro onemogućuje proces uparavanja sirovog biodizela. Nameće se neophodnost uklanjanja fosfolipida za smanjenje koncentracije fosfora ispod $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ulju, odnosno 10 ppm, pri čemu nije zanemariv negativni efekt ubrzanog zaprljanja vakuum otparne stanice s tekućim filmom, sapunima i fosfolipidima. Oni u konačnom efektu vrlo negativno utječu na smanjenje koeficijenta prijelaza topline, pa time i kapaciteta otparne stanice, te se u tim slučajevima mora pristupiti pranju otparivačke stanice vrućom vodom. Prisutnost fosfolipida za sve naredne tehnološke postupke ekstrakcije je također veoma nepoželjna. Povećava topivost biodizela u vodi kao ekstrakcijskom sredstvu, snižava stupanj iskorištenja procesa, a u slučaju povišenog sadržaja iznad granice fosfora od 40 ppm, $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ulja treba očekivati enormno povećanu topivost biodizela u vodi. Konačni rezultat je stvaranje vrlo stabilne emulzije pa čak i gela, koji se često može usporediti sa „majonezom“. Tako stvoreni gel kao ne-Newtonov fluid ima otežano transportiranje kroz cijevi. Iz navedenih razloga treba pratiti sadržaj fosfora u biljnom ulju.

3.2.1. Alkalni i zemnoalkalni metali u procesu proizvodnje biodizela

Soli alkalnih i zemnoalkalnih metala nastalih s višim masnim kiselinama nazivamo sapunima. Soli alkalnih metala su topivi u vodi, a s porastom molske mase njihova topivost opada.

Većina Na- i K- sapuna masnih kiselina, koji se nalaze u malim koncentracijama i u sirovom biljnom ulju, po svojoj se kemijskoj strukturi odlikuju time što imaju jedan hidrofilni dio molekule, ion Na^+ ili ion K^+ i jedan hidrofobni dio, ostaci masnih kiselina, pa se zato kao i fosfolipidi karakteriziraju kao površinski aktivne tvari. Na- i K- sapuni su sposobni da u vodi također stvaraju micide, a na graničnim površinama ulja i vode u obliku tankih monomolekularnih slojeva stvaraju iste negativne efekte kao i fosfolipidi.

Većina Ca- i Mg- sapuna masnih kiselina, koji se također nalaze u malim koncentracijama i u sirovom biljnom ulju su netopivi u vodi i nisu poželjne tvari, jer se teško uklanjaju, a nisu dozvoljeni u finalnom biodizelu po EN 14214 iznad koncentracije

od 5 ppm. Ova koncentracija je limitirana zbog upotrebe biodizela kao pogonskog goriva za dizel motore. Iz navedenih razloga treba posebnu pažnju posvetiti sadržaju Ca, Mg, Na i K u biljnom ulju.

3.2.2. Tehnološki postupak rafinacije sirovog ulja - faza neutralizacije

Za rafinaciju sirovog ulja koristi se prisutnost alkalnog nusproizvoda koji se u praksi najčešće naziva „glicerol I“, a koji posjeduje određenu prirodnu rezervu alkaliteta koji omogućuje da se u reaktoru rafinacije odigravaju gore navedene reakcije i time slobodne masne kiseline iz ulja prevedu u sapune alkalnih metala.

Na prvi pogled izgleda da uvođenjem postupka rafinacije neželjene, gore navedene reakcije neutralizacije nisu spriječene i time su gubici tvari približno isti u procesu predrafinacije ulja kao i kada bi se te iste reakcije odigrale u narednom tehnološkom postupku transesterifikacije. Ta konstatacija je samo djelomično točna.

Naime, uvijek treba računati s određenim gubicima korisnih ulaznih tvari koje ovise o čistoći upotrijebljenog sirovog biljnog ulja. Gubicii potječu od slobodnih masnih kiselina. Mnogo je korisnije kontrolirano „poslati“ slobodne masne kiseline u glicerol u prisutnosti biljnog ulja u reaktoru rafinacije, nego u prisutnosti biodizela u reaktorima za transesterifikaciju. Zbog povećane topljivosti biodizela u glicerolu uz prisutnost sapuna u odnosu na sniženu topljivost biljnog ulja u glicerolu, sapuni su površinsko aktivne tvari i dosta dobro se otapaju u biodizelu pa se tamo zadržavaju i u separaciji glicerola. U narednim postupcima ekstrakcije s vodom emulgiraju velike količine biodizela u vodi. Time se značajno povećavaju gubici biodizela, pa bi iskorištenje procesa proizvodnje tada bilo na razini od 90%.

Proces predrafinacije praktično uklanja većinu slobodnih masnih kiselina s gubicima koji ovise o ulaznom kiselinskom broju – npr. ulja s kiselinskim brojem $2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ imaju gubitak oko 1% u odnosu na sirovo biljno ulje. Time se sprječava da se ti gubici rapidno povećaju pri procesu transesterifikacije zbog povećanog otapanja biodizela u glicerolu kao i pri procesu ekstrakcije zbog povećanog emulgiranja biodizela u ekstrakcijskom sredstvu - vodi. Glicerol se dozira u reaktor za predrafinaciju u količini od oko 10% u odnosu na sirovo biljno ulje u ovisnosti o kiselinskom broju ulja, tj. količini slobodnih masnih kiselina.

Alkalitet i brzina neutralizacije slobodnih masnih kiselina se kontroliraju koncentracijom katalizatora koji se u obliku 40% vodene otopine KOH priprema u

posebnom uređaju za pripremu katalizatora. U reaktor za rafinaciju dodaje se specijalnom dozirnom pumpom na osnovi prethodno utvrđenih količina prisutnih slobodnih masnih kiselina u laboratorijskim analizama ulja.

3.2.3. Tehnološki postupak rafinacije sirovog biljnog ulja - faza hidratacije

Za rafinaciju sirovog biljnog ulja postupkom hidratacije koristi se prisutnost nusproizvoda koji se u praksi najčešće naziva „glicerol I“, a koji ima mogućnost otapanja hidratiziranih fosfolipida i soli viših masnih kiselina.

Proces hidratizacije se istovremeno odigrava s procesom neutralizacije u protustrujnom kretanju na optimalnoj temperaturi koja se usklađuje s kvalitetom ulaznog biljnog ulja.

Za uspješan proces hidratizacije neophodna je optimalna količina vode i elektrolita, koja se usklađuje sa kvalitetom ulaznog biljnog ulja.

Za izvođenje navedenih tehnoloških postupaka u današnje vrijeme se koriste različiti tehnološki aparati i uređaji u ovisnosti o tome da li se cijeli proces vodi kontinuirano ili diskontinuirano.

U Tablici 3.6. prikazana je kvaliteta repičinog ulja, u Tablici 3.7. kvaliteta sojinog ulja, a u Tablici 3.8. kvaliteta otpadnog rafiniranog ulja.

Tablica 3.6. Kvaliteta repičinog ulja (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Žuta, prozirna tekućina	Žuta, prozirna tekućina	Vizualno
2.	Gustoća na 20 °C, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	900 - 930	915	EN ISO 3675
3.	Kiselinski broj, $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ uzorka, max.	2,0	1,5	EN 14104, DGF C-V 2 (81)
4.	Saponifikacijski broj, $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ uzorka	185 - 200	190	DGF C-V 3 (02)
5.	Neosapunjive tvari, % m/m, max.	0,5	0,3	ASTM D 1965-87, DGF C- III 1b (77), ISO1067
6.	Kinematička viskoznost kod 40°C, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	30 - 42	35	EN ISO 3104
7.	Sadržaj sumpora, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	10	4	EN ISO 20846 EN ISO20884
8.	Sadržaj mehaničkih nečistoća, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	500	300	EN 12662
9.	Peroksidni br., mValO_2 po kg, max.	2	1	DGF C-VI 6 a ASTM D 3703
10.	Sadržaj vode, Karl Fischer-kulometrijski, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	1000	500	EN ISO 12937
11.	Oksidacijska stabilnost na 110°C, h	6,5	8,0	EN 14112
12.	Indeks refrakcije, 20 °C	1,4600 - 1,4740	1,4670	DGF C-IV 5
13.	Temperat. kristal.-Titar, °C	10 - 15	12	DGF C-IV 3 e
14.	Točka palj., Cleveland, °C, min.	310	320	ISO 3679 DGF C- IV 8 (02)
15.	Točka stiništa, °C, max.	-20	-25	DIN ISO 3016
16.	Točka mućenja, °C, max.	-5	-8	DIN ISO 3015
17.	Boja Lovibond 5 ¼, max.	6 žuta / 1 crvena	5 žuta / 1 crvena	DGF C-IV 4b
18.	Jodni broj, gI_2 na 100 g ulja	105 - 120	115	EN 14111
19.	Sadržaj fosfora, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	10	8	EN 14107
20.	Sadržaj Na&K, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	5	2	EN 14108/14109
21.	Sadržaj Ca&Mg, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, max.	5	4	EN 14153
22.	Srednja mol. masa masne kiseline po trigliceridu	tipična		DGF C-V 3 (02)
23.	Sadržaj eruka kiseline, max.	1,0	0,5	EN 14103

Tablica 3.7. Kvaliteta sojinog ulja (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti < >	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Žuta, prozirna tekućina	Žuta, prozirna tekućina	Vizualno
2.	Gustoća na 20 °C, kg · m ⁻³	910 - 930	920,6	EN ISO 3675
3.	Kiselinski broj, mg KOH·g ⁻¹ , max.	2,0	1,2	EN 14104
4.	Saponifikacijski broj mg KOH·g ⁻¹ uzorka	188 - 195	192,3	DGF C-V 3 (02)
5.	Neosapunjive tvari% m/m, max.	1,5	0,3	DGF C- III 1b (77), ISO 1067
6.	Kinematička viskoznost kod 40 °C, mm ² ·s ⁻¹	30 - 35	31,55	EN ISO 3104
7.	Sadržaj sumpora, mg·kg ⁻¹ , max.	10	5,5	EN ISO 20846
8.	Sadržaj meh. nečis., mg·kg ⁻¹ , max.	500	300	EN12662
9.	Peroxidni broj, mValO ₂ ·kg ⁻¹ , max.	3	2,8	DGF C-VI 6 a
10.	Sadržaj vode, Karl Fischer-kulometrijski, mg·kg ⁻¹ , max.	1000	100	EN ISO 12937
11.	Oksidacijska stabilnost na 110 °C, h	6,5	8,0	EN 14112
12.	Indeks refrakcije, 20 °C	1,473 - 1,479	1,4788 / 1,4735	DGF C-IV 5
13.	Temperatura kristal.-Titar, °C	19 - 21	20	DGF C-IV 3 e
14.	Točka palj., Cleveland, °C, min.	310	320	DGF C- IV 8 (02)
15.	Točka stiništa, °C, max.	-15	-17	DIN ISO 3016
16.	Točka zamućenja, °C, max.	+11	+10	DIN ISO 3015
17.	Boja Lovibond 5 ¼, max.	6 žuta/1 crvena	5 žuta/1 crvena	DGF C-IV 4b
18.	Jodni broj, gI ₂ na 100 g uzorka	123 - 143	123,17	EN 14111
19.	Sadržaj fosfora, mg·kg ⁻¹ , max.	10	8	EN 14107
20.	Sadržaj Na&K, mg·kg ⁻¹ , max.	5	3	EN 14108/14109
21.	Sadržaj Ca&Mg, mg·kg ⁻¹ , max.	5	4	EN 14153
22.	Srednja mol. masa mas..kis. po trig.	tipična	286 / 897	DGF C-V 3 (02)
23.	Sadržaj eruka kiseline, max.	0,2	0,1	EN 14103

Tablica 3.8. Kvaliteta otpadnog rafiniranog ulja (Biotron d.o.o.)

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1.	Izgled	Žuta, prozirna tekućina	Žuta, prozirna tekućina	Vizualno
2.	Gustoća na 20 °C, kg · m ⁻³	910 - 930	924	EN ISO 3675
3.	Kiselinski broj, mg KOH·g ⁻¹ uzorka, max.	2,0	1,7	EN 14104, DGF C-V 2 (81)
4.	Saponifikacijski broj, mg KOH·g ⁻¹ uzorka	188 - 200	195	DGF C-V 3 (02)
5.	Neosapunjive mat. % m/m, max.	0,5		ASTM D 1965-87, DGF C- III 1b (77), ISO 1067
6.	Kinematička viskoznost/40 °C, mm ² ·s ⁻¹	40 - 50	47	EN ISO 3104
7.	Sadržaj sumpora, mg·kg ⁻¹ , max	10		EN ISO 20846 EN ISO20884
8.	Sadržaj mehaničkih nečistoća, g·kg ⁻¹ , max.	500	300	EN 12662
9.	Peroksidni br.,mValO ₂ ·kg ⁻¹ , max.	4	3,5	DGF C-VI 6 a ASTM D 3703
10.	Sadržaj vode, Karl Fischer, kulometrijski, mg·kg ⁻¹ , max.	2000	1611	EN ISO 12937
11.	Oksidacijska stabilnost na 110 °C, h	5,0	5,5	EN 14112
12.	Indeks refrakcije, 20 °C	1,4730 - 1,4790		DGF C-IV 5
13.	Temperatura kristal.-Titar, °C	19 - 28		DGF C-IV 3 e
14.	Točka paljenja, Cleveland, °C, min.	310	320	ISO 3679 DGF C- IV 8 (02)
15.	Točka stiništa, °C, max.	-1	-2	DIN ISO 3016
16.	Točka zamućenja, °C, max.	+25	+20	DIN ISO 3015
17.	Boja Lovibond 5 ¼, max.	10 žuta / 3 crvena	8 žuta / 3 crvena	DGF C-IV 4b
18.	Jodni broj, gI ₂ na 100 g ulja	70 - 100	94,3	EN 14111
19.	Sadržaj fosfora, mg·kg ⁻¹ , max.	80		EN 14107
20.	Sadržaj Na&K, mg·kg ⁻¹ , max.	10		EN 14108/14109
21.	Sadržaj Ca&Mg,mg·kg ⁻¹ , max.	25		EN 14153
22.	Srednja mol. masa mas. kis. po trigliceridu	tipična		DGF C-V 3 (02)
23.	Sadržaj eruka kiseline, max.	0,2		EN 14103

Kao što je vidljivo iz Tablica 3.6., 3.7. i 3.8. vrijednosti za različita ulja su različite. Kiselinski brojevi repičinog, sojinog i otpadnog rafiniranog ulja nalaze se u propisanim granicama, 2, kao i navedena gustoća u granicama, 900-930 kg·m⁻³ za repičino, a za sojino i otpadno rafinirano ulje 910-930 kg·m⁻³. Kinematička viskoznost u sva tri ulja također se nalazi u granicama propisanih vrijednosti, za repičino ulje 30-42 mm²·s⁻¹, za sojino ulje 30-

$35 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a za otpadno rafinirano ulje $40\text{-}50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Saponifikacijski brojevi su također u granicama propisanih vrijednosti, repičino ulje $185 - 200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, za sojino ulje $188 - 195 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, a za otpadno rafinirano jestivo ulje $188 - 200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$.

Na Slici 3.5. prikazan je reaktor rafinacije - s lijeva na desno lijevak za uzorke, cijev za ulaz otpadnog ulja, biljnog ulja, vode, te tank za glicerol I. transesterifikacije.



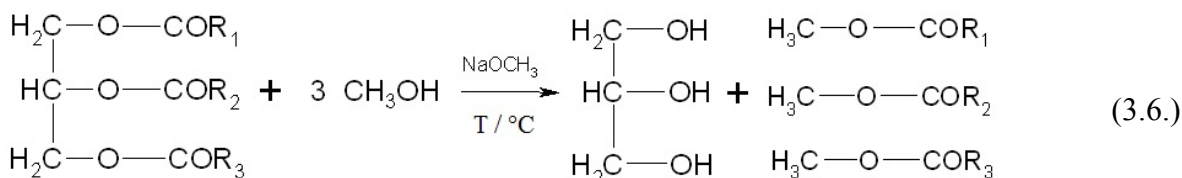
Slika 3.5. Reaktor rafinacije

3.3. Prva faza transesterifikacije

Prikaz esterifikacije i transesterifikacije

Pri tehnološkom postupku dobivanja biodizela iz biljnih ulja odigravaju se uglavnom dva kemijska procesa koji rezultiraju dobivanjem biodizela. S obzirom da u biljnim uljima prevladavaju trigliceridi viših masnih kiselina, s njima reagira metanol istiskujući pritom glicerol pri čemu nastaju metilesteri masnih kiselina, tj. biodizel.

Za ubrzavanje ovog kemijskog procesa („kataliza“), koji se može odigravati pod različitim tehnološkim uvjetima, koristi se ranije pripremljena otopina katalizatora u metanolu. Ovaj proces konverzije glicerolnih estera masnih kiselina u metilestere, tj. biodizel, uobičajeno se naziva transesterifikacija, reesterifikacija ili jednostavno „konverzija“, prikazano u jednadžbi (3.6.).



Trigliceridi repičinog
ulja (triacilgliceroli)

Metanol
(metilalkohol)

Glicerol (glicerin)

Biodizel (metilesteri
masnih kiselina)

$M = 897,84\text{g}$

$M = 3 \times 32,04 = 96,10\text{g}$

$M = 92\text{g}$

$M_{\text{MERU}} = 3 \times 300,6 = 901,8\text{g}$

Molna masa, M , masne kiseline u sirovom repičinom ulju je prosječno, $M_{\text{sr.}} = 286,6$.

Molna masa, M , se izražava u gramima po molu, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ova reakcija u praksi se odigrava s iskorištenjem od oko 92 mas%, a sadržaj estera u sirovom biodizelu je prema EN 14103 minimalno 90 mas%.

Na osnovi prethodno navedenih molskih odnosa moguće je izračunati potrebnu količinu čistog metanola, koja je teorijski potrebna za upotrijebljenu količinu repičinog ulja.:

na 897,8 kg ČISTOG repičinog ulja

treba 96,1 kg metanola

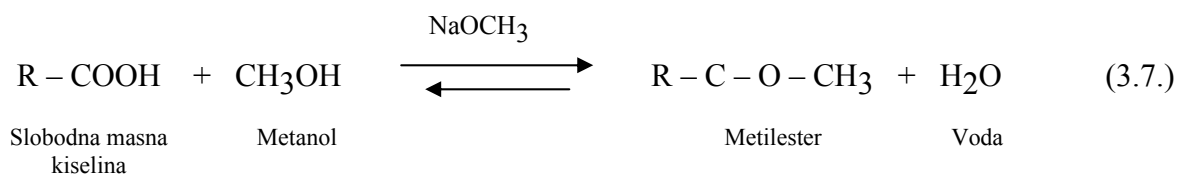
na 100 kg repičinog ulja

treba x kg metanola

$$X = 10,70 \text{ kg metanolu na } 100 \text{ kg repičinog ulja (10,7 mas\%)}$$

Dosadašnja iskustva najvećih proizvođača hladno prešanih repičinih ulja i najvećih njihovih prerađivača u biodizel na području srednje Europe pokazuju da se kiselinost kod ovih ulja najčešće kreće oko $2 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ i da je koncentracija slobodnih masnih kiselina oko 1,02 mas%.

Slobodne masne kiseline nesumnjivo sudjeluju i u reakciji direktne esterifikacije sa prisutnim metanolom prema navedenoj reakciji (3.7.).



$M_{\text{srednja}} = 286,6 \text{ (repičino ulje).}$

Uvjeti pod kojima se odigravaju reakcije transesterifikacije: tlak $p = 101,325$ kPa; temperatura $t = 62$ °C; i katalizator NaOCH_3 nisu optimalni za odigravanje direktne esterifikacije. Naime reakcija stvaranja natrijevih ili kalijevih sapuna od tih istih slobodnih viših masnih kiselina odigrava se daleko brže. Pretežno nastaju sapuni, a ne esteri, reakcija (3.4.).

Zbog toga se navedena reakcija esterifikacije (3.7.) u industrijskoj proizvodnji biodizela postupcima transesterifikacije provodi u dvije faze i može se promatrati samo kao sekundarno značajna reakcija za dobivanje biodizela. Ova reakcija praktično samo djelomično ublažava problem nastanka natrijevih i kalijevih sapuna viših masnih kiselina koji nastaju pri reakciji neutralizacije slobodnih masnih kiselina.

3.3.1. Tehnološki postupak kod I. transesterifikacije

Predgrijavanje sirovina

Tehnološki postupak transesterifikacije u I. fazi započinje pripremom sirovina koje u njoj sudjeluju. S obzirom da se reakcije transesterifikacije u obje faze odigravaju na temperaturi od 62 ± 1 °C, u cilju skraćivanja tehnološkog postupka koji se odigrava u reaktoru, sirovine se prethodno zagriju na reakcijsku temperaturu.

Za zagrijavanje sirovina koriste se pločasti protustrujni izmjenjivači topline, koji se griju vrućom vodom ulazne temperature od 105 °C i izlazne temperature od 100 °C, odnosno griju se protustrujnim kretanjem toplog biodizela. Izmjenjivači topline su opremljeni bočnim ventilima za povremeno pranje zaprljanih grijaćih površina.

Kako ne bi došlo do pregrijavanja sirovina iznad reakcijske temperature, proces predgrijavanja je kontroliran automatskim režimom upravljanja.

Eventualno pregrijavanje biljnog ulja, repičinog ulja, moglo bi dovesti do sljedećih neželjenih pojava:

- ubrzane oksidacije nezasićenih masnih kiselina koja bi uzrokovala prisutnost neželjenih produkata;
- oksidacije i povećani sadržaj nečistoća; došlo bi također do snižavanja oksidacijske stabilnosti ulja ispod propisanih 6,5 sati;
- pogoršanja boje gotovog proizvoda, biodizela;

- porasta viskoznosti gotovog biodizela zbog pojave djelomične polimerizacije, efekt sušivih propuhavanih biljnih ulja.

Eventualno pregrijavanje otopine katalizatora u metanolu moglo bi dovesti do prekoračenja točke ključanja metanola, čime bi se dovelo u pitanje ostvarenje potrebne koncentracije reaktanata u postupcima transesterifikacije.

Odmjeravanje sirovina

Postupak odmjerenja sirovina uvijek se usklađuje s tehnološkim zahtjevima procesa proizvodnje i financijskim mogućnostima pri izvođenju investicije.

Najprecizniji postupci odmjerenja postižu se upotrebom automatski vođenih elektroničkih vaga koje su instalirane ili na posudi za odmjerenje ili direktno na reaktoru transesterifikacije. Zbog njihove visoke cijene, često se u proizvodnji biodizela pribjegava volumetrijskom doziranju ili doziranju uz praćenje razine tekućine.

Pri ovakvim postupcima odmjerenja posebna pažnja mora se posvetiti održavanju konstantnih tehnoloških uvjeta po pitanju temperature, koncentracije, relativnih gustoća i viskoznosti, kao i redovnom baždarenju ugrađenih instrumenata.

Sa kemijskog stanovišta najvažnije je održati sljedeća načela:

- Provjeriti odgovara li koncentracija katalizatora u metanolu kvaliteti biljnog ulja, najčešće repičinog, koje je na raspolaganju za proizvodnju. Ova koncentracija se prilagođava prema koncentraciji slobodnih masnih kiselina, odnosno prema kiselinskom broju i mjeri se titracijom uz prisutnost indikatora ili automatskom titracijom prema EN 14104.
- Osigurati što je moguće veću točnost pri odmjerenju reaktanata u skladu s predviđenim molskim omjerima.
- Kontrolirati ulaznu temperaturu reaktanata da ne bi došlo do naglog isparavanja metanola i time remećenja potrebnih molskih omjera reaktanata. Zbog sigurnosti ugrađeni su povratni refluksi kondenzatori za metanol.

U najvećem broju slučajeva se u cilju izbjegavanja upotrebe pumpi i što boljeg miješanja, doziranje oba reaktanta obavlja istovremeno slobodnim padom u reaktor, gdje je rad miješalice kontinuiran tijekom cijelog postupka doziranja.

Sekundarne reakcije u reaktoru transesterifikacije

Najveće probleme za reakciju transesterifikacije, a naročito za dobro odvijanje navedenih tehnoloških postupaka, izaziva prisutnost:

- slobodnih masnih kiselina;
- slobodne i reakcijske vode.

Reakcije slobodnih masnih kiselina

Slobodne masne kiseline lako i brzo reagiraju s prisutnim slobodnim lužinama, kao što su NaOH ili KOH, prema sljedećim reakcijama neutralizacije (3.8. i 3.9.):



Smjesa viših
masnih kiselina

Natrijev
hidroksid

Na-sapun viših
masnih kiselina

Reakcijska
voda

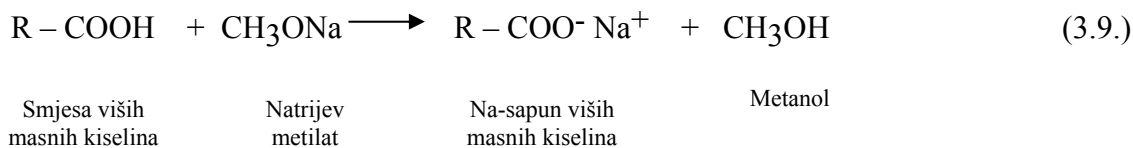
Ova reakcija se praktično odigrava do kraja tako da je ravnoteža potpuno usmjerena na dobivanje alkalnih sapuna viših masnih kiselina i reakcijske vode, pa time predstavlja glavni problem dobivanja biodizela visoke čistoće. Pri korištenju rafiniranih biljnih ulja s kiselinskim brojem $\leq 0,1 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ nastaje reakcijska voda u količini od 250-300 ppm, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Budući da je prisutnost reakcijski nastalih sapuna za dalje tehnološke postupke i kvalitetu finalnog biodizela nepoželjno, a posebno zbog nastanka reakcijske vode, ovu reakciju treba što je moguće više sprječavati.

Sprječavanje ove nepoželjne reakcije neutralizacije moguće je:

- korištenjem biljnog ulja sa što je moguće manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina, znači sa što je moguće manjim kiselinskim brojem, koji ne smije prekoračiti $2 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
- pri pripremi otopine katalizatora treba poštivati koncentraciju primjene NaOH tako da koncentracija slobodnog neizreagirano NaOH bude max. 0,1 mas%.
- pri pripremi otopine katalizatora treba koristiti bezvodni metanol. Povratni metanol se koristi samo u slučaju postizanja ukupnog, u smjesi čistog i povratnog metanola, sadržaja vode ispod 0,2 mas%.

Slobodne masne kiseline također lako reagiraju i s pripremljenim katalizatorom u otopini prema sljedećim reakcijama stvaranja alkalnih sapuna viših masnih kiselina, prikazano u (3.9.).

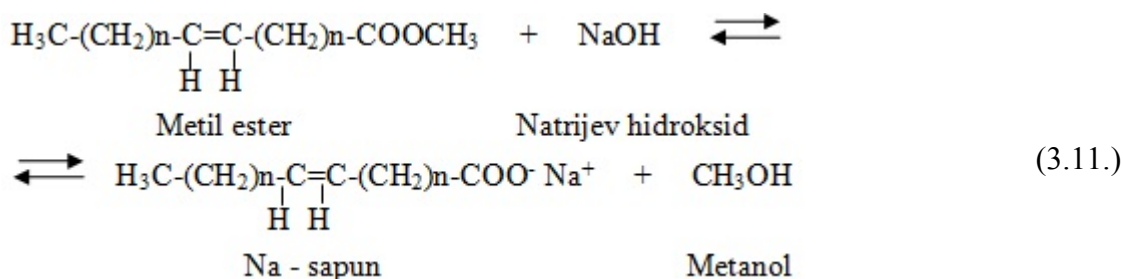


Reakcija dovodi do nepovratnog gubitka dijela katalizatora i stvaranja nepoželjnih alkalnih sapuna viših masnih kiselina. Koja će od navedenih reakcija stvaranja alkalnih sapuna viših masnih kiselina biti u prednosti u tehnološkom procesu transesterifikacije u prvoj fazi, u prvom redu će ovisiti o sadržaju vode u reakcijskoj smjesi. Sadržaj nastalih alkalnih sapuna je neophodno stalno kontrolirati, kako u I. tako i u II. transesterifikaciji.

Naime, u slučaju većeg sadržaja vode, npr. pri upotrebi vodom onečišćenog povratnog metanola, dolazi do hidrolize katalizatora, jer se kemijska ravnoteža stvaranja katalizatora znatno pomiče u smjeru stvaranja povećanog sadržaja slobodnog alkalnog Na- ili K-hidroksida prema sljedećoj kemijskoj reakciji (3.10.):



Dakle, u slučaju upotrebe povratnog metanola s visokim sadržajem vode ili vodom onečišćenog biljnog, repičinog ulja, nastat će povećani sadržaj slobodnog alkalnog hidroksida i prevladati će reakcija stvaranja alkalnih sapuna reakcijom s NaOH. Tada se odigrava neželjena reakcija alkalne hidrolize biodizela (3.11.), pri čemu nastaju nepoželjni sapuni.



Pažljiva analiza obje moguće reakcije slobodnih masnih kiselina s alkalijama dovodi do zaključka da je u osnovi nepoželjna prisutnost slobodnih masnih kiselina. U slučaju

nemogućnosti da se ove izbjegnu, mora se upotrijebiti veća koncentracija katalizatora u metanolu u skladu s njihovom koncentracijom:

- glavni negativni efekt prisutnosti slobodnih masnih kiselina u procesu transesterifikacije je smanjenje stupnja konverzije zbog smanjenja koncentracije katalizatora, što se samo djelomično može ublažiti povećanim sadržajem katalizatora u metanolu;
- povećani sadržaj nepoželjnih sapuna ima negativan utjecaj na ekstrakcijski postupak rafinacije biodizela.

Ukoliko pretpostavimo da je kiselinski broj $K = 2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$, što odgovara 1,02 mas% masnih kiselina, tada će pri prevođenju slobodnih masnih kiselina u alkalne sapune nastati reakcijska voda u sljedećoj količini prema reakciji (3.3.).

od 286,6 g slobodnih masnih kiselina 18,01 g H₂O

a od 1,02 g slobodnih masnih kiselina x g H₂O

x = 0,064 g H₂O, primjereno 0,065% H₂O u odnosu na biljno ulje

Ukoliko bi kiselinski broj bio 4 mg KOH·g⁻¹, koncentracija nastale reakcijske vode bi se povećala na 0,13 mas%. Ova nepoželjna voda proizlazi iz postupka demetanolizacije biodizela do povratnog metanola.

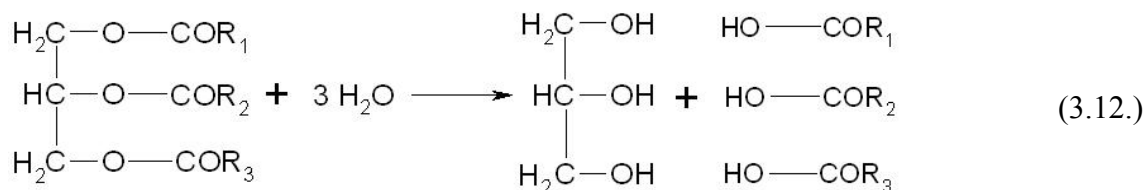
Reakcije s prisutnom vodom

Slobodno se može reći da je prisutna voda u bilo kojem od tehnoloških postupaka pri proizvodnji biodizela, a naročito u procesu transesterifikacije, najveća prepreka postizanju visoke kvalitete i stupnja konverzije. Još jednom se vraća na moguću reakciju hidrolize triglicerida masnih kiselina, pri kojoj nastaju slobodne više masne kiseline, reakcija (3.11.), koja je navedena u poglavlju o skladištenju biljnih ulja, jer se ona također odvija u procesu transesterifikacije.

Potrebno je samo napomenuti da su uvjeti za odvijanje reakcije (3.11.) daleko bolji pri transesterifikaciji:

- reakcijske temperature su znatno više ($62 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$);
- miješanje reaktanata je veoma intenzivno i postoji visoka turbulencija;
- prisutni su katalizatori hidrolize, kao primjese nedovoljno čistih hidroksida, Na⁺, Fe³⁺, Ca²⁺.

Dakle, reakcija nastanka slobodnih masnih kiselina u prisutnosti povećane količine vode odigrava se tijekom cijelog procesa transesterifikacije, a naročito u prvoj fazi u reaktoru kao i u reaktorskoj koloni, a manje tijekom druge faze transesterifikacije (3.12.).



Triglicerid, ulje

Voda

Glicerol

Smjesa viših
masnih kiselina

Evidentno da je cijela ova reakcija za tehnološki proces proizvodnje biodizela negativna:

- snižava sadržaj triglicerida i smanjuje iskorištenje reakcije;
- povećava sadržaj slobodnih masnih kiselina, a time i sadržaj alkalnih sapuna;
- posredno snižava sadržaj katalizatora kojeg neutraliziraju slobodne masne kiseline;
- povećava sadržaj slobodnog glicerida koji se u ovom procesu samo sekundarno proizvodi.

Ostale negativne reakcije, koje nastaju pri povećanom sadržaju vode, svode se na povećanu i neželjenu hidrolizu katalizatora.

Jedina moguća preventiva protiv povećanog sadržaja vode u procesu transesterifikacije je upotreba sirovina koje u sebi ne sadrže vodu.

Kod biljnog ulja, kod čistog metanola, pa i kod povratnog metanola, sadržaj vode ne smije prekoračiti granicu od 0,1 mas%, a pri svakoj isporuci sirovina se mora laboratorijski kontrolirati Karl Fišerovom kulometrijskom titracijom prema EN ISO 12937.

Idealno bi bilo da se i pri pripremi 4% otopine katalizatora upotrijebi bezvodna 30% otopina NaOCH₃ u metanolu jer se pri klasičnoj pripremi 4% otopine katalizatora u metanolu također stvara nepoželjna slobodna reakcijska voda.

3.3.2. Tehnološki uređaji i aparati

Za izvođenje prethodno navedenih tehnoloških postupaka u današnje vrijeme se koriste različiti tehnološki aparati i uređaji, u ovisnosti da li se cijeli proces vodi kontinuirano ili diskontinuirano.

Ovdje se radi o kontinuiranom postupku. Na Slici 3.6. prikazani su odmjerni pufer tank ulja (u drugom planu) i odmjerni pufer tank metanola i katalizatora (u prvom planu) u I. transesterifikaciji.



Slika 3.6. I. transesterifikacija

3.4. Druga faza transesterifikacije

3.4.1. Kemijski procesi

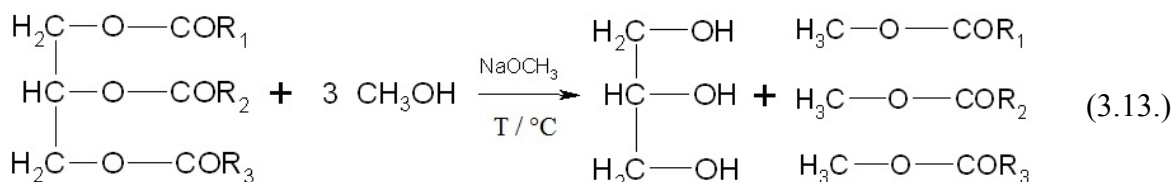
Pri tehnološkom postupku dobivanja biodizela iz biljnih ulja u II. fazi transesterifikacije odigravaju se sve kemijske reakcije opisane u I. fazi transesterifikacije, ali su ravnoteže nekih kemijskih reakcija drugačije uspostavljene. To je razumljivo ako se uzme u obzir činjenica da su u toj fazi koncentracije reaktanata izmijenjene:

- glicerol je poslije prve faze transesterifikacije u gravitacijskom separatoru uklonjen u velikoj mjeri;
- slobodne masne kiseline su u tijeku prve faze transesterifikacije pretežno prevedene u alkalne sapune, koji su u velikoj mjeri uklonjeni glicerolom;
- reakcijska voda je u velikoj mjeri uklonjena glicerolom.

Zbog navedenih činjenica osnovna reakcija odigrava se u II. fazi transesterifikacije.

3.4.2. Transesterifikacija triglicerida

U II. fazi transesterifikacije se u prisutnosti svježe dodane količine metanola i katalizatora u obliku novo šaržirane količine metanolne otopine katalizatora i nakon uklanjanja najvećeg dijela glicerola nastalog u I. fazi transesterifikacije ponovno intenzivira transesterifikacija (3.13.).



Neizreagirana ulja

Metanol

Glicerol

Biodizel

Ovim tehnološkim postupkom u tijeku II. faze transesterifikacije osigurava se visoki stupanj konverzije triglicerida u biodizel; sadržaj estera prema EN 14103 je minimalno 96 mas%, dobivena vrijednost je 98 mas%, što predstavlja zadovoljavajući stupanj iskorištenja u gore prikazanoj reakciji.

3.4.3. Tehnološki uređaji i aparati

Navedeni tehnološki postupci za kontinuiranu proizvodnju biodizela odvijaju se u tehnološkim uređajima prikazanim na Slici 3.7.



Slika 3.7. Reaktori I. i II. transesterifikacije

3.5. Vakuumsko uparavanje biodizela, demetanolizacija biodizela

3.5.1. Svrha uparavanja pred ekstrakcijom

U industriji za proizvodnju biodizela, bez obzira da li se koristi kontinuirani ili diskontinuirani postupak proizvodnje, neizbježan je tehnološki postupak uparavanja biodizela. Proces uparavanja ima za cilj uklanjanje svih lako isparivih tvari, koje se nalaze u sirovom biodizelu, a prije svega metanola iz ekonomskih i ekoloških razloga.

Ekonomski razlozi

U cilju postizanja visokog stupnja konverzije triglicerida, ulja u biodizel (EN 14214 zahtijeva minimum 96,5%) neophodno je koristiti metanol kao reaktant u suvišku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu.

Samo po sebi je jasno da je najekonomičnije sav suvišak metanola vratiti ponovo u proces, a to je pak tehnički najjednostavnije uparavanjem pod sniženim tlakom, uz što je moguće manje onečišćenje ,povratnog-kružnog metanola vodom, koja je također prisutna u sirovom biodizelu.

Ekološki razlozi

U cilju postizanja visokog stupnja čistoće biodizela, EN 14214, zahtijeva se vrlo nizak sadržaj sapuna mjerenih preko Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i neophodno je pristupiti ekstrakciji biodizela toplom vodom.

To su idealni uvjeti da se eventualno neispareni metanol nađe u sredstvu za ekstrakciju, emulziji biodizela, ulja, sapuna i vode, čime bi se omogućio odlazak metanola u pročišćenom ekstraktu –vodi, a time bi ekologija vodenih tokova mogla biti ugrožena ili bi se morao uvesti dodatni postupak pročišćavanja vode.

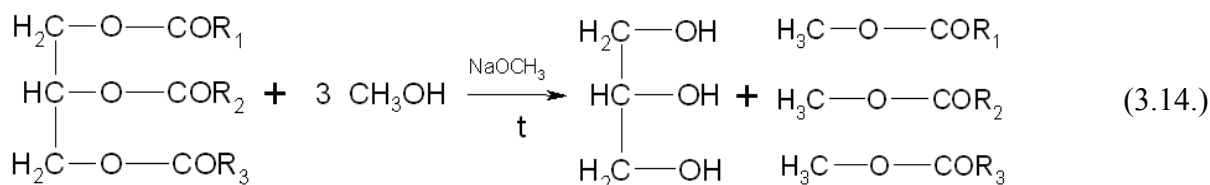
Ovo bi imalo dodatni negativni efekt na ekonomičnost ovog postupka proizvodnje biodizela.

Ukratko, demetanolizacija biodizela je neophodna prije ekstrakcije.

3.5.2. Problematika prisutnosti metanola u biodizelu

Metanol se u sirovom biodizelu pretežno pojavljuje kao neizreagirani višak reaktanata u procesima, koji se odigravaju u I. i II. fazi transesterifikacije, jer je neophodan zbog pomicanja kemijske reakcije u smjeru nastajanja metilestara masnih kiselina, tj. biodizela.

Provjera materijalne bilance metanola u procesu transesterifikacije (3.14.).



Repičino ulje

Metanol

Glicerol

Biodizel

$M = 897,8$

$M = 3 \times 32,04 = 96,1$

$M = 92$

$M = 3 \times 300,6 = 901,8$

Podatak $M = 897,8$ za repičino ulje dobiven je na bazi saponifikacijskog broja repičinog ulja, prešanog na hladno, kao prosječni uzorak više proizvođača.

Primjer prvi :

I. faza transesterifikacije

924,6 kg repičinog ulja + 139 kg metanol (4,2% NaOH; 5,4% NaOCH₃) = 8 kg

924,6 kg repičinog ulja + 131 kg metanol čisti

897,8 kg (1 mol) repičinog ulja odgovara na 901,8 kg biodizela

924,6 kg 1 šarža repičinog ulja odgovara na x kg biodizela

$$x = 928,7 \text{ kg } 100\% \text{ biodizela}$$

Transesterifikacija I. faze je 90-92% (92% češće)

928,7 kg biodizela je 100% konverzije

y kg biodizela je 92% konverzije

$$y = 854,4 \text{ kg biodizela}$$

II. faza transesterifikacije

980 kg biodizela I + 32 kg metanol (5,4% NaOCH₃) = 2 kg

980 kg biodizela I + 30 kg metanol čisti

980 kg biodizela I odgovara na 30 kg metanol čisti

854,4 kg biodizela I odgovara na x kg metanola

$$x = 26 \text{ kg metanola}$$

I. i II. transesterifikacija postiže sljedeće odnose:

na 924,6 kg repičinog ulja se dodaje 131 kg, I. faza + 26 kg, II. faza čistog metanola

Odnosno	na 924,6 kg repičinog ulja	dodaje se	157 kg čistog metanola
	na 100 kg repičinog ulja	dodaje se	x kg čistog metanola

$$x = 16,98 \text{ kg čistog metanola na } 100 \text{ kg repičinog ulja} = 17 \text{ mas\%}$$

Prema molskim odnosima iz reakcije teoretski je potrebno dodati metanol kao što slijedi:

na 897,8 kg repičinog ulja (1 kgmol)	treba	96,1 kg metanola (3 kgmola)
na 924,6 kg repičinog ulja	treba	x kg metanola

x	=	98,968 kg metanola = 99 kg metanola
99 kg metanola	je	100% potrebe za reakciju
157 kg metanola	je	y% viška

$$y = 158,6\%$$

Dakle metanol se dodaje oko 59% u suvišku u odnosu na teorijsku potrebu.

Najčešće se dodaje oko 50% metanola u višku od teorijski potrebnog.

Teoretski potrebno je:

na 897,8 kg repičinog ulja	dodaje se	96,1 kg metanola
na 100 kg repičinog ulja	dodaje se	x kg metanola

$$x = 10,7 \text{ kg metanola na } 100 \text{ kg repičinog ulja} = 11\%$$

Teoretski je potrebno dodati $\approx 11\%$ metanola u odnosu na repičino ulje.

Ukoliko se dodaje 50% metanola u suvišku u odnosu na repičino ili miješano ulje, to je:

$$11\% + 5,5\% = 16,5\% \text{ metanola.}$$

3.5.3. Postupci uparavanja metanola i vode

U dosadašnjoj praksi se uklanjanje suviška metanola obavlja na nekoliko načina u ovisnosti o uvjetima proizvodnih kapaciteta:

- Uklanjanje metanola propuhavanjem suhog zraka kroz topli sirovi biodizel pri atmosferskom tlaku. Ovaj postupak je primjenljiv samo kod malih postrojenja i diskontinuiranih procesa proizvodnje i smatra se uglavnom zastarjelim.
- Uklanjanje metanola u cijevnim vakuum uparivačima s prirodnim strujanjem biodizela odozdo prema gore. Ovaj postupak se najčešće primjenjuje kod diskontinuiranih procesa proizvodnje malih i srednjih kapaciteta.

Ovaj postupak je moguće primijeniti u svim postupcima proizvodnje biodizela, ali je njegova primjena najekonomičnija kod kontinuiranih tehnoloških procesa. Moguća je upotreba uparivača s difuzorskim raspršivačem, pri čemu biodizel u kapljicama pada prema dolje, ali je potrebna povišena temperatura u odnosu na vakuum uparivače s tekućim filmom, što negativno utječe na oksidacijsku stabilnost biodizela.

3.5.4. Tehnološki uređaji i aparati

S kemijsko-inženjerskog stajališta najbolji rezultati postižu se u vakuumskoj otpornoj stanici. Vakuumska otparna stanica sastoji od samostalnih tehnoloških aparata i uređaja. Na Slici 3.8. prikazan je tankoslojni uparivač I. uparavanja, demetanolizacije. Vidljiva je cijev za dovod proizvoda na vrh kolone, a na Slici 3.9. uparna stanica demetanolizacije i izlazna pumpa.



Slika 3.8. Tankoslojni uparivač



Slika 3.9. Uparna stanica demetanolizacije

3.6. Ekstrakcija sapuna I., II. i III. faze

3.6.1. Prikaz ekstrakcije

Ekstrakcija je odvajanje jedne ili više komponenti iz otopine pomoću selektivnih otapala koja se nazivaju sredstva za ekstrakciju. U ekstrakcijskom sredstvu pri proizvodnji biodizela to je voda, dobro se otapaju samo komponente koje želimo otopiti, to je natrijev ili kalijev sapun i glicerol, a znatno lošije ili praktično uopće se ne otapaju ostale komponente tretirane otopine, metilestri masnih kiselina.

U našem tehnološkom procesu se ekstrakcija odvija u sistemima tekućina – tekućina, odnosno između tekućih faza, biodizel – voda. Ekstrakcija u tekućini se ustvari odvija u prisutnosti dviju međusobno netopivih tekućih faza, biodizel – voda, između kojih se na graničnoj površini razdvajaju tvari, koje se ekstrahiraju zbog njihove različite topljivosti u pojedinim fazama. Ekstrakcija je jedan od difuznih procesa razmjene tvari, koji se odvijaju prema zakonima difuzije i odvajanja tvari između dvije tekuće faze. Osnova tokova tvari koji se pritom odvijaju je uspostavljanje ravnoteže prelaska tvari, prema kojoj je količina tvari, koja prelazi od faze do faze, srazmjerna veličini međufazne površine, sili prelaska i koeficijentu prelaska te tvari. To podrazumijeva da ekstrakciju treba izvoditi u uvjetima koji osiguravaju brzo uzajamno prodiranje dviju kontaktiranih tekućina, biodizel – voda. Ovakvi uvjeti se ostvaruju povećanjem dodirne površine između tekućina uz veliku razliku koncentracija ekstrahiranih tvari u njima, čime se ostvaruje potrebna pogonska sila za prelazak.

Ekstrakcijsko sredstvo, voda, u kojem se po ekstrakciji poveća koncentracija ekstrahiranih tvari naziva se ekstraktom, a u proizvodnji biodizela je to emulzija.

U postupku ekstrakcije natrijevih i kalijevih sapuna, dakle snažnih površinsko aktivnih tvari, tenzida i deterdženata, s postupkom ekstrakcije paralelno teče i proces emulgiranja biodizela, mono-, di- i triglicerida u vodi, pri čemu se stvaraju micide, grupe čestica površinsko aktivnih tvari, koje zahvaćaju čestice mono-, di- i triglicerida, kao i čestice biodizela. Iz ovdje navedenih razloga ekstrakt ima oblik emulzije. Također, paralelno teče i proces ekstrakcije slobodnog glicerola iz biodizela-faze u vodenu fazu.

Polazna tekuća faza, dobiveni sirovi biodizel, iz koje se skoro potpuno odstrane otopljene tvari naziva se rafinat, rafinirani biodizel. Pri proizvodnji biodizela, rafinat poslije prve i druge faze ekstrakcije je djelomično rafinirani biodizel, a poslije treće faze ekstrakcije je to čisti rafinirani biodizel.

Koncentracija ekstrahiranih komponenti u ekstraktu, emulziji i rafinatu biodizela mijenjaju se u ovisnosti o uvjetima fazne ravnoteže. Kvantitativno se ravnoteža izražava kao odnos koncentracije odvojene komponente po fazama, a naziva se koeficijentom razdvajanja.

Dobivene tekuće faze – ekstrakt, emulzija i rafinat, rafinirani biodizel se najčešće razdvajaju sedimentacijom. Iz ekstrakta emulzije se potom odvoje iz otopljene tvari rektifikacijom, otparavanjem ili drugim postupcima, npr. molekulskom filtracijom.

Najviše se koristi proces prerade emulzije otapanjem sapuna u emulziji, kiselinama, fosfornoj H_3PO_4 ili klorovodičnoj HCl , a potom otparavanjem vode, destilacijom ili rektifikacijom.

Osnovna prednost ekstrakcije u odnosu na druge metode razdvajanja tekućih otopina je mogućnost njenog odvijanja pri relativno niskoj temperaturi.

Najčešće se u industriji koristi višestupanjska ekstrakcija. Uređaji za višestupanjsku ekstrakciju su izrađeni iz nekoliko međusobno pripojenih aparata za svaki pojedinačni stupanj, iz kojih izlazna otopina, sirovi biodizel i ekstrakcijsko sredstvo meka voda prelaze iz suprotnih smjerova i kreću se jedan prema drugome.

Pri ovakvom procesu najkoncentriranija otopina u biodizelu se dovodi u kontakt s ekstraktom, emulzijom, djelomično zasićenim ekstrahiranim tvarima, sapunima osiromašena otopina, rafinirani biodizel koji se dobiva u posljednjem stupnju, sa čistim otapalom mekom vodom, što ima za posljedicu da se ekstrakcija tretirane tvari odvija skoro potpuno do kraja. Ovakvim postupkom se u svim ekstrakcijskim uređajima održava velika pogonska sila i odvija se najpotpunija ekstrakcija ekstrahiranih tvari iz polazne otopine, tj. sirovog biodizela.

Pri konstantnoj čistoći konačnog rafinata, rafiniranog biodizela, u protustrujnoj ekstrakciji znatno se snižava potrebna količina ekstrakcijskog sredstva, vode i povećava se iskorištenje rafinata, biodizela, pri čemu su neophodni višestupanjski uređaji za ekstrakciju.

U slučaju ekstrakcije sapuna iz biodizela s vodom neophodno je koristiti povišenu temperaturu (60-90 °C) zato što topivost natrijevih sapuna nije dovoljna pri temperaturama nižim od 60 °C. Pri temperaturi 60-65 °C stvaraju se koloidne otopine natrijevih i kalijevih sapuna masnih kiselina u vodi, a pri temperaturama 85-90 °C nastaju „prave“ otopine. Ovo je uvjetovano i time što je temperatura otapanja većine natrijevih i kalijevih sapuna masnih kiselina, koje potiču iz biljnih ulja, viša od 75 °C.

Ekstrakcija u tekućoj fazi u velikim industrijskim pogonima, odnosno pri velikim kapacitetima proizvodnje biodizela, realizira se kontinuiranim postupkom, koji se primjenjuje po tehnologiji proizvođača tehnoloških uređaja.

3.6.2. Uređaji za ekstrakciju sapuna iz biodizela između tekućih faza

Uređaji mješač i taložnik spadaju u najpouzdanije, ali ne i najmodernije uređaje za ekstrakciju. Pri proizvodnji biodizela prema EN 14214 pokazala su se tri stupnja ekstrakcije zadovoljavajuća.

Svaki stupanj se sastoji iz mješača i taložnika.

Mješač je izabran na bazi dosadašnjih pozitivnih iskustava, tip klasičnih reaktora – mješača, da bi se postigla što veća efikasnost ekstrakcije, a što manji gubitak biodizela.

U reaktor - mješač se dovede potrebna količina toplog sirovog biodizela, kao ulazna tekuća faza i nakon što se postigne temperatura od minimalno 60 °C dodaje se postepeno ekstrakcijsko sredstvo:

- u prvoj fazi ekstrakcije to je prilično koncentrirana vodena emulzija sapuna dobivena iz druge faze ekstrakcije, čija je pH vrijednost podešena na 5,5 do 6,5 pomoću vodene otopine H_3PO_4 ili limunske kiseline, a koja je postepeno bila zagrijana na minimalno 60-65 °C;
- u drugoj fazi ekstrakcije to je nedovoljno koncentrirana vodena emulzija sapuna iz treće faze ekstrakcije, čija je pH vrijednost podešena pomoću vodene otopine H_3PO_4 ili limunske kiseline na 5,5 do 6,5, a koja je postepeno bila zagrijana na minimalno 60-65 °C;
- u trećoj fazi ekstrakcije to je čista deionizirana voda zagrijana na minimalno 60-65 °C, bez podešavanja pH vrijednosti kiselinama.

Nakon dodavanja ekstrakcijskog sredstva, vode ili vodene emulzije, odvija se intenzivno miješanje, koje omogućava što veću dodirnu površinu između čestica dviju međusobnih faza, biodizel-voda, koje se ne miješaju. Tijekom miješanja prelaze molekule sapuna, pretežno Na, ali i K, Ca i Mg, iz faze biodizela u vodenu fazu, u kojoj se bolje otapaju, pri čemu grade micelle sapuna u vodi.

Osim ekstrakcije sapuna iz biodizela prelaze u vodu i druge kemijske tvari, koje se bolje otapaju u vodi nego u biodizelu, kao ulaznoj tekućoj ekstrakcijskoj fazi, a postepeno ekstrakcijom uz miješanje nastaje vodena emulzija, koja pretežno sadrži:

- ekstrahirane sapune Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i ostale sapune viših masnih kiselina (1);
- emulgirani biodizel (2);
- emulgirane mono-, di- i trigliceride (3);
- emulgirane i otopljene fosfolipide (4);
- otopljeni glicerol (5);
- otopljeni metanol (6).

1. Sapuni nastaju u prvoj i drugoj fazi transesterifikacije osapunjenjem slobodnih masnih kiselina kao i alkalnom hidrolizom metilestera u prisutnosti slobodnih alkalija.

2. Ekstrakcija sapuna teče u vrućem. U takvim uvjetima imaju ekstrahirani sapuni visoku površinsku aktivnost, tj. ponašaju se kao klasični tenzidi, deterdženti i emulgiraju čestice biodizela u vodi, što povećava gubitak biodizela. Zato je neophodno održavati sadržaj sapuna u biodizelu prije ulaza u ekstrakciju na 2.500 ppm, ispod 0,25%. Po završetku miješanja ekstrakcijska se smjesa tekućih faza transportira u vertikalnu kolonu za ekstrakciju s gravitacijskim separatorom na razdvajanje. Pri prepumpavanju treba paziti da turbulencija bude što manja, da pumpe pri usisavanju ne bi uzimale zrak, na primjer pri oštećenju brtvi, jer tako mogu nastati stabilne pseudoemulzije tekućih faza, koje mogu stvoriti probleme pri odijeljivanju. U njihovoj prisutnosti nastaje između rafiniranog biodizela i ekstrakta, vodene emulzije, međusloj, pri čemu je zbog prelaska veće količine biodizela u vodenu fazu ugrožen stupanj iskorištenja biodizela u cijelom tehnološkom postupku. U gornjem se dijelu kolone za ekstrakciju nastavlja postupak ekstrakcije na principu protustrujnog kretanja. U koloni je osiguran neprekidni prijelaz lake faze, biodizela, odozdo prema gore, a teške faze, vodene emulzije, odozgo prema dolje uz njihovo relativno dobro tangencijalno miješanje. Ovaj proces se nastavlja u slabo turbulentnim uvjetima i u vertikalnoj koloni, koja je u obliku široke cijevi smještena vertikalno u centralnom dijelu gravitacijske kolone.

Posljednji proces odijeljivanja protječe u širokom dijelu vertikalnog gravitacijskog separatora tako da se između dvostrukog grjačeg plašta odijeli teška vodena faza, ekstrakt emulzija od lake faze biodizela, rafinat nakon ekstrakcije i to na bazi prilične razlike u gustoći, $\rho_{\text{biodizel}} = 880 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{\text{vodena emulzija}} = \text{oko } 990 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Specijalno izrađen dvostruki grijači plašt, koji se nalazi u donjem dijelu gravitacijskog separatora omogućava dobro odvajanje tekućih faza tek prispijelih mlazova ekstrakcijske smjese i to bez narušavanja već odvojenih tekućih faza, koje se nalaze u gravitacijskom dijelu kolone. Proces odvajanja, djelomično i ekstrakcija teče i u srednjom i u gornjem širem dijelu gravitacijskog separatora, i to na istom principu kao i u centralnoj vertikalnoj cijevi kolone za ekstrakciju, protustrujnim laganim kretanjem tekućih faza. Takvim postupkom se postiže sadržaj vodene faze u rafiniranom biodizelu, tj. na izlazu iz trostupanjske ekstrakcije, maksimalno 0,3 do 0,8 mas%, 3000 do 8000 ppm vode u posljednjoj gravitacijskoj koloni, tj. u rafiniranom biodizelu.

3. Efektivnost konverzije triglicerida u biodizel u prvoj fazi transesterifikacije je oko 90 do 92%, u drugoj fazi transesterifikacije oko 96,5 do 98%, pri čemu dio triglicerida ostaje neizreagiran, a pri postepenoj reakciji nastaju također mono- i digliceridi, koji djelomično ostaju otopljeni u biodizelu, a djelomično emulgirani u glicerinskoj I. i II. fazi. Dio mono-, di- i triglicerida otopljen u biodizelu se pri postupku ekstrakcije u prisutnosti jakih tenzida, tj. sapuna, efektivno emulgira u vodenoj fazi, emulziji.
4. Pri postupku I. i II. transesterifikacije emulgira se dio fosfolipida u glicerinskoj fazi i dio ostaje otopljen u biodizelu. U prisustvu vode u procesu ekstrakcije pri optimalnoj pH vrijednosti većina fosfolipida se otopi ili emulgira u vodenoj fazi.
5. Pri postupku gravitacijskog odvajanja glicerol se ne odvaja savršeno iz faze biodizela, što važi i pri upotrebi savršenih odjeljivača. Ovi tragovi glicerola u biodizelu se pri optimalno kontroliranoj ekstrakciji izvanredno otapaju u vodenoj fazi, zato ekstrakt – emulzija sadrži i posljednje tragove glicerola.
6. Pri postupku transesterifikacije metanol se dodaje u većoj količini nego što proizlazi iz molskih omjera s trigliceridima repičinog ulja. Njegov suvišak se otapa djelomično u glicerolnoj fazi, a djelomično dispergira u biodizelu. Pošto je topivost metanola u vodi pod uvjetima ekstrakcije vrlo visoka, veća količina metanola prelazi iz faze biodizela u vodenu fazu.

3.6.3. Optimalni uvjeti pri ekstrakciji

U prethodnom dijelu objašnjeni su samo osnovni principi trostupanjske tekuće ekstrakcije.

Rafinirani biodizel, dobiven nakon sušenja, filtriranja i aditiviranja treba zadovoljiti normu EN 14214.

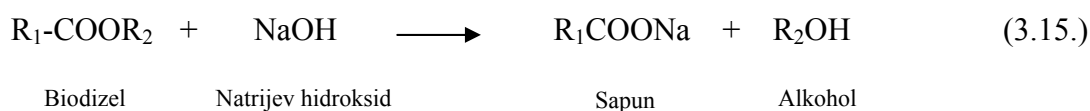
3.6.3.1. Stupanj transesterifikacije, konverzije

U postupku transesterifikacije neophodno je dostići minimalni sadržaj biodizela od 96%. Ako ovaj parametar ne bi bio održan, faza biodizela koja stupa u ekstrakciju sadržavala bi veliku količinu triglicerida, kao i mono- i diglicerida. Veliki sadržaj glicerida je idealan uvjet za stvaranje stabilne pseudoemulzije sa vodenom fazom, pri čemu gravitacijska odnosno centrifugalna separacija ne može biti dovoljno efektivna, naročito u prisustvu povećanog sadržaja natrijevih i kalijevih sapuna viših masnih kiselina koje djeluju kao tenzidi, emulgatori. Efikasnost cijelog procesa se tako snizi, a trigliceridi, npr. repičino ulje, se ne konverziraju u biodizel, ali nestanu u emulziji, čime se snizi iskorištenje cijelog procesa proizvodnje biodizela.

3.6.3.2. Velike količine sapuna u biodizelu

Ekstrakcija je pomaknuta u smjeru emulgiranja velike količine biodizela u vodenoj emulziji pri čemu se dogode:

- veliki gubici biodizela u vodenom ekstraktu, nekada se emulgira i gubi i do 10% biodizela;
- efikasnost i iskorištenje procesa su mali;
- odijeljivanje biodizela i vodene faze je ugroženo, a nekada i potpuno blokirano;
- zahvati se velika količina zraka i nastaje pjena koja također negativno utječe na postupak ekstrakcije;
- velika količina biodizela gubi se još pri nastajanju sapuna u prvoj i drugoj fazi transesterifikacije, i to alkoholnom hidrolizom već nastalih metilestera prema reakciji (3.15.):



- značajna količina biodizela se emulgira u glicerolnoj fazi još u procesu transesterifikacije, iskorištenje procesa je nisko;
- povećana upotreba vode za ekstrakciju;
- teško se postiže sadržaj Na^+ i K^+ od < 5 ppm u konačnom biodizelu.

3.6.3.3. Mala količina sapuna

Efikasnost emulgiranja mono-, di- triglicerida nije dovoljna, nije moguće ispuniti zahtjeve koje propisuje norma EN 14214.

3.6.3.4. Optimalna količina sapuna

Praksa je potvrdila da je optimalni sadržaj sapuna u biodizelu, koji izlazi poslije transesterifikacije i dolazi u ekstrakciju od 0,15 do 0,25 mas%.

$$C_{\text{Na/K sapuna u biodizelu}} = 1500 \text{ do } 2500 \text{ ppm.}$$

Potrebno je neprekidno kontrolirati i održavati koncentraciju sapuna u biodizelu.

3.6.3.5. Tvrdoća vode u procesu ekstrakcije

Uz pretpostavku da uređaj za omekšavanje vode radi optimalno, što ovisi o kvaliteti upotrijebljene vode i načinu redovnog opsluživanja, regeneraciji ionskog izmjenjivača, u vodi će biti prisutni samo ioni Na^+ K^+ , ali ne i ioni Ca^{2+} i Mg^{2+} . To sprječava konverziju Na^+ i K^+ - sapuna, nastalih pri postupku transesterifikacije u Ca^{2+} i Mg^{2+} - sapune u procesu ekstrakcije. To je značajno zato što su Ca^{2+} i Mg^{2+} sapuni veoma topivi u vodi, pa bi snizili efikasnost ekstrakcije ili bi je u potpunosti onemogućili.

Netopivost sapuna značajno ugrožava i postupak odjeljivanja biodizela i vodene faze u gravitacijskom separatoru, jer se stvori skoro nepropustljivi i ljepljivi međusloj između biodizela i emulzije, čime se aktivnost ekstrakcijsko gravitacijske kolone potpuno zaustavi za kraći period.

3.6.3.6. Sadržaj sapuna u biodizelu

Kao što je već bilo opisano, pri postupku transesterifikacije nastaju sapuni. Kvalitetu sirovina i tehnološki postupak potrebno je tako urediti da sadržaj sapuna u biodizelu, koji

dolazi na ekstrakciju, bude optimalan. Sadržaj sapuna u biodizelu treba kontrolirati i to preko kvalitete vodenog ekstrakta, emulzije.

Na bazi višegodišnjeg iskustva u ovom radu su navedene specijalne metode za međufaznu kontrolu tehnološkog postupka proizvodnje biodizela, gdje je jedna od najvažnijih upravo metoda za održavanje i kontrolu kvalitete vodenog ekstrakta, tj. emulzije:

- kontrola pH vrijednosti emulzije;
- kontrola sadržaja sapuna u emulziji nakon ekstrakcije;
- kontrola koncentracije uljne faze nakon razgradnje sapuna u prisutnosti kiselina;
- kontrola sadržaja slobodnih masnih kiselina, nastalih nakon razgradnje sapuna u prisutnosti kiselina;
- kontrola sadržaja biodizela u uljnoj fazi nakon razgradnje sapuna u prisutnosti kiselina metodom plinske kromatografije;
- kontrola sadržaja biodizela u uljnoj fazi nakon razgradnje sapuna u prisutnosti kiselina metodom IC spektroskopije.

3.6.3.7. Koncentracija deemulgatora viših masnih kiselina

Pri postupku ekstrakcije i pri optimalnoj količini sapuna nije bilo moguće odijeliti biodizel od vodene faze u gravitacijskom separatoru bez prisutnosti deemulgatora. To proistječe iz činjenice da su prisutni jaki tenzidi, deterdženti i da na dodirnoj površini faze biodizela i emulzije neprekidno teče međufazno prelaženje organskih materija iako se radi o odvajanju dviju uzajamno netopivih faza. Da bi se ova pojava smanjila, potrebno je dodati deemulgator koji umanjuje učinak emulgatora, u ovom slučaju kalijevih i natrijevih sapuna.

Iako postoje mnogi kemijski reagensi koji se mogu upotrijebiti kao deemulgatori, u ovoj tehnologiji izabrana je optimalna varijanta, te je napravljen deemulgator u samom procesu proizvodnje, pošto je to najjeftiniji i dovoljno efikasan postupak.

Tako je moguće napraviti deemulgator dodatkom određene količine odabrane organske ili anorganske kiseline u vodenu emulziju ekstrakta, pri čemu se dio sapuna razgrađuje i nastaju slobodne masne kiseline koje u procesu ekstrakcije djeluju kao efikasni deemulgatori.

Proces razlaganja sapuna opisan je u narednom poglavlju, a njihova koncentracija je određena kao kiselinski broj polaznog rafiniranog ili djelomično rafiniranog biodizela.

Optimalan kiselinski broj u biodizelu poslije prve ekstrakcije je 0,2 do 0,3 mg KOH · g⁻¹ i 0,3 do 0,4 mg KOH · g⁻¹ poslije druge ekstrakcije, što je moguće regulirati izabranom koncentracijom dodane organske ili anorganske kiseline.

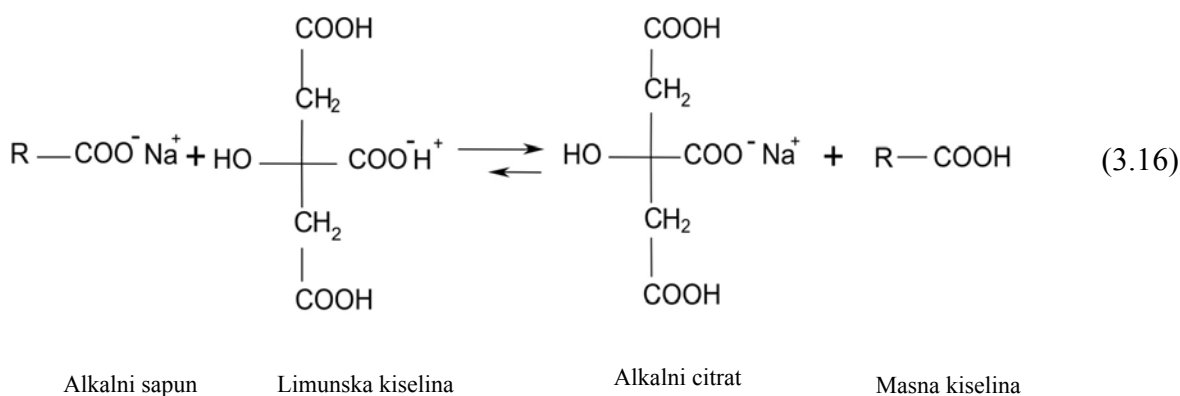
3.6.3.8. Razgradnja alkalnih sapuna viših masnih kiselina

U praksi se za razgradnju alkalnih sapuna viših masnih kiselina najčešće koristi koncentrirana fosforna kiselina, 80% H₃PO₄ ili otopina limunske kiseline, pri čemu ova kiselina istiskuje slabije više masne kiseline.

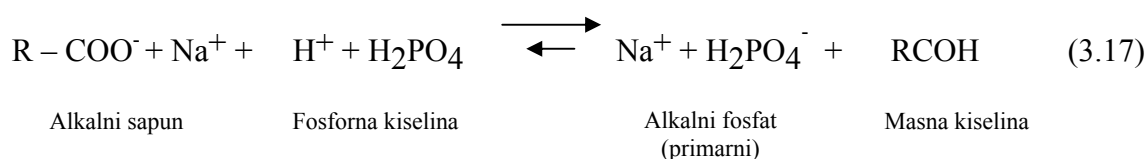
Mjerenja pokazuju, da se sadržaj pepela u sirovom biodizelu kreće u intervalu od 0,02 do 0,03 mas%, pri čemu se podaci o točnom sadržaju alkalnih sapuna, od kojih pepeo potječe, dobivaju nešto teže zbog komplicirane metode određivanja istih.

U cilju razgradnje alkalnih sapuna prema navedenom tehnološkom postupku uobičajeno se dodaje 0,1 mas% 25-30% limunske kiseline, ili 0,1 mas% fosforne kiseline, 80% - prikazano u jednadžbama (3.16.) i 3.17.).

U jednadžbi (3.16.) prikazana je reakcija između alkalnih sapuna i 25-30% limunske kiseline.



U jednadžbi (3.17.) prikazana je reakcija između alkalnih sapuna i 80% fosforne kiseline.



Zbog beznačajno male topivosti nastalih viših masnih kiselina u vodi je ravnoteža ove kemijske reakcije skoro potpuno pomaknuta u desnu stranu, u smjeru nastajanja primarnih alkalnih fosfata. S obzirom da je koncentracija reaktanata u reakciji (3.16.) i (3.17.) relativno mala, neophodno je izvoditi reakciju na povišenoj temperaturi, oko 62 °C pri intenzivnom turbulentnom miješanju.

3.6.4. Tehnološka postrojenja i uređaji

Opisani tehnološki postupci ekstrakcije pri proizvodnji biodizela odvijaju se u tehnološkim postrojenjima i uređajima. Na Slici 3.10. prikazan je reaktor pripreme kisele vode I. i II. ekstrakcije. Gore lijevo je sabirni tank za glicerol I. transesterifikacije.



Slika 3.10. Reaktori I. i II. ekstrakcije

Na Slici 3.11. prikazani su reaktori i miješalice za pripravu kisele vode za I. i II. ekstrakciju, iza je separator ekstrakta.



Slika 3.11. Rektori ekstrakcije, miješalice i separator ekstrakta

Na Slici 3.12. prikazani su separatori I., II. i III. ekstrakcije.



Slika 3.12. Separatori I., II. i III. ekstrakcije

3.7. Gravitacijska separacija biodizela

3.7.1. Prikaz separatora

Poslije bilo koje prethodno opisane faze proizvodnje biodizela, sirovi biodizel se prepumpava u specijalni gravitacijski separator s reakcijskom kolonom, u kome se odigravaju posljednje procesne reakcije i separacija težih od lakših faza.

Dugo se smatralo da gravitacija nije dovoljna za potpuno izdvajanje svih tvari, koje se slabo otapaju u biodizelu, pa se u posljednjoj fazi finalizacije pribjegavalo separaciji pomoću centrifuge.

Specijalno konstruirane gravitacijske reakcijske kolone omogućile su smanjenje sadržaja vode pred uparavanjem u manje od 0,9%, $9000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a time skupi, naročito u održavanju, proces centrifugiranja više nije neophodan.

U cilju postizanja zadovoljavajućih kapaciteta mnogi proizvođači opreme i danas koriste kontinuirane postupke centrifugiranja u agregatima za separaciju. Kod ove operacije moraju se savladati ozbiljne prepreke dobroj separaciji, a to je apsorpcijska sila na kojoj se voda zadržava u biodizelu uslijed prisutnosti površinski aktivnih sapuna viših masnih kiselina, pa ovi procesi nažalost nisu dovoljno efikasni u skladu s velikim investicijskim ulaganjima.

Ove apsorpcijske sile su do te mjere snažne tako da potpuno izdvajanje vode nije moguće niti silom gravitacije u klasičnim gravitacijskim separatorima, niti centrifugalnom silom u kontinuiranom centrifugalnom agregatu tako da se sadržaj slobodne vode čak i kod najsuvremenijih uređaja ne može lako svesti ispod propisane granice od maksimalno 0,2 mas% vode.

Naravno da je veće prisutnost slobodne vode u biodizelu iznad 0,9 mas% nedozvoljeno, jer se pri upotrebi takvog biodizela mogu pojaviti negativni efekti u smislu snižavanja proizvodnog kapaciteta. Gravitacijski uređaji postižu koncentraciju vode u najčešće ispod 0,6 mas%, 6.000 ppm, a njihovo dugogodišnje održavanje svedeno je ispod bilo kog danas poznatog minimuma za korištenje centrifugalnih separatora.

3.7.2. Opis rada centrifugalnog separatora kao alternativnog uređaja u proizvodnji biodizela

Današnji kontinuirani centrifugalni separatori u kojima vodeću ulogu imaju proizvođači „Westfalia i Alfa-laval“ su praktično potpuno automatizirani tako da nije moguće pratiti rad preko radnih ciklusa kao kod diskontinuiranih uređaja. Uređaji rade na principu kontinuirane separacije težih vodenih tekućih frakcija, vodene faze od lakše i manje viskozne frakcije, biodizela uz kontinuirano izdvajanje netopivih mehaničkih čestica.

U ovisnosti o proizvođačima uređaja, koji propisuju način odvajanja pojedinih frakcija, već pri ugradnji separatora u tehnološku liniju osigurano je kontinuirano posluživanje.

Posebno je važno napomenuti da je biodizel „agresivan“ materijal za uobičajene brtvene materijale tako da je pri instaliranju i održavanju uređaja o ovome potrebno voditi računa. Uobičajen je postupak korištenja „Viton“ gume odgovarajuće tvrdoće, oko 60-65 Shore, materijal otporan na utjecaj biodizela. Ipak, pri izmjeni brtvi uvijek se treba držati preporuka proizvođača uređaja.

Na Slici 3.13. prikazani su gravitacijski separatori i njihove izlazne pumpe.



Slika 3.13. Gravitacijski separatori

3.8. Vakuumsko uparavanje biodizela - finalno sušenje biodizela

3.8.1. Svrha uparavanja

U industriji za proizvodnju biodizela, bez obzira da li se koristi kontinuirani ili diskontinuirani postupak proizvodnje, neizbježan je tehnološki postupak uparavanja biodizela. Proces uparavanja ima za cilj uklanjanje svih lako isparljivih tvari koje se nalaze u sirovom biodizelu, a prije svega metanola i vode.

3.8.2. Problem prisutnosti metanola u biodizelu

Metanol se u sirovom biodizelu pretežno pojavljuje kao neizreagirani višak reaktanata u reakcijama, koje se odigravaju u I. i II. fazi transesterifikacije, koji je neophodan radi pomicanja kemijske reakcije u smjeru nastajanja biodizela. Njegova prisutnost u finaliziranom biodizelu nije poželjna iz više razloga. Ključni razlozi uklanjanja metanola iz biodizela su pogoršane osobine ovog proizvoda kao biogoriva:

- povećana isparljivost biogoriva na niskim temperaturama, čime se snižava temperatura paljenja i poremećuje krivulja destilacije, a poremećen je i pravilan rad dizel motora;
- mogućnost bubrenja i omekšavanja brtvenih materijala, koji su u kontaktu s biogorivom, skraćuje vijek trajanja dizel motora i visokotlačne pumpe za ubrizgavanje dizel goriva.

Iz navedenih razloga svi svjetski standardi koji definiraju kvalitetu biodizela kao gorivo, bez izuzetka ograničavaju prisutnost metanola. Norma EN 14214 dozvoljava maksimalno 0,2 mas% i točku paljenja u zatvorenoj posudi od minimalno 120 °C.

3.8.3. Količina uparavanja metanola iz biodizela

Sadržaj metanola u sirovom biodizelu ovisi isključivo o načinu vođenja tehnološkog procesa transesterifikacije i predviđenom suvišku kao reaktanta.

Previsoki suvišak reaktanta pozitivno utječe na brzinu reakcije transesterifikacije, ali negativno utječe na materijalnu i energetska bilancu proizvodnje. To je razumljivo, jer se mora utrošiti dopunska energija pri isparavanju suviška metanola, a potom tu istu energiju nepovratno odvesti pri kondenzaciji, gdje se zbog nemogućnosti obavljanja idealne separacije dio metanola gubi.

Kod većine proizvođača biodizela koji koriste diskontinuirani postupak, uhodan je postupak dodavanja metanola u suvišku 5-6 mas% u odnosu na biodizel, kako u I. tako i u II. fazi procesa transesterifikacije. Metanol se kao reaktant dodaje u obliku 4% otopine NaOH.

Nakon što je završen proces separacije glicerolne faze, koja otopi značajniji dio suviška metanola, iz gravitacijskog separatora I. faze transesterifikacije izlazi sirovi biodizel, koji sadrži oko 4 mas% metanola u suvišku i iz II. faze transesterifikacije izlazi sirovi biodizel koji sadrži oko 6 mas% metanola u suvišku.

3.8.4. Problem separacije metanola od vode pri uparavanju biodizela

Jedan od faktora ostvarivanja ekonomične proizvodnje biodizela je da se mogući suvišak metanola u cijelom tehnološkom procesu proizvodnje biodizela pročisti i vrati ponovo u proces proizvodnje. Osnovni uvjet da bi se to ostvarilo je dobivanje što je moguće čišćeg metanola, i to u prvom redu sa što manjim sadržajem vode.

Ovaj problem je utoliko otežan, što pri uparavanju biodizela bilo kojim od tehnoloških postupaka, metanol obezvrjeđuje ne samo prisutnost vode, već i nekih lako isparivih biodizela nižih masnih kiselina koje čine metanol mutnim.

Ipak, tvrtke za proizvodnju biodizela, koje imaju godišnju proizvodnju na nivou ispod 20.000 tona, nisu u mogućnosti da ekonomično pročiste cjelokupni suvišak metanola, koji se predestilira pri uparavanju biodizela ili pri uparavanju glicerola. Za ovakav proces proizvodnje potrebno je posjedovati posebnu stanicu za predestilaciju i regeneraciju metanola.

Pri manjim proizvodnim kapacitetima pribjegava se djelomičnoj „regeneraciji“ metanola, koja se svodi na frakcijsku kondenzaciju metanola i vode u dva posebna hladnjaka, najčešće dva cijevna protustrujna izmjenjivača topline, pri čemu se oko 50% metanola kondenzira u potrebnu kvalitetu, te se može vratiti u tehnološki proces proizvodnje.

Ostatak nepročišćenog metanola odlazi zajedno s kondenziranom vodom na zbirnu regeneraciju ili u glicerol, a potom se prerađuje posebnim tehnološkim postupkom. Jedna od prvih faza pročišćavanja glicerola je uparavanje, pri čemu se ponovo dio metanola predestilira na nivo kvalitete koji mu omogućuje da bude „povratni metanol“ pri procesu proizvodnje biodizela.

Kod proizvodnje biodizela od 20.000 tona / 8.000 sati (333,3 dana) najekonomičniji je postupak međufazne destilacije metanola iza druge faze transesterifikacije u postupku demetanolizacije, uz frakcijsko odjeljivanje vode od metanola u povratnoj Vigreux-ovoj deflegmatorskoj koloni ispunjenoj Pallovim prstenovima.

3.8.5. Problem prisutnosti vode u biodizelu

Voda se u sirovom biodizelu može pojaviti iz više razloga. Glavni razlozi pojave vode u biodizelu svode se na problem dovođenja vode preko sirovina koje sudjeluju u procesu proizvodnje i problem nastanka reakcijske vode u tehnološkom procesu proizvodnje biodizela kao i u procesu ekstrakcije.

Prisutnost malih količina vode u svim vrstama goriva za motorna vozila se oduvijek smatrala kao pogoršanje kvalitete goriva, a prisutnost veće količine vode često dovodi i do nemogućnosti upotrebe takvog goriva.

Glavni razlozi za ovakav stav se svode na nekoliko praktičnih problema koji se pojavljuju pri primjeni goriva sa sadržajem vode:

- mogućnost zamrzavanja vode u gorivu, pa time i sprječavanja funkcioniranja sustava za skladištenje, dopremanje i raspršivanje takvog goriva;
- nepravilno sagorijevanje goriva, pa time i nepravilan rad motora;
- prisutnost korozije u cijelom sustavu za gorivo u motornim vozilima, pa i skladišnim i transportnim sredstvima kod proizvođača i potrošača; korozija na opremi za ubrizgavanje goriva do koje dolazi uglavnom u periodima mirovanja motora, kada je biodizel s kapljicama vode ostao unutar opreme, najčešće u uskim procjepima između klipa visokotlačne pumpe i cilindra i na primjer igle raspršivača i provrta
- zamućenje goriva smanjuje kvalitetu takvog goriva.

Prisutnost vode nije štetna samo za biodizel, već prije svega za sam motor.

Budući da se biodizel koristi u miješanim gorivima za dizel motore („biodizel“) ili kao čisto gorivo, problem prisutnosti vode u biodizelu se svodi na ista načela kao i za goriva na bazi derivata nafte. Ukratko, prisutnost vode je štetna za biodizel.

Budući da prema bilo kojem postupku proizvodnje biodizela prisutnost vode u sirovom biodizelu praktično nije moguće izbjeći, neophodno je obaviti uparavanje vode s nekim od poznatih postupaka.

Uobičajeni sadržaj vode u sirovom biodizelu prije uparavanja kreće se od 0,4-0,9 mas%, ukoliko se proizvodni proces vodi prema uobičajenom postupku proizvodnje, a u ovisnosti o kvaliteti korištenih sirovina. Izlazni biodizel s vrha posljednjeg gravitacijskog separatora prema III. ekstrakciji sadrži oko $6.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,6 \text{ mas\%}$ vode.

3.8.6. Separacija metanola od vode pri uparavanju biodizela

U biodizelu se pored vode istovremeno nalazi i metanol, čiji je tlak pare pod istim uvjetima uparavanja veći od tlaka vodene pare, pa će vodena para u cijelosti biti pomiješana s parama metanola. Ukoliko bi se pak kondenzacija smjese para metanola i vode odvijala pod uvjetima potrebnim za potpunu kondenzaciju para metanola (pri $p = 5 \text{ kPa}$ / $T = -10 \text{ °C}$), tada bi se s metanolom u cijelosti kondenzirala i cjelokupna količina para vode. Ovaj slučaj nije optimalan sa stajališta primjene metanola kao povratnog

u procesu transesterifikacije zbog njegove „zaprljanosti“ s vodom. U ovakvom slučaju bi se cjelokupna količina metanola morala naknadno pročišćavati destilacijom, što ugrožava ekonomiku cijelog tehnološkog postupka.

U suprotnom slučaju, ako bi uvjeti kondenzacije smjese vodene pare i metanola bili vođeni u smjeru potpune kondenzacije vodene pare, veći dio para metanola bi ostao nekondenziran, što znači da bi kao gubitak otišao u atmosferu. Ovaj slučaj je krajnje nepogodan, kako s ekološkog tako i s ekonomskog stajališta, pa je za praksu neprihvatljiv. Moguće je koristiti dopunski hladnjak na temperaturi od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

U praksi je najprihvatljiviji postupak frakcijske destilacije vode i metanola u dva posebna protustrujna izmjenjivača topline, u kojima se kondenzacija para odvija pod različitim uvjetima hlađenja, koji omogućuju prihvatljivi stupanj fracioniranja vodene pare kao teže isparljive komponente i para metanola kao lakše isparljive komponente.

Naravno da se postupak frakcijske destilacije u dva hladnjaka, kondenzatora, ne može voditi do te mjere precizno da bi se cjelokupna količina frakcije metanola dobila s posebnom čistoćom koja bi osigurala njegovu upotrebu kao povratnog, ali se ovim postupkom uparavanja ipak dobar dio metanola kondenzira uvjetno kao „bezvodan“.

Značajan dio metanola kondenzira se s vodenom frakcijom, odakle se posebnim postupkom vrši njegovo pročišćavanje ili se kondenzat vodenih para u obliku vodene otopine metanola dodaje glicerolnoj fazi, odakle se potom vrše dalja pročišćavanja, koja obuhvaćaju i dobivanje bezvodnog metanola.

U Tablici 3.9. navode se neke od fizikalnih karakteristika metanola i vode.

Tablica 3.9. Fizikalne karakteristike metanola i vode

Karakteristike	Metanol	Voda
Molska masa, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	32,04	18,02
Temperatura ključanja, $^{\circ}\text{C}$, na 101,325 kPa	64,70	100,00
Toplina isparavanja, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; [r]	1101,13	2353,60
Specifična težina na t. ključanja, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; [ρ]	737,00	958,40
Specifična toplina, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}$; [Cp]	1,34	2,06
Napon pare na 35°C , kPa; [p]	28,00	5,60
Napon pare na 45°C , kPa; [p]	44,60	9,60

Energetski uvjeti pod kojima se može obavljati frakcijsko razdvajanje para metanola od vodene pare, u ovisnosti o tlaku, lako se mogu sagledati vrijednosti za ove dvije supstance u Tablici 3.9..

3.8.7. Međufazna kontrola kvalitete

Za pravilno vođenje procesa proizvodnje, u smislu ostvarivanja planirane materijalne bilance i zadovoljavajuće kvalitete finalnog biodizela kao i povratnog metanola, pri postupku uparavanja izuzetnu pažnju treba posvetiti procesnoj kontroli koja treba obuhvatiti kontrolu:

- Sadržaja vode i metanola u sirovom biodizelu – uvijek pri uhadavanju tehnološkog postupka i pri promjeni dobavljača sirovina;
- Sadržaja vode i metanola u osušenom biodizelu – uvijek pri uhadavanju tehnološkog postupka i pri promjeni dobavljača sirovina;
- Sadržaja vode u kondenziranom metanolu – pri svakodnevnoj proizvodnji i pri uhadavanju tehnološkog procesa proizvodnje;
- Sadržaja metanola u kondenziranoj vodi – pri uhadavanju tehnološkog procesa i prije procesom dobivanja bezvodnog metanola iz vodene otopine.

3.8.8. Postupci uparavanja metanola i vode

U dosadašnjoj praksi se uklanjanje suviška metanola obavlja na nekoliko načina u ovisnosti o uvjetima proizvodnih kapaciteta:

- Uklanjanje metanola propuhivanjem suhog zraka kroz topli sirovi biodizel pri atmosferskom tlaku. Ovaj postupak je primjenljiv samo kod malih postrojenja i diskontinuiranih procesa proizvodnje i smatra se uglavnom zastarjelim.
- Uklanjanje metanola u cijevnim vakuumskim uparivačima s prirodnim strujanjem biodizela odozdo prema gore. Ovaj postupak se najčešće primjenjuje kod diskontinuiranih procesa proizvodnje malih i srednjih kapaciteta.
- Proizvođač postrojenja za proizvodnju biodizela tvrtka daje prednost uklanjanju metanola u cijevnim vakuum uparivačima s tekućim filmom odozgo prema dolje.
- Moguća je upotreba uparivača s difuzorskim raspršivačem, pri čemu biodizel u kapima pada prema dolje, ali je potrebna povišena temperatura u odnosu na vakuum uparivače s tekućim filmom što negativno utječe na oksidacijsku stabilnost biodizela.

3.8.9. Tehnološki uređaji i aparati

S kemijsko-inženjerskog stajališta najbolji rezultati postižu se u vakuumskoj otpornoj stanici s tekućim filmom. Vakuumska otparna stanica sastoji od samostalnih tehnoloških aparata i uređaja. Na Slici 3.14. prikazana je vakuumska pumpa za vodu, a na Slici 3.15. separatori pare.



Slika 3.14. Vakuumska pumpa za vodu



Slika 3.15. Separatori pare

3.9. Proizvod biodizel, MERU

3.9.1. Filtracija finaliziranog biodizela

Filtracija finaliziranog biodizela vrlo je važna tehnološka operacija pri otpremi do međufaznog skladišnog spremnika. Uobičajeno je koristiti filtre čiji je propusni kapacitet usklađen s pumpom za istakanje, a optimalna finoća propusnosti do 2,5 μm . Filtar je izrađen od polipropilena.

3.9.2. Dodatak aditiva finaliziranom biodizelu

Dodatak aditiva finaliziranom biodizelu neizostavna je operacija, a služi pri zimskim uvjetima i otpremi do glavnog skladišnog rezervoara.

Aditiv Luboflow 3111 dodaje se na temperaturama od 60 do 110 $^{\circ}\text{C}$ preko miksera u automatskom režimu iz kontejnera uz kontrolu protoka finalnog biodizela. Dodatkom aditiva poboljšava se viskoznost biodizela kod niskih temperatura. U Tablici 3.10. prikazana je kvaliteta aditiva, Luboflow 3111 za biodizel, tj. sredstva za poboljšanje tečenja.

Tablica 3.10. Kvaliteta aditiva za biodizel prema EN 14214

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti < >	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1	Izgled	Opalescentna tekućina	Opalescentna tekućina	Vizualno
2	Gustoća 20 °C, kg · m ⁻³	850 - 920	866	EN ISO 3675
3	Kiselinski broj, mg KOH · g ⁻¹	max. 0,05	0,01	EN 14104
4	Točka staništa, °C, max.	-10	-13	DIN ISO 3016
5	Točka paljenja, Pensky-Martens, °C	min. 60	72	EN ISO 2592
6	Kinematička viskoznost kod 40 °C, mm ² · s ⁻¹	15 - 60	16,6	EN ISO 3104
7	Sadržaj sumpora, mg · kg ⁻¹	< 400	100	EN ISO 20884
8	Indeks refrakcije, n ^d 20 °C	1,453 - 1,498	1,4682	DIN 51 423
9	Sadržaj vode, Karl Fischer, kulometrijski, mg · kg ⁻¹	max. 10	5	EN ISO 12937
10	Sadržaj metanola, %	max. 0,0002	0,0000	EN 14110
11	Sadržaj fosfora, mg · kg ⁻¹	max. 1	8,5	EN 14107
12	Sadržaj Na+K, mg · kg ⁻¹	max. 0,01	0,001	EN 14108/14109
13	Sadržaj Ca+Mg, mg · kg ⁻¹	max. 0,01	0,001	EN 14538
14	Filtrabilnost do -10 °C (biodizel+ 0,4% aditiva 3111)	max. -21	-22	EN 116
15	Sadržaj metan. nečist. mg · kg ⁻¹	max 2	1	EN 12662

Slika 3.16. prikazuje spremnik aditiva, sredstvo za poboljšanje tečenja, dozirnu membransku pumpu (lijevo), te antioksidans (desno), a na Slici 3.17. prikazan je uređaj za finu filtraciju biodizela.



Slika 3.16. Spremnik flow improvera i antioksidansa



Slika 3.17. Završna filtracija biodizela

3.10. Skladištenje biodizela

3.10.1. Skladištenje finaliziranog biodizela

Način skladištenja biodizela proistječe praktično iz obveze da se što je moguće duže održi kvaliteta na nivou na kojem je proizveden i uz održavanje propisane kvalitete odgovarajućim važećim nacionalnim standardom.

Skladištenje biodizela zahtijeva skoro potpuno iste uvjete kao i skladištenje sirovog repičinog ulja, uz održavanje nacionalnih propisa o skladištenju zapaljivih materijala prema grupi III., točka paljenja iznad 120 °C.

Osim moguće hidrolize i autooksidacije, u odnosu na skladištenje sirovog repičinog ulja posebnu pažnju treba obratiti na održavanje potpuno suhe atmosfere u spremnicima s biodizelom, jer u suprotnom sadržaj vode lako može prijeći iznad propisane granice, maksimalno 500 ppm. Optimalna granica vlažnosti je ispod 300 ppm, zbog rezerve koju treba ostaviti za transport do posljednjeg korisnika. Na Slici 3.18. prikazani su skladište, spremnici za sirovinu, ulje i spremnici finaliziranog biodizela; spremnici su volumena od 100 m³.



Slika 3.18. Skladište finaliziranog biodizela

Tehnološki postupak proizvodnje, međufazna materijalna bilanca, prikazan je u Tablici 3.11.

Tablica 3.11 I. tranesterifikacija biljnog ulja

Komponente		Masa (m/m%)	Masa (kg)
1	Repičino ulje rafinirano (KB :0,05 mgKOH·g ⁻¹)	95,0%	900
2	Otpadno ulje i repičino ulje. (KB :0,10 mgKOH·g ⁻¹)	5,0%	24 (max 5%)
3	2,9% NaOH u metanolu	14,0%	139,0
	Ukupno:	100% +14%	
Način pripreme - tehnološki postupak			
1	Dozira se rafinirano repičino ulje oko četiri minute bez miješanja, prethodno treba provjeriti njegovu kiselost i odrediti potrebnu količinu. Količinu rafiniranog ulja mjerimo diferencijalnim snimačem tlaka, na osnovi prethodnog baždarenja ili masenim protokomjerom.		
2	Dozira se potom potrebna količina otpadnog ulja također bez miješanja.		
3	Po završenom doziranju uključuje se miješalica i ujedno slobodnim padom se dozira metanolna otopina katalizatora, oko jedne minute, prije toga se na osnovi saponifikacijskog broja upotrijebljenog ulja odredi potrebna količina otopine katalizatora i reakcijska smjesa se miješa maksimalno 25 minuta, minimalno 15 minuta.		
4	Po završenoj transesterifikaciji, bez isključivanja miješalice, reakcijsku smjesu prepumpamo do gravitacijskog separatora i tek pri spuštanju nivoa smjese na 20 cm iznad diska miješalice, miješalicu isključimo, a prepumpavanje obavimo do dna reaktora za ukupno oko četiri minute. Samoslivanjem pumpa se ponovo potopi tekućinom, Q= 200 l·min ⁻¹ .		
<p><i>Napomena:</i> Međufazna kontrola se obavlja u tijeku procesa istakanja, po isteku jedne minute, poslije ispiranja ventila za uzorkovanje, mjerenjem vremena pojave jasne granice odvajanja glicerolne faze u menzuri, dozvoljeno vrijeme je maksimalno 15 minuta i miješanjem količine izdvojene glicerolne faze, mora biti skoro identična početnom učešću otopine metanola prije transesterifikacije. Kiselinski broj sirovog biodizela mora biti 0,01 - 0,02 mg KOH·g⁻¹, sirovi biodizel ne smije biti alkalni niti sadržavati sapune više od 1500 ppm, a 10% vodeni ekstrakt u menzuri po 10 preokretanja, mora ostati na nivou 10% i biti polu transparentna emulzija s malim sadržajem sapuna i biodizela.</p>			

3.11. Kontrola kvalitete sirovina i metode ispitivanja

3.11.1. Kvaliteta biljnih ulja

S obzirom da su biljna ulja prirodnog podrijetla i da nastaju pri različitim klimatskim i geografskim uvjetima, njihov je kemijski sastav dosta heterogen.

Prema dosadašnjim iskustvima za tehnološki proces proizvodnje biodizela, pri izvoru kvalitetnih izvora sirovina, npr. sirovog repičinog ulja, potrebno je obaviti nešto šira ispitivanja fizikalnih i kemijskih karakteristika koje su navedene u obliku tipičnih certifikata s propisanim karakteristikama i granicama pojedinih karakteristika.

Pri svakodnevnom prijemu novih količina sirovina dovoljno je kontrolirati samo najvažnije fizičke i kemijske karakteristike.

3.12. Kontrola kvalitete biodizela

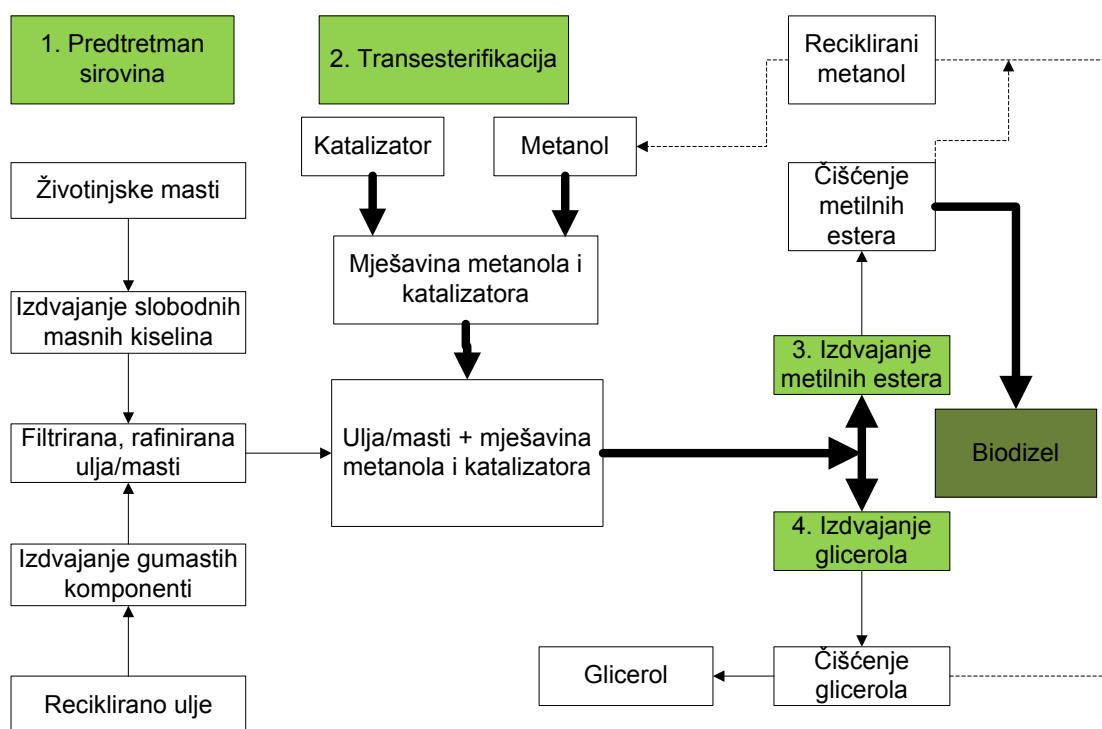
3.12.1. Kvaliteta finaliziranog biodizela

Prema najnovijim trendovima, optimalna kvaliteta, koja se može koristiti kao gorivo sa sadržajem biodizela od min. 96,5 mas% ili kao miješano gorivo sa sadržajem od min. 33 mas% biodizela, smatra se kvaliteta navedena prema EN 14214. Korišteni su međunarodni standardi za ispitivanje optimalne kvalitete radi lakšeg uspoređivanja rezultata dobivenih u više laboratorija, a prikazani su u Tablici 3.12. Naravno da je pitanje kvalitete i upotrebljivosti biodizela u svakom organiziranom društvu definirano nacionalnim standardima koji važe za njegovu aplikaciju. Za Republiku Hrvatsku vrijedi hrvatski standard HRN koji je istovjetan EN 14214 normi.

Tablica 3.12. Kvaliteta biodizela prema EN 14214

R. br.	Karakteristike	Propisane vrijednosti	Tipične vrijednosti	Metode ispitivanja
1	Izgled		Žuta, prozirna tekućina	Vizualno
2	Gustoća na 20 °C, kg · m ⁻³	860 - 900	881,4	EN ISO 3675
3	Kiselinski broj, mg KOH·g ⁻¹	max. 0,5	0,4	EN 14104
4	Točka staništa, °C, max.	-10	-13	DIN ISO 3016
5	Točka paljenja, °C	min. 120	172	EN ISO 3679
6.	Kinematička viskoznost kod 40 °C, mm ² ·s ⁻¹	3,5 - 5,0	4,52	EN ISO 3104
7	Sadržaj sumpora, % mas.	max. 10	4	EN ISO 20884
8	Sadržaj estera, % mas.	min. 96,5	98,4	EN 14103
9	Ostatak koksa iz 10% biodizela, %	max. 0,30	0,02	EN ISO 10370
10	Sadržaj vode, Karl Fischer, kulometrijski, mg·kg ⁻¹	max. 500	225	EN ISO 12937
11	Oksidacijska stabilnost na 110 °C, h	min. 6,0	8,6	EN 14112
12	Sadržaj metanola, % mas.	max. 0,2	0,01	EN 14110
13	Sadržaj monoacilglicerola, % mas.	max. 0,8	0,61	EN 14105
14	Sadržaj diacilglicerola, % mas.	max. 0,2	0,07	EN 14105
15	Sadržaj triacilglicerola, % mas.	max. 0,2	0,01	EN 14105
16	Sadržaj slobodnog glicerola, % mas.	max. 0,02	<0,01	EN 14105
17	Sadržaj ukupnog glicerola, % mas.	max. 0,25	0,17	EN 14105
18	Jodni broj, g I ₂ na 100g biodizela	max. 120	110	EN 14111
19	Sadržaj fosfora, mg·kg ⁻¹	max. 10	8,5	EN 14107
20	Sadržaj Na+K, mg·kg ⁻¹	max. 5	2,9	EN 14108/14109
21	Sadržaj Ca+Mg, mg·kg ⁻¹	max. 5	4,3	EN 14538
22	Filtrabilnost do -10 °C, neaktivirani	max. -10	-13	EN 116
23	Sadržaj mehan. nečist., mg·kg ⁻¹	max. 24	15	EN 12662

Tehnološki postupak proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja i različitih mješavina ulja može se podijeliti u nekoliko osnovnih faza koje su prikazane na Slici 3.19.



Slika 3.19. Shema proizvodnje biodizela iz mješavina otpadnih jestivih i biljnih ulja

Osnovne karakteristike navedenih faza proizvodnje biodizela temelje se na dosadašnjim iskustvima proizvođača u Slovačkoj, Češkoj, Hrvatskoj i Letoniji.

Biodizel pripada skupini derivata srednje dugih, C16 - C18, lančanih masnih kiselina. Te molekule pokazuju strukturnu sličnost s molekulama mineralnog dizel goriva.

Dugogodišnjim ispitivanjima, testiranjima i upotrebom u zemljama Europske unije i SAD-u dokazano je da njegova upotreba kao goriva za dizel motore ne dovodi do njihova oštećenja niti bilo kakvih kvarova na motoru. Naprotiv, njegova visoka mazivost u usporedbi s novim mineralnim gorivima za dizel motore pokazuje manje trošenje klipova, cilindara kao i dijelova visokotlačne pumpe za ubrizgavanje goriva. Dokazana je mogućnost korištenja mješavine biodizela i mineralnog goriva u rasponu od nekoliko postotaka do potpuno čistog biodizela. Prema specifikacijama proizvođača motora potvrđena je mogućnost korištenja biodizela bez ograničenja za sva vozila s dizel motorom koja su proizvedena od 1997. godine, a za starija vozila potrebo je provesti zamjenu cjevovoda s cjevovodima koji su izrađeni od zadovoljavajućih materijala. Pritom je potrebno naglasiti da korištenje mješavine dizela s 5% biodizela ne postavlja nikakva ograničenja za upotrebu.

4. EKSPERIMENTALNA LABORATORIJSKA PROIZVODNJA BIODIZELA

Eksperimentalna laboratorijska istraživanja proizvodnje biodizela provedena su iz različitih mješavina otpadnih jestivih i biljnih ulja. Proizvedeni uzorci biodizela su laboratorijski ispitani, a težište ispitivanja bilo je usmjereno na kromatografsku analizu biodizela, te viskoznost, hladna svojstva i kiselinski broj.

Osim toga u laboratorijskom istraživanju ispitivani su različiti udjeli otpadnog jestivog ulja, odnos sadržaja sapuna i stupnja konverzije triglicerida, te različite koncentracije baznog katalizatora prema stupnju konverzije u navedenoj eksperimentalnoj laboratorijskoj proizvodnji su posve novi.

Dobiveni rezultati proširuju i nadopunjuju dosadašnja znanja vezana uz proces proizvodnje biodizela, pri čemu su sva eksperimentalna laboratorijska istraživanja bila isključivo usmjerena prema mogućnosti izravne i praktične primjene kojom bi proizvodnju biodizela iz otpadnih jestivih ulja optimirali i što više usavršili. Dobiveni rezultati izravno koriste svima onima koji se bave optimiranjem procesa proizvodnje biodizela iz mješavina biljnih i otpadnih jestivih ulja, te projektiranjem postrojenja za proizvodnju biodizela. Podaci iz eksperimentalne laboratorijske proizvodnje, i u manjem djelu teorijski radovi, odnose se prije svega na optimiranje katalitičke proizvodnje biodizela u tvrtki Biotron d.o.o. (Ozalj). Prikazan je i detaljan uvid procesa proizvodnje biodizela iz biljnih i otpadnih sirovina.

4.1. Postupanje s otpadnim jestivim uljem

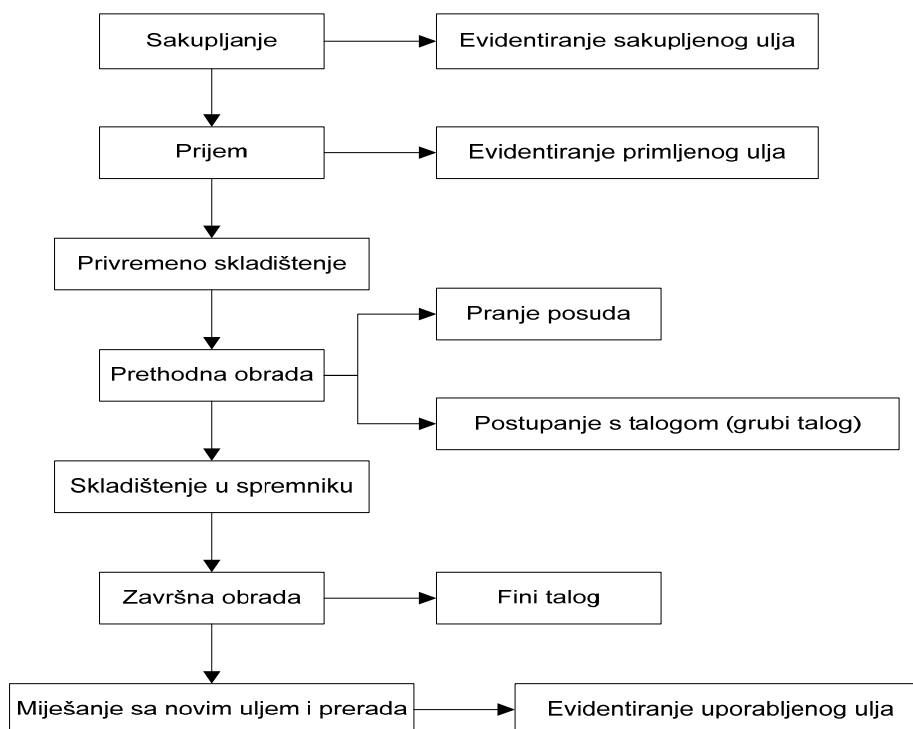
Postupanje s otpadnim jestivim uljem podijeljeno je u dvije grupe:

- osnovne operacije;
- sekundarne operacije.

Osnovne operacije prema fazama koje se odvijaju u slijedu unutar istog vremenskog perioda su: sakupljanje, prijam, skladištenje, prethodna obrada, skladištenje otpadnog jestivog ulja u spremnik. Završna obrada i miješanje s novim uljem vidljivi su iz Slike 4.1. Ponekad je moguće da se pojedine etape u obradi odvijaju istodobno, npr. za vrijeme dok se odvija završna obrada i miješanje s novim uljem, može se odvijati i prethodna obrada i sakupljanje. Osnovne operacije se dalje prema načinu i svrsi, te prostoru u kojem se

odvijaju, dijele na dva procesa, a to su sakupljanje i obrada. U sekundarne operacije spadaju evidencije sakupljenog i primljenog ulja.

Na Slici 4.1. shematski je prikazan postupak s otpadnim jestivim uljem.



Slika 4.1. Postupak s otpadnim uljem

Uz navedene evidencije, sekundarne operacije, prikazane na Slici 4.1., redovito se prati i stanje ulja i raspoloživih praznih posuda u privremenom skladištu i spremniku, a također i stanje i količine izdvojenih nečistoća iz ulja.

Ukoliko je sakupljeno otpadno jestivo ulje dovoljno čisto koje dolazi od vanjskih sakupljača i dobavljača, može se izostaviti prethodna obrada i skladištenje u spremnik te proslijediti u završnu obradu i nakraju pomiješati s biljnim uljem.

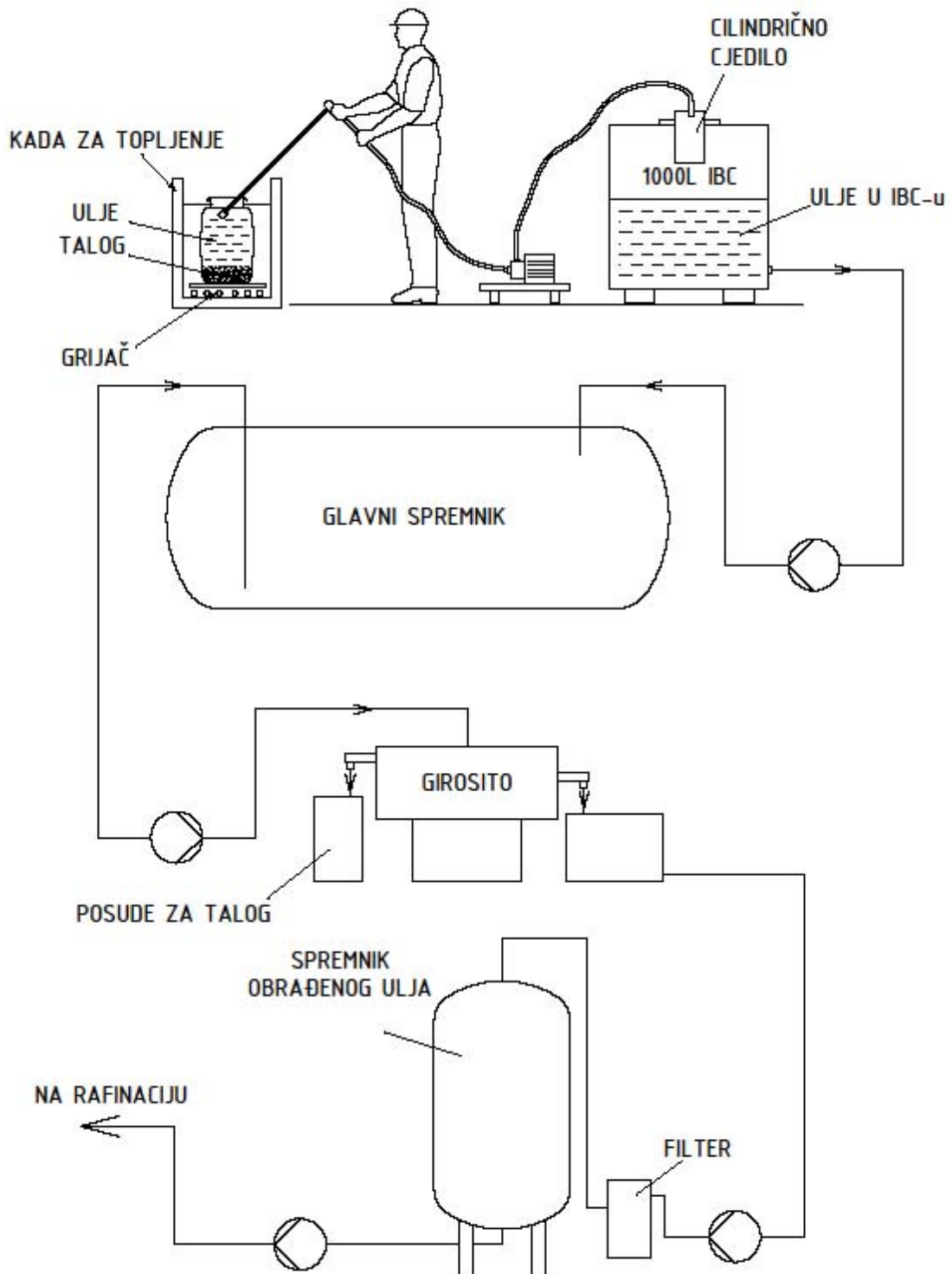
4.1.1. Prethodna obrada otpadnog jestivog ulja

Prethodna obrada sastoji se od:

- taljenja i sedimentacije;
- prebacivanja otpadnog jestivog ulja u skladišni spremnik.

Sakupljeno nečisto otpadno jestivo ulje se zajedno s bačvama puni u kadu za topljenje koja se zagrijava cijevnim grijačem kroz koji struji vruća voda zagrijava na 125 °C pod tlakom od 2,2 bara. Tu se sadržaj bačvi otapa i zagrijava, pri čemu se snizi viskoznost ulja, što omogućuje njihovo lakše pražnjenje, prepumpavanje i pretakanje, a pritom dolazi i do

sedimentacije prisutnih nečistoća, kako je prikazano na Slici 4.2.



Slika 4.2. Tehnološka obrada otpadnog jestivog ulja

Kako kada djeluje i kao peć, tj. podiže temperaturu okolnog zraka do +40 °C, radi uštede energije otpadna toplina (40°C) koristi se za predgrijavanje dvije šarže bačvi s otpadnim jestivim uljem izvan kade. Na taj način brže se otope, čime se vrijeme topljenja skрати.

U ljetnom razdoblju otpadno jestivo ulje u većini bačvi se otopi stajanjem na suncu ili pak budu zaprimljene s otopljenim otpadnim uljem..

Dekantacija i filtracija

Ulje se iz dekantira zupčastom samousisnom pumpom iz bačvi u kadi ili izvan kade ili izravnim izlivanjem ulja iz bačvi kroz cilindrično cjedilo promjera otvora 1.000 μm u međuspremnik kapaciteta 1m³.

Nakon što se cjedilo zapuni, ručno se izvadi, talog se prazni u za to predviđenu posudu ili u jednu od već ispražnjenih posuda s uljem.

Prebacivanje ulja u skladišni spremnik vrši se pumpom iz skladišnog spremnika otpadnog jestivog ulja koja je usisnim cjevovodom spojena s međuspremnikom filtracije.

Skladištenje u spremniku

Ulje koje je prošlo prethodnu obradu skladišti se u horizontalnom nadzemnom spremniku volumena 100 m³, prikazanom na Slici 3,4. koji se grije vrućom vodom preko cijevnog grijača na temperaturu od 60 °C, koja je potrebna kako bi se ulje održalo tekućim radi pražnjenja spremnika i završne obrade.

Spremnik je opremljen pumpom koja služi njegovom punjenju uljem, ili međuspremnika prethodne obrade ili iz vanjskih velikih posuda i cisterni.

4.1.2. Miješanje otpadnog jestivog ulja s novim uljem i prerada

Otpadno jestivo ulje se iz spremnika završne obrade prepumpava u reaktor rafinacije gdje se pomoću tlačne mjerne nivo sonde odmjerava i miješa u zadanom omjeru s novim svježim uljem. Na usisnom vodu pumpe spremnika obrađenog otpadnog jestivog ulja nalazi se filter promjera otvora 500 μm koji služi za zadržavanje taloga i nečistoća.

Na Slici 4.2 je prikazana tehnološka obrada otpadnog jestivog ulja.

4.2. Kalibracija otopine katalizatora NaOCH₃ u metanolu

Kako bi se brže i jednostavnije, bez titracije do krajnje točke, mogla odrediti koncentracija otopine katalizatora, NaOCH₃ u metanolu, izrađen je baždarni dijagram ovisnosti gustoće binarne smjese natrijevog metanolata i metanola o koncentraciji navedene otopine.

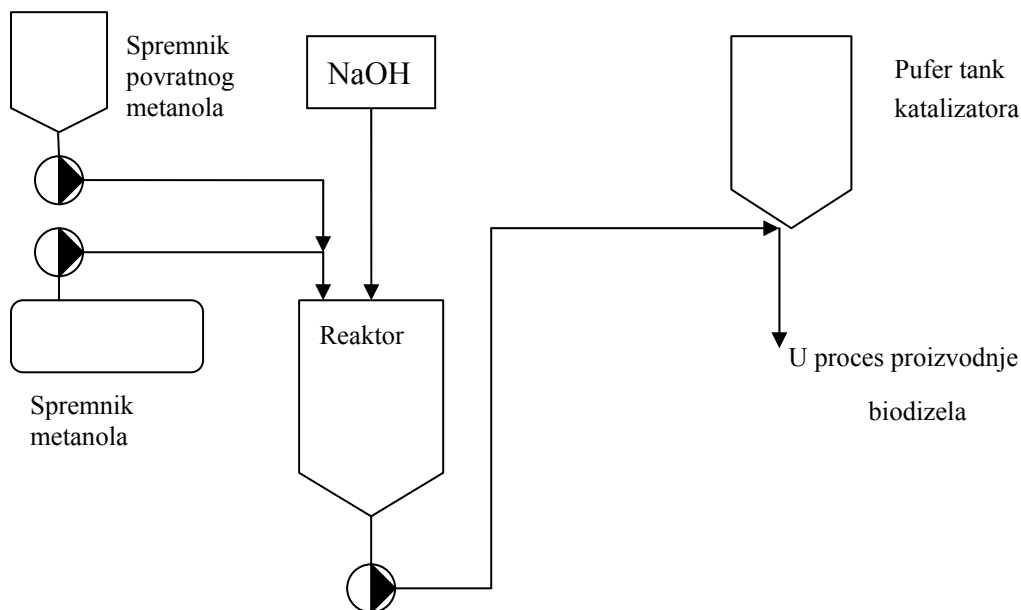
Uzeto je u obzir da je smjesa, otopina, binarna, jer pretpostavka je da vrlo male koncentracije vode, te slobodnog NaOH, kao i primjese karbonata, klorida i ostalih nečistoća koje se susreću u praksi prilikom pripreme otopine katalizatora, ne utječu bitno na promjenu gustoće, te se prilikom zaokruživanja koncentracije na jednu decimalu može zanemariti njihov utjecaj na promjenu gustoće.

4.2.1. Proces pripreme katalizatora

- U reaktor se doda zadana količina ljuskastog NaOH, minimalno 98 %-nog.
- Slijedi dodavanje zadane količine povratnog metanola, najčešće 10 -15 %;
- Dodaje se zatim bezvodni metanol.
- Miješa se turbinskom miješalicom pet minuta, Rushtonova turbina.
- Slijedi miješanje NaOH i metanola s turbinskom miješalicom i pumpom u “bypass” pri čemu dolazi do otapanja ljuskastog NaOH. Nastali metanolat procirkulira oko 5 puta kroz sustav radi postizanja optimalnog iskorištenja reakcije..
- Miješanje se zaustavlja te se uzima uzorak.
- Nakon kontrole potvrđuje se kvaliteta, te se uzorak prepumpava u pufer tank.

Metanol se u reaktor dozira vrlo sporo, a za cijelo vrijeme pripreme katalizatora odvija se hlađenje reaktora putem duplikatora, jer je reakcija pripreme katalizatora vrlo egzotermna.

Na Slici 4.3. prikazan je postupak pripreme katalizatora za transesterifikaciju u industrijskoj proizvodnji biodizela iz otpadnih ulja i različitih mješavina ulja.



Slika 4.3. Priprema katalizatora

Najčešće kontrolirani parametar katalizatora je tzv. alkalitet katalizatora koji se izražava kao % masenog udjela (w) NaOH u smjesi.

Alkalitet katalizatora je sposobnost uzorka otopine katalizatora da neutralizira kiselu otopinu.

Koncentracija katalizatora je maseni udio katalizatora u smjesi, a izražava se kao % masenog udjela (w) NaOH u smjesi.

4.2.2. Određivanje alkaliteta smjese katalizatora i metanola

- U odvagano Erlenmayerovu tikvicu od 250 ml nadolije se 10 ml destilirane vode.
- Kapaljkom se doda 0,7 - 0,8 g uzorka katalizatora.
- Doda se indikator fenolftalein nakon čega otopina pocrveni.
- Titrira se standardiziranom 0,1 N etanolnom otopinom HCl do obezbojenja.
- Koncentracija katalizatora računa se po formuli:

$$w(\text{NaOH}) / \% = (0,1 \times f \times V \times 39,9971 \times 100) / m$$

pri čemu je:

$w(\text{NaOH}) / \%$ – alkalitet katalizatora

0,1 M – koncentracija etanolne otopine HCl

f – korekcijski faktor

V – volumen dodane etanolne otopine HCl u ml

39,9971 – molarna masa NaOH

m – masa uzorka u g

Korišteno posude i instrumentarij:

- odmjerne tikvice od 1 dm³;
- analitička vaga 0,01 g točnosti;
- areometar 0,750 - 0,850 kg·dm⁻³ s termometrom;
- menzura volumena 1.000 ml;
- satno staklo;
- čajna žličica.

Opis postupka

Na tariranu analitičku vagu stavljeno je satno staklo, te dodavan praškasti NaOH do potrebne količine, koji je zatim istresen i pomoću čajne žličice ostrugan u odmjernu tikvicu. Zatim je u tariranu laboratorijsku čašu od 1 dm³ na vagi odmjerena potrebna masa metanola i čaša poklopljena satnim staklom. Metanol je dodavan postupno u tri do četiri obroka uz intenzivno mućkanje i hlađenje vodom pod slavinom.

Kad se sav NaOH otopio i smjesa ohladila, sadržaj je preliven u menzuru od 1.000 ml, te je u otopinu stavljen areometar. Nakon što se smjesa još ohladila na 20 °C, očitana je s areometra vrijednost gustoće u kg·dm⁻³.

Dodatak NaOH i metanola te koncentracija dobivenog katalizatora prikazani su u Tablici 4.1.

Tablica 4.1. Koncentracije metanola i dodaci NaOH

Koncentracija, w (NaOH) / %	m, NaOH / g	m, CH ₃ OH / g
1,0	6,38	632,00
2,0	12,89	632,00
2,5	16,21	632,00
3,0	19,55	632,00
4,0	26,33	632,00

U Tablici 4.1. navedeni su dodaci NaOH i metanola u reakcijsku smjesu i tako postignute koncentracije katalizatora.

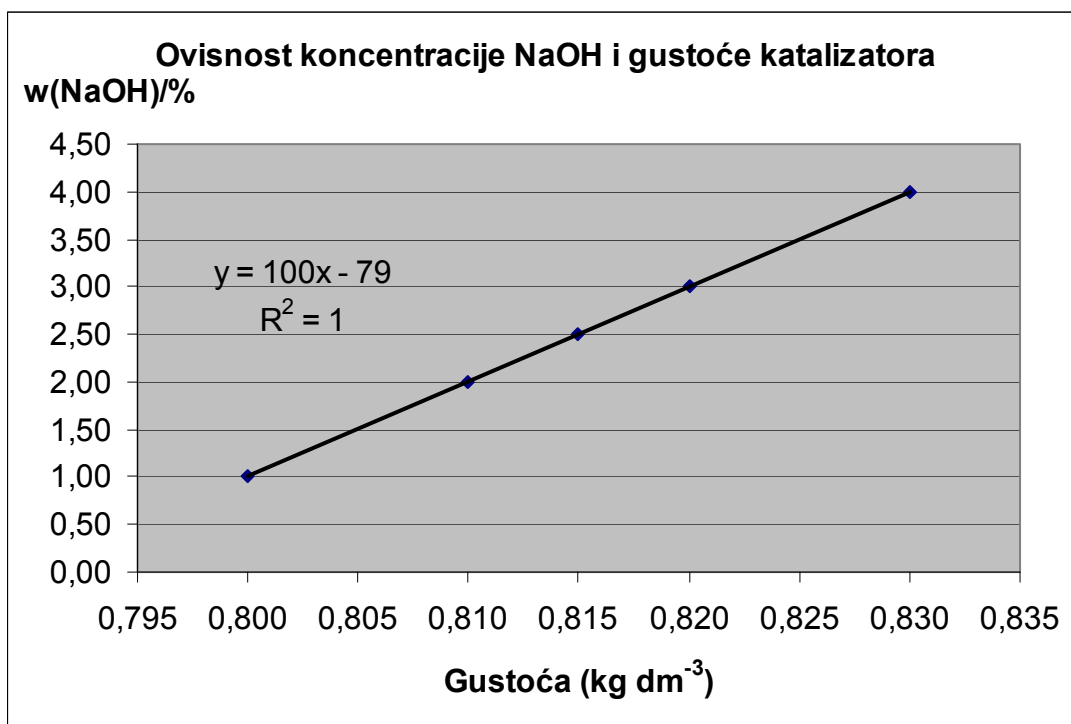
Dobiveni rezultati reakcije NaOH s metanolom prikazani su u Tablici 4.2.

Tablica 4.2. Rezultati reakcije NaOH i metanola

Gustoća, kg·dm ⁻³ , areometar	Koncentracija katalizatora, w (NaOH) /%	Alkalitet, w (NaOH) /% Analiza 0,1 M etanolna otopina HCl
0,800	1,0	0,42
0,810	2,0	0,74
0,815	2,5	0,92
0,820	3,0	1,10
0,830	4,0	1,30

U prvom stupcu vrijednosti gustoće su izmjerene areometrom na 20 °C, u drugom stupcu koncentracija katalizatora određena je prema poznatim odvagama NaOH i metanola, dok je u trećem stupcu tablice alkalitet NaOH određen analitički titracijom s 0,1 M etanolnom otopinom HCl.

Ovisnost gustoće katalizatora o koncentraciji NaOH prikazana je na Slici 4.4.



Slika 4.4. Ovisnost koncentracije NaOH i gustoće katalizatora

Iz Slike 4.4. je očito da se gustoća i koncentracija katalizatora u navedenom intervalu nalaze u savršeno linearnom odnosu, a koncentracija izražena kao w (NaOH) može se iz poznate gustoće odrediti i pomoću sljedeće formule:

$$W (\text{NaOH}) / \% = 100 \times \rho - 79$$

gdje je:

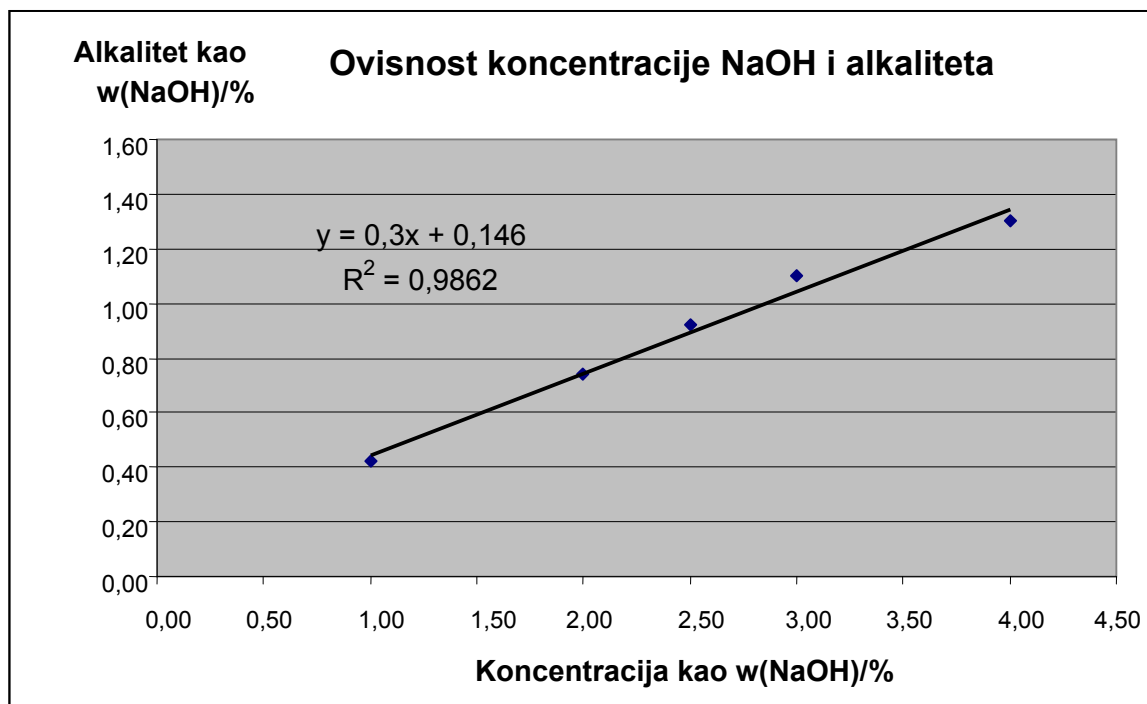
w (NaOH) /% – koncentracija katalizatora;

ρ – gustoća otopine katalizatora u $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$;

koeficijent korelacije $R^2 = 1$, a standardna pogreška $e = 0$.

Na Slici 4.5. prikazan je odnos koncentracija izraženih kao $w(\text{NaOH})$ (apscisa) i alkaliteta određenih analizom (ordinata) i povučen je i regresijski pravac.

Koeficijent korelacije je $R^2 = 0,99$, a standardna pogreška $e = 0,05$.



Slika 4.5. Ovisnost koncentracije NaOH i alkaliteta

Vidljivo je iz Slike 4.5. da alkalitet i koncentracija stoje u korelaciji. Alkalitet je uvijek niži od koncentracije, jer je veći dio NaOH u otopini prešao u metoksid koji je slabije alkalni.

4.3. Laboratorijska proizvodnja biodizela iz različitih sirovina

U svrhu ispitivanja utjecaja različitih vrsta ulja i udjela otpadnog jestivog ulja (OJU) u mješavini s polurafiniranim repičinim uljem na konačnu kvalitetu biodizela, izrađena je kompletna eksperimentalna laboratorijska proizvodnja biodizela.

Prilikom pripreme uzoraka, prije faze rafinacije, uzorak koji je sadržavao 30% masenog udjela miješanog otpadnog jestivog ulja se pregrijavao preko $60\text{ }^\circ\text{C}$ potrebnih za rafinaciju sve do temperature ključanja. Taj uzorak je također stavljen u daljnji proces kao posebni

uzorak, a navedena smjesa je ponovno izrađena i prerađena pod istim uvjetima kao i svi ostali uzorci.

Različiti maseni udijeli otpadnog jestivog ulja u smjesi s repičinim uljem, na kojima je provedena eksperimentalna proizvodnja, prikazani su u Tablici 4.3.

Tablica 4.3. Omjeri otpadnih ulja s repičinim uljem

Tip ulja	Udjel (%)				
	Miješano	10	20	30	50
MCD	10	20	30	50	100
Repičino					100
Pregorjelo			30		

Za eksperimentalnu proizvodnju biodizela korišteno je miješano otpadno jestivo ulje i MCD otpadno jestivo ulje iz McDonald's. restorana u smjesi s repičinim uljem, npr. 10% miješanog otpadnog jestivog ulja u smjesi s 90% repičinog ulja. Postoji udjela miješanog otpadnog jestivog i MCD ulja su povećavani u ispitivanim uzorcima na 20%, 30% i 50% u smjesi s repičinim uljem. Za eksperimentalnu proizvodnju biodizela korištena su još i 100% čisto repičino ulje i mješavina od 30% pregorjelog ulja i 70% repičinog ulja.

Laboratorijski određene fizikalno-kemijske karakteristike pojedinih ulja, koja su korištena za pripremu smjesa i ispitivanje, prikazane su u Tablici 4.4.

Tablica 4.4. Tip ulja i fizikalno kemijske karakteristike, parametri

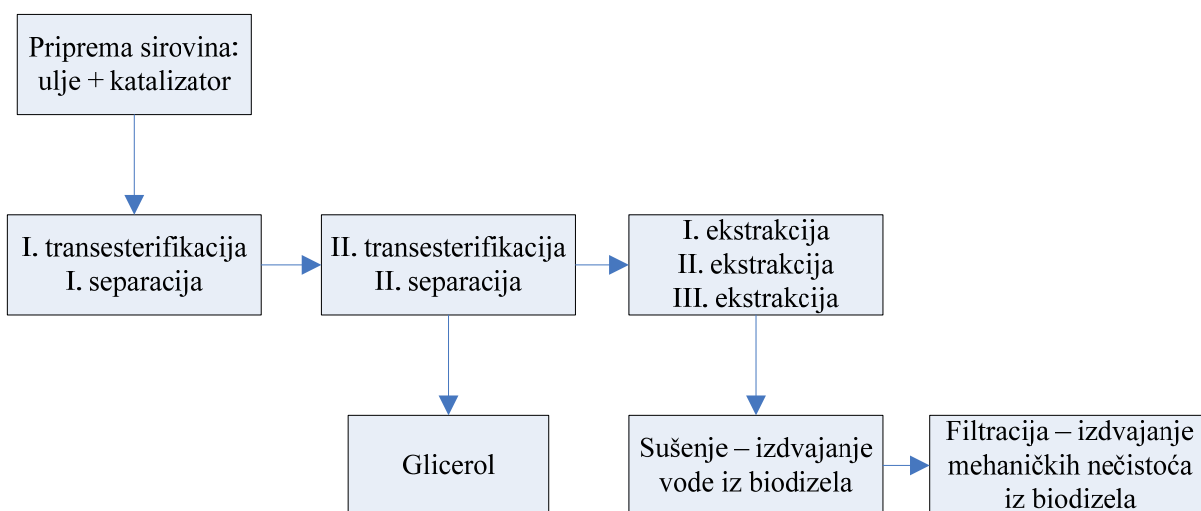
Parametar	Tip ulja		
	Repičino	MC0D	Miješano
Temperatura zamućenja, CP, °C	-10	-7	10
Temperatura skrućivanja, PP, °C	-29	-16	-11
Kinematički viskozitet, mm ² · s ⁻¹	38,56	55,13	44,55
Udjel vode, ppm	435,62	2064,04	1972,2
Kiselinski broj	2,95	9,79	5,39
Saponifikacijski broj	185,44	184,12	186,67

Kiselinski broj je masa čistog KOH, izražena u miligramima, potrebnog za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina iz 1 g ulja ili masti. Slobodne masne kiseline u procesu neutraliziraju katalizator, te tako snizujući njegovu koncentraciju, neizravno smanjuju stupanj konverzije u zadanom vremenu, jer s nižom koncentracijom katalizatora reakcija teče sporije. Neutralizacijom masnih kiselina stvaraju se sapuni koji, djelujući kao emulgatori, otežavaju razdvajanje glicerolne i esterske faze, tj. biodizela, pa usporavaju separaciju, a tako dobiveni poluproizvod je niže kvalitete što otežava procese daljnje

obrade i može konačno dovesti do finalnog proizvoda koji ne udovoljava postavljenim zahtjevima kvalitete.

Saponifikacijski broj je masa čistog KOH, izražena u miligramima, potrebnog za potpuno osapunjenje 1 g ulja ili masti. U slučaju da se radi o čistim trigliceridima iz saponifikacijskog broja može se izračunati molarna koncentracija triglicerida. Kako se, poznavajući molarnu masu, može izračunati molarna koncentracija, a prema tome i koncentracija katalizatora u ukupnoj smjesi, to vrijednost saponifikacijskog broja služi za početno određivanje potrebne koncentracije katalizatora. Ulja i masti različitog podrijetla imaju različit saponifikacijski broj što je posljedica različitog udjela masnih kiselina.

Postupak izvedbe i tijekom eksperimentalnih istraživanja laboratorijske proizvodnje biodizela, nakon pripreme otpadnih jestivih ulja, te rafinacije ulja, sastojao se od sljedećih faza prikazanih na Slici 4.6.



Slika 4.6. Shematski prikaz eksperimentalne laboratorijske proizvodnje biodizela

4.3.1. Priprema uzoraka ulja

Pripremljeno je po 400 g svakog uzorka ulja na način da su računski određene količine pojedinih ulja potrebne za pripremu uzorka, odvagane u tariranu laboratorijsku čašu od 600 ml, na vagi preciznosti 0,01 g i to tako da su uzorci nalijevani iz čaša od 1.000 ml kako bi

se mogli preciznije dozirati. Na Slici 4.7. prikazana je analitička vaga za vaganje uzoraka, a na Slici 4.8. prikazani su pripremljeni uzorci ulja.



Slika 4.7. Analitička vaga



Slika 4.8. Pripremljeni uzorci ulja

Uzorci otpadnog jestivog ulja su prethodno ostavljeni tri sata u čašama na 60 °C i zatim dekantirani kako bi se izdvojile prisutne nečistoće. Zatim je izvršena rafinacija otpadnog jestivog ulja.

U reaktor je stavljeno 40 g glicerola iz separatora I. transesterifikacije, tj. 10% na količinu ulja te su uključeni grijač i miješalica. Kapaljkom je dodana računski određena količina 45% otopine KOH potrebne za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u smjesama ulja tako da se postigne vrijednost kiselinskog broja 0,10. Iz čaše je zatim polako dodana cijela količina uzorka ulja, a nakon postizanja temperature od 60 °C, miješanje je nastavljeno još 10 minuta nakon čega su miješalica i grijač isključeni. Kapaljkom je uzet

uzorak za određivanje kiselinskog broja. Nakon što je potvrđeno u automatskom potenciometrijskom titratoru Mettler Toledo prikazanom na Slici 4.9. da je željeni kiselinski broj 0,10 postignut, posuda reaktora je izvađena i sadržaj prebačen u lijevak za odjeljivanje gdje je smjesa ostavljena 1 h kako bi se postigla separacija, nakon čega je donji glicerolni sloj ispušten u za to predviđenu čašu, a po ispuštanju glicerolnog sloja ulje je ispušteno u posudu reaktora, prethodno vraćenu na svoje mjesto, kako bi se moglo prijeći na daljnji korak, tj. transesterifikaciju.

Lijevak za odjeljivanje je ostavljen s otvorenim ispusnim ventilom kako bi se ispraznila eventualno zaostala količina ulja sa stjenke.

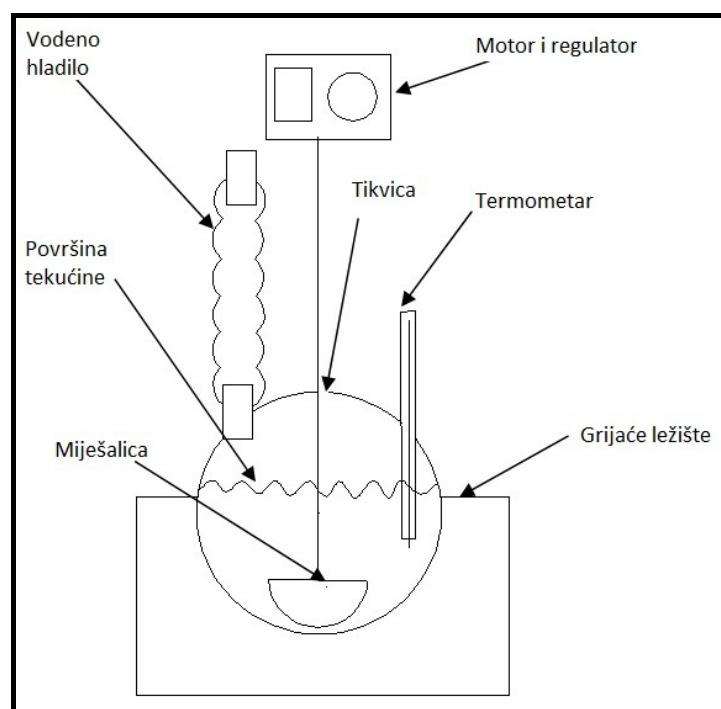


Slika 4.9. Automatski potenciometrijski titrator Mettler Toledo

4.3.2. Prva transesterifikacija

Smjesa katalizatora u metanolu, $w(\text{NaOH}) = 3,0\%$, prebačena je radi preciznijeg odmjeravanja iz staklene bočice u laboratorijsku čašu od 100 ml, odakle je pažljivo nalijevana u tariranu čašu od 100 ml smještenu na vagu sve do odmjeravanja potrebne količine od 52 g, tj. 13% na početnu količinu ulja. Nakon odmjeravanja čašica s pripremljenim katalizatorom poklopljena je satnim staklom. Na Slikama 4.10., 4.11. i 4.12. prikazan je reaktor za simulaciju proizvodnje biodizela transesterifikacijom mješavina otpadnih ulja u svrhu optimiranja proizvodnje biodizela.

Laboratorijski reaktor korišten za provedbu reakcija rafinacije i transesterifikacije prikazan je na Slici 4.10.



Slika 4.10. Shema reaktora za transesterifikaciju



Slika 4.11. Reaktor za proizvodnju biodizela



Slika 4.12. Reaktor za transesterifikaciju

Reaktor je napunjen uljem, uključen grijač i miješalica, a nakon postizanja temperature od 60 °C dodana je odvaga smjese katalizatora i miješanje je nastavljeno još 15 min, a zatim je miješalica zaustavljena, grijač isključen, posuda reaktora izvađena te sadržaj preliven u lijevak za odjeljivanje, gdje je ostavljeno da stoji jedan sat kako bi se provela separacija, zatim je glicerol ispušten, a proizvod, tj. biodizel prebačen u posudu reaktora na II. transesterifikaciju.

4.3.3. Druga transesterifikacija

Druga transesterifikacija provedena je na isti način kao i prva transesterifikacija, osim što je količina dodanog katalizatora iznosila 12 g, tj. 3,0% u odnosu na početnu količinu ulja.

4.3.4. Prva ekstrakcija

Lijevak za odjeljivanje od 500 ml, sa stativom i kombiniranom hvataljkom korišten je za odijeljivanje transesterifikacijskih smjesa i za provedbu ekstrakcije i odijeljivanje faza nakon ekstrakcije.

4.3.4.1. Trostupanjska izvedba ekstrakcije

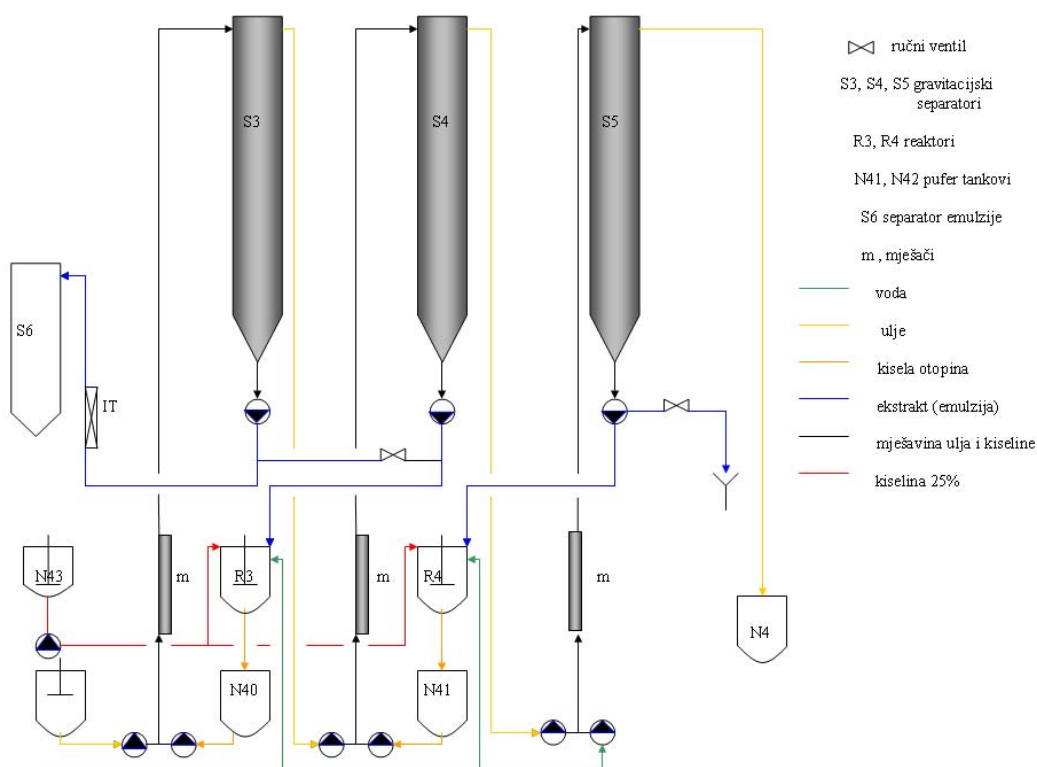
Ekstrakcija se sastoji od tri stupnja, prikazano na Slici 4.14. U I. stupnju ekstrakcijsko sredstvo je otopina limunske kiseline veće koncentracije, u II. stupnju to je otopina limunske kiseline manje koncentracije, dok u III. stupnju ekstrakcijsko sredstvo je deionizirana voda. Svaki stupanj ekstrakcije sastoji se od mješača u obliku spiralne cijevi u koji pomoću pumpi dolazi ulje i ekstrakcijsko sredstvo, nakon čega idu u gravitacijski separator u kojemu se odjeljuju rafinirana uljna i vodena faza koja sadrži ekstrahirane nečistoće iz uljne faze. Kako vodena faza, tj. ekstrakt, iz II. ekstrakcije sadrži manju količinu nečistoća od vodene faze iz I. ekstrakcije, a vodena faza III. ekstrakcije sadrži manju količinu nečistoća od vodene faze II. ekstrakcije, to se ekstrakt II. ekstrakcije koristi za pripremu ekstrakcijskog sredstva I. ekstrakcije, a ekstrakt III. ekstrakcije se koristi za pripremu ekstrakcijskog sredstva II. ekstrakcije. Ekstrakcijska sredstva I. i II. ekstrakcije pripremaju se tako da u reaktore R3 i R4 tijekom trajanja ekstrakcije pomoću pumpi pristize ekstrakt koji se izdvaja u donjem dijelu separatora S4 i S5. Za vrijeme punjenja i priprave ekstrakcijskog sredstva u reaktorima R3 i R4, u I. i II. ekstrakciju dolazi prethodno pripravljeno ekstrakcijsko sredstvo iz pufer tankova N40, i N41. Kada u tankovima N40 i N41 razina dosegne određenu minimalnu razinu, koja je dovoljna za ekstrakciju kroz vrijeme potrebno za miješanje i homogenizaciju ekstrakcijskog sredstva u reaktorima R3 i R4, prestane dotok ekstrakata iz separatora S4 i S5, te se reaktori do potrebne razine nadopune deioniziranom vodom, nakon čega se dozira potrebna količina koncentrirane otopine limunske kiseline (20%) i započinje miješanje u svrhu homogenizacije.

Za vrijeme miješanja u reaktorima otvore se odgovarajući ručni ventili koji ekstrakt iz separatora preusmjeravaju u odvod ili u poseban separator za ekstrakt (S6) preko izmjenjivača topline i injektora na cijevi gdje se u ekstrakt injektira otopina solne kiseline, HCl radi učinkovitijeg razbijanja emulzije i izdavanja zaostale uljevite faze iz ekstrakta. Ekstrakt iz S3 i S4, koji u sebi sadrži više nečistoća i zaostalu uljevitu fazu, odlazi na razbijanje emulzije i odjeljivanje u S6, dok ekstrakt separatora S5 koji je već vrlo čist i ne

sadrži zaostalu uljnu fazu, odlazi u odvod. Odgovarajućim namještanjem ručnih ventila za vrijeme pražnjenja ekstrakta iz donjeg djela separatora u reaktore može se više ili manje ekstrakta sa S4 i S5 vraćati u R3 i R4 te tako kontrolirati da veća ili manja količina čiste vode ulazi u reaktore radi nadopunjavanja do potrebne razine kako bi se dobila odgovarajuća kvaliteta ekstrakcijskog sredstva. Ukoliko se vraća više ekstrakta, tada se za vrijeme miješanja u R3 i R4 ne ispušta ekstrakt iz separatora, već se otvori u njima do završetka miješanja i pražnjenja R3 i R4.

Proizvedeni biodizel, u smjesi s nusproduktom, glicerolom, nastalim iz otpadnih jestivih ulja i različitih mješavina s biljnim uljima, nakon završene I. i II. transesterifikacije ide na I. destilaciju gdje se iz smjese izdvaja preostali metanol. Demetanolizacija se izvodi preko pufer tanka s miješalicom (na Slici 4.13.) i N43. Nakon demetanolizacije, uklonjen je metanol, provodi se trostupanjaska ekstrakcija, prikazano na Slikama 4.14. i 4.15. Nakon završene ekstrakcije uljne faze, biodizela preko pufer tanka N4 biodizel odlazi na drugu destilaciju radi uklanjanja ostatka vode.

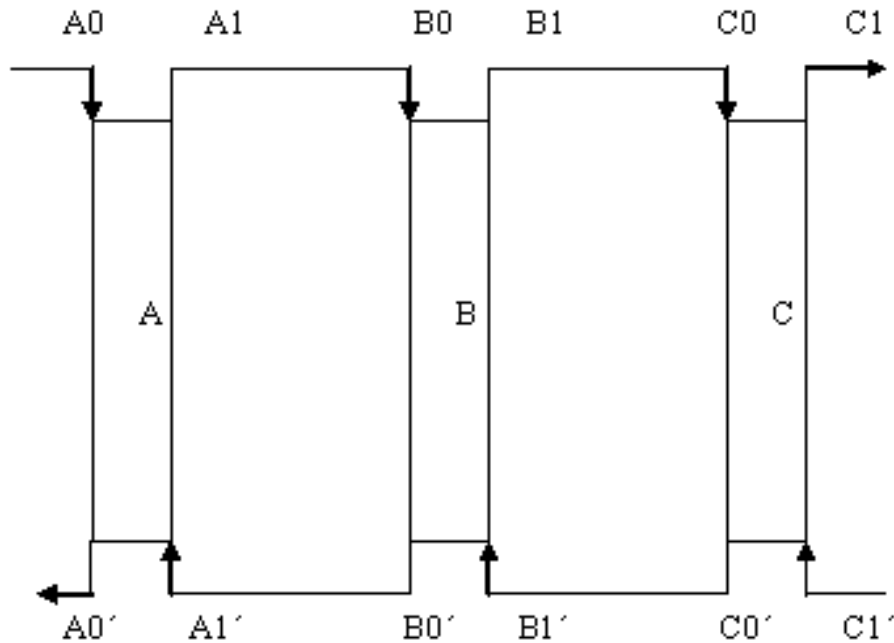
Na Slici 4.13. prikazana je trostupanjaska izvedba ekstrakcije.



Slika 4.13. Trostupanjaska izvedba ekstrakcije

4.3.4.2. Uklanjanje nečistoća trostupanjskom ekstrakcijom

Na Slici 4.14. shematski je prikazano uklanjanje nečistoća trostupanjskom protustrujnom ekstrakcijom.



Slika 4.14. Shema protustrujne trostupanjске ekstrakcije

A, B, C – ekstrakcije;

A0, B0, C0 - ulazne koncentracije ulja u pojedini stupanj ekstrakcije;

A1, B1, C1 - izlazne koncentracije ulja iz pojedinih stupnjeva ekstrakcije;

A1', B1', C1' - ulazne koncentracije vode u pojedini stupanj ekstrakcije;

A0', B0', C0' - izlazne koncentracije vode iz pojedinih stupnjeva ekstrakcije.

Ekstrakcija biodizela vrši se u lijevku za odjeljivanje prikazanom na Slici 4.15.



Slika 4.15. Lijevci za ekstrakciju

Nakon ispuštanja glicerola poslije II. transesterifikacije u lijevak za odijeljivanje je dodana deionizirana voda zakiseljena limunskom kiselinom u koncentraciji od 0,20%, u količini od 50% na početni volumen ulja, izračunat kao kvocijent mase i gustoće. Sve je dobro promiješano te ostavljeno dok se slojevi nisu potpuno odijelili. Donji vodeni sloj je ispušten, a gornji sloj, tj. rafinat je ostavljen za II. ekstrakciju.

4.3.5. Druga ekstrakcija

Druga ekstrakcija se provodila na isti način kao i prva ekstrakcija, a rafinat je ostavljen za treću ekstrakciju.

4.3.6. Treća ekstrakcija

Treća ekstrakcija provodila se na isti način kao i I. i II. ekstrakcija, osim što je kao ekstrakcijsko sredstvo korištena destilirana voda, a rafinirani biodizel iz lijevka za odijeljivanje ispušten u laboratorijsku čašu od 1.000 ml.

4.3.7. Odjeljivanje biodizela od glicerola

Dobiveni biodizel se kao lakši odvaja od glicerola pod utjecajem sile gravitacije.

Reakcijska smjesa nakon transesterifikacije sastoji se od međusobno nemješivih tekućih faza, esterska i glicerolna, različite gustoće i težine pa se na tom principu i odvajaju. Disperzna faza, glicerol, je suspendirana u kontinuiranoj fazi, tj. biodizelu, u obliku kapljica promjera 100 do 500 μm , najvećim dijelom 200 do 400 μm . Kako su kapljice glicerolne faze veće gustoće od esterske faze, one sedimentiraju i izdvajaju prema dnu separatora, tj. lijevka za odjeljivanje, ispod esterske faze. Većina glicerolne faze izdvoji se iz smjese već nakon 15 minuta, međutim, za potpuno taloženje potrebno je minimalno osam sati.

Za praktično odjeljivanje biodizela od glicerola korišten je sljedeći uređaj:

- gravitacijski separator – biodizel se odvaja od glicerola pod utjecajem sile gravitacije;

Postoji još i drugi način odjeljivanja, a to je odjeljivanje u centrifugi.

Prednosti gravitacijskih separatora pred centrifugama su:

- jeftinija konstrukcija i nabavna cijena;
- jednostavnija konstrukcija koja se ne kviri i ne zahtijeva skupo održavanje i s tim povezane troškove;
- niži pogonski troškovi – nema pokretnih dijelova.

Nedostaci gravitacijskih separatora su sljedeći:

- dugo vrijeme zadržavanja smjese kako bi došlo do potpunog odvajanja što zahtijeva velike dimenzije i prostor;
- otežano odvajanje pri radu sa smjesama koje sadrže veće količine metanola i emulgirajućih tvari, sapuni, fosfolipidi, pa sukladno tome i niža iskorištenja.

Zato se centrifugama daje prednost pred gravitacijskim separatorima u slučaju kada je riječ o pogonima velikih kapaciteta iznad 100.000 tona godišnje, ili pak o sirovinama niže i promjenljive kvalitete, odnosno niži stupanj čistoće.

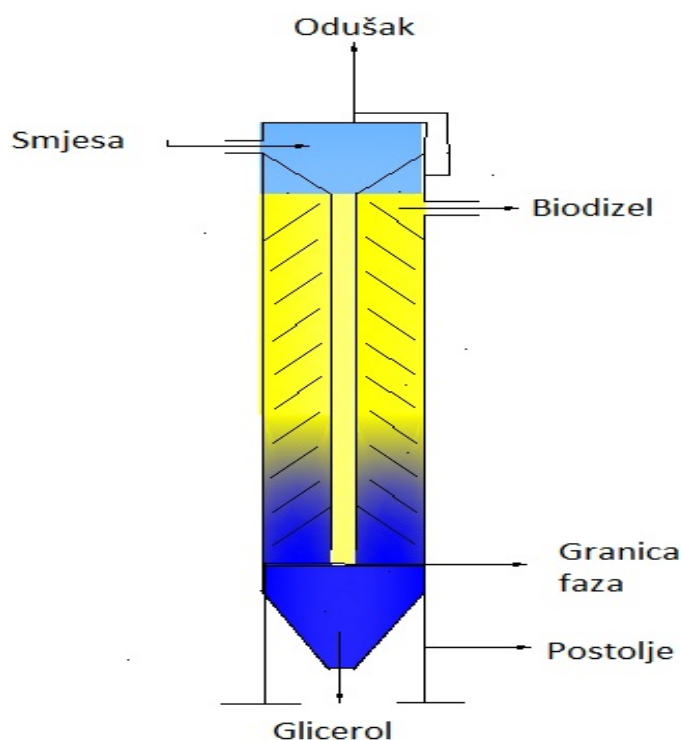
Gravitacijski separatori nalikuju Dervauxovom taložniku. To su vertikalne cilindrične posude visine 12 metara i unutarnjeg promjera 2 m. Imaju jedna ulaz i dva izlaza, a namijenjeni su kontinuiranom radu, iako su izvedeni i tako da po potrebi mogu raditi i diskontinuirano. S obzirom da rade kontinuirano, tj. smjesa kroz njih stalno putuje, to izlaz

lakše faze mora biti na gornjem djelu separatora, i to niže od ulaza smjese kako bi uslijed razlike razina prilikom punjenja stvorio dovoljan hidrostatski tlak koji će potiskivati lakšu fazu prema izlazu, dok teža faza pada prema konusnom dnu separatora, odakle se periodički prazni. Granica faza se drži između dvije zadane razine, i kada dosegne gornju razinu, prazni se sve do donje zadane razine kada pražnjenje staje.

Razlika gornje i donje razine granice faza iznosi oko 30 cm, a regulira se nivo plovkom koji ima manju gustoću od glicerola, a veću od biodizela.

Također, postoji kontrolno okno kojim se granica faza može i vizualno motriti. I gornja razina biodizela nije konstantna, već varira između dvije razine što se prati tlačnom mjernom nivo sondom, a regulira otvaranjem ili zatvaranjem izlaznog ventila.

Reakcijska smjesa ulazi kroz ulaznu cijev i preko ulaznog lijevka se slijeva kroz vertikalnu silaznu cijev do malo iznad razine glicerola. Kako se separator puni novom smjesom biodizela i glicerola to razlika hidrostatskog tlaka koji se stvara prilikom punjenja potiskuje biodizel prema za to namijenjenom izlazu, dok se kapljice glicerola za to vrijeme uslijed veće težine i nemješivosti koaguliraju i sedimentiraju. Presjek gravitacijskog separatora prikazan je na Slici 4.16.



Slika 4.16. Uzdužni presjek gravitacijskog separatora

4.4. Rezultati

U međufaznoj kontroli laboratorijske eksperimentalne proizvodnje ispitivani su kiselinski brojevi ulja nakon rafinacije koji su podešeni na iznos od 0,10, a također i sadržaj sapuna u istom međuproizvodu koji je u svim uzorcima bio ispod 500 ppm.

Po završenoj eksperimentalnoj proizvodnji ispitivani su fizikalno-kemijski parametri i sastav finalnih proizvoda, a rezultati su navedeni u Tablicama 4.5., 4.6. i 4.7.

Slika 4.17 prikazuje viskozimetrijsku kupelj s kapilaram za mjerenje viskoznosti.



Slika 4.17. Ostwaldov viskozimetar.

Kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ na $40\text{ }^\circ\text{C}$ ulja i smjesa različitih udjela otpadnog jestivog ulja s repičinim uljem i čistog repičinog ulja određena je Ostwaldovim viskozimetrom i navedena u Tablici 4.5,

Tablica 4.5. Kinematička viskoznost u različitim mješavinama otpadnog ulja, OJU i repičinog ulja

Svojstvo	Tip ulja	Udjel OJU %				
		10	20	30	50	100
kinematička viskoznost (mm^2s^{-1})	McD	5,90	6,14	6,28	6,35	6,91
	Miješano	5,97	6,11	7,02	6,77	6,84
	Pregorjelo			6,35		
	Repičino					5,49

Hladna svojstva određivana su u uređaju za testiranje hladnih svojstava prikazanom na Slici 4.18. Hladna svojstva odnose se na optimalnu nisku temperaturu na kojoj dobiveni biodizel iz otpadnih jestivih ulja zadržava traženu kinematičku viskoznost.



Slika 4.18. Uređaj za testiranje hladnih svojstava

Hladna svojstva, filtrabilnost, najniža temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$) biodizela dobivenog iz smjesa različitih udjela otpadnog jestivog ulja s repičinim uljem i čistog repičinog ulja kod koje prestaje tečenje prikazani su u Tablici 4.6.

Određivanje hladnih svojstava biodizela

Uključio se kriostat i zadana se temperatura namjestila na -34 $^{\circ}\text{C}$. U svaku kivetu se stavilo po 45 ml uzorka biodizela na 20 $^{\circ}\text{C}$ i profiltriranog kroz filtar papir. Kiveta koja služi za određivanje temperature zamućenja, T_c (engl. *Cloud Point*, CP) i temperature tečenja ili tecišta, T_p (engl. *Pour Point*, PP), norme HRN ISO 3016 i ASTM D 97, zatvorila se sa čepom kroz koji je bio provučen termometar, i to tako da je vrh termometra jedan mm od dna kivete.

Temperatura zamućenja T_c , (CP), je temperatura ispitivanog ulja, norme HRN EN 23015 i ASTM D 2500, pri kojoj su nastali mali kristali čvrstih čestica ($d \geq 0,5$ μm) prvi put vizualno zamjetljivi kao zamućenje.

U kivetu za određivanje temperature filtrabilnosti, T_f (engl. *Cold Filter Plugging Point*, CFPP), stavio se termometar s vrhom 1 mm iznad dna kivete, filtar se spustio na samo dno kivete, na vrh filtra stavila se pipeta volumena 20 ml do gornje oznake, a s gornje strane filtar i pipeta su se hvataljkom pričvrstile na ulaz vakuum pumpe. Filtar i termometar su

bili pričvršćeni posebnim držačem pomoću kojega stoje uspravno u kiveti. Pipeta je bila na vakuum povezana pomoću vakuum ventila čijim se zakretanjem pipeta spaja na vakuum ili na odušak. Postoji i treći položaj ventila kojim se povezuje vakuum metar radi provjere vakuuma.

Uzorak ulja se pri određenoj temperaturi usisavao kroz filtar, $d = 45 \mu\text{m}$ pomoću podtlaka $2 \pm 0,5 \text{ kPa}$, (200 mm vodenog stupca). Mjerilo se vrijeme potrebno da se napuni pipeta volumena 20 ml. Temperatura se snižavala u koracima od $1 \text{ }^\circ\text{C}$ i ona vrijednost pri kojoj je bilo prvi puta potrebno za punjenje volumena 20 ml više od 60 s označavalo se kao točka čepjenja filtra, odnosno temperatura filtrabilnosti (T_f), Norme za određivanje temperature začepljenja filtra (CFPP) su HRN EN 116 i ASTM D 6371.

U kiveti za određivanje CP i PP pratilo se sniženje temperature i povremeno vadio uzorak radi vizualnog pregleda. Ona temperatura na kojoj se prvi put primijetilo zamućenje uzorka se zabilježilo i ta temperatura bila je vrijednost CP. Ona temperatura, na kojoj i zadnja kapljica uzorka više ne teče, bilo je PP.

U kiveti za određivanje CFPP također se pratilo sniženje temperature i za svaki stupanj ($^\circ\text{C}$) razlike se okretanjem vakuum ventila spojio vakuum. Ona temperatura, na kojoj unutar 60 s uzorak ne ispuni pipetu do gornje oznake, bila je CFPP prikazana u Tablici 4.6.

Tablica 4.6. Temperatura filtrabilnosti $T(^\circ\text{C})$ u različitim mješavinama ulja

Svojstvo	Tip ulja	Udjel OJU (%)				
		10	20	30	50	100
CFPP ($^\circ\text{C}$)	MCD	-13	-11	-11	-8	-1
	Miješano	-13	-11	-10	-6	3
	Pregorjelo			-11		
	Repičino					-16
CP ($^\circ\text{C}$)	MCD	-2	-2	-1	0	3
	Miješano	-2	-2	0	0	3
	Pregorjelo			0		
	Repičino					-2
PP ($^\circ\text{C}$)	MCD	-21	-15	-16	-12	-10
	Miješano	-17	-14	-15	-9	-6
	Pregorjelo			-15		
	Repičino					-22

Maseni udjeli, % mono-, di- i triglicerida te ukupnog i slobodnog glicerola biodizela iz smjesa različitih udjela otpadnog jestivog ulja (OJU) sa repičinim uljem i čistog repičinog ulja prikazani su u Tablici 4.7.

Tablica 4.7. Maseni udjeli/ %, mono-, di- i trigliceridi, ukupni i slobodni glicerol

Tvar	Tip ulja	Udjel OJU (%)				
		10	20	30	50	100
Trigliceridi (%)	MCD	3,91	4,75	4,95	3,67	6,99
	Miješano	3,04	4,37	7,90	6,48	5,64
	Pregorjelo			4,66		
	Repičino					1,48
Digliceridi (%)	MCD	1,19	1,16	1,12	1,13	1,64
	Miješano	1,11	1,52	2,13	1,54	1,38
	Pregorjelo			1,53		
	Repičino					0,82
Monogliceridi (%)	MCD	0,17	0,21	0,18	0,31	0,55
	Miješano	0,25	0,33	0,34	0,32	0,26
	Pregorjelo			0,20		
	Repičino					0,16
Ukupni glicerol (%)	MCD	0,62	0,71	0,72	0,62	1,10
	Miješano	0,54	0,76	1,21	0,97	0,85
	Pregorjelo			0,76		
	Repičino					0,31
Slobodni glicerol (%)	MCD	0	0	0	0	0
	Miješano	0	0	0	0	0
	Pregorjelo			0		
	Repičino					0

Kiselinski broj biodizela iz smjesa različitih udjela otpadnog jestivog ulja sa repičinim uljem i čistog repičinog ulja prikazan je u Tablici 4.8.

Tablica 4.8. Kiselinski broj, mg KOH/g mješavina i čistog repičinog ulja

Parametar	Tip ulja	Udjel OJU (%)				
		10	20	30	50	100
kiselinski broj (mgKOH/g)	MCD	0,23	0,22	0,13	0,32	0,22
	Miješano	0,34	0,23	0,50	0,27	0,50
	Pregorjelo			0,27		
	Repičino					0,32

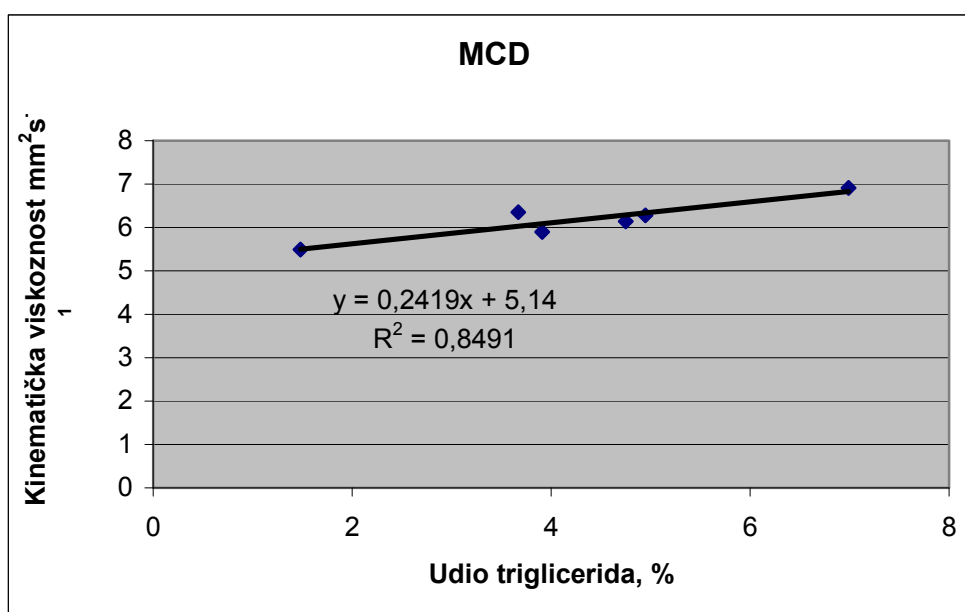
Udjel vode (ppm) biodizela iz smjesa različitih udjela otpadnog jestivog ulja s repičinim uljem i čistog repičinog ulja prikazan je u Tablici 4.9.

Tablica 4.9. Udjel vode u različitim mješavinama i repičinom ulju izražen u ppm

Parametar	Tip ulja	Udjel OJU (%)				
		10	20	30	50	100
Udio vode (ppm)	MCD	925,32	951,17	973,16	937,84	
	Miješano	917,43	927,76	916,65	912,40	
	Pregorjelo			947,23		
	Repičino					934,56

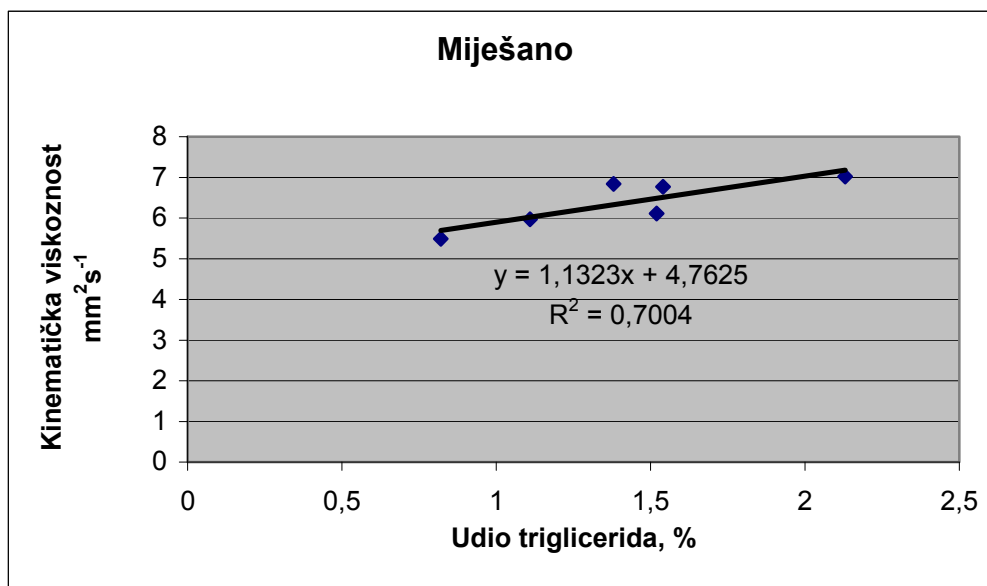
Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu mono, di i triglicerida, biodizela proizvedenog iz otpadnog jestivog ulj iz McDonald's restorana, i miješanog otpadnog jestivog ulja u finalnom proizvodu prikazuju Slike 4.20 i 4.21.

Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu triglicerida u finalnom proizvodu, tj. biodizelu iz McDonald's restorana, dobivenom od smjese različitih udjela MCD ulja u repičinom ulju prikazuje Slika 4.19.



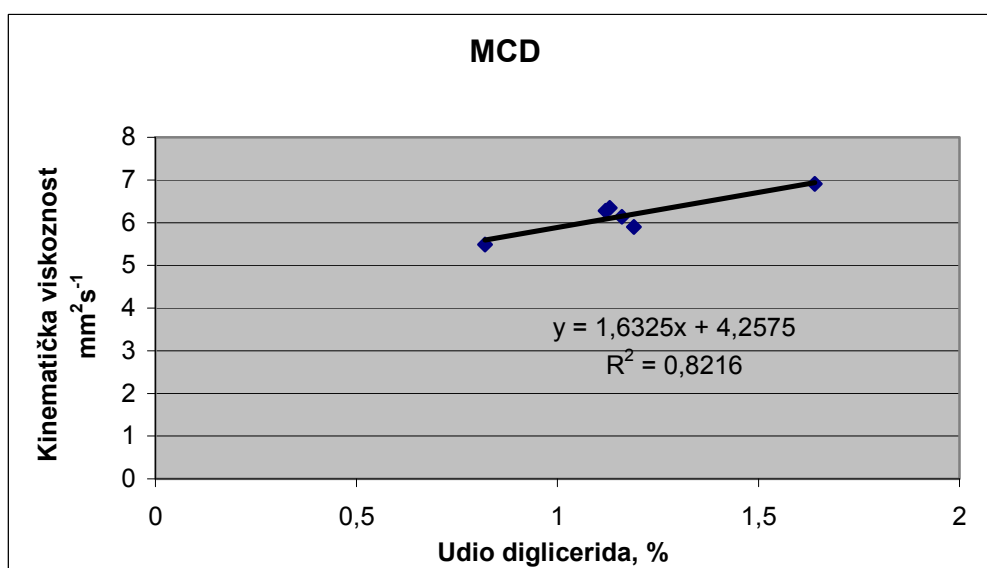
Slika 4.19. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu triglicerida

Slika 4.20. prikazuje ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu triglicerida u konačnom proizvodu, tj. biodizelu dobivenom iz smjese različitih udjela mješavina ulja u repičinom ulju.



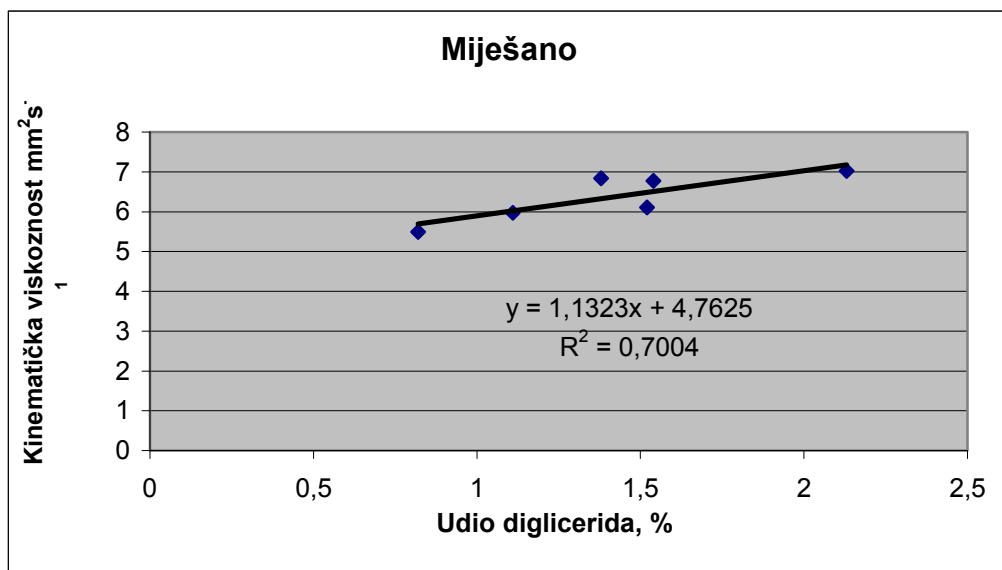
Slika 4.20. Kinematička viskoznost u ovisnosti o udjelu triglicerida

Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida u finalnom proizvodu, tj. biodizelu prikazuju Slika 4.21., biodizelu dobivenom iz mješavine MCD i repičinog ulja i Slika 4.22. dobivenom biodizelu iz različitih mješavina i repičinog ulja.



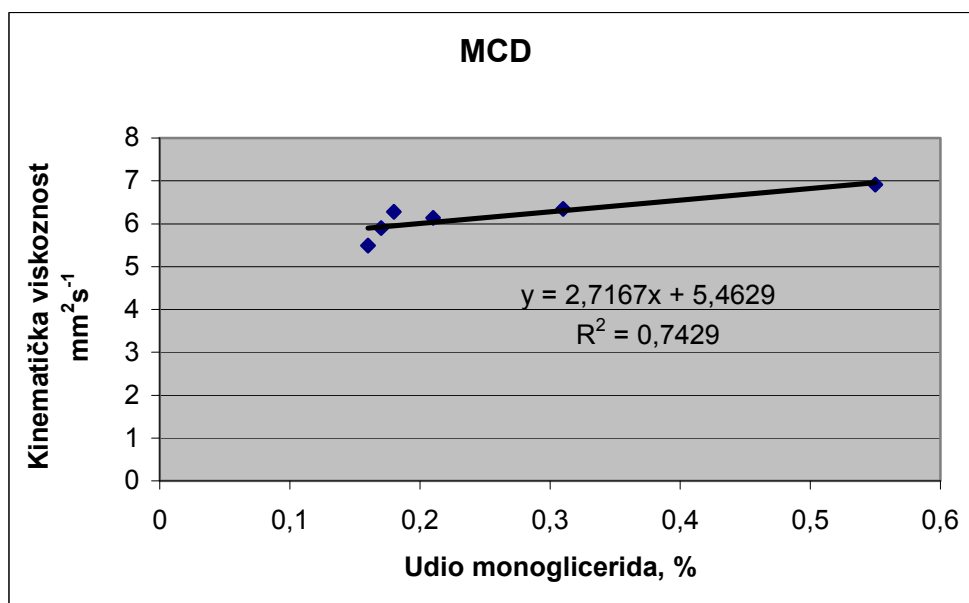
Slika 4.21. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida

Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida u konačnom proizvodu, tj. biodizelu dobivenom iz smjese različitih udjela miješanog ulja u repičinom ulju prikazuje Slika 4.22.

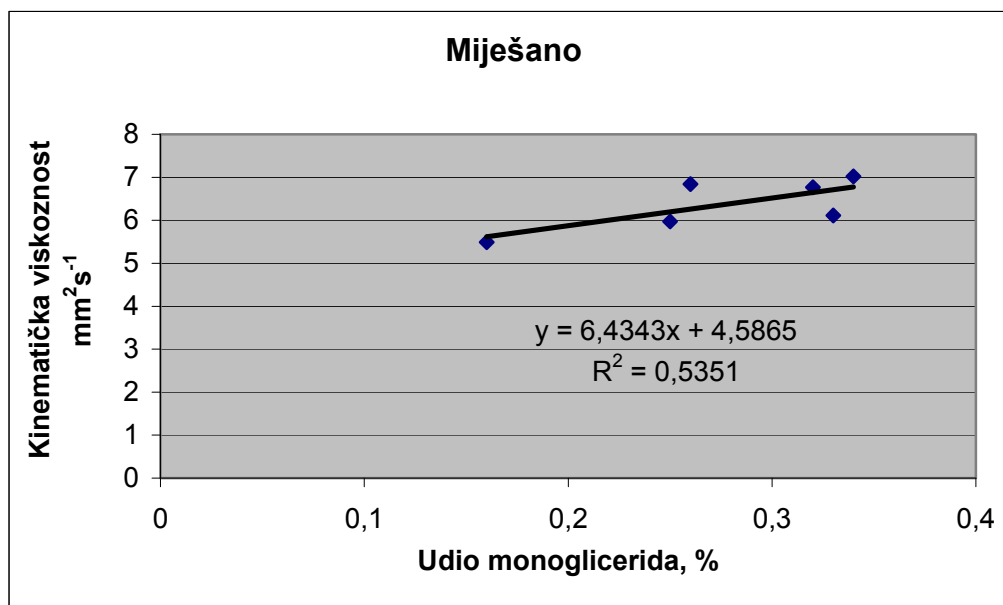


Slika 4.22. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida

Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monolicerida u konačnom proizvodu biodizelu dobivenom iz smjese različitih udjela MCD ulja u repičinom ulju prikazuje Slika 4.23. i ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monoglicerida u biodizelu dobivenom iz miješanog ulja u repičinom ulju prikazana na Slici 4.24.

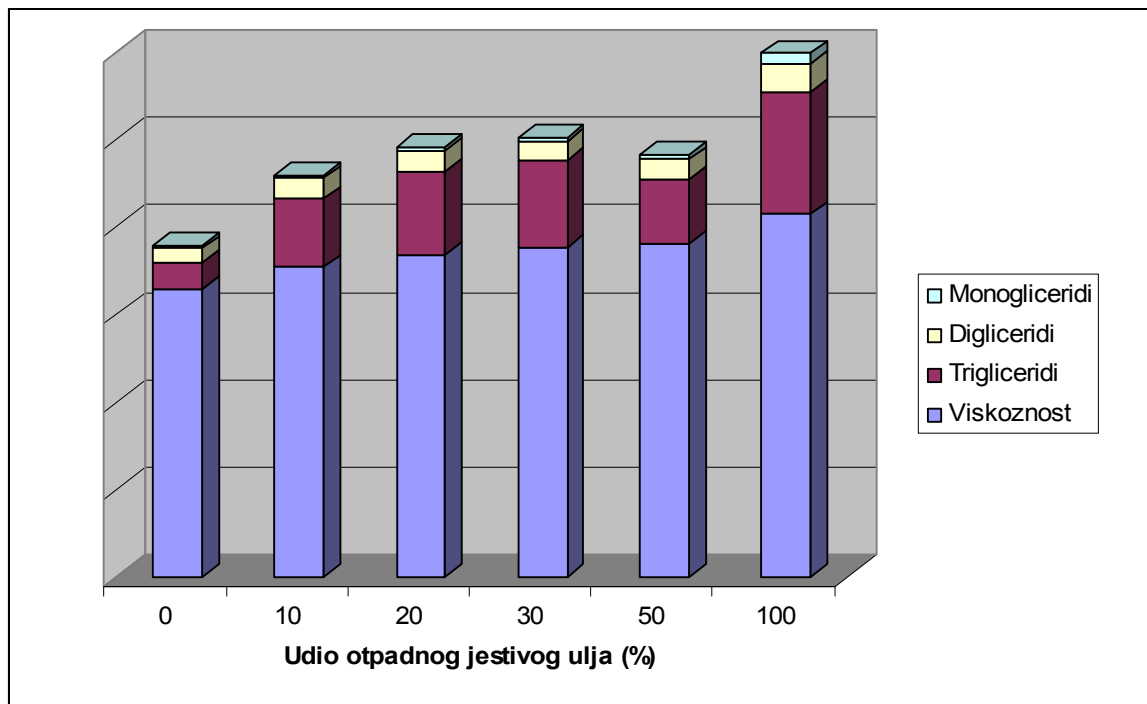


Slika 4.23. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monoglicerida



Slika 4.24. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monoglicerida

Slika 4.25 prikazuje ovisnost kinematičke viskoznosti o sadržaju mono-, di-, i triglicerida u biodizelu dobivenom iz mješavina različitih udjela MCD ulja i repičinog ulja.



Slika 4.25. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu mono-, di- i triglicerida biodizela proizvedenog iz MCD i repičinog ulja

Višestrukom linearnom regresijom dobiva se sljedeći model za izračunavanje kinematičke viskoznosti u ovisnosti o udjelu mono-, di- i triglicerida:

$$v = 0,1963 \text{ TG} - 1,5510 \text{ DG} + 2,9275 \text{ MG} + 6,4672$$

gdje je:

v = kinematička viskoznost na 40°C u $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

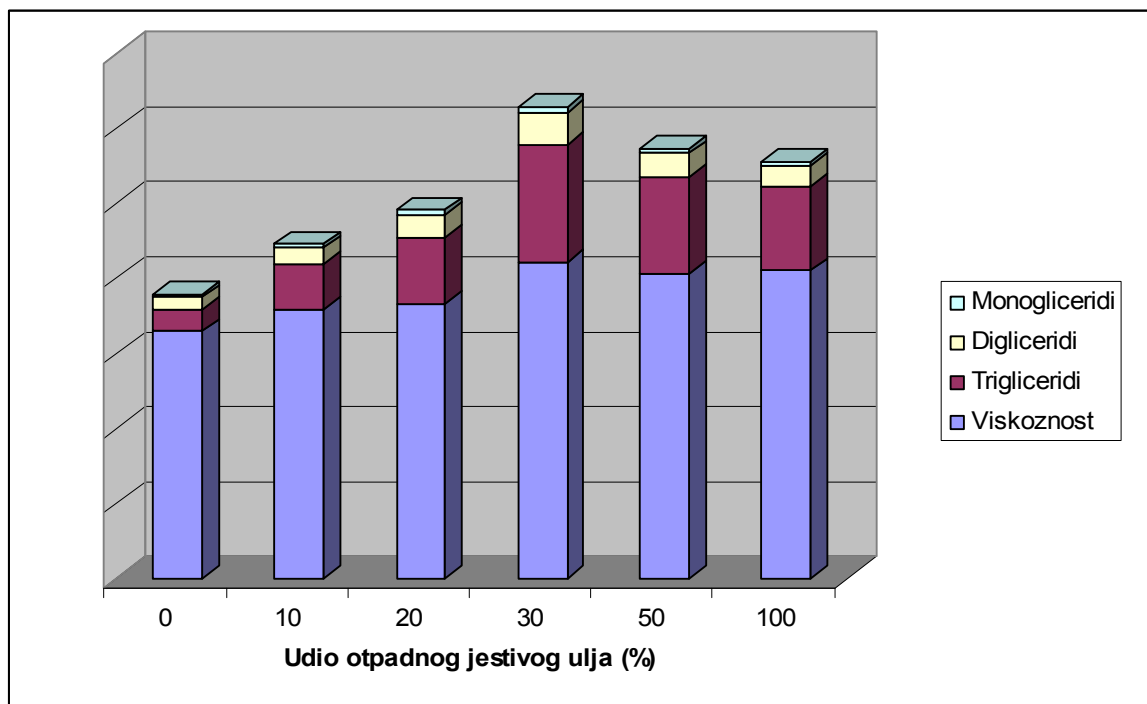
TG – udjel triglicerida u ppm;

DG - udjel diglicerida u ppm;

MG – udjel monoglicerida u ppm;

Koeficijent korelacije, $R^2 = 0,9847$, standardna pogreška, $e = 0,0924$.

Slika 4.26. prikazuje ovisnost kinematičke viskoznosti o sadržaju mono-, di-, i triglicerida u biodizelu dobivenom iz mješavina različitih udjela miješanog ulja i repičinog ulja.



Slika 4.26. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu mono-, di- i triglicerida biodizela proizvedenog iz otpadnog jestivog mješanog ulja i repičinog ulja

Višestrukom linearnom regresijom dobiva se sljedeći model za izračunavanje kinematske viskoznosti u ovisnosti o udjelu mono-, di- i triglicerida:

$$v = 0,4847 \text{ TG} - 1,5597 \text{ DG} + 0,8986 \text{ MG} + 5,9921$$

gdje je:

v = kinematička viskoznost na 40°C u $\text{mm}^2 \times \text{s}^{-1}$;

TG – udjel triglicerida u ppm;

DG – udjel diglicerida u ppm;

MG – udjel monoglicerida u ppm;

Koeficijent korelacije, $R^2 = 0,9495$, standardna pogreška, $e = 0,2135$.

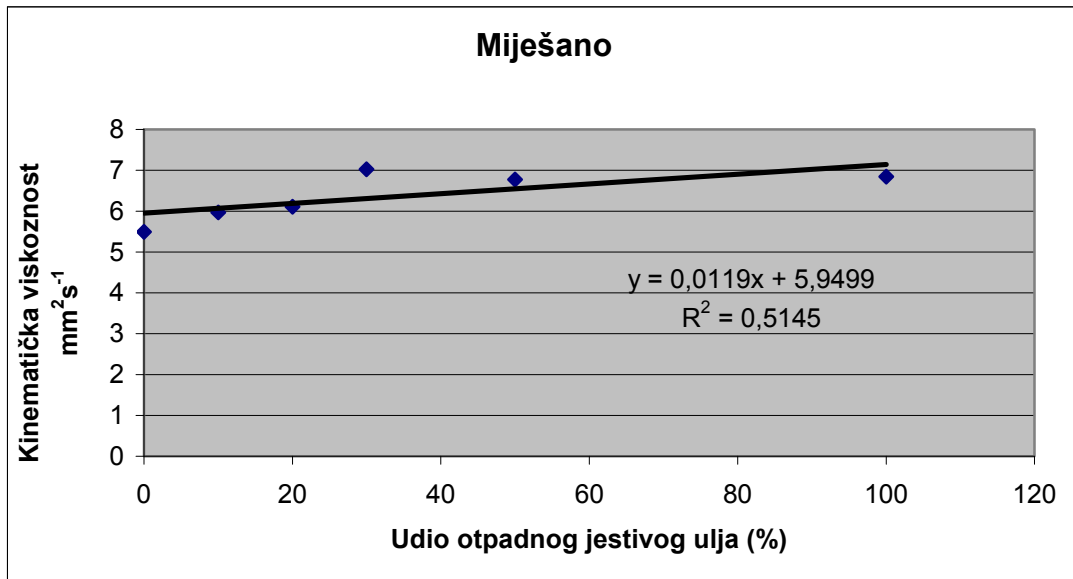
Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja i MCD ulja u smjesi sa repičinim uljem u biodizelu na kinematičku viskoznost prikazuju Slike 4.27. i 4.28.

Utjecaj u udjela otpadnog jestivog ulja i MCD ulja u smjesi sa repičinim uljem u biodizelu na hladna svojstva biodizela prikazuju Slike 4.29. i 4.30.

Utjecaj udjela metilestera u biodizelu dobivenom iz mješavina otpadnog ulja i MCD ulja s repičinim na kinematičku viskoznost prikazuju Slike 4.31. i 4.32

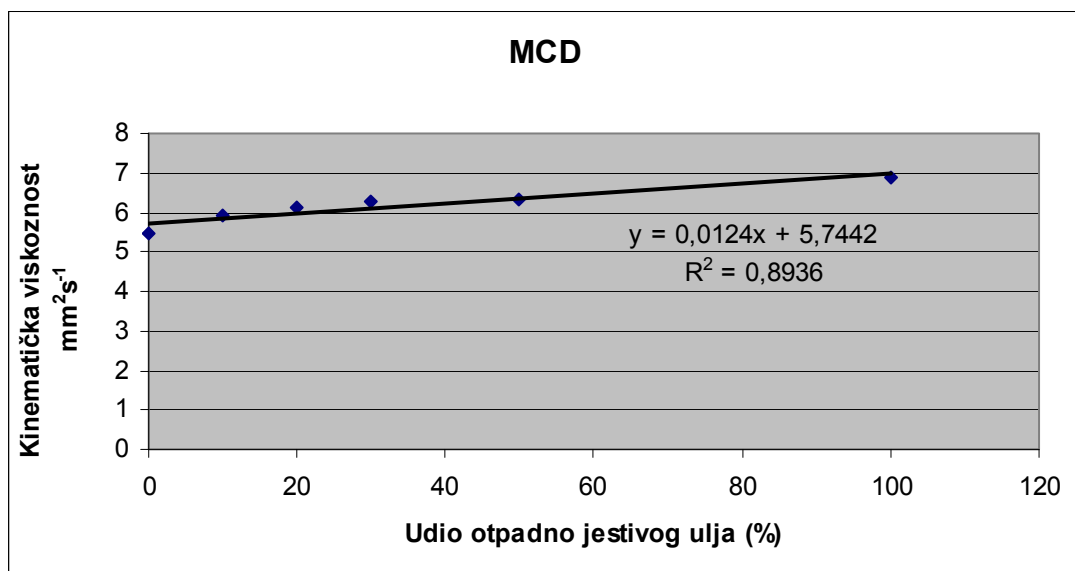
Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja i MCD ulja u smjesi sa repičinim uljem u biodizelu na udio metilestera, tj. stupanj konverzije prikazuju Slike 4.33. i 4.34.

Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja u mješavini s repičinim uljem na kinematičku viskoznost prikazuje Slika 4.27.



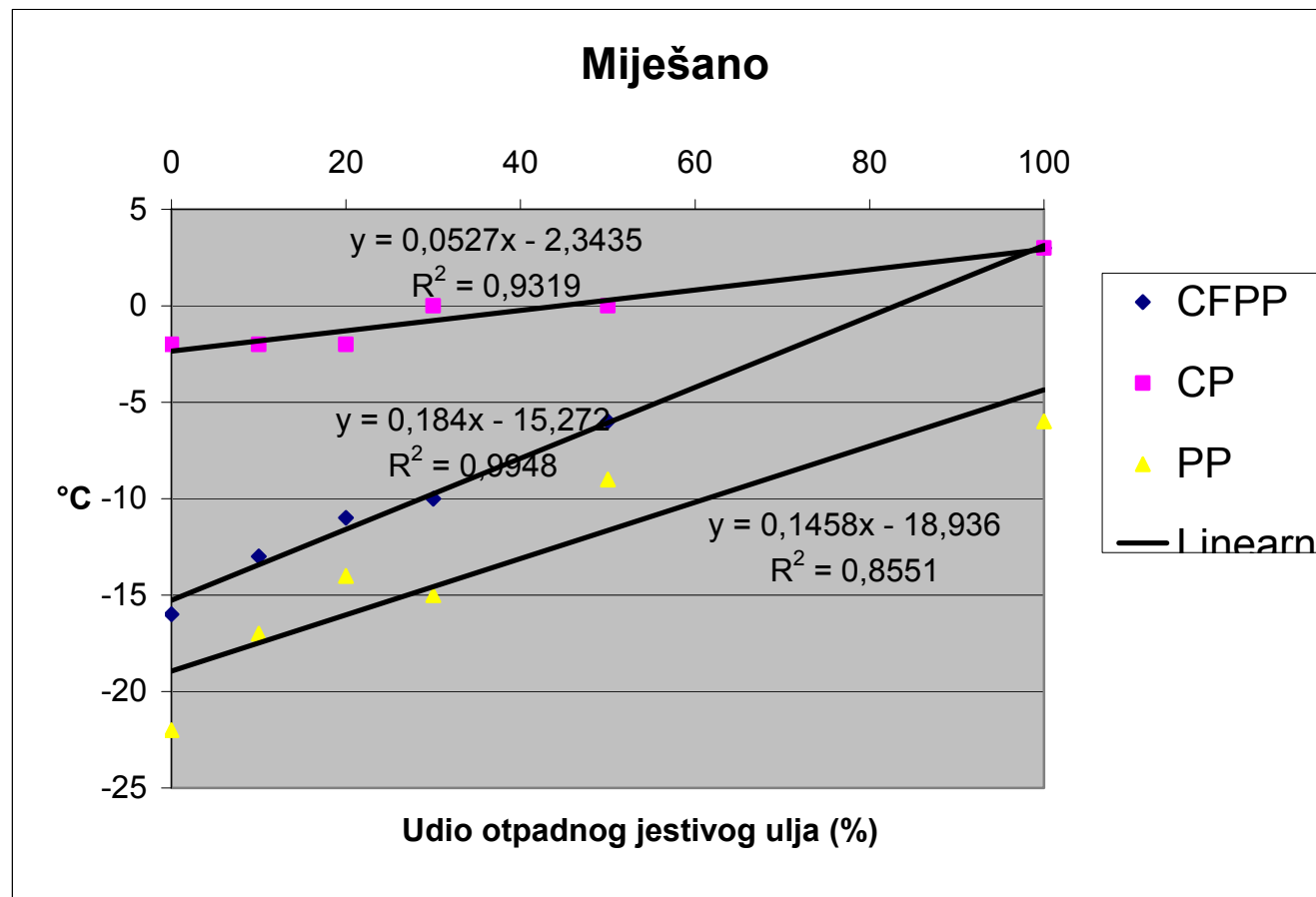
Slika 4.27. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu otpadnog ulja u biodizelu

Utjecaj otpadnog jestivog ulja, MCD u mješavini s repičinim uljem na kinematičku viskoznost prikazan je na slici 4.28.

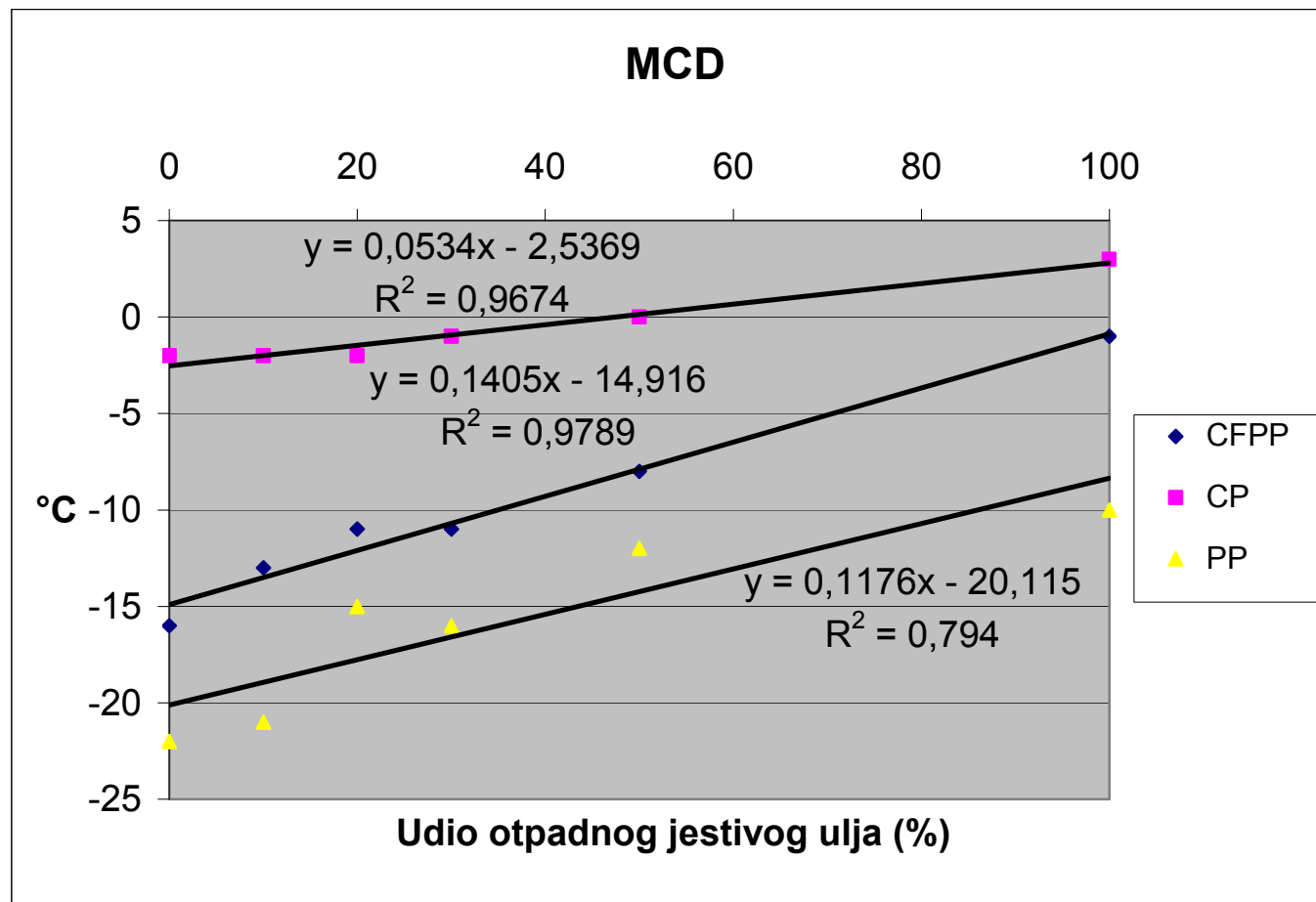


Slika 4.28. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu MCD ulja u biodizelu

Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja u smjesi s rapičnim uljem na hladna svojstva prikazuje Slika 4.29., a Slika 4.30. prikazuje tjecaj udjela otpadnog jestivog ulja, MCD u smjesi s rapičnim uljem na hladna svojstva.

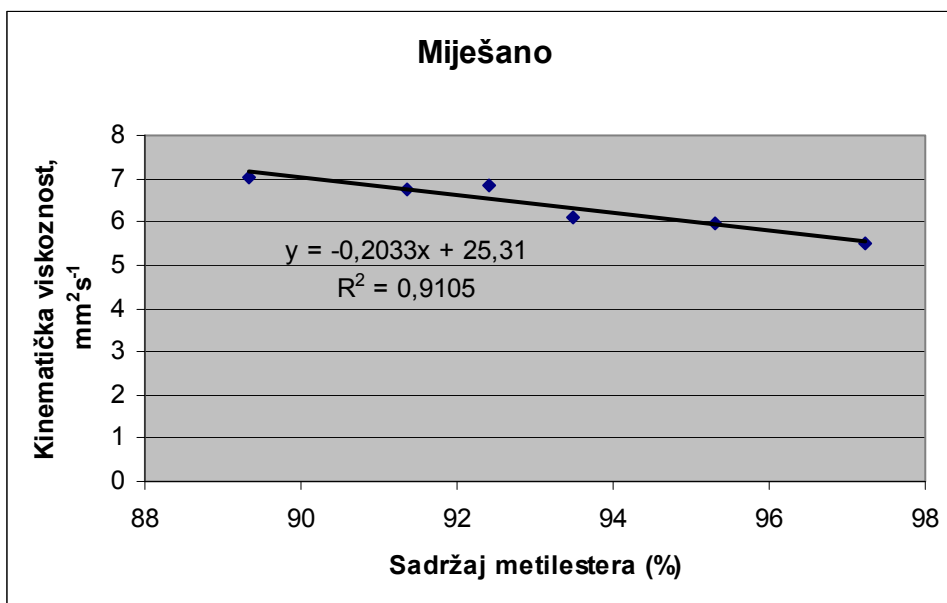


Slika 4.29. Hladna svojstva u ovisnosti o udjelu otpadnog jestivog ulja u smjesi s repičinim uljem



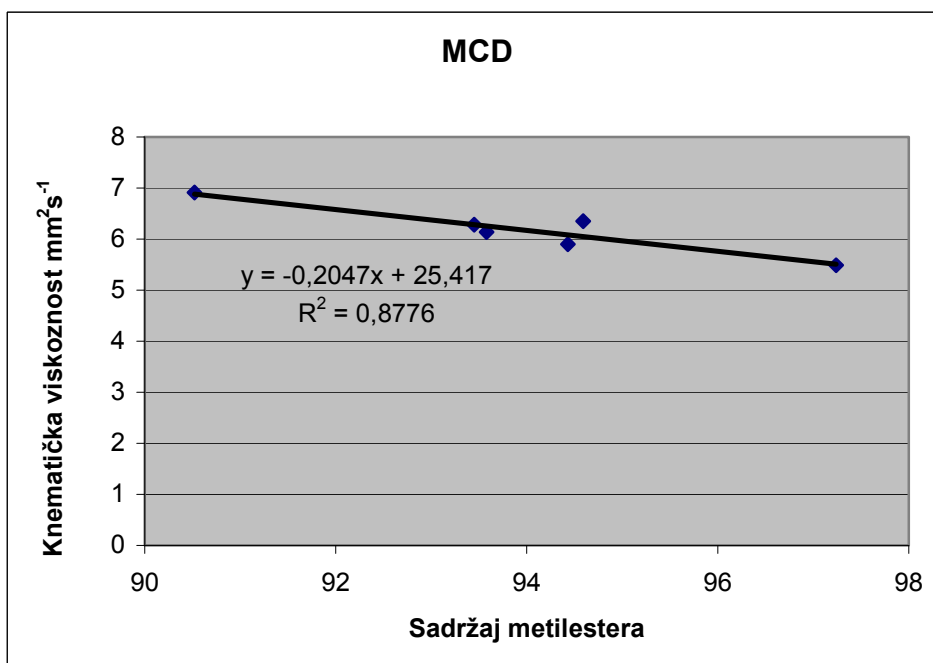
Slika 4.30. Hladna svojstva u ovisnosti o udjelu otpadnog jestivog ulja, MCD u smjesi s repičinim uljem

Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješanih otpadnih ulja s repičinim prikazuje Slika 4.31.



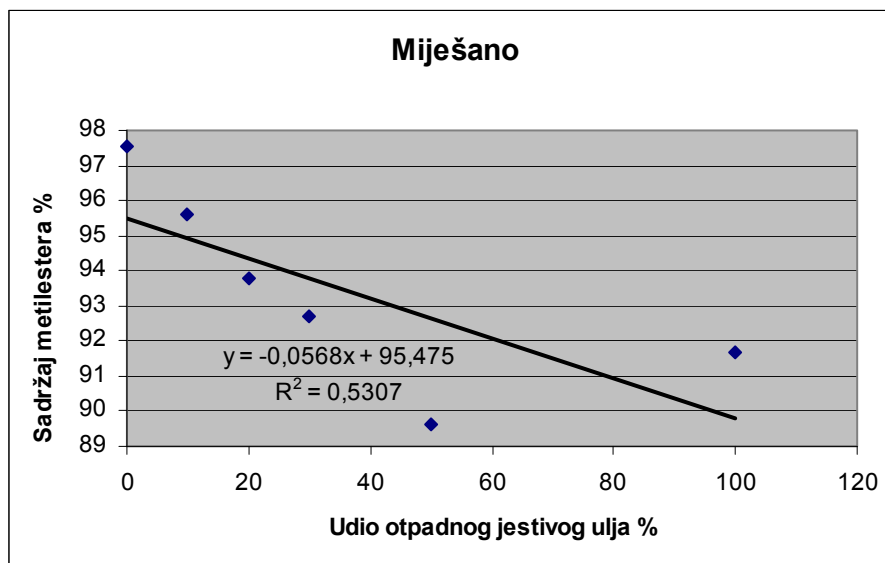
Slika 4.31. Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješavina otpadnog ulja s repičinim uljem

Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješavine MCD i repičinog ulja prikazan je na Slici 4.32.



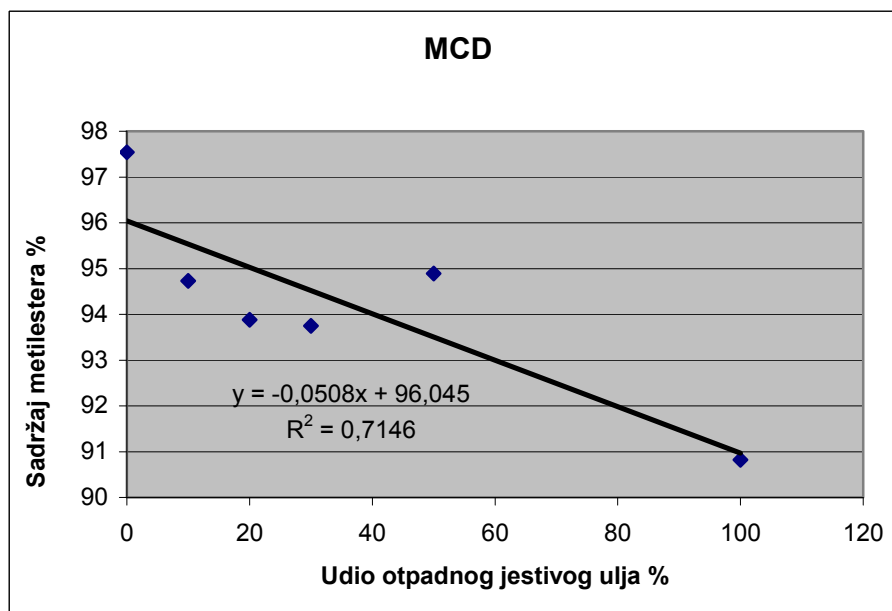
Slika 4.32. Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješavine otpadnog ulja, MCD s repičinim uljem

Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja u mješavini s repičinim uljem na udio metilestera, tj. stupanj konverzije prikazan je na slici 4.33.



Slika 4.33. Utjecaj otpadnog jestivog ulja u mješavini s repičinim uljem na sadržaj metilestera, tj. na stupanj konverzije

Utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja, MCD u mješavini s repičinim uljem na udio metilestera, tj. stupanj konverzije prikazan je na slici 4.34.



Slika 4.34. Utjecaj otpadnog jestivog ulja, MCD u mješavini s repičinim uljem na sadržaj metilestera, tj. na stupanj konverzije

5. ANALIZA KARAKTERISTIKA LABORATORIJSKE I POGONSKE PROIZVODNJE BIODIZELA

5.1. Modeliranje procesa

Transesterifikacija se provodi u dva stupnja. Redoslijed i parametre koraka u pojedinim stupnjevima prikazuju Tablice 5.1. i 5.2.

Tablica 5.1. Parametri I. transesterifikacije

Transesterifikacija I				
Korak	Vrijeme (min)	Količina (kg)	Miješanje (o/min)	Temp. (°C)
Doziranje ulja	5	1564		60
Miješanje do temp.		1564	250	60
Doziranje katalizatora	5	200-230	250	60
Miješanje do temp.	5	1774	250	60
Reakcija	15-30	1774	250	60
Stajanje	1	1774	0	60
Prepumpavanje	5	1774	250/0	60
Separacija	720	1774	0	60

Tablica 5.2. Parametri II. transesterifikacije

Transesterifikacija II				
Korak	vrijeme (min)	količina (kg)	miješanje (o/min)	t (°C)
Doziranje ulja	5	1513		60
Miješanje do temp.		1513	250	60
Doziranje katalizatora	5	30 - 40	250	60
Miješanje do temp.	5	1547	250	60
Reakcija	15 - 30	1547	250	60
Stajanje	1	1547	0	60
Prepumpavanje	5	1547	250/0	60
Separacija	720	1547	0	60

Korištena koncentracija katalizatora je od 2,5-4,0%.

Katalizator se priprema otapanjem i reakcijom natrijevog hidroksida s metanolom, te se tako dobije smjesa metanolata i metanola koja se dozira u reakcijsku smjesu i naziva "katalizator".

Redoslijed i parametre koraka u pojedinim stupnjevima pripreme katalizatora prikazuje Tablica 5.3.

Tablica 5.3. Priprema katalizatora

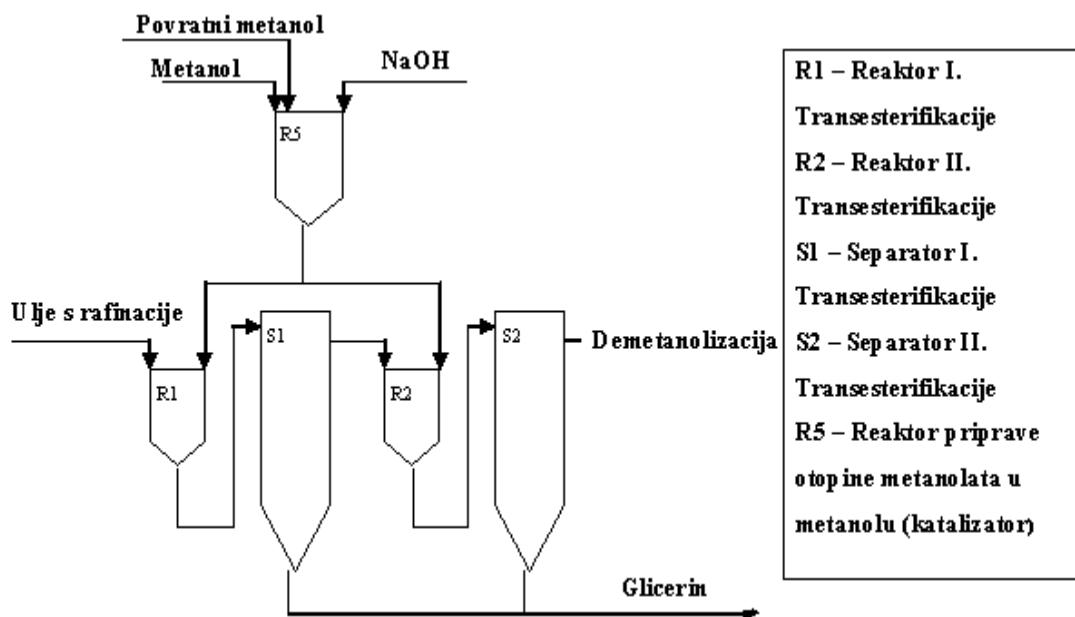
Korak	Vrijeme (min)	Količina (kg)	T (°C)
NaOH	15	100 - 175	
Povratni metanol	30	400 - 900	30 - 40
Svježi metanol	150	2903	30 - 40
Miješanje samo	5	4070	30 - 40
Miješanje pumpom	30 - 150	4070	30 - 40
Uzorak			30 - 40

Turbinska miješalica radi na 250 o/min.

Pumpa ima protok $20 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$

Količina povratnog metanola je 10-15%.

Cijeli proces pripreve katalizatora i procesa transesterifikacije shematski prikazuje Slika 5.1.:



Slika 5.1. Shematski prikaz pripreme katalizatora i transesterifikacije

Promjenljivi kontrolni parametri I. i II. transesterifikacije koji utječu na stupanj konverzije, te sastav i svojstva reakcijske smjese, su:

- vrijeme reakcije;
- doziranje katalizatora;
- temperatura reakcije;
- koncentracija katalizatora;

- brzina miješanja.

Promjenljivi kontrolni parametri pripreme katalizatora koji utječu na stupanj konverzije, te sastav i svojstva reakcijske smjese su:

- doziranje natrijevog hidroksida, metanola i povratnog metanola

Parametri koji također utječu na konverziju i iskorištenje, a uvjetovani su ulaznim karakteristikama sirovina, tj. ne pripadaju kontrolnim parametrima samog procesa su:

- vrsta ulja;
- vrsta katalizatora;
- kvaliteta ulja;
- kvaliteta katalizatora i metanola, te povratnog metanola.

Specifikacije, tj. kvantitativni parametri sastava međuproizvoda I. i II. transesterifikacije koji utječu na stupanj iskorištenja i konačnu kvalitetu, a mogu se regulirati kontrolnim parametrima transesterifikacije i pripreme katalizatora su:

- sadržaj sapuna;
- stupanj konverzije, tj. sadržaj metilestera te mono-, di- i triglicerida, kao i ukupnog i slobodnog glicerola;
- sadržaj slobodnog NaOH;
- sadržaj metanola.

U daljnjem pregledu naglasak će biti samo na stupanj konverzije i sadržaj sapuna, jer to su specifikacije koje se u najvećoj mjeri mijenjaju promjenom kontrolnih varijabli.

Ove dvije varijable u značajnoj mjeri utječu na konačnu kvalitetu proizvoda i iskorištenje procesa. Općenito, s povećanjem stupnja konverzije raste sadržaj sapuna i time pada iskorištenje procesa i obrnuto. Cilj je naći optimalne vrijednosti kontrolnih parametara kako bi se postigla maksimalna konverzija uz minimiziranje stvaranja sapuna.

S obzirom da je optimalna brzina miješanja zadana i ne može se mijenjati, njen utjecaj se neće dalje istraživati.

Vrijeme reakcije je zadano kapacitetom pogona, a kako su i reaktori već izračunati na doziranje zadanog volumena u jednoj šarži, to vrijeme neće biti promatrano kao kontrolna varijabla, već će se smatrati zadanom.

Temperatura reakcije je vezana na vrijeme, a s obzirom da je zadana temperatura 60 °C blizu vrelišta metanola, sniženjem temperature bi se produžilo vrijeme reakcije. Velike

promjene temperature nema smisla istraživati na ovom konkretnom primjeru, te će se temperatura od 60 °C smatrati zadanom.

5.1.1. Analiza laboratorijske eksperimentalne proizvodnje biodizela

Svrha eksperimentalne proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja je njeno optimiranje s obzirom na dobivenu kvalitetu. Treba odrediti ovisnost stupnja konverzije, tj. sadržaj metilestera, te mono-, di- i triglicerida, kao i ukupnog i slobodnog glicerola, te sadržaj sapuna u međuproizvodu, ovisno o količini doziranja te koncentraciji i alkalitetu katalizatora.

5.2. Prikaz eksperimenta

Pripravljen je katalizator različitih koncentracija i takvom katalizatoru analitički određivan alkalitet. Katalizator je doziran uz miješanje u različitim količinama na prethodno zagrijano rafinirano ulje i smjesa je miješana još 25 minuta nakon postizanja temperature od 60 °C. Nakon isteka vremena miješanje je zaustavljeno, a smjesa pretočena u lijevak za odjeljivanje, gdje je ostavljena da stoji 24 sata, zatim je gornji dio dekantiran, te u drugom stupnju dozirana nova količina katalizatora i ponovljen je postupak kao što je to već opisano za prvi stupanj.

Izrađeno je dva puta po 12 proba, tj. na repičino ulje dodavane su u I. transesterifikaciji četiri različite koncentracije katalizatora (2,0%, 2,5%, 3,0%, 4,0%) i to svaka u tri različita omjera na ulje (13%, 14%, 15%). U II. transesterifikaciji dodane su na svaku od proba iz I. transesterifikacije navedene koncentracije katalizatora u omjeru od 2,0% na prvotnu količinu ulja. Ispitane karakteristike repičinog ulja korištenog u eksperimentu prikazane su u Tablici 5.4.

Tablica 5.4. Karakteristike repičinog ulja

Parametar	Vrijednost
Voda (ppm)	1134,79
KB, kiselinski broj	0,55
Na-sapun	277,36
SB, saponifikacijski broj	184,00

Ispitane karakteristike metanola korištenog u pripravi katalizatora: voda (ppm) – 7693,57.

Karakteristike pripremljenog katalizatora prikazane su u Tablici 5.5.

Tablica 5.5. Karakteristike katalizatora

Koncentracija / %	Alkalitet kao w(NaOH) / %
2	0,74
2,5	0,92
3	1,10
4	1,30

Očita su odstupanja od stvarne koncentracije katalizatora i titracijom određenog alkaliteta.

S obzirom da je zaostatak suvišnog metanola u uljnoj fazi u vrlo malom udjelu u ukupnoj smjesi, a taj udjel ne utječe bitno na kalkulacije i razmatranja o kojima će ovdje biti govora, a također i to što radi ekonomičnosti metanol kao i biodizeli nisu određeni u međuproizvodu, u daljnjim razmatranjima i kalkulacijama se ta količina, iako se metanol poslije transesterifikacije izdvaja uparavanjem, zbog pojednostavljenja neće posebno naglašavati niti uzimati u obzir.

Istraživat će se samo sastav uljne faze međuproizvoda, pa će se zanemariti mala razlika u raspodjeli pojedinih komponenata ukupne reakcijske smjese između uljne i glicerolne faze pri različitim koncentracijama i doziranjima katalizatora, tj. uzet će se u obzir samo promjene koje se događaju u uljnoj fazi međuproizvoda.

Zbog bolje preglednosti u narednim tablicama neće biti u nazivu redaka i stupaca posebno navedeno da podaci u središnjem djelu tablice navode o sadržaju sapuna, kao i da je dodatak katalizatora u omjeru od 2,0% u II. stupnju transesterifikacije.

Ovisnost sadržaja Na-sapuna izraženih kao maseno ppm, u uljnoj fazi međuproizvoda nakon I. i II. transesterifikacije i separacije, o koncentraciji i doziranju katalizatora prikazana je u Tablici 5.6.

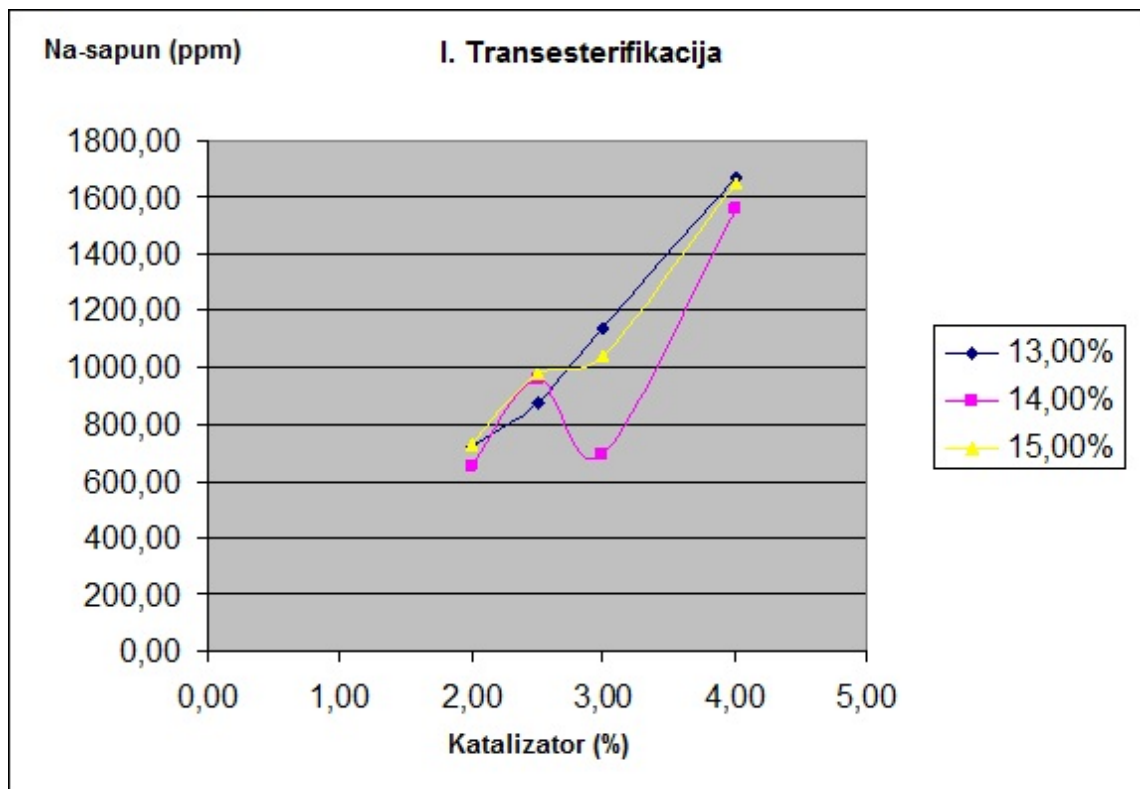
Tablica 5.6. Na-sapuni u I. i II. transesterifikaciji

I. transesterifikacija		Koncentracija katalizatora / %			
Parametar za praćenje	Doziranje katalizatora I. transesterifikacije %	2,0	2,5	3,0	4,0
Na-sapun, ppm	13,0	720,91	877,46	1136,32	1667,73
	14,0	650,28	961,21	696,58	1554,36
	15,0	728,88	977,32	1041,42	1647,02
II. transesterifikacija		Koncentracija / %			
Parametar za praćenje	Doziranje katalizatora II. transesterifikacije %	2,0	2,5	3,0	4,0
Na-sapun, ppm	13,0 + 2,0	1000,78	1237,56	1430,10	1727,30
	14,0 + 2,0	956,27	1238,53	1274,25	2063,28
	15,0 + 2,0	1236,47	1185,40	1357,55	1868,24

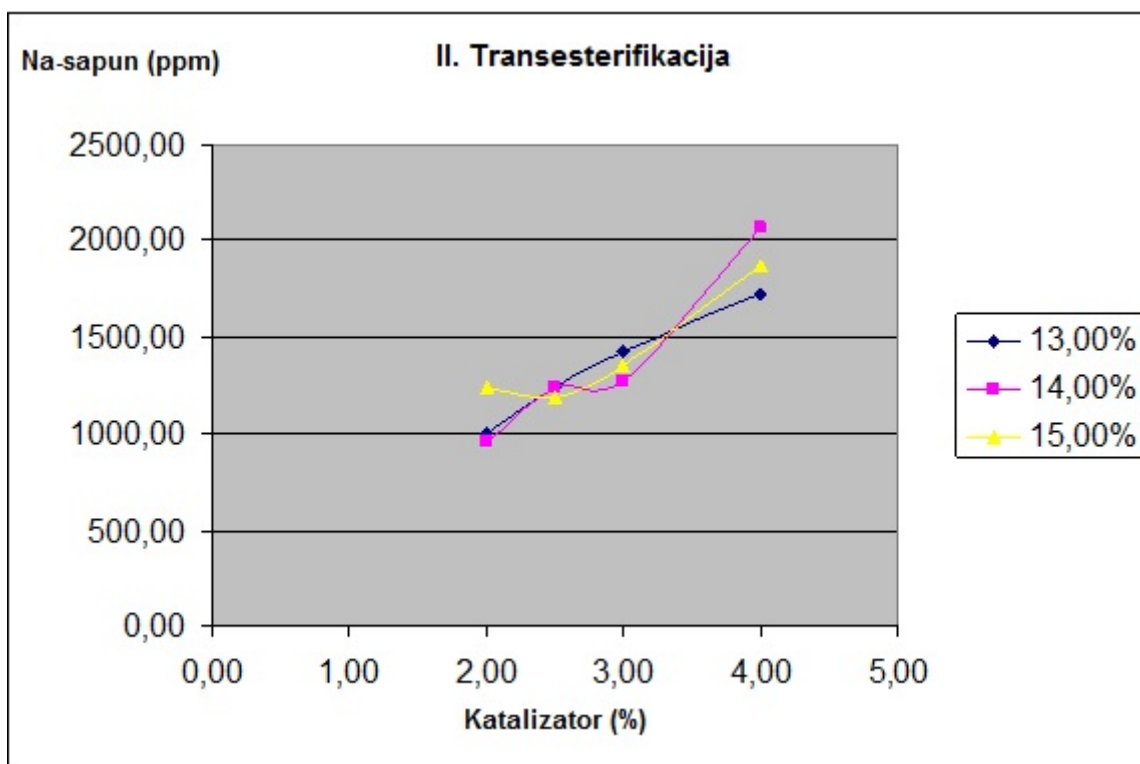
U središnjem djelu tablice su vrijednosti sadržaja sapuna. Na I. transesterifikaciju dozirane su količine katalizatora u navedenom masenom omjeru na ulje. Sastavljene su 4 otopine katalizatora i to od 2,0 %, 2,5 %, 3,0 %, i 4,0 %. Svaka od navedenih otopina dodavana je na ulje u omjeru od 13,0 %, 14,0 % i 15,0 %. Tako je nakon I. transesterifikacije dobiveno 12 uzoraka ulja. Na II. transesterifikaciju su dodane količine katalizatora u omjeru od 2,0% na ulje, i to tako da je svakom uzorku s I. transesterifikacije dodana ona ona koncentracija katalizatora koja mu je dodana na I. transesterifikaciji. Provedeno je tako jer se i u stvarnoj proizvodnji izradi otopina katalizatora jedne koncentracije pa se onda ista otopina dodaje na I. i II. transesterifikaciju.

Cilj je bio ispitati različite koncentracije katalizatora na ukupnu transesterifikaciju, i različite koncentracije katalizatora, utječu na sadržaj sapuna i stupnja konverzije.

Na sljedećim Slikama 5.2. i 5.3. prikazana je stvorena količina sapuna u ovisnosti o omjeru koncentracije katalizatora na I. i II. transesterifikaciji, za svaki od omjera katalizatora na ulje.



Slika 5.2. Na-sapuni u I. transesterifikaciji



Slika 5.3. Na-sapuni u II. transesterifikaciji

Iz Slika 5.2. i 5.3. je očito da je sadržaj Na-sapuna maseno, ppm aproksimiran eksponencijalnom funkcijom koncentracije, a ta funkcija ima oblik:

$Na - \text{sapun} = D \exp Ec + F$, pri čemu je:

$Na - \text{sapun}$ - sadržaj sapuna izraženih kao sapuni natrija u ppm;

c - koncentracija katalizatora;

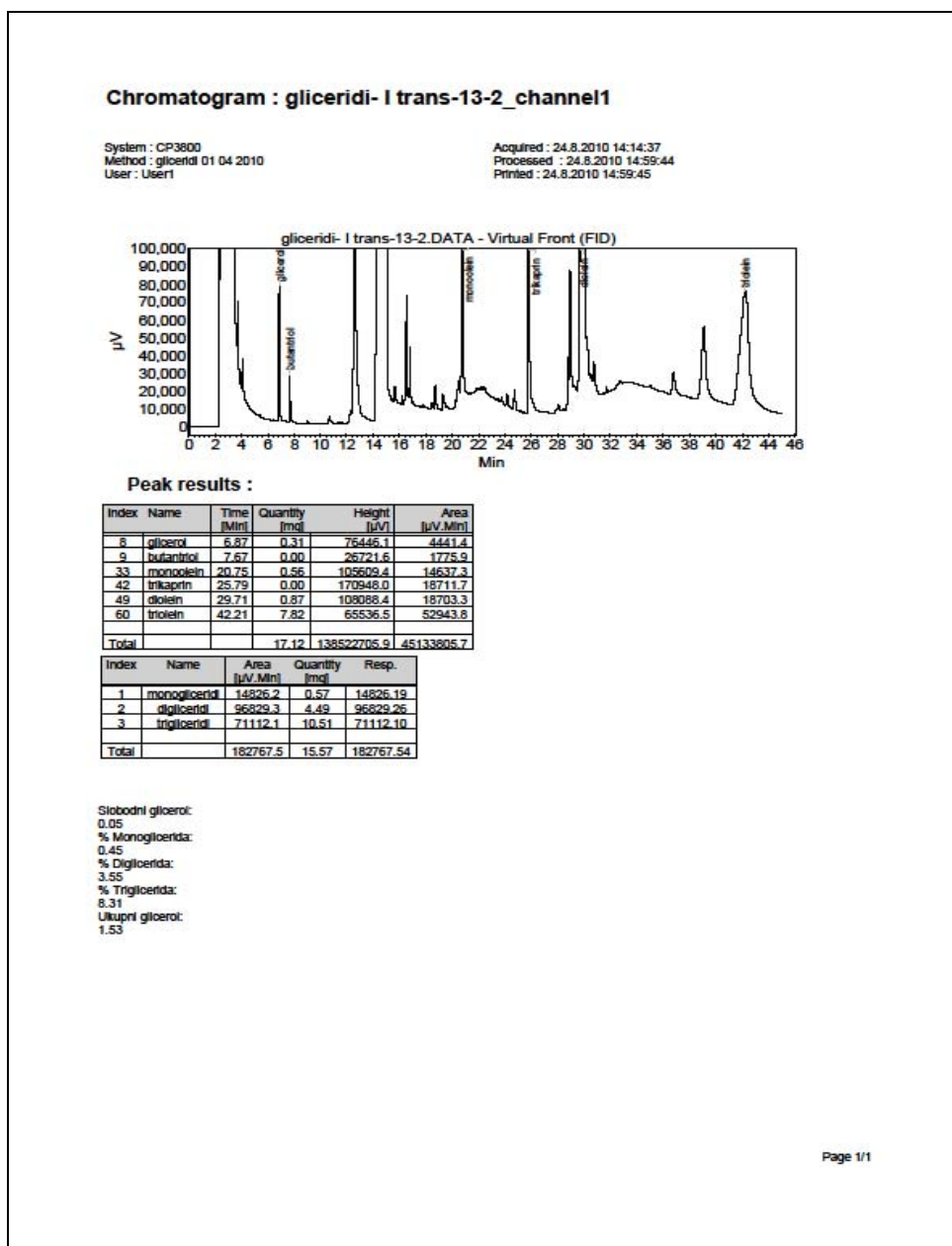
D, E, F - koeficijenti - racionalni brojevi.

Kromatografska analiza dobivenih biodizela rađena je na plinskom kromatografu, Varian 3800, prikazanom na Slici 5.4.



Slika 5.4. Plinski kromatograf Varian 3800

Na Slici 5.5. prikazana je kromatografska analiza biodizela dobivenog u I. transesterifikaciji izmjerena na plinskom kromatografu Varian 3800, a ostale kromatografske analize nalaze se u prilogu.



Slika 5.5. Kromatografska analiza dobivenog biodizela iz otpadnih ulja

Rezultati kromatografskih analiza I. i II. transesterifikacije prikazani su u Tablicama 5.7. i 5.8.

Tablica 5.7. Rezultati kromatografske analize uljne faze nakon I. transesterifikacije

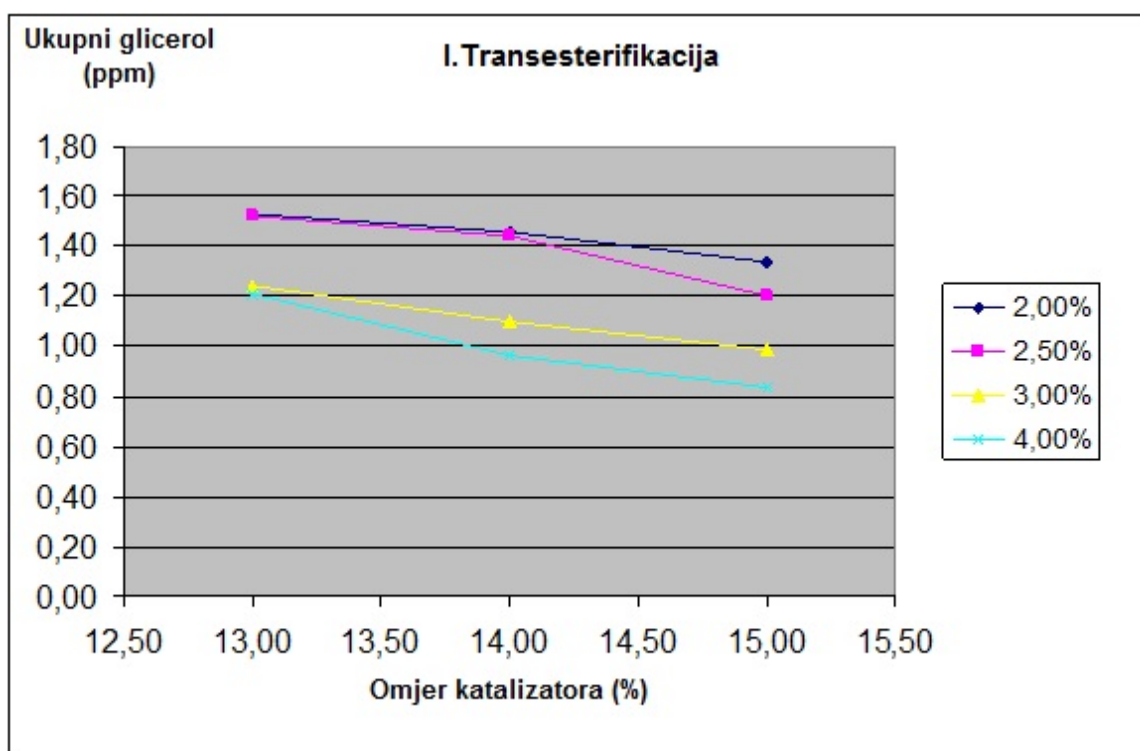
Parametri doziranja		Kromatografska analiza I. transesterifikacije				
Koncentracija /% NaOH	Omjer /% NaOCH ₃ + metanol	Monogliceridi, %	Digliceridi, %	Trigliceridi, %	Slobodni glicerol, %	Ukupni glicerol, %
2,00	13,00	0,45	3,55	8,31	0,05	1,53
2,00	14,00	0,40	2,85	8,99	0,02	1,46
2,00	15,00	0,38	2,47	8,38	0,02	1,34
2,50	13,00	0,49	3,68	8,22	0,01	1,52
2,50	14,00	0,42	2,72	8,98	0,01	1,44
2,50	15,00	0,24	2,15	7,58	0,05	1,20
3,00	13,00	0,37	2,89	6,94	0,01	1,24
3,00	14,00	0,29	2,13	6,85	0,61	1,10
3,00	15,00	0,23	1,78	6,33	0,02	0,99
4,00	13,00	0,23	1,93	8,27	0,01	1,21
4,00	14,00	0,15	1,53	6,72	0,01	0,96
4,00	15,00	0,17	1,37	5,67	0,02	0,84

Tablica 5.8. Rezultati kromatografske analize uljne faze nakon II. transesterifikacije

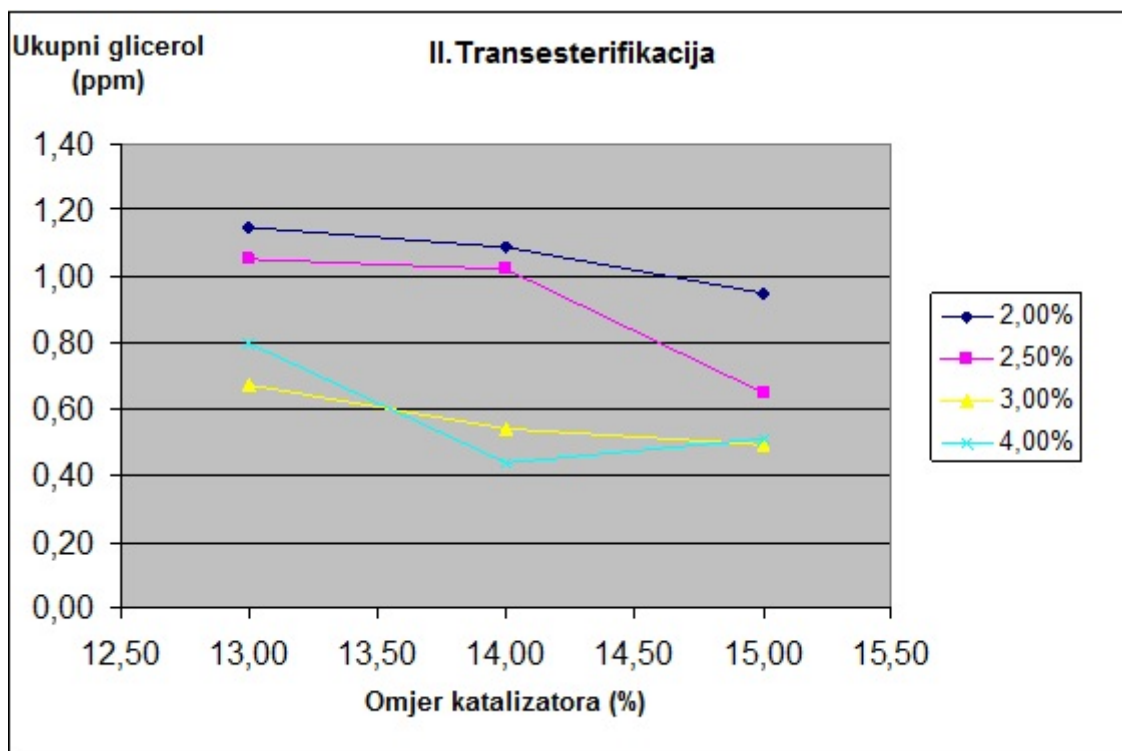
Parametri doziranja		Kromatografska analiza II. transesterifikacije				
Koncentracija /% NaOH	Doziranje /% NaOCH ₃ + metanol	Monogliceridi, %	Digliceridi, %	Trigliceridi, %	Slobodni glicerol, %	Ukupni glicerol, %
2,00	13,00	0,30	2,24	7,09	0,02	1,15
2,00	14,00	0,51	2,13	6,21	0,01	1,09
2,00	15,00	0,48	2,02	5,06	0,01	0,95
2,50	13,00	0,25	1,87	6,80	0,01	1,05
2,50	14,00	0,23	1,94	6,43	0,01	1,02
2,50	15,00	0,23	1,36	3,67	0,01	0,65
3,00	13,00	0,13	1,33	4,20	0,01	0,67
3,00	14,00	0,14	1,12	3,18	0,01	0,54
3,00	15,00	0,18	1,08	2,71	0,01	0,49
4,00	13,00	0,27	1,67	4,65	0,01	0,80
4,00	14,00	0,11	0,90	2,62	0,01	0,44
4,00	15,00	0,12	0,94	3,25	0,01	0,51

Zbog jezgrovitosti u narednim Slikama 5.6., 5.7., 5.8. i 5.9. su prikazane dvije kontrolne varijable: omjer katalizatora na ulje i koncentracija katalizatora, i samo jedna ovisna varijabla, ukupni glicerol. Ukupni glicerol koji je odabran kao ovisna varijabla sadržan je u nepoželjnim nečistoćama, tj. primjesama koje nisu metilester, a određene su ovom analizom. Navedene nečistoće odnose se na mono-, di- i trigliceride, te ukupni i slobodni glicerol.

Slike 5.6. i 5.7. prikazuju ovisnost sadržaja ukupnog glicerola o omjeru dodanog katalizatora na ulje u I. i II. transesterifikaciju uz navedene koncentracije katalizatora od 2,0%, 2,5%, 3,0% i 4,0%

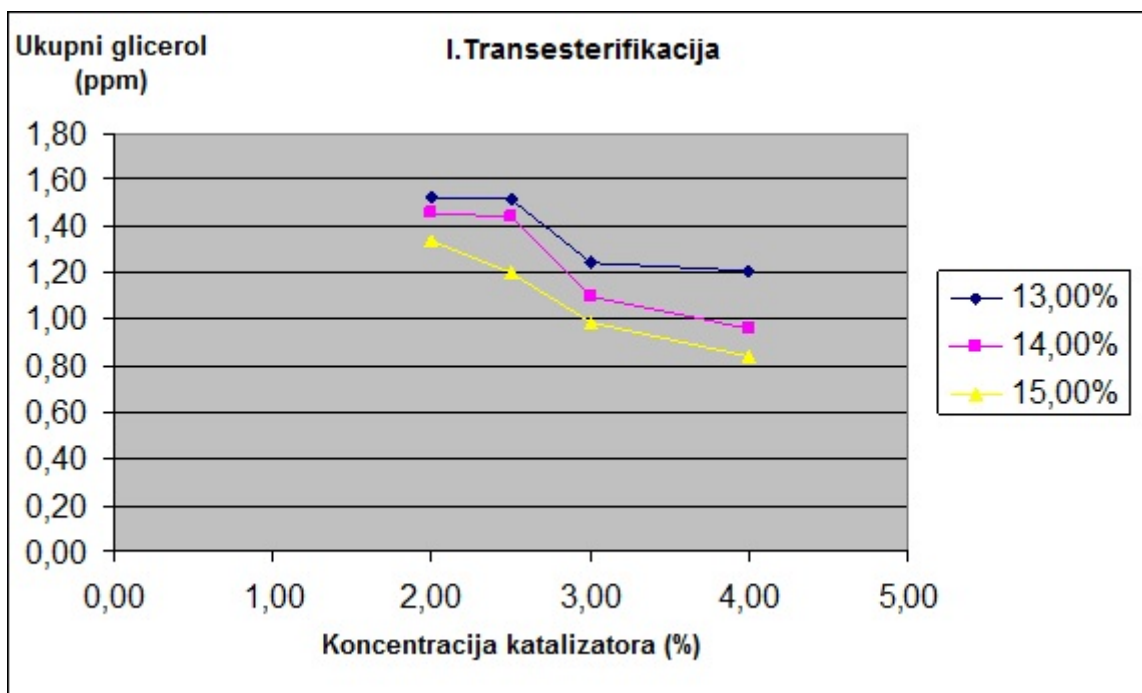


Slika 5.6. Ovisnost ukupnog glicerola o dodanom katalizatoru

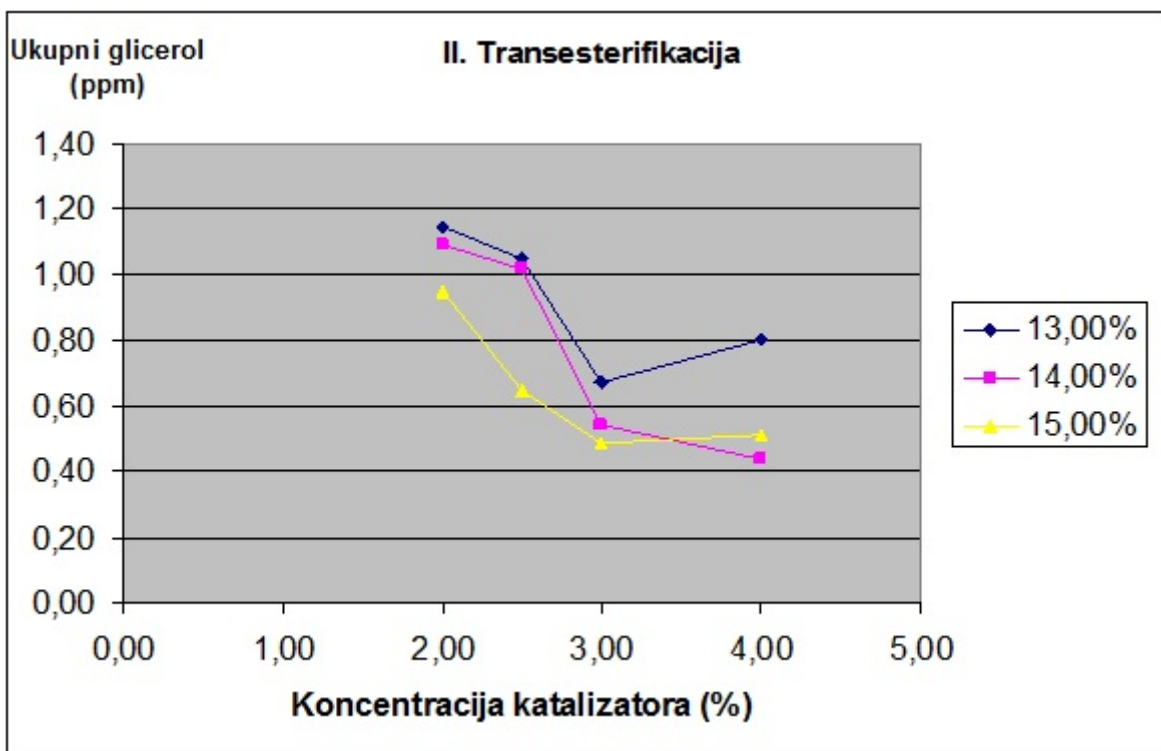


Slika 5.7. Ovisnost ukupnog glicerola o dodanom katalizatoru

Slike 5.8. i 5.9. prikazuju ovisnost sadržaja ukupnog glicerola o koncentraciji katalizatora za različite omjere dodatka katalizatora na I. i II. transesterifikaciji uz omjer katalizatora na ulje od 13, 0%, 14,0% i 15,0% (13kg katalizatora + 100kg ulja).



Slika 5.8. Ovisnost ukupnog glicerola o različitim omjerima katalizatora



Slika 5.9. Ovisnost ukupnog glicerola o različitim omjerima katalizatora

Iz navedenih tablica i slika može se zaključiti da sapuni eksponencijalno rastu s porastom koncentracije alkaliteta katalizatora. Međutim, što je omjer, tj. razlika između stvarne koncentracije i alkaliteta veća, taj porast je niži, pa se može raditi s jačim katalizatorom i tako postići veći stupanj konverzije uz minimalni porast sadržaja sapuna, pa prema tome i veće iskorištenje, ukoliko se postigne dovoljno nizak alkalitet katalizatora.

Stupanj konverzije raste linearno s porastom koncentracije katalizatora sve dok ne dođe do granice kad brzina stvaranja sapuna neutralizira i saponificira katalizator u toj mjeri da konverzija počne padati, tj. brzina stvaranja sapuna prelazi brzinu konverzije.

S porastom omjera dodatka katalizatora prema ulju, sadržaj sapuna, kao i stupanj konverzije linearno raste.

Porast stupanja konverzije više se povećava s povećanjem omjera katalizatora prema ulju, nego s povećanjem koncentracije katalizatora.

Nepotpunost transesterifikacije i izbijanje glicerida iz norme je rezultat nepravilne raspodjele doziranja količine katalizatora u I. i II. transesterifikaciji. Trebalo bi, kako se to obično radi, pojačati dodatak u II. reakciji, a smanjiti u I.

Količina vode u metanolu nije bitno utjecala na stupanj konverzije, što je vidljivo iz sadržaja sapuna, jer voda zbog pomicanja ravnoteže u smjeru nastajanja slobodnog natrijevog hidroksida i njegove neutralizacije s trigliceridima i metilesterima, stvaraju se

sapuni, slabi koncentraciju katalizatora i tako utječe na smanjenje konverzije. Mala koncentracija sapuna pokazuje da voda nije bitno smanjila koncentraciju katalizatora pa tako ni utjecala na konverziju. Iz ovoga je vidljivo da je moguće raditi i s povećanim količinama vode u metanolu do 7.000 ppm, čime se smanjuje trošak metanola, a i uređaji za destilaciju metanola ne moraju bit preskupi, već je dovoljna i Vigreuxova deflegmacijska kolona.

5.3. Analiza I

Svrha ispitivanja je primjena eksperimentalnog ispitivanja za određivanje optimalnih reakcijskih uvjeta kako bi se postigao što veći stupanj konverzije uz minimaliziranje sadržaja sapuna.

5.3.1. Prikaz ispitivanja

U I. transesterifikaciji je produljeno vrijeme reakcije, tj. zadržavanja reakcijske smjese u kontaktu u reaktoru prije pumpanja u separator.

U II. transesterifikaciji mijenjan je omjer doziranja katalizatora na uljnu fazu I. transesterifikacije.

Temperatura reakcije: 60 °C.

Dodatak katalizatora na R1: 204 kg.

5.3.2. Prikaz rezultata

Produljenje reakcijskog vremena nije bitno utjecalo na povećanje stupnja konverzije u I. transesterifikaciji. Povećanje dodatka katalizatora imalo je velik učinak na povećanje stupnja konverzije, ali je došlo i do značajnog povećanja sadržaja sapuna. Duljina trajanja reakcije od 20-30 minuta pri postojećim uvjetima je dovoljna da se postigne stanje ravnoteže. Rezultati su prikazani u Tablici 5.9.

Tablica 5.9. Analitički nalaz uzoraka

Karakteristika	Uzorci					
	R1 (reakcija 20 min.)	R1 (reakcija 30 min.)	R1 (reakcija 40 min.)	R1 (reakcija 50 min.)	R2 (34 kg metanol)	R2 (69 kg metanol)
Viskoznost na 40°C (mm ² /s)	5,10	5,09	4,99	5,11	4,19	4,04
Sadržaj sapuna (ppm)	1464,51	1515,31	1425,38	1427,94	1397,89	3820,96
Sadržaj monoglicerida (% m/m)	0,32	0,30	0,43	0,28	0,34	0,26
Sadržaj diglicerida (% m/m)	2,34	2,19	2,01	1,98	0,36	0,09
Sadržaj triglicerida (% m/m)	9,87	10,42	10,29	10,84	0,66	0,00
Sadržaj slobodnog glicerola (% m/m)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Sadržaj ukupnog glicerola (% m/m)	1,45	1,48	1,47	1,48	0,22	0,09
Sadržaj estera (% m/m)	77,75	76,90	81,06	78,29	80,70	94,68
Sadržaj biodizela linoleinske kiseline (% m/m)	5,63	5,63	5,43	5,64	5,28	5,48

Napomena: korišteni katalizator alkaliteta w (NaOH)~ 3,8%.

5.4. Analiza II

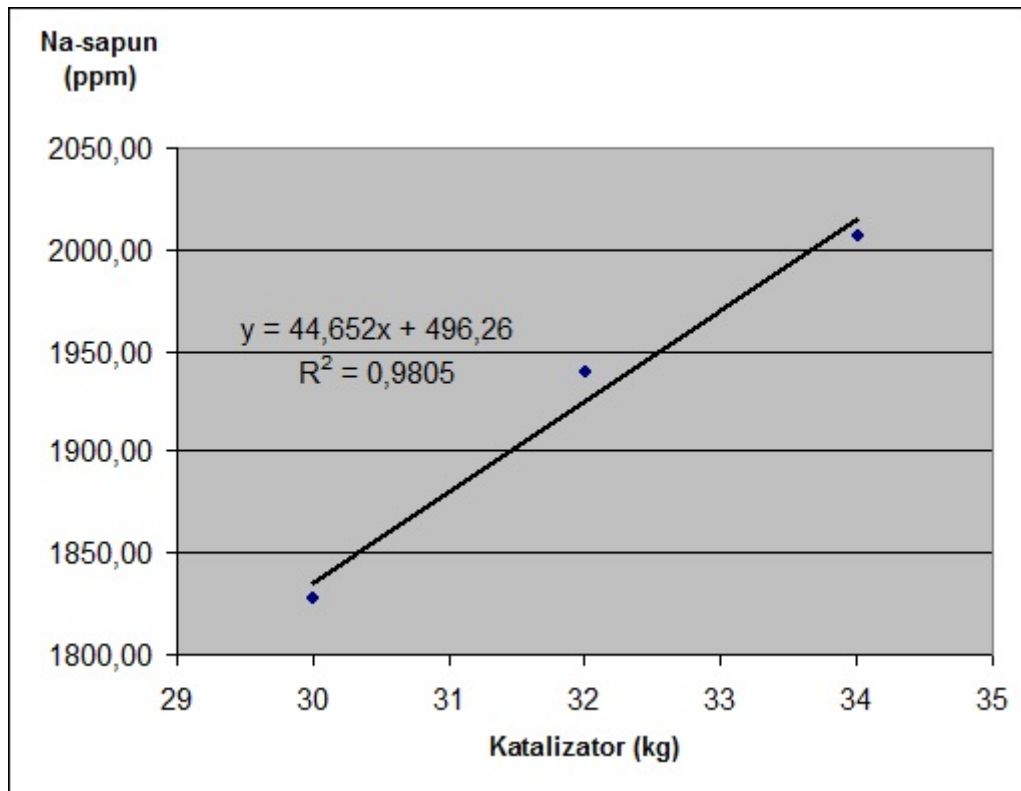
U II. transesterifikaciji, na istu količinu među proizvoda, dodavane su različite količine katalizatora i nakon završetka reakcije je uzorkovana jedna litra uzorka iz reaktora u bocu od 1 l i ostavljena 24 sata kako bi došlo do separacije. U uljnoj fazi nakon separacije određen je sadržaj sapuna. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 5.10. i na Slici 5.10.

Tablica 5.10. Dobiveni sapun u ovisnosti o katalizatoru

Dodatak katalizatora (kg)	Sadržaj sapuna (ppm)
30,00	1828,57
32,00	1939,68
34,00	2007,18

Ostali reakcijski uvjeti:

- temperatura: 60 °C;
- vrijeme: 20 minuta;
- količina ulja: 1.700 l.



Slika 5.10. Dobiveni sapun u ovisnosti o katalizatoru

Očita je linearna ovisnost sadržaja sapuna o promjeni dodatka katalizatora.

U II. transesterifikaciju ulazi međuproizvod koji već sadrži stanovitu količinu sapuna. Niži sadržaj sapuna dovodi do sjecišta regresijskog pravca sa osi y.

5.5. Analiza III

U svrhu sniženja alkaliteta katalizatora eksperimentirano je s izmjenama procedura i receptura oko pripreme katalizatora.

Priprema katalizatora uz otvoren poklopac reaktora i izloženost katalizatora atmosferi nije dala rezultate, već su alkalitet kao i koncentracija katalizatora, uslijed pojačanog hlapljenja metanola porasli, a razlika između alkaliteta i koncentracije bila je još niža.

Prilikom pripreme katalizatora stvarne koncentracije 3,4% miješano je cirkulacijskom pumpom 20 minuta. Uzet je uzorak alkaliteta 3,29%, a sadržaj vode 19285 ppm.

Uzorci katalizatora uzimani su u različitim vremenskim intervalima miješanja cirkulacijskom pumpom, a dobiveni su sljedeći rezultati prikazani u Tablici 5.11.

Tablica 5.11. Rezultat pripreme katalizatora

Vrijeme miješanja / min	Alkalitet /%	w (voda) / ppm
15,00	3,04	16987,13
45,00	3,28	18827,88
75,00	3,23	15558,27
105,00	3,16	
150,00	3,30	16934,97

Stvarna koncentracija je 3,4%.

Cijeli sadržaj NaOH topi se već nakon 15 minuta cirkulacije - provjereno vizualno.

Sadržaj vode u povratnom metanolu: 8303,14 ppm.

Udjel povratnog metanola ukupno u svim slučajevima je bio 13,0%.

Prethodnim pokusima u pogonu ustanovljeno da je dodatak povratnog metanola u granicama vode do 15000 ppm i udjela povratnog metanola do 15,0% nema većeg utjecaja na stvaranje sapuna i razlike u alkalitetu katalizatora. Pokuse provedene tijekom proizvodnje prikazuje Tablica 5.12.

Tablica 5.12. Sadržaj vode i sapuna

Voda (ppm)	Na-sapun (ppm)
12900,00	2360,00
14505,00	2470,00
7954,00	2445,00
7700,00	2230,00
10250,00	2420,00

Količina povratnog metanola: 15,0%, koncentracija katalizatora: 3,1%.

U lijevoj koloni je naveden sadržaj vode u povratnom metanolu, a u desnoj sadržaj sapuna nakon II. transesterifikacije.

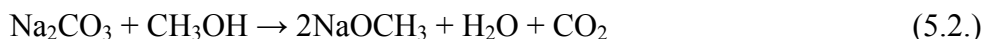
Prema sadržaju sapuna može se zaključiti da voda u navedenim granicama nema veći utjecaj na konverziju, jer je smanjenje konverzije indirektna posljedica povećanja sadržaja vode i to na način što voda pomiče ravnotežu ulijevo u procesu stvaranja metanolata, pa nastaje više slobodnog natrijevog hidroksida, koji reagira prije svega s uljem i nešto slobodnih masnih kiselina, ali i s nastalim biodizelom stvarajući sapune. Hidroliza ulja i biodizela u masne kiseline je pri uvjetima u kojima se transesterifikacija ne odvija, pa to nije način kojim nastaju sapuni.

Pomak u alkalitetu katalizatora također nema veza s promjenom u stvaranju sapuna, već je sadržaj nastalih sapuna isključivo u funkciji stvarne koncentracije katalizatora.

Iz Tablice 5.11. vidljivo je da je sadržaj vode u katalizatoru u pozitivnoj korelaciji s alkalitetom katalizatora. To se može objasniti stvaranjem karbonata koji smanjuju alkalitet. U početku reakcije stvaranja metanolata dio natrijevog hidroksida reagira s ugljičnim dioksidom koji se iz zraka otapa u metanolu po jednadžbi (5.1.) gdje se smanjuje alkalitet.



Natrijev karbonat reagira dalje s metanolom i daje metanolat po jednadžbi (5.2.) i povećava alkalitet i sadržaj vode.



Metanolat može ponovno reagirati s ugljičnim dioksidom i prisutnom vodom smanjujući tako alkalitet.

Ukoliko nastane previše karbonata ili su prisutni kao primjese u samom natrijevom hidroksidu, otopina će se zamutiti, jer su karbonati slabo topivi u alkoholima, pa prema tome i u metanolu.

Uzorku katalizatora alkaliteta 3,31 dodano još 100% maseno vode, tj. dodana masena količina vode jednaka je masi katalizatora. Teoretski se alkalitet trebao spustiti na 1,65, međutim, analizom je određen alkalitet 2,0. Razlog tome je pomak ravnoteže u smjeru stvaranja hidroksida koji su alkalniji od metoksida.

5.6. Analiza IV

U I. i II. transesterifikaciju dodavane su različite količine katalizatora, te je uzeta po 1 l uzorka u boce od 1 l i ostavljeno tri sata da se izdvoji glicerol. U uljnoj fazi je određen sadržaj sapuna i pokazatelj stupnja konverzije, tj. metilestera, mono-, di- i triglicerida, ukupnog i slobodnog glicerola. Koncentracija katalizatora je bila 3,40%.

U II. transesterifikaciji dodan je proizvod proizveden u I. transesterifikaciji sa dodatkom katalizatora od 210,0 kg.

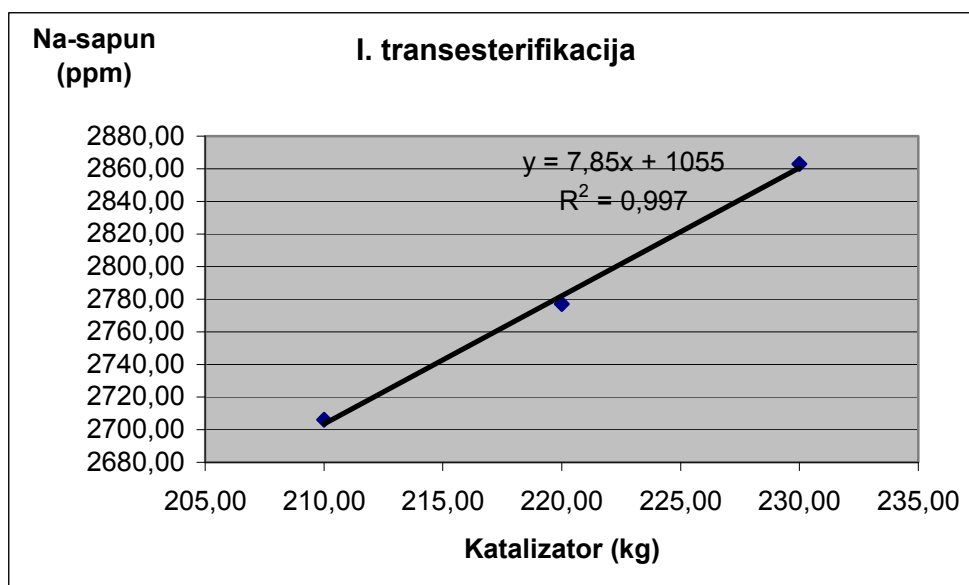
Korišteno je repičino ulje.

Rezultati ispitivanja I. i II. transesterifikacije dani su u Tablici 5.13.

Sadržaj sapuna u ovisnosti o dodanoj količini katalizatora prikazan je u Tablici 5.13. i na Slici 5.11.

Tablica 5.13. Na-sapuni u ovisnosti o katalizatoru

I. transesterifikacija	
Katalizator (kg)	Na-sapun (ppm)
210,00	2706,00
220,00	2777,00
230,00	2863,00
II. transesterifikacija	
Katalizator (kg)	Na-sapun (ppm)
17,00	2071,00
34,00	3150,00



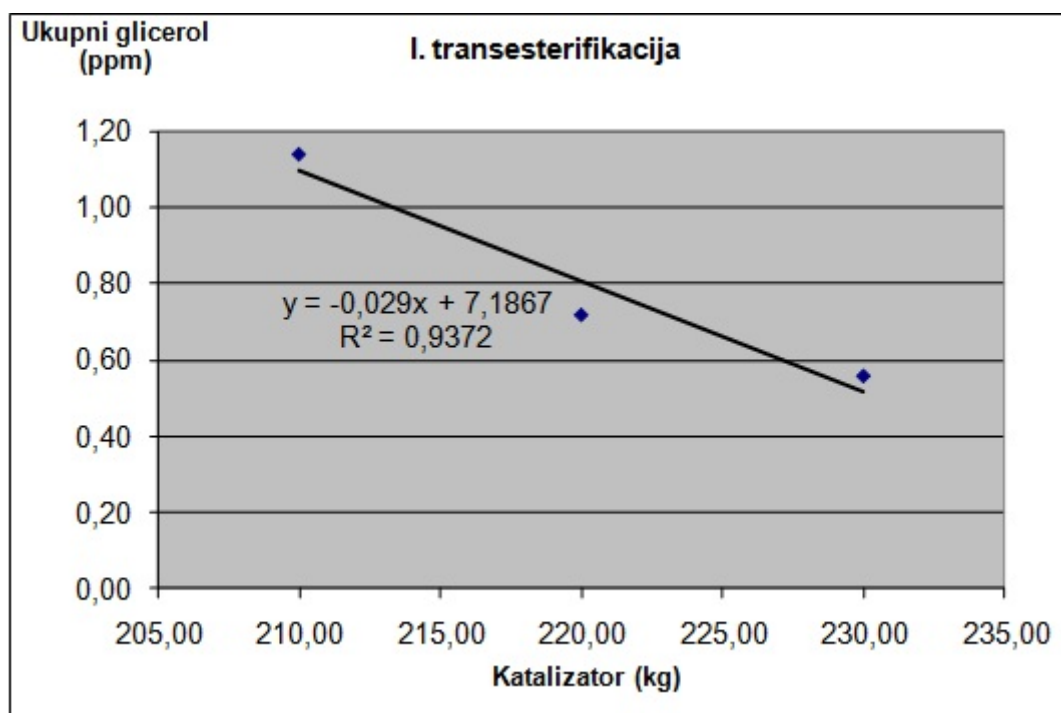
Slika 5.11. Sadržaj sapuna u ovisnosti o katalizatoru

Sadržaj glicerida, te ukupnog i slobodnog glicerola u uljnoj fazi u ovisnosti o dodanoj količini katalizatora prikazani su u Tablici 5.14. i na Slikama 5.12. i 5.13.

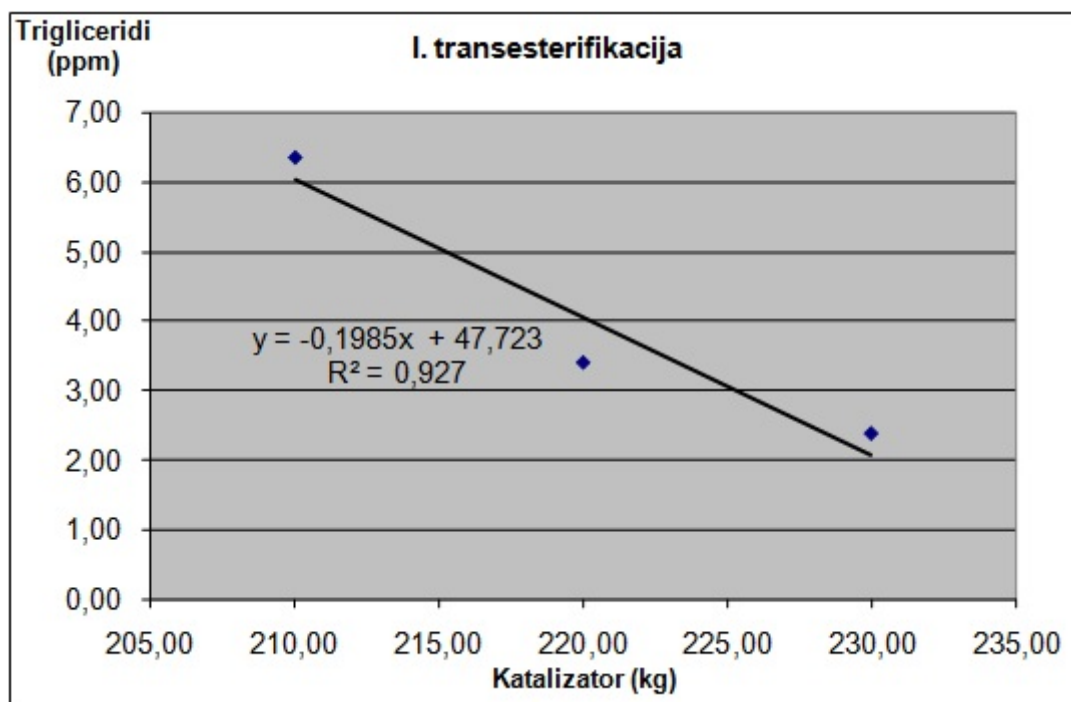
Tablica 5.14. Sadržaj glicerida i glicerola u ovisnosti o katalizatoru

Katalizator Doziranje / kg	I. transesterifikacija				
	Monogliceridi, %	Digliceridi, %	Trigliceridi, %	Slobodni glicerol, %	Ukupni glicerol, %
210,00	0,71	1,98	6,36	0,01	1,14
220,00	0,65	1,28	3,41	0,01	0,72
230,00	0,62	0,99	2,39	0,01	0,56
Katalizator Doziranje / kg	II. transesterifikacija				
	Monogliceridi, %	Digliceridi, %	Trigliceridi, %	Slobodni glicerol, %	Ukupni glicerol, %
17,00	0,88	0,34	0,27	0,01	0,31
34,00	0,49	0,07	0,00	0,02	0,15

Udjeli glicerida i glicerola dani su u ppm maseno.



Slika 5.12. Ukupni glicerol u ovisnosti o katalizatoru



Slika 5.13. Trigliceridi u ovisnosti o katalizatoru

5.7. Analiza V

Različiti dodaci i omjeri katalizatora dodavani su u I. i II. transesterifikaciji sa svrhom određivanja koji omjer će dati optimalni omjer sapuna, konverzije i dodatka katalizatora.

Koncentracija natrijevog hidroksida u katalizatoru je bila 3,0%.

Korišteno je repičino ulje s udjelom od 15% otpadnog jestivog ulja.

Količina uljne faze bila je 1700 L.

Uzeti su uzorci uljne faze iz separatora I. i II. transesterifikacije i to nakon što su količine proizvedene po danoj recepturi izašle iz reaktora iznosile 1,5 volumena separatora. Nakon što navedena količina proizvoda proizvedenog prema novo zadanoj recepturi za I. transesterifikaciju izašla iz reaktora, promijenjena je receptura i u II. transesterifikaciji, te je nakon izlaska količine od 1,5 volumena separatora uzet uzorak uljne faze.

Iza Tablice 5.15. je vidljivo da dodatak metanola u omjeru 80 / 20, kako preporučuje Cvengroš[37,38], ne daje tražene rezultate u smislu konverzije, a također i količina sapuna je dakako previsoka. Molarni omjer od 4,5 / 0,95 i koncentracija katalizatora po recepturi Cvengroša također bi bili previsoki i stvorili bi previše sapuna, a i konverzija bi bila upitna, jer bi se uslijed prevelike koncentracije slobodnog natrijevog hidroksida u katalizatoru sapuni stvarali brže nego metilesteri, što bi brzo trošilo katalizator i smanjilo konverziju.

Najbolji dodatak katalizatora bio je 205 kg u I. i 37 kg u II. transesterifikaciji, jer je rezultiralo najvećim stupnjem konverzije, uz najmanji utrošak metanola, a i količine sapuna su bile u prihvatljivim granicama. Ukupni rezultati analiza prikazani su u Tablici 5.15.

R1 označava reaktor za I. transesterifikaciju, a R2 označava reaktor za II. transesterifikaciju, prikazano u Tablici 5.15.

Prve dvije kolone u tablici prikazuju stvarno doziranje otopine katalizatora.

Kolone 3 do 5, metanol na ulje prikazuju maseni omjer, ζ dodanog metanola u reakcijskoj smjesi, metanola, katalizatora i ulja.

Kolone 6 do 8 prikazuju množinski omjer, r metanola na ulje.

Kolone 9 i 10 prikazuju dio smjese metanola koji je dodan na istu masenu količinu uljne faze u I. i II. transesterifikaciji.

Kolona 11 prikazuje ukupni maseni omjer NaOH na ulje u I i II. transesterifikaciji.

Kolone 12 i 13 prikazuju maseni udio nastalih sapuna u esterskoj fazi nakon I. i II. transesterifikacije.

Kolone 14 i 15 prikazuju maseni udio metilestera u esterskoj fazi (biodizel) nakon I. i II. transesterifikacije i separacije.

Tablica 5.15. Ukupni rezultati analiza proizvodnje

Stvarno doziranje (kg)		ζ metanol / ulje (%)			r metanol / ulje			Udio u dozi (%)		NaOH (%)	Na-sapun (ppm)		Metilester w (%)	
R1	R2	R1	R2	Ukupno	R1	R2	Ukupno	R1	R2		R1	R2	R1	R2
225,00	36,00	14,69	2,44	17,13	4,11	0,68	4,79	85,75	14,25	0,53	1119,18	3014,95		
225,00	36,00	14,69	2,44	17,13	4,11	0,68	4,79	85,75	14,25	0,53	1617,22	3581,35		
220,00	35,00	14,36	2,37	16,73	4,02	0,67	4,69	85,82	14,18	0,52	1273,62	4257,36		
225,00	34,00	14,69	2,31	17,00	4,11	0,65	4,76	86,43	13,57	0,53	1599,50	4401,26		
210,00	36,00	13,71	2,44	16,15	3,84	0,68	4,52	84,88	15,12	0,50	1387,79	3852,60		
200,00	45,00	13,06	3,05	16,11	3,65	0,85	4,50	81,06	18,94	0,50	2088,90	4442,90		
210,00	40,00	13,71	2,71	16,42	3,84	0,76	4,60	83,48	16,52	0,51	2736,22	5500,00		
197,00	45,00	12,86	3,05	15,91	3,60	0,85	4,45	80,82	19,18	0,49	1481,31	5783,46	89,8	95,1
210,00	37,00	13,71	2,51	16,22	3,84	0,70	4,54	84,53	15,47	0,50	1658,25	4378,74	90,55	98,49
205,00	37,00	13,38	2,51	15,89	3,75	0,70	4,45	84,21	15,79	0,49	1656,15	3518,57	90,55	98,6
225,00	27,00	14,69	1,83	16,52	4,11	0,51	4,62	88,92	11,08	0,51	1647,57	3005,70	89,73	96,45
225,00	30,00	14,69	2,03	16,72	4,11	0,57	4,68	87,84	16,16	0,52	1645,25	3159,56	89,69	94,36

5.8. Smjernice za optimalno modeliranje proizvodnje

- Pratiti kvalitetu ulaznih sirovina i paziti da su u skladu s traženim i iskustvenim specifikacijama.
- Temperaturu držati na 60 °C.
- Vrijeme reakcije na 20 minuta.
- Podešavati samo katalizator i to:
 - a) koncentraciju;
 - b) količinu.
- Podešavanje koncentracije i količine katalizatora prema sljedećim varijablama i prioritetima.
 1. Saponifikacijski broj: što je veći, to je manja količina i koncentracija katalizatora i obrnuto.
 2. Problemi s konverzijom:
 - a) količina (više za veću konverziju);
 - b) koncentracija (više za veću konverziju).
 3. Problemi sa sapunima:
 - a) koncentracija (smanjiti za manje sapuna);
 - b) količina (smanjiti za manje sapuna).Opcija: sniziti temperaturu do 45 °C i produžiti vrijeme reakcije. Pratiti laboratorijski konverziju i sapune.
 4. Problemi s gumama i separacijom povezanom s gumama i nečistoćama: smanjiti količinu dodanog katalizatora

U Tablici 5.16. sažeto je iznesen utjecaj najvažnijih kontrolnih parametara na parametre koji su najčešće predmet optimiranja transesterifikacije.

Tablica 5.16. Parametri za optimiranje transesterifikacije

Kontrolni parametri	Parametri optimiranja				
	Sapuni	Konverzija	Trošak	Iskorištenje	Vrijeme
Temperatura	>>>	<	>	>	<<<
Katalizator	>>>	>>>	>	<<	<<
Metanol	<<<	>>>	>>	<<	<<<
Voda	>>>	<<<	-	-	-
Miješanje	<<	>>	>	-	<<<
Vrijeme	>>>	>>>	>>>	>>>	-

-: nema izravni utjecaj;

> ili <: ima utjecaj;

>> ili <<: ima znatan utjecaj;

>>> ili <<<: ima izrazito znatan utjecaj.

Smjer strelica u lijevo < predstavlja utjecaj na smanjenje, a smjer strelica u desno > utjecaj na povećanje parametara optimiranja u proizvodnji biodizela iz otpadnih jestivih ulja.

Povećanje sadržaja vode u sirovinama i procesu smanjuje sadržaj katalizatora, sukladno tome i stupanj konverzije pada, a sadržaj sapuna raste, što smanjuje iskorištenje i otežava separaciju pa tako smanjuje efektivni kapacitet pogona i povećava trošak. Vodu je stoga poželjno imati što manje u svim fazama procesa.

Produženje vremena pozitivno utječe na potpunost reakcije (konverzije) i separacije, čineći proizvod kvalitetnijim i povećavajući iskorištenje. Međutim, produženje vremena procesa smanjuje definirani kapacitet i povećava udio fiksnih troškova. Sniženje temperature ili omjera reaktanata u procesu, kako bi se uvjeti prilagodili sirovini niže kvalitete, bitno utječe na produženje vremena procesa uz dvojbene rezultate, pa je vrijeme transesterifikacije najbolje držati zadanim i ne mijenjati, izuzev u slučaju kada imamo toliko jeftinu sirovinu da se produženje vremena procesa isplati kako bi se na taj način dobila potrebna kvaliteta proizvoda.

Optimalna brzina miješanja je zadana i ne može se mijenjati. Ako je miješanje intenzivnije (sve do $Re = 12400$), reakcija će se uslijed veće dispergiranosti disperzne faze, katalizatora i veće kontaktne površine sa kontinuiranom fazom, uljem odvijati intenzivnije, te će doći do manjeg stvaranja sapuna, pa prema tome i veće konverzije.

Temperatura reakcije je povezana s vremenom, a s obzirom da je zadana temperatura 60 °C blizu vrelišta metanola, sniženjem temperature bi se produžilo vrijeme reakcije, te tako porasli fiksni troškovi. S obzirom da je reakcija transesterifikacije blago egzotermna,

povišenje temperature u vrlo maloj mjeri smanjuje konverziju. Povišena temperatura radi smanjenja viskoznosti olakšava separaciju pa tako povećava iskorištenje. Pored toga, pri višoj temperaturi manje uljne faze zaostaje u glicerolu. Smanjenje viskoznosti pogoduje i brzini reakcije i učinku miješanja na disperziju katalizatora u ulju, pa tako skraćuje reakcijsko vrijeme i smanjuje trošak.

Koncentracija katalizatora povećava stupanj konverzije, ali i sadržaj sapuna, a kako sapuni imaju emulgirajući učinak, dolazi do otežane separacije i povećanih gubitaka uljne faze u glicerolu, smanjujući iskorištenje i povećavajući troškove proizvodnje biodizela. Sapuni također usporavaju separaciju. Sam natrijev hidroksid, s obzirom na svoj mali udjel u katalizatoru i ukupnoj reakcijskoj smjesi, neznatno utječe na povećanje troškova.

Povećanje omjera metanola i ulja povećava stupanj konverzije i smanjuje sadržaj sapuna pomičući ravnotežu u smjeru nastajanja metanolata. Smanjenjem koncentracije slobodnog natrijevog hidroksida smanjuje se njegov udio u reakcijskoj smjesi.

Veći dodatak metanola podiže troškove, jer se metanol dodaje u znatno većoj količini od natrijevog hidroksida. Međutim višak metanola s obzirom da je topiv u obje faze može usporavati i otežavati separaciju, te povećavati gubitke biodizela u glicerolu.

5.9. Analiza i zapažanja kod transesterifikacije u proizvodnji

Separacija sapuna

Dana 17.06.2010. izmjereno je 1.980 ppm sapuna u separatoru II. transesterifikacije. Dva mjeseca kasnije (17.08.2010.) u istom separatoru, na istom mjestu uzet je uzorak i sadržaj sapuna bio je 920 ppm. U navedenom razdoblju nije bilo proizvodnje.

Uzimani su uzorci iz separatora i reaktora II. transesterifikacije u tijeku proizvodnje, koji su svi bili proizvedeni pod istim uvjetima. Uzorci iz reaktora ostavljeni su stajati u zatvorenoj plastičnoj boci od jedne litre 12 sati, koliko je i proračunsko vrijeme zadržavanja smjese u separatoru. Rezultati su dani u Tablici 5.17.

Tablica 5.17. Rezultati transesterifikacije u pogonu

Dan	Sadržaj sapuna (ppm)	
	Separator	Reaktor
14.10.2010	3203,07	1848,45
18.10.2010	4432,09	2573,18
29.10.2010	4259,65	3150,29

Dana 21.10.2010. uzet je uzorak iz separatora II. transesterifikacije i pufer tanka koji slijedi iza njega. Uzorak pufer tanka je imao sadržaj sapuna 5.144,32 ppm, a separatora 5.164,32 ppm. Sadržaji u separatoru i reaktoru su proizvedeni pod istim uvjetima.

Prema rezultatima navedenima u tablici, sadržaj sapuna separiranih u boci je oko 40,0% manji nego u separatoru. Kad se uzme podatak o već spomenutom sadržaju sapuna u separatoru mjenom u intervalu stajanja od dva mjeseca, može se zaključiti da je izvedba separatora takva da ima relativno sporu separaciju. Kada bi separacija bila brža, moglo bi se raditi s većim koncentracijama katalizatora, što bi omogućilo veći stupanj konverzije uz maksimalno iskorištenje.

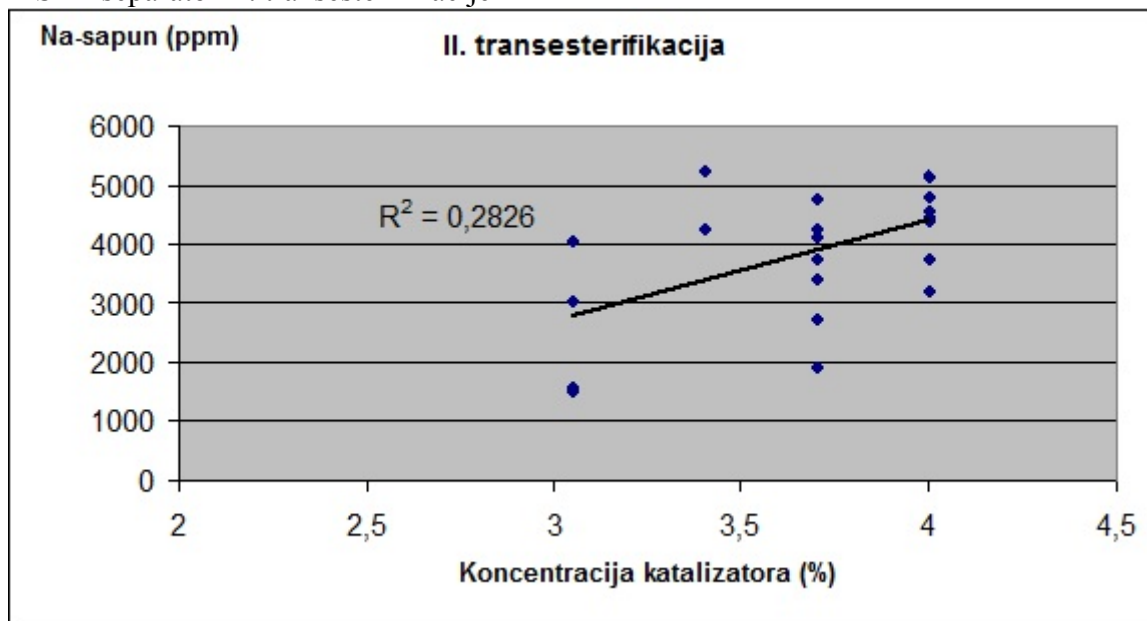
Sadržaj sapuna i smjese ulja

U Tablici 51.8. dani su sadržaji sapuna, te koncentracije i alkalitet katalizatora kao i smjese ulja, biljno i otpadno jestivo ulje, koje je ušlo u reakciju. Svi ostali parametri transesterifikacije, koji nisu navedeni u tablici, bili su nepromijenjeni. Na Slikama 5.14. i 5.15. prikazan je sadržaj sapuna u ovisnosti o koncentraciji katalizatora i alkalitetu.

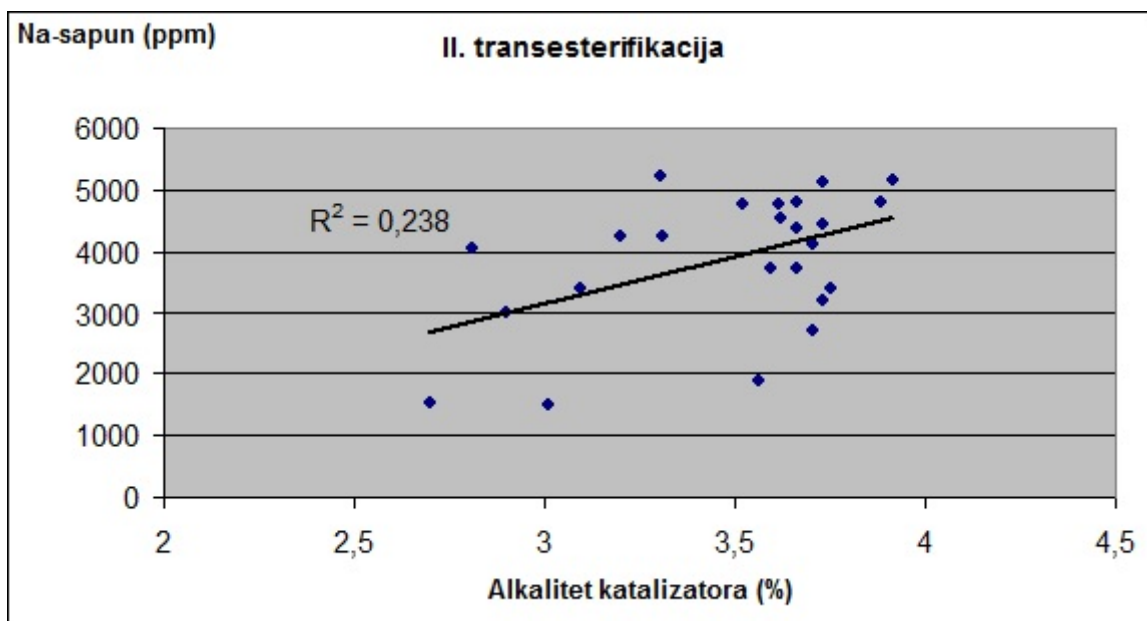
Tablica 5.18. Sadržaj sapuna i smjese otpadnog jestivog ulja

Smjesa ulja	Na-sapun S1 (ppm)	Na-sapun S2 (ppm)	Koncentracija katalizatora (%)	Alkalitet katalizatora (%)
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1552,00	1572,00	3,05	2,70
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1807,12	4040,81	3,05	2,81
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1541,96	3021,60	3,05	2,90
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1644,43	1517,27	3,05	3,01
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1488,83	1915,21	3,70	3,56
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1409,37	2725,49	3,70	3,70
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1296,57	4105,49	3,70	3,70
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1180,90	4790,44	4,00	3,88
Soja + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1237,68	5119,70	4,00	3,73
Soja 100%	1121,92	4791,92	4,00	3,66
Soja 100%	1139,45	3730,67	4,00	3,66
Soja 100%	1084,56	4382,68	4,00	3,66
Soja 100%	1059,89	4542,99	4,00	3,62
Soja 100%	1257,37	3203,07	4,00	3,73
Soja 100%	1089,18	4432,98	4,00	3,73
Repica 100%	1281,88	5164,32	4,00	3,91
Repica 100%	1196,90	4766,91	3,70	3,61
Repica 100%	1196,90	4766,91	3,70	3,52
Repica 100%	1274,04	3406,98	3,70	3,75
Repica 100%	1274,04	3406,98	3,70	3,09
Repica 100%	1208,00	3738,00	3,70	3,59
Repica 100%	1211,12	4235,98	3,70	3,31
Repica +25% otpadno jestivo ulje, fritto	1733,95	4259,65	3,40	3,20
Repica + 25% otpadno jestivo ulje, fritto	1187,59	5215,25	3,40	3,30

S1 - separator I. transesterifikacije.
S2 – separator II. transesterifikacije



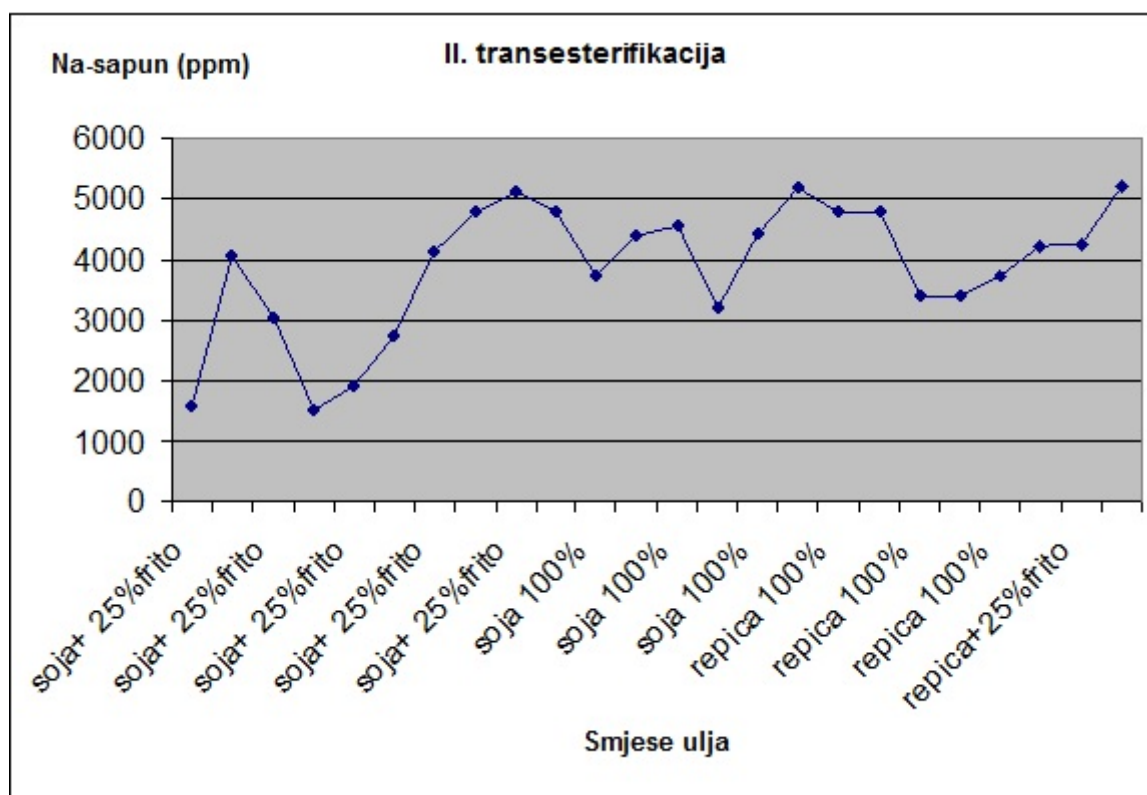
Slika 5.14. Ovisnost Na-sapuna o koncentraciji katalizatora



Slika 5.15. Ovisnost Na-sapuna o alkalitetu

Iz Slika 5.14. i 5.15. je vidljivo da je sadržaj sapuna u korelaciji s koncentracijom katalizatora, iako se u uvjetima stvarne proizvodnje ta korelacija ne može idealno opisati kao u slučaju laboratorijskog eksperimenta.

Ovisnost sadržaja sapuna i prema tome određivane koncentracije katalizatora nisu u nikakvoj korelaciji s nazivnim smjesama, već ovise isključivo o sastavu i kvaliteti ulja, što je vidljivo na Slici 5.16.



Slika 5.16. Na-sapuni u ovisnosti o različitim smjesama otpadnog ulja

U Tablici 5.19. prikazane su vrijednosti alkaliteta katalizatora i sadržaja sapuna u razdoblju od travnja do prosinca 2008. godine.

Korišteno ulje je bilo repičino. Svi parametri transesterifikacije, osim koncentracije i alkaliteta katalizatora, bili su nepromijenjeni.

Tablica 5.19. Vrijednost alkaliteta i sadržaji sapuna u biodizelu

Alkalitet kao w(NaOH) / %	Na-sapun S1 (ppm)	Na-sapun S2 (ppm)
3,86	1092,52	1564,24
3,9	1381,03	2005,69
3,77	1522,48	1947,88
3,96	1208,43	2438,93
4,01	1972,34	3268,79
3,77	1522,48	1947,88
3,73	1208,00	2438,93
3,73	1273,81	2190,75
3,7	1434,50	2999,88
3,68	1569,86	2996,80
3,46	2833,16	2547,03
3,52	1869,03	2203,94

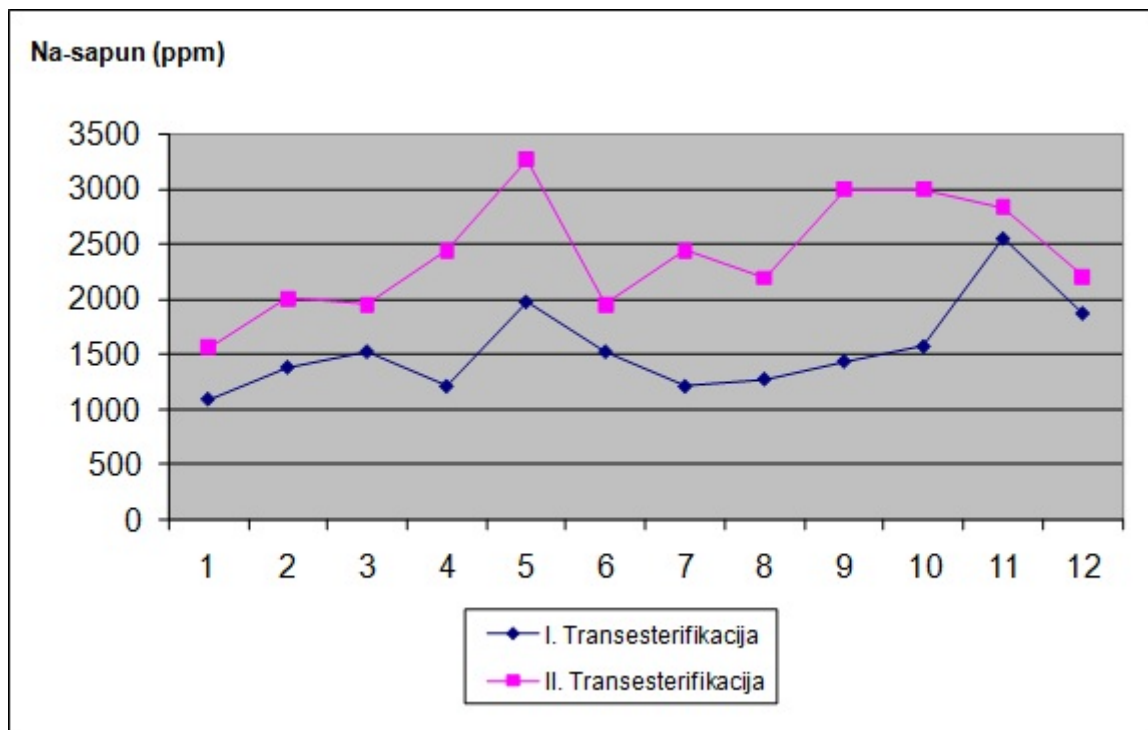
S1 - separator I. transesterifikacije.

S2 – separator II. transesterifikacije.

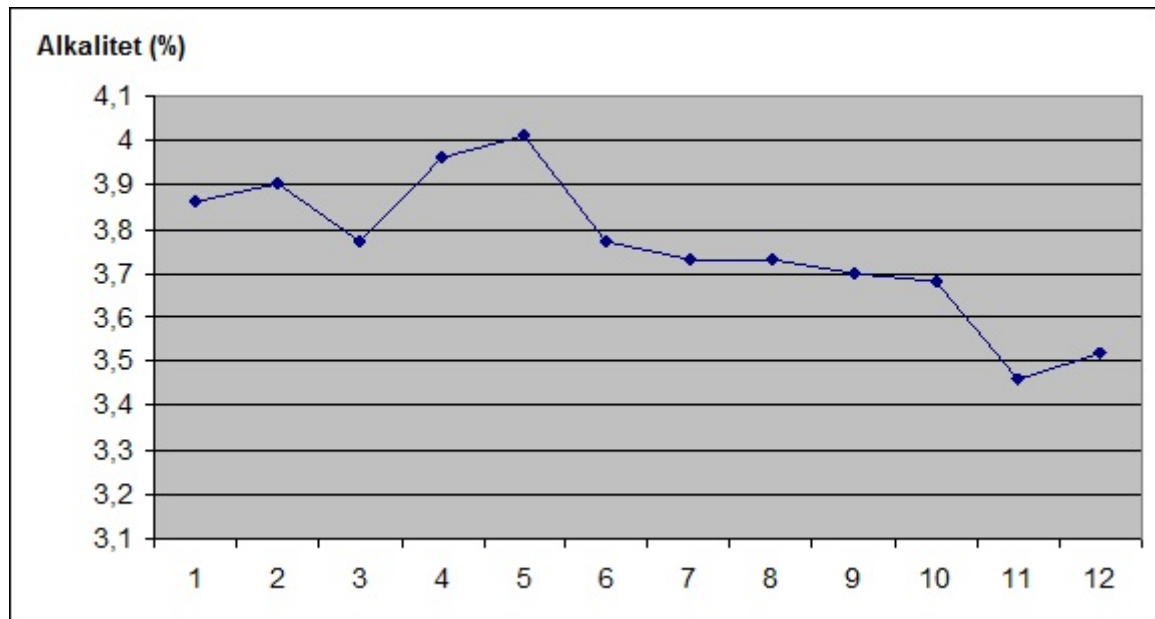
Kako su količine pojedinih sirovinskih smjesa koje u istom lotu ulaze u proces proizvodnje biodizela relativno male u odnosu na ukupni volumen procesnih posuda i aparata u sistemu, to dolazi do miješanja raznih sirovinskih smjesa pa nije moguće izvesti konkretne zaključke o ponašanju pojedinih sirovina ili sirovinskih smjesa u sistemu.

Iz niže navedene Slike 5.17. vidljivo je da porast količine sapuna na II. transesterifikaciji prati porast količine sapuna na I. transesterifikaciji.

Na Slici 5.17. je prikazan sadržaj sapuna, a na Slici 5.18. prikazana je promjena alkaliteta u istom razdoblju.



Slika 5.17. Sadržaj sapuna u I. i II. transesterifikaciji



Slika 5.18. Promjena alkaliteta katalizatora u istom razdoblju

Iz Slike 5.18. je vidljivo da padom alkaliteta pada i sadržaj sapuna. Ovaj pad nije uvijek srazmjernan, dijelom zbog postojanja razlike između stvarne koncentracije i alkaliteta, a kako je već prethodno utvrđeno, sadržaj sapuna ovisi isključivo o koncentraciji.

I iz prikazanih Slika 5.17. i 5.18. je također vidljivo da sadržaj sapuna i koncentracija kao i alkalitet katalizatora i nazivna smjesa ulja ili vrsta ulja nisu u korelaciji. Kvaliteta istog otpadnog ulja može varirati od spremnika do spremnika, pa čak i po slojevima unutar samog spremnika.

Zato je nemoguće odrediti model procesa isključivo prema tipu ulja ili smjesi ulja, već je stalno potrebno pratiti ključne parametre, koncentraciju sapuna, kiselinski broj, sadržaj vode i pH ekstrakta (voda s nečistoćama) u procesu proizvodnje biodizela i prema tome vršiti korekcije.

5.10. Rasprava dobivenih rezultata

Tražeći optimalne uvjete za dobivanje biodizela zahtijevane kvalitete, krenulo se od otpadnih sirovina pomiješanih u različitim udjelima s repičinim uljem.

Kao sirovine za probnu proizvodnju uzeta su tri tipa ulja: repičino, otpadno jestivo ulje iz McDonald's restorana, te mješavina otpadnih jestivih ulja iz svih ostalih reatorana i subjekata koji koriste ulja u procesima pripreme hrane. Razlog paralelne proizvodnje i usporedbe MCD ulja i ostalog otpadnog jestivog ulja je taj što se u McDonald's

restoranima za prženje koristi isključivo repičino ulje, koje se pravodobno zamjenjuje u skladu s važećim pravilnicima. Ostali restorani koriste sve vrste biljnog ulja, uključujući i palmino, a također i životinjsku mast, a ta ulja se ne mijenjaju pravodobno kao u McDonald's restoranima.

Zato, da bi se ispitalo kako stupanj degradacije ulja utječe na konačne karakteristike biodizela, i došlo do zaključaka u kojoj mjeri se otpadno jestivo ulje može koristiti za proizvodnju biodizela uz zadane zahtjeve kvalitete, korištena su ulja s različitim stupnjem degradacije i različitim udjelima u smjesi sa sirovim rafiniranim repičinim uljem.

Vidljivo je iz početne analize sirovine u Tablici 4.4. da viskoznost i hladna svojstva ulja ovise o stupnju iskorištenosti ulja. Drugim riječima, što je ulje više upotrebljavano, to mu se viskoznost i hladna svojstva pogoršavaju, što je posljedica degradacije, te termalne i oksidativne polimerizacije. Povećana viskoznost MCD ulja je rezultat sastava ulja od kojih potječe otpadno ulje i stupnja degradacije. Kod MCD to je repičino ulje, dok su to kod miješanog ulja suncokretovo, palmino ulje i životinjska mast koja sadrže masne kiseline kraćih lanaca, pa otuda i veća viskoznost kod MCD otpadnog jestivog ulja. Razlog povećanog kiselinskog broja kod MCD ulja je pečenje različitih vrsta hrane i pod različitim uvjetima.

Saponifikacijski broj je približno jednak za sva tri uzorka i uz razinu signifikantnosti od 5% možemo tvrditi da nema veće razlike. Skoro identične vrijednosti saponifikacijskog broja u sve tri sirovine pokazuju da polimeri nisu nastali povezivanjem masnih kiselina u duže lance preko funkcionalnih skupina, već su nastali polimeri po sastavu isključivo dimerni i oligomerni gliceridi. Iz toga se može zaključiti da nije došlo do krekiranja i cijepanja masnih kiselina čime bi se stvorile masne kiseline i aldehidi kraćih lanaca. U prilog ovoj tvrdnji ide i povećanje viskoznosti s povećanim stupnjem korištenja i degradacije ulja. Vrlo male varijacije u saponifikacijskom broju posljedica su nejednakog udjela različitih masnih kiselina u uljima različitog porijekla. Porast količine apsorbirane vode u ulju s povećanjem stupnja iskorištenja ulja je rezultat povećane količine polarnih spojeva u ulju, ali i kontakta ulja s vodom prilikom pripreme hrane.

Prvi korak u procesu bio je rafinacija otpadnog ulja, čiji je cilj bio sniženje kiselinskog broja te uklanjanje vode i nečistoća u procesu rafinacije tzv. alkoholnom neutralizacijom.

Sve smjese sirovina, otpadno ulje, NaOH i metanol podvrgnute su jednakim uvjetima u procesu eksperimentalne laboratorijske proizvodnje. Nisu zapažene razlike u ponašanju različitih uzoraka prilikom pojedinih operacija u procesu proizvodnje.

Rezultati analiza biodizela izneseni u Tablici 4.5. prikazuju da je stupanj viskoznosti biodizela u visokoj korelaciji sa stupnjem konverzije triglicerida u biodizel. Slijedi zaključak da Bez obzira na stupanj degradacije optimalnim modeliranjem procesa može se dobiti proizvod zadovoljavajuće viskoznosti iz otpadnog jestivog ulja. Rezultati u Tablicama 4.6 i 4.7 prikazuju da je udio otpadnog jestivog ulja u većoj mjeri utjecao na hladna svojstva nego stupanj konverzije, pa se može pretpostaviti da na hladna svojstva biodizela u većoj mjeri utječu promjene na molekulama nastale degradacijama otpadnog ulja prilikom njihova korištenja. Vidljivo je iz rezultata kako se hladna svojstva biodizela pogoršavaju sa stupnjem iskorištenosti ulja. Međutim, stupanj konverzije je ovisio o udjelu otpadnog jestivog ulja i njegovom stupnju iskorištenosti. Dakle, pogoršanje viskoznosti u biodizelu je neizravna, a pogoršanje hladnih svojstava izravna posljedica stupnja degradacije ulja. Iz Slika 4.23 i 4.24 je vodljivo da nepotpuno izreagirali trigliceridi zaostali u konačnom proizvodu znatno utječu na povećanje viskoznosti. Najveći utjecaj imaju monogliceridi, zatim digliceridi i na kraju trigliceridi. viskoznost biodizela je u funkciji ne samo stupnja konverzije već i zaostalih nepotpuno izreagiralih glicerida.

Za eksperimentalnu potrebu pripremljen je namjerno pregorjeli uzorak ulja za rafinaciju, pomiješani uzorak s 30% udjela otpadnog jestivog ulja se pregrijao preko 150 °C, tj. zagorio. Uzorak je ponovljen, zagoreni uzorak je nakon hlađenja pušten u daljnji cjelokupni proces kao zasebni, promijenio je boju i postao zelen, ali svi ostali fizikalno-kemijski parametri, koji su mjereni na uzorku istog sastava koji nije zagorio, nisu pokazali značajniju razliku.

Ispitivana je ovisnost između gustoće i koncentracije katalizatora, te između koncentracije i alkaliteta. Dobiveni rezultati su prikazani u Tablicama 4.1 i 4.2. Vidljivo je iz dobivenih rezultata da je gustoća u 100% ovisnosti o koncentraciji, kao i da je alkalitet u funkciji koncentracije.

Kao pogodna smjesa za proizvodnju biodizela je smjesa repičinog ulja sa udjelom otpadnog jestivog ulja od 20%. Zato je transesterifikacija te smjese detaljnije ispitana.

Iz Tablice 5.6. i Slike 5.2. i 5.3. je očito da je sadržaj sapuna u eksponencijalnoj ovisnosti s koncentracijom smjese dodanog katalizatora, a u linearnoj ovisnosti s omjerom smjese dodanog katalizatora.

Što je omjer, tj. razlika između stvarne koncentracije i alkaliteta veća, taj porast je niži, pa se može raditi s koncentriranijim katalizatorom i tako postići viši stupanj konverzije uz

minimalni porast sadržaja sapuna, pa prema tome i veće iskorištenje, ukoliko se postigne dovoljno nizak alkalitet katalizatora.

Stupanj konverzije raste linearno s porastom koncentracije katalizatora sve dok ne dođe do granice kada brzina stvaranja sapuna neutralizira i saponificira katalizator u toj mjeri da konverzija počne padati, tj. brzina stvaranja sapuna prelazi brzinu konverzije.

S porastom omjera dodatka katalizatora prema ulju, sadržaj sapuna, kao i stupanj konverzije linearno rastu.

Porast stupanja konverzije u većoj mjeri se povećava s povećanjem omjera katalizatora prema ulju, nego s povećanjem koncentracije katalizatora, što je vidljivo iz Tablica 5.7. i 5.8 i Slika 5.6., 5.7., 5.8. i 5.9.

Nepotpunost transesterifikacije i izbijanje glicerida iz norme rezultat je nepravilne raspodjele doziranja količine katalizatora u I. i II. transesterifikaciji. Trebalo bi, kako se to obično radi, pojačati dodatak u II. reakciji, a smanjiti u I.

Količina vode u metanolu nije bitno utjecala na stupanj konverzije, što je vidljivo iz sadržaja sapuna, jer voda zbog pomicanja ravnoteže u smjeru nastajanja slobodnog natrijevog hidroksida i njegove neutralizacije s trigliceridima, metilesterima i slobodnim masnim kiselinama, stvaraju se sapuni, slabi koncentraciju katalizatora i tako utječe na smanjenje konverzije. Mala koncentracija sapuna pokazuje da voda nije bitno smanjila koncentraciju katalizatora pa tako ni utjecala na konverziju, iz čega slijedi zaključak da je moguće raditi i s povećanim količinama vode u metanolu sve do 7000 ppm, čime se snižava trošak metanola, a i uređaji za destilaciju metanola ne moraju bit preskupi, već je za regeneraciju metanola koji se dobije uparavanjem esterske faze nakon transesterifikacije dovoljna i Vigreuxova deflegmacijska kolona.

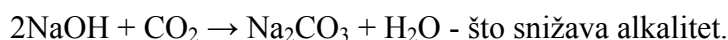
Kako bi se postigla što optimalnija konverzija uz minimiziranje sadržaja sapuna i troškova, potrebno je naći maksimalnu koncentraciju katalizatora, uz minimalni dodatak smjese katalizatora, i to tako da se postigne minimalni zadani stupanj konverzije, a da pritom sapuni ne prijeđu gornju zadanu granicu.

Iz Tablice 5.9. izrađene pogonskom analizom I. vidljivo je da produženje vremena reakcije više od 20 min ne mijenja stupanj konverzije ni sadržaj sapuna, pa se uz navedene uvjete, ravnoteža postiže nakon 20 min.

U Tablici 5.10. pogonske analize II. prikazano je kako omjer dodatka smjese katalizatora linearno utječe na porast nastajanja sapuna.

Iz analize III. i Tablice 5.11. može se zaključiti da voda u navedenim granicama nema veći utjecaj na konverziju, jer je smanjenje konverzije indirektna posljedica povećanja sadržaja vode i to na način što voda pomiče ravnotežu uljevo u procesu stvaranja metanolata, pa nastaje više slobodnog NaOH, koji reagira prije svega s uljem i nešto slobodnih masnih kiselina, ali i s nastalim biodizelom, stvarajući sapune. Hidroliza ulja i biodizela u masne kiseline se pri uvjetima u kojima se odvija transesterifikacija ne odvija, pa to nije način kojim nastaju sapuni.

Iz Tablice 5.11. analize III je vidljivo da je sadržaj vode u katalizatoru u pozitivnoj korelaciji s alkalitetom katalizatora. To se može objasniti stvaranjem karbonata koji snižava alkalitet. U početku reakcije stvaranja metanolata dio natrijevog hidroksida reagira s ugljičnim dioksidom, koji se iz zraka otapa u metanolu, po sljedećoj formuli:



Natrij-karbonat reagira dalje s metanolom i daje metanolat po formuli:



Metanolat može ponovno reagirati s ugljičnim dioksidom i prisutnom vodom snižavajući tako alkalitet.

Ukoliko nastane previše karbonata ili su prisutni kao primjese u samom natrijevom hidroksidu, otopina će se zamutiti jer su karbonati slabo topivi u alkoholima, pa prema tome i u metanolu.

Uzorku katalizatora alkaliteta 3,31 dodano još 100% maseno vode, tj. dodana masena količina vode jednaka je masi katalizatora. Teorijski se alkalitet trebao spustiti na 1,65, međutim analizom je određen alkalitet 2,0. Razlog tome je pomak ravnoteže u smjeru stvaranja hidroksida koji su alkalniji od metoksida.

Pogonska analiza IV je pokazala da sadržaj sapuna linearno raste s omjerom dodanog katalizatora, dok stupanj konverzije u I. transesterifikaciji nije optimalan, što prikazuju Tablice 5.13. i 5.14.

U pogonskoj analizi V različiti su dodaci i omjeri katalizatora dodavani u I. i II. transesterifikaciji sa svrhom određivanja koji omjer će dati optimalni omjer sapuna, konverzije i dodatka katalizatora. Rezultati su dani u Tablici 5.15.

Provedena su i mjerenja i analize u pogonskim uvjetima.

Koncentracija NaOH u katalizatoru je bila 3,0%.

Korišteno je repičino ulje s udjelom od 15% otpadnog jestivog ulja.

Uzimani su uzorci uljne faze iz separatora I. i II. transesterifikacije, i to nakon što su količine proizvedene po danoj recepturi izašle iz reaktora i iznosile 1,5x volumena separatora. Nakon što je navedena količina biodizela proizvedenog po novozadanoj recepturi za I. transesterifikaciju izašla iz reaktora, promijenjena je receptura i u II. transesterifikaciji, te je nakon izlaska količine od 1,5x volumena separatora uzet uzorak uljne faze.

Iza tablice je vidljivo da dodatak metanola u omjeru 80/20, kako preporučuje Cvengroš[37,38], ne daje tražene rezultate u smislu konverzije, a također je i količina sapuna prevelika. Molarni omjer od 4,5/0,95 i koncentracija katalizatora po recepturi Cvengroša također bi bili preveliki i stvorili bi previše sapuna, a i konverzija bi bila upitna, jer bi se uslijed prevelike koncentracije slobodnog NaOH u katalizatoru sapuni stvarali brže nego biodizel, što bi brzo trošilo katalizator i smanjilo konverziju, tj. stupanj iskorištenja.

Najbolji dodatak katalizatora bio je 205 kg u I., i 37 kg u II. transesterifikaciji jer je rezultirao najvećim stupnjem konverzije, uz najmanji utrošak metanola, a i količine sapuna su bile u prihvatljivim granicama.

6. ZAKLJUČAK

Otpadno jestivo ulje je u procesu pripreme hrane kemijski izmijenjeno pa nema iste fizikalno-kemijske i tehnološke karakteristike kao sirova i rafinirana biljna ulja i masti.

Sakupljeno otpadno jestivo ulje sadrži znatnu količinu nečistoća i primjesa, pa ga je prije procesa transesterifikacije potrebno prethodno rafinirati.

Glavne primjese u otpadnom jestivom ulju, koje je potrebno izdvojiti prije transesterifikacije, su mehaničke nečistoće, voda i slobodne masne kiseline.

Otpadno jestivo ulje uslijed povećane količine polarnih spojeva, što je posljedica oksidacijskih procesa, može apsorbirati veću količinu vode od biljnog ulja.

Ako procesu transesterifikacije prethodi rafinacija procesom alkoholne neutralizacije, tada je prethodno dovoljno izdvojiti samo slobodnu vodu u otpadnom jestivom ulju. Ostatak vode apsorbirat će glicerol.

Glavni pokazatelji kvalitete dobivenog biodizela iz otpadnog jestivog ulja jesu kinematička viskoznost i hladna svojstva.

Biodizeli proizvedeni iz otpadnih jestivih ulja imaju povećanu viskoznost i lošija hladna svojstva od biodizela proizvedenih iz čistog biljnog ulja, što je posljedica izmijenjene strukture masnih kiselina u procesima pripreme hrane.

Udjel otpadnog jestivog ulja u polaznoj sirovini ima utjecaj na glavne fizikalno kemijske karakteristike biodizela.

Kako bi se postigla što bolja kvaliteta biodizela iz otpadnih jestivih ulja, potrebno je otpadna ulja miješati sa biljnim uljem, jer se samo iz otpadnog jestivog ulja ne mogu zadovoljiti zahtjevi norme EN 14214.

Mješavine otpadnog jestivog ulja sa repičinim uljem u udjelu do 30% zadovoljavaju normu EN 14214.

Svi biodizeli proizvedeni u laboratorijskoj eksperimentalnoj proizvodnji biodizela iz uljnih mješavina imali su povećani udjel mono-, di- i triglicerida, a smanjen udjel biodizela u odnosu na normu EN 14214, što govori o nepotpunoj konverziji. Nepotpuna konverzija uzrokovana je nedovoljnim dodatkom smjese metanola i katalizatora i pogrešnim omjerom dodatka smjese metanola i katalizatora u odnosu na prvi i drugi stupanj transesterifikacije.

Uz iste uvjete proizvodnje s povećanjem udjela otpadnog jestivog ulja stupanj konverzije pada. Zato je potrebno s povećanjem udjela otpadnog jestivog ulja povećati vrijednosti kontrolnih varijabli transesterifikacije čije povećanje vodi prema većem stupnju konverzije, a te varijable jesu koncentracija i omjer dodataka smjese katalizatora i metanola prema uljnoj fazi.

Kinematička viskoznost biodizela je u visokoj negativnoj korelaciji sa sadržajem mono- di- i triglicerida i visokoj pozitivnoj korelaciji sa sadržajem metilestera u konačnom proizvodu.

Slobodni glicerol u svim konačnim proizvodima dobivenim u laboratorijskoj eksperimentalnoj proizvodnji bio je stupanj konverzije u transesterifikaciji, što se održava kao udjel metilestra te mono-, di- i triglicerida u konačnom proizvodu, u negativnoj je korelaciji s udjelom otpadnog jestivog ulja u polaznoj sirovini.

Hladna svojstva biodizela u visokoj su negativnoj korelaciji s udjelom otpadnog jestivog ulja u sirovini, što je također povezano s izmijenjenom strukturom masnih kiselina.

Koncentracija katalizatora u korelaciji je s njegovom gustoćom.

Alkalitet katalizatora najčešće je u korelaciji s njegovom koncentracijom, a vrijednosti alkaliteta uvijek su niže od stvarnih vrijednosti koncentracije.

Sadržaj sapuna u esterskoj fazi nakon transesterifikacije je u pozitivnoj eksponencijalnoj korelaciji s koncentracijom i alkalitetom katalizatora.

Sadržaj sapuna u esterskoj fazi nakon transesterifikacije je u pozitivnoj linearnoj korelaciji s količinom dodane smjese katalizatora i metanola, pri čemu je koncentracija ista.

S povećanjem udjela sapuna u reakcijskoj smjesi pada iskorištenje sirovine i procesa i otežavaju se procesi postreakcijske obrade proizvoda, što može rezultirati i nižom kvalitetom biodizela.

Povećanje stupnja konverzije je u pozitivnoj korelaciji s povećanjem koncentracije katalizatora i povećanjem omjera dodane smjese katalizatora i metanola.

Povećanje omjera dodane smjese katalizatora i metanola daje za isti udio povećanja veće promjene u stupnju konverzije, nego što daje povećanje koncentracije katalizatora pri istom dodanom omjeru.

Količina vode u katalizatoru od preko 7.000 ppm nije imala veći utjecaj na stvaranje sapuna niti na stupanj konverzije.

Omjer dodane smjese katalizatora i metanola od 2,0% maseno na estere u drugoj transesterifikaciji je prenizak da bi se dobio zadovoljavajući stupanj konverzije.

Temperatura reakcije u bazno katalitičkim procesima ima izrazit utjecaj na brzinu reakcije, pa je u svrhu uštede prostora i vremena i smanjenja fiksnog djela operativnog troška potrebno reakciju voditi na što višim temperaturama. Kako promjena temperature malo ispod vrelišta metanola nema veći utjecaj na porast sadržaja sapuna u reakcijskoj smjesi po završetku reakcije, to je temperaturu potrebno držati na optimalnih 60 °C. Uzimajući u obzir moguća odstupanja i oscilacije u sistemu regulacije temperature reaktora, a i kako bi se spriječilo pojačano isparavanje metanola, predlaže se zadanu temperaturu reakcijske smjese držati na optimalnih 60 °C.

Optimalni dodatak smjese katalizatora i metanola na prvom stupnju transesterifikacije je do točke infleksije krivulje u ovisnosti stupnja konverzije o omjeru dodane smjese katalizatora i metanola, na zadanoj temperaturi.

Optimalna količina dodanog katalizatora se podešava tako da se dobije traženo vrijeme do postizanja ravnoteže reakcije, a da količina sapuna nastalih u sporednim reakcijama bude u zadanim granicama.

Kako bi se postigla učinkovita separacija i dobio proizvod koji će nakon ekstrakcije biti dovoljne čistoće da zadovolji zahtjeve norme EN 14214, količina sapuna u esterskoj fazi nakon druge transesterifikacije može biti maksimalno 3.000 ppm maseno. Veći sadržaj sapuna smanjio bi iskorištenje i produljio vrijeme separacije.

Procesni parametri kojima se izravno, brzo i učinkovito može utjecati na stupanj konverzije i sadržaj sapuna pri modeliranju procesa u tekućoj proizvodnji biodizela jesu koncentracija i omjer katalizatora prema uljnoj fazi u reakcijskoj smjesi. Obje navedene kontrolne varijable s povećanjem vrijednosti daju veći stupanj konverzije, ali i veći sadržaj sapuna.

Prilikom modeliranja dvostupanjske bazno katalizirane transesterifikacije potrebno je prilikom pripreme i dodatka katalizatora za prvi i drugi stupanj reakcije parametre koncentracije i omjera dodatka katalizatora prema uljnoj fazi podešavati tako da sapuni u esterskoj fazi nakon druge transesterifikacije ne prijeđu 3.000 ppm maseno, a specifikacije proizvoda budu u skladu s traženim vrijednostima, kako bi konačni proizvod bio u zadanoj

normi, i to sve u zadanom vremenu reakcije definiranom kapacitetom pogona i optimalnoj zadanoj temperaturi od 60 °C.

Određivanje optimalnog modela dvostupanjske transesterifikacije u tekućoj proizvodnji može se svesti na određivanje optimalne koncentracije i omjera katalizatora.

Znanstveni doprinos ovog rada je u tome što su napravljena eksperimentalna ispitivanja koja su dala nove spoznaje o procesu proizvodnje biodizela iz otpadnog jestivog ulja. Pri tome su detaljno i duboko obrađeni i obješnjeni najznačajniji procesni parametri

Analize i podaci izneseni u ovom radu daju uvid u utjecaj udjela otpadnog jestivog ulja i procesnih parametara na proces proizvodnje, prije svega transesterifikacije, kao i na konačnu kvalitetu proizvoda. Iz analiza su izvedene praktične smjernice za optimalno modeliranje procesa koje mogu biti od izuzetnog značenja u svakodnevnoj proizvodnji. Rezultati rada daju podatke za određivanje sastava smjese sirovine s obzirom na željeni proizvodni trošak i zadane zahtjeve kvalitete.

Otpadne sirovine obuhvaćene ovim radom odnose se na otpadna jestiva ulja i masti podrijetlom iz procesa pripreme hrane. Buduća istraživanja mogu ići u smjeru ispitivanja upotrebe otpadnih ulja i masti iz drugih izvora, kao što su sporedni proizvodi životinjskog podrijetla te ulja i masti izdvojeni iz primarnog i sekundarnog mulja u procesu obrade otpadnih voda.

7. Literatura

- [1] Earth Trends and the International Energy Agency, 2006.
- [2] Keeling, C. D., Whorf, T. P., Atmospheric carbon dioxide record from Mauna Loa, CO₂ Research Group, University of California, La Jolla, SAD
- [3] EIA International Energy Outlook, 2007.
- [4] Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide, The Royal Society, Raven, J., London, 2005.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Fourth assessment report Climate Change 2007, Valencia, Spain, 2007.
- [6] Kyoto protocol to the United Nations frame convention on climate change, Kyoto, 1997.
- [7] Directive 2003 / 30 / EC of the European parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, Brussels, 2003.
- [8] USDA Foreign Agricultural Service, 2007.
- [9] Cameron C., The Diesel Pool: a 2020 Vision, Harts 11th European world refining & fuels conference, Brussels, 2006.
- [10] Woertz, P. A., From visionary to viable-the future of renewable fuels, Advancing Renewable Fuel Conference, 2006.
- [11] Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., urednici, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2004.
- [12] Diesel, R., Internal combustion engine, US Patent 608 845, 1898.
- [13] Jones, S., Peterson, C.I., Using unmodified vegetable oils as a diesel fuel extender, A literature review, University of Idaho, 2001.
- [14] Bruver, J.J., Boshoff, B.D., Hugo, F.J.C., Du Plessis, L.M., Fuls, J., Hawkins, C., Van der Walt, A.N., Engelbert, A. The utilization of sunflower seed oil as renewable fuel for diesel engines, In Agricultural Energy, 2, Biomass Energy / Crop production, ASAE Publications 4-81, St. Joseph, MI: ASAE, 1981.
- [15] Tahir, A.R., Lapp, H.M., Buchanan, L.C., Sunflower oil as a fuel for compression ignition engines, Vegetable Oil Fuels: Proceedings of the International Conference on plant and vegetable oil fuels, St. Joseph, 1982.
- [16] Goering, C.E., Schwab, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H., Heakin, A.J., Fuel properties of eleven vegetable oils, ASAE Paper, 81, 3579, 1981.
- [17] Schoeder, C., Rapessed oil as an alternative fuel for agriculture, Third international conference on energy use management, Berlin, 1981.
- [18] Bettis, B.L., Peterson, C.L., Auld, D.L., Driscoll, D.J., Peterson, E.D., Fuel characteristics of vegetable oil from oilseed crops in the Pacific Northwest, Agronomy, Journal, 74, 335, 1982.
- [19] Harwood, H.J., Oleochemicals as a fuel: mechanical and economic feasibility, J., Am Oil Chem. Soc., 61, 315, 1984.
- [20] Bartolomew, D., Vegetable oil fuel, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 286, 1981.
- [21] Ma, F., Hanna, M.A., Biodiesel production: A review, Bioresource Techn., 70, 1, 1999.
- [22] Adams, C., Peters, J.F., Raod, M.C., Schroer, B.J., Ziemke, M.C., Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: Endurance tests, J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1574, 1983.

- [23] Peterson, C.L., Auld, D.L., Korus, R.A., Winter rape oil fuel for diesel engine: Recovery and utilization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 1579, 1983.
- [24] Msipa, C.K.M., Goering, C.E., Karcher, T.D., Vegetable oil atomization in diesel engine, *Trans. ASAE*, 26, 1669, 1983.
- [25] He, Y.M., Bao, Y. D., Study of rapeseed oil as alternative fuel for single cylinder diesel engine, *Ren. Energy*, 28, 1447, 2003.
- [26] Ziejewski, M.Z., Kaufman, K.R., Pratt, G.L., In: *Vegetable oil as diesel fuel*, USDA, *Agric. Rev. Man.*, 106, 1983.
- [27] Ziejewski, M.Z., Kaufman, K.R., Schwab, A.W., Pryde, E.H., Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous microemulsions, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1620, 1984
- [28] Schwab, A.W., Pryde, E.H., Triglycerides-methanol microemulsions, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 6, 563, 1985.
- [29] Nichaus, R.A., Goering, C.E., Savage, L.D., Sorenson, S.C., Cracked, soy bean oil as a fuel for a diesel engine, *Trans. ASAE*, 29, 683, 1986.
- [30] Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 1781, 1988.
- [31] Alencar, J. W., Alves, P. B., Craveiro, A. A., Pyrolysis of tropical vegetable oils, *J. Agric. Food Chem.*, 31, 1268, 1983.
- [32] Ploch, D., Lozano, P., Rasoanantoandro, M. C., Graille, J., Geneste, P., Guida, A., Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils, *Oleagineux*, 48, 289, 1993.
- [33] J. Van Gerpen, Biodiesel production and fuel quality, 21.06.2007.
- [34] Tahir, A. R., Lapp, H. M., Buchanan, L. C., Sunflower oil as fuel for compression ignition engines, *Vegetable Oil Fuels: Proceedings of the International Conference on plant and vegetable oil fuels*, St. Joseph (1982)
- [35] Mortimer, N.D.: Evaluation of the comparative energy, environmental and socio-economic cost and benefits of Biodiesel, Draft Report for the Department for Environment, Food and Rural Affairs, London 2002.
- [36] Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2006.
- [37] Cvengroš, J., Cvengroševa, S., Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass and Bioenergy* 27, 2004. 173-181.
- [38] Kleinova, A., Cvengroš, J., Utilization of used frying oils / fats in FAME production, 2, 44 th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21 – 22, 2009.
- [39] Pickard, M.D., *By – Products Of Seed Processing*, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixths Edition, 391 – 394, 2006.
- [40] David, M. Kargbo, Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges, *Energy Fuels*, 24, 2791 – 2794, 2010.
- [41] Podaci o prikupljenom ulju iz McD restorana, Republika Hrvatska i Biotron d.o.o., 2010.
- [42] Agencija za zaštitu okoliša (2009): *Izvešće o otpadnim uljima za 2009. godinu*, Zagreb
- [43] Lotero, E., Goodwin, J.G., Bruce, D.A., Suwannakarn, K., Liu, Y., Lopez, D. E., The catalysis of biodiesel synthesis, *Catalysis*, 19, 41, 2006.
- [44] Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J., Leporq, S., Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils and alcohols, US Patent 5 908 946, 1999.
- [45] Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., *Appl. Catal. A-Gen.*, 257, 213, 2004.

- [46] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catal. Today*, 106, 190 (2005)
- [47] Mittelbach, M., Silberholz, A., Koncar, M., Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides, *Oils-Fats-Lipids, Proceedings of the 21st world congress of the international society for fats research*, Den Haag, 407, 2000.
- [48] Hoffman, P., Verfahren zur Herstellung von Carbonsaurealkylestern, insbesondere Fettsaurealkylestern und deren Verwendung, European patent, EP 0 198 243 (1986).
- [49] Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., Biodiesel fuel production by the transesterification of soybean and castor oils and the esterification of fatty acids using fixed bed reactor with solid superacid and amorphous zirconia catalysts, *Catal. Commun.*, 5, 721 (2004).
- [50] Vicente, G., Coteron, M., Martinez, M., Aracil, J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial crops and products*, 8, 29 (1998).
- [51] Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Techn.*, 98, 416 (2007).
- [52] Jeromin, L., Peukert, E., Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils, US patent 4 698 186 (1987).
- [53] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. Of Biosci.Bioeng*, 92, 405, 2001.
- [54] Nelson, L.A., Foglia, A., Marmer, W.N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73. 1 191, 1996.
- [55] Shinada, Y., Sugihara, A., Watanabe, Y., Samukava, T., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y., Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 355, 1999.
- [56] Fillieres, R.B., Benjelloun,-Milayah, B., Delmas, M., Ethanolysis, of rapeseed oil quantification of ethyl esters, mono-, di-, triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography, *J. Of Am.Oil Chem. Assoc.*, 72. 427, 1995.

8. Popis oznaka

Oznaka	SI jedinica	Opis
T	°C	temperatura
C	mol·dm ⁻³	koncentracija
c	mol·dm ⁻³	koncentracija
C _p	kJ·kg ⁻¹	specifična toplina
e		standardna pogreška
F		korekcijski faktor
h _g	MJ·kg ⁻¹	gornja ogrijevna vrijednost
ρ	kg·m ⁻³	gustoća
P	kPa	tlak
M	g·mol ⁻¹	molna masa
V	l	volumen
T _c	°C	temperatura zamućenja
T _p	°C	temperatura tečišta
T _{pl}	°C	temperatura plamišta
μm	m	mikro metar, 1·10 ⁻⁶ m
ν	mm ² ·s ⁻¹	kinematička viskoznost
Q	m ² ·h ⁻¹	protok

9. Popis kratica

ΔH	promjena entalpije
A	triglicerid (ulje)
A, B, C	ekstrakcije
AB	biodizel
ASTD	Američki standard za testiranje i mjerenje
ASTM	Američki standard za testiranje i mjerenje
B	metanol
BO	broj osapunjenja
CAS	Chemical Abstract Substract, kemijska tvar
CB	cetanski broj
CFPP	točka hladnog začepljenja filtera
CP	točka zamućenja
D, E, F	koeficijenti, racionalni brojevi
DFG	donja zapaljiva granica
DG	diglicerid
E	energija
e	standardna pogreška
EC	Europska komisija
EN	Europska norma
F	korekcijski faktor
FAME	Fatty Acid Methyl Esters, metil ester masnih kiselina
HRN	Hrvatska norma
IR	infracrveno zračenje
JB	jodni broj
KA	katalizator
KB	kiselinski broj
MCD	McDonalds restoran
MERU	metilester repičinog ulja
MG	monoglicerid

N	tank
PP	točka tecivosti
ppm	engl. parts per million, dio na milion, 10^{-6}
R	oznaka upozorenja
R	reaktor
R^2	koeficijent korelacije
S	oznaka obavještenja
S	separator
SAD	Sjedinjene Američke Države
T	toksičnost
TAG	triacil glicerol
TG	triglicerid
UNP	ukapljeni naftni plin

10. Popis slika i tablica

Slike

Slika 1.1. Izvori energije – I. skupina	5
Slika 1.2. Izvori energije – II. skupina.....	5
Slika 1.3. Industrijski pogon za proizvodnju biodizela	14
Slika 2.1. Blok shema i materijalna bilanca proizvodnje biodizela iz repičinog ulja [33, 35, 36].....	16
Slika 3.1. Prikaz dvostupanjskog kontinuiranog procesa proizvodnje biodizela.....	21
Slika 3.2. Shematski prikaz jednačbe dobivanja biodizela	22
Slika 3.3. Skladištenje natrijevog i kalijevog hidroksida	24
Slika 3.4. Spremnik za otpadno jestivo ulje.....	32
Slika 3.5. Reaktor rafinacije	41
Slika 3.6. I. transesterifikacija	49
Slika 3.7. Reaktori I. i II. transesterifikacije	50
Slika 3.8. Tankoslojni uparivač	55
Slika 3.9. Uparna stanica demetanolizacije	55
Slika 3.10. Reaktori I. i II. ekstrakcije	65
Slika 3.11. Reaktori ekstrakcije, miješalice i separator ekstrakta.....	66
Slika 3.12. Separatori I., II. i III. ekstrakcije	67
Slika 3.13. Gravitacijski separatori	69
Slika 3.14. Vakuumska pumpa za vodu	75
Slika 3.15. Separatori pare	76
Slika 3.16. Spremnik flow improvera i antioksidansa	78
Slika 3.17. Završna filtracija biodizela	78
Slika 3.18. Skladište finaliziranog biodizela	79
Slika 3.19. Shema proizvodnje biodizela iz mješavina otpadnih jestivih i biljnih ulja	83
Slika 4.1. Postupak s otpadnim uljem	85
Slika 4.2. Tehnološka obrada otpadnog jestivog ulja.....	86
Slika 4.3. Priprema katalizatora	89
Slika 4.4. Ovisnost koncentracije NaOH i gustoće katalizatora.....	91
Slika 4.5. Ovisnost koncentracije NaOH i alkaliteta	92
Slika 4.6. Shematski prikaz eksperimentalne laboratorijske proizvodnje biodizela.....	94
Slika 4.7. Analitička vaga	95
Slika 4.8. Pripremljeni uzorci ulja	95
Slika 4.9. Automatski potenciometrijski titrator Mettler Toledo.....	96

Slika 4.10. Shema reaktora za transesterifikaciju	97
Slika 4.11. Reaktor za proizvodnju biodizela	97
Slika 4.12. Reaktor za transesterifikaciju	98
Slika 4.13. Trostupanjska izvedba ekstrakcije	100
Slika 4.14. Shema protustrujne trostupanjske ekstrakcije.....	101
Slika 4.15. Lijevci za ekstrakciju	102
Slika 4.16. Uzdužni presjek gravitacijskog separatora	104
Slika 4.17. Ostwaldov viskozimetar.	105
Slika 4.18. Uređaj za testiranje hladnih svojstava.....	106
Slika 4.19. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu triglicerida	109
Slika 4.20. Kinematička viskoznost u ovisnosti o udjelu triglicerida	110
Slika 4.21. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida	110
Slika 4.22. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu diglicerida	111
Slika 4.23. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monoglicerida	111
Slika 4.24. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu monoglicerida	112
Slika 4.25. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu mono-, di- i triglicerida biodizela proizvedenog iz MCD i repičinog ulja	113
Slika 4.26. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu mono-, di- i triglicerida biodizela proizvedenog iz otpadnog jestivog mješanog ulja i repičinog ulja	114
Slika 4.27. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu otpadnog ulja u biodizelu.....	115
Slika 4.28. Ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu MCD ulja u biodizelu	115
Slika 4.29. Hladna svojstva u ovisnosti o udjelu otpadnog jestivog ulja u smjesi s repičinim uljem	116
Slika 4.30. Hladna svojstva u ovisnosti o udjelu otpadnog jestivog ulja, MCD u smjesi s repičinim uljem	117
Slika 4.31. Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješavine otpadnog ulja s repičinim uljem	118
Slika 4.32. Utjecaj sadržaja metilestera na kinematičku viskoznost biodizela dobivenog iz mješavine otpadnog ulja, MCD s repičinim uljem.....	118
Slika 4.33. Utjecaj otpadnog jestivog ulja u mješavini s repičinim uljem na sadržaj metilestera, tj. na stupanj konverzije	119
Slika 4.34. Utjecaj otpadnog jestivog ulja, MCD u mješavini s repičinim uljem na sadržaj metilestera, tj. na stupanj konverzije.....	119
Slika 5.1. Shematski prikaz pripreme katalizatora i transesterifikacije	121
Slika 5.2. Na-sapuni u I. transesterifikaciji	126
Slika 5.3. Na-sapuni u II. transesterifikaciji	126
Slika 5.4. Plinski kromatograf Varian 3800	127
Slika 5.5. Kromatografska analiza dobivenog biodizela iz otpadnih ulja	128
Slika 5.6. Ovisnost ukupnog glicerola o dodanom katalizatoru	130

Slika 5.7. Ovisnost ukupnog glicerola o dodanom katalizatoru	131
Slika 5.8. Ovisnost ukupnog glicerola o različitim omjerima katalizatora	131
Slika 5.9. Ovisnost ukupnog glicerola o različitim omjerima katalizatora	132
Slika 5.10. Dobiveni sapun u ovisnosti o katalizatoru	135
Slika 5.11. Sadržaj sapuna u ovisnosti o katalizatoru	138
Slika 5.12. Ukupni glicerol u ovisnosti o katalizatoru	139
Slika 5.13. Trigliceridi u ovisnosti o katalizatoru.....	139
Slika 5.14. Ovisnost Na-sapuna o koncentraciji katalizatora	146
Slika 5.15. Ovisnost Na-sapuna o alkalitetu.....	146
Slika 5.16. Na-sapuni u ovisnosti o različitim smjesama otpadnog ulja	147
Slika 5.17. Sadržaj sapuna u I. i II. transesterifikaciji.....	148
Slika 5.18. Promjena alkaliteta katalizatora u istom razdoblju	149

Tablice

Tablica 1.1. Usporedba svojstava biljnih ulja, masti i dizela [11].....	7
Tablica 1.2. Usporedba svojstava sojinog, krekiranog sojinog ulja i dizela [29, 30].....	12
Tablica 1.3. Glavne masne kiseline u nekim trigliceridima [56].....	15
Tablica 2.1. Glavne promjene i nastali spojevi u ulju prilikom prženja [3]	18
Tablica 3.1. Kvaliteta CH ₃ ONa metanolna otopina - katalizator transesterifikacije (Biotron d.o.o.).....	27
Tablica 3.2. Kvaliteta bezvodnog metanola, CH ₃ OH, (Biotron d.o.o.).....	29
Tablica 3.3. Kvaliteta tehničkog NaOH i pročišćenog katalizatora prema EN 896 (Biotron d.o.o.)	30
Tablica 3.4. Kvaliteta tehničkog KOH, i i pročišćenog katalizatora (Biotron d.o.o.).....	31
Tablica 3.5. Kvaliteta vodene otopine KOH, (Biotron d.o.o.).....	31
Tablica 3.6. Kvaliteta repičinog ulja (Biotron d.o.o.).....	38
Tablica 3.7. Kvaliteta sojinog ulja (Biotron d.o.o.).....	39
Tablica 3.8. Kvaliteta otpadnog rafiniranog ulja (Biotron d.o.o.)	40
Tablica 3.9. Fizikalne karakteristike metanola i vode.....	73
Tablica 3.10. Kvaliteta aditiva za biodizel prema EN 14214	77
Tablica 3.11 I. transesterifikacija biljnog ulja.....	80
Tablica 3.12. Kvaliteta biodizela prema EN 14214	82
Tablica 4.1. Koncentracije metanola i dodaci NaOH.....	90
Tablica 4.2. Rezultati reakcije NaOH i metanola.....	91
Tablica 4.3. Omjeri otpadnih ulja s repičinim uljem.....	93
Tablica 4.4. Tip ulja i fizikalno kemijske karakteristike, parametri.....	93
Tablica 4.5. Kinematička viskoznost u različitim mješavinama otpadnog ulja, OJU i repičinog ulja.....	105
Tablica 4.6. Temperatura filtrabilnosti T(°C) u različitim mješavinama ulja	107

Tablica 4.7. Maseni udjeli/ %, mono-, di- i trigliceridi, ukupni i slobodni glicerol	108
Tablica 4.8. Kiselinski broj, mg KOH/g mješavina i čistog repičinog ulja	108
Tablica 4.9. Udjel vode u različitim mješavinama i repičinom ulju izražen u ppm	109
Tablica 5.1. Parametri I. transesterifikacije	120
Tablica 5.2. Parametri II. transesterifikacije	120
Tablica 5.3. Priprema katalizatora	121
Tablica 5.4. Karakteristike repičinog ulja.....	123
Tablica 5.5. Karakteristike katalizatora	124
Tablica 5.6. Na-sapuni u I. i II. transesterifikaciji.....	125
Tablica 5.7. Rezultati kromatografske analize uljne faze nakon I. transesterifikacije.....	129
Tablica 5.8. Rezultati kromatografske analize uljne faze nakon II. transesterifikacije.....	129
Tablica 5.9. Analitički nalaz uzoraka	134
Tablica 5.10. Dobiveni sapun u ovisnosti o katalizatoru	134
Tablica 5.11. Rezultat pripreme katalizatora.....	136
Tablica 5.12. Sadržaj vode i sapuna	136
Tablica 5.13. Na-sapuni u ovisnosti o katalizatoru	138
Tablica 5.14. Sadržaj glicerida i glicerola u ovisnosti o katalizatoru.....	138
Tablica 5.15. Ukupni rezultati analiza proizvodnje	141
Tablica 5.16. Parametri za optimiranje transesterifikacije.....	143
Tablica 5.17. Rezultati transesterifikacije u pogonu	144
Tablica 5.18. Sadržaj sapuna i smjese otpadnog jestivog ulja.....	145
Tablica 5.19. Vrijednost alkaliteta i sadržaji sapuna u biodizelu	147

Životopis

Zlatko Jurac rođen je 28. veljače 1949. godine u Zagrebu. Osnovnu, Srednju tehničko-kemijsku školu te VTŠ (organsko-kemijski smjer) završio je u Karlovcu. Nakon odsluženja vojnog roka upisao je Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu (tekstilno inženjerstvo). Diplomirao je 1977. godine s radom *Praćenje iscrpka i fiksiranje metalkompleksnih bojila na vunu* pod mentorstvom red. prof. dr. sc. Jovanke Jovanović-Kolar i stekao zvanje diplomiranog inženjera tekstilnog inženjerstva.

Pripravnički staž odradio je 1976./77. godine u građevinskoj tvrtki IGMO, Ozalj. Potom je 1977./78. školske godine predavao na Srednjoj tehničko-kemijskoj školi u Karlovcu nastavne predmete Opća i anorganska kemija te Proizvodno tehničko obrazovanje.

Nakon toga je od 1978. do 1984. godine radio u tvrtki „Kupaplastika” Karlovac, koja je proizvodila plastičnu i metalnu galanteriju, dugmad, šnale i kopče. Radio je kao rukovoditelj proizvodnje i tehničke pripreme rada. Uz to je vodio antikorozijsku katodnu zaštitu metala, i to prevlake: bazni cijanidi bakar, bazni cijanidni mesing i kiseli svjetli dekorativni nikal.

Radno i stručno usavršavanje nastavio je u tvrtki ŽE-ČE Jugoturbina u Karlovcu koja je proizvodila čavle i građevinski okov. Osim toga tvrtka je proizvodila kvake i štitove iz legure aluminija. Radio je kao rukovoditelj i tehnolog antikorozijske katodne i anodne zaštite metala, građevinskog okova i proizvoda od aluminija. Antikorozijska katodna zaštita metala odnosila se na prevlake: dekorativno elektrolitsko cinčanje, mat niklanje, tvrdo i mat kromiranje, a antikorozijska anodna zaštita na anodnu oksidaciju aluminija.

Osim toga vodio je pogon za obradu otpadnih voda, čija je kakvoća na ispustu u recipijent uslovljena Zakonom o otpadnim vodama.

Godine 1987. upisao je poslijediplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Pod mentorstvom uvaženog red. prof. dr. sc. Ivana Esiha s Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, magistrirao je 1991. godine s radom *Istraživanje kvalitete bojenja anodiziranog aluminija* i stekao zvanje magistar znanosti iz Tehničkih znanosti, područja Kemijsko inženjerstvo.

Akadske 1997./98. godine poeo je raditi u dopunskom radnom odnosu na Veleučilištu u Karlovcu kao predavač kolegija Tekstilna kemija, te kao voditelj seminara i vježbi iz kolegija Opća i analitička kemija do 2001. Od 2001. godine radi puno radno vrijeme na Veleučilištu u Karlovcu i danas kao viši predavač predaje kolegije Kemija, Tekstilna kemija, Zaštita od kemijskog djelovanja, Otpadne vode, Sigurnost i zaštita pri tehnološkim procesima i Kontrola kvalitete. Voditelj je Stručne prakse studenata.

Bio je nositelj projekta otvaranja specijalističkog diplomskog stručnog studija Sigurnost i zaštita na Veleučilištu u Karlovcu za koji je od strane MINISTARSTVA ZNANOSTI; OBRAZOVANJA I ŠPORTA dobivena 21. prosinca 2009. DOPUSNICA; klasa: UP/I-602-04/09-13/00002, URBROJ: 523-07-09-0006

Osim toga, pročelnik je Odjela sigurnosti i zaštite.

Sudjelovao je na stručno-znanstvenim skupovima i suautor je više stručno-znanstvenih radova. Autor je dvaju udžbenika na Veleučilištu u Karlovcu.

Služi se engleskim i njemačkim jezikom.

Popis radova

L. Pomenić, Z. Jurac, T. Duletić, Zbornik radova, "Opasnosti tijekom proizvodnje biodizela", 2. Međunarodni stručno-znanstveni skup "Zaštita na radu i zaštita zdravlja", str. 99-106, Bjelolasica, 2008.

Z. Jurac, V. Jurac, "Fire hazardous, toxic and reactive components in the production of biodiesel", 1st International scientific conference on safety engineering fire, environment, work environment, integrated risk and 11th International scientific conference on Fire explosion protection, str.330-340, Novi Sad, 2008.

Z. Jurac, V. Jurac, Zbornik radova, "Proizvodnja biodizela u funkciji zaštite okoliša", 2. Međunarodni stručno-znanstveni skup "Zaštita na radu i zaštita zdravlja", str. 451-457, Bjelolasica, 2008.

Z. Jurac, B. Staniša, "Methanol, hazardous substance in biodiesel production", 4th International ergonomics conference, Ergonomics 2010, str. 265-272, Stubičke Toplice, 2010.

Z. Jurac, V. Zlatac, Zbornik radova, "Analiza glavnog procesa transesterifikacije iz otpadnih jestivih ulja", 3. Međunarodni stručno-znanstveni skup "Zaštita na radu i zaštita zdravlja", str. 307-312, Zadar, 2010.

Z. Jurac, V. Zlatac, Zbornik radova, "Voda – emergent u proizvodnji metilestera", 3. Međunarodni stručno-znanstveni skup "Zaštita na radu i zaštita zdravlja", str. 313-320, Zadar, 2010.

B. Staniša, Z. Jurac, A. Mataković, "Analiza proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja", Međunarodni kongres Energija i okoliš 2010, Opatija, 18 – 22. listopada 2010.

PODACI O AUTORU I DOKTORSKOJ DISERTACIJI

1. AUTOR

Ime i prezime: Zlatko Jurac
Datum i mjesto rođenja: 28. veljače, 1949., Zagreb
Naziv fakulteta, studija i godina završetka diplomskog studija: Sveučilište u Zagrebu , Fakultet tekstilnog inženjerstva, 1977.
Naziv fakulteta, smjera i godina završetka poslijediplomskog studija: Sveučilište u Zagrebu ,Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, kemijsko inženjerstvo,1991.
Sadašnje zaposlenje: Veleučilište u Karlovcu

2. DOKTORSKA DISERTACIJA

Naslov: Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete
Broj stranica, slika, tablica i bibliografskih podataka: 9 + 172, 75, 44, 56
Znanstveno polje i grana: Strojarsvo, Procesno energetska strojarstvo
Voditelj rada: Red. prof. dr. sc. Branko Staniša, dipl. ing. stroj. sumentor
Red. prof. dr. sc. Loreta Pomenić, dipl. ing. kem. sumentorica
Fakultet na kojem je rad obranjen Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci

3. OBRANA I OCJENA

Datum prijave teme:
Datum predaje rada:
Datum prihvaćanja ocjene rada:
Sastav Povjerenstva za ocjenu:
Red. prof. dr. sc. Bernard Franković, dipl. ing. stroj. – predsjednik
Red. prof. dr. sc. Branko Staniša, dipl. ing. stroj. - sumentor, član
Red. prof. dr. sc. Loreta Pomenić, dipl. ing. kem. - sumentorica, član
Izv. prof.sc. Vesna Alar, dipl. ing. kem. (FSB, Zagreb) – član
Red. prof.sc. Vladimir Medica, dipl. ing. stroj. - član
Datum obrane:
Sastav Povjerenstva za obranu:
Datum promocije: