

Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja

Havaši, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:938329>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Filip Havaši

Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja

Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II
Predmetni nastavnik: izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Student: Filip Havaši (MB: 3224/09)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena:

Potpis mentora:

Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja

Sažetak

Danas je zbog ograničene količine nafte u svijetu, za čiju se nabavku izdvajaju značajna financijska sredstva, došlo do intenziviranja pronalaženja i uporabe alternativnih vrsta goriva. Biodizel, ekvivalent dizela, obrađeno je gorivo proizvedeno iz bioloških izvora. Biodizelsko gorivo koristi se za pogon dizel motora, a proizvodi se iz biljnih ulja, životinjskih masti te rabljenog jestivog ulja. Danas je uz značajan ekonomski i strateški interes proizvodnje, proizvodnja i primjena biodizelskoga goriva vrlo značajni s obzirom na potreba očuvanja okoliša. Biodizelsko gorivo se uz znanje i opremu može proizvoditi i u kućnoj radinosti. S obzirom na površine, Hrvatska raspolaže potencijalima za daleko veću poljoprivrednu proizvodnju od one koju danas ostvaruju naša gospodarstva. Znatandio površina ne koriste se za uzgoj poljoprivrednih kultura, i to predstavlja dobar potencijal za proširenje biljne proizvodnje. Uz to, poljoprivredna proizvodnja može se povećati i na obradivim površinama, primjenjujući naprednije tehnologije.

Ključne riječi: biodizel, alternativna vrsta goriva, proizvodnja biodizela, potencijal proizvodnje biodizela u Hrvatskoj

Production of biodiesel from vegetable oils

Summary

Limited amounts of oil for the purchase of which significant funding has become an important factor for intensive search and use of alternative fuels. Biodiesel , diesel equivalent, processed fuel produced from biological sources. Biodiesel is used in diesel engines, and is manufactured from vegetable oil, animal fats and recycled cooking oils. With significant economic, commercial and strategic interests of production, production and use of biodiesel is significant with regard to the environment. Biodiesel is the knowledge and equipment can produce and home industries. Due to the surface, Croatia has the potential for far greater agricultural production than that of today realize our economy. Znatandio areas are not used for growing crops, and it is a good potential for expansion of crop production. In addition, agricultural production could be increased and the arable land, using more advanced technology.

Keywords : biodiesel, alternative types of fuel, biodiesel production, potential of biodisel production in Croatia

Sadržaj:

1.	UVOD	1
2.	GLAVNI DIO.....	3
2.1.	Sirovine za proizvodnju biodizela	4
2.1.1.	Repičino ulje	5
2.1.2.	Suncokretovo ulje.....	7
2.1.3.	Sojino ulje	7
2.1.4.	Palmino ulje	7
2.1.5.	Otpadno jestivo ulje	7
2.2.	Potencijal hrvatske poljoprivrede za proizvodnju sirovina za biodizel	9
2.3.	Biodizel.....	13
2.4.	Proizvodnja biodizela.....	15
2.4.1.	Katalizatori.....	21
2.4.2.	Filtriranje	22
2.4.3.	Purifikacija	22
2.4.4.	Titracija	22
2.4.5.	Transesterifikacija – kemijski princip transesterifikacije	23
2.4.6.	Separacija	24
2.4.7.	Neutralizacija	25
2.4.8.	Pročišćavanje.....	25
2.4.9.	Testiranje kvalitete	25
3.	ZAKLJUČAK.....	26
4.	LITERATURA.....	29

1. UVOD

Biodizel je motorno gorivo dobiveno iz bioloških izvora. Dobiva se većinom iz repičinog ulja, te drugih biljnih ulja esterifikacijom s metanolom, a kod toga nastaje gorivo, koje ima svojstva potpuno usporediva s dizelskim mineralnim gorivom. Može se koristiti i kao smjesa s mineralnim dizelskim gorivom. Koristi se i kod modernih dizelovih motora s katalizatorom, te se proizvodi i u zimskoj kvaliteti do -20°C . Prvo vozilo na biljno ulje predstavljeno je pred više od stotinu godina. Davne 1900. godine na Svjetskoj izložbi u Parizu Rudolf Diesel je izložio motor na ulje iz kikirikija. Prvi suvremeni pokusi i ispitivanja mogućnosti korištenja biljnog ulja za pokretanje motornih vozila potaknuta su 1973. godine u doba prve naftne krize. Odmah je pokazano da se biljna ulja mogu uspješno koristiti u dizelovim motorima, no postojale su i određene poteškoće. Glavni uzrok problema, visoka viskoznost ulja, ubrzo je otkriven i riješen od kemičara, koji su ulje prilagodili jednostavnom esterifikacijom. U reakciji biljnih ulja i alkohola zamjenjuje se glicerol, komponenta svake prirodne masnoće s metanolom. Danas se u Njemačkoj uljarice za biodizel uzgajaju na preko 300.000 ha, u 1997. godini je proizvedeno preko 400.000 tona, a biodizel se toči na 1271 benzinskih postaja. Vozači taksija koriste biodizel u više od 40.000 vozila. Francuska naftna kompanija Elf proizvodi i koristi preko 1 milijun hektolitara biodizela svake godine (oko 100000 t). Proizvodnja i korištenje biodizela nije rijetkost ni u zemljama u tranziciji (Češka, Slovačka, Poljska). Glavni cilj projekta je korištenje viška obradivih površina u industrijske svrhe u skladu s postojećom poljoprivrednom politikom. Projektom se očekuje postizanje udjela biodizela od 5% u svim dizelovim motorima u odnosu na 1991. Italija, Mađarska i Slovenija ubrzano rade na podizanju novih postrojenja, kako bi nadoknadile zaostajanje prema drugima.

Možda i najveća prednost korištenja biodizela pred klasičnim dizelskim gorivom leži u smanjenoj emisiji tzv. stakleničkih plinova i štetnih tvari. Izgaranjem i proizvodnjom 1 kg klasičnog dizelskog goriva emitira se 4,01 kg $\text{CO}_{2\text{ekv}}$, a za proizvodnju 1 kg biodizela to iznosi 0,916 kg $\text{CO}_{2\text{ekv}}$, zahvaljujući apsorbiranju CO_2 iz zraka tijekom rasta biljke. Korištenje 100%-tnog biodizela (B100) smanjuje emisiju NO_x za 13%, dok se pri korištenju mješavine 20%-tne mješavine ukupna emisija NO_x smanjuje za 2,67%. Nadalje, korištenje B100 značajno smanjuje emisiju čestica (32%), ugljičnog monoksida (35%), te ako gledamo samo emisiju ispušnih plinova iz vozila, potpuno se eliminira SO_x . Ugljikovodici (HC) su s B100 manji za 37%. Pored toga, proizvodnjom iz uljane repice dodatno se dobiva kvalitetna stočna hrana i glicerol interesantan kemijskoj industriji. Radna grupa sastavljena od stručnjaka iz različitih institucija, fakulteta i INE, pripremila je za Vladu RH prijedlog projekta kojim se ostvaruju uvjeti za pokretanje proizvodnje, te potiče razvoj tržišta za biodizelsko gorivo.

2. GLAVNI DIO

2.1. Sirovine za proizvodnju biodizela

Biodizel se može proizvoditi iz biljnih ulja, recikliranog otpadnog jestivog ulja ili životinjske masti, procesom transesterifikacije, pri čemu kao sporedni proizvod nastaje glicerol. Izbor osnovne sirovine za dobijanje biodizela zavisi od odgovarajućih uslova i prilika, pa se u Europi za proizvodnju biodizela najviše koristi ulje uljane repice (82,8%) i ulje suncokreta (12,5%), dok se u Americi najviše koristi ulje soje, a u azijskim zemljama se koristi i palmino ulje.

Četiri uljane kulture jasno dominiraju kao upotrjebljeni izvori biljnog ulja za dosadašnju svjetsku proizvodnju biodizela. Na prvom mjestu je ulje uljane repice s oko 85 %, a slijede suncokretovo ulje, sojino ulje, palmino ulje i ostali izvori (laneno ulje, goveđi loj i reciklirano korišteno ulje iz kuhinja). Uljana repica, soja, suncokret i uljana palma su glavne uljarske kulture koje se kultiviraju za dobivanje ulja za humanu konzumaciju kao i druge različite proizvode prehrambene industrije. Postoji još i proizvodnja bučinog ulja i ulja od kukuruznih klica. S uljanom repicom, suncokretom i sojom moguće je proizvoditi, odnosno dopuniti potrebe masnih kao i jednim dijelom bjelanjčevinastih komponenata hrane u vlastitoj zemlji. Pored hranidbenih masnih sastojaka, ulje se može upotrijebiti i u tehničke svrhe kao sirovina ili pogonsko gorivo. Mijenjanjem prehrambenih navika i prelaskom na vegetabilna ulja i masnoće značajno se povećala i njihova potrošnja. Tako su površine pod glavnim uljaricama u svijetu u posljednjih 30 godina porasle 2,5 do 3 puta, a njihova ukupna proizvodnja – zbog povećanja prosječnih prinosa primjenom suvremene tehnologije – 4 do 6 puta.

Pri postupku proizvodnje biodizela, kao nusproizvod ostaje sačma (1 000kg sjemena uljane repice daje 380 l biodizel goriva i 620 kg sačme), koja se može koristiti u krmnim smjesama. Danas se u mnogim europskim državama planira sjetva uljane repice za potrebe prehrane ljudi i za kemijsku industriju.

U Tablici 1. prikazana su svojstva nekih biljnih ulja, masti i dizela radi dobivanja uvida kako se ovaj prirodni izvor energije može iskoristiti (Jurac, 2011).

Tablica 1. Usporedba svojstava biljnih ulja, masti i dizela

Ulje i mast	Cetanski broj	Gornja ogrjevna vrijednost h_g / MJ- kg ⁻¹	Kinematička viskoznost $\nu_{40^\circ\text{C}}$ /mm ² s ⁻¹	Temperatura zamućenja T_c / °C	Tecište T_p / °C	Plamište T_{pl} / °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
Goveđa mast	-	40,50	51,2	-	-	201
Dizel, D 2	49	45,15	2,7	-15	-33	>55

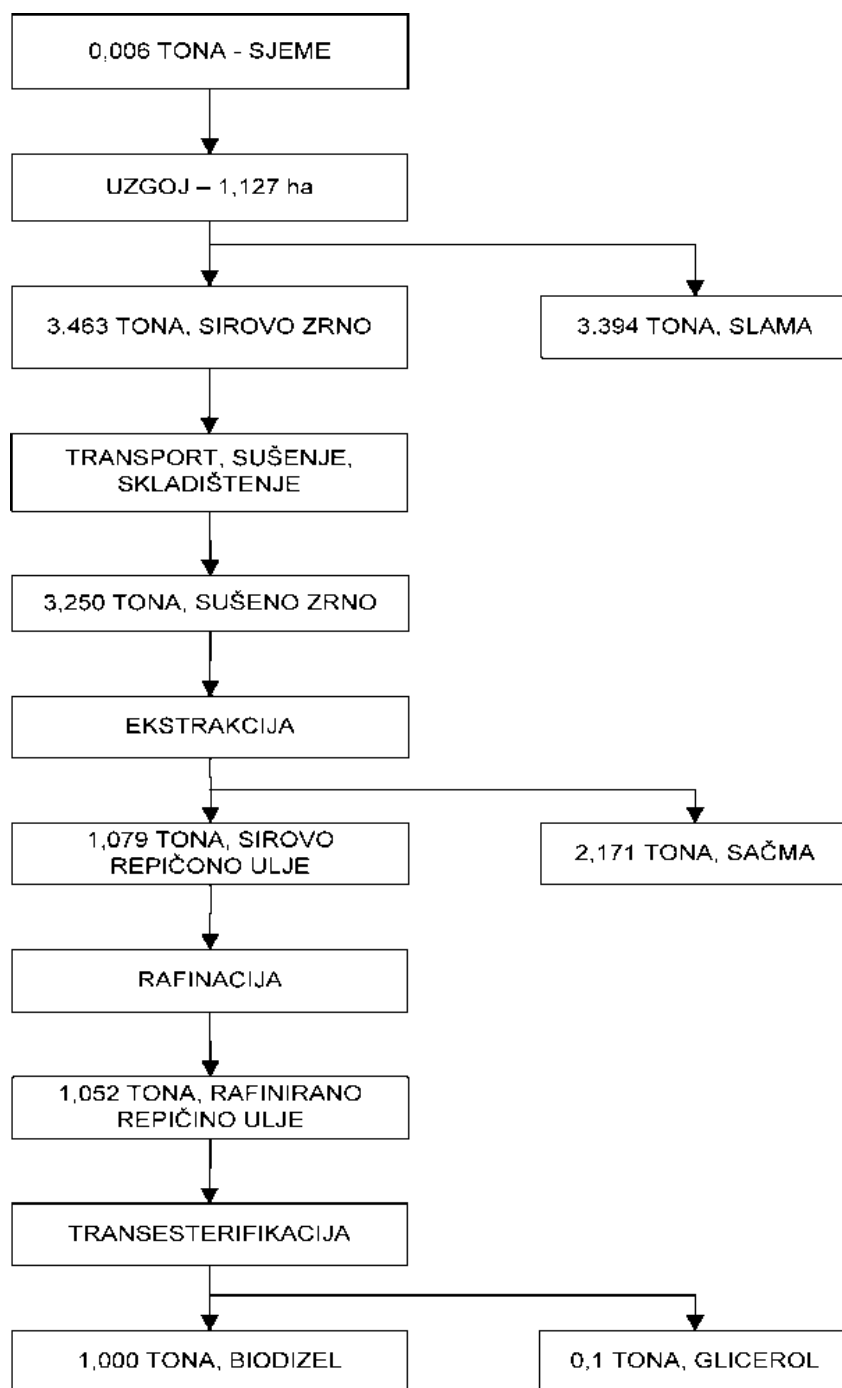
Uočeno je da je kinematička viskoznost repičinog i suncokretovog ulja, koja se najčešće proizvode u Republici Hrvatskoj, 13 puta veća od viskoznosti dizela, a cetanski broj za 11 do 12 jedinica manji. Kod suncokretovog ulja je vrlo visoka temperatura zamućenja od 7,2 °C. Za moguću upotrebu važna je i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

2.1.1. Repičino ulje

Uljanu repicu, (*Brassica napus L. ssp oleifera*) izabrali su pioniri proizvodnje biodizela za eksperimente transesterifikacije zbog njene relativno niske cijene u odnosu na druge uljarice i dobre adaptibilnosti na različite uvjete. K tomu, repica je najraširenija uljana kultura u Europi, napose u Njemačkoj i Francuskoj koje su ujedno vodeće u proizvodnji biodizela. Budući da ulje repice ima visok sadržaj mononezasićene oleinske kiseline i niski sadržaj zasićene i polinezasićene masne kiseline, ono je praktično idealna sirovina za proizvodnju biodizela s obzirom na karakteristike sagorijevanja, oksidacijskih stabilnost i ponašanje na niskim temperaturama. Usto, vrlo je poželjna kultura u plodoredu jer svojim intenzivnim zakorjenjivanjem i prožimanjem tla poboljšava svojstva tla, a budući da pokriva tlo gotovo 11 mjeseci smanjuje ispiranje hraniva.

Uljana repica, koja je zbog visokog postotka ulja (42-46%) i bjelančevina (preko 20%) postala najznačajnija sirovina za proizvodnju biodizelskoga goriva, zauzima sve značajnije mjesto u poljoprivrednoj proizvodnji, kako u svijetu, tako i u Republici Hrvatskoj.

Na Slici 1. prikazani su blok shema i materijalna bilanca industrijske proizvodnje biodizela iz repičinog ulja (Mortimer, 2002).



Slika 1. Blok shema i materijalna bilanca proizvodnje biodizela iz repičinog ulja

2.1.2. Suncokretovo ulje

Suncokretovo ulje je druga po redu sirovina u Europi za proizvodnju biodizela. U južnim krajevima Europe uzgaja se zato što je prinos uljane repice tamo manji. Visoki sadržaj linolne kiseline ograničava mogućnost korištenja suncokretovog ulja za proizvodnju goriva. Također i vrijednost jednog broja je veća od 120 g /100 g. Suncokretovo sjeme sadrži od 38 – 45 % ulja, ovisno o sorti. Po sastavu masnih kiselina - 63% polinezasićenih koje uglavnom čini linolna kiselina i 24% mononezasićenih te je suncokretovo ulje pri samom vrhu ljestvice visoko vrijednih biljnih ulja, lako se rafinira, a ulje je lijepe svijetložute boje, prozirno i poželjnog, blagog okusa.

2.1.3. Sojino ulje

Sirovo sojino ulje se uglavnom sastoji od triacilglicerola (95 do 97%), većeg udjela fosfolipida (1,5 do 2,5%), te neosapunjivih tvari (1,6%) i tragova minerala. Nakon postupka rafinacije, udio triacilglicerola se povećava na više od 99%. Ulje se gotovo isključivo sastoji od palmitinske (11%), stearinske (4%), oleinske (22 do 25%), linolne (52 na 55%), i linolenske kiseline (7 do 8%). Sojino ulje je jedinstveno po činjenici da na sastav njegovih masnih kiselina ne utječu okolišni čimbenici. Soja je jedinstvena među uljaricama zato što ima relativno nizak sadržaj ulja (20%) i visok udio bjelancevina (40%). Soja se najprije uzgajala u Kini, a u posljednjih 60 godina započeo je njezin uzgoj u SAD-u, Argentini i Brazilu.

Slično kao i kod suncokretovog ulja jedni broj je veći od 120 g /100 g i time se ograničava korištenje čistog metilnog estera sojinog ulja kao goriva.

2.1.4. Palmino ulje

To je najvažnija sirovina za proizvodnju biogoriva u jugoistočnoj Aziji. Glavna prednost palminog ulja je veliki prinos i umjerena cijena u usporedbi s ostalim jestivim biljnim uljima. Nedostatci su mu visok udio slobodnih masnih kiselina i vrlo visoka viskoznost pri niskim temperaturama (začepljenje filtera pri temperaturama ispod +11⁰C).

2.1.5. Otpadno jestivo ulje

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.

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 razgrađuje do hlapljivih 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. U Tablici 2. prikazane su glavne promjene i nastali spojevi u ulju prilikom prženja (Kleinova, 2009).

Tablica 2. Glavne promjene i nastali spojevi u ulju prilikom prženja

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. Potencijal hrvatske poljoprivrede za proizvodnju sirovina za biodizel

Najznačajnije domaće kulture za proizvodnju biljnih ulja su suncokret, soja i uljana repica. U primorskom dijelu Hrvatske proizvodi se maslinovo ulje, dok je proizvodnja i potrošnja drugih ulja kao primjerice bučinog i ulja od klica kukuruza neznatna. Soja u odnosu na uljanu repicu i suncokret sadrži znatno više bjelančevina (oko 40 %), a manje ulja (oko 18 %), pa je pogodna za proizvodnju stočne hrane. U tu svrhu se koristi ili kao ekstrudirano sjeme ili u obliku sačme koja zaostaje nakon ekstrakcije ulja. Sojina sačma je glavna bjelančevinasta komponenta u krmnim smjesama, a kako njena proizvodnja nije dostatna za naše potrebe, soja se redovno i u velikim količinama uvozi. Sačma i pogače druge dvije uljarice može u smjesama zamijeniti soju, ali ni te količine nisu dostatne za potrebe stočarstva. Za sada se u našoj zemlji malo napora ulaže za korištenje sojina sjemena u druge svrhe, prije svega za ljudsku prehranu, dok se u svijetu od soje proizvodi na stotine proizvoda.

Proizvodnja ulja i čvrstih biljnih masnoća iz ove tri uljarice osigurava osnovne prehrambene proizvode bez kojih je nezamisliva suvremena prehrana stanovništva, a bez sačmi i pogača iz njihova sjemena hranidba stoke. Osim toga, uljarice predstavljaju nužne kulture u plodoredu koje omogućuju optimalnu proizvodnju drugih ratarskih kultura.

Proizvodnju biljnih uljane repice najbolje je sagledati kroz strukturu zasijanih površina u Republici Hrvatskoj i udio uljarica u strukturi sjetve. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Hrvatskoj je 2003. godine zasijano 1 080 190 ha, a 379 810 ha (26 %) obradivih površina - oranica i vrtova je ostalo nezasijano. Od toga, u posjedu pravnih osoba (poduzeća i poljoprivrednih zadruga) ostalo je nezasijano 114 381 ha (30,1 %), a u posjedu obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava 265 429 ha (69,9 %).

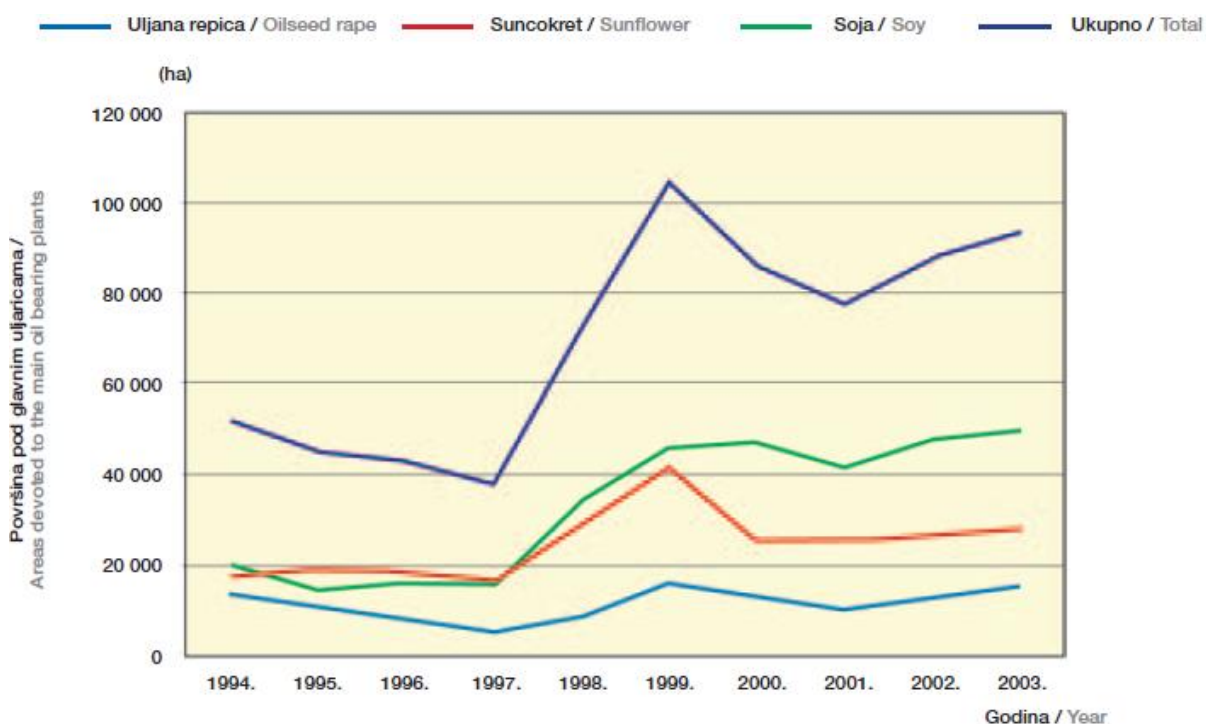
U strukturi sjetve najviše su zastupljene žitarice (64,1 %). Industrijskim biljem zasijano je 130 914 ha (12,1 %), a uljarice su bile zastupljene sa svega 8,7 %.

Sva ekstenzivnost naše ratarske proizvodnje vidljiva je iz pregleda strukture sjetve na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. Na 78,4 % oraničnih površina obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava zasijano je svega 8,8% industrijskim kulturama, a uljaricama tek 5,1 %. Posebno je zapostavljena uljana repica, koja je na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima bila zasijana na samo 4 430 ha (0,5 %). Dakle, individualni poljoprivredni proizvođači ne prihvaćaju uljanu repicu, iako je ona kultura koja se biološki i organizacijski odlično uklapa u sustav ratarske proizvodnje (pšenica - uljana repica - kukuruz), relativno stabilnih i sigurnih prinosa koji u posljednja dva desetljeća gotovo da nisu padali ispod prosječno 2,0 t/ha, ni u klimatski ekstremno nepovoljnim godinama i uz vrlo nisku razinu primjenjene tehnologije, kultura koja daje kvalitetno ulje za humanu konzumaciju i po kriterijima najzahtjevnijih nutricionista (Mustapić, 1994).

Zastupljenost uljane repice, suncokreta i soje u strukturi biljne proizvodnje iznosila je 8,7 % od ukupno zasijanih površina 2003. godine (1 080 190 ha). Glavne tri uljarice uzgajale su se u Hrvatskoj te godine na ukupno 93 595 ha (Tablica 3. i Slika 2.)(Državni zavod za statistiku, 2003.).

Tablica 3. Površine pod glavnim uljaricama u Hrvatskoj

	Površine pod glavnim uljaricama / Areas devoted to the main oil bearing plants (ha)									
	1994.	1995.	1996.	1997.	1998.	1999.	2000.	2001.	2002.	2003.
Uljana repica / Oilseed rape	13 889	10 982	7 651	5 356	8 949	16 234	12 886	10 319	13 041	15 524
Suncokret / Sunflower	17 871	19 385	18 849	16 946	28 642	41 996	25 715	25 336	26 835	28 211
Soja / Soy	20 435	15 018	16 423	16 030	34 015	46 336	47 484	41 621	47 897	49 860
Ukupno / Total	52 195	45 385	42 923	38 332	71 606	104 566	86 085	77 276	87 773	93 595



Slika 2. Dinamika površina pod glavnim uljaricama u Hrvatskoj

U strukturi proizvodnje uljarica, uljana repica je sudjelovala s 15 524 ha (16,61 %), suncokret s 28 211 ha (30,0 %) i soja s 49 860 ha (53,4 %). Jedan dio soje gospodarski subjekti zadržavaju za vlastite potrebe (tržnost se kreće od 40 % do 80 % ovisno o godini) te su ukupno otkupljene količine uljarica za preradu manje od ukupno proizvedenih količina. Općenito se može reći da je proizvodnja uljarica u Hrvatskoj relativno niska i sa izrazitim variranjem i površina i prosječnih prinosa po godinama. Prosječni prinosi uljane repice od 2,2 do 2,5 t/ha su vrlo niski. Ovo je razumljivo kada se zna da se repica najčešće uzgaja na najlošijim, neuređenim tlima, loših vodo-zračnih svojstava i s izraženim depresijama u kojima površinska voda stagnira, što dovodi do redukcije sklopa i stvaranja plješina u usjevu.

Zastarjela i neadekvatna mehanizacija, niska razina primijenjene tehnologije, manjkava zaštita usjeva i nedovoljna educiranost obiteljskih gospodarstava, daljnji su važni razlozi malih površina pod repicom i niskih prosječnih prinosa, odnosno ukupne proizvodnje (Mustapić, 2005).

Glavnina proizvodnje uljane repice odvija se na proizvodnom području Osječko-baranjske županije.

Ukupna proizvodnja uljane repice u posljednjih 10 godina u Republici Hrvatskoj najčešće se kretala od 11 000 t do 24 000 t, a tek je 1999. godine dostigla predratnu proizvodnju od preko 30 000 t sirovine. Nedovoljan interes i premalo sudjelovanje uljane repice u strukturi sjetve na našim oranicama posljedica su mjera ekonomske politike u području agrara, posebno politike cijena, te nedovoljne zainteresiranosti prerađivačke industrije.

Za podmirenje sadašnjih potreba potrošnje bilo bi potrebno osigurati godišnje 73 000 t sirovog ulja i to:

- sojina ulja 25 000 t ili 150 000 t sojina sjemena,
- ulja uljane repice 8 000 t ili 20 000 t sjemena uljane repice,
- suncokretova ulja 40 000 t ili 100 000 t suncokretova sjemena.
- 30 000 t suncokretove sačme,
- 10 000 t sačme uljane repice.

Uzmu li se u obzir postojeći zemljišni resursi, naše potrebe za sirovim uljem (i sačmom) za prehranu zadovoljili bi zasijavanjem 120 000 ha do 130 000 ha s uljaricama, tj. oko 12 % obradivih površina. Zbog svoje međusobne i samo-inkompatibilnosti u plodoredu (zajedničke bolesti) uljarice se mogu vratiti na isto tlo tek nakon 4 do 5 godina, što limitira njihovu proizvodnju na maksimalno 230 000 ha godišnje.

Daljnje povećanje površina pod uljanom repicom za neprehrambeni lanac (biodizel) moguće je, osim značajnijim povećanjem površina u postojećem uskom plodoredu, i rekultivacijom zapuštenih neobrađivanih površina, čime bi se osigurale nove zasijane površine u pravilnom plodoredu od 60 000 do 70 000 ha, odnosno vlastita proizvodnja biodizelskoga goriva od 60 000 t do 70 000 t. Realna mogućnost povećanja ukupne proizvodnje repice je i povećanjem prosječnih prinosa na 3,0 do 3,5 t/ha, za što postoje i agroekološki i tehnološki uvjeti. Time bi se na spomenutim novo zasijanim površinama repicom povećala proizvodnja za preko 30 %, odnosno osigurala sirovina za proizvodnju 90 000 t do 100 000 t biodizela. Za ostvarenje ovih ciljeva potrebno je mjerama ekonomske politike u agraru, napose cijenama i novčanim poticajima stimulirati proizvođače na značajnije uključivanje ove kulture u strukturu sjetve, uvoditi i primijeniti suvremenu tehnologiju proizvodnje repice na svim zasijanim površinama (uvođenje hibrida i sorte tehnologije, optimalna ishrana i zaštita usjeva), kako bi se ostvarili realno mogući prosječni prinosi iznad 3,0 t/ha, zamijeniti zastarjelu mehanizaciju novim suvremenim strojevima za obradu i pripremu tla, sjetvu i njegu usjeva, napose novih

kombajna kojima je moguća brza i pravovremena žetva i kojima se gubici u žetvi smanjuju na minimum, kontinuirano educirati proizvođače, napose obiteljska gospodarstva koja nemaju proizvodnih iskustava s ovom kulturom o suvremenim agrotehničkim mjerama (Mustapić, 2006).

U Tablici 4. prikazana je žetvena površina, te prihod po hektaru i proizvodnja oraničnih usjeva u 2011. (Državni zavod za statistiku, 2012).

Tablica 4. Žetvena površina, prihod po hektaru i proizvodnja oraničnih usjeva u 2011.

	Šifra ¹⁾	Žetvenapovršina, ha		Indeksi žetvene površine <u>2011.</u> 2010.	Proizvodnja, t		Indeksi ukupne proizvodnje <u>2011.</u> 2010.	Prihod po ha, t	
		2010.	2011.		2010.	2011.		2010.	2011.
Pšenica	C 1100	168 507	149 797	89	681 017	782 499	115	4,0	5,2
Kukuruz	C 1200	296 768	305 130	103	2 067 815	1 733 664	84	7,0	5,7
Ječam	C 1160	52 524	48 318	92	172 359	193 961	113	3,3	4,0
Raž	C 1150	1 035	871	84	2 507	2 949	118	2,4	3,4
Zob	C 1180	19 280	25 344	131	48 190	77 223	160	2,5	3,0
Pšenoraž	C 1212	10 853	9 951	92	33 563	35 149	105	3,1	3,5
Ostaležitarice	C 1219	684	760	111	1 729	2 052	119	2,5	2,7
Soja	C 1470	56 456	58 896	104	153 580	147 271	96	2,7	2,5
Suncokret	C 1450	26 412	30 041	114	61 789	84 960	138	2,3	2,8
Uljanarepica	C 1430	16 339	17 563	107	33 047	49 483	150	2,0	2,8
Ostaleuljarice	C 1480	3 479	3 492	100	4 421	2 256	51	1,3	0,6

1) *New Cronos* je šifarnik po kojem je uređena Eurostatova baza podataka.

2) Ostalo industrijskobilje (uljana repica za proizvodnju biodizela, cikorija i hmelj).

2.3. Biodizel

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.

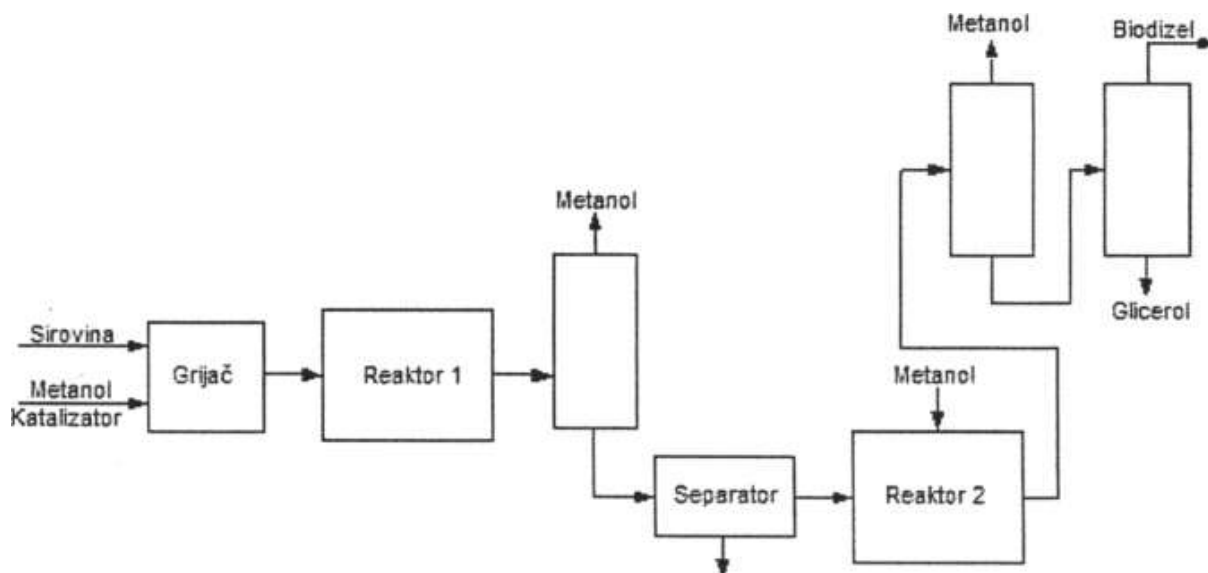
Biodizel se kemijski definira kao metil (etil i sl.) ester masnih kiselina. Biodizel se može proizvesti od niza sirovina kao što su jestiva biljna ulja (ulje uljne repice, sojino ulje, suncokretovo ulje, ulje kikirikija i sl.), nejestiva biljna ulja (jatrofa i sl.), životinjskih masti (goveđi loj, masti od peradi i sl.), od recikliranih masti i ulja (otpadno jestivo ulje i kafilerijske masti), od otpadnih tvari (masti iz separatora ulja i masti), od nusproizvoda iz procesa proizvodnje jestivih ulja (tehničke masne kiseline), od ribljeg ulja, te od ulja dobivenog procesuiranjem određenih vrsta algi. Izbor biljnog ulja koji će se koristiti za proizvodnju biodizela ovisi o geografskom položaju dotične zemlje, odnosno o dostupnosti dotične sirovine. Biodizel je biorazgradiv, pa je time ekološki prihvatljivije gorivo od mineralnog dizel goriva. Emisija štetnih spojeva u ispušnim dimnim plinovima je osjetno manja pri upotrebi biodizela (osim emisije NO_x -a). Viša vrijednost temperature zapaljenja goriva doprinosi većoj sigurnosti pri korištenju i skladištenju biodizela. Biodizel ima puno veću mazivost od mineralnog dizel goriva. Niska sumporno mineralo dizel goriva ima malu mazivost, pa dodatak od 1 % do 2 % biodizela omogućuje da ovo gorivo ima zadovoljavajuću vrijednost mazivosti. Biodizelsko gorivo predstavlja neotrovno, biorazgradivo gorivo koje bi trebalo nadomjestiti mineralno gorivo, a proizvodi se iz biljnih ulja, životinjske masti, kao i recikliranog ulja skupljenog u domaćinstvu, pečenjarnicama i sl. (Wörgetter, 1991.)

Većina današnje velike proizvodnje biodizela zasniva se na kemijskoj reakciji transesterifikacije (preesterifikacije) triglicerida sa alkoholom uz korištenje lužnatih katalizatora. Zbog relativno niske cijene u procesu transesterifikacije najčešće se koristi metilni alkohol ili metanol, a kao osnovna sirovina koriste se jestiva biljna ulja i masti. Činjenica da se biodizel može koristiti u konvencionalnim dizelskim motorima upućuje na zaključak da postoje određene sličnosti tog goriva sa mineralnim dizel gorivom. Kvaliteta biodizelskog goriva određuje se nizom značajki, kao što su ogrijevna vrijednost goriva, kinematički viskozitet, oksidacijska stabilnost, mazivost, kvaliteta zapaljenja goriva koja se izražava cetanskim brojem, itd.

Važno fizikalno svojstvo biodizela je mogućnost njegovog miješati s petrodizelom u raznim omjerima. U mnogim zemljama Europske unije i SAD koriste se mješavine biodizela i mineralnog dizel goriva. Takve mješavine goriva označavaju se sa slovom B, te s brojem koji predstavlja postotak biodizela u mješavini. Tako na primjer B20 je oznaka za mineralno dizel gorivo s 20% biodizela. Ako u mineralnom dizel gorivu umiješamo do 5 % biodizela (B5), tada takvo gorivo podliježe standardima za mineralno dizel gorivo, jer se u tim količinama biodizel ne smatra biogorivom, već aditivom mineralnog dizel goriva. Ta granica je 2010. godine pomaknuta na vrijednost od 7 % udjela biodizela (B7) (Mustapić, 2012.).

2.4. Produkcija biodizela

Na Slici 3. prikazana je shema transesterifikacijske proizvodnje biodizela iz različitih smjesa otpadnih jestivih i čistih biljnih ulja.



Slika 3. Prikaz dvostupanjskog kontinuiranog procesa proizvodnje biodizela

Razlozi za proizvodnju biogoriva, pa tako i biodizela, mogu se danas smatrati opće prihvaćenim. Poticaji koje je dala Europska unija kroz Direktivu 2003/30/EC (EC, 2003) ubrzali su razvoj industrijskih procesa pa se na tom relativno novom području pojavilo niz tvrtki koje nude svoje tehnologije. U ovom se radu predstavljaju glavne značajke nekoliko karakterističnih tehnologija proizvodnje biodizela koje se nude i našim potencijalnim investitorima.

Pregled industrijskih tehnologija

Postrojenja koja se kod nas grade različitih su kapaciteta. Neka su od njih izgrađena s prvenstvenom namjerom korisne uporabe korištenih ulja za prženje, druga polaze od šire palete sirovina, ali bi se iz kapaciteta dalo zaključiti da im je prvenstvena namjena zadovoljenje potreba domaćeg tržišta. Tek se dovršava jedno postrojenje kapaciteta oko 100 000 t a⁻¹, dok se planira nekoliko postrojenja s kapacitetima od 150 000 – 200 000 t a⁻¹. Naravno da tako velike količine ne mogu biti namijenjene domaćem tržištu, već moraju računati na izvoz. Zbog toga je odabir lokacije iznimno važan aspekt kojem, čini nam se, pojedini investitori ne pridaju dužno značenje.

Kapacitet postrojenja određuje način proizvodnje koji može biti diskontinuiran, dakle šaržni, ili kontinuiran. Za mala postrojenja, kao i za česte promjene sirovina, pogodan je šaržni

postupak jer je fleksibilniji, a svaka se šarža može prilagoditi karakteristikama sirovina (Sinčić, 2008).

Komercijalne tehnologije koje stoje na raspolaganju potencijalnim investitorima ne ograničavaju se striktno na samo šaržne ili kontinuirane procese. Stoga je podjela koja slijedi utemeljena na prosudbi autora o prikladnosti pojedinih tehnologija specifičnom načinu provedbe procesa.

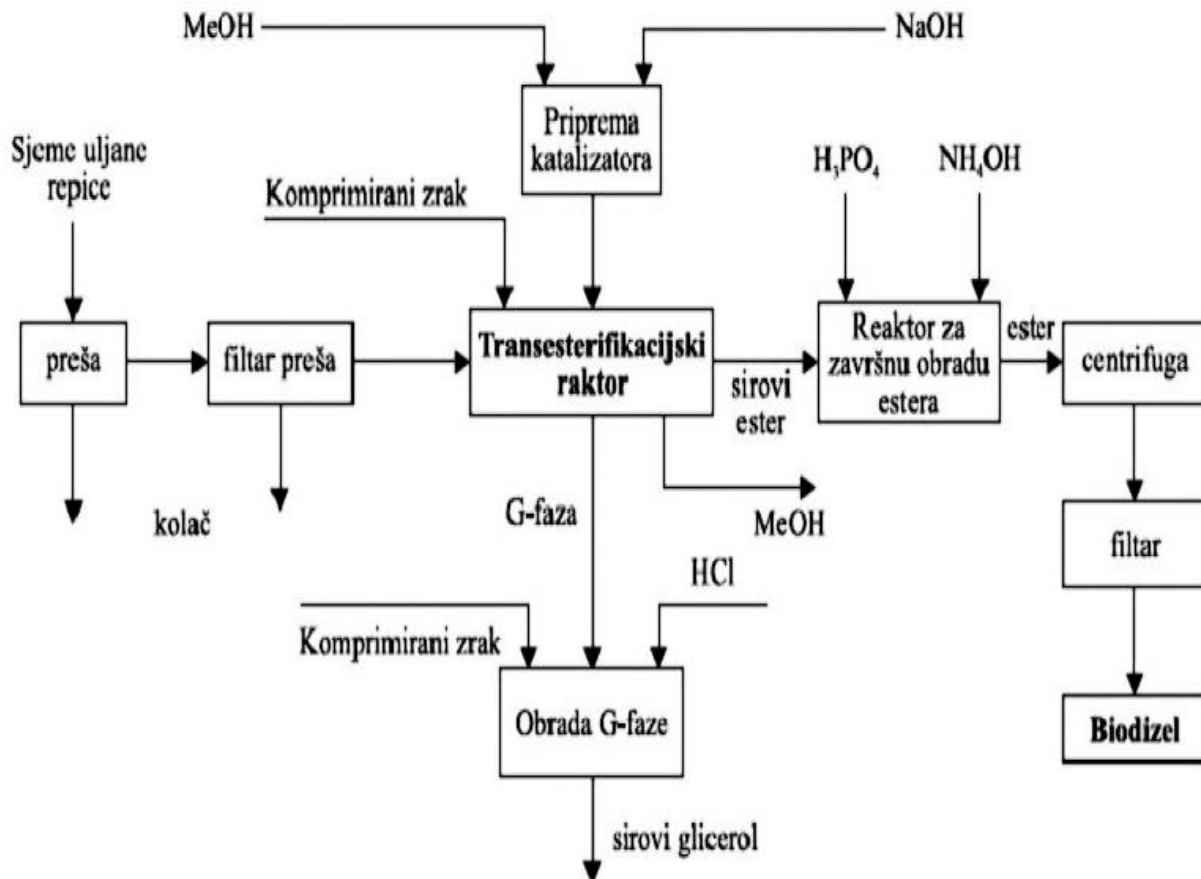
Šaržni postupci i tehnologije proizvodnje biodizela

Tehnologija tvrtke Biorafineria SK tipičan je šaržni proces. Tu je tehnologiju razvio tim stručnjaka na čelu s J. Cvengrošem, profesorom na Slovačkom tehničkom sveučilištu, na temelju dugogodišnjeg razvojno-istraživačkog rada. Na žalost, konkretne podatke o karakteristikama tehnologije koja se komercijalno nudi nismo uspjeli dobiti. Međutim, u brojnim radovima i patentima opisani su različiti aspekti njihovog postupka sinteze biodizela, a posebno je detaljan jedan rad Cvengroša i Povžaneca (1996), koji ćemo zbog toga detaljnije predstaviti.

Shematski prikaz procesa opisanog u tom radu dan je na Slici 4. Polazi se od hladno prešanog ulja koje je obrađeno tako da ima kiselinski broj manji od 2 mg KOH/g, a udjel vode manji od $w = 0,1$ %. Katalizator je NaOH.

Reakcija se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju je molni omjer $r_{\text{MeOH}} = 4,5 : 1$, dok je $r = 0,95 : 1$ u drugom. Faze traju 1 do 2 sata. Nakon separacije glicerolna faza (u stručnim se radovima i komercijalnim prikazima često rabi naziv G-faza) se odvodi u poseban spremnik. Nakon što je drugi stupanj završen, ester se podvrgava propuhivanju zrakom radi uklanjanja metanola, koji je već većim dijelom prešao u G-fazu. Smjesa zraka i metanola kondenzira se radi recikliranja metanola. Sirovi ester se obrađuje s fosfornom kiselinom radi uklanjanja ostataka katalizatora i smanjenja pepela koji potječe od natrijevih soli slobodnih masnih kiselina.

Nakon što je završen taj korak dodaje se amonijak radi neutralizacije slobodnih masnih kiselina i suvišne fosforne kiseline. Nastale soli uglavnom se istalože. Kako amonijeve soli izgaraju bez pepela, eventualni zaostatak u esteru ne čini problem. Višak amonijaka se uklanja propuhivanjem zraka. Završna obrada estera izvodi se centrifugiranjem, čime se uklanjanju i posljednji tragovi anorganskih tvari. Iskorištenje procesa je $\gamma = 97$ %. Čisti ester se još filtrira ($d_{\text{filtra}} = 4 \mu\text{m}$) i odvodi na skladištenje.



Slika 4. Shema postupka Cvengroša i Povžaneca (1996)

Glicerolna faza se obrađuje najprije uklanjanjem metanola, a potom se dodaje klorovodična kiselina da se pH snizi na oko 6. Zbog zakiseljavanja alkalni sapuni se cijepaju i prelaze u polarnu fazu. Inače oni uzrokuju i prijelaz određene količine estera u G-fazu radi svojih emulgirajućih svojstava. Zakiseljavanje izaziva razdvajanje faza, a lakšu fazu čine ester i slobodne masne kiseline. Sirovi glicerol sadrži $w = 78 - 82 \%$ glicerola, $w = 6 - 8 \%$ NaCl, $w = 1 - 2 \%$ metanola, $w = 10 - 12 \%$ vode i $w = 1 - 2 \%$ organskih tvari, u prvom redu estera i slobodnih masnih kiselina (SMK). pH se zatim podiže na oko 8 radi vezanja SMK nakon čega se odvodi na sustav uparivača na daljnje pročišćavanje. Sloj iznad glicerinske faze sadrži oko 30 - 40 % SMK, a ostatak je ester.

Kontinuirani procesi i tehnologije proizvodnje biodizela

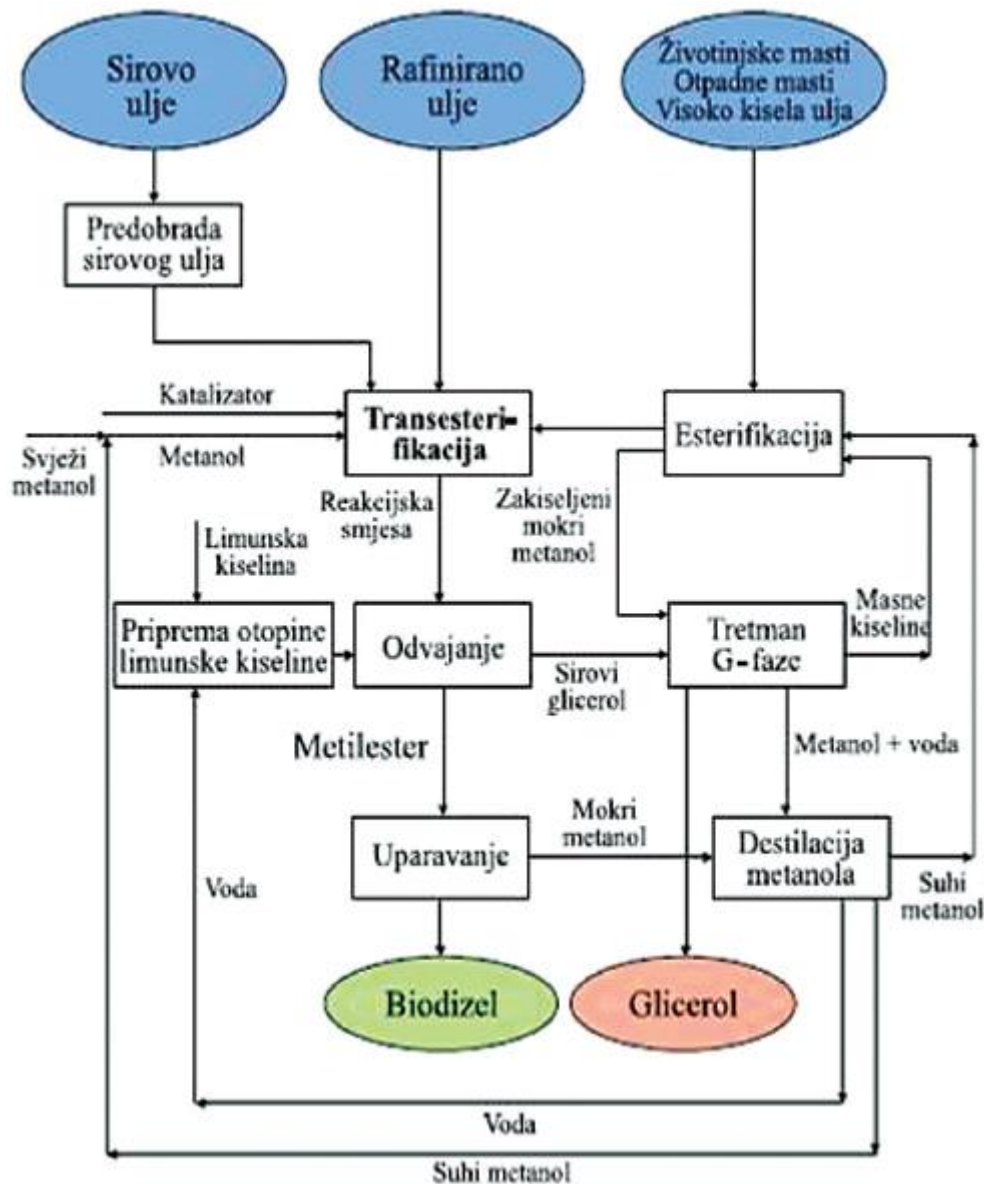
Korisno je najprije upozoriti na neke procesne razlike šaržnih i kontinuiranih procesa. Kada se radi šaržnim postupkom, u početnoj fazi reakcije nastaje dvofazni, heterogeni sustav jer se metanol i ulje ne miješaju, ali s napredovanjem reakcije nastaju komponente koje djeluju kao uzajamna otapala pa dolazi do homogenizacije smjese. U kontinuiranom postupku postoji, međutim, stacionarno stanje koje je definirano s određenim udjelima produkata i reaktanta koji su u dovoljnoj koncentraciji da čine reakcijsku smjesu homogenom. To naravno povećava i brzinu reakcije, pa otuda relativno niska vrijednost za ukupno vrijeme zadržavanja procesa. Osim toga, niža viskoznost reakcijske smjese omogućava da se isti intenzitet miješanja dobiva sa znatno manjim unosom energije pa se time postiže povećanje energetske učinkovitosti sustava. Kontinuirani postupci imaju još i tu prednost da su volumeni reakcijske smjese i procesne jedinice manji pa je smanjena i opasnost od požara i sličnih incidenata.

Prvo postrojenje za proizvodnju biodizela u Italiji tvrtka Ballestra konstruirala 1993. godine. *Ballestrina* tehnologija (Oleochemicals & Biodiesel, www.desmetballestraoleo.com) temelji se na trostupanjskoj kontinuiranoj transesterifikaciji (Slika 5.).

Proces je tako dizajniran da je količina efluenta odnosno otpadnih materijala zanemariva. Prema potrebi Ballestra isporučuje cjelokupnu tehnologiju polazeći od sjemenki, dakle ekstrakciju ulja te odgovarajuće korake predobrade. Kao sirovina može se upotrebljavati repičino, sojino, suncokretovo ulje, korištena ulja, životinjske masti te općenito ulja i masti s visokim kiselinskim brojem. Kao katalizator se rabi metoksid otopljen u bezvodnom metanolu. Reakcijska temperatura je niža od 60 °C i maksimalni tlak je 1,5 bara. Ukupno vrijeme zadržavanja u čitavom postrojenju je oko 2 h, a iskorištenje kontinuirane transesterifikacije 99,8 %-tno, ali se ta brojka odnosi na omjer ulje/biodizel. Kako se ne navode detalji karakteristika polaznog ulja, navedena bi brojka mogla biti čak i veća od teorijske vrijednosti.

Reaktori u kojima se odvija transesterifikacija dizajnirani su tako da se glicerol odvaja za vrijeme procesa, što sprječava povratne reakcije, a smanjuje potrošnju katalizatora.

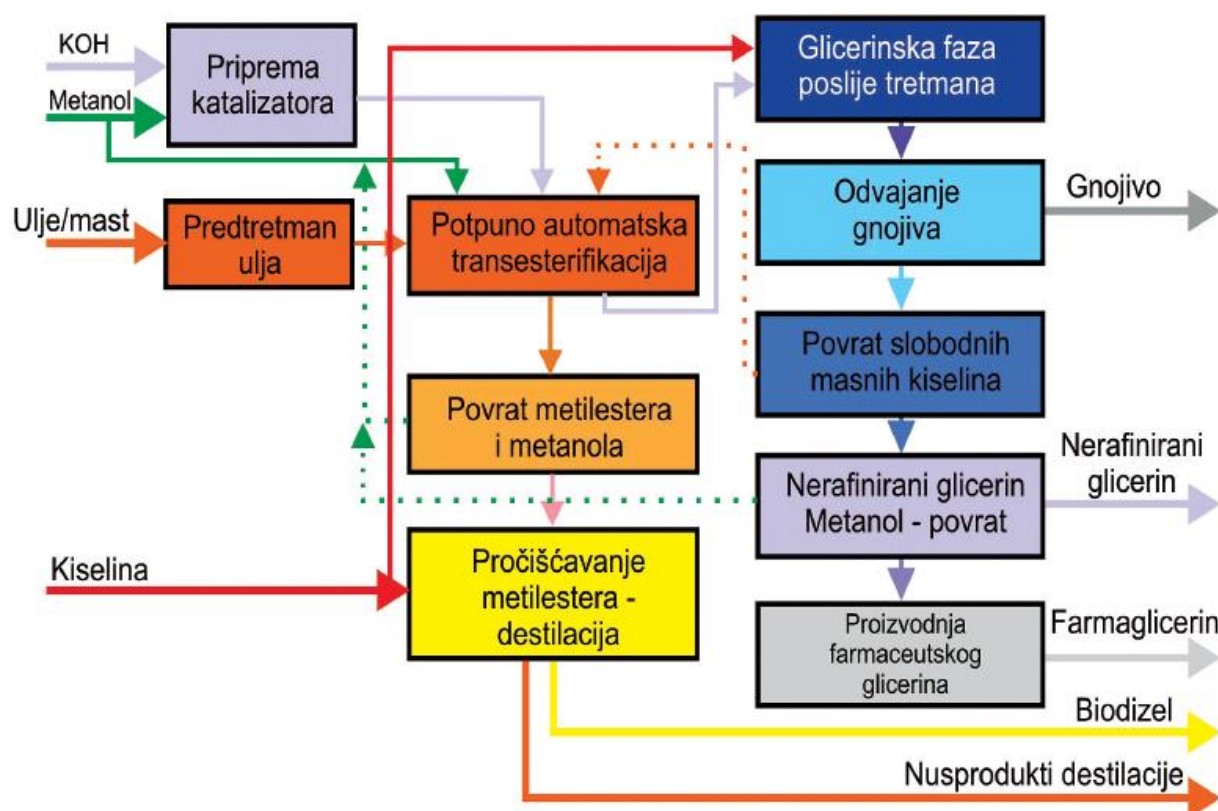
Pročišćavanje esterske faze izvodi se pranjem otopinom limunske kiseline. Prije pranja esterska faza se podvrgava uparavanju, čime se rekuperira dio metanola koji je u suvišku. Taj metanol je dovoljno suh da se može reciklirati. Dobiveni glicerol je oko 90 %-tni, pa se za eventualnu farmaceutsku upotrebu treba još pročišćavati.



Slika 4. Shema postupka tvrtke Ballestra

BDI Biodiesel International AG (Biodiesel International) osnovana je 1996. kupnjom firme Vogel&Noot koja se bavi biodizelom od 1982. S ovim imenom tvrtka postoji od 2006. Firma Vogel&Noot je posebno bila usmjerena na razvoj postupaka za proizvodnju biodizela iz otpadnog ulja i masti kao sirovinama. Prvo industrijsko postrojenje izgradili su 1991. u Murecku, Austrija. Kao sirovine mogu se rabiti vegetabilna ulja, korištena ulja, životinjske masti, smjese sirovina ili čiste supstancije. Za postrojenja koja su projektirana za jednu konkretnu sirovinu, ulje mora biti degumirano. Za višestruke sirovine praktički nema ograničenja, ali zavisno o njihovoj kvaliteti primjenjuje se odgovarajuća predobrada i postobrada produkta. Proces je potpuno automatiziran, polukontinuirani dvostupanjski uz recikliranje masnih kiselina. Zavisno od sadržaja slobodnih masnih kiselina, može se pojaviti potreba za predesterifikacijom. Kao katalizator upotrebljava se kalijeva lužina (KOH), a

iskorištenje je, prema tvrdnji tvrtke, oko 100 % u slučaju jedne sirovine i do 100% u slučaju smjese sirovina. Katalizator se i ovdje pretvara u kalijev sulfat, koji se koristi kao gnojivo. Glicerol se može zavisno od želje korisnika proizvesti u različitim stupnjevima čistoće, od 80 %-tnog do produkta farmaceutске čistoće. Također se tvrdi da nema proizvodnje otpadnih tvari niti otpadnih voda. Shema postrojenja prikazana je na Slici 6. (Biodiesel International).



Slika 6. Shema postrojenja biodiesel international

2.4.1. Katalizatori

Za postupak transesterifikacije triglicerida, različite mješavine sirovog repičinog i otpadnog jestivog ulja, u metil estere masnih kiselina, danas se u katalitičkim postupcima proizvodnje biodizela mogu upotrebljavati lužnati, kiseli i enzimski katalizatori.

Čvrsti lužnati katalizatori koji su najčešće istraživani su alkalijski i zemnoalkalijski oksidi i karbonati. Najčešće se koristi otopina natrijevog hidroksida (NaOH) ili otopina kalijevog hidroksida (KOH) u bezvodnom metanolu. Ispitivani alkoholi su metanol, etanol i 2-propanol. Temperatura reakcije je niža, oko 30-40 °C, a i slobodne masne kiseline se mogu esterificirati, voda nema utjecaja na tijek reakcije, iskorištenje je relativno visoko. Nedostatak katalizatorima je visoka cijena. Osnovni zadatak katalizatora je povećati brzinu kemijske reakcije, transesterifikacije i optimirati proizvodnju biodizela.

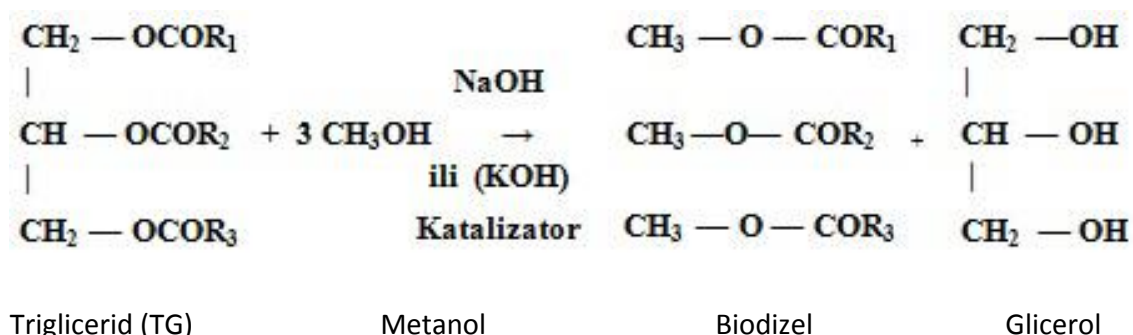
Prednosti NaOH kao katalizatora pri ovoj transesterifikaciji u odnosu na KOH su sljedeće:

- Cijena NaOH niža je od cijene KOH.
- Natrijevi sapuni viših masnih kiselina su manje topljivi 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:

- Kalijevi sapuni viših masnih kiselina su lakše topljivi u vodi, što pri ekstrakcijskim 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.
- Kalijevi sapuni viših masnih kiselina imaju nižu točku topljivosti od natrijevih sapuna, pa manje negativno utječu na hladna svojstva, filtrabilnost biodizela pri niskim temperaturama.

Na Slici 7. prikazana je reakcijska jednažba dobivanja biodizela iz triglicerida (različite smjese otpadnih jestivih i biljnih ulja) i lužnatog katalizatora.



Slika 7. reakcijska jednačba dobivanja biodizela

2.4.2. Filtriranje

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

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

2.4.3. Purifikacija

Za uspješno dobivanje biodizela ulje mora sadržavati manje od 1% vode. Da bi bili sigurni u navedeno mora se ulje zagrijati do 120 °C kako bi višak vode ispario. U protivnom bi u procesu proizvodnje moglo doći do neželjene hidrolize.

2.4.4. Titracija

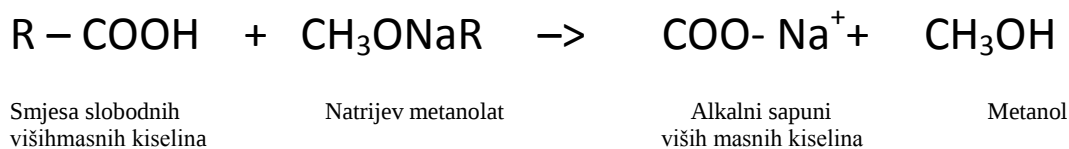
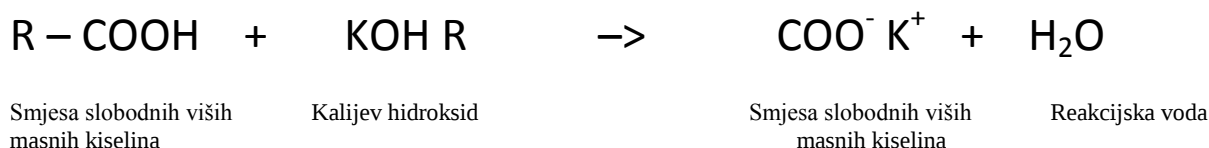
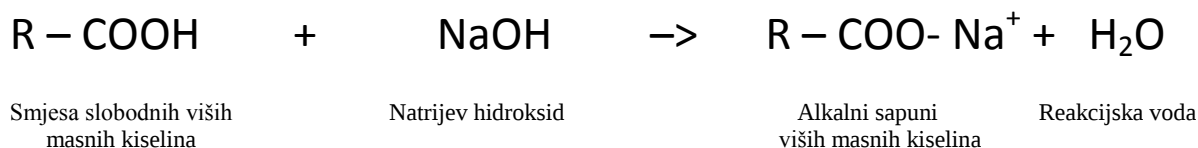
Titracija je postupak kod kojeg se uz pomoć indikatora određuje kvalitete ulja i određivanje količine slobodnih masnih kiselina u ulju kako bi se egzaktno odredila količina katalizatora (natrij hidroksid ili kalij hidroksid) koji će neutralizirati slobodne masne kiseline i omogućiti reakciju. Korišteno ulje imati će veću količinu slobodnih masnih kiselina. Za titraciju su potrebne epruvete, odgovarajuće posude i ostala laboratorijska oprema. Kod nekorištenog ulja potrebno je dodati 3,5 grama natrijevog hidroksida po litri ulja, dok se za korišteno ulje moraju izvoditi tri zasebne titracije te brojni 3,5 dodati još prosječna vrijednost triju mjerenja.

2.4.5. Transesterifikacija – kemijski princip transesterifikacije

Transesterifikacijom otpadnih jestivih biljnih ulja dobije se biodizel čije osnovne značajke zadovoljavaju postojeće norme za biodizel i bitno se ne razlikuju od biodizela dobivenog iz svježih biljnih ulja. Na taj način učinkovito se povezuje zbrinjavanje otpadnih ulja i dobivanje biogoriva. Transesterifikacija s alkoholima se pokazala kao idealna tehnologija i termin "biodizel" se danas koristi samo za proizvode dobivene ovom tehnologijom.

Najjednostavnija formula proizvodnje biodizela iz masti i ulja je sljedeća: 100 kg ulja + 10 kg metanola $\rightarrow$ 100 kg biodizela + 10 kg glicerola. Ova formula je pojednostavljena formula reakcije transesterifikacije.

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.



2.4.6. Separacija

Ako se proces transesterifikacije odvija u nekoliko istovjetnih koraka (obično dva ili tri reaktora u nizu), potrebno je nakon svakog od tih koraka odvojiti fazu koja sadrži glicerol i ukloniti je iz reakcijske smjese. Kada se kao reaktant koristi metanol, odvajanje faza se odvija spontano, odnosno nakon nekog vremena dolazi do taloženja glicerola i odvajanja faze koja sadrži glicerol od one koja sadrži estere (Voća, 2002.)

Brzina razdvajanja se može pospješiti:

- Mehanički – upotrebom koalescencijskih filtera, dekantera ili centrifuga
- kemijski – dodatkom vode, dodatne količine glicerola ili heksana ili ekstrakcijom raznim otapalima
- toplinski – hlađenjem smjese pospješuje se razdvajanje faza
- električki – pod visokim naponom smjesa se razdvaja na polarnu fazu (glicerol, i ostaci katalizatora) i na nepolarnu fazu (esteri)

Nakon što su faze razdvojene, potrebno je pročistiti gornju fazu koja sadrži estere i donju u kojoj se nalazi glicerol, kako bi nastali proizvodi imali zadovoljavajuću kvalitetu i kako bi se regenerirale sirovine za ponovnu upotrebu (metanol, slobodne masne kiseline).

Iz faze koja sadrži estere potrebno je izdvojiti:

- metanol – može se izdvojiti zagrijavanjem smjese
- glicerol – tragovi glicerola mogu se ukloniti višekratnim pranjem vodom ili vodenom otopinom kiseline čime se također smanjuju i količine zaostalog metanola te katalizatora. Najlakše ga je ukloniti, skupa s parcijalnim gliceridima, prevođenjem u trigliceride (to se postiže dodavanjem dodatne količine lužnatog katalizatora i grijanjem smjese na temperaturu od 80 do 100 °C) koji se mogu jednostavno odvojiti od metilnih estera; glicerol i parcijalni gliceridi reagiraju s novonastalim metilnim esterima i dobivamo trigliceride koji se, nakon što se uklone tragovi sapuna i estera, uvode ponovno u proces kao sirovine zajedno s uljima, dok se reakcijom oslobođeni metanol otparava
- slobodne masne kiseline – mogu se izdvojiti iz faze koja sadrži estere destilacijom zahvaljujući činjenici da je vrelište metilnih estera općenito 30 – 50 °C niže od vrelišta slobodnih masnih kiselina
- katalizator – za izdvajanje ostataka katalizatora iz smjese primjenjuju se:
 - ionska izmjena uz pomoć smolnih izmjenjivača bez prisustva vode
 - adsorpcija na raznim adsorbentima
 - silikagel ili sintetski magnezijev silikat
 - pranje faze s esterima prethodno odvojenom fazom s glicerolom, kako bi se uklonili metanol i katalizator

2.4.7. Neutralizacija

Postupak neutralizacije biodizela provodi se prije postupka mokrog pranja biodizela vodom. Kiselina se dodaje u metil ester s ciljem da se neutralizira ostatak katalizatora te da se razdvoji svaki sapun nastao tijekom reakcije transesterifikacije. Sapuni (natrijevi ili kalijevi) reagiraju s kiselinom (HCl, H₂SO₄) tako da nastaju soli (npr. NaCl, K₂SO₄) topljive u vodi te slobodne masne kiseline, kako je to prikazano u izrazu: sapun + kiselina (HCl, H₂SO₄) SMK + sol (npr. NaCl, K₂SO₄) .

Odvojeni biodizel je pun natrijevog hidroksida pa se dodaje bijelog octa oko 8 ml na 1 litru da bi se neutralizirao.

2.4.8. Pročišćavanje

Na kraju se dobro priređeni biodizel mora još pročistiti. To se čini vodom u sustavu.

2.4.9. Testiranje kvalitete

Da bi se ispitala kvaliteta i čistoća biodizela uzima se u bočicu uzorak te se pomiješa sa vrućom vodom, izmiješa i ostavi dva sata. Ako je sve učinjeno kako valja gorivo bi se trebalo odvojiti na vrhu, a sloj vode pri dnu mora biti čist. Mjeri se PH faktor koji bi trebao iznositi između 6.5 do 7.5.

3. ZAKLJUČAK

S obzirom na ograničene rezerve nafte u svijetu, proizvodnja i uporaba biodizelskoga goriva kao alternativnog goriva postala je sastavnicom suvremene poljoprivredne proizvodnje. Značajan utjecaj na ekonomske, gospodarske i strateške interese te minimum negativnog utjecaja na okoliš razlozi su koji ukazuju na neminovnost uvođenja biodizelskoga goriva u uporabu. Dosadašnja istraživanja ukazuju da nema značajnijih promjena karakteristika dizel motora primjenom biodizelskoga goriva, kao ni značajnijih promjena u vučnoj sili traktora. S obzirom na to da biodizelsko gorivo kemijski reagira s gumenim i plastičnim materijalima na postojećim konstrukcijama dizel motora, potrebna je zamjena istih. 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. Transesterifikacijom otpadnih jestivih biljnih ulja dobije se biodizel čije osnovne značajke zadovoljavaju postojeće norme za biodizel i bitno se ne razlikuju od biodizela dobivenog iz svježih ulja. Na taj način učinkovito se povezuje zbrinjavanje otpadnih ulja i dobivanje biogoriva.

Klimatski uvjeti u Hrvatskoj su vrlo pogodni za proizvodnju biljnih ulja, odnosno uzgajanje uljarica. Zanimljivo je da bi navedena kultura mogla potaknuti proizvodnju na danas neobrađenim površinama, koje iznose čak preko 200.000 ha obradivog poljoprivrednog zemljišta. Potencijalna količina otpadnog jestivog ulja se za Hrvatsku procjenjuje na oko 2 litre po stanovniku godišnje, što predstavlja potencijal od oko 9 milijuna litara. Na području Zagreba je provedeno istraživanje količina otpadnog ulja od poslovnih subjekata te je dobiven podatak o 1.400.000 litara godišnje. Poznato je da je cijena proizvodnje biodizela direktno ovisna o cijeni sirovine pa je i cijena biodizela iz otpadnog jestivog ulja znatno manja od onog proizvedenog od uljane repice. Otpadno jestivo ulje koje nastaje u procesu pripreme hrane se prema Zakonu o otpadu (NN br.178/04) definira kao neopasni tehnološki otpad za čije zbrinjavanje plaća onečišćivač odnosno posjednik otpada. Otpadno jestivo ulje pripada u kategoriju bezopasnog komunalnog otpada, bez obzira na njegovo porijeklo i mora se prikupljati od strane ovlaštene osobe. Kazna za nepridržavanje propisa o prikupljanju vrijednog otpada propisuje kaznu od 300.000 do 700.000 kn za pravne osobe. Osim što može poslužiti kao sirovina za proizvodnju biodizela, prednosti prikupljanja otpadnog jestivog ulja

su i smanjenje troškova pročišćavanja otpadnih voda. Ujedno se smanjuje i brojnost glodavaca u odvodnim sustavima koji otpadno ulje koriste kao hranu. Više je manjih privatnih tvrtki koje se bave prikupljanjem otpadnog ulja, većinom u Istri i Dalmaciji, koje se ne koristi za proizvodnju biodizela. Trenutno otpadno jestivo ulje za proizvodnju biodizela prikuplja lanac restorana McDonalds koji prikupljeno ulje odvozi u Austriju na preradu te Virovitička tvrtka Vitrex koja prikuplja jestiva otpadna ulja i masti iz restorana te proizvodi biodizel.

U Hrvatskoj proizvodnja uljarica i ulja nije dostatna niti za potrebe prehrane stanovništva i stočarstva, zbog njihovog niskog udjela u strukturi sjetve, niskih prosječnih prinosa, nezainteresiranosti prerađivačke industrije, kao i obiteljskih gospodarstava, zbog slabih ekonomskih učinaka u njihovoj proizvodnji. Značajnije povećanje proizvodnje uljarica i za potrebe neprehrambenog lanca (proizvodnju biodizela) moguće je povećanjem površina pod ovim kulturama na preko 200 000 ha, što omogućavaju zemljišni resursi i dopuštaju zahtjevi optimalnog plodoređa, te značajnijim povećanjem njihovih prosječnih prinosa (> 30 %) uvođenjem suvremene tehnologije. Tako bi se osigurale dostatne količine ulja (i sačme) za potrebe prehrane i stočarstva, te sirovina za 90 000 do 100 000 tona biodizela.

4. LITERATURA

Assmann G., Blasey G., Gutsche B., Continuous process for the production of lower alkylesters, US Patent 5 514 820, 1996

Biodiesel International , <http://www.biodiesel-intl.com/>

Cvengroš J., Povžanec F., Production and treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines, Bioresource Technol. 55, 145 (1996)

Državni zavod za statistiku Republike hrvatske, 2012.,
http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2012/01-01-13_01_2012.htm

Državni zavod za statistiku, Statistički ljetopis, 2003., www.dzs.hr

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.

Knothe G., J. Van Gerpen, J. Krah, *The Biodiesel Handbook*; editors; AOCS Press, 2005.

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.

Mustapić, Z., Krička T., Stanić Z., Biodizel kao alternativno motorno gorivo, Energija, god. 5 2006.

Mustapić, Z., Krička, T., Pospišil, M., Butorac, J., Juračak, J., Jukić, M., Voća, N., Mogućnost i opravdanost uvođenja biodizela za pogon motornih vozila voznog parka HEP-a s prijedlogom rješenja, studija, Zagreb, 2005.

Mustapić, Z., Pospišil, M., Kunšten, B., Mogućnost korištenja sačme uljane repice novih "00" kultivara u hranidbi stoke, Poljoprivredne aktualnosti, Vol. 30, Zagreb, 1994.

Pomenić L., 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.

Sinčić, D. Biodiesel. Svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno- biotehnološki fakultet, Zagreb 2008.

Voća, N. : Agrarni modeli proizvodnje biodizelskog goriva. Magistarski rad, Agronomskifakultet u Zagrebu, Zagreb 2002.

Wörgetter, M. : Pilotprojekt Biodisel. Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Heft Nr 26, Weiselburg, Austrija 1991.