

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marko Racar

Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa
dobivanja biodizela metodom odzivnih površina

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014.

Popis simbola i kratica

ANOVA	<i>analysis of variance</i> , analiza varijance
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , Američko društvo za ispitivanje i materijale
B2, B5, B10, B20, B30, B60 B100	smjese biodizela s konvencionalnim dizelom, broj predstavlja volumni udio (%) biodizela u gorivu
C	konstanta viskozimetra, $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$
CDCl_3	deuterirani kloroform
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> , Njemački institut za normizaciju
DOE	planiranje pokusa (<i>engl. design of experiment</i>)
EP3	<i>N,N''-diizopropil-N'-(2-(2-piridil))etil gvanidin</i>
FABE	butilni esteri masnih kiselina
FAEE	etilni esteri masnih kiselina
FAME	metilni esteri masnih kiselina
GV1	<i>N,N''-dipropil-N'-(3-dimetilamino)propil gvanidin</i>
GV2	<i>N,N''-bis(3-dimetilamino)propil-N'-propil gvanidin</i>
GV3	<i>N,N',N''-tris(3-dimetilamino)propil gvanidin</i>
GV4	<i>N,N''-dipropil-N'-(3-metoksi)propil gvanidin</i>
GV5	<i>N,N''-bis(3-metoksi)propil-N'-propil gvanidin</i>
GV6	<i>N,N',N''-tris(3-metoksi)propil gvanidin</i>
GV14	<i>N,N''-diizopropil-N'-(3-dimetilamino)propil gvanidin</i>
GV16	<i>N,N''-diizopropil-N'-(3-acetamido)propil gvanidin</i>
GV17	<i>N,N''-diizopropil-N'-(3-metilkarboksi)propil gvanidin</i>
GV18	<i>N,N''-diizopropil-N'-(3(c-tetrametilenamido))propil gvanidin</i>
$^1\text{H NMR}$	protonska nuklearna magnetska rezonanca
<i>k</i>	ukupni broj čimbenika
<i>N</i>	broj pokusa
Omjer A/U	omjer metanola i repičinog ulja
pH	negativni logaritam koncentracije vodikovih iona
r_s	normalizirani ostatak
RSM	metoda odzivnih površina (<i>engl. response surface methods</i>)
TBD	1,5,7-triazbiciklo[4.4.0]dek-5-en
<i>t</i>	vrijeme provedbe reakcije, s
t_{sr}	srednja vrijednost mjereno vremena, s

w_{kat}	maseni udio katalizaotra, mas. %
Y_m	<i>odziv procesa predviđen modelom, konverzija, %</i>
Y_n	odziv sustava, zavisna varijabla
Y_p	<i>odziv procesa dobiven eksperimentalno, konverzija, %</i>
x_1	<i>ulazni parametar, vrijeme, min</i>
x_2	<i>ulazni parametar, maseni udio katalizatora, mas. %</i>
x_3	<i>ulazni parametar, omjer metanola i repičinog ulja, -</i>
x_n	kontrolirana ulazna varijabla, nezavisna varijabla

Grčka slova

β_n	koeficijent proporcionalnosti ulazne varijable x_n
ε	nekontrolirana ulazna varijabla, nezavisna varijabla
ν	kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$

SADRŽAJ RADA

1. UVOD I CILJEVI RADA	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Biodizel	2
2.3 Transesterifikacija	8
2.3.1 Bazično katalizirani procesi	10
2.3.2 Kiselo katalizirani procesi	14
2.3.3 Proces u dva koraka	15
2.3.4 Enzimski katalizirani procesi	16
2.4 Organski bazični katalizatori	17
2.4.1 Gvanidini	17
2.4.2 Gvanidinski katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja	18
2.5 Optimiranje procesa transesterifikacije metodom odzivnih površina	20
2.5.1 Planiranje pokusa	20
2.5.2 Faktorski plan	21
2.5.3 Metoda odzivnih površina	23
2.5.4 Box-Behnkenov plan	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1 Materijali	25
3.1.1 Katalizatori	25
3.1.2 Repičino ulje	25
3.1.3 Metanol	26
3.2 Metode	26
3.2.1 ¹ H NMR	26
3.2.2 Osnovna fizikalno-kemijska i primjenska karakterizacija biodizela	28
3.3 Provedba procesa transesterifikacije	30
3.3.1 Proces transesterifikacije u manjem mjerilu – ispitivanje aktivnosti katalizatora	30
3.3.2 Proces transesterifikacije u većem mjerilu – optimiranje procesa dobivanja biodizela	32
3.4 Planiranje pokusa (DOE)	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1 Preliminarna ispitivanja aktivnosti katalizatora	35
4.2 Optimiranje procesa dobivanja biodizela transesterifikacijom	40
5. ZAKLJUČAK	53
6. ZAHVALE	54
7. POPIS LITERATURE	55

8. SAŽETAK	58
9. SUMMARY	59
10. ŽIVOTOPIS	60

1. UVOD I CILJEVI RADA

Rudolf Diesel je 1898. godine na Sajmu egzibicija u Parizu predstavio svoj motor s unutarnjim izgaranjem, koji je upotrebljavao ulje od kikirikija kao gorivo. Na taj način moglo bi se reći da je ulje od kikirikija prva inačica biodizela. Uz to je izjavio: „Upotreba biljnog ulja kao motornog goriva može se činiti beznačajnom danas, međutim takva ulja mogla bi postati, tokom vremena, jednako važna kao i sama nafta.“ Njegova zamisao je bila da će biomasa kao gorivo biti budućnost njegova motora, odnosno da se na taj način upotrebom biljnog ulja kao motornog goriva omogući poljoprivrednicima da sami proizvode svoje gorivo, odnosno da budu samoodrživi. Tako je danas nakon više od stotinjak godina težnja ka održivom razvoju izraženija nego ikad. Održivi razvoj uključuje tri dimenzije: gospodarsku, socijalnu i okolišnu. Među njima je i dalje najvažnija gospodarska isplativost. Iz tog razloga, kako bi se omogućila veća primjena biodizela potrebno je ekonomski i ekološki poboljšati procese njegove proizvodnje. Drugim riječima, kako je proizvodnja biodizela katalitički proces, javlja se potreba za razvojem novih i boljih katalizatora uz optimiranje procesa, kao i razvoj procesa proizvodnje iz novih sirovina (npr. ulja iz algi, upotrebe bioetanola i biobutanola umjesto metanola i sl.)

Proizvodnja biodizela je jedna od najbrže rastućih industrija u svijetu, pri čemu je Europska unija na samom vrhu. Iz ovoga se može vidjeti da je EU prepoznala potencijal biodizela kao alternativnog goriva, a posebice njegove proizvodnje iz otpadnih ulja i masti čime se značajno smanjuje utjecaj prometnih vozila na okoliš, kao i ovisnost o fosilnim gorivima.

Današnji procesi proizvodnje biodizela primjenjuju uglavnom NaOH i KOH kao katalizatore za dobivanje biodizela procesom transesterifikacije. Međutim, njihova primjena uzrokuje brojne poteškoće ukoliko se u reakcijskoj smijesi nalaze veći udjeli vode ili slobodnih masnih kiselina zbog nepoželjne sporedne reakcije saponifikacije. Pri toj reakciji nastaje sapun zbog kojeg može doći do stvaranja emulzija i na taj način znatno se otežava razdvajanje glicerola kao nusprodukta biodizela pri čemu nastaju velike količine otpadnih voda.

Iz tog razloga kako bi se omogućila uporaba ulja lošije kvalitete, prvenstveno korištenih ulja, koja sadrže veće količine slobodnih masnih kiselina i vode, ispituje se primjena organskih bazičnih katalizatora i enzimskih katalizatora te razvijaju procesi u dva koraka kako bi se izbjegla reakcija saponifikacije. Jedna od mogućih skupina organskih bazičnih katalizatora su gvanidinski spojevi. Gvanidinski spojevi su organske superbaze koje

pronalaze primjenu kao organski katalizatori u brojnim reakcijama, među kojima je i reakcija transesterifikacije. Dodatno, kako bi aktivnost katalizatora dala maksimalan učinak, potrebno je optimirati proces proizvodnje i odrediti optimalne vrijednosti procesnih značajki.

Istraživanja provedena u ovome radu mogu se podjeliti u dva dijela. Cilj prvog dijela bio je ispitati djelotvornost različitih novih gvanidinskih spojeva kao bazičnih katalizatora za proces transesterifikacije repičinog ulja te na taj način odrediti najdjelotvorniji katalizator. Dodatno, ispitat će se i osjetljivost najdjelotvornijeg gvanidina na prisustvo vode u metanolu te djelotvornost pri primjeni različitih sirovina.

Glavni cilj drugoga dijela rada bio je optimirati kemijski proces dobivanja biodizela transesterifikacijom repičinog ulja uz metanol s najdjelotvornijim gvanidinskim katalizatorom, primjenom metode planiranja pokusa i odzivnih površina. Odredit će se utjecaj triju najvažnijih parametra procesa: udjela katalizatora, omjera metanola i repičinog ulja te vremena provedbe reakcije. Rezultat će biti empirijski matematički model procesa pomoću kojeg će biti izračunati optimalni procesni uvjeti, koji će biti provjereni provedbom procesa u uvećanom mjerilu. Dobivenom biodizelu odredit će se su glavna fizikalno-kemijska i primjenska svojstva kao što su: gustoća, viskoznost, indeks loma, kemijski sastav, cetanski broj, plamište, filtrabilnost i ukupna kiselost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Biodizel

Biodizel se definira kao smjesa estera masnih kiselina od kojih su ovisno o korištenom alkoholu najzastupljeniji metilni esteri masnih kiselina (engl. *FAME – fatty acid methyl ester*) te etilni esteri masnih kiselina (engl. *FAEE – fatty acid ethyl ester*). On predstavlja najbolju zamjenu za dizel zato što ne zahtijeva nikakve preinake u dizelskom motoru te pruža dobru toplinsku učinkovitost motora.¹ Može se primjenjivati kao čisti biodizel (B100) ili kao mješavina s konvencionalnim dizelom u različitim udjelima poput B2, B5 (eurodizel), B10, B20, B30, B60 i sl. Biljna ulja i životinjske masti koje čine ključnu sirovinu za proizvodnju biodizela, pretežito se sastoje od triglicerida. Biljna ulja i životinjske masti sastoje se od nekolicine različitih masnih kiselina (Tablica 1), gdje svaka ima različita fizikalna i kemijska svojstva. Udjeli različitih masnih kiselina predstavljaju najvažniji parametar o kojem će ovisiti svojstva biljnih ulja i životinjske masti, a samim time i od njih dobiveni biodizel.

Tablica 1: Sastav (mas. %) masnih kiselina u najčešćim biljnim uljima za proizvodnju biodizela (u oznaci (C x : y), broj x označava broj ugljikovih atoma, a broj y označava broj dvostrukih veza u alifatskom lancu masne kiseline)

	Repičino ulje ²	Suncokretovo ulje ³	Sojino ulje ³	Palmino ulje ³	Kokosovo ulje ³
Kaprilna (C 8:0)	-	-	-	-	5,75
Kaprinska (C 10:0)	-	-	-	-	5,09
Laurinska (C 12:0)	-	-	-	-	44,56
Miristinska (C 14:0)	-	-	-	0,99	19,08
Palminska (C 16:0)	2,6	6,4	12	43,03	10,04
Palmoleinska (C 16:1)	0,2	0,1		0,19	-
Sterinska (C 18:0)	0,8	2,9	3	4,31	3,57
Oleinska (C 18:1)	55	17,7	23	39,47	8,8
Linoleinska (C 18:2)	26	72,9	55	10,82	2,72
Linoleninska (C 18:3)	8,6	-	6	0,29	-
Araidinska (C 20:0)	0,5	-	-	-	-
Gadoleinska (C 20:1)	6	-	-	-	-
Ostalo	0,3	-	1	0,9	0,39

Izravna upotreba biljnog ulja i njegovih mješavina kao goriva za moderne dizel motore sa sobom donosi brojne poteškoće poput smanjenja snage i toplinske efikasnosti motora, nastajanja naslaga koksa te zgušnjavanja i geliranja mazivih ulja kao posljedica kontaminacije biljnim uljima.^{1,4} Takve poteškoće mogu se pripisati velikoj viskoznosti (11-17 puta veća od dizela), sastavu masnih kiselina i slobodnih masnih kiselina, oksidaciji i polimerizaciji uslijed skladištenja i sagorijevanja te manjoj hlapljivosti koja uzrokuje nepotpuno izgaranje.^{1,4} Kako bi se premostile navedene poteškoće moguće je primijeniti procese poput: pirolize, mikro-emulzifikacije i transesterifikacije. Najprimjenjeniji je postupak transesterifikacije u kojem biljno ulje ili životinjske masti (trigliceridi) reagiraju s alkoholom (metanol, etanol ili butanol) sa ili bez prisustva katalizatora. Kao produkt dobivaju se esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol, pri čemu ostaju neizreagirani manji udjeli reaktanata i međuprodukata, odnosno nižih alkohola i tri-, di- i monoglicerida.

Parametri koji moraju biti zadovoljeni prema dva najvažnija standarda prikazani su u Tablici 2 s DIN (*Deutsches Institut für Normung*) standardom koji vrijedi u Europskoj uniji i Tablici 3 s ASTM (*American Society for Testing and Materials*) standardom. Općenito, za biodizel je karakteristična visoka točka paljenja ($> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) za razliku od dizela ($> 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) što ga čini sigurnijim gorivom za rukovanje, međutim njegova energetska vrijednost od $\sim 37,27\text{ MJ dm}^{-3}$ je približno 9 % niža od energetske vrijednosti konvencionalnog dizela.⁴

Osim činjenice da je biodizel zbog svoje visoke točke paljenja sigurniji za primjenu, transport i skladištenje kao glavne prednosti biodizela mogu se navesti: njegova proizvodnja iz obnovljivih izvora, mogućnost biorazgradnje što ga čini ekološki prihvatljivijim, ne sadrži sumpor, pokazuje dobra svojstva podmazivanja (lubrikacije) te bolju kvalitetu ispušnih plinova i smanjenje unosa ugljika (CO_2) u prirodni kružni tok.⁴ Procijenjeno je da emisije stakleničkih plinova u atmosferu ovisno o primijenjenom biljnom ili životinjskom ulju u prosjeku variraju od $54\text{ gCO}_2\text{eq /MJ}$ za palmino ulje do $10\text{ gCO}_2\text{eq /MJ}$ za otpadna biljna i životinjska ulja, odnosno na taj način emisije stakleničkih plinova smanjuju se za gotovo 36 % za palmino ulje te 88 % za otpadna biljna i životinjska ulja u usporedbi s konvencionalnim dizelom.⁵ U vrijednostima emisija stakleničkih plinova uključene su i emisije pri uzgoju kultura, transportu, preradi i distribuciji. Takvi podatci vrijede jedino ako je proizvodnja u razumnim razmjerima odnosno održiva. S druge strane prekomjerna proizvodnja biodizela može rezultirati smanjenjem bioraznolikosti, dostupnosti hrane i u krajnjoj liniji povećanju emisije stakleničkih plinova zbog devastacije okoliša (pre)intenzivnom poljoprivredom.⁶ Što se tiče društvenih pogodnosti proizvodnja biodizela sa sobom donosi razvoj ruralnih sredina i stvaranje novih radnih mjesta.

Tablica 2: Standardi DIN za biodizel

DIN standard		
Parametri	Granične vrijednosti	Jedinice
Sadržaj estera	> 96,5	% (m/m)
Gustoća pri 15 °C	860 - 900	kg/m ³
Viskoznost pri 40 °C	3,5 - 5	mm ² /s
Točka paljenja	> 120	°C
Filtrabilnost	*	°C
Sadržaj sumpora	< 10	mg/kg
Koks (10 %)	< 0,3	% (m/m)
Cetanski broj	> 51	-
Sulfatni pepeo	< 0,02	% (m/m)
Sadržaj vode	< 500	mg/kg
Ukupno nečistoća	< 24	mg/kg
Korozija bakrene trake	< 1	stupanj korozivnosti
Oksidacijska stabilnost pri 110 °C	> 6	h
Kiselinski broj	< 0,5	mg KOH/g
Vrijednost jodnog broja	< 120	g jodida/100g
Metilni ester linoelinske kiseline	< 12	% (m/m)
Sadržaj metanola	< 0,2	% (m/m)
Slobodni glicerol	< 0,02	% (m/m)
Sadržaj monoglicerida	< 0,8	% (m/m)
Sadržaj diglicerida	< 0,2	% (m/m)
Sadržaj triglicerida	< 0,2	% (m/m)
Ukupni glicerol	< 0,25	% (m/m)
Sadržaj fosfora	< 10	mg/kg
Metali I (Na + K)	< 5	mg/kg
Metali II (Ca + Mg)	< 5	mg/kg

* Zahtjevi filtrabilnosti:

15.04. - 30.09. maks. 0 °C

01.10. - 15.11. maks. -10 °C

16.11. - 28.02. maks. -20 °C

01.03. - 14.04. maks. -10 °C

Tablica 3: Standardi ASTM za biodizel

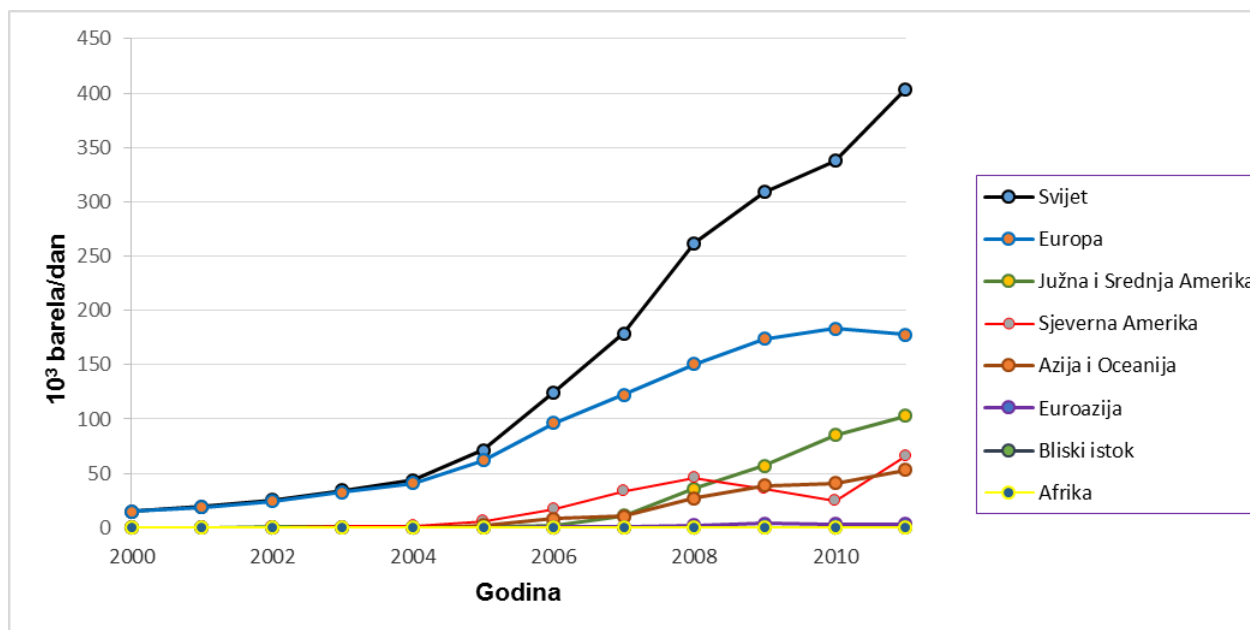
ASTM standard		
Parametri	Granične vrijednosti	Jedinice
Kontrola alkohola: jedno od navedenog mora biti ispunjeno		
1. Sadržaj metanola	< 0,2	vol. %
2. Točka paljenja	> 130	°C
Voda i talog	< 0,050	vol. %
Kinematička viskoznost, 40 °C	1,9 - 6,0	mm ² /s
Sulfatni pepeo	< 0,020	mas. %
Sadržaj sumpora	< 0,0015	mas. %
Korozija bakrene trake	< No. 3	N/A
Cetanski broj	> 47	N/A
Koks	< 0,050	mas. %
Kiselinski broj	< 0,50	mg KOH/g
Slobodni glicerol	0,020	mas. %
Ukupni glicerol	0,240	mas. %
Sadržaj fosfora	< 0,001	mas. %
Metali I (Na + K)	< 5	ppm
Metali II (Ca + Mg)	< 5	ppm
Oksidacijska stabilnost	> 3	h

Premda određena svojstva biodizela donose navedene prednosti u nekim slučajevima ta ista svojstva mogu uzrokovati određene poteškoće. Zbog povišenog vrelišta (što je povezano s visokom točkom paljenja) biodizel koji tijekom rada motora doprije u motorno ulje ne uspijeva ispariti poput konvencionalnog dizela te na taj način dolazi do njegove akumulacije u motornom ulju. Njegovo prisustvo u motornom ulju mijenja njegova svojstva te negativno djeluje na rad motora i skraćuje vijek trajanja motornog ulja. Osim toga biodizel karakterizira loša oksidacijska stabilnost i podložnost mikrobiološkoj kontaminaciji što može dovesti do poteškoća u skladištenju goriva i u radu motora (nastajanje taloga, začepljenje filtra, korozija).⁷

Iako biodizel ima brojne prednosti, potpuna zamjena fosilnih goriva biogorivima nije ostvariva, međutim i dalje predstavlja iskorak prema neovisnosti o fosilnim gorivima.⁸ Proizvodnja biljnih ulja i životinjskih masti predstavlja ograničavajući faktor u proizvodnji biodizela. Od najkorištenijih biljnih ulja možemo navesti repičino i suncokretovo ulje u Europskoj uniji, sojino ulje u Sjedinjenim Američkim državama, palmino ulje na jugu Azije i kokosovo ulje na Filipinima.⁹ Čak 95 % biljnih ulja korištenih za proizvodnju biodizela čine jestiva biljna ulja zbog njihove obilate poljoprivredne proizvodnje.⁹ Primjena jestivih biljnih ulja u proizvodnji biodizela može dovesti do samozadovoljavanja poljoprivredne proizvodnje i na taj način naškoditi tržištu hrane.⁹ Stoga bi primjena nejestivih biljnih ulja, ulja dobivenih iz algi i korištenog biljnog ulja mogla smanjiti probleme koji mogu nastati na tržištu hrane. Korišteno biljno ulje ne predstavlja veliki izvor sirovine i ne očekuje se da će sudjelovati u bitnom udjelu u proizvodnji biodizela. S druge strane ulja dobivena iz algi smatraju se trenutno jednom od najperspektivnijih alternativnih izvora nejestivih biljnih ulja za proizvodnju biodizela. Premda alge još nisu doživjele potpunu komercijalizaciju, istraživanja su pokazala da su bogatija uljem od najboljih uljarica, a ujedno ih karakterizira iznimno brz rast.⁴

Kao što je već navedeno, biljna ulja i životinjske masti sastoje se od triglicerida koji se po molekularnoj strukturi sastoje od 3 mola masnih kiselina i 1 mola glicerola koji su povezani esterskom vezom.¹⁰ Masne kiseline mogu se podijeliti na zasićene odnosno one koje u sebi ne sadrže dvostruke veze između ugljikovih atoma i nezasićene odnosno one koje u sebi sadrže dvostruke veze između ugljikovih atoma te stoga nemaju maksimalni broj vodikovih atoma.¹⁰ Biljna ulja s visokim udjelom mono-nezasićenih masnih kiselina predstavljaju najbolju sirovinu za proizvodnju biodizela.⁴ Osim triglicerida biljna ulja često u sebi sadrže brojne nečistoće kao što su slobodne masne kiseline i voda. Takve nečistoće mogu značajno utjecati na proces transesterifikacije, posebice kod bazično kataliziranih reakcija, na način da otežavaju razdvajanje FAME od glicerola tijekom ispiranja vodom zbog nastalog sapuna u paralelnoj, nepoželjnoj reakciji saponifikacije.¹⁰

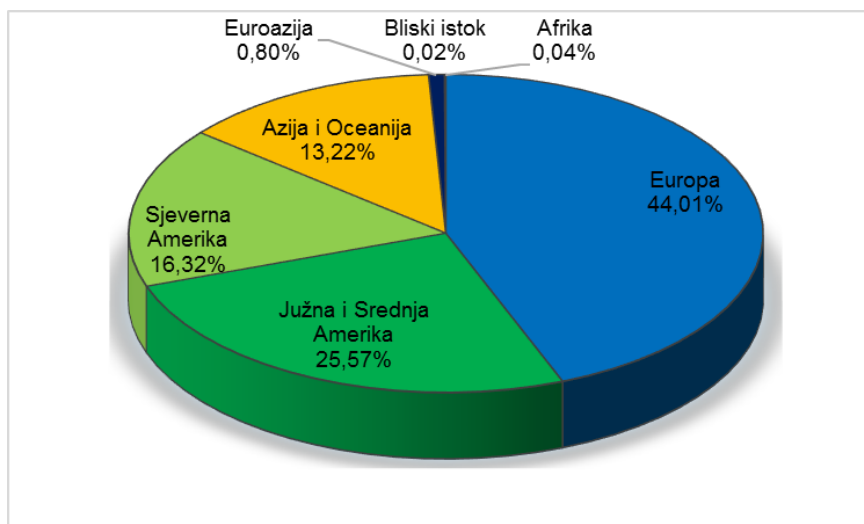
Metanol je najprimjenjiviji alkohol u proizvodnji biodizela. Razlozi tome su njegova niska cijena i dostupnost. Međutim njegov glavni nedostatak je toksičnost te činjenica da se dobiva iz neobnovljivih izvora (fosilnih sirovina – najčešće metana) što je u sukobu s primarnim ciljem biodizela, a to je smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima (sirovinama) te smanjenje unosa ugljika u prirodni tok. Alternativa tomu je primjena etanola (bioetanola) kojeg je moguće proizvesti iz obnovljivih izvora, lako je dostupan i nije toksičan. Daljnja prednost primjene etanola jest da dobiveni etilni esteri masnih kiselina (fatty acid ethyl esters, FAEE) imaju veću energetska vrijednost i cetanski broj od FAME.¹¹ Dok su nedostaci primjene etanola njegova manja reaktivnost u odnosu na metanol te poteškoće u proizvodnji koje su rezultat njegove higroskopske tendencije da privlači vodu.¹ Kao treća opcija tu je i danas sve aktualniji butanol (biobutanol) dobiven iz otpadne biomase što ga čini obnovljivim, a samim time i ekološki prihvatljivijim. U usporedbi s metanolom sigurniji je za rukovanje zato što je njegova toksičnost ublažena činjenicom da je manje hlapljiv. Analogno slučaju s FAEE, butilni esteri masnih kiselina (fatty acid buthyl esters, FBE) također pokazuju veći cetanski broj i energetska vrijednost no njegova primjenjivost nije još dovoljno istražena.¹²



Slika 1: Grafički prikaz trendova u proizvodnji biodizela od 2000. do 2011. god.

(1 barel = 158.987 litara)¹³

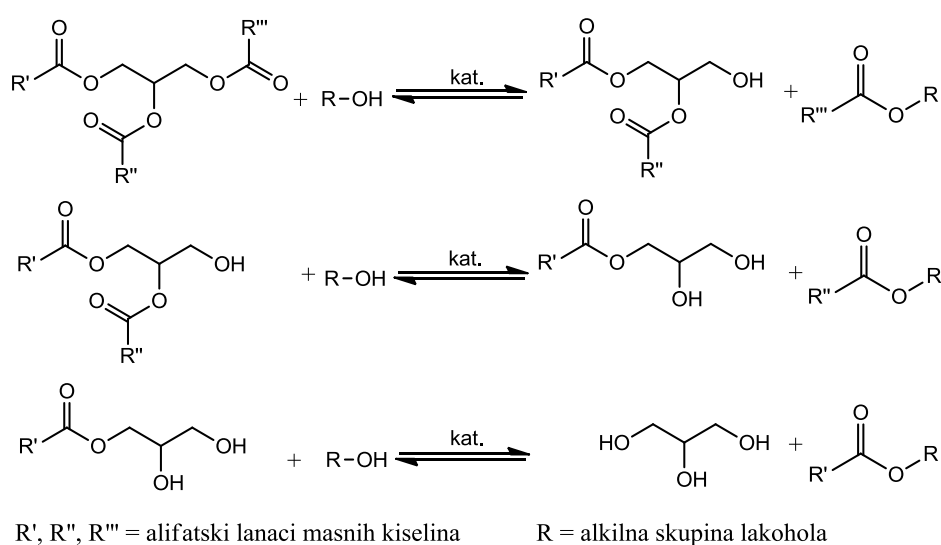
Današnja proizvodnja biodizela predstavlja jednu od najbrže rastućih industrija.¹⁰ Kao što možemo vidjeti na Slici 1, proizvodnja biodizela u 2011. nadmašila je proizvodnju iz 2000. za više od 25 puta. Za tako intenzivan rast najviše je zaslužna Europa koja je trenutno u stagnaciji, ali kao što se može vidjeti na Slici 2 i dalje predvodi s 44,11 % svjetske proizvodnje. Većina država u Europi ima razvijenu proizvodnju biodizela pri čemu se najviše ističu Njemačka, Francuska, Španjolska, Italija i Nizozemska. Nakon Europe najveći udio u proizvodnji imaju Južna i Srednja Amerika s udjelom od 25,57 % pri čemu je gotovo sva proizvodnja koncentrirana u Brazilu i Argentini. Nakon toga slijedi Sjeverna Amerika (uglavnom SAD) s 16,32 % te Azija i Oceanija s udjelom od 13,22 %, pri čemu su najveći proizvođači Indonezija, Tajland, Kina i Južna Koreja. Iz ovih trendova može se vidjeti da su ulaganja u biodizel velika, kao što je i potreba za razvojem novih procesa i katalizatora te razvoj novih metoda dobivanja sirovina, odnosno biljnih ulja.



Slika 2: Grafički prikaz udjela pojedinih regija u svjetskoj proizvodnji¹³

2.3 Transesterifikacija

Pod pojmom transesterifikacije podrazumijeva se vrsta organskih reakcija u kojima jedan ester prelazi u drugi zamjenom alkoksidne skupine.¹⁴ Sama reakcija estera i alkohola naziva se alkoholiza, no sukladno s većinom literature poistovjećuje se s transesterifikacijom.¹⁴ Transesterifikacija biljnih ulja je ravnotežna reakcija u tri stupnja u kojoj trigliceridi reagiraju s nižim alkoholima (metanol, etanol i butanol) pri čemu nastaju novi esteri (FAME, FAEE i FABE) i glicerol te dvije skupine međuprodukata: digliceridi i trigliceridi (Slika 3).^{1,14}



Slika 3: Prikaz reakcije transesterifikacije biljnog ulja

Kako bi se ubrzalo uspostavljanje ravnoteže reakcija se provodi uz katalizatore, obično jake kiseline i baze, a u novije vrijeme i enzime.^{8,14} Stehiometrija ove reakcije zahtjeva 1 mol triglicerida i 3 mola nižih alkohola, međutim u svrhu dobivanja veće konverzije uobičajena je upotreba većeg omjera alkohola naspram triglicerida.¹⁴ Na samu konverziju osim omjera alkohol/biljno ulje utječu još i temperatura, vrsta katalizatora (kiselni ili bazični) i njegova koncentracija, čistoća reaktanata (to se prvenstveno odnosi na sadržaj vode) te sadržaj slobodnih masnih kiselina.¹⁴ U jednoj tipičnoj bilanci mase za proces transesterifikacije s dobrom konverzijom iz 100 kg biljnog ulja (triglicerida) i 10-15 kg alkohola dobiva se između 100-105 kg biodizela i 10 kg glicerola.⁸

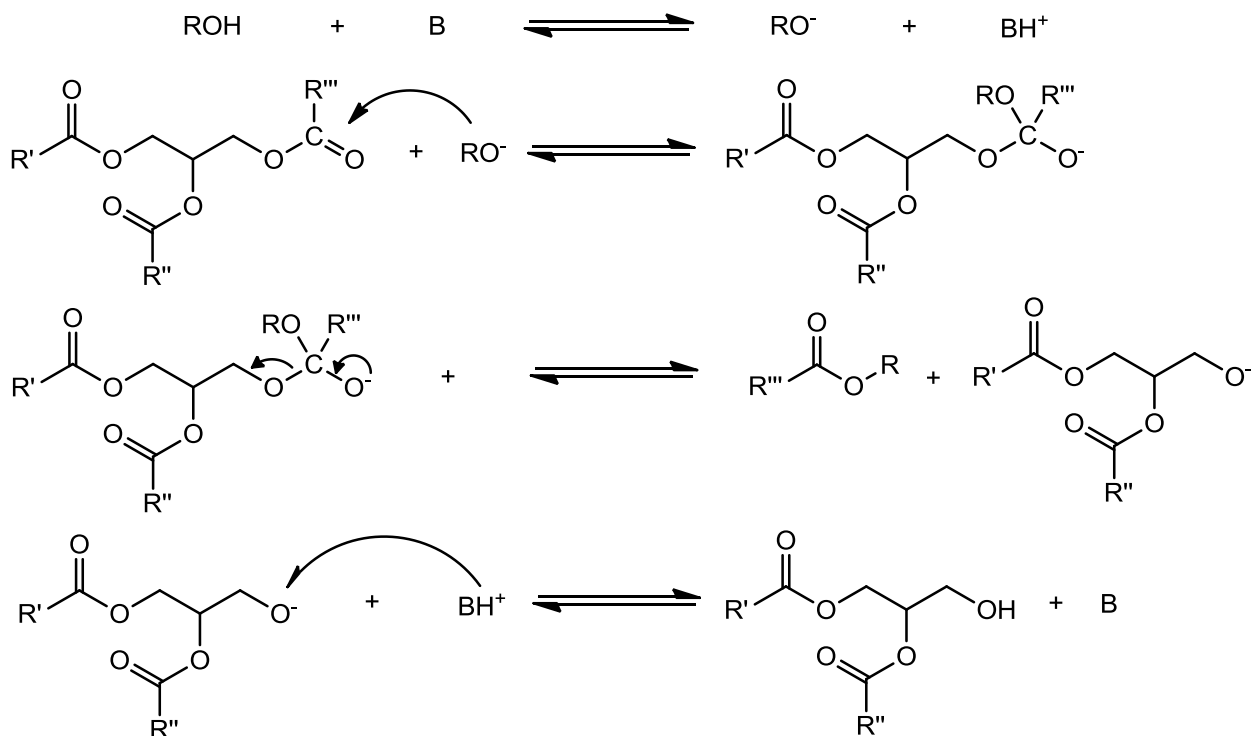
Tablica 4: Prednosti i nedostaci primjene različitih vrsta katalizatora¹⁰

Vrsta katalizatora	Prednosti	Nedostaci
Homogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> • Vrlo brze reakcije - 4000 puta brže od kiselo katalizirane transesterifikacije 	<ul style="list-style-type: none"> • Osjetljivi su na prisustvo slobodnih masnih kiselina
	<ul style="list-style-type: none"> • Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	<ul style="list-style-type: none"> • Dolazi do nastanka sapuna ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 %
	<ul style="list-style-type: none"> • Katalizatori poput NaOH i KOH lako su dostupni i relativno jeftini 	<ul style="list-style-type: none"> • Prekomjerno nastajanje sapuna dovodi do smanjenja iskorištenja te do poteškoća pri pročišćavanju produkta stvarajući velike količine otpadne vode
Heterogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> • Relativno velike brzine reakcije u odnosu na kiselo kataliziranu transesterifikaciju 	<ul style="list-style-type: none"> • Prilikom izlaganja zraku dolazi do trovanja katalizatora
	<ul style="list-style-type: none"> • Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	<ul style="list-style-type: none"> • Osjetljivi su na prisustvo slobodnih masnih kiselina zbog bazičnih svojstva
	<ul style="list-style-type: none"> • Lako izdvajanje katalizatora iz produkta 	<ul style="list-style-type: none"> • Dolazi do nastanka sapuna ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 %
Homogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> • Mogućnost regeneracije i ponove upotrebe katalizatora 	<ul style="list-style-type: none"> • Prekomjerno nastajanje sapuna dovodi do smanjenja iskorištenja te do poteškoća pri pročišćavanju produkta
		<ul style="list-style-type: none"> • Moguća je kontaminacija produkta ispranim aktivnim mjestima na katalizatoru
	<ul style="list-style-type: none"> • Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> • Jako male brzine reakcije
Heterogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> • Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> • Korozivni katalizatori poput H₂SO₄ mogu uzrokovati koroziju u reaktoru i cjevovodima
	<ul style="list-style-type: none"> • Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija 	<ul style="list-style-type: none"> • Problematično odvajanje katalizatora iz produkta
	<ul style="list-style-type: none"> • Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni 	
Enzimi	<ul style="list-style-type: none"> • Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> • Kompleksna sinteza katalizatora uzrokuje povišene troškove
	<ul style="list-style-type: none"> • Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> • Zahtjeva povišene temperature, veći omjer alkohola i ulja i dugu provedbu reakcije
	<ul style="list-style-type: none"> • Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija 	<ul style="list-style-type: none"> • Energetski zahtjevno
Enzimi	<ul style="list-style-type: none"> • Mogućnost regeneracije i ponove upotrebe katalizatora 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina 	<ul style="list-style-type: none"> • Jako male brzine reakcije čak sporije od kiselo kataliziranih reakcija
	<ul style="list-style-type: none"> • Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete 	<ul style="list-style-type: none"> • Visoka cijena
Enzimi	<ul style="list-style-type: none"> • Blagi reakcijski uvjeti čak i blaži od homogeno bazično kataliziranih reakcija 	<ul style="list-style-type: none"> • Osjetljiv na alkohol, obično metanol koji može deaktivirati enzim
	<ul style="list-style-type: none"> • Jednostavno pročišćavanje produkta 	

Procesi transesterifikacije mogu se podijeliti s obzirom na svojstva primjenjenog katalizatora pa tako postoje kiselo katalizirane, bazično katalizirane i enzimski katalizirane reakcije. Unutar te podjele moguća je još podjela s obzirom na broj faza u reakcijskoj smjesi odnosno na homogenu i heterogenu katalizirane procese. Pregled najznačajnijih prednosti i nedostataka različitih procesa transesterifikacije s obzirom na primijenjeni katalizator dan je u Tablici 4.

2.3.1 Bazično katalizirani procesi

Trenutno najčešće primijenjen proces proizvodnje biodizela koristi homogene bazične katalizatore poput natrijevog hidroksida (NaOH) i kalijevog hidroksida (KOH). Prvenstveni razlog njihove primjene je njihova velika aktivnost pri blagim reakcijskim uvjetima, dostupnost i cijena, mogućnost postizanja visokih konverzija u kratkom vremenu te znatno manja korozivnost u usporedbi s kiselim katalizatorima.¹⁰ Primjenom 2 mas. % NaOH moguće je ostvariti konverziju od 99 % za jedan sat pri temperaturi od 65 °C, omjeru metanol/biljno ulje od 6:1 i atmosferskom tlaku.¹⁵



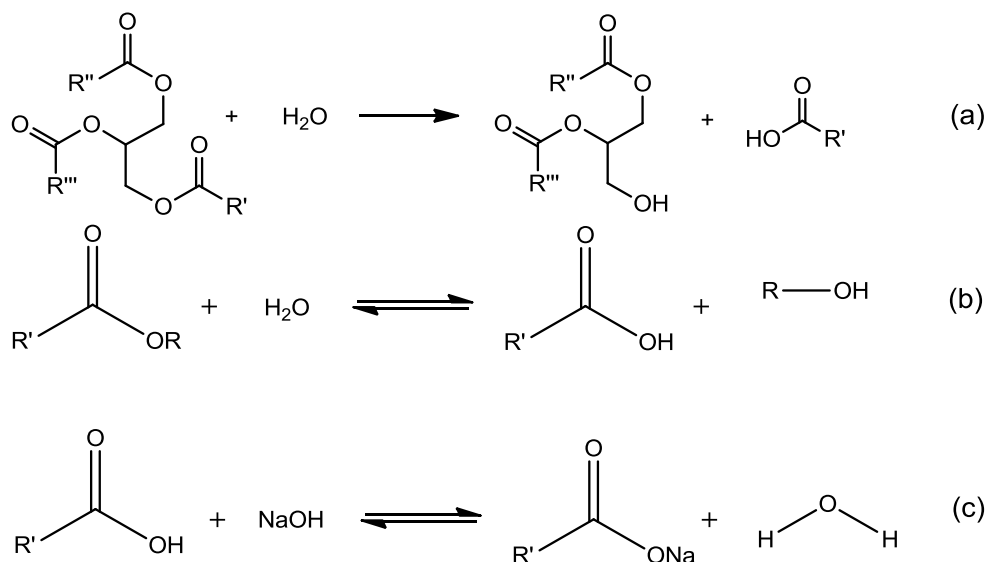
Slika 4: Mehanizam homogene bazično katalizirane transesterifikacije biljnih ulja

(B = bazični katalizator; R = alkilna skupina alkohola;

R', R'', R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Mehanizam homogene bazično katalizirane transesterifikacije prikazan je na (Slici 4). Prvi korak u tom mehanizmu je reakcija katalizatora s alkoholom pri čemu nastaje alkoksid i protonirani katalizator. U dugom koraku alkoksid napada karbonilnu skupinu triglicerida tvoreći tetrahedralni intermedijer iz kojeg nastaje alkilni ester (biodizel) i anion diglicerida. Anion diglicerida deprotonira katalizator regenerirajući ga i na taj način omogućava iniciranje novog ciklusa. Digliceridi i monogliceridi istim mehanizmom reagiraju s alkoholom do nastanka smjesa glicerola i alkilnih estera (biodizela).¹⁴

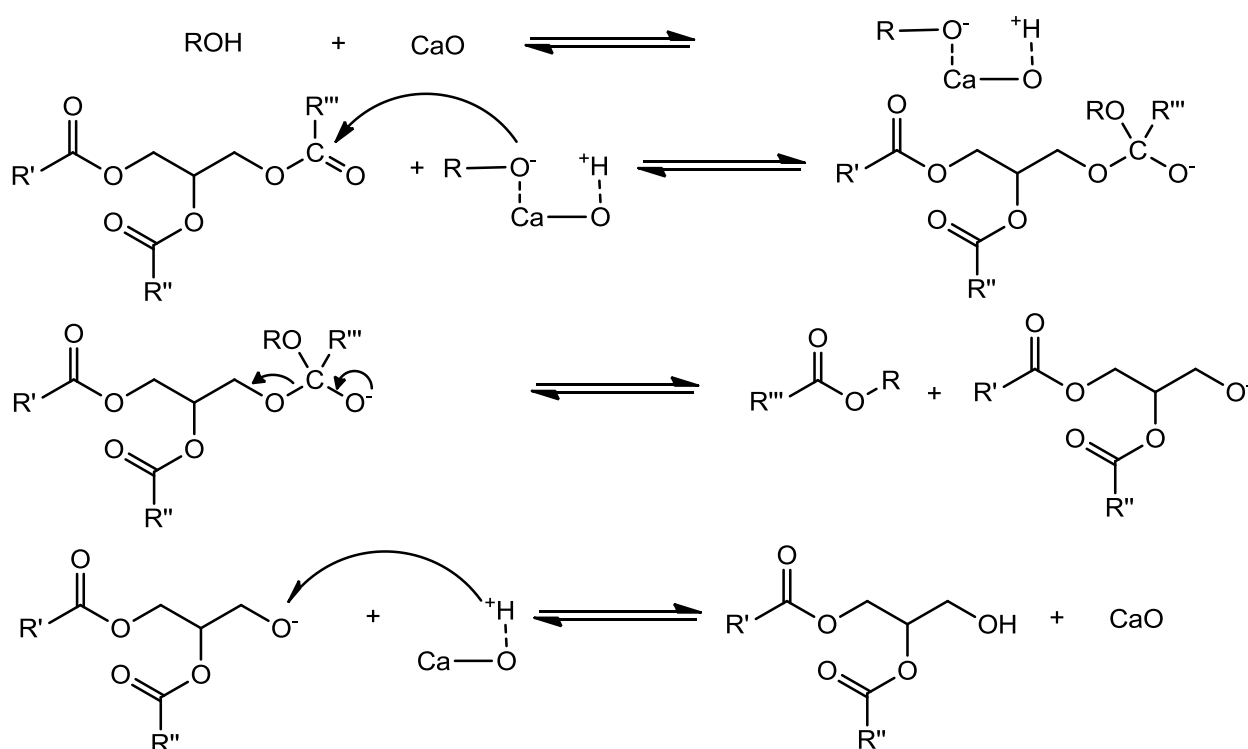
Komercijalno dostupna biljna ulja i životinjske masti u sebi mogu sadržavati veće količine slobodnih masnih kiselina.¹⁶ Osim navedenih masnih kiselina, ako se u reakcijskoj smjesi nalazi voda, dolazi do odvijanja nepoželjne reakcije hidrolize triglicerida (Slika 5, a) i nastalih alkilnih estera (Slika 5, b) pri čemu nastaje dodatna količina slobodnih masnih kiselina. U prisustvu slobodnih masnih kiselina dolazi do sporedne reakcije saponifikacije (Slika 5, c). Odnosno dolazi do reakcije slobodne masne kiseline i katalizatora (NaOH, KOH) pri čemu nastaju sapun i voda.^{10,14,16} Ovom nepoželjnom reakcijom dolazi do smanjenja konverzije, smanjenja koncentracije katalizatora te uslijed nastalog sapuna dolazi do stvaranja emulzija koje otežavaju odvajanje glicerola iz biodizela.¹⁶



Slika 5: (a) Reakcija hidrolize triglicerida, (b) reakcija hidrolize alkilnih estera, (c) reakcija saponifikacije slobodnih masnih kiselina
(R = alkilna skupina alkohola; R', R'', R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Prednosti homogenih bazičnih katalizatora već su navedene, dok su nedostaci usko povezani sa spomenutom reakcijom saponifikacije. Odnosno, bazični katalizatori nisu prikladni kada se u biljnim uljima nalazi više od 2 % masnih kiselina ili ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalazi voda. Njihovo prisustvo sa sobom donosi poteškoće s uklanjanjem glicerola iz biodizela te u slučaju prekomjernog nastanka sapuna, posebice sapuna zasićenih masnih kiselina koji se pri sobnoj temperaturi nalaze u krutom stanju, može dovesti do geliranja nakon čega je jako teško obnoviti biodizel. Osim toga sam katalizator nije ekonomski isplativo regenerirati već se uklanja iz produkta te pri tome nastaju veće količine otpadne vode.¹⁰

Zbog općenitih prednosti heterogene nad homogenom katalizom do danas su razvijeni brojni heterogeni bazni katalizatori poput bazičnih zeolita, $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO, TiO_2 , Al_2O_3 s ugrađenim CaO i MgO, zemnoalkalijskih (Ca, Mg) oksida i hidroksida i drugih.^{10,17-20} Među njima najveću pažnju privukao je kalcijev oksid (CaO) zbog svoje relativno velike bazičnosti, male topljivosti u metanolu i niske cijene.



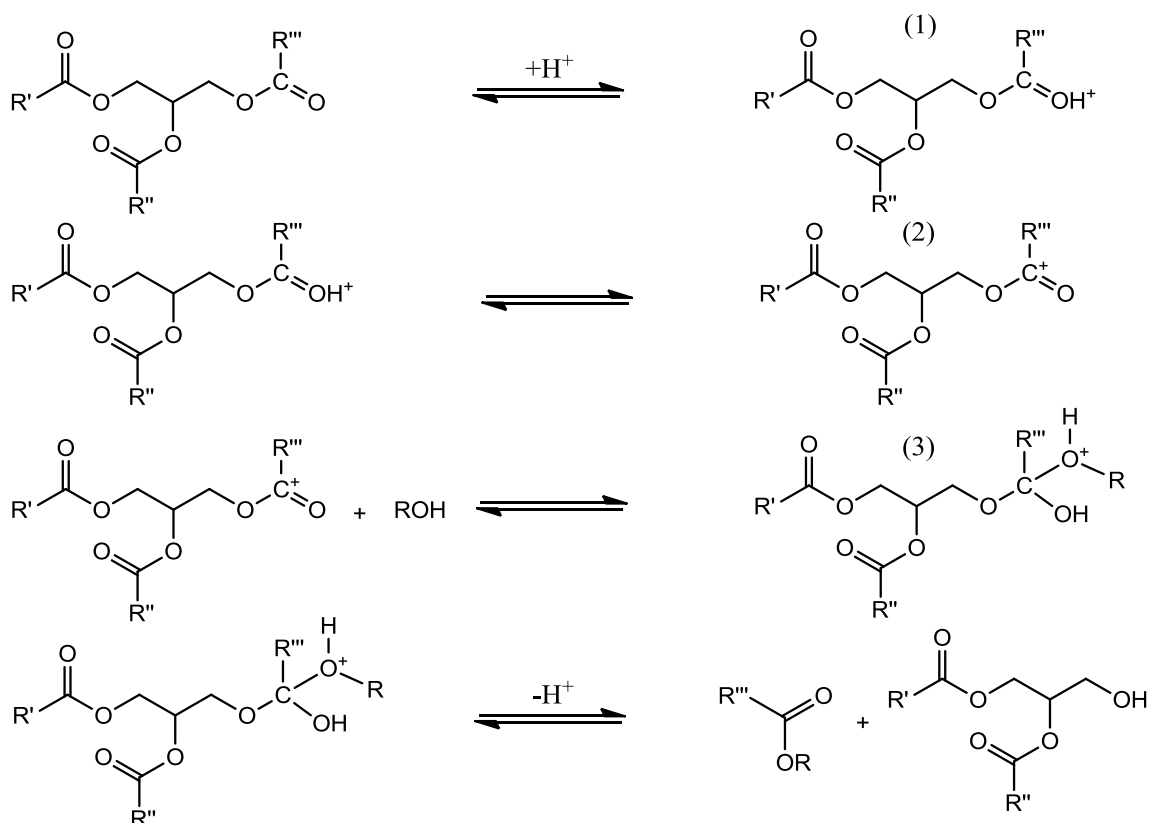
Slika 6: Mehanizam uz CaO kao heterogeni bazični katalizator (R = alkilna skupina alkohola; R' , R'' , R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Mehanizam uz CaO kao heterogeni bazični katalizator za transesterifikaciju biljnih ulja prikazan je na Slici 6. U prvom koraku dolazi do adsorpcije protona (H^+) iz alkohola na bazično mjesto tvoreći metoksidni anion. U drugom koraku metoksidni anion napada karbonilni ugljik u molekuli triglicerida tvoreći alkoksikarbonilni intermedijer. U trećem koraku nastali intermedijer raspada se na alkilni ester masnih kiselina i anion diglicerida. U završnom koraku metoksidni kation predaje proton (H^+) digliceridnom anionu te na taj način dolazi do regeneracije katalizatora i nastanka diglicerida. Ovakav se ciklus ponavlja i za ostala dva lanca masnih kiselina (R' , R'').^{10,20}

Prednosti heterogenih baznih katalizatora su slične homogenim jedino što su brzine reakcije nešto sporije, ali i dalje znatno brže od kiselo kataliziranih reakcija. Osim toga ključna prednost heterogenih katalizatora nad homogenim je njihovo jednostavnije izdvajanje iz reakcijske smjese te mogućnost ponove upotrebe. Jednako kao i s prednostima i nedostacima heterogenih bazičnih katalizatora su slični homogenim odnosno imaju problema s prisustvom slobodnih masnih kiselina i vode odnosno reakcijom saponifikacije koja troši prisutni katalizator te postoji mogućnost kontaminacije produkta ispranim aktivnim mjestima.^{10,21} Upotreba heterogenih katalizatora se i dalje zadržala samo na laboratorijskom mjerilu te je potrebno njihovo daljnje istraživanje. Kao primjer heterogeno katalizirane transesterifikacije može se navesti proces u kojem je primijenjeno 0,85 % CaO pri čemu je bilo moguće ostvariti 66 % konverziju za jedan sat pri temperaturi od 60-65 °C (uz refluks), omjeru metanol/biljno ulje od 12:1 i atmosferskom tlaku.²²

2.3.2 Kiselo katalizirani procesi

Kiselo katalizirana transesterifikacija je proces kataliziran Brønstedovim kiselinama koje djeluju prema mehanizmu prikazanom na Slici 7. Protoniranje karbonilne skupine estera dovodi do nastanka karbokationa (2) koji nakon nukleofilnog napada alkoholom tvori tetrahedralni intermedijer (3) iz kojeg nastaje novi ester i diglicerid te se pritom regenerira (H^+).¹⁴



Slika 7: *Mehanizam kiselo katalizirane transesterifikacije monoglicerida*
(R = alkilna skupina alkohola; R' , R'' , R''' = alifatski lanac masnih kiselina)

Na temelju ovog mehanizma može se uvidjeti da reakcija treba biti provedena bez prisustva vode u reakcijskoj smjesi jer bi u suprotnom moglo doći do nastanka karboksilnih kiselina čime bi se smanjila konverzija.¹⁴

Homogena kiselo katalizirana transesterifikacija karakterizirana je malim brzinama reakcije posebice u usporedbi s bazično kataliziranim reakcijama (4000 puta sporije). To se može pripisati drugačijem reakcijskom putu katalize baznih (vidi Sliku 4) i kiselih (vidi Sliku 7) katalizatora.

Od homogenih kiselih katalizatora mogu se spomenuti: sumporna (H_2SO_4), klorovodična kiselina (HCl) i fosforna kiselina (H_3PO_4).^{4,10} Prednost procesa s ovakvom vrstom katalizatora nad procesom s bazičnim katalizatorima je to što nije osjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina te može istovremeno provoditi transesterifikaciju i esterifikaciju.¹⁰ Reakcija esterifikacije odvija se između slobodnih masnih kiselina i nižih alkohola. Ekonomska analiza je pokazala da kiselo katalizirana transesterifikacija može biti isplativija zato što u jednom procesu može konvertirati i slobodne masne kiseline dok bazično katalizirani procesi zahtijevaju dodatnu obradu.^{10,23,24} Bez obzira na ove prednosti kiseli katalizatori zbog svojih brojnih nedostataka nisu zaživjeli u komercijalnoj primjeni. Na primjer, kako bi se postigle visoke konverzije ($> 90\%$) primjenom sumporne kiseline potrebna je povišena temperatura ($95\text{ }^\circ\text{C}$), znatno veći omjer alkohol/ulje (20:1) pri koncentraciji katalizatora od 2% . Nadalje, same brzine reakcije su znatno sporije što produljuje vrijeme trajanja procesa (20 h) te su takvi katalizatori izuzetno korozivni i samim time povećavaju cijenu procesne opreme.²⁵

Istraženi su brojni heterogeni kiseli katalizatori od kojih valja spomenuti nekoliko: ZrO_2 , zeoliti, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, SnO_2 .^{10,20,26-29} Ova skupina katalizatora ima slične prednosti i nedostatke kao i prethodno spomenuti homogeni kiseli katalizatori uz razliku što se heterogeni kiseli katalizatori mogu lakše izdvajati iz reakcijske smjese i moguća je njihova ponovna upotreba. Ipak, nisu zaživjeli u industrijskoj primjeni zbog jako sporih reakcija u usporedbi s konvencionalnim katalizatorima (NaOH , KOH).

2.3.3 Proces u dva koraka

Zbog poteškoća bazično kataliziranih procesa proizvodnje biodizela sa slobodnim masnim kiselinama (opisano u poglavlju 2.3.1) dosta se istražuju procesi u dva koraka. Pri tome se prvi korak sastoji od kiselo kataliziranog procesa. Primjenjuje se kako bi se provela esterifikacija slobodnih masnih kiselina (opisano u poglavlju 2.3.2.) te na taj način smanjio njihov udio. Prvi korak služi kao predobrada za drugi korak pri čemu se ostvaruje određena konverzija triglicerida. U drugom se koraku provodi bazično katalizirani proces u kojem dolazi do transesterifikacije pri čemu se ostvaruju visoke konverzije. Primjer jednog takvog procesa u dva koraka uključuje volumni omjer biljno ulje/metanol od 1:3,3 te temperaturu od $65\text{ }^\circ\text{C}$ za kiselo katalizirani proces ($1\% \text{H}_2\text{SO}_4$) i $50\text{ }^\circ\text{C}$ za bazično katalizirani proces ($1\% \text{NaOH}$). Na taj način u prvom koraku ostvarena je konverzija od $21,2\%$, a u drugom $90,1\%$.

Unaprijeđenje kiselih i bazičnih katalizatora te njihova implementacija u proces u dva koraka mogla bi biti bitan iskorak u procesima proizvodnje biodizela iz otpadnog ulja i ulja loše kvalitete (s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina).^{4,10}

2.3.4 Enzimski katalizirani procesi

Zbog značajnog poskupljenja procesa uslijed velike količine otpadne vode koja nastaje te otežanom uklanjanju glicerola kod proizvodnje biodizela, istražena je primjena enzima (biokatalizatora). Enzimi koji se primjenjuju u procesu dobivanja biodizela spadaju u lipaze od čega su istraženi: *Mucor miehei* (Lipozym IM 60)³⁰, *Pseudomonas cepacia* (PS 30)³¹, *C. antarctica* (Novozym 435)³² i drugi.¹⁰ Za razliku od konvencionalnih (bazično kataliziranih), procesi s enzimima ekološki su prihvatljiviji te ne zahtijevaju složene postupke pročišćavanja produkta.

Enzimski katalizirana transesterifikacija slijedi drugačiji reakcijski put od kiselo i bazično katalizirane transesterifikacije. Kod ovakve vrste transesterifikacije gliceridi se najprije prevode u slobodne masne kiseline, a zatim iz slobodnih masnih kiselina pomoću metanola dobivaju se FAME. Zbog takvog reakcijskog puta enzimski kataliziranim procesima, za razliku od bazično kataliziranih procesa, odgovara veći udio slobodnih masnih kiselina tako da je ovaj proces pogodniji za ulja lošije kvalitete.

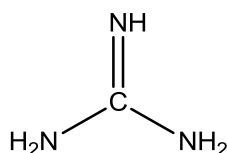
S druge strane primjena enzima sa sobom donosi određene nedostatke što se tiče šire komercijalizacije. Naime, enzimski katalizatori imaju visoku cijenu te je njihova regeneracija i ponovna upotreba ograničena dugim reakcijskim vremenom (male brzine reakcija). Osim toga enzimi su osjetljivi na povišene koncentracije alkohola.⁴

2.4 Organski bazični katalizatori

Zbog problematičnosti primjene konvencionalnih anorganskih katalizatora (NaOH, KOH) istražuje se primjena različitih organskih bazičnih katalizatora na bazi amina kako bi se ostvario ekonomski i ekološki prihvatljiviji proces. Od jednostavnijih amina istražena je primjena dietilamina, dimetiletilamina, trietilamina, dimetilamina.^{33,34} Osim jednostavnih amina istraženi su i složeniji kao što su gvanidini, bigvanidini i imini.^{35,36}

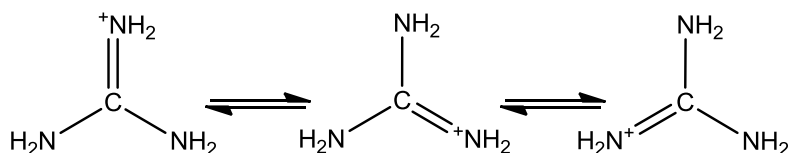
2.4.1 Gvanidini

Gvanidin (Slika 8) je prvi put izoliran 1861. od strane Streckera iz produkta degradacije gvanina, po čemu je dobio naziv. Primjena gvanidina i njegovih derivata obuhvaća brojna područja kao što su sinteza farmaceutika i poljoprivrednih kemikalija, proizvodnja tekstila i plastike te primjena u biokemiji.³⁷



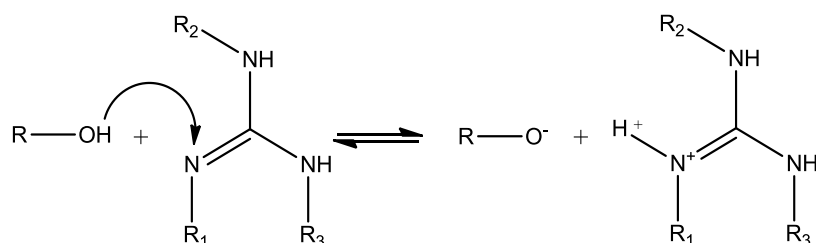
Slika 8: Gvanidin

Iz gvanidinskih soli moguće je izolirati gvanidin pomoću reakcije s jakim bazama poput hidroksida i metoksida alkalijskih metala. Čisti gvanidin (pri temperaturi < 50 °C) dolazi u obliku bezbojnog, ljepljivog, hidroskopskog kristala. Gvanidin predstavlja jaku Brønstedovu monobazu koja može adsorbirati vodu i CO₂ iz zraka, dobro je topljiv u vodi, etanolu, metanolu i dimetilformamidu pri čemu se dobivaju jako bazične otopine (20 % vodena otopina ima približan pH 13,5). Protoniranjem gvanidina dobiva se jako stabilan gvanidinski kation (Slika 9).³⁷



Slika 9: Gvanidinski kation

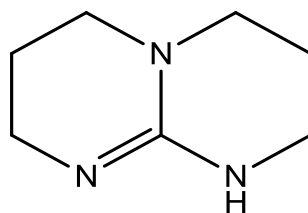
Na gvanidinu se može provesti alkilacija, acilacija, metilolacija i kondenzacija. Pri tomu je moguće dobiti alkilgvanidine koji mogu biti monosupstituirani, N,N'-disupstituirani i N,N',N''-trisupstituirani spojevi koji imaju svojstva jakih baza te su stabilniji od nesupstituiranih gvanidina. Zbog svoje jake bazičnosti, gvanidini i njegovi derivati mogu se primjeniti kao katalizatori za reakcije alkilacije, eliminacije, eterifikacije, esterifikacije te reakcije koja je ispitana u ovom radu odnosno transesterifikacije biljnog ulja.³⁷ Mehanizam transesterifikacije slijedi prethodno opisan mehanizam bazično kataliziranih reakcija (poglavlje 2.3.1, Slika 4) pri čemu je prvi korak reakcija nižih alkohola s gvanidinskim katalizatorima kao što je prokazano na Slici 10.



Slika 10: Nastajanje alkoksidne grupe i protoniranje gvanidina (R = alkilna skupina alkohola; R_1, R_2, R_3 = susptituenti)

2.4.2 Gvanidinski katalizatori za transesterifikaciju biljnih ulja

Do sada ispitani su određeni gvanidinski derivati kao homogeni bazični katalizatori (1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-en (TBD),³⁸ 7-metil-1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-en,³⁸ 1,1,3,3-tetrametilgvanidin,³⁸ 1,3-difenilgvanidin,³⁸ 1,2,3-trifenilgvanidin, 1,1,2,3,3-pentabutilgvanidin³⁹ i drugi). Pri tome je daleko najbolju aktivnost pokazivao TBD (Slika 11); pri 1 mol % i temperaturi 70 °C te omjeru metanol/ulje od 6,86, za 1 h ostvaruje se konverzija od 89 %. Postignuta konverzija je bliska konverziji ostvarenoj s 1 mol % NaOH (98,7 %).



Slika 11: Struktura 1,5,7-triazbiklo[4.4.0]dek-5-ena (TBD)

Prednosti primjene gvanidinskih katalizatora uključuju prednosti bazično kataliziranih reakcija odnosno velike brzine reakcija te provedbu reakcije pri blagim reakcijskim uvjetima. Za razliku od ionskih bazičnih katalizatora (npr. NaOH) gvanidinski katalizatori nemaju problema s saponifikacijom zbog toga što su gvanidinske soli masnih kiselina (koje se nalaze u malim udjelima u ulju) topljive u reakcijskoj smjesi, ne tvore sapune i ne stvaraju emulzije što olakšava odvajanje glicerola iz konačnog produkta.^{36,40} Uz to dodatna prednost gvanidinskih katalizatora je mogućnost njihove heterogenizacije s organskim i anorganskim polimerima. Istražena je heterogenizacija s celulozom, polistirenom, polivinilbenzenom, poliutetanom, silikagelom i drugima.^{14,36,38} Heterogenizacijom gvanidinskih katalizatora omogućilo bi se jednostavno izdvajanje i ponovnu upotrebu katalizatora te na taj način kompenziralo veću cijenu samog katalizatora zbog njegove složenije sinteze. Osim toga važno je naglasiti da je uočen pad aktivnosti heterogenih katalizatora u usporedbi s njihovim homogenih analozima. Samo smanjenje aktivnosti može se pripisati nestabilnosti heterogenih katalizatora ili nepovratnom protoniranju.¹⁴ Iz tih razloga potreban je daljnji razvoj novih gvanidina te njihova heterogenizacija.

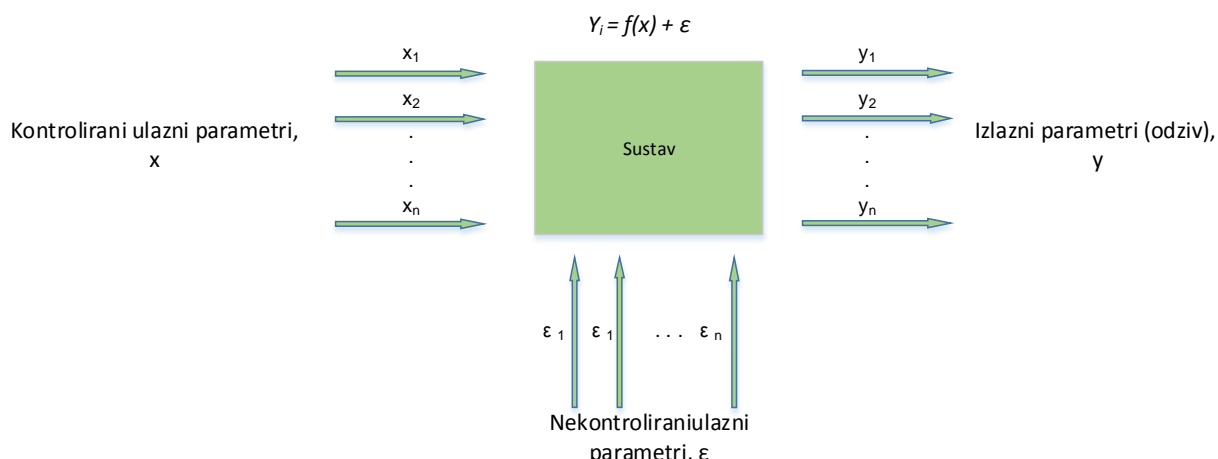
2.5 Optimiranje procesa transesterifikacije metodom odzivnih površina

2.5.1 Planiranje pokusa

Kako bi se na znanstveni način dobili relevantni podaci o tome kako nešto radi potrebno je pažljivo isplanirati i provesti pokuse. U većini slučajeva pokusi se provode, tako što se jedan parametar mijenja dok se ostali održavaju konstantnim. Takav pristup može biti zadovoljavajući za jednostavne sustave (processe), međutim za složenije sustave (processe) njegova provedba zahtijevala bi suviše vremena, a čak i tada dobiveni podaci opisivali bi samo utjecaj pojedinih parametra, a ne i njihovo međudjelovanje.⁴¹

Kako bi se poboljšala učinkovitost eksperimentiranja te dobili bolji i pouzdaniji podaci potrebna je primjena statističkih metoda pri planiranju pokusa i obradi podataka. W. S. Gosset prvi je primijenio statistiku u industriji te 1909. godine objavio svoju metodu pod pseudonimom „Student“ (t-test). Njegovu metodu kasnije je proširio R. Fisher i razvio analizu varijance što je predstavljalo temelje planiranja pokusa (*engl. DOE – design of experiment*). Prva primjena DOE bila je u agronomiji zbog složenosti i dugotrajnosti istraživanja, a zatim se proširila na industriju i znanost općenito. Danas postoje razni programski paketi s kojima se bez poteškoća može primijeniti i statistički obraditi DOE.⁴²

Planiranje pokusa moglo bi se još opisati kao statistički optimizirano eksperimentiranje koje se provodi sa svrhom dobivanja što više informacija o istraživanom sustavu (procesu), odnosno boljeg opisivanja, modeliranja i optimiranja procesa te poboljšanje kvalitete proizvoda uz što manje eksperimentiranja i financijskih ulaganja.^{41,42}



Slika 12: Prikaz procesa metodom crne kutije

Određeni sustav (proces) može se opisivati pomoću ulaznih parametara, koji mogu biti kontrolirani i nekontrolirani, te izlaznih parametara, odnosno odziva sustava (procesa) (Slika 12). Nepoznati i nekontrolirani parametri su uzrok pogreške mjerenja.⁴²

DOE se sastoji od sustavnog odabira strukturiranog plana (dijela mnogobrojnih mogućih pokusa) u kojem ulazni parametri (faktori) variraju na organizirani način kako bi dobili utjecaj pojedinih parametara (faktora) na određeni odziv, odnosno kako bi umanjili utjecaj nekontroliranih parametara. Pored toga, DOE omogućava utvrđivanje i kvantificiranje odnosa u kojim dva ili više parametara (faktora) djeluju na sustav (proces) zajedno, odnosno njihove interakcije, u usporedbi s pojedinačnim utjecajem parametara (faktora). Za dobivanje točnijih podataka o utjecajima kontroliranih parametara (faktora), potrebno je da nepoznati parametri (faktori), odnosno sustavne pogreške, budu nasumično raspodijeljene, a to se postiže nasumičnim redoslijedom pojedinih pokusa.⁴²

Kao rezultat obrade podataka dobivenih pomoću DOE dobiva se matematička jednadžba koja predstavlja empirijski model sustava (procesa) pomoću kojeg je moguće predvidjeti odziv procesa za bilo koju kombinaciju vrijednosti parametara (faktora) u ispitanoj radnoj području. Na temelju takvog empirijskog modela moguće je optimiranje procesa prema zadanim funkcijama cilja.

2.5.2 Faktorski plan

Metodu faktorskog organiziranja pokusa, odnosno faktorski plan, predložio je R. Fisher 1935. godine. U faktorskom planu istodobno se promatra kombinacija faktora (parametara) pri čemu će najpotpuniji opis sustava (procesa) dati potpuni faktorski plan u kojem se promatraju sve moguće kombinacije razina faktora (parametara). Na taj način moguće je dobiti ne samo utjecaj jednog faktora već i njihovo međudjelovanje (interakciju). Najjednostavniji oblik faktorskog plana je faktorski plan s varijacijom faktora na dvije razine čiji je ukupni broj pokusa definiran s $N = 2^k$. U Tablici 5 prikazan je faktorski plan s tri faktora na dvije razine (2^3) pri čemu se vrijednosti razina mogu prikazati s (+) ili (+1) za maksimalnu te (-) ili (-1) za minimalnu vrijednost.⁴²

Utjecaj faktora (parametara) i njihovih međudjelovanja može se prikazati pomoću regresijskog modela koji u slučaju faktorskog plana s tri faktora ima oblik:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon$$

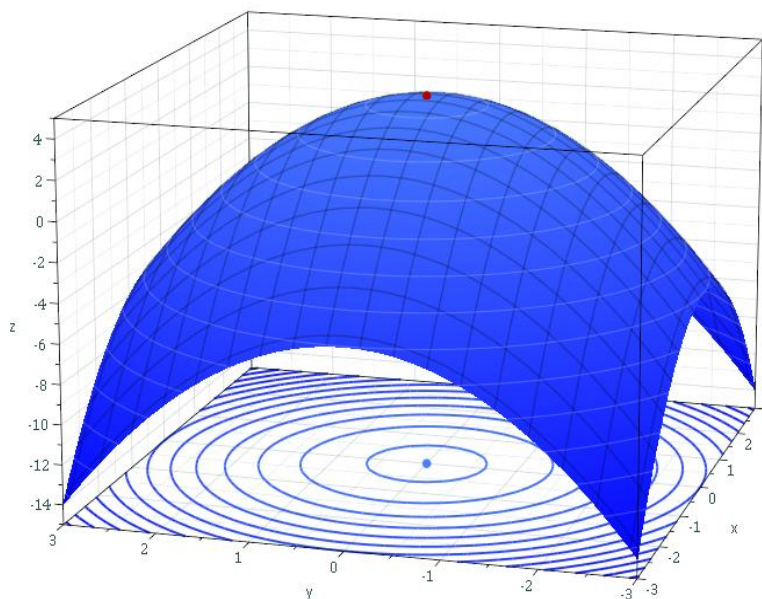
gdje je Y - mjerena veličina (odziv), $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ i β_{123} - su konstante, dok su x_1, x_2 i x_3 - faktori (parametri), a ε - predstavlja slučajnu pogrešku.

Faktori x_1 , x_2 i x_3 simbolički su definirani u rasponu od -1 do +1, a x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 i $x_1x_2x_3$ predstavljaju međudjelovanje faktora (parametara). Vrijednosti konstanti β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_{12} , β_{13} , β_{23} i β_{123} mogu se približno odrediti metodom najmanjih kvadrata.

Tablica 5: Faktorski plan s tri parametra na dvije razine

	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Regresijski model moguće je prikazati grafičkim (Slika 13) u tri dimenzije pri čemu se dobiva ploha odziva ili u dvije dimenzije gdje se dobivaju konture čija zakrivljenost je analogna površini plohe. Zakrivljenost ploha odziva ili kontura ovisi o međudjelovanju između faktora (parametara); ukoliko je međudjelovanje veliko odzivna ploha i konture biti će zakrivljene, dok u slučaju gdje međudjelovanje nije izraženo odzivna ploha će biti ravna, a konture ravne crte.



Slika 13: Odzivne površine prikazane trodimenzijskom plohom i konturama

Osim punog faktorskog plana u kojem broj eksperimenata eksponencijalno raste s porastom broja faktora postoje različiti parcijalni faktorski planovi koji uključuju samo dio potpunog faktorskog plana. Parcijalni faktorski planovi primjenjuju se kad se međudjelovanje višeg reda može zanemariti, a to se odnosi na međudjelovanja između tri ili više faktora te promatra pojedinačno djelovanje faktora i njihovo međudjelovanje prvog reda.⁴²

2.5.3 Metoda odzivnih površina

Kako bi bolje razumjeli kompleksnije procese potrebna je primjena naprednih tehnika poput metode odzivnih površina (*engl. response surface methods - RSM*). Pod kompleksnije procese podrazumijevaju se procesi u kojima postoji složeni odnos između odziva i ispitanih parametara procesa. Svrha metode odzivnih površina je dobivanje matematičkog modela. Ukoliko ispitani parametri (faktori) predstavljaju one koji najviše utječu na proces te ako su eksperimentalno dobiveni podaci dovoljno točni i precizni, matematičkim modelom uz poznavanje vrijednosti parametara (faktora) možemo predvidjeti odziv.⁴¹

Kako bi se mogle procijeniti vrijednosti koeficijenata u matematičkom modelu potreban je zadovoljavajući broj informacija (stupnjeva slobode). To znači da plan pokusa mora sadržavati bar jedan eksperiment za svaki član matematičkog modela.

Plan pokusa za metodu odzivnih površina koji obuhvaća tri parametra (faktora) mora sadržavati bar 11 eksperimenata, međutim najčešće se primjenjuje 15 eksperimenata kako bi se s dodatnim eksperimentima preispitalo u kojoj mjeri dobiveni model opisuje proces, odnosno odstupa od dobivenih podataka. Kako bi se sa što manje pokusa dobio što bolji matematički model predloženo je nekoliko vrsta planiranja pokusa koji imaju sličan pristup. Planiranje pokusa može se podijeliti na tri glavne skupine: centralni kompozitni plan, kubični plošno centrirani plan i Box-Behnkenov plan.

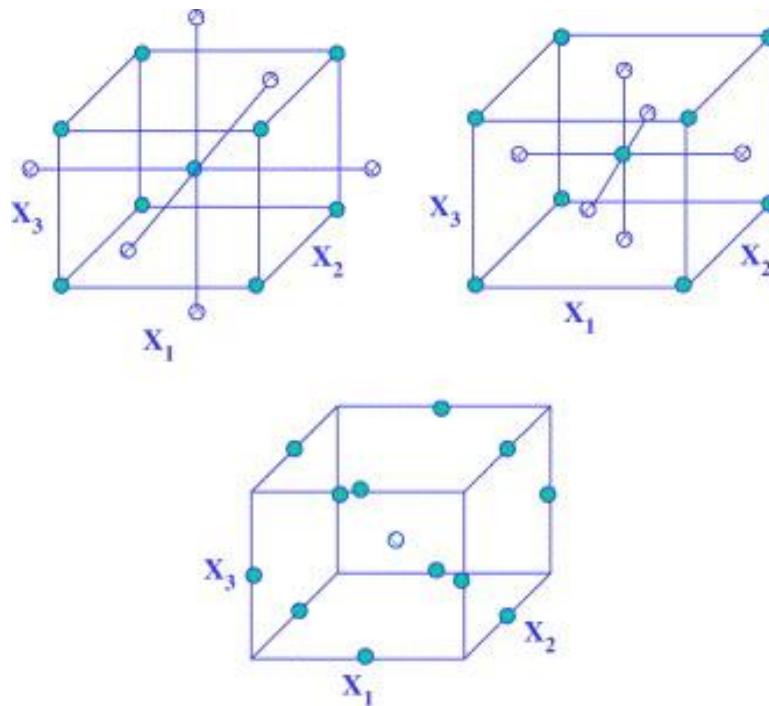
Prvi korak nakon što se prikupe podatci iz provedenih eksperimenata je odabir vrste modela kojim će najbolje opisati odziv pri čemu to može biti jednostavni linearni, interaktivni ili kvadratni. Model s više članova imat će uvijek bolje poklapanje, ali biti će složeniji. Poklapanje (odstupanje) određujemo pomoću R^2 koji predstavlja varijancu između eksperimentalnih podataka i onih dobivenih modelom. Ukoliko je R^2 veći od 95 % model se smatra signifikantnim, stoga, ako na primjer neki jednostavniji model poput linearnog daje varijancu veću od 99 %, a neki složeniji model daje 99,9 % nije poželjno odabrati složeniji iz razloga što i jednostavni linearni daje zadovoljavajuće opisivanje. Iz dobivenog modela može se kvantificirati utjecaj pojedinih parametara i njihova interakcija.⁴¹

Pojam odzivna površina odnosi se na način prikazivanja ovisnosti odziva o parametrima (faktorima). Kad su u pitanju jednostavne linearne ovisnosti površina odziva bila bi ravna ploha te bi takav odziv jednostavnije mogao biti prikazan grafom u dvije dimenzije. Metoda odzivnih površina daje trodimenzijski prikaz u kojem svaka os (x -, y - i z -os) predstavlja vrijednost jednog parametra (faktora) ili prikaz u obliku kontura (Slika 13).

2.5.4 Box-Behnkenov plan

U sklopu ovog rada korišten je Box-Behnkenov plan pokusa u kojem se variraju tri parametra (faktora) na tri razine (-1, 0, +1), a sastoji se od 16 eksperimenata, 12 rubnih točaka i 4 ponavljanja centralne točke (0, 0, 0) (Slika 14) nasumično raspoređenih prema planu pokusa. Statističkom obradom dobiva se empirijski model koji opisuje odzivnu površinu⁴¹:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3$$



Slika 14: Prikaz Box-Behnkenovog plana na kocki

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

3.1.1 Katalizatori

U ovom radu provedeno je ispitivanje djelotvornosti različitih gvanidinskih katalizatora sintetiziranih na Institutu Ruđer Bošković:

- GV1: *N,N''*-dipropil-*N'*-(3-dimetilamino)propil gvanidin
 GV2: *N,N''-bis*(3-dimetilamino)propil-*N'*-propil gvanidin
 GV3: *N,N',N''-tris*(3-dimetilamino)propil gvanidin
 GV4: *N,N''*-dipropil-*N'*-(3-metoksi)propil gvanidin
 GV5: *N,N''-bis*(3-metoksi)propil-*N'*-propil gvanidin
 GV6: *N,N',N''-tris*(3-metoksi)propil gvanidin
 GV14: *N,N''*-diizopropil-*N'*-(3-dimetilamino)propil gvanidin
 GV16: *N,N''*-diizopropil-*N'*-(3-acetamido)propil gvanidin
 GV17: *N,N''*-diizopropil-*N'*-(3-metilkarboksi)propil gvanidin
 GV18: *N,N'*-diizopropil-*N''*-(3(c-tetrametilenamido))propil gvanidin
 EP3: *N,N''*-diizopropil-*N'*-(2-(2-piridil))etil gvanidin

Radi usporedbe djelotvornosti korišten je i NaOH u granulama.

3.1.2 Repičino ulje

Sastav repičinog ulja upotrebljenog u ovom radu dan je u Tablici 6. Dobavljač repičinog ulja je tvrtka INA Maziva, Zagreb.

Tablica 6: Sastav repičinog ulja

Palminska (C 16:0)	2,6
Palmoleinska (C 16:1)	0,2
Sterinska (C 18:0)	0,8
Oleinska (C 18:1)	55
Linoleinska (C 18:2)	26
Linoleninska (C 18:3)	8,6
Araidinska (C 20:0)	0,5
Gadoleinska (C 20:1)	6
Ostalo	0,3

3.1.3 Metanol

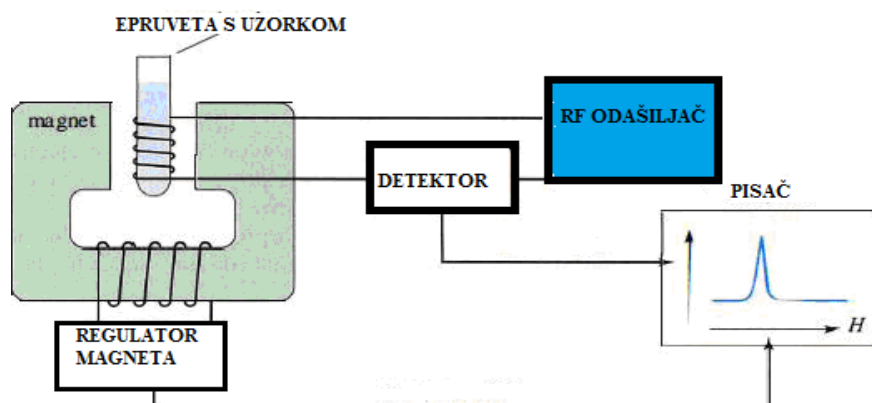
Tijekom preliminarnih ispitivanja aktivnosti katalizatora primijenjen je metanol tehničke čistoće dok je pri optimiranju procesa dobivanja biodizela upotrebljen bezvodni metanol.

3.2 Metode

3.2.1 ^1H NMR

Nuklearna magnetska rezonancija jezgre (engl. *Nuclear Magnetic Resonance* - NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre atoma s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem. Najčešće korištena tehnika NMR-a je ^1H NMR gdje se promatra jezgra najrasprostranjenijeg izotopa vodika ^1H .

NMR je nedestruktivna metoda koja se primjenjuje za identifikaciju molekulskih struktura spojeva. Ovom metodom moguće je detektirati stotinjak različitih jezgri, iz tog razloga ima široku primjenu kod određivanja strukture kemijskih spojeva, analize čistoće i sastava proizvoda kemijske industrije i drugih industrija te u medicini. NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna djela (Slika 15): magnet, odašiljača elektromagnetskog zračenja (RF odašiljač), detektora i pisaa.



Slika 15: Pojednostavljena shema NMR-a

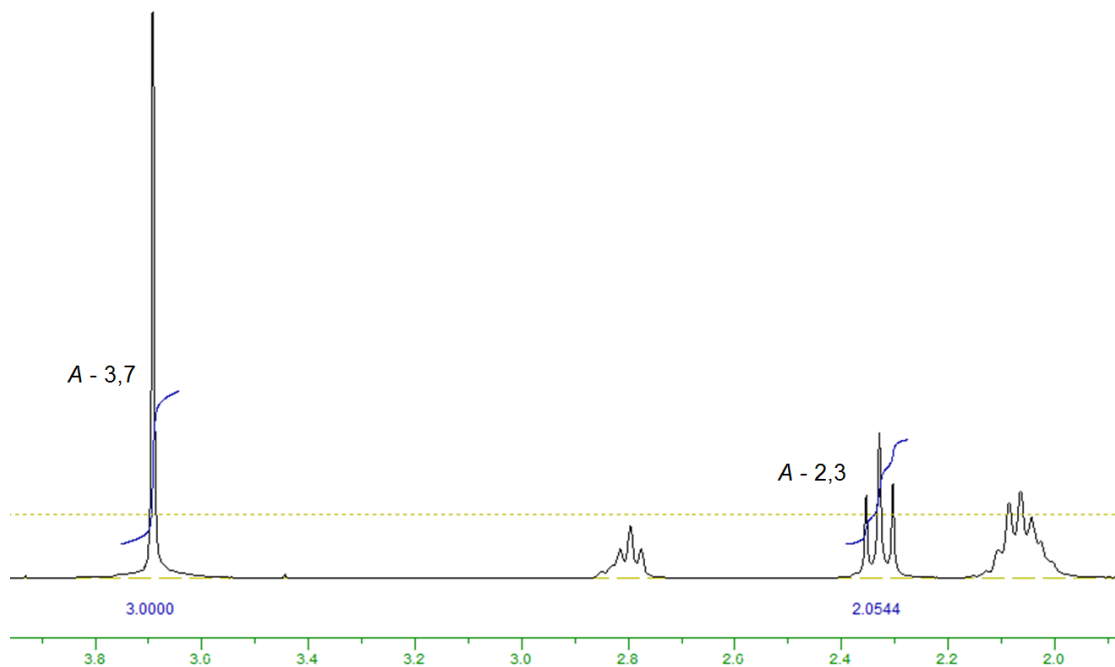
Magnet stvara magnetsko polje, dok RF odašiljač emitira elektromagnetsko zračenje određene frekvencije. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre se perturbiraju (prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje). Nakon apsorpcije energije, jezgra izjednačava razlikom energija stanja spina te postiže uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Energija se apsorbira zakretanjem jezgre iz jednog stanja spina u drugo. Apsorbirana i emitirana energija biva detektirana na detektoru nakon čega pisaa iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju).

U $^1\text{H-NMR}$ spektru biodizela (FAME) potrebno je prvenstveno odrediti područje u kojem rezoniraju protoni pojedinih funkcionalnih skupina metilnih estera odnosno položaj njihova signala definiran kemijskim pomakom. Površina ispod tih signala proporcionalna je broju protona u pojedinoj funkcionalnoj skupini i određena je integralnom vrijednošću. Zbog toga je moguće izravno iz spektra bez prethodne kalibracije dobiti raspodjelu vodika po funkcionalnim skupinama.

U slučaju $^1\text{H-NMR}$ analize uzorka biodizela na dobivenom spektru (Slika 16) promatra se vrh (singlet) na 3,7 ppm koji predstavlja metilnu estersku skupinu odnosno FAME i vrh (triplet) na 2,3 ppm koji predstavlja karboksilnu skupinu odnosno ukupni sadržaj masnih kiselina u obliku FAME, slobodnih masnih kiselina, mono-, di-, i triglicerida. Integriranjem površina ispod vrhova moguće je odrediti konverziju pomoću izraza:

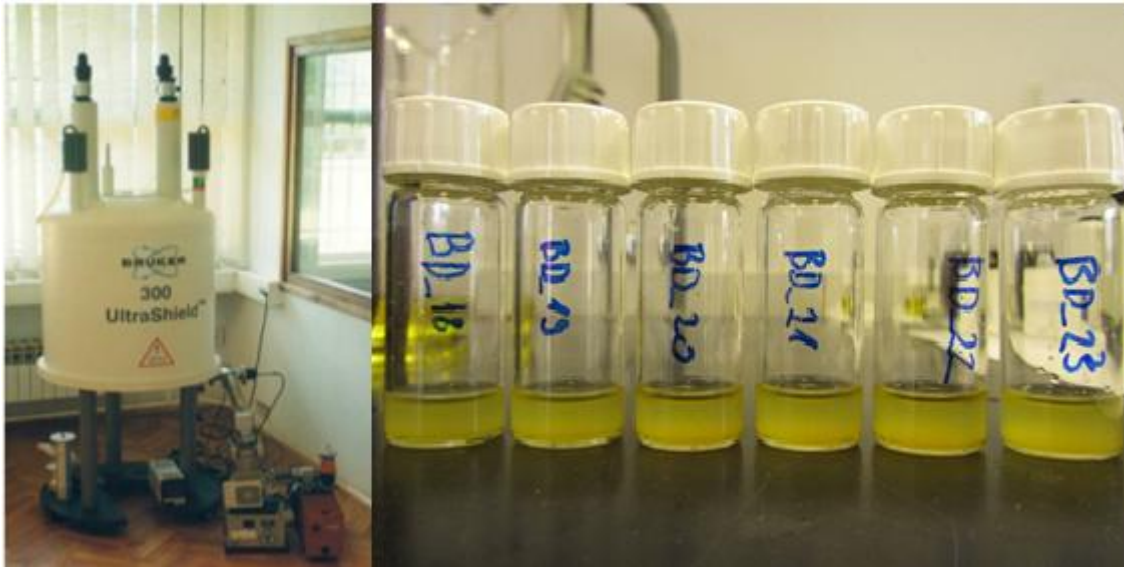
$$\text{Konverzija, \%} = \frac{2 \cdot A - 3,7}{3 \cdot A - 2,6}$$

gdje A-3,7 predstavlja površinu ispod vrha na 3,7 ppm, a A-2,6 predstavlja površinu ispod vrha na 2,6 ppm.



Slika 16: $^1\text{H-NMR}$ spektar uzorka biodizela

Mjerenja su provedena na instrumentu Bruker Avance 300 MHz (Slika 17, lijevo). Otapalo: deuterirani kloroform (CDCl_3). Standard: tetrametilsilan. Temperatura: 20 ± 5 °C. Programska podrška korištena za obradu spektara: *Spinworks*.



Slika 17: Uređaj Bruker Avance 300 MHz (lijevo) i uzorci biodizela (desno)

3.2.2 Osnovna fizikalno-kemijska i primjenska karakterizacija biodizela

Gustoća

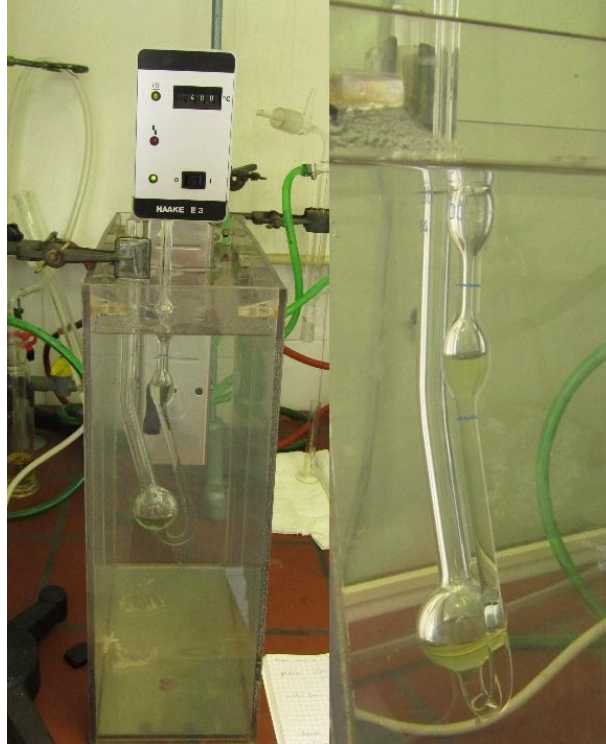
Gustoća biodizela određena je areometrom (Slika 18) prema normi HRN EN ISO 12185.



Slika 18: Areometar

Viskoznost

Viskoznost biodizela određena je kapilarnim *Cannon-Fenske* viskozimetrom (Slika 19) pri temperaturi od 40 °C prema normi HRN EN ISO 3104.



Slika 19: Viskozimetar u vodenoj kupelji (lijevo), viskozimetar Cannon-Fenske (desno)

Indeks loma

Indeks loma određen je Abbeovim refraktometrom (Slika 20) prema normi ASTM 17C.



Slika 20: Abbeov refraktometar

Kemijska svojstva

Kemijska svojstva biodizela određena su u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA Industrija nafte, Zagreb, akreditiranom za ispitivanje goriva i biogoriva. Od kemijskih svojstva određen je sastav (ukupan sadržaj FAME, sadržaj metilnog estera linolenske kiseline, slobodni glicerol, monogliceridi, digliceridi, trigliceridi, ukupni glicerol) te jodni broj.

Primjenska svojstva

Primjenska svojstva određena su u Kontrolnom laboratoriju RN Sisak, INA Industrija nafte. Određeni su: cetanski broj (prema normi HRN EN ISO 5165), ukupna kiselost (prema normi ASTM D664, postupak B), i plamište (prema normi ASTM D93).

3.3 Provedba procesa transesterifikacije

3.3.1 Procesi transesterifikacije u manjem mjerilu – ispitivanje aktivnosti katalizatora

Preliminarna ispitivanja djelotvornosti gvanidinskih katalizatora provedena su u manjem mjerilu (oko 10 ml) pomoću aparature prikazane na Slici 21.



Slika 21: Aparatura za proces transesterifikacije u manjem mjerilu

Tablica 7: Mase gvanidinskih katalizatora potrebne za udjel od 1 mol % s obzirom na ulje

	GV1	GV2	GV3	GV4	GV5	GV6	GV14	GV16	GV17	GV18	EP3
<i>m, g</i>	0,063	0,075	0,088	0,061	0,072	0,080	0,063	0,067	0,068	0,088	0,069

Postupak:

U epruvetu s čepom izvagana je definirana masa katalizatora (Tablica 7), odpipetirano je 2,53 ml metanola, ubačen magnetič te dodano 8 g repičinog ulja. Začepljena epruveta postavljena je u uljnu kupelj (70 °C) i uključena magnetska miješalica. Reakcija se provodila 60 minuta. Po završetku reakcije provelo se razdvajanje faza (gornja - FAME, biodizel, donja - glicerol). Izdvojena gornja faza je uparivana na uparivaču (Slika 22) 15 minuta, nakon čega je odvagano 10-20 mg uzorka za ^1H NMR analizu.

**Slika 22:** Uparivač

Istim postupkom ispitana je djelotvornost katalizatora GV3 i NaOH (radi usporedbe) s različitim udjelima vode (1, 2 i 4 vol. %) u metanolu, različitim sirovinama (korišteno ulje, etanol (96 vol. %) ($V(\text{etanol}) = 3,52 \text{ mL}$)) s 2 mol. % katalizatora te pri različitim vremenima provedbe reakcije (15, 30, 45 i 60 min).

3.3.2 Procesi transesterifikacije u većem mjerilu – optimiranje procesa dobivanja biodizela

Optimiranje procesa transesterifikacije repičinog ulja provedeno je u većem mjerilu pomoću aparature na Slici 23, lijevo. Na slici se može vidjeti reaktor volumena 250 mL s uljnim grijanjem kroz plašt i ispustom na dnu. Miješanje reakcijske smjese ostvareno je električnom mješalicom sa sidrastim miješalom. Temperatura reakcijske smjese održavana je pomoću sustava za recirkulaciju ulja u kojem se ulje termostatira, dok se temperatura reakcijske smjese pratila na digitalnom termometru (termopar).

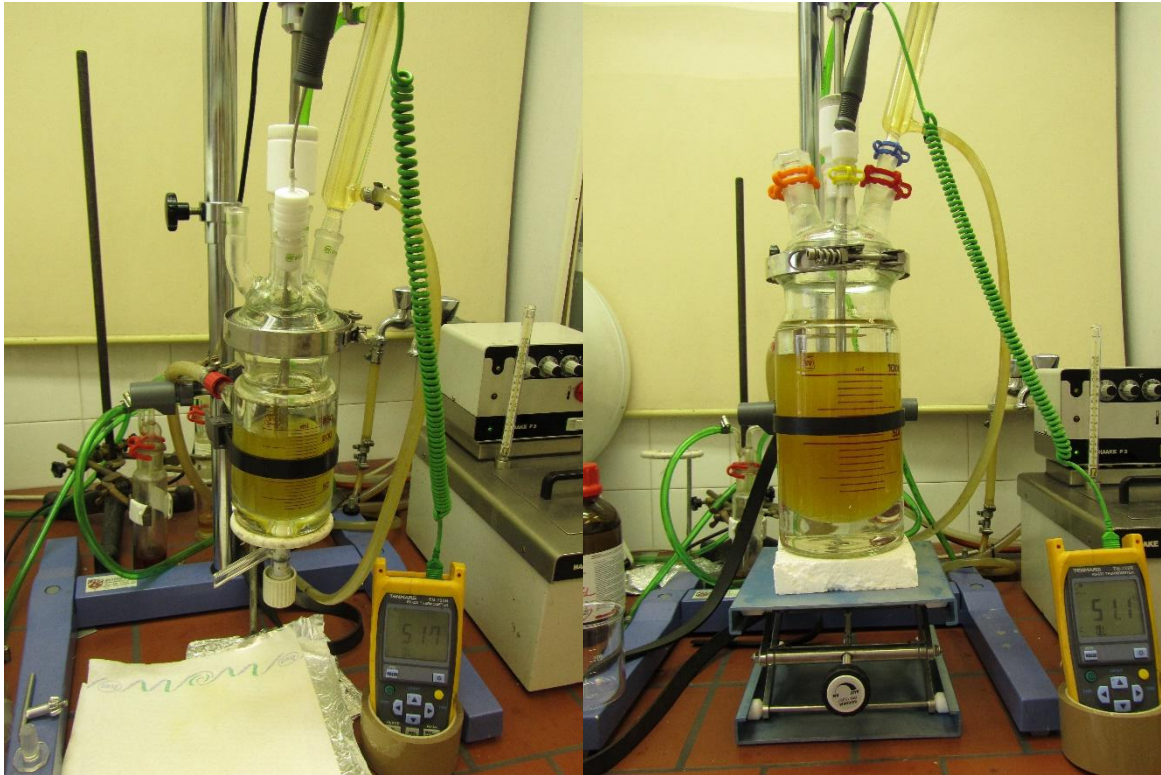
Tablica 8: Mase reaktanata za sve kombinacije vrijednosti parametra

x_2 : w_{kat} , mas. %	x_3 : n (metanol) / n (ulje)	m (metanol)/g	m (ulje) / g	m (kat.) / g
0,5	3:1	19,49	179,51	1,000
1,5	6:1	35,14	161,86	3,000
2,5	9:1	47,91	147,09	5,000
1,5	3:1	19,29	177,71	3,000
0,5	6:1	35,50	163,50	1,000
1,5	9:1	48,40	148,60	3,000
2,5	3:1	19,10	175,90	5,000
2,5	6:1	34,79	160,21	5,000
0,5	9:1	48,89	150,11	1,000

Postupak

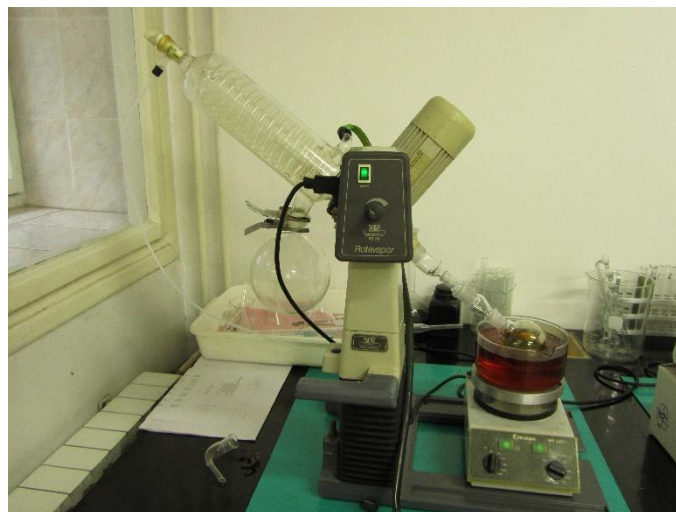
Mase reaktanata i katalizatora potrebne za određene kombinacije parametara dane su u Tablici 8. U prvom koraku je izvagana određena masa repičinog ulja nakon čega je unesena u reaktor i uz miješanje (150 o/min) zagrijana na 60 °C. Kad je temperatura repičinog ulja dosegla 60 °C u reaktor je unesena određena masa katalizatora i metanola te je na otvor poklopca reaktora postavljeno Liebigovo hladilo. Vrijeme provedbe reakcije bilo je u skladu s planom pokusa: 40, 80 ili 120 min. Nakon isteka vremena provedbe reakcije reakcijska smjesa je hlađena u vodenoj kupelji 30 min pri čemu dolazi i do razdvajanja esterske i alkoholne faze. Nakon toga uzet je uzorak od oko 10 mL i uparavan na uparivaču (Slika 24) 15 min nakon čega je uzet uzorak od oko 1 mL za ^1H NMR analizu.

Nakon postupka optimiranja, provjereni su ustanovljeni optimalni uvjeti provedbom procesa transesterifikacije repičinog ulja u reaktoru od 1 L (Slika 23, desno). Postupak provedbe reakcije bio je jednak kao i za reakciju u reaktoru od 250 mL, a parametri procesa



(udio katalizatora, omjer metanola i repičinog ulja te vrijeme provedbe reakcije) bili su u skladu s određenim optimalnim uvjetima.

Slika 23: Proces transesterifikacije u većem mjerilu (lijevo - reaktor od 250 mL, desno - reaktor od 1 L)



Slika 24: Uparivač

3.4 Planiranje pokusa (DOE)

Pri planiranju pokusa za optimiranje procesa dobivanja biodizela transesterifikacijom repičinog ulja uz GV3 katalizator korišten je Box-Behnkenov plan pokusa (Tablica 10). Ispitivanje je provedeno variranjem tri ulazna parametra (vrijeme: x_1 , maseni udio katalizatora: x_2 , molarni omjer metanola i repičinog ulja: x_3) na tri razine (Tablica 9) s 5 centralnih točaka, odnosno ukupno 17 eksperimenata. Eksperimenti su provedeni s ukupnom masom reakcijske smijese od 200 g i pri temperaturi od 60 °C te uz brzinu vrtnje miješajućeg elementa od 150 o/min. Vrijednosti razina triju ulaznih parametra odabrana su prema sličnom ispitivanju bazično kataliziranog procesa transsterifikacije.^{43,44}

Tablica 9: Granične vrijednosti parametra za Box-Behnkenov plan pokusa

Ulazna veličina	Razine		
	-1	0	1
x_1 : t , min	40	80	120
x_2 : w_{kat} , mas. %	0,5	1,5	2,5
x_3 : n (metanol) / n (ulje)	3:1	6:1	9:1

Tablica 10: Box-Behnkenov plan pokusa

Br. pokusa	x_1 : t , min	x_2 : w_{kat} , mas. %	x_3 : n (metanol) / n (ulje)
1	0	0	0
2	+1	0	+1
3	0	-1	-1
4	0	0	0
5	-1	0	+1
6	-1	+1	0
7	-1	-1	0
8	+1	+1	0
9	0	+1	-1
10	+1	-1	0
11	+1	0	-1
12	0	0	0
13	0	-1	+1
14	0	0	0
15	-1	0	-1
16	0	0	0
17	0	+1	+1

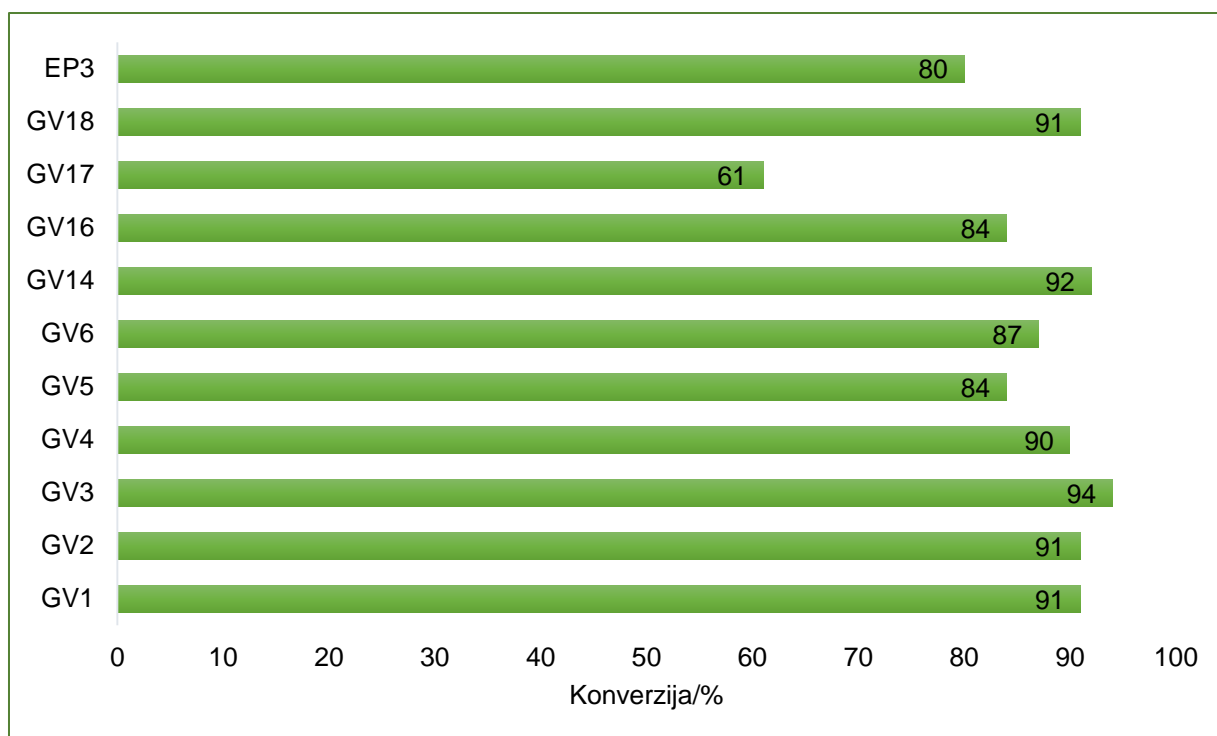
4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovaj rad koncipiran je u dva dijela, svaki s različitom metodologijom eksperimentiranja. U prvom dijelu, odnosno kod preliminarnih ispitivanja, pokusi su provedeni u tri zasebne cjeline u kojima se varira samo jedan reakcijski parametar (udjel katalizatora, udjel vode u metanolu, sirovina za transesterifikaciju). Na taj način polučene se željene informacije o katalizatorima radi njihove usporedbe. U drugome dijelu, odnosno kod optimiranja procesa transesterifikacije u većemu mjerilu, pokusi su provedeni prema Box-Behnkenovom planu pokusa uz metodu odzivnih površina. Na taj način su polučene željene informacije o procesu, odnosno dobiven je empirijski matematički model na temelju kojeg je proces optimiran. Izračunati optimalni uvjeti su provjereni provedbom transesterifikacije u dodatno uvećanom mjerilu te su tako dobivenom biodizelu ispitana su osnovna glavna fizikalno-kemijska i primjenska svojstva, te raspravljena s obzirom na vrijednosti zadane u međunarodnim normama za biogoriva.

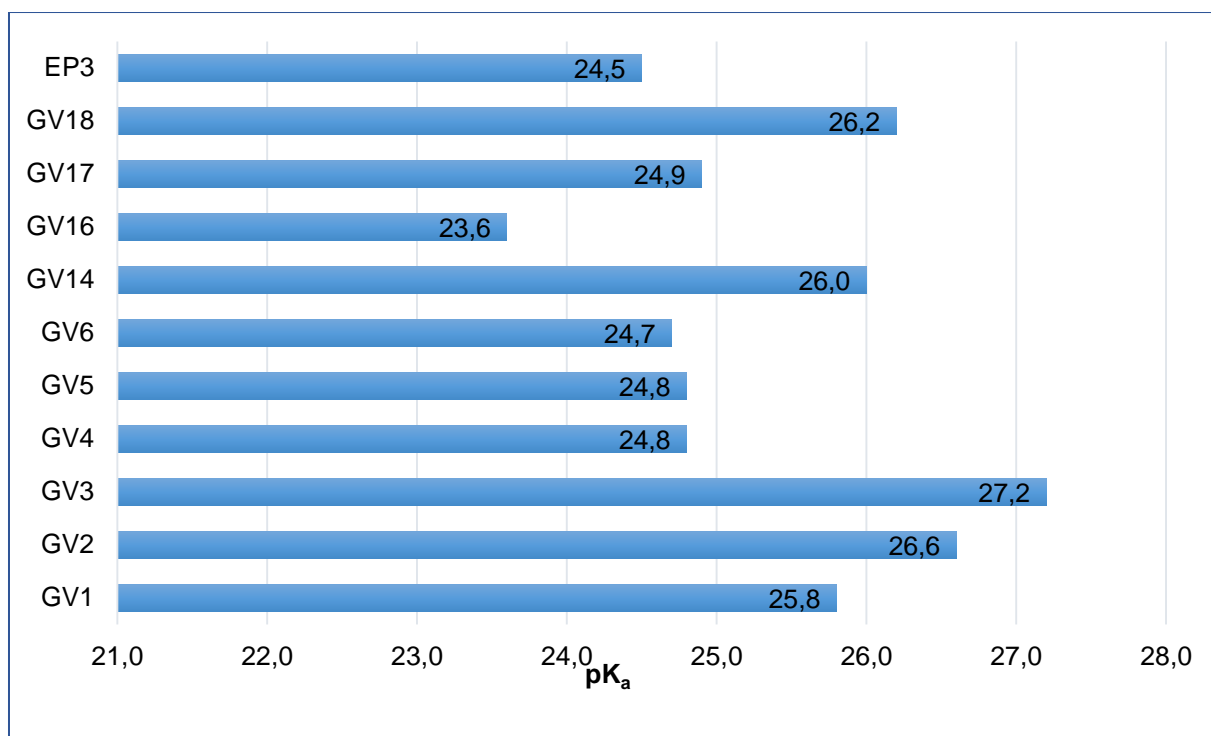
4.1 Preliminarna ispitivanja aktivnosti katalizatora

Cilj preliminarnih ispitivanja bio je ispitati i usporediti djelotvornost različitih gvanidinskih katalizatora za proces transesterifikacije repičinog ulja s molarnim udjelom katalizatora od 1 % s obzirom na ulje. Ispitani gvanidini su GV1, GV2, GV3, GV4, GV5, GV6, GV14, GV16, GV17, GV18 i EP3 (vidi poglavlje x). Ispitivanje je provedeno tako što je jedini parametar koji se mijenjao bila vrsta katalizatora dok su ostali parametri (maseni udio katalizatora, vrijeme, omjer metanola i ulja, temperatura) održavani konstantnim. Na Slici 25 prikazane su konverzije (ulja u biodizel) postignute primjenom navedenih katalizatora. Uzimajući u obzir da je točnost ^1H NMR analize $\pm 2\%$ moguće je zaključiti da su najdjelotvorniji katalizatori GV1, GV2, GV3, GV14 i GV18 koji su dosegli konverziju iznad 90 %. Pri tomu je najveća djelotvornost postignuta s katalizatorom GV3.

Povećana djelotvornost navedenih gvanidina u odnosu na ostale ispitane gvanidine može biti objašnjena njihovim vrijednostima pK_a određenim u acetonitrilu^{45,46} odnosno razlici u bazičnosti. Na Slici 26, grafički su prikazane vrijednosti pK_a za ispitane gvanidine. Može se uvidjeti da su najbazičniji gvanidini redom GV3, GV2, GV18, GV14 i GV1, što se poklapa s njihovom katalitičkom djelotvornošću uzimajući u obzir preciznost ^1H NMR metode.

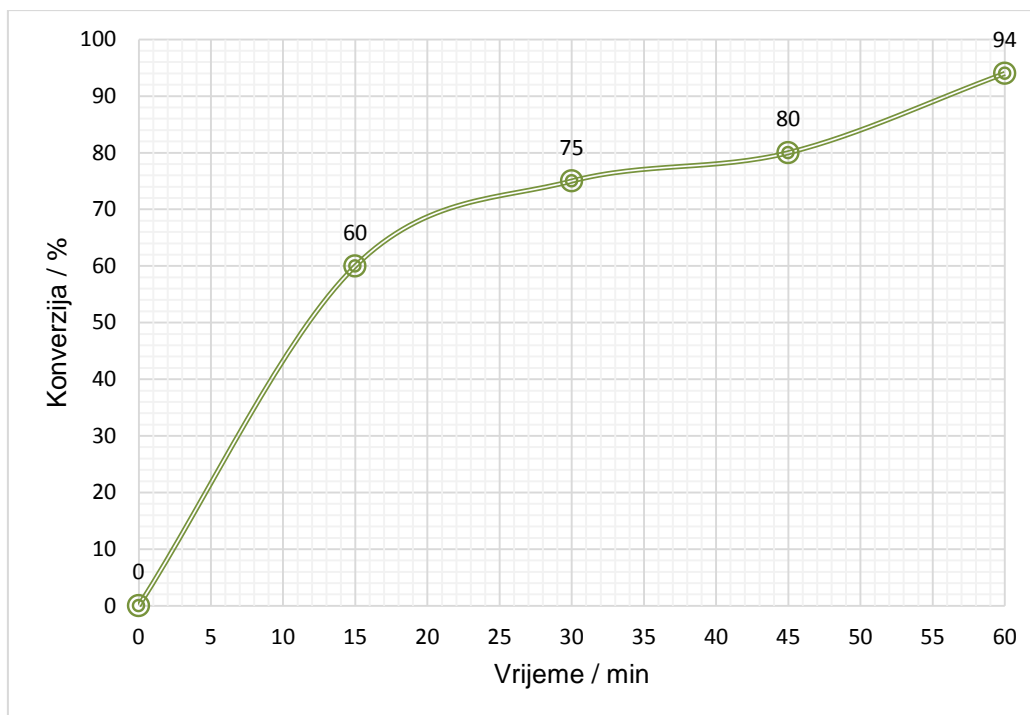


Slika 25: Konverzije repičinog ulja u biodizel primjenom 1 mol. % katalizatora za vrijeme reakcije od 1 h



Slika 26: Grafički prikaz bazičnosti (pK_a vrijednosti) za ispitane gvanidine

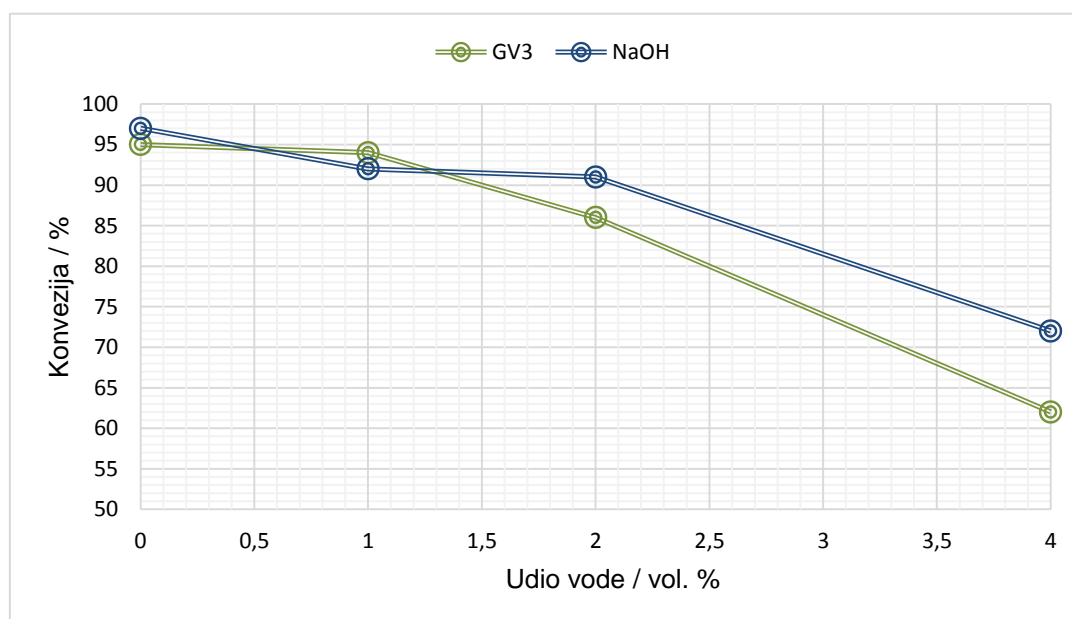
Zbog pokazane najveće djelotvornosti, katalizator GV3 je korišten za daljnja ispitivanja u kojima je ispitana kinetika reakcije te djelotvornost za različite sirovine (korišteno suncokretovo ulje), etanol (4 vol. % vode) te metanol (tehnički, s dodatkom 1 vol. %, 2 vol. % i 4 vol. % vode). Na Slici 27 se može vidjeti promjena konverzije s vremenom iz čega se vidi da je potrebno vrijeme reakcije dulje od sat vremena kako bi se postigla potpuna konverzija.



Slika 27: Grafički prikaz konverzije s vremenom za reakciju transesterifikacije repičinog ulja s 1 mol. % GV3

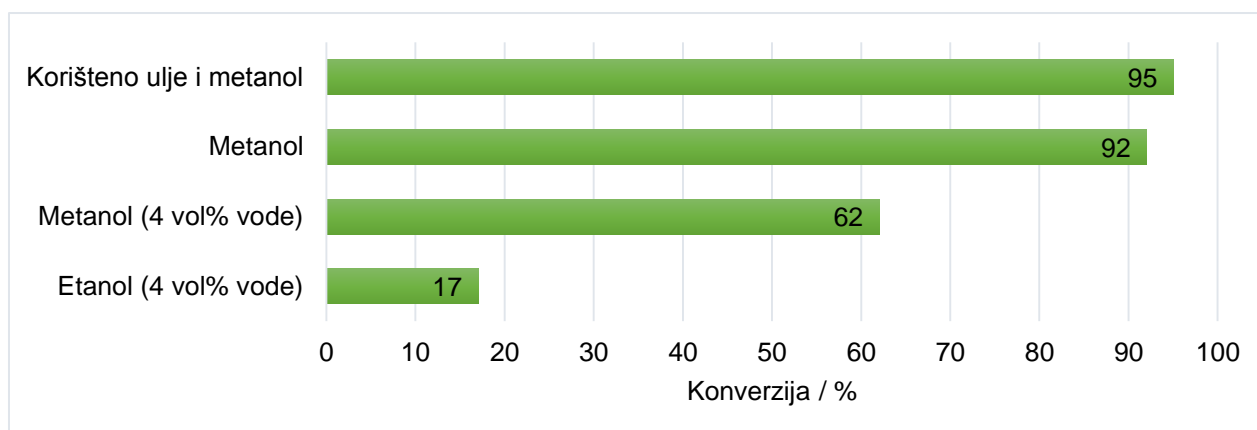
Na Slici 28 može se vidjeti konverzija u ovisnost i o sadržaju vode u metanolu pri čemu je uspoređena djelotvornost GV3 i konvencionalnog katalizatora, NaOH. Iz grafa se može uvidjeti da su oba katalizatora prilično osjetljiva na prisustvo vode pri čemu se NaOH pokazao neznatno manje osjetljivim od GV3. U slučaju kada su u reakcijskoj smjesi prisutni NaOH i voda dolazi do reakcije saponifikacije nakon koje zbog nastalog sapuna može doći do stvaranja emulzije i znatnih poteškoća pri razdvajanju glicerola od FAME što nije slučaj kod upotrebe GV3. Primjenom GV3 u reakcijskoj smjesi u kojoj se nalazi voda ne dolazi do stvaranja sapuna već se pad djelotvornosti može pripisati reakciji sličnoj saponifikaciji, odnosno nakon hidrolize FAME i glicerida nastaju slobodne masne kiseline koje mogu reagirati s GV3 pri čemu nastaju gvanidinske soli masnih kiselina. Na taj način dolazi do potrošnje gvanidinskog katalizatora, odnosno do smanjenja njegove koncentracije što rezultira padom aktivnosti. Osim toga do pada konverzije dolazi i zbog toga što je dio masnih kiselina (koje su trebale tvoriti FAME) prešao u gvanidinske soli masnih kiselina.

Važno je napomenuti da su gvanidinske soli masnih kiselina patentirane kao inhibitori korozije⁴⁷ stoga bi bilo potrebno ispitati da li biodizel proizveden procesom transesterifikacije katalizirane s gvanidinima, odnosno u ovom slučaju s GV3, omogućava inhibiciju korozije što bi u svakom slučaju predstavljalo prednost nad konvencionalnim biodizelom. Time bi se povećala vrijednost proizvoda i samim time dodatno opravdala viša cijena gvanidinskog katalizatora.



Slika 28: Ovisnost konverzije o udjelu vode u polaznom alkoholu
(1 mol. % katalizatora, vrijeme reakcije 1 h)

Na Slici 29 prikazana je ovisnost konverzije o primijenjenoj sirovini. Razlika u konverziji dobivenoj uz metanol (tehnički) i metanol s dodatkom 4 vol. % vode je već objašnjena. Razlika u konverziji za primijenjeni metanol ili etanol s istim volumnim udjelom vode značajna je i iznosi 45 %, odnosno konverzija uz etanol je manja za 73 %. Pad konverzije kod primjene etanola može se objasniti činjenicom da je etanol veća molekula te zbog steričkog smetanja teže reagira s katalizatorom kako bi nastao alkosid etanola, te iz istih razloga alkosid teže reagira s gliceridima. Kod primjene rabljenog ulja zamijećen je blagi porast konverzije što može biti posljedica sastava, odnosno drugačijeg sadržaja različitih masnih kiselina u odnosu na repičino ulje. Iz toga se može zaključiti da nema značajne razlike u aktivnosti GV3 kad je primijenjeno rabljeno ulje, odnosno ulje lošije kvalitete.



Slika 29: Usporedba konverzija primjenom različitih sirovina uz 2 mol. % katalizatora GV3 i za vrijeme reakcije od 1 h

4.2 Optimiranje procesa dobivanja biodizela transesterifikacijom

Prilikom optimiranja procesa transesterifikacije s katalizatorom GV3 primijenjen je Box-Behnkenov plan pokusa u kojem su varirana tri parametra za koje je smatrano da imaju najznačajniji utjecaj na konverziju, a to su maseni udio katalizatora, omjer alkohola i ulja (A/U) te vrijeme provođenja reakcije. Osim navedenih parametara važnu ulogu ima i temperatura, no njeno djelovanje na brzinu reakcije općenito je poznato, a uključenje u plan pokusa rezultirao bi značajnim povećanjem broja eksperimenata. Povećanje temperature pozitivno utječe na konverziju, stoga je odabrana temperatura bila 60 °C, po iznosu nešto niža od temperature vrenja metanola (64,5 °C).

Tablica 11: Rezultati optimiranja procesa transesterifikacije u rektoru od 250 mL

Br. pokusa	x_1 : t , min	x_2 : w_{kat} , mas. %	x_3 : omjer A/U	Konverzija / mol %
1	0	0	0	95,61
2	+1	0	+1	97,38
3	0	0	-1	71,50
4	0	0	0	96,69
5	-1	0	+1	91,90
6	-1	+1	0	96,62
7	-1	-1	0	49,79
8	+1	+1	0	98,00
9	0	+1	-1	84,83
10	+1	-1	0	73,30
11	+1	0	-1	85,47
12	0	0	0	95,61
13	0	-1	+1	70,97
14	0	0	0	96,90
15	-1	0	-1	83,47
16	0	0	0	97,75
17	0	+1	+1	99,92

Parametri su varirani na tri razine. Vrijednosti razina za svaki parametar (Tablica 9) uzete su s obzirom na prethodna iskustva sa sličnim procesima.^{43,44} Tako je za vrijeme provedbe reakcije uzeto 40, 80 i 120 min; za omjer alkohola i repičinog ulja 3:1 (što odgovara stehiometrijskom omjeru), 6:1 i 9:1; te za masene udjele katalizatora uzeto je 0,5; 1,5 i 2,5 mas. % s obzirom na ukupnu masu reakcijske smjese.

Na temelju eksperimentalnih rezultata danih u Tablici 11 provedeno je modeliranje procesa primjenom statističke obrade dobivenih podataka o konverziji triglicerida u FAME. Planiranje eksperimenata i statistička obrada provedena je u programskom paketu Design-Expert.

Tablica 12: Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za konverziju

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F-vrijednost	P-vrijednost
Model	2901,95	9	322,44	14,81	0,0009
x_1 : Vrijeme	130,98	1	130,98	6,02	0,0439
x_2 : Udio kat.	1619,09	1	1619,09	74,39	< 0,0001
x_3 : Omjer A/U	152,25	1	152,25	7,00	0,0332
x_1x_2	122,43	1	122,43	5,63	0,0495
x_1x_3	3,03	1	3,03	0,14	0,7202
x_2x_3	61,00	1	61,00	2,80	0,1380
x_1^2	91,72	1	91,72	4,21	0,0792
x_2^2	649,21	1	649,21	29,83	0,0009
x_3^2	22,08	1	22,08	1,01	0,3474
Ostatak	152,35	7	21,76		
Ukupno	3054,31	16			

U Tablici 12 dani su rezultati analize varijance (ANOVA). Iz tih rezultata možemo iščitati da je F-vrijednost modela 14,81 te da je vjerojatnost da je F-vrijednost dobivena kao pogreška svega 0,09 % što model čini signifikantnim. P-vrijednosti utjecaja pojedinačnih parametara manje su od 0,05 što ih čini signifikantnim dok su P-vrijednosti međudjelovanja prvog reda veće od 0,05 što ih ne čini signifikantnim i njihov utjecaj na odziv procesa je puno manji od utjecaja pojedinačnih parametara (Slika 30).

Kao rezultat dobiva se empirijski matematički model s kodiranim parametrima:

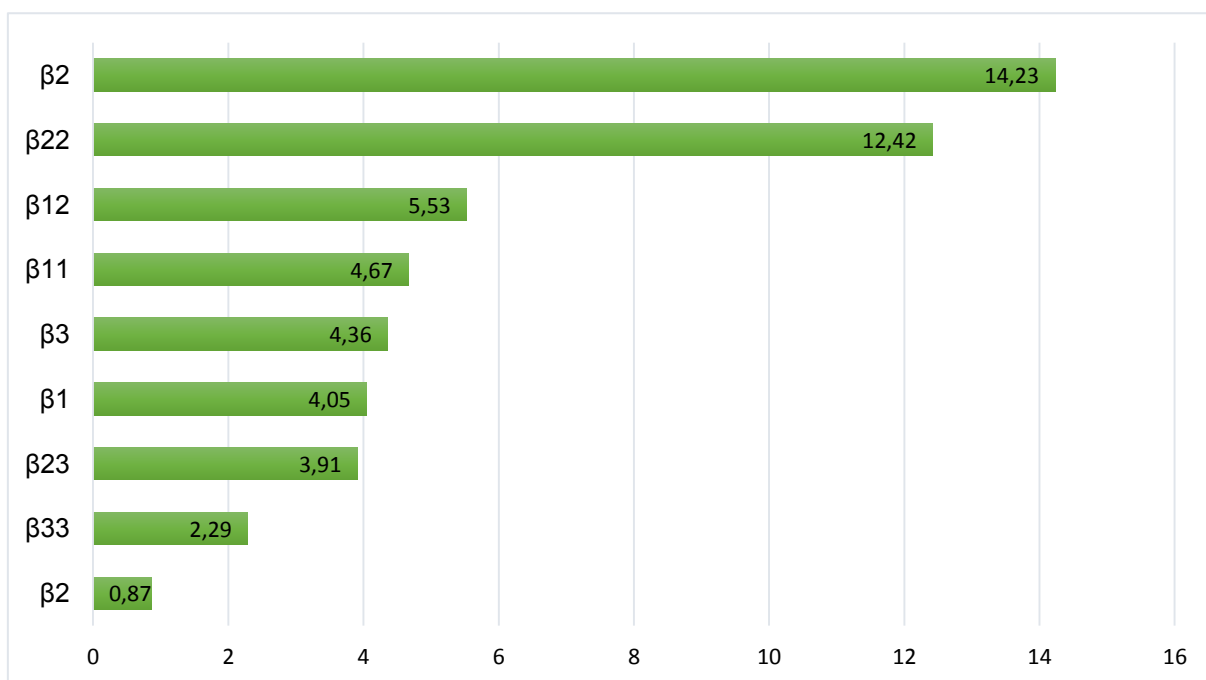
$$Y_m = 96,51 + 4,05x_1 + 14,23x_2 + 4,36x_3 - 5,53x_1x_2 + 0,87x_1x_3 + 3,91x_2x_3 - 4,67x_1^2 - 12,42x_2^2 - 2,29x_3^2$$

i empirijski model sa stvarnim vrijednostima parametara:

$$Y_m = 1,186 + 0,7318x_1 + 5,473x_2 + 1,975x_3 - 0,1383x_1x_2 + 0,007250x_1x_3 + 1,302x_2x_3 - 0,002917x_1^2 - 12,42x_2^2 - 0,2544x_3^2$$

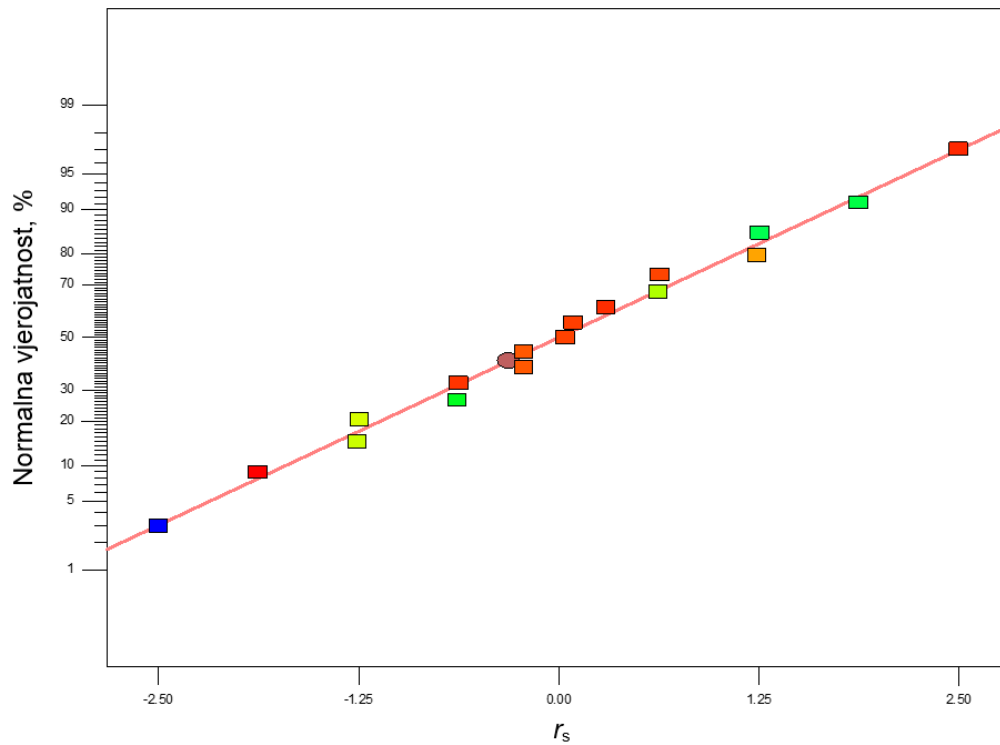
gdje je Y_m izračunati odziv procesa, odnosno konverzija, a x_1 , x_2 i x_3 parametri procesa (x_1 - vrijeme provedbe reakcije, x_2 - maseni udio katalizatora, x_3 - omjer metanola i repičinog ulja). Sposobnost modela za opisivanje eksperimentalnih podataka je visoka s obzirom da vrijednost korelacijskog koeficijenta, R^2 iznosi 0,9501.

Na Slici 30 prikazani su utjecaji pojedinih parametara i njihovih međudjelovanja pri čemu se može uvidjeti da najveći utjecaj ima maseni udio katalizatora (β_2) i njegovo međudjelovanje sa samim sobom (β_{22}).



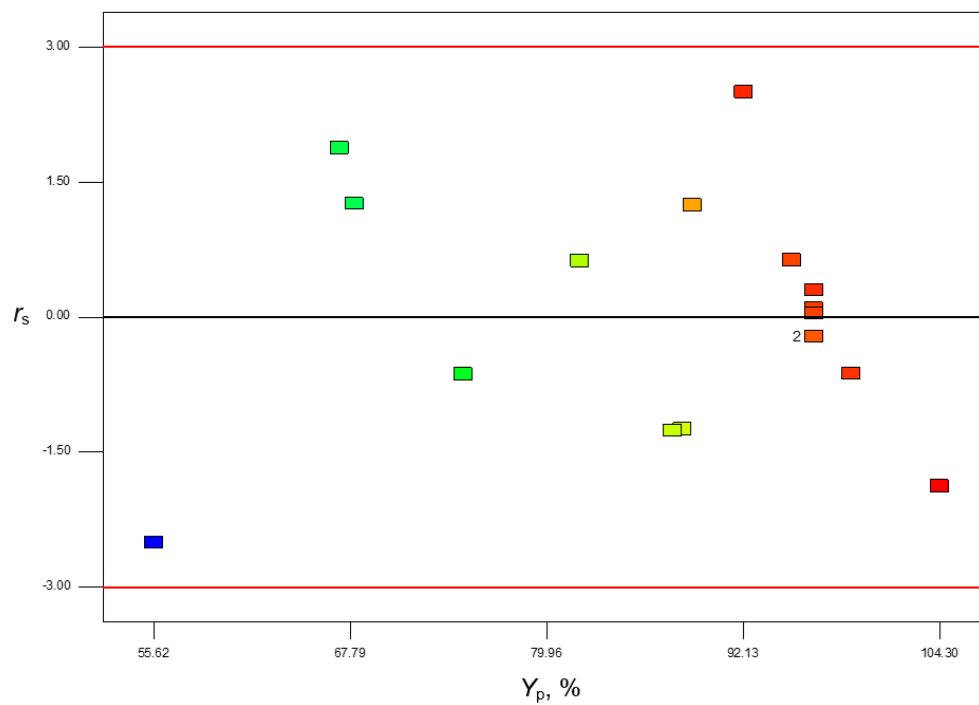
Slika 30: Prikaz utjecaja parametara i njihovih međudjelovanja na konverziju

Daljnje potvrđivanje valjanosti modela provodi se grafičkim prikazivanjem normaliziranih ostataka prema studentovom t-testu, r_s , s obzirom na normalnu vrijednost (Slika 31).



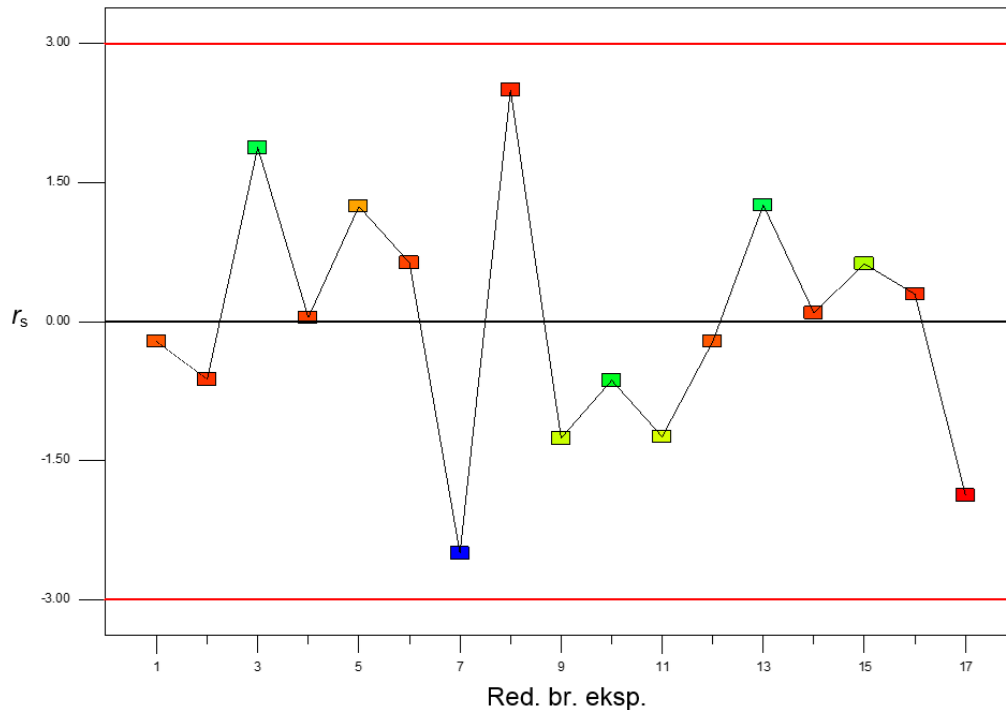
Slika 31: Grafički prikaz normalnih vjerojatnosti normaliziranih ostataka, r_s

Uz to, valjanost modela dodatno se provjerava ovisnošću studentiziranih ostataka o izračunatim vrijednostima konverzije (Slika 32).



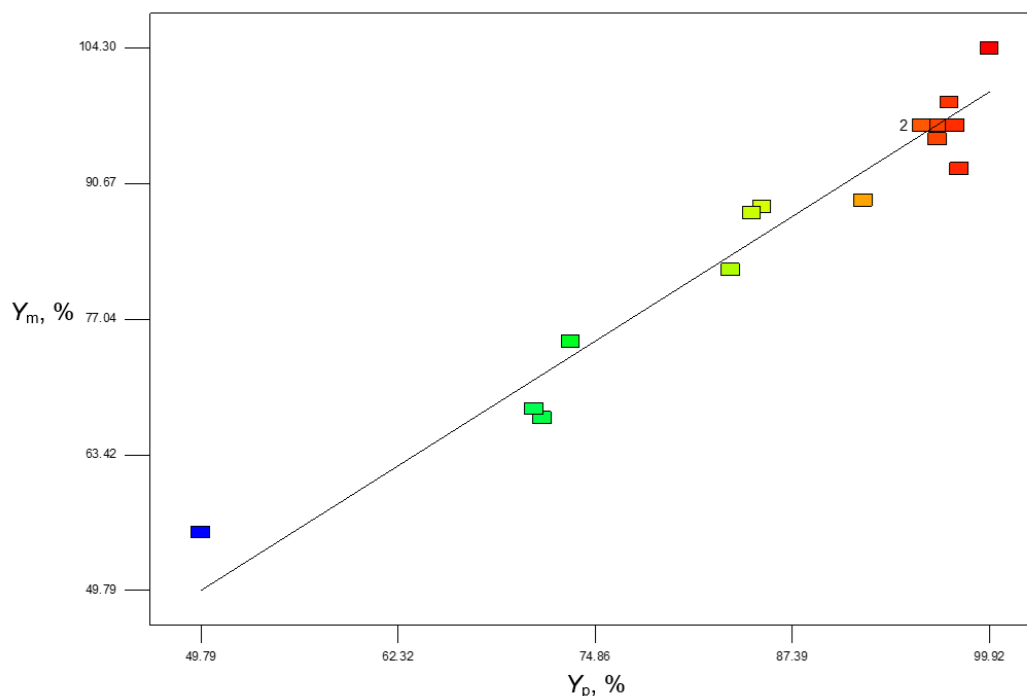
Slika 32: Raspodjela ostataka, r_s , u odnosu na izračunatu vrijednost konverzije, Y_m

Oba prethodna testa potvrđuju valjanost modela. Kako bi se potvrdila nezavisnost ispitivanja, odnosno da tijekom ispitivanja nije došlo do međusobnog utjecaja dvaju ili više eksperimenata, grafički je prikazana ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju eksperimenata (Slika 33). Iz raspršenosti točaka i izostanka nekog reda (tendencije) može se zaključiti da su ispitivanja provedena nezavisno jedan o drugom.



Slika 33 Raspodjela normaliziranih ostataka, r_s , u odnosu na redni broj eksperimenata

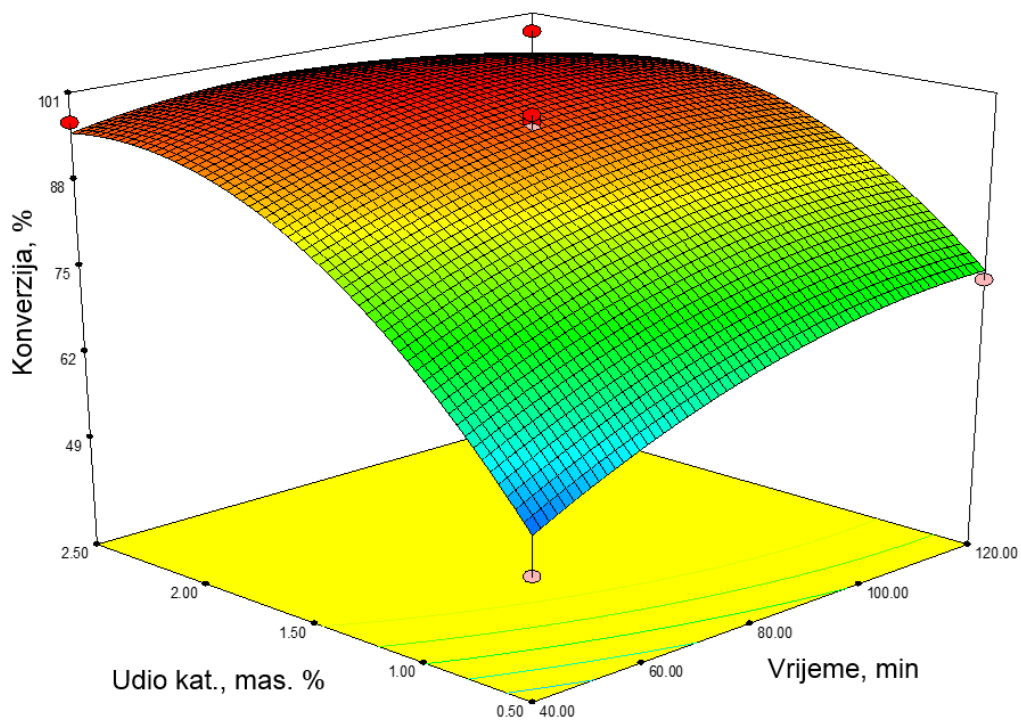
Kako bi se usporedila izračunata vrijednost konverzije dobivena modelom, Y_m i eksperimentalno određena vrijednost konverzije za pojedine pokuse, Y_p grafički je prikazana međuovisnost Y_m i Y_p na Slici 34. Za idealno slaganje, točke bi ležale na dijagonali, no u ovom slučaju slaganje je vrlo dobro iako postoji određeno odstupanje ($R^2 = 0,9501$) što se može prepisati eksperimentalnoj pogrešci.



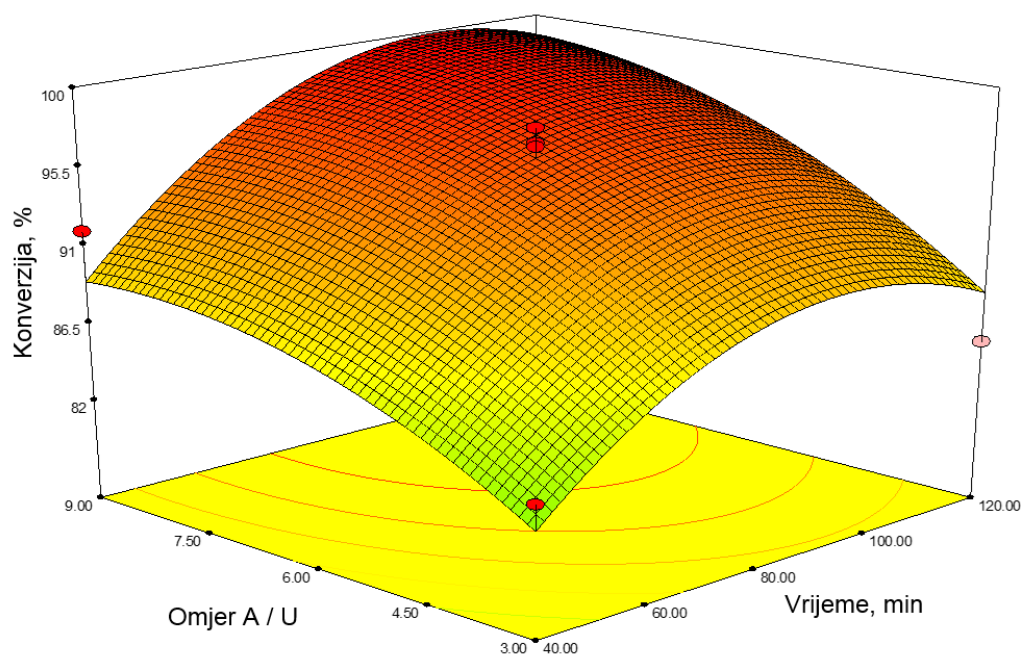
Slika 34: Usporedba izračunatih, Y_m i eksperimentalno određenih, Y_p vrijednosti konverzija

Za optimiranje procesa transesterifikacije repičinog ulja uz katalizator GV3 u ispitanom radnom području, potrebno je utvrditi utjecaj pojedinih ispitanih parametara na konverziju reakcije. Trodimenzijskom grafičkom interpretacijom dobivenog matematičkog modela metodom odzivnih površina može se prikazati ponašanje odziva, odnosno konverzije u eksperimentalnom prostoru: vrijeme provedbe reakcije (x_1), maseni udio katalizatora (x_2) i omjer metanol / repičino ulje (x_3) (Slika 35, 36 i 37). Na temelju takvih grafičkih prikaza moguće je utvrditi područje optimuma.

Na Slici 35 se vidi da je nagib odzivne površine, odnosno utjecaj udjela katalizatora na konverziju najveći, osobito za vrijeme reakcije manje od 80 minuta. Nadalje, za udjele katalizatora veće od 1,75 mas. % ne ostvaruje se značajno povećanje konverzije, bez obzira na vrijeme reakcije. Pri malim udjelima katalizatora utjecaj vremena reakcije na konverziju se smanjuje s njegovim povećanjem, dok je za veće udjele katalizatora utjecaj vremena reakcije vrlo mali.

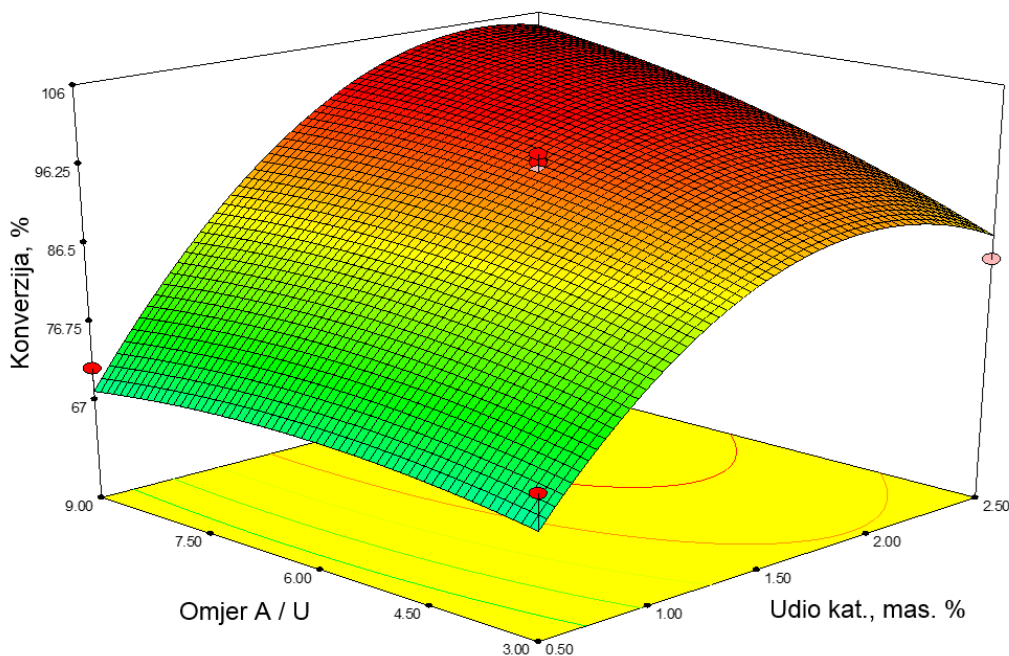


Slika 35: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o masenom udjelu katalizatora i vremenu reakcije (omjer metanola i repičinog ulja je 6:1)



Slika 36: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu reakcije i omjeru metanol / repičino ulje (maseni udio katalizatora je 1,5 mas. %)

Na Slici 36 vidljivo je da konverzija raste povećanjem omjera metanol / ulje, i da postiže maksimum za najveći omjer jednak 9, pri vremenu reakcije od oko 100 minuta. Krivulje ovisnosti konverzije o vremenu su konveksne i pokazuju maksimalan iznos konverzije za sve omjere metanol / ulje pri približno jednakom vremenu reakcije od oko 100 minuta.



Slika 37: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o masenom udjelu katalizatora i omjeru metanol / repičino ulje (vrijeme provedbe reakcije je 80 minuta)

Na slici 37 može se vidjeti da, kao i na Slici 35, udio katalizatora ima najznačajniji utjecaj na konverziju. Omjer metanola i ulja samostalno nema značajan utjecaj, međutim, maksimalna vrijednost konverzije raste s povećanjem od stehiometrijskog omjera 3:1 na više, osobito pri optimalnom udjelu katalizatora od 1,5 do 2 mas. %. Za manje i veće udjele katalizatora, odnosno izvan navedenog optimalnog raspona, konverzija se znatno smanjuje.

Cilj optimiranja procesa transesterifikacije repičinog ulja s katalizatorom GV3 bio je postizanje što veće konverzije, u što kraćem vremenu sa što manjim masenim udjelom katalizatora i omjerom metanol / repičino ulje oko 6:1 (Tablica 13).

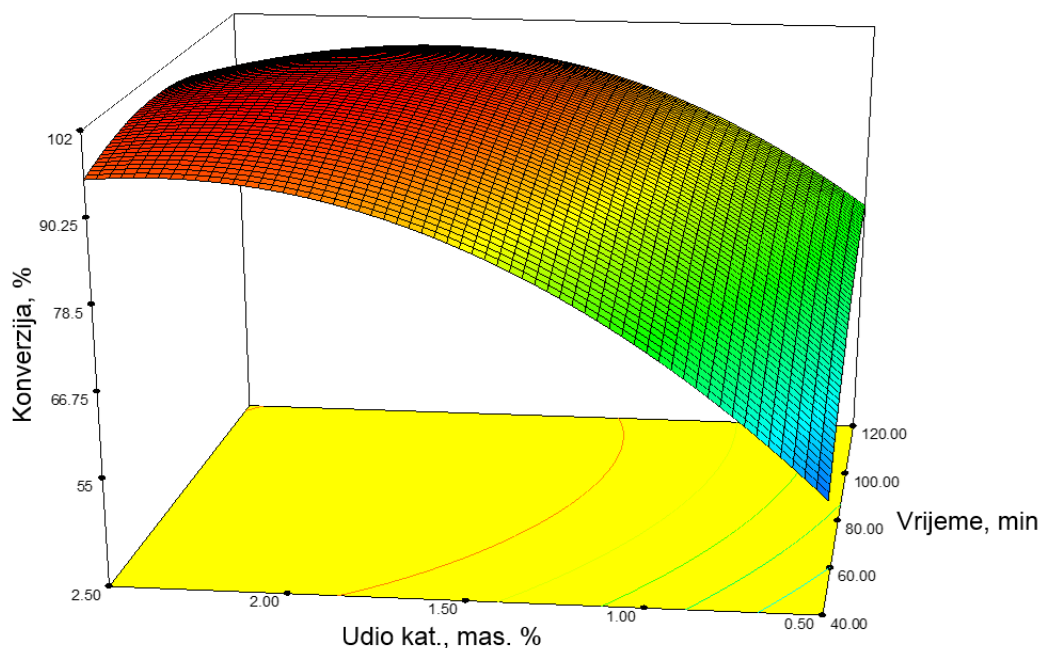
Tablica 13: Ciljevi optimiranja

	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost
x_1 : Vrijeme	između	60	80	3
x_2 : Udio katalizatora	minimalna	0.5	2.5	4
x_3 : Omjer U/A	6:1	3:1	9:1	3
Konverzija	99,92 %	95	100	3

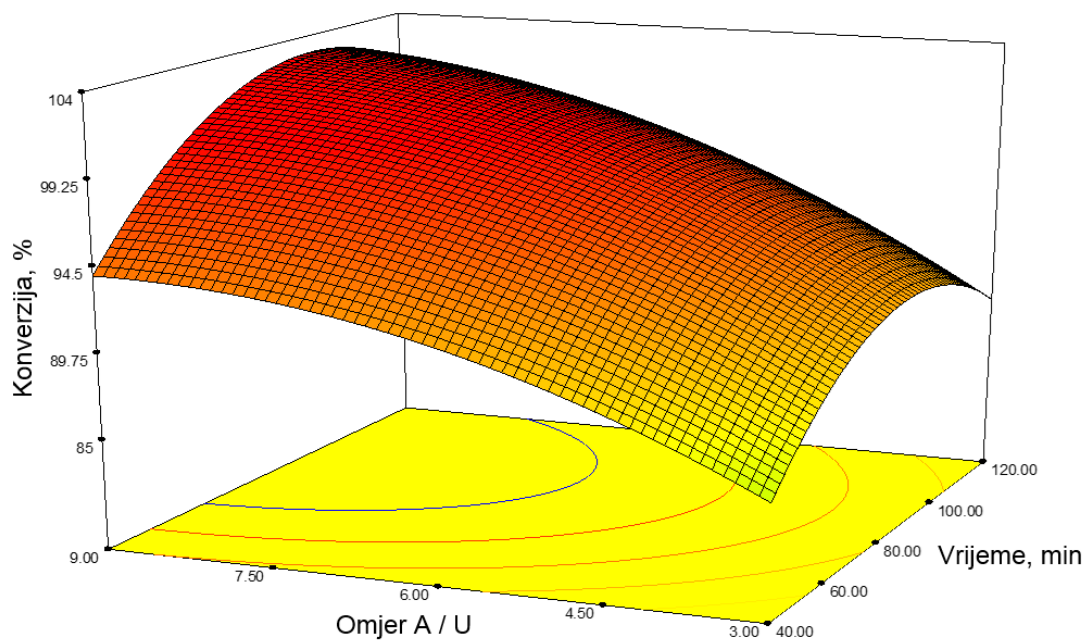
Izračunati optimalni uvjeti primjenom programskog paketa Design-Expert dani su u Tablici 14. Na slikama 38, 39 i 40 prikazana je ovisnost konverzije o dvama parametrima pri čemu se treći parametar nalazi na optimalnoj vrijednosti.

Tablica 14: Izračunati optimalni uvjeti za izotermni proces dobivanja biodizela iz repičinog ulja transesterifikacijom uz gvanidinski katalizator GV3

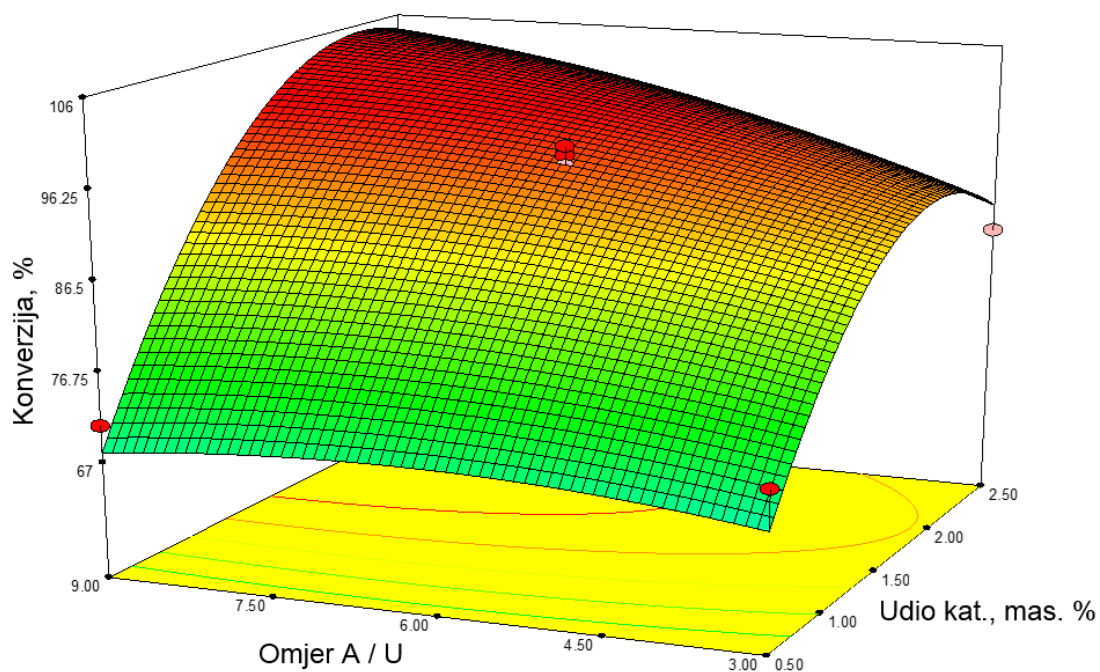
x_1 : Vrijeme / min	x_2 : Udio kat. /mas. %	x_3 : Omjer A / U	Konverzija / %
80,00	1,75	6,21	99,6582



Slika 38: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu i masenom udjelu katalizatora pri optimalnom omjeru metanola i repičinog ulja od 6,21:1.

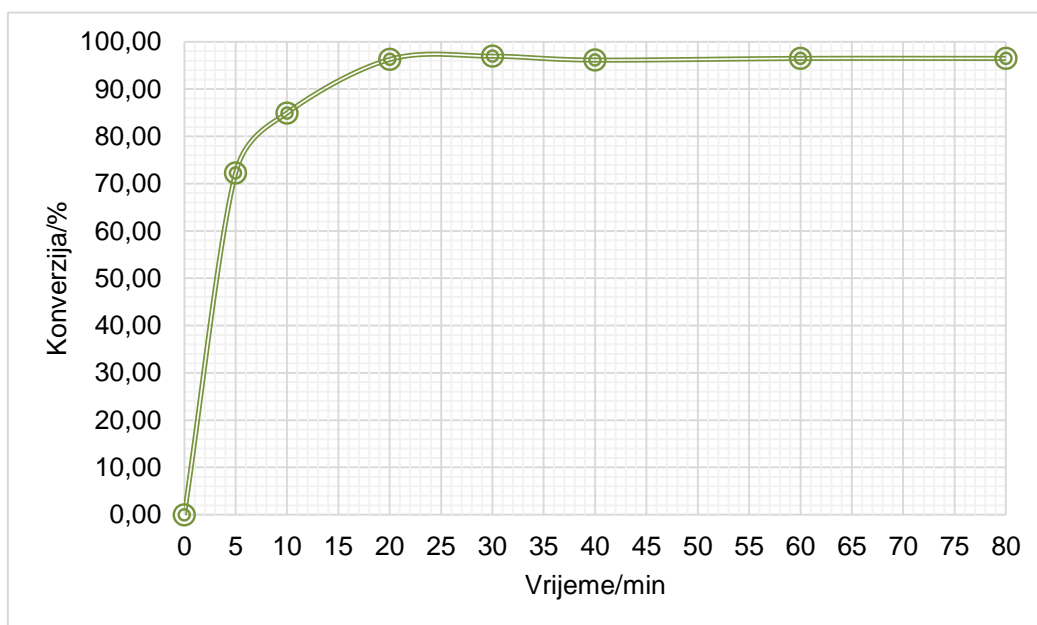


Slika 39: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o vremenu i omjeru metanola i repičinog ulja pri optimalnom masenom udjelu katalizatora od 1,75 mas. %



Slika 40: Ovisnost izračunate konverzije, Y_m o masenom udjelu katalizatora i omjeru metanola i repičinog ulja pri optimalnom vremenu provedbe reakcije

Nakon dobivenih optimalnih uvjeta proces je proveden pri optimalnim uvjetima u uvećanom mjerilu, odnosno reaktoru od 1 L gdje je praćena i kinetika procesa (Slika 41). Na slici 40 može se vidjeti da je konverzija od 96 % postignuta već u vremenu od 20 min što se može objasniti time da je od vremena uzorkovanja do vremena analize proteklo određeno vrijeme u kojem je moglo doći do daljnje reakcije transesterifikacije. Uspoređujući kinetiku transesterifikacije u malom mjerilu (Slika 27) i u većem mjerilu (Slika 41) vidljivo je da se pri optimalnim uvjetima proces odvija znatno brže i doseže veću konverziju što se može pripisati većem udjelu katalizatora (u manjem mjerilu udio katalizatora je bio 0,87 mas. %, dok je u većem mjerilu 1,75 mas. %).



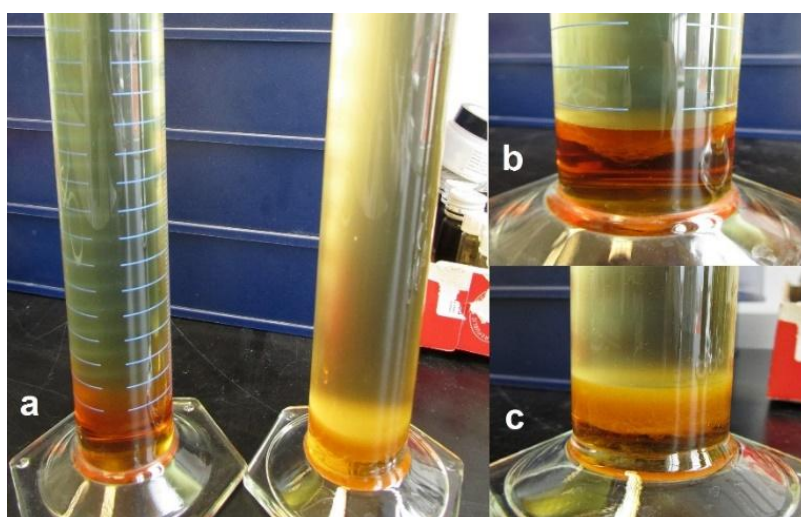
Slika 40: Kinetika procesa transesterifikacije repičinog ulja vođenog u reaktoru od 1 L

U tablici 15 dana su fizikalno-kemijska svojstva proizvedenog biodizela. Fizikalna svojstva gustoće i viskoznosti ispunjavaju zahtjeve normi za biogoriva (FAME biodizel), kao i sastav osim u sadržaju metanola koji je previsok što se može objasniti nedovoljnim uparavanjem uzorka. Vrijednost jodnog broja također zadovoljava zahtjeve norme jer je manja od granične.

Tablica 15: Fizikalno-kemijska svojstva ispitanog biodizela

Svojstva	Izmjerene vrijednosti	Granične vrijednosti po normi	Jedinice
Gustoća	882,2	860 - 900	kg/m ³
Kinematička viskoznost (40 °C)	4,227	3,5 - 5	mm ² s ⁻¹
Indeks loma	1,4234	-	-
Sadržaj metanola	<u>1,15</u>	< 0,2	mas. %
Ukupni sadržaj FAME	97,8	> 96,5	mas. %
Sadržaj metilnih estera linoleinske kis.	9,1	< 12	mas. %
Slobodni glicerol	<0,005	< 0,02	mas. %
Monogliceridi	0,31	< 0,8	mas. %
Digliceridi	0,08	< 0,2	mas. %
Trigliceridi	0,01	< 0,2	mas. %
Ukupni glicerol	0,092	< 0,25	mas. %
Vrijednost jodni broj	111,5	120	g jodida/100g

Kemijski sastav odnosno doseg reakcije moguće je uočiti i iz samog izgleda reakcijske smjese i razdvajanja faza. Na slici 41 (a, desno) se u menzuri nalazi uzorak (pokus 7, Tablica 10) s konverzijom od 49,79 %, na kojoj se može vidjeti da je gornji sloj mutan što se može objasniti povećanom koncentracijom otopljenih mono-, di- i triglicerida. Na Slici 41 (c) može se vidjeti da je nastalo manje glicerola i da je veći međusloj mono-, di- i triglicerida, dok na slici 41(a) lijevo možemo vidjeti uzorak s visokom konverzijom od 99,92% pri čemu je gornji sloj znatno bistriji, a međusloj je znatno manji (Slika 41, b).



Slika 41: Uzorak biodizela s konverzijom od 49,79 % (a, lijevo; c);
uzorak biodizela s konverzijom od 99,92 % (a, desno; b)

U Tablici 16 dana su primjenska svojstva biodizela dobivenog u reaktoru od 1 L pri optimalnim procesnim uvjetima. Cetanski broj i ukupna kiselost zadovoljavaju zahtjeve normi za biogoriva, dok filtrabilnost nije zadovoljavajuća za zimski period (16.11 - 28.2). Plamište je izuzetno nisko što se može objasniti prisutnošću neizreagirano metanola u udjelu od 1,15 mas. %, dok je dopušteno 0,2 mas. %.

Tablica 16: *Primjenska svojstva ispitanog biodizla*

Svojstvo	Izmjerena vrijednost	Granična vrijednost	Jedinica
Cetanski broj	52,8	> 51	-
Plamište	<u>28</u>	> 120	°C
Filtrabilnost	-12	*	°C
* 15.04. - 30.09. maks. 0 °C 01.10. - 15.11. maks. - 10 °C 16.11. - 28.02. maks. - 20 °C 01.03. - 14.04. maks. - 10 °C			

5. ZAKLJUČAK

Na temelju preliminarnih ispitivanja u malom mjerilu (10 mL) odabran je najdjelotvorniji gvanidinski katalizator, odnosno GV3. Povećana djelotvornost GV3 može se pripisati povećanoj bazičnosti u odnosu na ostale ispitane gvanidine. Preispitana je osjetljivost GV3 na prisustvo vode u reakcijskoj smijesi pri tome je utvrđen značajan pad konverzije, no pad konverzije ne odstupa značajno u odnosu na primjenu komercijalnih katalizatora pri istim uvjetima. Međutim primjenom GV3 ne dolazi do reakcije saponifikacije te na taj način su izbjegnuti problemi nastanka sapuna, odnosno emulzija čime se otežava izdvajanje glicerola. Preispitana je i primjena GV3 na različite sirovine. Utvrđena jednako dobra djelotvornost s primjenom ulja lošije kvalitete (korištenog ulja) te pad djelotvornosti s primjenom etanola.

S obzirom na vrlo visoku konverziju (94 %) ostvarenu pri blagim reakcijskim uvjetima (udjelu katalizatora od 0,87 mas. %, temperaturi od 70 °C te vremenu provedbe reakcije od 1 sat) u manjem mjerilu, provedeno je optimiranje najvažnijih parametra procesa (vrijeme provedbe reakcije, maseni udio katalizatora i omjer metanola i repičinog ulja) u uvećanom mjerilu (250 mL). Primjenom Box-B. metode osmišljen je plan pokusa s tri najvažnija faktora na tri razine. Primjenom metode odzivnih površina (RSM) razvijen je empirijski matematički model pomoću kojeg su simulacijski, primjenom programskog paketa Design-Expert, određeni optimalni uvjeti procesa koji su i eksperimentalno potvrđeni provedbom procesa u većem mjerilu (1000 mL).

Dobiven biodizel podvrgnut je ispitivanju najvažnijih fizikalno-kemijskih i primjenskih svojstava koji su potvrdili visoku razinu kvalitete na komercijalnoj razini.

6. ZAHVALE

Pri izradi ovog rada stekao sam brojna nova znanja i lijepa iskustva te bih za to zahvalio svim osobama koje su bile dio toga.

Prvenstveno bih zahvalio svom mentoru, prof. dr. sc. Anti Jukiću, što mi je omogućio izradu ovog rada i pomogao svojim iskustvom, znanjem i vodstvom. Također, zahvaljujem što mi je omogućio realizaciju ovog rada te na vedrini i ugodnim razgovorima.

Zatim bih zahvalio dr. sc. Zoranu Glasovcu, dr. sc. Mirjani Eckert-Maksić i dr. sc. Davoru Margetiću što su omogućili jednu ugodnu suradnju između Instituta Ruđer Bošković i Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te samim time i izradu ovog rada.

Posebno bih zahvalio dr. sc. Zoranu Glasovcu za svu pomoć, vodstvo i susretljivost pri provedbi preliminarnih ispitivanja u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

Veliko hvala ide dr. sc. Ivani Šoljić Jerbić na strpljenju i pomoći pri eksperimentalnom radu na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjersva i tehnologije te za brojne sugestije koje su bile od velike pomoći pri izradi ovog rada.

Hvala i Zrinki Kauzlarić, dipl. ing. iz Kontrolnog laboratorija RN Sisak, INA Industrija nafte, za određivanje primjenskih svojstava biodizela te Oliveri Platiša, dipl. ing. iz Centralnog ispitnog laboratorija, INA Industrija nafte, Zagreb, za analizu kemijskih svojstava uzoraka biodizela.

Osim toga htio bih zahvaliti Fabiu Faraguni, mag. appl. chem. i Anamariji Briš, dipl. ing. te svima ostalima sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, kao i Laboratorija za fizikalno-organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković za svu pomoć pri eksperimentalnom radu te ugodno radno ozračje koje je obilježilo cjelokupnu izradu ovog rada.

Hvala!

7. POPIS LITERATURE

1. Pintoa, A. C., Guarieiroa, L. L. N., Rezendea, M. J. C., Ribeiroa, N. M., Torresb, E. A., Lopesc, W. A., Pereirac, P. A. de P., de Andrade, J. B., Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (2005) 1313-1330.
2. INA Maziva, Zagreb.
3. Fassinou, W. F., Sako, A., Fofana, A., Koua, K. B., Toure, S., Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels, *Energy*, 35 (2010) 4949-4954.
4. Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., Ikhu-Omoregbe, D. I. O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biom. and bioen.*, 61 (2014) 276-297.
5. Direktiva 2009/30/EZ Europskog parlamenta i vijeća, *Službeni list Europske unije*, 55 (2013) 187-212.
6. Glisic, S. B., Orlović, A. M., Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study, *Ren. And Sust. En. Rev.*, 31 (2014) 708-725.
7. Kovač, O., Sarvan, V., Šikuljak, D., Utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost motornih ulja, goriva i maziva, 52 (2013) 207-218.
8. Nogueira, L. A. H., Does biodiesel make sense?, *Energy*, 36 (2011) 3659-3666.
9. Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Fattah, I. M. R., Imtenan, S., Shahir, S. A., Mobarak, H. M., Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *En. Conv. and Manag.*, 80 (2014) 202-228.
10. Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotech. Adv.*, 28 (2010) 500-518.
11. Li, Q., Xu, J., Du, W., Li, Y., Liu, D., Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Ren. and Sust. En. Rev.*, 25 (2013) 742-748.
12. Bouaid, A., El Boulifi, N., Hahati, K., Martinez, M., Aracil, J., Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow Properties, *Chem. Eng. Jour.*, 238 (2014) 234-240.
13. <http://www.eia.gov>
14. Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199-210.
15. Dufreche, S., Hernandez, R., French, T., Sparks, D., Zappi, M., Alley, E., Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84 (2007) 181-187.
16. Jain, S., Sharma, M. P., Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil, *Biores. Tech.*, 101 (2010) 7701-7706.
17. Barakos, N., Pasias, S., Papayannakos, N., Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst, *Biores. Tech.*, 99 (2008) 5037-5042.

18. Umdu, E. S., Tuncer, M., Seker, E., Transesterification of nannochloropsis oculata microalgas lipid biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, *Biores. Techn.*, 100 (2009) 2828-2831.
19. Alonso, D. M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Poves, M. D., Granados, M., Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al₂O₃ catalysts, *Catal. Com.*, 8 (2007) 2074-2080.
20. Chouhan, A. P. S., Sarma, A. K., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Ren. and Sust. En. Rev.*, 15 (2011) 4378-4399.
21. Kouzu, M., Yamanaka, S. Y., Hidaka, J. S., Tsunomori, M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A*, 355 (2009) 94-9.
22. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87 (2008) 2798-806.
23. Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bior. Tech.*, 89 (2003) 1-16.
24. Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Biores. Tech.* 90 (2003) 229-40.
25. Wang, Y., Ou, S. Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 252 (2006) 107-112.
26. Brito, A., Borges, M. E., Otero, N., Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *En. Fuels*, 21 (2007) 3280-3283.
27. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biom. Bioen.* 30 (2006) 870-873.
28. Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review, *Fuel Proc. Tech.*, 90 (2009) 770-777.
29. Gutierrez-Baez, R., Toledo-Antonio, J. A., Cortes-Jacome, M. A., Sebastian, P. J., Vazquez, A., Effects of the SO₄ groups on the textural properties and local order deformation of SnO₂ rutile structure, *Lang.*, 20 (2004) 4265-4271.
30. Halim, S. F. A., Harun Kamaruddin, A., Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system, *Proc. Biochem.* 43 (2008) 1436-1439.
31. Wu, W. H., Foglia, T. A., Marmer, W. N., Phillips, J. G., Optimizing production of ethyl esters of grease using 95 % ethanol by response surface methodology, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 (1999) 517-521.
32. Nelson, L. A., Foglia, T. A., Marmer, W. N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 (1996) 1191-1195.
33. Cerce, T., Peter, S., Weidner, E., Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts: thermodynamic properties of oil-methanol-amine mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9535-9541.
34. Tang, Z., Wang, L., Yang, J., Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor, *Eur. J. Lipid. Sci. Techn.*, 110 (2008) 747-753.

35. Bromberg, L., Fasoli, E., Alvarez, M., Hatton, T. A., Barletta, G. L., Biguanide-imine-, and guanidine-based networks as catalysts for transesterification of vegetable oil, *React. Funct. Polym.*, 70 (2010) 433-441.
36. Karavalakis, G., Anastopoulos, G., Stournas, S., Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils, *App. En.*, 88 (2011) 3645-3650.
37. Güthner, T., Mertschenk, B., Schulz, B., Guanidine and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
38. Schuchardt, U., Vargas, R. M., Gelbard, G., Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes, *J. of Mol. Cat. A: Chem.*, 109 (1996) 37-44.
39. Barcelo, G., Grenouillat, D., Senet, J.-P., Sennyey, G., Pentaalkylguanidines as etherification and esterification catalysts, *Tetrah.*, 46 (1990) 1839-1848.
40. Faria, E. A., Ramalho, H. F., Marques, J. S., Suarez, P. A. Z., Prado, A. G. S., Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil, *App. Cat. A: Gen.*, 338 (2008) 72-78.
41. Del Vecchio, R.J., *Understanding Design of Experiments*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1997.
42. Ukrainczyk, M., Planiranje pokusa u industriji, *Hr. Čas. za preh. tehnologiju, bioteh. i nutr.* 5 (2010) 96-105.
43. Atapour, M., Kariminia, H.-R., Moslehabadi, P. M., Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil, *Proc. Saf. and Env. Prot.*, 92 (2014) 179-185.
44. Rashid, U., Anwar, F., Ashraf, M., Saleem, M. Yusup, S., Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: Biodiesel production, *En. Conv. and Manag.* 52 (2011) 3034-3042.
45. Kaljurand, I., Kütt, A., Sooväli, L., Rodima, T., Mäemets, V., Leito, I., Koppel, I. A., Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity Scales, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 1019-1028.
46. Eckert-Maksić, M., Glasovac, Z., Trošelj, P., Kütt, A., Rodima, T., Koppel, I., Koppel, I. A., Basicity of Guanidines with Heteroalkyl Side Chains in Acetonitrile, *Eur. J. Org. Chem.*, 30 (2008) 5176-5184.
47. Patent DE 4436764, 1996 (Geke, J., Speckmann, H.-D., Stedry, B., Westfechtel, A.).

8. SAŽETAK

Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa dobivanja biodizela metodom odzivnih površina

Marko Racar

Biodizel predstavlja alternativno gorivo koje sa sobom donosi brojne prednosti kao što su: smanjenje emisija stakleničkih plinova, obnovljivost, biorazgradivost, netoksičnost, ne sadrži sumpor te omogućava smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima. Kako bi se omogućila šira primjena biodizela potrebno je ekonomski i ekološki poboljšati proces njegove proizvodnje. Drugim riječima, kako je proizvodnja biodizela katalitički proces, javlja se potreba za razvojem novih i boljih katalizatora uz optimiranje procesa. Današnji procesi proizvodnje biodizela primjenjuju uglavnom NaOH i KOH kao katalizatore za proces transesterifikacije, no njihova primjena pokazuje brojne poteškoće ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalaze veći udjeli vode ili slobodnih masnih kiselina zbog nepoželjne sporedne reakcije saponifikacije, što može dovesti do nastanka emulzija te otežanog izdvajanja glicerola. U ovom radu ispitana je primjena novih derivata gvanidina (organskih superbaza) kod kojih nema poteškoća s reakcijama saponifikacije. Osim ispitivanja različitih gvanidinskih katalizatora u ovom radu provedeno je i optimiranje procesa transesterifikacije repičinog ulja s najdjelotvornijim ispitanim gvanidinskim katalizatorom primjenom metode odzivnih površina (RSM). Pri tome su u planiranju pokusa varirana tri parametra (maseni udio katalizatora, vrijeme provedbe reakcije te omjer metanola i repičinog ulja) na tri razine. Kao rezultat metode odzivnih površina dobiven je empirijski matematički model procesa transesterifikacije pomoću kojeg su određeni optimalni uvjeti: maseni udio katalizatora od 1,75 mas. %, molarni omjer metanola i repičinog ulja od 6,21:1 te vrijeme provedbe reakcije od 80 minuta. Optimalni uvjeti provedbe procesa transesterifikacije repičinog ulja potvrđeni su u uvećanom mjerilu, a dobivenom biodizelu određena su glavna fizikalno-kemijska i primjenska svojstva koja su potvrdila visoku razinu kvalitete na komercijalnoj razini.

Ključne riječi: *gvanidini, transesterifikacija, biodizel, aktivnost, optimiranje*

9. SUMMARY

The activity of new guanidine catalysts and optimization of biodiesel production process using response surface methodology

Marko Racar

Biodiesel is an alternative fuel that has numerous advantages. It reduces greenhouse gas emissions, it's renewable, biodegradable and non-toxic. It contains no sulfur and can reduce the dependence on fossil fuels. The process of its production must be economically and environmentally improved in order to achieve broader use. Due to the fact that its production is a catalytic process, there is a constant need for the development of new and better catalysts with the optimization of the process. Current processes are mainly based on NaOH and KOH catalysts needed for the transesterification. However, their application shows a number of obstacles. If the reaction mixture contains a higher amount of water and free fatty acids this leads to the formation of emulsions and the complicated separation of glycerol due to the undesirable side reaction of saponification. The application of organic superbases, which are the new guanidine derivatives, is studied in this work, due to the fact that they don't display difficulties related to the reaction of saponification. The optimization of the rapeseed oil transesterification process was conducted with the most effective guanidine catalyst tested, using the design of experiments (DoE). As a result of implementing the response surface methodology (RSM) an empirical mathematical model of the transesterification process was obtained. Three parameters were varied at three levels during the experiments; the content of the catalyst, the methanol/rapeseed oil molar ratio and the reaction time. We managed to prove that the achievement of an optimal process is possible using 1.75 wt. % of the content of the catalyst, the molar ratio of the methanol/rapeseed oil 6.21:1 coupled with the reaction time of 80 minutes. The optimal conditions for the transesterification process of the rapeseed oil have been confirmed on a larger scale. Thus, the main physico-chemical properties and the properties for the application of the produced biodiesel were determined and according to that, they confirmed a high level of quality on a commercial scale.

Keywords: *guanidines, transesterification, biodiesel, activity, optimization*

10. ŽIVOTOPIS

Marko Racar rođen je 8. rujna 1991. godine u Koprnu. Osnovnu školu pohađao je u OŠ Rivarela, Novigrad. Srednju školu završio je 2010. godine kao kemijski tehničar u Prirodoslovno i grafičkoj školi u Rijeci. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja osvaja 3. mjesto na županijskom natjecanju iz kemije te sudjeluje na Grand Prix Chimique na temelju čega se izravno upisao na studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završava 2013. godine s najvećom pohvalom, *summa cum laude*, nakon čega upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Tijekom preddiplomskog studija nagrađen je s tri nagrade Fakulteta za najboljeg studenta akademske godine 2010./2011., 2011./2012. i 2012./2013. te nagradom za najboljeg studenta na studiju Ekoinženjerstvo 2013./2014., sudjelovao je na Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera 2013. s posterom kao suradnik na radu „*Organokatalitička aktivnost novih gvanidinskih derivata*“, Z. Glasovac, A. Briš, D. Margetić, M. Eckert-Maksić, sudjelovao je na Case Study Competition 2013, dobitnik je stipendije Grada Novigrada (2006.-2012.) i Istarske županije (2012.-2014.) te je odrađivao laboratorijske demonstrature na Zavodu za fizikalnu kemiju. Aktivno se služi engleskim i talijanskim jezikom.