

# Katalizatori u proizvodnji biodizela

---

Krešić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:450423>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KATALIZATORI U PROIZVODNJI BIODIZELA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**IVA KREŠIĆ**

**Matični broj: 1273**

**Split, rujan 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**KATALIZATORI U PROIZVODNJI BIODIZELA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**IVA KREŠIĆ**

**Matični broj: 1273**

**Split, rujan 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**CATALYSTS USED IN BIODIESEL SYNTHESIS**  
**BACHELOR THESIS**

**IVA KREŠIĆ**

**Parent number: 1273**

**Split, September 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** prihvaćena je 18.3.2022. godine na 25. sjednici Fakultetskog vijeća

**Mentor:** prof. dr. sc. Branka Andričić

### KATALIZATORI U PROIZVODNJI BIODIZELA

Iva Krešić, matični broj 1273

#### Sažetak:

Biodizel, alternativa fosilnom dizelu, dobiva se procesom transesterifikacije, odnosno alkoholize. Transesterifikacija je reakcija zamjene alkoksilnih skupina u kojoj jedan ester prelazi u drugi. Postojeći komercijalni procesi dobivanja biodizela uglavnom se zasnivaju na homogeno-bazno kataliziranoj transesterifikaciji biljnih ulja. Zbog niske cijene i visoke reaktivnosti najčešće se kao katalizatori primjenjuju NaOH i KOH. Nedostatak ovoga procesa je saponifikacija te neučinkovito odvajanje katalizatora iz reakcijske smjese. U zadnje se vrijeme vrlo intenzivno istražuju heterogeni katalizatori, zbog sigurne uporabe i mogućnosti njihova recikliranja. Najviše je u uporabi CaO. Enzimi kao katalizatori najnovije generacije do sada su pokazali izuzetnu aktivnost u katalitičkoj reakciji, ali zbog visoke cijene i rizika deaktivacije njihov potencijal nije iskorišten u industriji. Tipičan primjer postupka transesterifikacije s homogenim katalizatorom je Lurgijev postupak, a s heterogenim katalizatorom Esterfip-H proces.

**Ključne riječi:** biodizel, transesterifikacija, katalizatori

**Rad sadrži:** 29 stranica, 3 slike, 15 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić- predsjednica
2. Prof. dr. sc. Nataša Sipanelov Vrandečić - članica
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić - mentorica

**Datum obrane:** 26. rujna 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf formatu) pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved on March 18, 2022 on Faculty Council session no. 25th.

**Mentor:** Branka Andričić, PhD, Full professor

## CATALYSTS USED IN BIODIESEL SYNTHESIS

**Iva Krešić, parent number 1273**

### **Abstract:**

Biodiesel is an alternative to fossil diesel, obtained through the process of transesterification, i.e. alcoholysis. Transesterification is a reaction of replacement of alkoxy groups of alcohols when one ester converts to another. Existing commercial biodiesel production processes are mainly based on homogeneous base-catalyzed transesterification of vegetable oils. Due to the low price and high reactivity, NaOH and KOH are most often used as catalysts. Disadvantage of this process is saponification and ineffective separation of the catalyst from the reaction mixture. Recently, heterogeneous catalysts have been extensively researched, due to their safe use and the possibility of their recycling. CaO is most commonly used. Enzymes as catalysts have so far shown exceptional activity as catalysts, but due to their high price and risk of deactivation, they haven't been used as much in the industry. A typical example of the transesterification process with a homogeneous catalyst is the Lurgi process, and with a heterogeneous catalyst the Esterfip-H process.

**Keywords:** biodiesel, transesterification, catalysts

**Thesis contains:** 29 pages, 3 figures, 15 references

**Original language:** Croatian

### **Defence committee:**

1. Ani Radonić PhD, associated prof. -chair person
2. Nataša Sipanelov Vrandečić, PhD, full prof.- member
3. Branka Andričić - PhD, full prof. -supervisor

**Defence date:** 26<sup>th</sup> September 2022

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.**

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.*



*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc Branki Andričić na iskazanom povjerenju i strpljivom usmjeravanju tijekom izrade ovoga završnog rada. Zahvaljujem svim profesorima i asistentima sa smjera Kemijsko inženjerstvo na susretljivoj suradnji i stečenim znanjima.*

*Na koncu, zahvaljujem se svojoj obitelji na strpljenju i podršci, te povjerenju koje su mi ukazali tijekom studija.*

## **Zadatak**

1. Opisati biodizel kao alternativu fosilnim gorivima.
2. Dati pregled katalizatora koji se koriste u proizvodnji biodizela.

## **Sažetak**

Biodizel, alternativa fosilnom dizelu, dobiva se procesom transesterifikacije, odnosno alkoholize. Transesterifikacija je reakcija zamjene alkoksilnih skupina u kojoj jedan ester prelazi u drugi. Postojeći komercijalni procesi dobivanja biodizela uglavnom se zasnivaju na homogeno-bazno kataliziranoj transesterifikaciji biljnih ulja. Zbog niske cijene i visoke reaktivnosti najčešće se kao katalizatori primjenjuju NaOH i KOH. Nedostatak ovoga procesa je saponifikacija te neučinkovito odvajanje katalizatora iz reakcijske smjese. U zadnje se vrijeme vrlo intenzivno istražuju heterogeni katalizatori, zbog sigurne uporabe i mogućnosti njihova recikliranja. Najviše je u uporabi CaO. Enzimi kao katalizatori najnovije generacije do sada su pokazali izuzetnu aktivnost u katalitičkoj reakciji, ali zbog visoke cijene i rizika deaktivacije njihov potencijal nije iskorišten u industriji. Tipičan primjer postupka transesterifikacije s homogenim katalizatorom je Lurgijev postupak, a s heterogenim katalizatorom Esterfip-H proces.

**Ključne riječi:** biodizel, transesterifikacija, katalizatori

## **Summary**

Biodiesel is an alternative to fossil diesel, obtained through the process of transesterification, i.e. alcoholysis. Transesterification is a reaction of replacement of alkoxy groups of alcohols when one ester converts to another. Existing commercial biodiesel production processes are mainly based on homogeneous base-catalyzed transesterification of vegetable oils. Due to the low price and high reactivity, NaOH and KOH are most often used as catalysts. Disadvantage of this process is saponification and ineffective separation of the catalyst from the reaction mixture. Recently, heterogeneous catalysts have been extensively researched, due to their safe use and the possibility of their recycling. CaO is most commonly used. Enzymes as catalysts have so far shown exceptional activity as catalysts, but due to their high price and risk of deactivation, they haven't been used as much in the industry. A typical example of the transesterification process with a homogeneous catalyst is the Lurgi process, and with a heterogeneous catalyst the Esterfip-H process.

**Keywords:** biodiesel, transesterification, catalysts

## SADRŽAJ

UVOD.....	3
1. FOSILNA GORIVA I ALTERNATIVE .....	4
1.1. Biodizel .....	4
1.2. Sirovine za dobivanje biodizela.....	5
1.3. Prednosti i nedostaci biodizela.....	6
2. TRANSESTERIFIKACIJA BILJNIH ULJA U SVRHU DOBIVANJA BIODIZELA .....	7
2.1. Transesterifikacija otpadnog jestivog ulja .....	8
2.2. Optimizacija reakcijskih uvjeta .....	9
2.2.1. <i>Vrijeme reakcije</i> .....	9
2.2.2. <i>Reakcijska temperatura</i> .....	9
2.2.3. <i>Koncentracija katalizatora</i> .....	9
2.2.4. <i>Količina metanola</i> .....	9
2.2.5. <i>Intenzitet miješanja</i> .....	9
2.2.6. <i>Udio vode</i> .....	10
2.3. Postupci dobivanja biodizela iz ulja.....	10
2.3.1. <i>Priprema reaktanata</i> .....	10
2.3.2. <i>Transesterifikacija</i> .....	11
2.3.3. <i>Razdvajanje i pročišćavanje proizvoda</i> .....	11
2.3.4. <i>Rekuperiranje alkohola</i> .....	11
2.4. Industrijski postupci dobivanja biodizela .....	11
2.4.1. <i>Lurgijev postupak</i> .....	11
2.4.2. <i>Esterfip-H proces</i> .....	12
3. KATALIZATORI U SINTEZI BIODIZELA.....	14
3.1. Homogeni katalizatori.....	14

3.1.1.	<i>Homogeni-bazni katalizator</i> .....	14
3.1.2.	<i>Homogeno-kiseli katalizator</i> .....	15
3.1.3.	<i>Dvostupanjska homogena bazna i kisela kataliza</i> .....	15
3.2.	Heterogeni katalizatori .....	16
3.2.1.	<i>Heterogeno-bazni katalizator</i> .....	16
3.2.2.	<i>Heterogeno-kiseli katalizatori</i> .....	19
3.2.3.	<i>Enzimski katalizatori (biokatalizatori)</i> .....	23
4.	ZAKLJUČAK .....	26
5.	LITERATURA.....	27

## UVOD

Održivost opskrbe fosilnim gorivima, napose naftom, upitna je zbog njihove rastuće potrošnje i stalnog povećanja cijena. Ispuštanje i sagorijevanje fosilnih goriva smatra se jednim od glavnih uzroka pojave tzv. stakleničkih plinova i globalnog zagrijavanja. Zbog svih ovih čimbenika otvorilo se pitanje pronalaženja novih vidova opskrbe zamjenskim ekološkim gorivima.

U tom se smislu nametnuo biodizel, za sada, jedino alternativno gorivo koje je odobrila američka Agencija za zaštitu okoliša (EPA - *Environmental Protection Agency*). Osim toga, ovo je gorivo zakonski uređeno raznim međunarodnim i nacionalnim standardima i normama. Kao temeljna sirovina za dobivanje biodizela koriste se biljna ulja, nejestiva, otpadna i upotrijebljena ulja, kao i životinjske masti.

Biodizel se dobiva transesterifikacijom ulja i masti i tako dobiveni esteri masnih kiselina predstavljaju odgovarajuću zamjenu za fosilno dizel gorivo. Tradicionalni proces industrijske proizvodnje biodizela, koji je i danas najzastupljeniji, temelji se na kemijskoj reakciji transesterifikacije triglicerida i alkohola uz prisutnost homogenih katalizatora (NaOH ili KOH). Uz reakciju transesterifikacije paralelno se odvija i neželjena reakcija saponifikacije, katalizator se teško odvaja od produkta, te nastaju velike količine otpadnih voda. Iz tog razloga sve se više istražuju heterogeni katalizatori i biokatalizatori (enzimi).

## **1. FOSILNA GORIVA I ALTERNATIVE**

Potrošnja fosilnih goriva sve je veća, a njihove zalihe na Zemlji su ograničene i očekuje se da će biti iscrpljene u relativno kratkom razdoblju. Na svijetu se 75-85 % energije dobiva iz fosilnih goriva (nafta, ugljen, plin).<sup>1</sup> Na veliku potrošnju fosilnih goriva utječe ubrzan razvitak, napose država u razvitku, i sve brži rast svjetske populacije, što rezultira povećanom uporabom energije. Također, cijena nafte na tržištu stalno raste. Smatra se da je uporaba i sagorijevanje fosilnih goriva jedan od glavnih uzroka emisije stakleničkih plinova. Dolazi do ubrzanja procesa klimatskih promjena što je sa sobom donijelo niz neželjenih posljedica, među kojima je i globalno zatopljenje. Učinci klimatskih promjena osjećaju se na svim kontinentima i predviđa se da će u narednim desetljećima postati još učestaliji i intenzivniji. Razine mora rastu, ledenjaci se tope, a životinje nestaju.

Promicanje obnovljivih oblika energije jedan je od ciljeva energetske politike Europske unije utvrđen europskom Direktivom 2018/2001 o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora, kojom je obvezujući cilj Unije smanjenje emisija stakleničkih plinova za najmanje 40 % ispod razina iz 1990. godine do 2030. godine.

Svi prethodno navedeni problemi utjecali su na ubrzani znanstveni rad na pronalaženju i razvitku potencijalnih novih izvora energije, koji bi zamijenili prirodne resurse poput nafte i ugljena. Novi izvori energije trebaju biti obnovljivi i održivi. Alternativna goriva moraju imati slične karakteristike kao i konvencionalna goriva. Napose se misli na paljenje, sagorijevanje, cetanski i oktanski broj te plamište i stinište.

Trenutačno, najviše istraživanja okrenuto je ka različitim uljima, kako čistim, tako i u smjesama s fosilnim gorivima, etanolu, glicerolu, biodizelu i vodiku.<sup>1</sup>

### **1.1. Biodizel**

Biodizel je tekuće obnovljivo biogorivo, proizvedeno iz biljnih ili životinjskih ulja i masti ili recikliranih ulja, kao obnovljivih resursa, koje u potpunosti može zamijeniti fosilno dizel gorivo u motorima s unutarnjim sagorijevanjem.<sup>2</sup>



Najveći proizvođači biodizela u Europi su Njemačka, Francuska, Italija i Austrija.

Alternativno gorivo koje bi zamijenilo naftne derivate mora biti tehnički izvodljivo, ekonomski isplativo, ekološki prihvatljivo i lako dostupno. Biodizel je gorivo koje trenutačno ispunjava sve ove uvjete. Biodizel nije novi proizvod, već je primjena biljnih ulja kao goriva stara otprilike koliko i dizel motor. Još 1900. godine, Rudolf Diesel je konstruirao motor koji je koristio ulje kikirikija kao gorivo.<sup>1</sup>

Kemijska i fizička svojstva biodizela kao goriva regulirana su raznim međunarodnim i nacionalnim normama i standardima. U Europskoj uniji se primjenjuje standard EN 14214. Republika Hrvatska, kao članica Europske unije, u svoje je zakonodavstvo ugradila ovaj standard pod oznakom HRN EN 14214:2014/isp.1:2014.

## **1.2. Sirovine za dobivanje biodizela**

Biodizel se dobiva transesterifikacijom gotovo svake sirovine koja sadrži trigliceride, prije svega biljnih ulja, životinjskih masnoća i lipida iz algi. Trenutačno, kao sirovine najviše se koriste sojino ulje u SAD, ulje repice u Europi i palmino ulje u Aziji.<sup>1</sup> Ovisno o sirovini biodizel se sastoji od metilnih estera različitih masnih kiselina. Najčešće su to esteri palmitinske, stearinske, oleinske i linolenske kiseline. Cijena biodizela dobivenog iz jestivog ulja veća je od cijene konvencionalnog dizela, prije svega zbog cijene rafiniranog jestivog ulja. Biodizel dobiven iz jestivih biljnih ulja spada u biogoriva prve generacije.

Dva glavna čimbenika koja utječu na cijenu proizvodnje su cijena sirovine i cijena obrade. Cijena jestivih biljnih ulja znatno je viša, približno 70-95 % ukupne cijene biodizela, ali je korištenje nejestivih i otpadnih ulja može smanjiti.<sup>1</sup>

Problem je u tome što se biljke iz kojih se dobivaju jestiva ulja koriste i kao ljudska hrana, ali ih je zbog raznih subvencija financijski bolje prodati kao sirovinu za goriva. Cijene tih sirovina na svjetskom tržištu rastu, što izravno utječe i na porast cijene hrane. Kako bi se izbjegla dilema između proizvodnje hrane i goriva, te dodatno smanjio učinak koji goriva imaju na okoliš, mogu se koristiti biološka goriva druge generacije. Ta se goriva proizvode od onih dijelova biljaka koji se ne jedu, kao što su stabljika, korijen ili ljuske, ili pak biljaka koje se uopće ne koriste

za proizvodnju hrane, kao što su različite vrste korova. U treću generaciju goriva ubrajaju se biogoriva dobivena iz mikroalgi i makroalgi.

Biodizel je moguće proizvesti iz otpadnog jestivog ulja, a da se njegove karakteristike značajnije ne mijenjaju u odnosu na biodizel dobiven iz svježeg ulja. U tom smislu potrebno je uspostaviti sustav sakupljanja tih ulja.

### **1.3. Prednosti i nedostaci biodizela**

Kao prednosti biodizela obično se navode sljedeća svojstva: sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog ciklusa ugljikova dioksida. Kod fosilnih goriva ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju sadrže više ugljikova monoksida, nesagorelih ugljikovodika, čvrstih čestica, a posebice policikličkih aromata i supstanci koje imaju mutageno djelovanje, nego u slučaju biodizela. U odnosu na goriva mineralnog podrijetla prednosti biodizela su energetska vrijednost koja je skoro jednaka fosilnom dizelu, puno bolja mazivost što uvelike produžuje radni vijek motora. Biodizel ima bolju biorazgradljivost od ulja iz kojih je napravljen. Također je nešto bolja razgradljivost metilnih u odnosu na etilne estere. Sve te tvari imaju znatno bolju biorazgradljivost od naftnog dizela. Plamište biodizela je iznad 100 °C, čime se omogućava sigurniji rad i skladištenje dok je kod naftnog dizela plamište oko 55 °C. Korištenjem biodizela u zamjenu za naftni dizel bila bi odlična alternativa jer se smanjuje crpljenje nafte.<sup>3,4</sup>

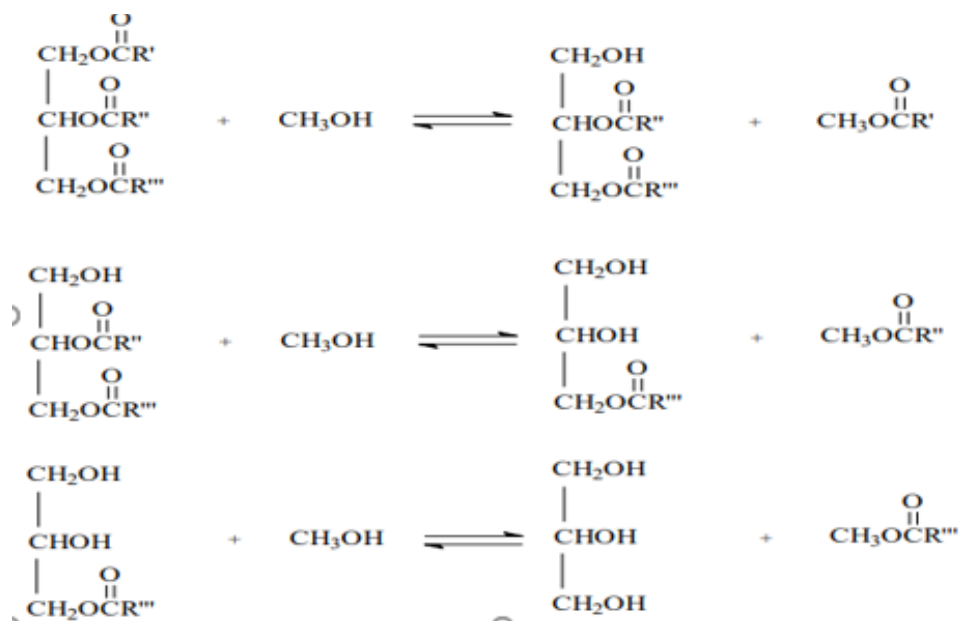
Pored navedenih prednosti, nedostatak biodizela je manji sadržaj energije. Oko 11 % kisika u biodizelu pomaže smanjenju nastajanja čađe, ali smanjuje energetska vrijednost goriva. Ipak, nisu uočene veće razlike ekonomičnosti u odnosu na dizel iz nafte, budući da je procijenjeno kako je ekonomičnost biodizela manja svega 23 %. Nedostatak je velika koncentracija dušikovih oksida koji se pojavljuju u ispušnim plinovima, zatim relativno visoka temperatura tečišta i stiništa za razliku od naftnog dizela. Jedna od karakteristika biodizela je i slaba stabilnost tijekom skladištenja jer može doći do oksidacijskih procesa. Biodizel je dobro otapalo zbog čega postoji mogući negativni utjecaj na materijale od kojih su napravljene brtve, cijevi i sl. Međutim, materijali današnjih vozila udovoljavaju tim zahtjevima, dok zbog redukcijskih svojstava biodizela treba izbjegavati kontakt s metalima (katalizatori oksidacijskih procesa) kao što su: cink, bakar, olovo, kositar. Aluminij i

čelik su metali kompatibilni s biodizelom. Biodizel je higroskopan što predstavlja problem prilikom skladištenja. Utjecaj vode može dovesti do razvoja mikroorganizama, ili do hidrolize, a uz to može izazvati koroziju.<sup>3,4,5</sup>

## 2. TRANSESTERIFIKACIJA BILJNIH ULJA U SVRHU DOBIVANJA BIODIZELA

Konvencionalni način dobivanja biodizela je prevođenje triglicerida u estere viših masnih kiselina s alkoholom kratkog lanca i takav proces se naziva transesterifikacija. Za transesterifikaciju se najčešće koristi metanol jer je jeftin, jednostavan za rukovanje i uporabu, a konačni proizvod ima bolje karakteristike u odnosu na proizvode dobivene iz drugih alkohola.<sup>1</sup>

Transesterifikacija je proces koji se odvija u tri stupnja (slika 1). Prvo se iz triglicerida dobiva diglicerid i jedna molekula estera masne kiseline, zatim monoglicerid i još jedna molekula estera, da bi u trećem stupnju dobili još jednu molekulu metilnog estera masnih kiselina.<sup>1</sup>



Slika 1. Reakcije transformacije triglicerida <sup>1</sup>

Reakcija transesterifikacije može biti bazno ili kiselo katalizirana, homogenim ili heterogenim katalizatorima. Proces transesterifikacije može biti izveden u superkritičnim uvjetima reakcije (povišen tlak i temperatura).

Današnja industrijska proizvodnja biodizela temelji se na kemijskoj reakciji transesterifikacije uz bazne katalizatore (NaOH ili KOH). Od alkohola najčešće se koristi metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) zbog niza prednosti između kojih je i laka dostupnost i niska cijena. Kao produkt nastaje smjesa metilnih estera viših masnih kiselina i glicerol te sapuni kao neželjeni nusprodukti, ovisno o kvaliteti početne sirovine.<sup>6</sup> Velike količine otpadnih voda koje nastaju u ovom procesu predstavljaju, s aspekta brige o životnoj sredini, glavni nedostatak ove tehnologije. Povećana količina otpadnih voda utječe na povećanje troškova samog procesa, što s ekonomskog gledišta predstavlja nedostatak.

Mehanizam transesterifikacije s heterogenim katalizatorom je noviji kontinuirani postupak proizvodnje biodizela. U odnosu na prethodni ovaj postupak ima značajne prednosti kao što su visok prinos biodizela, glicerol visoke čistoće, „zeleni“ proces (bez otpadnih produkata), pojednostavljeni postupak (bez dodatnih kemikalija) i manja potrošnja katalizatora po jedinici mase biodizela u odnosu na prethodni postupak. Negativna strana ovog procesa su veći utrošci energije po jedinici mase biodizela i viša inicijalna investicijska ulaganja. Transesterifikacija bez prisustva katalizatora moguća je pod ekstremnim uvjetima visokog tlaka i temperature za alkohol koji se koristi u procesu dobivanja biodizela (superkritični uvjeti). Prednost reakcije transesterifikacije u superkritičnim uvjetima je veoma kratko vrijeme reakcije i što se reakcija odvija bez prisustva katalizatora, što praktično znači da nakon reakcije nije potrebno uklanjanje katalizatora i ispiranje proizvoda. Negativne strane ovog procesa su tehničke prirode (visoki tlakovi i temperature zahtijevaju posebne konstrukcijske materijale).<sup>2</sup>

Transesterifikacija se može odvijati i u prisustvu enzima (lipaza). Prednost proizvodnje biodizela lipazama ogleda se u lakšem izdvajanju glicerola i činjenici da se slobodne masne kiseline prisutne u sirovini konvertiraju u alkilne estere. Nedostatak enzimski katalizirane reakcije transesterifikacije je mnogo veća proizvodna cijena biokatalizatora u odnosu na cijenu baznog katalizatora.<sup>2</sup>

## **2.1. Transesterifikacija otpadnog jestivog ulja**

Otpadno jestivo ulje sadrži vodu, slobodne masne kiseline i čvrste nečistoće koje utječu na kvalitetu biodizela. Visok udio slobodnih masnih kiselina i voda u otpadnom jestivom ulju uzrokuje saponifikaciju i prinos na biodizelu opada. Čvrste

nečistoće i voda uklanjaju se filtracijom i dekantiranjem. Da bi se provela katalitička reakcija udio slobodnih masnih kiselina treba biti manji od 2 %.<sup>7</sup>

Kod transesterifikacije otpadnih jestivih ulja treba obratiti posebnu pozornost na optimizaciju određenih reakcijskih uvjeta.

## **2.2. Optimizacija reakcijskih uvjeta**

### *2.2.1. Vrijeme reakcije*

Važno je odabrati odgovarajuće reakcijsko vrijeme da se osigura optimalan prinos na produktu. Povećanjem reakcijskog vremena dolazi do povećanja prinosa biodizela, nakon čega opada zbog povratne reakcije saponifikacije.

### *2.2.2. Reakcijska temperatura*

To je važan parametar koji utječe na brzinu reakcije transesterifikacije. S porastom temperature prinos na biodizelu raste do točke vrelišta metanola zbog smanjenja viskoznosti ulja i povećanja topljivosti ulja u metanolu. Međutim, više temperature vode do smanjenja prinosa biodizela zbog saponifikacije i isparavanja metanola.

### *2.2.3. Koncentracija katalizatora*

Općenito, povećanje koncentracije katalizatora povećava broj aktivnih centara i samim tim i brzinu reakcije. Međutim, velike količine katalizatora vode do smanjenja prinosa na biodizelu jer suvišak katalizatora reagira sa slobodnim masnim kiselinama i nastaju sapuni. S druge strane, nije ekonomski isplativo koristiti velike količine katalizatora zbog visoke cijene.

### *2.2.4. Količina metanola*

Metanol u suvišku pomiče reakciju u smjeru nastajanja biodizela, ali istodobno može reducirati koncentraciju katalizatora i otežava separaciju biodizela od glicerola.

### *2.2.5. Intenzitet miješanja*

Ulje i metanol se ne miješaju i prilikom provođenja transesterifikacije dolazi do formiranja triju faza- biodizela, glicerola i sloja katalizatora. Reakcija se odvija na graničnoj fazi između katalizatora i tekućine. Povećanjem brzine miješanja

povećava se brzina difuzije u graničnom sloju, ali prevelika brzina miješanja dovodi do pada prinosa na biodizelu jer dolazi do saponifikacije.

#### *2.2.6. Udio vode*

Prisutnost vode ima negativan utjecaj na transesterifikacijsku reakciju jer voda hidrolizira trigliceride i biodizel do slobodnih masnih kiselina. Slobodne masne kiseline reagiraju s baznim katalizatorom i tvore sapun i vodu. Dakle, prisutnost vode smanjuje efekt katalizatora, ali također onemogućava separaciju biodizela i glicerola zbog nastajanja sapuna.<sup>7</sup>

### **2.3. Postupci dobivanja biodizela iz ulja**

Biodizel se može proizvesti šaržnim i kontinuiranim postupkom.

Ovi se postupci mogu izvoditi pri sobnoj ili povišenoj temperaturi, pri atmosferskom ili povišenom tlaku, uz uporabu katalizatora ili bez istih. Kontinuiranim postupkom dobiva se biodizel ujednačenije kvalitete uz niže troškove proizvodnje.<sup>1</sup>

Nedostaci šaržnog postupka u odnosu na kontinuirani su sljedeći: potreban je reaktor većeg volumena, samim tim su i ulaganja veća, manje je efikasan jer pokazuje inertnost prilikom pokretanja i zaustavljanja procesa i kvaliteta proizvoda varira od šarže do šarže. Kontinuirani postupak je isplativiji jer osigurava niže troškove proizvodnje i dobiva se proizvod ujednačene kvalitete. Pored toga, kontrola procesa je mnogo lakša, volumen reaktora je manji, što smanjuje vrijeme trajanja procesa.<sup>9</sup>

Postupak dobivanja biodizela odvija se u nekoliko faza: priprema reaktanata, reakcija transesterifikacije, separacija proizvoda, pročišćavanje proizvoda i rekuperiranje alkohola.

#### *2.3.1. Priprema reaktanata*

Na početku procesa ulje se zagrijava do određene temperature i iz napojne se posude transportira do reakcijske posude. U drugoj se posudi vrši miješanje katalizatora s metanolom uz zagrijavanje do temperature pri kojoj se odvija metanoliza. Zagrijana smjesa metanol-katalizator, u odgovarajućem odnosu, uvodi se u reaktor.

### *2.3.2. Transesterifikacija*

Reakcija transesterifikacije je glavna faza procesa. Reakcija se najčešće odvija na temperaturi ključanja alkohola. Kako su reaktanti međusobno nemješljivi, reakcija transesterifikacije može biti limitirana prijenosom mase reaktanata, pa se za poboljšanje kontakta između njih koriste reaktori s različitim sustavima za miješanje.<sup>1</sup>

### *2.3.3. Razdvajanje i pročišćavanje proizvoda*

Nakon završetka kemijske reakcije, reakcijska se smjesa prevodi u separator (obično gravitacijskog tipa) da bi se razdvojili metil-estri od nusproizvoda, glicerola. Nakon razdvajanja, dobiveni metilni esteri se odvođe na pročišćavanje od zaostalog glicerola, katalizatora, metanola i ulja. Pročišćavanje se vrši ispiranjem velikom zapreminom vode pri sobnoj temperaturi, nakon čega slijedi centrifugiranje i sušenje metilnih estera. Pročišćavanjem može nastati velika količina/zapremina otpadne vode, koju treba pročistiti prije ispuštanja u okoliš, a to dovodi do poskupljenja procesa.<sup>1</sup>

### *2.3.4. Rekuperiranje alkohola*

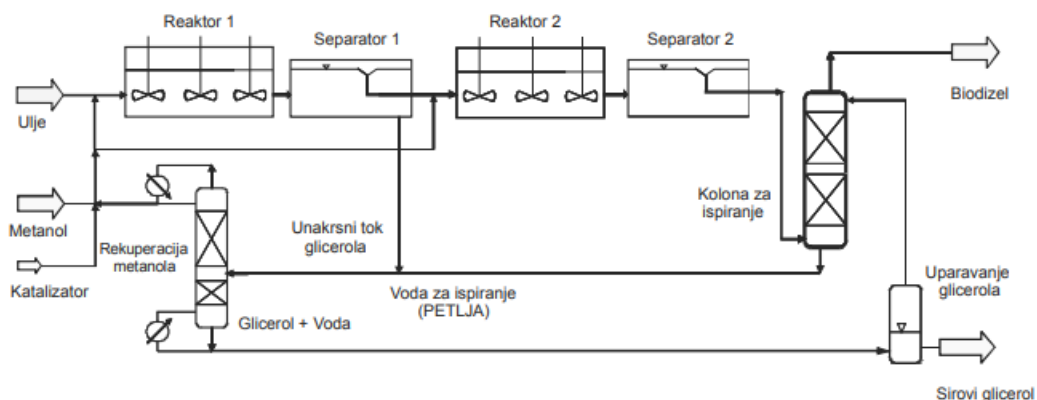
Višak alkohola u svakoj se fazi izdvaja flash-destilacijom i može se ponovno koristiti ako ne sadrži vodu.

## **2.4. Industrijski postupci dobivanja biodizela**

Tehnološki postupci dobivanja biodizela zasnivaju se na dvostupanjskom kontinuiranom postupku. Ovisno o vrsti katalizatora razlikujemo homogenu kataliziranu reakciju, poznatu kao Lurgijev postupak i heterogenu kataliziranu reakciju, poznatu kao Esterfip-H postupak.

### *2.4.1. Lurgijev postupak*

Ovim se postupkom (slika 2) osigurava visok prinos uz male troškove proizvodnje.<sup>1</sup> Kao sirovine u ovom procesu koriste se jestiva ulja i masti, bilo biljnog ili životinjskog podrijetla.



Slika 2. Shema dobivanja biodizela Lurgijevim postupkom <sup>9</sup>

Transesterifikacija se odvija u dva reaktora tipa mješač-odvajač pri 60 °C. U prvom reaktoru vrši se miješanje ulja, metanola i natrijevog metoksida kao katalizatora. Nakon svakog reaktora vrši se gravitacijsko odvajanje, gdje se s vrha izdvaja lakša faza koja sadrži metilne estere, dok se s dna izdvaja teža faza koja sadrži glicerol.<sup>10</sup> Glicerolna faza iz prvog reaktora sadrži višak metanola i ona se odvodi na destilaciju radi izdvajanja metanola. Glicerolna faza iz drugog reaktora sadrži višak metanola i katalizatora pa se kao takva vraća u prvi reaktor. Destilacijom glicerolne faze iz prvog reaktora dobiva se sirovi glicerol. Pročišćavanje esterske faze vrši se protustrujnim ispiranjem vodom, a nakon sušenja dobiva se biodizel spreman za uporabu.<sup>9</sup>

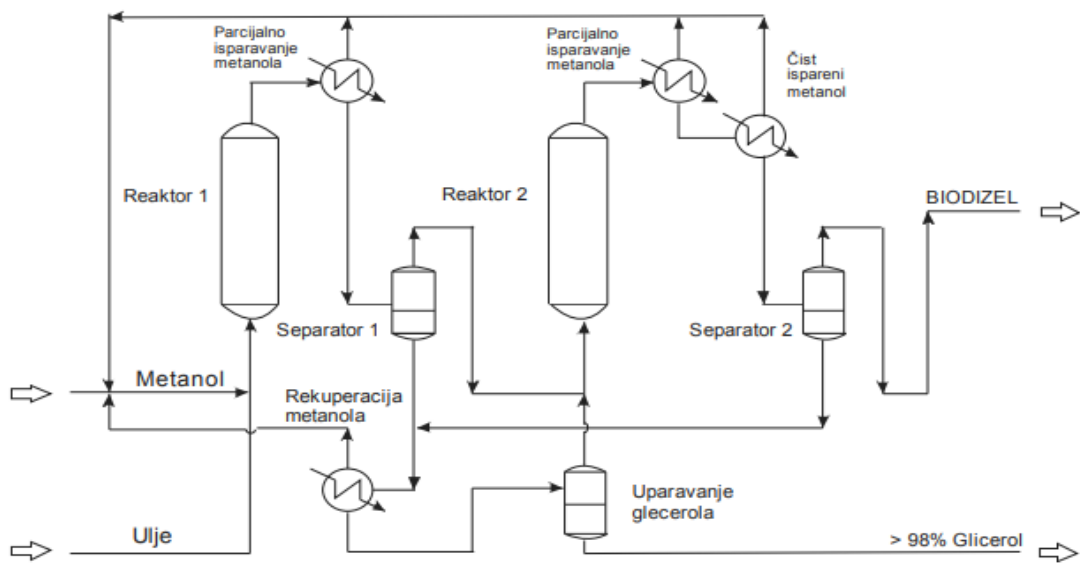
#### 2.4.2. Esterfip-H proces

Esterfip-H proces je kontinuirani proces dobivanja biodizela korištenjem heterogenog katalizatora (slika 3). Proizvodnja biodizela ovim postupkom ne zahtijeva ispiranje proizvoda vodom ni zamjenu katalizatora pa nije praćena stvaranjem otpadnih proizvoda, niti dolazi do utroška dodatnih kemikalija. Ovaj postupak ima mnoge prednosti od kojih vrijedi navesti visok prinos biodizela (99 %), izdvajanje glicerola velike čistoće, jednostavnost procesa, smanjenu potrošnju katalizatora. Esterfip-H proces je razvio Francuski institut za naftu (IFP).<sup>1</sup>

Postrojenje koje radi po Esterfip-H procesu sastoji se iz dva reaktora s nepokretnim slojem katalizatora u kojima reakcija transesterifikacije teče pri višoj temperaturi i tlaku nego kod procesa s homogenim katalizatorom.<sup>1</sup>



Kao katalizator koristi se smjesa cinkovih i aluminijevih oksida. Višak metanola se uklanja nakon svakog reaktora djelomičnim isparavanjem, a u separatoru se razdvajaju glicerol i esteri. Izdvojeni glicerol se sakuplja, a zaostali metanol se uklanja isparavanjem. Pročišćavanje estera vrši se u isparivaču metanola pod vakuumom i adsorberom za finalno pročišćavanje i zamjenu otopljenog glicerola. Biodizel iz prvog reaktora ima sadržaj metilnih estera oko 94 %, odnosno oko 98 % iz drugog reaktora. Glicerol je čistoće 98 %, uz vodu, metilne estere i metanol kao nečistoće.<sup>9</sup>



Slika 3. Shema dobivanja biodizela Esterfip-H procesom <sup>9</sup>

### 3. KATALIZATORI U SINTEZI BIODIZELA

Temeljni zadatak katalizatora je povećati brzinu kemijske reakcije (transesterifikacije) pri čemu u njoj sami ne sudjeluju, što znači da nisu sadržani u produktima kemijske reakcije. Prema agregacijskom stanju dijele se na homogene katalizatore (u istom agregacijskom stanju kao i reaktanti) i na heterogene katalizatore (u različitom agregacijskom stanju). I homogeni i heterogeni katalizatori mogu biti bazni i kiseli. Dijelev se na kemijske i biološke (enzimi). Homogeni katalizatori su uobičajeni katalizatori u postupku sinteze biodizela. Superkritična metanoliza, heterogeni i enzimski katalizatori koriste se u novim tehnologijama.

#### 3.1. Homogeni katalizatori

##### 3.1.1. Homogeni-bazni katalizator

Homogeno-bazno katalizirana reakcija transesterifikacije danas se najviše primjenjuje za dobivanje biodizela. Najčešće korišteni bazni homogeni katalizatori za proizvodnju biodizela su spojevi alkalijskih metala (najčešće Na i K), točnije njihovi hidroksidi, alkoksidi i karbonati.

Prednost im je što omogućavaju rad pri relativno blagim uvjetima i za ovaj vid reakcije, niskim koncentracijama katalizatora (0,4 – 2 %). Imaju veliku katalitičku aktivnost i jeftini su.<sup>11</sup>

Međutim, primjena ovih spojeva kao katalizatora ima mnogo nedostataka. Naime, javlja se problem razdvajanja produkata na kraju reakcije. Također, da bi se pročistio konačni proizvod neophodno je upotrijebiti velike količine vode, koja nakon rafinacije predstavlja zagađenje za okoliš. Pored toga, problem predstavlja i nemogućnost ponovnog korištenja katalizatora, što ima negativan utjecaj na cijenu proizvoda. Još jedan problem primjene otopine alkalijskih hidroksida predstavlja i stvaranje sapuna u reakciji s uljima koja imaju visok sadržaj slobodnih masnih kiselina. Nastali sapuni kasnije otežavaju proces izdvajanja proizvoda biodizela, a ukoliko se ne uklone iz konačnog proizvoda značajno mu smanjuju kvalitetu.<sup>1</sup> Stvaranje sapuna može se izbjeći korištenjem biljnog ulja s niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina, čime se smanjuje izbor sirovina i onemogućava primjena korištenih ulja, što povećava troškove.

Prilikom transesterifikacije triglicerida za proizvodnju biodizela najčešće se, kao homogeni bazni katalizatori, koriste natrijev i kalijev hidroksid otopljeni u bezvodnom metanolu.<sup>11</sup>

Tipičan proces proizvodnje biodizela uz primjenu bazne homogene katalize odvija se pri temperaturi 60-65 °C, uz molarni odnos alkohola i ulja 6:1, pri tlaku od 1,5-4 bara. U takvim uvjetima, količina katalizatora koja se dodaje je 0,5-2 %, a prinos reakcije je i do 95 % poslije sat vremena.<sup>1</sup>

### *3.1.2. Homogeno-kiseli katalizator*

Kada sirovina za biodizel sadrži velik postotak slobodnih masnih kiselina pogodnija je primjena kiselih katalizatora.<sup>11</sup>

Najveći značaj u homogeno-kiseloj transesterifikaciji ima primjena sumporne kiseline zbog niske cijene i dehidratacijskih osobina. Međutim, primjena sumporne kiseline ograničena je zbog tamne boje biodizela koji se dobiva njenom uporabom. Klorovodična kiselina se kao katalizator koristi uvođenjem plinovitog klorovodika u metanol. Kiselo katalizirana transesterifikacija je izuzetno osjetljiva na prisustvo vlage, čak 0,1 % utječe na efikasnost reakcije. Također, glavni nedostaci kiselo katalizirane transesterifikacije su dugo reakcijsko vrijeme, slaba aktivnost katalizatora, visoka korozivnost, relativno visoka temperatura procesa i otežano recikliranje katalizatora.<sup>11</sup>

S obzirom na to da kiseli katalizatori nisu osjetljivi na udio slobodnih masnih kiselina u sirovini, mogu katalizirati reakcije esterifikacije i transesterifikacije istodobno, što predstavlja prednost nad baznim katalizatorima.<sup>13</sup>

### *3.1.3. Dvostupanjska homogena bazna i kisela kataliza*

S obzirom da homogeni bazni i kiseli katalizatori imaju svoje prednosti i mane pokušala se koristiti kombinacija oba katalizatora da se sintetizira biodizel iz ulja koje ima visok udio slobodnih masnih kiselina. Prvo se kiseli katalizator koristi za pretvorbu slobodnih masnih kiselina u ester kroz proces esterifikacije. Kada se udio slobodnih masnih kiselina u ulju smanji na vrijednost od 0,5 do 1 % transesterifikacija ulja se može izvršiti korištenjem baznog katalizatora. Proizvodnja biodizela iz sirovine s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina

pomoću ove metode koja uključuje reakcije esterifikacije i transesterifikacije provedena je u pilot postrojenju.<sup>13</sup>

Sirovina se prvo obradila sumpornom kiselinom da se smanji udio slobodnih masnih kiselina, nakon čega je provedena reakcija transesterifikacije koja je katalizirana homogenim baznim katalizatorom KOH. Iako je prinos na biodizelu bio zadovoljavajući, brzina esterifikacijske reakcije je bila relativno spora. Također, potrebna je veća količina kiselog katalizatora da se ova reakcija ubrza. Mana ovoga dvostupanjskog procesa je još više naglašena kada je riječ o odvajanju katalizatora iz smjese na kraju procesa. Iako se problem uklanjanja katalizatora u prvoj fazi može izbjeći korištenjem baznog katalizatora iz druge faze kroz neutralizacijski proces, korištenje dodatnog baznog katalizatora pridonijet će cjelokupnom trošku procesa, što nije ekonomski prihvatljivo.<sup>13</sup>

### **3.2. Heterogeni katalizatori**

Prvi pokušaj primjene heterogene katalize u transesterifikaciji proveli su Peterson i Scarrah 1984. godine.<sup>11</sup> Katalizatori koji su u početku korišteni nisu imali zadovoljavajući utjecaj na prinos i reakcijsko vrijeme. Međutim, odmah je bilo jasno da se uporabom ovih katalizatora olakšava proces razdvajanja i čišćenja proizvoda reakcije te da se isti mogu ponovno koristiti.

Pozitivne strane primjene heterogenih katalizatora u odnosu na homogene su: katalizator se lako izdvaja iz reakcijske smjese čime se eliminira faza neutralizacije katalizatora u proizvodima reakcije; katalizator može biti ponovno korišten sa ili bez regeneracije; pročišćavanje sintetiziranih estera je jednostavnije i nema otpadnih voda, zbog čega je proces ekološki i ekonomski pogodan; utrošak energije se može smanjiti i do 50 %, što značajno smanjuje ukupne proizvodne troškove.<sup>1</sup>

Nedostatak heterogenih katalizatora je smanjenje brzine reakcije zbog ograničenja pri prijenosu u trofaznom sustavu, potreba više reakcijske temperature i većeg molarnog omjera metanola i ulja.

#### *3.2.1. Heterogeno-bazni katalizator*

Općenito promatrano, primjenom čvrstih baznih katalizatora dobiveni su dobri rezultati pri relativno blagim reakcijskim uvjetima ili blago povišenim

temperaturama (oko 200 °C). Zajedničko svim katalizatorima ovoga tipa je da njihova katalitička aktivnost raste s porastom bazičnosti. Kao problem javlja se oslobađanje/otapanje katalizatora što može dovesti do reakcija s vodom i/ili slobodnim masnim kiselinama. Što se praktične primjene čvrstih baznih katalizatora tiče, mnogi zahtijevaju komplicirane i skupe procese pripreme pa se postavlja pitanje njihove isplativosti.<sup>1</sup> Osim toga, osjetljivi su na prisustvo slobodnih masnih kiselina u koncentracijama preko 2,5 %.<sup>11</sup> Kao heterogeni bazni katalizatori koriste se oksidi, hidroksidi i soli metala i čvrste organske baze.

*Oksidi metala* pokazali su značajnu aktivnost u reakciji transesterifikacije. Aktivnost katalizatora povezana je s bazičnošću i raste u nizu  $MgO < CaO < SrO < BaO$ . BaO je označen kao aktivniji od MgO i CaO, ali otpuštanje barij u reakcijsku smjesu usljed otapanja BaO u metanolu je nedostatak ovog katalizatora. SrO je također ispitan i pokazalo se da je efikasan u transesterifikaciji.<sup>11</sup>

Prema dosadašnjim istraživanjima CaO se, po svojoj aktivnosti, selektivnosti, dostupnosti i prihvatljivoj cijeni, pokazao kao odličan heterogeni katalizator. Privukao je mnogo pozornosti zbog svoje niske topljivosti u metanolu i dobivanja iz jeftinih izvora, poput vapnenca i kalcijevog hidroksida.<sup>13</sup>

Katalitička svojstva CaO dovedena su u vezu s prirodom sirovine iz koje se dobiva katalizator, ali i s toplinskom pripremom katalizatora. Maksimalni ostvareni prinos od 91 % u metanolizi suncokretovog ulja sa samo 1 % masenog udjela katalizatora u smjesi, pri temperaturi reakcije 100 °C i molarnom odnosu metanol:ulje=6:1, dokaz je gore navedenih tvrdnji.<sup>11</sup>

CaO dobiven žarenjem vapnenca pri 900 °C u trajanju od 1,5 sati u struji helija pokazao je dobre rezultate u transesterifikaciji rafiniranog sojinog ulja. Prinos na biodizelu bio je 93 % nakon jednog sata s omjerom metanola i ulja 12:1. Međutim, prinos na biodizelu opao je na 66 % kada je sirovina bilo otpadno jestivo ulje s udjelom slobodnih masnih kiselina 2,6 %, pod istim reakcijskim uvjetima. Očito je da su aktivna mjesta CaO otrovana jakom adsorpcijom slobodnih masnih kiselina na površini katalizatora. Također, došlo je do saponifikacije zbog reagiranja slobodnih masnih kiselina što rezultira nemogućnošću obnove katalizatora.<sup>13</sup>

Potencijalni problem primjene kalcijevog oksida predstavlja njegovo otpuštanje/otapanje u reakcijskoj smjesi.<sup>1</sup> U nekim slučajevima otopljeni katalizator identificiran je kao kalcijev digliceroksid, gdje CaO reagira s glicerolom prilikom transesterifikacije sojinog ulja metanolom. Iz ovih razloga potreban je dodatni korak pročišćavanja, kao npr. ionskom izmjenom da se ukloni otopljeni spoj iz biodizela. Aktivirani CaO korišten je kao čvsti bazni katalizator u transesterifikaciji suncokretova ulja kako bi se utvrdila uloga vode i ugljikova dioksida na deaktivaciju katalizatora u kontaktu sa zrakom. Zaključeno je da su aktivni centri CaO otrovani zbog kemisorpcije ugljikova dioksida i vode na površini aktivnih centara koji formiraju karbonate i hidroksilne skupine. Ali, katalitička aktivnost kalcijeva oksida se može regenerirati ako se podvrgne aktivacijskom tretmanu pri 700 °C, kako bi se uklonile karbonatne grupe s površine katalizatora.<sup>13</sup>

Pored CaO, magnezijev oksid (MgO) koji je proizveden zagrijavanjem magnezijeva karbonata ili magnezijeva hidroksida također je istraživao kao katalizator u procesu transesterifikacije. Zaključeno je da je magnezijev oksid efikasan u transesterifikaciji sojina ulja, ali je bila potrebna visoka reakcijska temperatura, nekih 180 °C. Pri nižim temperaturama, 100 °C, MgO je pokazao jako loša katalitička svojstva jer je prinos na biodizelu bio manji od 20 %. Pri još nižim temperaturama, oko 60 °C, MgO nije pokazao nikakvu katalitičku aktivnost<sup>13</sup> te nije našao praktičnu primjenu.

Za razliku od čistih CaO i MgO, njihove smjese su katalitički aktivnije u transesterifikaciji ulja. Postignuti su prinosi od 92 % metilnih estara, pa do čak 97,5 % u kombinaciji sa ZnO. Magnezijev oksid impregniran litijem omogućio je prinos od 94 %.<sup>11</sup>

Veliki broj katalizatora na bazi nosača dopiranih alkalnim i zemnoalkalnim metalima ispitivan je do sada u baznoj heterogenoj transesterifikaciji različitih ulja. Ispostavilo se da su nosači impregnirani alkalijskim/zemnoalkalijskim metalima jako efikasni u transesterifikaciji zbog jake bazičnosti. Materijali kao što je aluminijski oksid, hidrotalciti, aktivni ugljen itd. mogu biti uspješno impregnirani metalima i postići veliku katalitičku aktivnost u transesterifikaciji. Pritom se izdvaja K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanesen na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i kalciniran pri 550 °C s prinosom od 94 %. Impregnacija KF na raznim oksidima, smjesama oksida (Mg, Cu, Zn, Co, Fe i dr.) i hidrotalcitima

također se ispostavila kao odličan izbor za formiranje efikasnog heterogenog katalizatora u transesterifikaciji.<sup>11</sup>

Alkilguanidini su jake organske baze koje se primjenjuju u homogenoj katalizi pa su uporabljene kao prekursor za impregnaciju/imobilizaciju na modificiranom polistirenu, silikatu MCM-41, zeolitu Y i sol-gel matrici SiO<sub>2</sub>. Na taj način se dobio heterogenizirani homogeni katalizator. Međutim, zbog stereo-difuzijskih ograničenja, difuzija triglicerida je otežana kroz mikroporoznu strukturu zeolita pa je najmanju efikasnost u transesterifikaciji ostvario ovaj katalizator, a najveću aktivnost pokazali su alkilguanidini imobilizirani na polistirenu.<sup>11</sup>

Slojeviti dvostruki hidroksidi magnezija i aluminijska tj. glina s baznim svojstvima ili hidrotalciti, također su ispitivani u heterogeno bazno kataliziranoj transesterifikaciji triglicerida. U transesterifikaciji glicerol tributirata, maseni udio od svega 0,6 % hidrotalcita u reakcijskoj smjesi i molnom udjelu metanola prema ulju od 30:1 doveo je do konverzije od 75 %. Hidrotalcit kalciniran pri 500 °C u transesterifikaciji sojinog ulja, omogućio je prinos na biodizelu od preko 90 %, pri molnom odnosu metanola i ulja od 12:1 i pri koncentraciji katalizatora u reakcijskoj smjesi od 10 %.<sup>11</sup>

### 3.2.2. Heterogeno-kiseli katalizatori<sup>13</sup>

Heterogeni čvrsti kiseli katalizatori novi su i održivi katalizatori. Zbog svojih svojstava mogli bi zamijeniti tekuće kisele katalizatore. To potvrđuju njihova sljedeća svojstva: nisu osjetljivi na udio slobodnih masnih kiselina, esterifikacija i transesterifikacija se odvijaju istodobno, nije potreban korak ispiranja biodizela, laka je separacija, odnosno odvajanje katalizatora iz reakcijske smjese, što rezultira manjom kontaminacijom gotovog proizvoda, laka je regeneracija i recikliranje katalizatora i smanjen je problem s korozijom.

I pored navedenih svojstava, ovi se katalizatori ne istražuju dovoljno zbog nedovoljnog utjecaja na brzinu reakcije i mogućih nepoželjnih sporednih reakcija.

Idealni čvrsti kiseli katalizator za reakciju transesterifikacije treba imati karakteristike poput umrežene strukture velikih pora, srednju do visoku koncentraciju kiselih centara i hidrofobnu površinu.<sup>13</sup> Neki od čvrstih katalizatora koji su proučavani za proizvodnju biodizela su sulfatirani cirkonijev i titanijev oksid,

zeoliti, sulfonska i ion-izmjenjivačka smola, sulfonsko modificirana silika i katalizatori na bazi sulfoniranog ugljika.

Nekoliko studija istraživalo je uporabu cirkonijevog oksida u procesu transesterifikacije raznih sirovina, između ostalih ulja palmine ljuske, sirovog kokosova ulja i otpadnog jestivog ulja.

Kiselost se povećava modificiranjem ovog metalnog oksida anionima poput sulfata ili volframata. Ovo se može postići impregniranjem cirkonijevog oksida kiselinom poput sumporne kiseline, čime se dobije sulfirani cirkonijev oksid  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ .

Utvrđeno je da sulfatirani cirkonijev oksid daje obećavajuće rezultate u procesu transesterifikacije ulja palmine ljuske i sirovog kokosovog ulja s prinosom na metilnom esteru do 90,3 odnosno 86,3%. Međutim, uz korištenje samog cirkonijevog oksida prinos na metilnom esteru bio je samo 64,5 % (za ulje palmine ljuske) i 49,3 % (za sirovo kokosovo ulje). Ovo indicira da je modifikacija kiselosti metalnog oksida ključni faktor za dobivanje visoke konverzije triglicerida.

Ispiranje katalizatora testirano je tako da se svježi sulfatirani oksid dovede u kontakt s vodom. pH se brzo spustio što je rezultat hidrolize sulfatnih grupa u  $H_2SO_4-HSO_4^-$ . Ovo dovodi do transesterifikacije putem homogene kisele katalize i ometa mjerenja heterogene katalitičke aktivnosti. Pored ispiranja sulfatiranog cirkonijevog oksida njegova priprema jako je skupa. Nedavno je predložena nova metoda koja koristi klorsumpornu kiselinu umjesto sumporne kiseline. Cirkonijev oksid pripremljen na ovakav način pokazao je veću katalitičku aktivnost u transesterifikaciji i nije došlo do ispiranja katalizatora. Međutim, klorsumporna kiselina jako je opasna kemikalija i izlaganje može dovesti do ozbiljnog narušavanja zdravlja.

Sulfatirani titanijev oksid nije mnogo istražen ali s obzirom na njegova kisela svojstva sve više dobiva na pozornosti.

Katalitička aktivnost sulfatiranog titanijevog oksida i sulfatiranog cirkonijevog oksida uspoređivala se u procesu transesterifikacije ulja sjemenki pamuka, koje ima visok udio slobodnih masnih kiselina. Pokazano je da je aktivnost katalizatora povezana sa specifičnom površinom. Što je veća specifična površina to je veći prinos na biodzelu. Međutim, za ovaj je katalizator potrebna visoka reakcijska



temperatura od 230 °C, što predstavlja negativan čimbenik za industrijsku primjenu. S manjom reakcijskom temperaturom od 120 °C i reakcijskim vremenom od 1 h prinos na biodizelu bio je samo 40 %. Pokušalo se povećati reaktivnost sulfatiranog titanijevog oksida upotrebom drugog metala silicijevog oksida, da se dobije  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Dodavanjem silicijevog oksida na sulfatirani titanijev oksid specifična površina se povećala. Sintetizirani  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  je korišten za transesterifikaciju ulja sjemenki pamuka koji je miješan s 50 % oleinske kiseline. Optimalni prinos na biodizelu bio je viši od 90 % pri temperaturi od 200 °C i omjerom metanola i ulja 9:1 te vremenu od 3 h. Međutim, reakcijska temperatura smatra se jako visokom kad se uspoređuje s homogenom katalizom, čija je reakcijska temperatura 60-100 °C.

Zeoliti su mikropozne čvrste tvari koje u svojoj strukturi sadrže silicij, aluminij i kisik. Jedna od glavnih uporaba zeolita kao anorganskog čvrstog katalizatora je u proizvodnji organskih spojeva poput estera. Zeoliti mogu biti prirodni i sintetski. Sintetski zeoliti imaju svojstva koja odgovaraju njihovoj primjeni, npr. zeolit se može sintetizirati s različitim kristalnim strukturama, veličinom pora, različitim omjera Si:Al.

Kiselost zeolita može se kontrolirati mijenjajući omjer alumosilikata tako da odgovara zahtjevima koji su potrebni za određenu reakciju. Bitno je naglasiti kako niska kiselost može usporiti reakciju, ali ekstremno visoka kiselost može dovesti do deaktivacije zbog koksiranja ili nastanka neželjenih nusprodukta. Zbog veličina pora zeoliti su izuzetno selektivni katalizatori u čije kanale (pore) može ući reaktant koji je manji od promjera šupljina zeolita.

Iako zeoliti imaju mnogo prednosti nad ostalim heterogenim katalizatorima njihova katalitička aktivnost u procesu transesterifikacije je relativno niska. To je većinom zbog nemogućnosti difuzije triglicerida, koji su velike molekule, u mikroporoznu strukturu zeolita. Prosječna veličina molekule triglicerida je 2 nm i predstavlja problem za difuziju u zeolitne mikropore koje su veličine od 1-2 nm. Iz tog razloga vjeruje se da se reakcija transesterifikacije dešava samo na vanjskoj površini kristala. Kako bi se nadvladalo ovo ograničenje veličina pora, odnosno struktura zeolita mora se prilagoditi mijenjanjem omjera Si:Al. Uglavnom, veći omjer Si nad

Al rezultira zeolitom koji ima veće pore, ali manju kiselost. Iz tog razloga sa zeolitom većih pora olakšana je difuzija triglicerida, ali će reakcija biti spora.

Heteropolikiseline ili heteropolimetalati kao katalizatori zanimljivi su zbog svoje izvrsne otpornosti na vodu, kiselosti (jače od sumporne kiseline) i visoke katalitičke aktivnosti i stabilnosti. Tipične heteropolikiseline koje su lako dostupne su  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  i  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Dodavanjem odgovarajućeg omjera soli heteropolimetalatima povećava se specifična površina i omogućava lakša difuzija reaktanta do aktivnih centara. Međutim, treba napomenuti da heteropolikiseline mogu biti blago topljive u reakcijskom mediju i ispiranje aktivnih centara također može prouzročiti deaktivaciju katalizatora.  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  (PW12) korišten je kao katalizator s otpadnim jestivim uljem koje je sadržavalo visok udio slobodnih masnih kiselina, čak 15,65 %, i udio vode od 0,1 %. Prinos na biodizelu je bio 87 % pri reakcijskoj temperaturi 65 °C, omjeru metanola i ulja 70:1 i reakcijskom vremenu 14 h. Iako PW12 ima visoku toleranciju prema udjelu slobodnih masnih kiselina i stabilan je čak nakon 5 reakcijskih ciklusa, relativno visok omjer metanola i ulja i dugo reakcijsko vrijeme sprječavaju korištenje ovog katalizatora u industrijskom mjerilu. Nadalje, katalizator nije stabilan kad je reakcijska temperatura viša od 60 °C i vjeruje se da je razlog tomu sastav otpadnog jestivog ulja koje sadrži mnoge nepoželjne spojeve zbog kojih dolazi do sporednih reakcija kada se odvija transesterifikacija pri visokim temperaturama. Nadalje, pokušalo se sintetizirati heteropolarne kiseline s većom kiselošću tako da se uvede Lewisova kiselina u heteropolarne kiseline, tako da sadrži i Brønstedove i Lewisove kisele centre. Ovo je omogućeno tako da se Brønstedovi kiseli centri nanesu na nosače koji sadrže Lewisove kisele centre poput  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , ili  $Ta_2O_5$ . Pravilna koordinacija Lewisovih i Brønstedovih kiselina može pojačati kiselost tvoreći katalizator s bifunkcionalnim kiselim centrima. U tu svrhu uspješno je sintetiziran  $Zr_{0,7}H_{0,2}PW_{12}O_{40}$  (ZrHPW) sa strukturom nanokanala koristeći prirodnu celulozu. ZrHPW je pokazao mnogo veću katalitičku aktivnost od  $H_3PW_{12}O_{40}$  i prinos na biodizelu bio je 98,9 % za reakcijsku temperaturu od 65 °C, omjer metanola i ulja 20:1 i reakcijsko vrijeme 8 h. Nakon 5 reakcijskih ciklusa prinos na biodizelu bio je 95%.

Ion-izmjenjivačke smole su netopljivi makroporozni polimeri koji mogu izmjenjivati svoje ione s ionima iz smjese ili reakcijskog medija. To su uglavnom sulfonirani

umreženi kopolimeri stirena i divinil-benzena. Polimerna struktura je karakterizirana stupnjem umreženja, koji određuje površinu i raspored pora. Međutim, njihova katalitička aktivnost također jako ovisi i o stupnju bubrenja.

Najčešći tipovi kiselih ion-izmjenjivačkih smola su Amberlyst-15, Amberlyst-35 i Nafion SAC-13. Dokazano je da ovi katalizatori imaju dobra svojstva u esterifikaciji slobodnih masnih kiselina, ali ne i u transesterifikaciji.

Mezostrukturalni materijali poput silicijevog dioksida imaju velik potencijal kao heterogeni kiselni katalizatori u proizvodnji biodizela. Ovi materijali sastoje se od velikih mezopora koje poboljšavaju difuziju reaktanata do aktivnih mjesta katalizatora. Fizička i kemijska svojstva ovih mezoporoznih materijala mogu se mijenjati uvođenjem odgovarajućih organskih ili anorganskih funkcijskih grupa u mezoporoznu siliku. Primjer je modificiranje silicijevog dioksida sulfonskom kiselinom. Do danas je uporaba sulfoniranog silicijevog dioksida fokusirana na transesterifikaciju rafiniranog ulja, a ne ulja s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina ili otpadnog ulja.

Katalizatori na bazi ugljika su tipovi katalizatora gdje se polisaharidi, škrob ili celuloza, djelomično karboniziraju pri temperaturi nižoj od 500 °C. Nepotpuno karbonizirani ugljik zatim se uranja u koncentriranu sumpornu kiselinu i zagrijava pri 150 °C tijekom 15 sati u struji dušika. Dobiveni katalizator smatra se prvim ove vrste i zove se katalizator na bazi ugljika koji se sastoji od funkcijskih skupina poput sulfonske grupe (SO<sub>3</sub>H) i karboksilne grupe (COOH).

Također, treba naglasiti da se katalizator na bazi ugljika ne može pripremiti sulfoniranjem amorfnog staklastog ugljika, aktivnog ugljena ili prirodnog grafita.

### 3.2.3. Enzimski katalizatori (biokatalizatori)

Enzimi su katalizatori biološkog podrijetla tj. biokatalizatori. Nalaze se u stanicama svih živih bića (životinjskim, biljnim i mikrobnim) gdje ubrzavaju kemijske reakcije koje su važne za održavanje životnih funkcija organizama. Lipaze su hidrolitički enzimi koji kataliziraju reakcije hidrolize, esterifikacije i transesterifikacije. Pri tome u reakcijama esterifikacije i/ili transesterifikacije one prevode slobodne masne kiseline do metilnih estera ili triglicerida. Enzimi su vrlo selektivni katalizatori što onemogućava sporedne reakcije, a time i nastajanje nepoželjnih nusprodukata.

Optimalni uvjeti za katalitičku aktivnost lipaza su blagi procesni uvjeti u smislu relativno niske temperature (30 – 50 °C) u odnosu na temperature koje zahtijevaju kemijski katalizatori (60 – 80 °C).<sup>14</sup>

Separacija nastalog biodizela je puno jednostavnija, u samom procesu ne nastaju sapuni kao neželjeni produkti, kao ni otpadna voda koja je potrebna za njihovo uklanjanje iz smjese produkata<sup>14</sup> pa u tom slučaju nema dodatnih troškova za pročišćavanje produkta.<sup>12</sup> Enzimski postupak je u prednosti u odnosu na kemijski jer stvara puno manje otpada i ubraja se u tzv. „zelene postupke“ sinteze biodizela za koja se smatra da će imati veliko značenje i primjenu u bliskoj budućnosti.<sup>14</sup> Veliki broj autora objavio je rezultate znanstvenih istraživanja kojima dokazuje da se iz otpadnih ulja niže kvalitete (visoki udio slobodnih masnih kiselina) u reakciji transesterifikacije kataliziranoj lipazama može dobiti biodizel iste ili bolje kvalitete nego što je to u slučaju kemijskih katalizatora.<sup>12</sup> Ove prednosti dokazuju da enzimska kataliza za proizvodnju biodizela ima visok potencijal kao ekološki prihvatljiv proces i dobra alternativa kemijskom procesu. Međutim, ima i nedostataka kao što su visoka cijena enzima, sporo odvijanje reakcije i deaktivacija enzima, posebno kada se reakcija provodi u industrijskom mjerilu.<sup>13</sup>

Najviše korištene lipaze u proizvodnji biodizela su one dobivene iz mikroorganizama *Candida rugosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus oryzae*, *Burkholderia cepacia*, *Aspergillus niger*, *Thermomyces lanuginosus* i *Rhizomucor miehei*.<sup>14</sup>

Prema regiospecifičnosti lipaze se dijele na nespecifične, 1,3-regiospecifične i 2-regiospecifične lipaze. To svojstvo omogućuje im primjenu kao biokatalizatora u brojnim reakcijama u kojima nastaje vrlo širok spektar različitih proizvoda. Za primjenu u reakcijama transesterifikacije za proizvodnju biodizela koriste se nespecifične lipaze pri čemu se dobiveni biodizel odlikuje visokim udjelom metilnih estera viših masnih kiselina u odnosu kad se koriste 1,3 i 2 regiospecifične lipaze. Lipaza iz *T. lanuginosus* je npr. regio nespecifična lipaza.

Zbog visoke cijene lipaza i male stabilnosti, enzimska sinteza biodizela nije našla zapaženo mjesto u industrijskoj proizvodnji, već se uglavnom istražuje u laboratorijima. Enzimski postupak sinteze metilnih estera masnih kiselina industrijski se provodi u postrojenju Lvming Co. Ltd. u Šangaju te Hainabaichuan

Co. Ltd. u provinciji Hunan u Kini. Kapacitet postrojenja tvornice u Šangaju je 10.000 tona, a kao uljna sirovina koristi se korišteno ulje s visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Katalizator metanolize je imobilizirana lipaza *Candida sp.* 99–125 u količini od 0,4 % računato na masu ulja. Proces metanolize se izvodi u šaržnom reaktoru s miješanjem, a prinos metilnih estera masnih kiselina je 90 %.<sup>15</sup> Druga tvornica primjenjuje komercijalne lipaze Novozyme 435.

U cilju razvitka industrijske proizvodnje biodizela koristeći enzimске katalizatore istražuju se odgovarajuće tehnike imobilizacije lipaza.

Imobilizacija lipaza nije jednostavan proces osobito u industrijskim uvjetima, zbog čega su istraživanja unaprjeđenja enzimskih procesa usmjerena ka primjeni intracelularnih lipaza, odnosno cijelih mikrobnih stanica, koje se mogu spontano imobilirati na poroznim česticama tijekom šaržne kultivacije. Nove metode unaprjeđenja enzimskih procesa obuhvaćaju i imobiliziranje stanica na česticama mikrokristala. Ovakvi katalitički sustavi, s uniformnim slojem lipaza na površini mikročestica, odlikuju se visokom stabilnošću i mogućnošću recikliranja, malim troškovima pripreme, a njihovom primjenom smanjuju se ograničenja prijenosa mase u reakcijskom sustavu.<sup>15</sup>

U cilju smanjivanja cijene proizvodnje biodizela, neophodno je raditi i na unaprjeđenju kontinuiranih reaktora u kojima se koriste enzimi kao katalizatori.

#### 4. ZAKLJUČAK

U proizvodnji biodizela mogu se koristiti homogeni i heterogeni katalizatori te enzimi. Homogeni katalizatori su najčešće primjenjivani zbog blagih uvjeta reakcije s malim koncentracijama katalizatora i jeftini su. Njihov najveći problem je to što se ne mogu ponovno koristiti, stvaraju se sapuni kao neželjeni nusprodukti reakcije, što otežava proces izdvajanja proizvoda biodizela. Heterogeni katalizatori se lako izdvajaju iz reakcijske smjese, mogu se ponovno koristiti i nema otpadnih voda. Nedostatak im je smanjenje brzine reakcije, traže veću reakcijsku temperaturu i veći molarni omjer metanola i ulja. Uporabom enzima ne nastaju neželjeni nusprodukti, pa je separacija nastalog biodizela puno jednostavnija. Optimalan uvjet za katalitičku aktivnost lipaza je relativno niska temperatura u odnosu na kemijske katalizatore. Međutim, ima i nedostataka kao što su visoka cijena enzima, sporo odvijanje reakcije i deaktivacija enzima, posebno kada se reakcija provodi u industrijskom mjerilu. Intenzivno se istražuju katalizatori novijih generacija, koje će morati pratiti i nove tehnologije. Tu se prije svega misli na heterogene katalizatore i imobilizirane enzime. U svakom slučaju, bit će potrebno još mnogo vremena i istraživanja da bi alternativna goriva, pa i biodizel, postala ekonomski isplativija.

## 5. LITERATURA

1. *R. B. Ljupković*, Sinteza biodizela na aktiviranom katalizatoru na bazi CaO: optimizacija procesnih parametara i efekti korišćenja biodizela, doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, (2014), str. 6 – 35,  
URL: <https://www.pmf.ni.ac.rs/download/doktorati/dokumenta/disertacije/2014/2014-12-25-ljr.pdf> (26.7. 2022)
2. *N. Damjanović, J. Mandić, M. Maksimović, B. Malinović, T. Botić, J. Todorović*, Uticaj parametara na iskorišćenje bazno katalizovane reakcije transesterifikacije, Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, **6** (2009) 63-70,  
URL: [https://glasnik.tf.unibl.org/wpcontent/uploads/2017/09/G\\_2009\\_B1\\_R11.pdf](https://glasnik.tf.unibl.org/wpcontent/uploads/2017/09/G_2009_B1_R11.pdf) (30.7. 2022)
3. *Lj. Puljiz*, Uklanjanje vode iz biodizela prirodnim zeolitom, diplomski rad Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2022) str. 3-7,  
URL: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ktfst%3A853/datastream/PDF/view> (3.8. 2022)
4. *D. Šljivac*, Obnovljivi izvori energije -Energija biomase, Osijek, (2008), str. 1-25,  
URL: <https://www.yumpu.com/xx/document/read/5934863/obnovljivi-izvori-energije-energija-biomase> (3.8.2022)
5. *D. Sinčić*, Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela I, Kem. Ind. **63** (1-2) (2014) 19-31, URL: <https://hrcak.srce.hr/file/167954> (25.8.2022)
6. *Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić*, Goriva i maziva, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, (2012) str. 83-90,  
URL: [https://bib.irb.hr/datoteka/616863.Silic\\_Goriva\\_konano\\_iz\\_Kolumne.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/616863.Silic_Goriva_konano_iz_Kolumne.pdf) (25.8.2022)
7. *D. Mowla, N. Rasti, P. Keshavarz*, Transesterification of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production Using Modified Clinoptilolite Zeolite as a Heterogeneous Catalyst, World Academy of Science, Engineering and Technology, Int. J.

- Chem. Biomol. Eng. **10 (9)**, (2016) 1201-1205,  
URL:<https://zenodo.org/record/1126696> (1.9.2022)
8. *E. S. Rahadiani, Y. Yertziam and M. Martha*, Biodiesel production from waste cooking oil, Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry **3(3)** (2018) 77-82,  
URL:<http://www.ijfac.unsri.ac.id/index.php/ijfac/article/view/112/58> (15.8.2022)
9. *I. Stamenković, I. Banković-Ilić, O. Stamenković, V. Veljković, D. Skala*, Kontinualni postupci dobijanja biodizela, Hem. ind. **63** (1) (2009) 1–10,  
<http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598x/2009/0367-598X0901001S.pdf>  
(16.8.2022)
10. *S. Biwas, N. Kaushik, G. Sirkanth*, Biodiesel: Technology & Business Opportunities – An Insight, Biodiesel Conference Towards Energy Independence – Focus on Jatropha Papers presented at the Conference Rashtrapati Nilayam, Bolaram, Hyderabad on 9 – 10 June, (2006), 303-330,  
URL: [https://www.researchgate.net/profile/Surendra-Bargali/publication/276932129\\_Production\\_practices\\_and\\_post-harvest\\_management\\_in\\_Jatropha/links/555c46d508ae6aea08173684/Product-ion-practices-and-post-harvest-management-in-Jatropha.pdf#page=311](https://www.researchgate.net/profile/Surendra-Bargali/publication/276932129_Production_practices_and_post-harvest_management_in_Jatropha/links/555c46d508ae6aea08173684/Product-ion-practices-and-post-harvest-management-in-Jatropha.pdf#page=311)  
(15.8.2022)
11. *M. Marinković*, Dobijanje biodizela korišćenjem katalizatora na bazi hemijski modifikovanog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jedinjenjima kalijuma: korelacija između fizičko hemijskih svojstava katalizatora, procesnih parametara i prinosa biodizela, doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu Prirodno-matematički fakultet Departman za hemiju, Niš, (2018) str. 5-38,  
URL:<https://www.pmf.ni.ac.rs/download/doktorati/dokumenta/disertacije/2018/2018-07-26-MM-PhD.pdf> (30.7.2022)
12. *I. Baotić*, Enzimski katalizirana sinteza biodizela iz otpadnog ulja, diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, (2019) str. 1-14,  
URL:<https://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1823/datastream/PDF/view> (30.8.2022)



13. *B.I. Ugwu, J.C. Nnaji, K.J. Simonyan, and O.D. Onukwuli*, Advances in Biodiesel Synthesis: the Role of Various Catalysts: Open Journal of Engineering Science **1** (2018) 31-52,  
URL:[https://www.researchgate.net/publication/326160686\\_ADVANCES\\_IN\\_BIODIESEL\\_SYNTHESIS](https://www.researchgate.net/publication/326160686_ADVANCES_IN_BIODIESEL_SYNTHESIS) (3.8.2022)
14. *D.N. Ognjanović, S. Petrović, D.I. Bezbradica, Z.D. Knežević-Jugović*: Lipaze kao biokatalizatori u sintezi biodizela. Hem. Ind. **64** (2010) 1-8,  
URL: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2010/0367-598X1001001O.pdf> (1.9.2022)
15. *V. Veljković, O. Stamenković*, Perspektivne tehnologije dobivanja dizela, pregledni rad, Zaštita materijala **53** (2012) 281-291,  
URL:<http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2016/10/1VELJKOVIC.pdf> (15.8.2022)