

# Ukljanjanje vode iz biodizela prirodnim zeolitom

---

**Puljiz, Ljubica**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:167:338341>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UKLANJANJE VODE IZ BIODIZELA PRIRODNIM  
ZEOLITOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**LJUBICA PULJIZ**

**Matični br. 957**

**Split, listopad 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA**

**UKLANJANJE VODE IZ BIODIZELA PRIRODNIM  
ZEOLITOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**LJUBICA PULJIZ**

**Matični br. 957**

**Split, listopad 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**WATER REMOVAL FROM BIODIESEL USING NATURAL  
ZEOLITE**

**GRADUATE THESIS**

**LJUBICA PULJIZ**

**Parent number: 957**

**Split, October 2020**

## **TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

### **DIPLOMSKI RAD**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** prihvaćena je na 19. Sjednici Fakultetskog vijeća održanoj 23.11.2018. godine

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

## **UKLANJANJE VODE IZ BIODIZELA PRIRODNIM ZEOLITOM**

**Ljubica Puljiz, 957**

### **Sažetak:**

Otpadno jestivo ulje iz domaćinstva podvrgnuto je procesu transesterifikacije metanolom, uz KOH kao katalizator, u svrhu dobivanja biodizela. Cilj rada je provjeriti mogućnost uklanjanja vode iz biodizela, zaostale nakon ispiranja, pomoću zeolita klinoptilolita. Upotrijebljen je klinoptilolit različite veličine čestica (10 i 50 mikrona) i mase u rasponu od 0,5 do 2 grama. Određene su fizikalno – kemijske karakteristike otpadnog jestivog ulja: udio vlage, kinematička viskoznost, gustoća, kiselinski i peroksidni broj i fizikalno-kemijske karakteristike biodizela: gustoća, kinematička viskoznost te plamište. Rezultati pokazuju da se količina ostatne vode u biodizelu smanjuje povećanjem mase klinoptilolita korištenog za sušenje, ali nedovoljno da bi se zadovoljila norma o kvaliteti biodizela (ASTM D6751). Povećanjem mase klinoptilolita do četiri puta, ne uočava se proporcionalno snižavanje udjela vlage, ali pri većim udjelima klinoptilolit čestica većih dimenzija ima bolju sposobnost apsorpcije vode.

**Ključne riječi:** biodizel, klinoptilolit, otpadno biljno ulje, transesterifikacija

**Rad sadrži:** 29 stranica, 13 slika, 4 tablice, 24 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

### **Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor
2. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić

**Datum obrane:** 30. 10. 2020.

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

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

### **MASTER THESIS**

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Graduate study of Chemical Technology, Environmental protection

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved on 23 November, 2020 on 19th Faculty Council session

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

### **WATER REMOVAL FROM BIODIESEL USING NATURAL ZEOLITE**

**Ljubica Puljiz, 957**

#### **Abstract:**

Waste edible household oil was subjected to a methanol transesterification process, with KOH as a catalyst, for the purpose of obtaining biodiesel. The aim of this work is to check the possibility of removing water from biodiesel, left after rinsing, using clinoptilolite zeolite. Clinoptilolite of different particle sizes (10 and 50 microns) and weights ranging from 0.5 to 2 grams were used. Physico-chemical characteristics of waste edible oil were determined: moisture content, kinematic viscosity, density, acid and peroxide number and physico-chemical characteristics of biodiesel: density, kinematic viscosity and flash point. The results show that the amount of residual water in biodiesel decreases with increasing mass of clinoptilolite used for drying, but not enough to meet the biodiesel quality norm (ASTM D6751). By increasing the mass of clinoptilolite up to four times, no proportional decrease in the moisture content is observed, but at higher proportions clinoptilolite particles of larger dimensions have a better ability to absorb water.

**Keywords:** biodiesel, clinoptilolite, waste oil, transesterification

**Thesis contains:** 29 pages, 13 figures, 4 tables, 24 references

**Original language:** Croatian

**Defence committee:** 30. October 2020

1. Miroslav Labor -PhD, associated prof.
2. Ani Radonić-PhD, associated prof.
3. BrankaAndričić - PhD, full prof.

**Date of thesis defense:** 30. October 2020 Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od ožujka do rujna 2019. godine.*



## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA**

1. Odrediti karakteristike otpadnog jestivog ulja: sadržaj vlage, kinematičku viskoznost, gustoću, kiselinski broj, peroksidni broj.
2. Provesti sintezu biodizela iz otpadnog jestivog ulja.
3. Odrediti gustoću, kinematičku viskoznost i plamište dobivenog metilnog estera (biodizela) te sadržaj vlage u istom prije i nakon sušenja zeolitom klinoptilolitom i izračunati iskorištenje.

## SAŽETAK

Otpadno jestivo ulje iz domaćinstva podvrgnuto je procesu transesterifikacije metanolom, uz KOH kao katalizator, u svrhu dobivanja biodizela. Cilj rada je provjeriti mogućnost uklanjanja vode iz biodizela, zaostale nakon ispiranja, pomoću zeolita klinoptilolita. Upotrijebljen je klinoptilolit različite veličine čestica (10 i 50 mikrona) i mase u rasponu od 0,5 do 2 grama. Određene su fizikalno – kemijske karakteristike otpadnog jestivog ulja: udio vlage, kinematička viskoznost, gustoća, kiselinski i peroksidni broj i fizikalno-kemijske karakteristike biodizela: gustoća, kinematička viskoznost te plamište. Rezultati pokazuju da se količina ostatne vode u biodizelu smanjuje povećanjem mase klinoptilolita korištenog za sušenje, ali nedovoljno da bi se zadovoljila norma o kvaliteti biodizela (ASTM D6751). Povećanjem mase klinoptilolita do četiri puta, ne uočava se proporcionalno snižavanje udjela vlage, ali pri većim udjelima klinoptilolit čestica većih dimenzija ima bolju sposobnost apsorpcije vode.

**Ključne riječi:** biodizel, klinoptilolit, otpadno jestivo ulje, transesterifikacija

## **SUMMARY**

Waste edible household oil was subjected to a methanol transesterification process, with KOH as a catalyst, for the purpose of obtaining biodiesel. The aim of this work is to check the possibility of removing water from biodiesel, left after rinsing, using clinoptilolite zeolite. Clinoptilolite of different particle sizes (10 and 50 microns) and weights ranging from 0.5 to 2 g were used. Physico - chemical characteristics of waste edible oil were determined: moisture content, kinematic viscosity, density, acid and peroxide number and physico- chemical characteristics of biodiesel: density, kinematic viscosity and flash point. The results show that the amount of residual water in biodiesel decreases with increasing mass of clinoptilolite used for drying, but not enough to meet the biodiesel quality norm (ASTM D6751). By increasing the mass of clinoptilolite up to four times, no proportional decrease in the moisture content is observed, but at higher proportions clinoptilolite particles of larger dimensions have a better ability to absorb water.

**Keywords:** biodiesel, clinoptilolite, waste edible oil, transesterification

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. BIOGORIVA.....	2
1.2. BIODIZEL.....	3
2.2.1. Prednosti biodizela.....	3
2.2.2. Nedostatci biodizela .....	4
2.2.3. Proizvodnja biodizela .....	4
2.2.4. Transesterifikacija otpadnog jestivog ulja .....	7
2.2.5. Metode uklanjanja vode iz biodizela.....	8
2.2.6. Metode uklanjanja vode iz ulja.....	9
2.3. ZEOLITI .....	10
2.3.1. Klinoptilolit .....	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE.....	15
2.2. METODE ODREĐIVANJE FIZIKALNIH I KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA OTPADNOG ULJA BIODIZELA.....	16
2.2.1. Određivanje sadržaja vlage.....	16
2.2.2. Određivanje gustoće.....	16
2.2.3. Određivanje kinematičke viskoznosti .....	16
2.2.4. Određivanje kiselinskog broja.....	17
2.2.5. Određivanje peroksidnog broja .....	18
2.3. PROVEDBA PROCESA TRANSESTERIFIKACIJE.....	19
2.3.1. Uklanjanje vode klinoptilolitom .....	21
2.3.2. Određivanje plamišta biodizela.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
5. ZAKLJUČAK.....	27
6. LITERATURA .....	28

## UVOD

Održivost opskrbe gorivom na bazi nafte stekla je široku pozornost od globalne zajednice uslijed povećanja upotrebe u raznim sektorima, iscrpljivanja naftnih resursa i neizvjesnosti oko cijena sirove nafte. Uz to, postoje i ekološki problemi koji proizlaze iz sve veće emisije štetnih zagađivala i stakleničkih plinova.<sup>1</sup>

Dizelski motori za razliku od benzinskih motora su poželjniji zbog veće učinkovitosti, trajnosti i produktivnosti. Kako bi se odgovorilo na izazove ekološke i energetske sigurnosti, potaknuti su interesi za novijim i održivim dizelskim gorivima, poput biodizela.<sup>2</sup>

Do sada, glavni izvor energije temelji se na fosilnim gorivima (nafta, prirodni plin i ugljen) čija ukupna potrošnja naglo raste iz godine u godinu. S druge strane, ukupne zalihe fosilnih goriva u svijetu su u opadanju po istoj stopi, što će u budućnosti uzrokovati manjak izvora energije. Biljna ulja i životinjske masti potencijalne su sirovine u proizvodnji goriva nazvanog biodizel, koji posjeduje mnoge ekološke prednosti (biorazgradljivost, obnovljivost i netoksičnost). Zbog toga je biodizel prikladna alternativa i dostojna zamjena za fosilna goriva te kao takav predstavlja izuzetan potencijal, osobito u transportnom sektoru.<sup>3</sup>

Načini na koji se ulja i masti mogu pretvoriti u biodizel su: transesterifikacija, mikroemulzifikacija i piroliza. Zeoliti, kao katalizatori ili kao sredstva za sušenje u proizvodnji biodizela, su značajni po svojim svojstvima među kojima su selektivnost prema obliku molekule, jeftini su, postoji mogućnost modifikacije lužinom itd.<sup>4</sup>

Biodizel se proizvodi iz suncokretovog, palminog, kukuruznog i sličnih ulja. S aspekta zaštite okoliša teži se kružnom ciklusu, stoga otpadno ulje iz kućanstva predstavlja vrijednu sirovinu za proizvodnju ovog goriva, čime smanjujemo zagađenje atmosfere, troškove odlaganja otpada, ekonomske troškove jer je ovo jeftiniji način proizvodnje biodizela.<sup>5</sup>

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. BIOGORIVA

Biogoriva predstavljaju tekuća ili plinovita goriva dobivena preradom biomase biljnog ili životinjskog porijekla, koja se može koristiti kao gorivo. Biomasa se može izravno koristiti za grijanje, kuhanje ili zagrijavanje tople vode, ali se može koristiti i za proizvodnju električne energije i topline.

Biljna biomasa nastaje procesom fotosinteze, djelovanjem sunčeve svjetlosti iz ugljikova dioksida i vode dobivaju se organski spojevi, uz oslobađanje kisika. Kada se ista koristi kao gorivo umjesto fosilnih goriva tada ispušta jednaku količinu CO<sub>2</sub> u atmosferu. Tijekom svog životnog ciklusa biomasa apsorbira CO<sub>2</sub> te ga ispušta natrag u atmosferu kad se koristi za dobivanje energije, u odnosu na fosilna goriva kod kojih se ugljik ispušta direktno u atmosferu.

Ovisno o izvoru materijala za proizvodnju, tehnologiji proizvodnje, cijeni i emisiji CO<sub>2</sub>, biogoriva se dijele na tri generacije. Prva generacija biogoriva odnosi se na proizvodnju konvencionalnim tehnologijama iz šećerne trske, uljane repice, biljnih ulja i životinjskih masnoća. U ovu se generaciju ubrajaju biodizel, bioetanol, bioplin. Bioetanol predstavlja alternativu benzinu, dok biodizel alternativu dizelskom gorivu. Biodizel i bioetanol su trenutno najzastupljenija goriva. Razlog tome je što je ove dvije vrste biogoriva moguće koristiti u postojećim vozilima bez značajnijih modifikacija motora te mogu koristiti postojeću infrastrukturu.

S vremenom se došlo do spoznaje kako biogoriva prve generacije mogu zamijeniti tek nekoliko postotaka svjetskih potreba za gorivom, stoga se razvila druga generacija biogoriva dobivena preradom poljoprivrednog i šumskog otpada. U ovu se skupinu ubrajaju biodimetiler, biometanol, dimetilformamid, bioetanol iz lignocelulozne mase, Fischer – Tropshov dizel, mješavine alkohola. Posljednja generacija uključuje biovodik koji se dobiva iz biomase, sirovog glicerola ili biorazgradljivih otpadaka te biodizel iz algi.<sup>6</sup>

## 1.2. BIODIZEL

Biodizel je naziv za gorivo koje se dobiva iz biomase, odnosno biljnih i životinjskih ulja i masti ili recikliranih otpadnih jestivih ulja. Po svom kemijskom sastavu je monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina. Prema američkoj normi ASTM D6751, a prema europskoj normi EN 14214 i hrvatskoj uredbi o kakvoći biogoriva, biodizel je metilni ester masnih kiselina.

Biodizel se proizvodi kemijskim procesom koji se naziva transesterifikacija. U tom procesu, triglicerid koji je glavni sastojak biljnih ulja reagira s alkoholom (metanol, etanol) uz prisutnost katalizatora (lužina, kiselina ili enzim) te nastaju monoalkilni ester i glicerol.<sup>7</sup>

### 1.2.1. Prednosti biodizela

Kao prednosti biodizela obično se navode sljedeća svojstva: <sup>6,8</sup>

1. Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog ciklusa ugljikova dioksida.
2. Kod fosilnih goriva ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju sadrže više ugljikova monoksida, neizgorenih ugljikovodika, čvrstih čestica, a posebice policikličkih aromata i supstanci koje imaju mutageno djelovanje, nego u slučaju kod biodizela.
3. U odnosu na goriva mineralnog podrijetla prednosti biodizela su energetska vrijednost koja je skoro jednaka fosilnom dizelu, međutim, ima puno bolju mazivost pa uvelike produžuje radni vijek motora.
4. 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.
5. Plamište biodizela je iznad 100 °C, čime se omogućava sigurniji rad i skladištenje dok je kod naftnog dizela plamište iznad 55 °C. Korištenjem biodizela u zamjenu za naftni dizel bila bi odlična alternativa jer se smanjuje crpljenje nafte.

### **1.2.2. Nedostatci biodizela**

Pored navedenih prednosti, biodizel ima sljedeće nedostatke :<sup>6,8,9</sup>

1. Manji sadržaj energije: oko 11 % kisika u biodizelu pomaže smanjenju čađe, međutim ne pridonosi energiji. Ipak, nisu uočene veće razlike u ekonomičnosti, u odnosu na npr. dizel iz nafte, budući da je procijenjeno kako je ekonomičnost biodizela manja svega 2-3%, za što ne postoji objašnjenje.
2. Velike koncentracije dušikovih oksida koji se pojavljuju u ispušnim plinovima, zatim relativno visoka temperatura tečišta i stiništa za razliku od nafnog dizela.
3. Jedna od karakteristika biodizela je i slaba stabilnost tijekom skladištenja jer može doći do oksidativnih procesa.
4. Biodizel kao otapalo ima dobra svojstva, zbog toga postoji mogući negativni utjecaj na materijale od kojih su napravljene britve, cijevi i sl. Međutim, materijali današnjih vozila udovoljavaju tim zahtjevima, dok kod redukcijskih svojstava biodizela treba izbjegavati kontakt s metalima ( katalizatori oksidacijskih procesa) kao što su : cink, bakar, olovo, kositar. Aluminiij i čelik su metali kompatibilni s biodizelom.
5. Biodizel je higroskopan što predstavlja problem prilikom pravilnog skladištenja. Utjecaj vode može dovesti do razvoja mikroorganizama, ili do hidrolize a uz to može izazvati koroziju.
6. Postavljeni ciljevi zamjene fosilnih goriva i proizvodnja biljnih ulja nisu usklađeni. Zbog toga i porast cijena najvažnijih sirovina ugrožava konkurentnost cijene biodizela. Otpadna ulja i masti predstavljaju alternativu, no zbog nužne dodatne predobrade što poskupljuje proces proizvodnje njihova upotreba je još uvijek na akademskoj razini.

### **1.2.3. Proizvodnja biodizela**

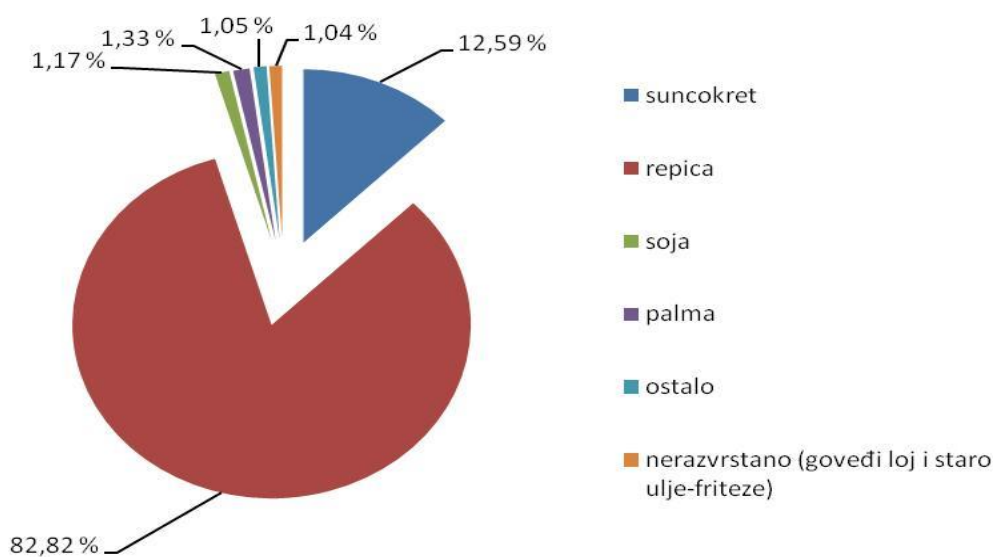
Izbor osnovne sirovine i proizvodnja biodizela ovisi o specifičnim uvjetima i prilikama u konkretnim zemljama. Govoreći s teorijskog aspekta, osim različitih aditiva i katalizatora, sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela su biljna ili korištena jestiva ulja i životinjske masti.<sup>1</sup> Međutim, u realnoj se proizvodnji koriste jedino biljna ulja, kao npr. repičino, sojino, suncokretovo, palmينو, jatrofino i ulje od kikirikija. Za ovu su



primjenu među njima najpogodnija ulja repice i soje, pri čemu treba naglasiti kako je uljana repica najznačajnija među sirovinama za dobivanje biodizela.<sup>1</sup>

Suncokretovo ulje je druga po redu sirovina u Europi za proizvodnju biodizela, a u južnim krajevima Europe uzgaja se zato što je prinos uljane repice tamo manji. Visoki sadržaj linoleinske kiseline ograničava mogućnost korištenja suncokretovog ulja za proizvodnju goriva.

U SAD-u je glavna sirovina za proizvodnju biodizela sojino ulje, a ujedno je i najčešće proizvedeno ulje u svijetu. Glavna prednost palminog ulja koje predstavlja najvažniju sirovinu za biogoriva u jugoistočnoj Aziji je veliki prinos i umjerena cijena u usporedbi s ostalim jestivim biljnim uljima, dok su mu nedostaci visok udio slobodnih masnih kiselina te visoka viskoznost pri niskim temperaturama. Za ulje biljke jatrofe se smatra kako će sigurno biti sirovina za proizvodnju biodizela u budućnosti. Ova je biljka vrlo otporna na klimatske uvjete i poplave te ne zahtijeva previše vode, a može se koristiti i u kozmetičkoj, poljoprivrednoj i medicinskoj industriji<sup>10</sup>. Udio pojedinih ulja i masti u proizvodnji biodizela prikazan je na slici 1.



Slika 1. Zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura u proizvodnji biodizela u EU<sup>11</sup>

Nadalje, nusproizvodi prehrambene i prerađivačke industrije su životinjske masti (goveđi loj, svinjsko salo) i riblja ulja čija je glavna prednost niska cijena. Ono što ih čini odličnim sirovinama za proizvodnju biodizela je visoki sadržaj zasićenih masnih kiselina.

Nedostatak je promjena svojstava pri niskim temperaturama uslijed čega dolazi do povećanja viskoznosti, pa se iz tog razloga koriste kao dodatne sirovine za proizvodnju biodizela.

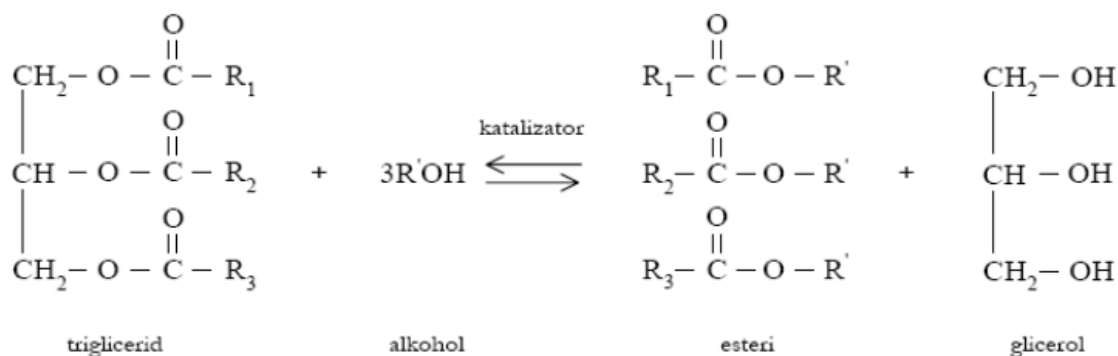
Biodizel se u motorima s unutarnjim izgaranjem može koristiti na dva načina:<sup>12</sup>

1. kao dodatak fosilnom dizelskom gorivu, odnosno uz primješavanje fosilnom gorivu u određenim omjerima
2. kao čisti biodizel.

Zbog razmjerno male proizvodnje i apsolutno velike potrošnje fosilnih goriva te maloprodajne cijene čistog biodizela koja je gotovo jednaka cijeni eurodizela, češći način korištenja biodizela je umješavanje, odnosno kombinacija s fosilnim dizelom. Biodizel se dobro miješa s dizelskim gorivom u svim omjerima i ostaje pomiješan čak i na niskim temperaturama. Najčešći primjeri mješavina su B20, B30, B50, B80 pri čemu slovo B označava biodizel, a broj njegov udio (odnosno metilnog estera) u mješavini. B20 (smjesa od 20% biodizela i 80% fosilnog dizela) radi u svakom Diesel motoru, obično bez ikakvih preinaka na motoru ili sustavu dobave goriva te osigurava sličnu snagu, okretni moment i prijedeni put po litri goriva kao i klasično dizelsko gorivo. Korištenje biodizela u konvencionalnim Diesel motorima pogodno je u smislu zaštite životne sredine tako što se smanjuje efekt staklenika kao i emisija drugih zagađujućih tvari. Zamjetno je znatno smanjenje nesagorenih ugljikovodika, ugljičnog monoksida i čestica. Emisija dušikovih oksida se malo povećava ovisno o sadržaju biodizela u mješavini. Smjesa B20 smanjuje emisiju ugljikovodika (HC) za 20 %, ugljičnog monoksida (CO) i čestica (PM) za 12 %, a sumpora za oko 20 %. Emisija dušičnih oksida ( NO<sub>x</sub> ) se istovremeno povećava za 2 % . Zbog svoje vrlo niske cijene i ekološke prednosti, otpadno jestivo ulje je vrlo pogodan izvor za proizvodnju biodizela. Prije korištenja za proizvodnju biodizela, potrebno ga je rafinirati.

#### 1.2.4. Transesterifikacija otpadnog jestivog ulja

Alkoholiza ili transesterifikacija ulja općenito se odvija prema sljedećoj shemi:



Slika 2. Reakcijski prikaz procesa transesterifikacije<sup>12</sup>

Promjena kemijskog sastava ne ovisi samo o vrsti ulja već i o hrani koja je pržena te temperaturi i vremenu prženja. Stoga se otpadna ulja moraju u određenoj mjeri rafinirati prije hidrolize. Najjednostavniji postupak je filtracija zagrijanog ulja, hlađenje te fazna separacija zaostale vode. Sve sirovine moraju biti bezvodne jer se uz prisustvo vode parcijalno odvija i reakcija saponifikacije.<sup>13</sup>

Reakcija teče zadovoljavajućom brzinom pri umjerenim temperaturama i atmosferskom tlaku. Prikladni alkoholi su metanol, etanol, propanol, butanol i amilni alkohol. Najčešće se upotrebljava metanol, zbog niske cijene i povoljnih fizikalno-kemijskih karakteristika. Iako je stehiometrijski omjer alkohola i ulja 3:1, zbog povećanja iskorištenja i ubrzanja kemijske reakcije, radi se s alkoholom u suvišku. Katalizatori mogu biti kiseli (sulfatna, fosfatna, kloridna kiselina) i bazni (NaOH, KOH, karbonati, alkoksidi). Najčešće se provodi bazno-katalizirana transesterifikacija jer je oko 4000 puta brža od kiselo-katalizirane.

Reakcija transesterifikacije efikasno se može katalizirati ekstra celularnim i intra celularnim lipazama bilo u vodenom ili u nevodenom mediju. Međutim, lipaze su znatno skuplje od nekog alkalnog katalizatora. Prvi standard za biodizel dobiven iz repičinog ulja pojavio se u Austriji 1990 (ON C1190). Slični standardi danas postoje i u Švedskoj, Francuskoj, Njemačkoj, Italiji, Češkoj i SAD-u. U idućoj su tablici prikazane neke od značajki biodizela u odnosu na mineralni dizel.

Tablica 1. Karakteristike biodizela i dizelskog goriva<sup>13</sup>

Svojstvo	Biodizel iz repičinog ulja	Biodizel iz otpadnog repičinog ulja	Dizelsko gorivo
Gustoća(g/cm <sup>3</sup> )	0,882 (15°C)	0,895	0,830...0,840(15°C)
Cetanski broj	51...59,7	53	35,5
Kinematička viskoznost (mm <sup>2</sup> /s)	4,2 (40°C)	9,48 (30°C)	3,5 (40°C)
Plamište (°C)	170	192	80
Sumpor (%)	0,009	0,002	0,36

### 1.2.5. Metode uklanjanja vode iz biodizela

Uklanjanje sadržaja vode prisutne u biodizelu prilično je važno kako bi se gorivo prilagodilo standardima za komercijalizaciju i izbjegla korozija spremnika i opreme za ubrizgavanje u dizel motore. Maksimalna dopuštena količina vode u biodizelu kako je navedeno u ASTM standardu D6751 iznosi 500 ppm. Ako tijekom skladištenja biodizel ili dizel apsorbiraju vodu iz okoline, potrebna je ponovna obrada, što uzrokuje gubitke proizvođačima. Sadržaj vode u gorivima može se klasificirati kao slobodna voda i topiva voda. Topljivost u vodi ovisi o temperaturi, a također i o sastavu goriva. Međutim, higroskopna priroda biodizela može dovesti do povećanja sadržaja topive vode tijekom proizvodnje i skladištenja. Tijekom proizvodnje biodizela voda se koristi za uklanjanje katalizatora, sapuna i tragova glicerola. Biodizel se skladišti i distribuira radi prodaje. Jednom uskladišten, biodizel može apsorbirati više vlage od naftnog dizela, jer su metilni esteri masnih kiselina higroskopni spojevi, što čini biodizel mnogo hidrofilnijim od uobičajenog dizela.

Biodizel nudi ekološke, komercijalne prednosti i učinke, jer biodizel ne sadrži sumpor, aromatske ugljikovodike, metale ili ostatke sirove nafte. Međutim, mora se naglasiti da učinkovitost biogoriva uvelike ovisi o čistoći konačnog proizvoda i potpunoj odsutnosti čvrstih čestica ili onečišćenja. Zapravo je uklanjanje vode iz goriva teško ili uistinu nije moguće. Biodizel se konvencionalno pročišćava pomoću tehnologije vode i

suhog pranja. Voda bi mogla eliminirati preostale natrijeve ili kalijeve soli i stvaranje sapuna, zbog njihove topljivosti u vodi. Iako je pranje vodom učinkovito, povezano je s problemima poput povećanja vremena i troškova proizvodnje te poteškoća u uklanjanju biodizela iz vode. Osim toga, uporaba vode u pročišćavanju biodizela mogla bi rezultirati povećanjem ispuštanja otpadnih voda, što bi uzrokovalo ozbiljne učinke na okoliš zbog visokih pH vrijednosti, visokog sadržaja biološke potražnje za kisikom i kemijske potrebe za kisikom. Stoga je za prevladavanje ovih problema uvedena tehnika suhog pranja pomoću praškastih magnezijevih spojeva (*magnezol*), ion-izmjenjivačkih smola, kisele gline i drugih tvari koja je zamijenila tehnologiju pranja vodom. Uz to, zbog važnosti glicerola u proizvodnji biodizela, glicerol se također rafinira prije nego što se koristi za svoju uobičajenu primjenu u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. U novije vrijeme glicerol se koristi kao ugljična sirovina u površinski aktivnim tvarima, polimerima, fermentacijama, mazivima i međuproduktima te kao hrana za životinje.

Trenutno se provodi popriličan broj istraživanja u razvoju membranske tehnologije za pročišćavanje sirovog biodizela. Ova su istraživanja započeta zbog poteškoća s biodizelskom vodom i postupcima suhog pranja. Istraživanja pročišćavanja biodizela putem membranskih sustava pružila su obećavajuće rezultate, uz manje vode koja se koristi. Iz tog razloga, istraživačke i eksploatacijske membrane su imperativ kako bi se pronašla prikladna zamjena za uobičajeni postupak odvajanja i pranja biodizela.<sup>14</sup>

### **1.2.6. Metode uklanjanja vode iz ulja**

Najčešći uzrok problema kao što su emulzije i ne kvalitetna konverzija je voda u sirovinskom ulju. Mutno ulje obično je pokazatelj mokrog ulja, a bistro ulje suhog, ali to nije uvijek slučaj. Suho ulje može izgledati mutno, a mokro ulje bistro.

Postoje tri vrste mješavine vode i ulja:

1. Otopljena voda -pomiješa se s uljem na molekulskoj razini i najteže se suši.
2. Emulgirana voda nalazi se u "stabilnoj emulziji", mali mjehurići vode pomiješani u ulju, baš poput zraka emulgiranog u pjenu ili mjehurićima sapuna. U ulju često postoji nečistoća koja kemijski djeluje kako bi emulgirana voda postala stabilna emulzija.
3. Slobodna voda je u "nestabilnoj emulziji". Poput emulgirane vode, to su mali mjehurići vode u ulju, koji se sami odvajaju. Ovu vrstu smjese najlakše je razdvojiti.

Važno je poznavati te razlike jer različiti načini sušenja imaju različitu izvedbu za svaku vrstu smjese. Tri su temeljna načina uklanjanja vode iz otpadnog jestivog ulja:<sup>15</sup>

1. mehaničko odvajanje
2. kemijsko odvajanje
3. odvajanje isparavanjem.

### 1.3. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikati definirane mikroporozne, trodimenzionalne kristalne strukture. Sam pojam dolazi od grčke riječi *zein* što znači kipjeti i *lithos* što znači stijena, a potječe od zapažanja da zagrijavanjem zeoliti otpuštaju vodenu paru.



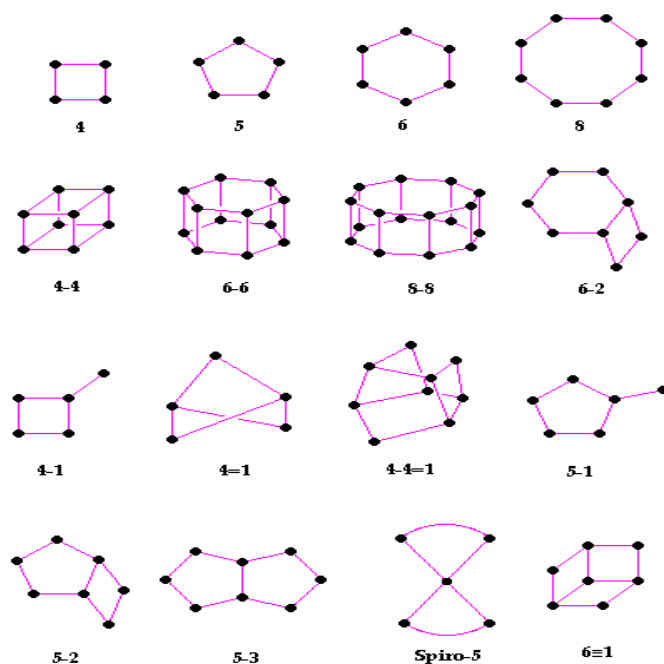
Slika 3. Zeolit<sup>16</sup>

Prirodni zeoliti poznati su već gotovo 250 godina. To su alumosilikatni minerali nastali reagiranjem vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama, pri temperaturama između 27 i 55 stupnjeva te pri pH vrijednostima 9-10. Kemijski im se sastav razlikuje od nalazišta do nalazišta. Gotovo uvijek su kontaminirani drugim mineralima (kvarcom, drugim zeolitima, amorfnim staklom, sulfatima) pa se ne mogu

primjenjivati u procesima kod kojih se traži visoka čistoća i homogenost primijenjenog zeolita.

Pored prirodnih (slika 3) postoje i sintetski zeoliti točno određenog sastava i strukture. Do danas je sintetizirano više od 250 zeolita. Sintetski zeoliti imaju veće pore u odnosu na prirodne što ujedno omogućuje njihovu primjenu i kod postupaka koji uključuju i veće molekule. Ovisno o željenim karakteristikama mogu se sintetizirati s različitim udjelom Si/Al. Oni koji sadrže više Si imaju izraženiju katalitičku aktivnost i veću hidrotermalnu stabilnost, dok s druge strane, oni koji sadrže više Al bolje apsorbiraju polarne molekule i imaju veći kapacitet ionske izmjene.<sup>17</sup>

Primarne strukturne jedinice zeolita su  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedri (slika 4) koji se preko zajedničkih kisikovih atoma povezuju u veće sekundarne jedinice (SBU). Tercijarne strukture stvaraju se različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih elemenata.<sup>18</sup>



Slika 4. Sekundarne strukturne jedinice zeolita<sup>18</sup>

Posljedica ovakvog povezivanja je postojanje strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine, čiji je odnos površina presjeka

karakterističan za svaki tip zeolita. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25 % njihove mase, pri čemu se ista uklanja zagrijavanjem.<sup>18</sup>

Primjena zeolita temelji se na četiri osnovna strukturna i fizikalno-kemijska svojstva:<sup>16</sup>

- zeoliti posjeduju strukturne šupljine koje formiraju pore i kanale velike unutrašnje specifične površine
- sadrže hidratizirane katione koji kompenziraju negativan naboj u strukturi kao posljedicu izomorfne zamjene silicija aluminijem
- u strukturi postoje jako kiseli centri
- sličnost po kemijskom sastavu slični su kompozitnim materijalima.

Posebno je zanimljiva primjena zeolita u industriji katalizatora zbog izrazitih katalitičkih svojstava. Zeoliti se koriste kao industrijski katalizatori od 1962. godine u procesima krekiranja i hidrokrekiranja zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Spoznajom o svojstvu selektivnosti zeolita prema obliku molekule, šezdesetih godina prošlog stoljeća raste njihova uloga katalizatora u petrokemijskoj industriji. Danas se upotreba zeolita kao katalizatora proširila u proizvodnji organskih intermedijera i visokovrijednih finih kemikalija.

Najvažnija katalitička svojstva zeolita, koja im daju prednost pred konvencionalnim katalizatorima, su selektivnost prema obliku molekule i kiselost. Selektivnost prema obliku molekule se temelji na činjenici da u kanale zeolita mogu ući samo molekule određene geometrije.

Ostale prednosti zeolita u funkciji katalizatora su:<sup>17</sup>

- svojstvo kristalčnosti i vrlo precizno definiran poredak Si i Al tetraedara što omogućuje ponovljivost strukture u proizvodnji sintetskih zeolita
- imaju veliku unutrašnju površinu pora
- omogućuju kontroliranu ugradnju kiselih centara u veću kristalnu površinu
- karakteristično je svojstvo ionske izmjene, što omogućuje ugradnju katalitičkih iona
- toplinska stabilnost je vidljiva i do 600 °C što omogućuje njihovo korištenje u kemijskim reakcijama koje se odvijaju na povišenim temperaturama
- ne pokazuju toksična svojstva te nisu prijetnja okolišu.



### 1.3.1. Klinoptilolit

Klinoptilolit (slika 5) je kao i ostali zeoliti kristalne konfiguracije, tetraedarske građe, čvrsta prostorna mrežasta tvorevina kroz koju prolaze dugi kanali, u unutrašnjosti kanala nalaze se molekule vode i ioni zemnoalkalijskih metala pri čemu su mogući pomaci ovih iona jer ne zauzimaju čvrste položaje. U ionskom obliku mogu biti lako otpušteni i izmijenjeni, a da se pri tome ne mijenja karakter kristalne rešetke, što klinoptilolitu omogućava snažnu ionsku izmjenu. Ima primjenu i u medicini, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnog i unutarstaničnog prostora što rezultira poboljšanjem izmjene tvari na razini stanice.<sup>19</sup> Klinoptilolit je jedan od najčešćih prirodnih vrsta zeolita iz porodice Heulandita koji imaju veći udio  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  kationa pogodnih za izmjenu.<sup>20</sup>



Slika 5. Klinoptilolit<sup>21</sup>

Struktura klinoptilolita sastoji se od tri kanala: A ( $0,72 \text{ nm} \times 0,44 \text{ nm}$ ) i B ( $0,41 \text{ nm} \times 0,44 \text{ nm}$ ), koji su paralelni, i C ( $0,40 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$ ), koji presjecaju kanale A i B. Kanal A je 10-člani, a kanali B i C 8-člani. Mreža pora klinoptilolita (CL) i heulandita (HEU) sastoji se od mikro-, mezo- i makropora. Primarna poroznost materijala prirodnog heulandita/klinoptilolita povezana je sa njihovim strukturnim značajkama (šupljine i kanali); sekundarna poroznost ovog materijala određena je njihovom mezo- i makroporoznošću. Mezoporoznost je povezana s fenomenom cijepanja CL kristalita. Razlikuju se u toplinskoj stabilnosti, spektroskopskim svojstvima, omjeru Si/Al, sadržaju kationa, optičkim svojstvima, parametrima jediničnih ćelija. Klinoptilolit je stabilan do  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , ima molarni

omjer  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$ , sastoji se uglavnom od kationa Na i K; heulandit prolazi fazni prijelaz u B oblik već pri 250-300 °C, ima molarni omjer  $\text{Si}/\text{Al} < 4$  i uglavnom sadrži katione kalcija.<sup>22</sup> Jedinična ćelija klinoptilolita je monoklinska s prostornom skupinom C2/m (monoklinski sustav). Opća kemijska formula je  $(\text{Na},\text{K})_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{13}\text{O}_{72}) \times 24\text{H}_2\text{O}$ .<sup>20</sup> Sadržaj izmjenjivih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) kao i  $\text{Si}/\text{Al}$  omjer varira ovisno o nalazištu minerala. Sedimentne stijene vulkanskog porijekla najbogatije su klinoptilolitom, s udjelom klinoptilolita 60 - 90% uz mineralne nečistoće feldspate, gline i kvarca.<sup>23</sup>

Brojna su nalazišta klinoptilolita u svijetu, a najpoznatija su na Kubi, Australiji, SAD-u, te zemljama istočne i južne Europe. U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita na području Donjeg Jesenja kraj Krapine i Mursko Središće u Međimurju.<sup>19</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

Za dobivanje biodizela upotrijebljeno je otpadno ulje od prženja u kućanstvu i to mješavina suncokretovog i sojinog ulja. Transesterifikacija biljnog ulja je provedena metanolom uz KOH kao katalizator.<sup>13</sup>

Ostali materijali i kemikalije:

- ledena octena kiselina  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , *Kemika*
- škrob  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , *Kemika*
- kalcijev klorid  $\text{CaCl}_2$ , *Kemika*
- kloroform  $\text{CHCl}_3$ , *Kemika*.
- natrijev hidroksid  $\text{NaOH}$ , *Kemika*
- kalijev jodid  $\text{KI}$ , *Kemika*
- natrijev tiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , *Kemika*
- fenolftalein  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , *Kemika*.

Prije sinteze otpadno jestivo ulje je zagrijano i filtrirano, a prisutna vlaga dodatno uklonjena sušenjem sa  $\text{CaCl}_2$ . Pored sadržaja vlage, prije i nakon sušenja sa  $\text{CaCl}_2$ , otpadnom ulju određena je gustoća, kinematička viskoznost te kiselinski i peroksidni broj.<sup>13</sup>

Klinoptilolit (Rota Mining Corporation, Turska), upotrijebljen za uklanjanje vode iz biodizela, ima sljedeće karakteristike:

- sadržaj klinoptilolita: 85-95 %
- poroznost: 40-50 %
- apsorpcija vode: 42-50 %
- specifična površina: 43-47  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## 2.2. METODE ODREĐIVANJA FIZIKALNIH I KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA OTPADNOG ULJA I BIODIZELA

### 2.2.1. Određivanje sadržaja vlage

Sadržaj vlage određen je sušenjem uzorka do konstantne mase pri 105 ° C. Sušenje je provedeno u triplicatu.

### 2.2.2. Određivanje gustoće

Gustoća ulja ( $\rho$ ) određena je određivanjem mase ulja u odmjernoj tikvici od 10 ml pri 20 °C.

$$\rho = \frac{m}{10} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

### 2.2.3. Određivanje kinematičke viskoznosti

Kinematička viskoznost određena je Ostwaldovim viskozimetrom pri 40°C (slika 6). Viskozimetar se uroni u vodenu kupelj i temperira na 40°C. Zatim se pipetira točno određena količina uzorka i ulije u širi dio viskozimetra. Nakon toga uzorak se usiše kroz kapilaru viskozimetra do određene oznake i mjeri se vrijeme u kojem tekućina teče do druge oznake. Izvršena su 3 mjerenja, a kao rezultat uzima njihova srednja vrijednost. Umnožak srednje vrijednosti vremena protjecanja i konstante viskozimetra predstavlja kinematičku viskoznost:

$$\nu = k \times t \text{ (mm}^2\text{/s)} \quad (2)$$

$k$ - konstanta viskozimetra, mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>

$t$ - vrijeme protjecanja kapljevine, s



Slika 6. Aparatura za određivanje viskoznosti Ostwaldovim viskozimetrom

#### 2.2.4. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj ( $K_B$ ) označava mg KOH potrebne za neutralizaciju 1 g uzorka.

3...5 g uzorka otopi se u 50 cm<sup>3</sup> etanola neutraliziranog s alkoholnom KOH i titrira s 0,1 M KOH uz indikator fenolftalein do prve pojave ružičaste boje koja se zadržava.

Kiselinski broj izračunava se prema izrazu:

$$KB = \frac{V(KOH) \times f \times 5,61}{m(\text{ulja})} \quad (3)$$

$V$  – utrošak 0,1 M KOH za titraciju / cm<sup>3</sup>

$f$  – faktor 0,1 M KOH

5, 61 - masa KOH (u mg) sadržana u 1 mL 0,1 M alkoholne otopine KOH

$m$  – masa uzorka

### 2.2.5. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj ( $P_B$ ) daje uvid u stanje oksidiranosti ulja, a po definiciji predstavlja količinu tvari u uzorku koje oksidiraju KJ, izraženu u milimolovima aktivnog kisika po kg (mmol/kg).

U suhoj erlenmeyerovoj tikvici od 250 cm<sup>3</sup> s brušenim čepom izvagati uzorak uz točnost 0,001 g (0,3...0,5 g za otpadno ulje). Uzorak otopiti u 10 cm<sup>3</sup> kloroforma i 15 cm<sup>3</sup> ledene octene kiseline, dodati 1 cm<sup>3</sup> zasićene otopine KJ, brzo začepiti tikvicu i sadržaj miješati 1 minutu, a zatim ostaviti u tami 5 minuta pri temperaturi 15...20°C. Nakon toga dodati oko 75 cm<sup>3</sup> destilirane vode, 2 cm<sup>3</sup> otopine škroba i titrirati s 0,02 mol/dm<sup>3</sup> otopinom natrijeva tiosulfata uz snažno mućkanje. Napraviti i slijepu probu. Za svaki uzorak rade se dva određivanja. Peroksidni broj izračunava se prema izrazu:

$$P_B = \frac{(V - V_0) \times C}{2 \times m} \times 1000 \quad (4)$$

$V$  – volumen otopine natrijeva tiosulfata potrošen za titraciju uzorka / cm<sup>3</sup>

$V_0$  - volumen otopine natrijeva tiosulfata potrošen za titraciju slijepu probe / cm<sup>3</sup> ( $V=0,6\text{mL}$ )

$C$  – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata

1000 - konstanta, za izražavanje rezultata po kg uzorka

2- molovi tiosulfata koji odgovaraju jednom molu peroksida

$m$  – masa uzorka /g

Rezultat predstavlja aritmetičku sredinu dvaju određivanja.

### 2.3. PROVEDBA PROCESA TRANSESTERIFIKACIJE

Za predobradu sirovine potrebno je oko 300 g ulja zagrijavati uz miješanje oko 5 minuta na 110°C kako bi se uklonila eventualno prisutna voda, zatim ohladiti do 50-60 °C te filtrirati. Nakon toga u tikvicu (slika7) uliti 200 g prethodno obrađenog ulja i zagrijati do 60 °C.



Slika 7. Aparatura za provedbu procesa transesterifikacije biljnog ulja

Dodati 57,8 cm<sup>3</sup> (43,4 g) metanola s otopljenim katalizatorom (1% w/w KOH u odnosu na masu ulja, tj. 2g ), prethodno zagrijane na temperaturu reakcije. Reakcijsku smjesu snažno miješati 2 sata na zadanoj temperaturi, a zatim prebaciti u lijevak za odjeljivanje da bi se odvojio glicerol (najmanje 4 sata ili preko noći), slika 8. Nakon ispuštanja glicerola dobiveni metilni ester prebaciti u drugi lijevak za odjeljivanje i pažljivo isprati sa 50 cm<sup>3</sup> destilirane vode kako bi se uklonili nastali sapuni, višak metanola i katalizator te ostaviti da se slojevi odvoje.<sup>13</sup> Voda zaostala od ispiranja pokušala se ukloniti klinoptilolitom.



Slika 8. Odvajanje glicerola od biodizela

Iskorištenje se računa s obzirom na oleinsku kiselinu budući je ona glavna komponenta ulja:



$M_{\text{mtriglicerida (oleina)}} = 885 \text{ g/mol}$ , a masa je 200 g, pa je to  $200/885 = 0,226$  mola. Molni odnos metanola i ulja je 6:1 (dvostruka stehiometrijska količina), a molekulska masa metanola je 32 g/mol, pa je to  $0,226 \times 6 = 1,356$  mola  $\times 32 = 43,4 \text{ g} / 0,75 \text{ g/cm}^3 = 57,8 \text{ cm}^3$ . Za teorijsko iskorištenje na biodizelu tj. metilnom esteru molekulske mase 296 g/mol (metilni ester oleinske kiseline) vrijedi:  $0,226 \times 3 = 0,678$  mola, a teorijska masa je  $0,678 \times 296 = 200,69 \text{ g}$ . Stvarno iskorištenje u postotcima:

$$\eta = (\text{masa dobivenog biodizela} / 200,69 \text{ g}) \times 100 \quad (5)$$



### 2.3.1. Uklanjanje vode klinoptilolitom

Za uklanjanje vode iz biodizela upotrebljen je prethodno osušen klinoptilolit (200 °C, 24 h) veličine čestica 10 i 50 μm (slika 9). U 4 tikvice stavljeno je po 30 ml dobivenog biodizela, zatim je u svaku tikvicu dodano 0,5 g, 1 g, 1,5 g, te 2 g klinoptilolita od 10 μm i ostavljeno 48 h uz povremeno potresanje tikvice. Isto je provedeno i sa klinoptilolitom od 50 μm. Da bi se odvojio zeolit od biodizela sadržaj tikvice je prebačen u kivetu i centrifugiran 15 minuta pri 2000 okretaja/min.



Slika 9. Zeolit klinoptilolit veličine čestica 10μm (lijevo) i 50μm (desno)

### 2.3.2. Određivanje plamišta biodizela

Plamište biodizela određeno je uređajem po Pensky- Martensu, slika 10. Svi dijelovi aparata moraju biti potpuno čisti i suhi. Posudica se napuni ispitivanom kapljevinom do oznake i postavi u peć, a poviše nje stavi se poklopac s termometrom. Zatim se upali i regulira plamičak prema standardnoj kuglici na aparatu. Tada se zračna kupelj zagrije plamenikom, tako da temperatura ispitka raste oko 5 °C po minuti te se stavi u pogon miješalo kod približno 60 okr./min. Najmanje 15 °C ispod očekivane točke plamišta pokuša se spuštati plamičak u posudu i to do 100°C kod svakog 1°C, a za temperaturno područje iznad 100°C svako 2°C. Kada se spušta plamičak, prekida se miješanje. Plamičak se mora spustiti u roku od 0,5 sekundi, držati na mjestu 1 sekundu i tada brzo vratiti u početni položaj.

Plamište je temperatura pri kojoj se od plamička jasno upali smjesa para i zraka skupljene nad površinom posude. Da je plamište blizu, poznaje se po tome što plamičak postaje veći. Dva određivanja smiju se razlikovati najviše za 2 °C.



Slika 10. Uređaj za određivanje plamišta po Pensky- Martensu

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Otpadnom ulju, koje je sirovina za biodizel, određena su neka fizikalno - kemijska svojstva te prikazana u tablici 2.

Tablica 2. Fizikalno - kemijska svojstva otpadnog jestivog ulja

Svojstvo	Vrijednost
Specifična gustoća pri 23,5 °C	0,925
Gustoća pri 20 °C/ gcm <sup>-3</sup>	0,920
Kinematička viskoznost pri 40 °C/ mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	38,26
Kiselinski broj/ mg KOHg <sup>-1</sup>	0,4075
Peroksidni broj/ mmol O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup>	15,53
H <sub>2</sub> O (prije dodatka CaCl <sub>2</sub> )/ %	0,065
H <sub>2</sub> O (nakon dodatka CaCl <sub>2</sub> )/ %	0,011

Zagrijavanjem otpadnog ulja vlaga je smanjena sa oko 0,06 na oko 0,01 %. Smanjenjem sadržaja vode i slobodnih masnih kiselina smanjuje se mogućnost nastajanja sapuna kao nusprodukata transesterifikacije. Peroksidni broj je zadovoljavajuće vrijednosti u odnosu na porijeklo ulja. Kiselinski broj je relativno nizak, što znači da je mali udio slobodnih masnih kiselina.

Nakon transesterifikacije, odvajanja glicerola od sirovog biodizela te ispiranja biodizela vodom u svrhu uklanjanja zaostalog metanola, katalizatora i nastalih sapuna određen je sadržaj vlage u takvom biodizelu. Provedene su dvije transesterifikacije, kako bi bilo dovoljno biodizela za tretman klinoptilolitom.

Iskorištenje na biodizelu, izračunato prema jednadžbi (5) je 95 %.

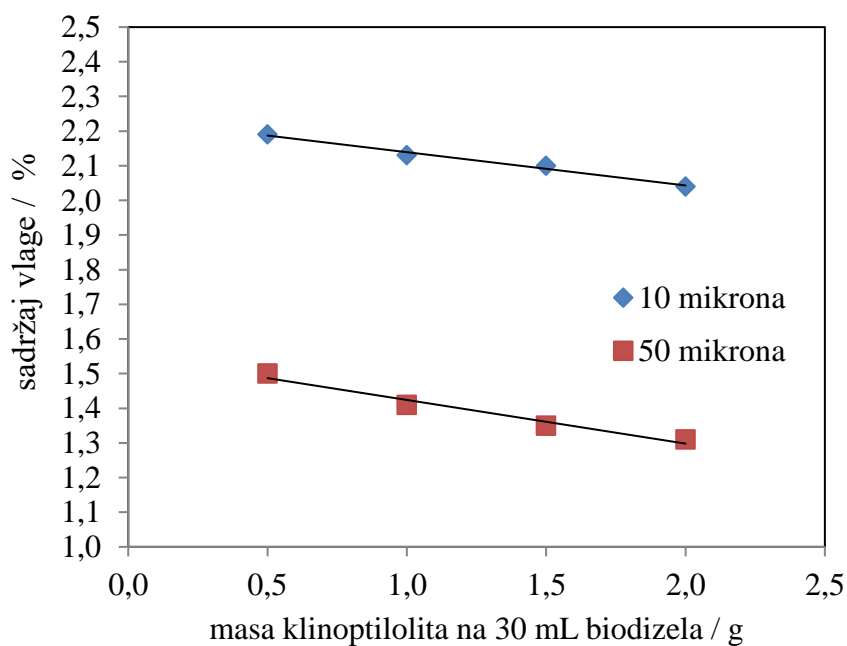
U prvom biodizelu koji je sušen klinoptilolitom od 10 µm sadržaj vode nakon ispiranja je 2,91 %, a u drugom koji je sušen klinoptilolitom od 50 µm sadržaj vlage prije sušenja je 2,22 %. Prema normi ASTM D6751-02 i EN 14214 dopušteni sadržaj vode u biodizelu je 500 ppm odnosno 0,05 %. Stoga je u dobivenom biodizelu potrebno smanjiti sadržaj vode. Sadržaj vlage u biodizelu prije i nakon sušenja prikazan je u tablici 3.

Ovisnost sadržaja vlage o masi klinoptilolita prikazana je na slici 11, a promjena sadržaja vlage u ovisnosti o masi i veličini čestica zeolita na slici 12. Nakon sušenja biodizela klinoptilolitom u različitim udjelima sadržaj vlage je snižen, ali nedovoljno.

Tablica 3. Učinkovitost uklanjanja vlage iz biodizela klinoptilolitom.

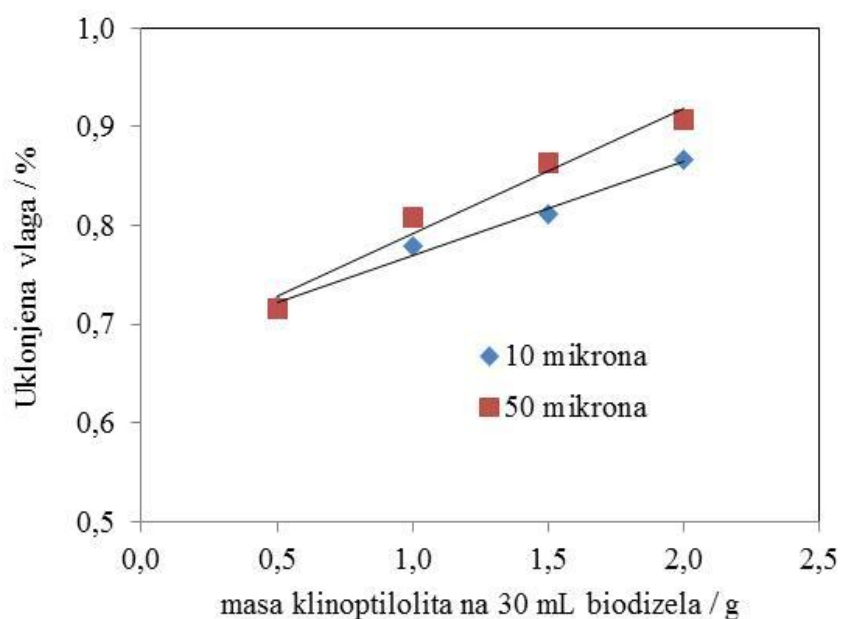
Volumen biodizela /ml	Veličina čestica zeolita / $\mu\text{m}$	Masa zeolita/g	Udio vlage prije sušenja zeolitom, $v_1$ / %	Udio vlage nakon sušenja zeolitom $v_2$ /%	Uklonjena vlaga, ( $v_1 - v_2$ ) / %
30	10	0,5	2,91	2,19	0,72
		1		2,13	0,78
		1,5		2,10	0,81
		2		2,04	0,87
	50	0,5	2,22	1,50	0,72
		1		1,41	0,81
		1,5		1,35	0,86
		2		1,31	0,91

Povećanjem mase klinoptilolita od 0,5 do 2 g na 30 mL biodizela razlike u sadržaju vlage se značajno ne mijenjaju. Uočava se da je povećanjem mase zeolita, neovisno o veličini čestica, pad sadržaja vlage linearan (slika 11).



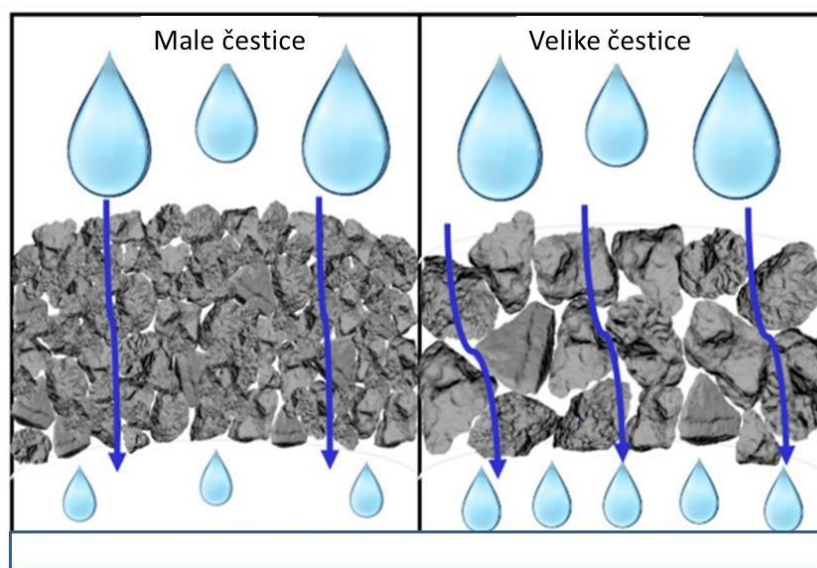
Slika 11. Ovisnost sadržaja vlage o masi i veličini čestica klinoptilolita

Međutim, iako se očekivalo da će klinoptilolit veličine čestica 10  $\mu\text{m}$  imati veću moć apsorpcije vode zbog veće ukupne unutarnje površine, rezultat nije ispunio očekivanja. Naime, ako je masa klinoptilolita 0,5 g, nema razlike u količini uklonjene vlage, slika 12. Povećanjem mase, klinoptilolit veličine čestica 50  $\mu\text{m}$  apsorbira sve više vlage u odnosu na klinoptilolit veličine čestica 10  $\mu\text{m}$ . Razlike u količini apsorbirane vlage, iako postoje, su zanemarive.



Slika 12. Ovisnost količine uklonjene vlage o masi i veličini čestica klinoptilolita

Razlog ovakvom ponašanju može biti veća zbijenost čestica, odnosno aglomeracija klinoptilolita manjih dimenzija čestica, koja onemogućava da voda dopre do svih pora klinoptilolita. Sličan učinak je opažen i kod primjene zeolita u pročišćavanju voda, slika 13.



Slika 13. Propusnost vode u ovisnosti o veličini čestica zeolita<sup>24</sup>

Nakon tretmana klinoptilolitom, centrifugiranja i dekantiranja, uzorci biodizela su pomiješani kako bi bilo dovoljno kapljevine za određivanje fizikalnih svojstava (gustoća, plamište i kinematička viskoznost). Svojstva dobivenog biodizela navedena su u tablici 4.

Tablica 4. Svojstva dobivenog biodizela

Gustoća pri 25°C / gcm <sup>-3</sup>	Plamište/ °C	Viskoznost pri 40 °C/ mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
0,888 (860-894)*	173 (min 130°C)*	4,458 (1,9-6,0)*

\* referentne vrijednosti prema ASTM D6751

Prema tablici 4, gustoća dobivenog biodizela pri 25 °C je unutar granica predviđenih normom. Plamište i kinematička viskoznost pri 40 °C su također u granicama referentnih vrijednosti.

## 4. ZAKLJUČAK

- Otpadno jestivo ulje je po svojim svojstvima pogodno za sintezu biodizela.
- Zaostala voda u biodizelu nakon ispiranja je 2,9 odnosno 2,2 %.
- Uklanjanje vlage u oba slučaja provedeno je pomoću zeolita klinoptilolita povećanjem mase istoga, u rasponu od 0,5 do 2 g, a veličine čestica bila je 10  $\mu\text{m}$  i 50  $\mu\text{m}$ .
- Klinoptilolit nije pokazao dobro svojstvo apsorpcije vode te se povećanjem mase klinoptilolita udio vlage u biodizelu značajno ne snižava.
- Pri najnižem udjelu zeolita adsorpcija vode za oba klinoptilolita je ista.
- Povećanjem mase klinoptilolita povećava se razlika u moći apsorpcije vode u korist klinoptilolita veličine čestice 50 mikrona.
- Gustoća, plamište i kinematička viskoznost biodizela, značajke koje utječu na karakteristike raspršivanja goriva u cilindrima motora, odgovaraju propisanim normama.

## 5. LITERATURA

1. *M. P. Sourou*, Comparative study of transesterification processes for biodiesel production (A review), *ElixirAppl. Chem.* **120** (2018) 235-245.
2. *M. Tabatabaei, M. Agbashlo, M. Dehaghi*, Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review, *Prog. Energ. Combust.* **74** (2019) 239-303.
3. *F. Motasemi, F. N. Ani*, A review on microwave-assisted production of biodiesel, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16**(2012) 4719-4733.
4. *A. Rahadianti*, Biodiesel production from waste cooking oil, *Indones. J. Fundam. Appl. Chem.* **3** (2018) 77-82.
5. *M. Harabi, S. Bouguerra Neji, F. Marrakchi, L. P. Chryssikou, S. Bezergianni, M. Bouaziz*, Biodiesel and crude glycerol from waste frying oil: Production, characterization and evaluation of biodiesel oxidative stability with diesel blends, *Sustainability* **11** (2019) doi:10.3390/su11071937.
6. *D. Sinčić*, Biodizel, svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008, str. 1-120.
7. *R. Jokšić*, Oksidacijska desulfurizacija dibenzotiofena s vodikovim peroksidom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
8. *D. Šljivac*, Obnovljivi izvori energije - Energija biomase, Osijek, 2008.
9. *D. Sinčić*, Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela I, *Kem. Ind.* **63** (2014) 19-37.
10. *A. B. Avagyan, B. Singh*, Biodiesel from Plant Oil and Waste Cooking Oil, *Biodiesel: Feedstocks, Technologies, Economics and Barriers*, Springer, Singapore, 2019, str. 1-128.
11. <https://images.app.goo.gl/SrtsyczpG4ecsPiB7> (18.09.2020)
12. [http://repositorij.fsb.hr/708/1/16\\_07\\_2009\\_zavrzni\\_rad-ivanvlah-0035154277.pdf](http://repositorij.fsb.hr/708/1/16_07_2009_zavrzni_rad-ivanvlah-0035154277.pdf) (20.09.2020)



13. *B. Andričić*, Vježbe iz biotehnoloških procesa - skripta za internu upotrebu, Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
14. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016815001325>, Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies, December 2015, Pages 1265-1272.
15. <https://www.make-biodiesel.org/Introduction> (31.08.2020).
16. <https://images.app.goo.gl/xtGras6zJh5DbsLb6> (20.09.2020.)
17. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Interna skripta, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2010.
18. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html> (29.09.2020.)
19. *M. B. Baskan, A. Pala*, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination*, 281, 2011., 396–403.
20. *K. Tahvildari, H. R. Chitsaz, P. Mozaffarinia*, Heterogeneous catalytic modified process in the production of biodiesel from sun floweroil, waste cooking oil and olive oil by transesterification method, *Acad. Res.Int.* **5** (2014) 60-68.
21. <https://images.app.goo.gl/B5DPudHKxc39CcFu5>(02.10.2020.)
22. *V. G. Tsitsishvili, T. M. Ramishvili, N. G. Kokiashvili, V. M. Gabunia, N. M. Inanashvili*, Modified forms of natural zeolites – clinoptilolite and heulandite as an effective catalysts for synthesis of acetylsalicylic acid, *AJST* **8** (2017) 4985-4995.
23. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 1-30.
24. *M. R. Adam et al.*, Influence of the Natural Zeolite Particle Size Toward the Ammonia Adsorption Activity in Ceramic Hollow Fiber Membrane, *Membranes* **10** (2020)63-81.