

Napredak i ograničenja u proizvodnji biodizela

Jakovac, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:591784>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija**

Mateja Jakovac
0058213959

**NAPREDAK I OGRANIČENJA U PROIZVODNJI
BIODIZELA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Zelena kemija

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mojca Čakić Semenčić

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za kemiju i biokemiju
Laboratorij za fizikalnu kemiju i koroziju

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

Napredak i ograničenja u proizvodnji biodizela

Mateja Jakovac, 0058213959

Sažetak: Zbog povećanja broja stanovništva, povećala se i potreba za korištenjem fosilnih goriva. Izgaranje fosilnih goriva uzrokuje povećanje koncentracije CO₂ u atmosferi, jednog od stakleničkih plinova koji imaju negativan utjecaj na okoliš. Stoga se čovječanstvo sve više okreće novim aletnativnim biogorivima. Novija otkrića u proizvodnji biodizela, uključujući proizvodnju biodizela iz lipida mikroalgi, transesterifikacijom pomoću katalizatora ili u superkritičnim uvjetima, čine biodizel obećavajućim biogorivom i zamjenom za fosilna goriva. U radu su opisane prednosti, razlike i rizici u korištenju novih tehnologija tijekom cijelog životnog ciklusa proizvodnje i potrošnje biodizela.

Ključne riječi: biogoriva, biodizel, transesterifikacija, ekstrakcija, superkritični uvjeti

Rad sadrži: 25 stranica, 7 slika, 2 tablice, 36 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mojca Čakić Semenčić

Datum obrane: 14. srpnja 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study of Biotechnology

Department of Chemistry and Biochemistry
Laboratory for Physical chemistry and Corrosion

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

Progress and limitations in biodiesel production

Mateja Jakovac, 0058213959

Abstract: Due to population growth, the demand for fossil fuels has also increased. The burning of fossil fuels leads to an increase in the concentration of CO₂ in the atmosphere, one of the greenhouse gases that have a negative impact on the environment. As a result, mankind is increasingly turning to new alternative biofuels. Recent discoveries in the field of biodiesel production, including the production of biodiesel from microalgal lipids, transesterification by catalysts or under supercritical conditions, make biodiesel a promising biofuel and a substitute for fossil fuels. The thesis describes the benefits, differences and risks of using new technologies throughout the life cycle of biodiesel production and consumption.

Keywords: biofuels, biodiesel, transesterification, extraction, supercritical conditions

Thesis contains: 25 pages, 7 figures, 2 tables, 36 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Associate Professor Mojca Čakić Semenčić

Thesis defended: July 14, 2022

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	SIROVINE	2
2.1.1.	SIROVINE PRVE GENERACIJE	2
2.1.2.	SIROVINE DRUGE GENERACIJE	2
2.1.3.	SIROVINE TREĆE GENERACIJE	3
2.1.4.	ČETVRTA GENERACIJA	5
2.2.	METODE EKSTRAKCIJE ULJA	6
2.2.1.	UBRZANA EKSTRAKCIJA OTAPALOM	6
2.2.2.	EKSTRAKCIJA UZ POMOĆ ULTRAZVUKA	7
2.2.3.	MIKROVALOVIMA POMOGNUTA EKSTRAKCIJA	7
2.2.4.	EKSTRAKCIJA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA	8
2.2.5.	ENZIMSKA EKSTRAKCIJA	8
2.3.	TEHNOLOGIJE TRANSESTERIFIKACIJE	9
2.3.1.	KATALITIČKA TRANSESTERIFIKACIJA	9
2.3.2.	POMOĆNE TEHNIKE TRANSESTERIFIKACIJE	16
2.4.	PROCJENA ŽIVOTNOG CIKLUSA PROIZVODNJE I POTROŠNJE BIODIZELA	17
2.4.1.	FAZA UZGOJA SIROVINA	18
2.4.2.	FAZE TRANSPORTA I EKSTRAKCIJE ULJA	18
2.4.3.	FAZE PROIZVODNJE BIODIZELA	18
2.4.4.	STUPANJ IZGARANJA	19
3.	ZAKLJUČCI	20
4.	POPIS LITERATURE	21

1. UVOD

Biodizel je obećavajuće alternativno gorivo zbog mnogobrojnih prednosti u odnosu na fosilna goriva i druge vrste biogoriva kao što su bioetanol, bioplin, biomasa, itd. Američko društvo za ispitivanje i materijale (ASTM International) definira biodizel kao monoalkilne estere proizvedene iz lipidnih sirovina, poput biljnih ulja ili životinjskih masti. Belgijski znanstvenik George Chavanne 1937. godine patentirao je „Postupak za transformaciju biljnog ulja za njihovu uporabu kao goriva” koji opisuje metodu transesterifikacije za razgradnju triacilglicerola (TAG ili triglicerida, TG) zamjenom glicerolne baze etanolom ili metanolom [1]. Brazilski znanstvenik Expedito Parente je 1977. godine dizajnirao prvu proizvodnu liniju industrijskog biodizela. Zatim je, 1989. u Australiji, otvorena prva tvornica koja je proizvodila biodizel iz uljane repice. Nagli rast cijena nafte 2001. g. potaknuo je ulazak biodizela na svjetsko tržište goriva. Prema američkoj Administraciji za energetske informacije (EIA) proizvodnja dizela iz biomase u 2019. godini iznosila je 6,530 milijardi litara. Službeno izvješće Europske Unije za 2019. godinu deklarira proizvodnju država članica od 14,170 milijardi litara biodizela. Iscrpljivanje nafte i plina i provođenje Zakona o zaštiti okoliša vezanih za sumporove okside, ugljikove okside i stakleničke plinove (GHG) potiču povećanje ekološki prihvatljive, obnovljive i isplative proizvodnje biogoriva [2]. Neizgoreni ugljikovodici (UHC), smanjenje emisije stakleničkih plinova, dostupnost sirovina, relativno jednostavna proizvodnja, isplativost, učinkovitost, biorazgradivost i niska toksičnost neki su od glavnih prednosti biodizela. Izgaranje biodizela povezano je s nižom emisijom stakleničkih plinova, UHC, ugljičnog monoksida (CO) i suspendiranih čestica (PM) u usporedbi s konvencionalnim dizelskim gorivom te je dokazano je da se više od 90% biodizela može razgraditi u okolišu za 21 dan [3,4]. U ovom je radu dan osvrt na recentna istraživanja u području odabira sirovine za biodizel, metoda ekstrakcije ulja, tehnologija proizvodnje biodizela i procjene vijeka trajanja biodizela od proizvodnje do potrošnje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE

Glavni korak u proizvodnji biodizela je odabir sirovina. Svaka sirovina ima drugačiji sastav masnih kiselina, koji definira svojstva biodizela i na kraju utječe na daljnju proizvodnju biodizela. Ovisno o sirovini, biodizel se može klasificirati kao: proizveden od jestivog ulja, proizveden iz ulja nejestivih biljaka, proizveden od lipida mikroalgi, korištenih jestivih ulja ili otpadaka životinjskih masti te proizveden od genetski modificiranih mikroorganizama [5].

Navedena klasifikacija uključuje samo podrijetlo biodizela, ali ne uzima u obzir kvalitetu i svojstva konačnog proizvoda dobivenog iz različitih sirovina. U nastavku rada ukratko je opisano trenutno stanje, razvoj, primjena, prednosti i ograničenja za svaku generaciju biogoriva.

2.1.1. SIROVINE PRVE GENERACIJE

Prva generacija biogoriva su ona nastala od sirovina koje se mogu iskoristiti za ljudsku prehranu jer sadržavaju visoko energetske organske tvari. Proizvodnja biodizela iz jestivih sirovina prve generacije bila je prilično popularna početkom biodizelske ere zbog dostupnosti sirovina i relativno jednostavnog procesa proizvodnje biodizela. Uobičajeni izvori ulja za biodizel su uljana repica, soja, ricinus, kokos, palma, suncokret i kukuruz. Do sada, više od 90% od ukupnog postotka biogoriva se proizvodi iz jestive biomase [6]. Prema izvorima podataka o biogorivima koje pruža Ministarstvo poljoprivrede Sjedinjenih Američkih Država (United States Department of Agriculture) sojino ulje je glavna sirovina u SAD -u, Brazilu i Argentini, uljana repica je glavna sirovina za biodizel koja se koristi u zemljama Europske unije, dok se palmino ulje uglavnom koristi za proizvodnju biodizela u Indoneziji, Maleziji i Tajlandu. Ipak, neki nedostaci, poput visokih cijena sirovina, eksproprijacije plodnog zemljišta, krčenja šuma i osjetljivosti jestivog bilja na ekološke uvjete doveli su do potrage za alternativom proizvodnji biodizela iz jestivih biljaka.

2.1.2. SIROVINE DRUGE GENERACIJE

Obećavajuća alternativa u potrebi jestivih biljaka za proizvodnju biodizela su sirovine druge generacije. Druga generacija biogoriva proizvodi se od sirovina koje se ne koriste u prehrani. Nejestive biljke imaju mnoge prednosti kao izvor u proizvodnji biodizela; sposobnost uzgoja na kontaminiranim i neprikladnim poljoprivrednim područjima s minimalnim zahtjevima za

plodnost i vlažnost, stabilnost u širokom rasponu klimatskih uvjeta, niska razina stresa okoliša i ista kvaliteta finalnog proizvoda u usporedbi s jestivim sirovinama, manja površina zemljišta, potencijalna sanacija degradiranog zemljišta, nema konkurencije s poljoprivrednim izvorima hrane, otpornost na štetočine i bolesti, mogućnost proizvodnje korisnih nusproizvoda, dostupnost, obnovljivost, biorazgradivost, nizak sadržaj sumpora i aromatskih ugljikovodika.

Među glavnim nedostacima sirovina druge generacije su manji prinos ulja i veći utrošak alkohola tijekom proizvodnog procesa u usporedbi s jestivim izvorima [10]. Sposobnost nejestivih biljaka da rastu u različitim klimatskim uvjetima omogućuje osnove za stvaranje stabilnu proizvodnju biogoriva za mnoge zemlje. U Tablici 1. navedeno je nekoliko uobičajenih i obećavajućih sirovina druge generacije.

Tablica 1. Nejestive biljke kao sirovine za proizvodnju biodizela

<i>sirovina</i>	<i>okolišni uvjeti</i>	<i>zemlje i regije</i>	<i>udio ulja (%)</i>	<i>lit.</i>
Pamuk	Tropska i subtropska područja	Kina, Indija, SAD, Brazil, Pakistan	17-25	7
Jatrofa	Polusušna područja, rast na tlu siromašnom hranjivim tvarima	Meksiko, Indija, Brazil, Argentina	20-60	9
Jojoba	Preživljava na sušnim područjima i pustinjama	SAD, Izrael, Meksiko, Indija, Južna Afrika	48-56	10
Indijska breza	Preživljava u sušnim uvjetima, vrućini, slanosti i mrazu	Indija, Azija, Australija	25-40	7
Pravi lan	Polusušna područja, relativno hladne temperature, osjetljiv na vlagu i oborine	Kanada, Kina, Indija	33-47	11
Mahua	Može živjeti u sušnim područjima	Azija	35-50	7
Nim	Raste na gotovo svim vrstama tla, osjetljiv na dugotrajnu hladnoću i zamrzavanje	Indija, Argentina, Brazil, Egipat	20-30	7
Kaučukovac	Raste u prašumskim područjima s viskom udjelom vlage, osjetljiv na salinitet	Tajland, Indonezija, Vijetnam, Kina, Indija	42-60	7
Duhan	Raste u tropskim klimama i šumovitim područjima	Kina, Brazil, Indija, SAD, Argentina	40-50	12

2.1.3. SIROVINE TREĆE GENERACIJE

Sirovine treće generacije za proizvodnju biodizela uključuju iskorištena ulja za kuhanje (UCO), otpadne životinjske masti (WAF) i lipide mikroalgi. Rast svjetske populacije uzrokuje povećanje količina otpada i nusproizvoda prehrambene industrije. Proizvodnja biodizela iz

UCO-a i WAF-ova postaje dobra prilika za njihovo učinkovito korištenje uz dodatne ekološke i gospodarske mjere te mjere vezane uz prehrambenu sigurnosti [8]. Među glavnim ograničavajućim čimbenicima industrijske primjena ulja i masnog otpada je nečistoća i nedostatak centraliziranog sustava prikupljanja takvog radnog materijala. UCO imaju visoku koncentraciju slobodnih masnih kiselina (FFA), koje negativno utječu na prinos biodizela.

Prema sadržaju FFA, UCO su podijeljena u dvije skupine: žuta mast (FFA < 15%) i smeđa mast (FFA > 15% i voda). Žuta mast je uobičajena sirovina za proizvodnju biodizela i može se koristiti nakon filtriranja i čišćenja. Životinjske masti općenito se sastoje od mješavine triglicerida, proteina, vode i raznih minerala. Biodizel dobiven iz WAF ima visoki cetanski broj, ali nisku točku izlivanja odnosno temperatura ispod koje tekućina gubi svojstva protoka, zbog prisutnosti FFA i nisku oksidacijsku stabilnost zbog nedostatka prirodnih antioksidansa. Mnogo je objavljenih studija [13,14] koje opisuju izvedivost i značajke proizvodnje biodizela iz izvora kao što je loj (goveda, ovaca i koza), mast (svinja), mast peradi i riba. Prema mjesečnom izvješću američke Administracija za energetske informacije (EIA) o proizvodnji biodizela, zemlje članice Europske Unije, SAD, Kina, Brazil i Kanada su glavni proizvođači biogoriva iz UCO i WAF.

Mikroorganizmi kao što su bakterije, kvasci, cijanobakterije i mikroalge također se mogu koristiti u proizvodnji biogoriva. Uzgoj mikroalgi privlači sve veću pozornost kao izvor lipida za biodizel, zbog svojih mnogobrojnih prednosti [15]; jednostavan uzgoj, veliki prinos biomase s visokim sadržajem lipida, rast na površinama nepovoljnim za uzgoj poljoprivrednih kultura ne konkurrira proizvodnji hrane odnosno ne utječe na porast potražnje i cijenu prehrambenih proizvoda. Stanice se, u slučaju autotrofnog rasta, same razmnožavaju koristeći sunčevu svjetlost kao izvor energije i ugljikov dioksid kao izvor ugljika. Brzina rasta biomase može se povećati promjenom sastava hranjive podloge i optimiziranjem aeracije, pH, temperature, intenziteta svjetlosti i načinu provođenja procesa u bioreaktorima. Mikroalge se mogu uzgajati u otvorenim (okolišni) ili zatvorenim (fotobioreaktorski) sustavima (slika 1.). U proizvodnji sirovina za biodizel uglavnom se koriste zatvoreni sustavi velikih kapaciteta zbog smanjenja zagađenja i kontrole uvjeta uzgoja (osvjetljenje, CO₂, hranjivi medij i cirkulacijski sustav). Budući da mikroalge rastu u vodenom stupcu, sadržaj biomase po jedinici zauzete površine je značajno veći u usporedbi s drugim biljnim izvorima. Neki od pozitivnih učinaka na okoliš mikroalgi su: biofiksacija i uklanjanje ugljikovog dioksida iz industrijskih otpadnih plinova, uklanjanje ugljika, dušika, fosfora i drugih mikronutrijenata iz otpadnih voda. Zaostala biomasa nakon ekstrakcije lipida također se može koristiti kao nutrijent u stočarstvu ili kao organsko gnojivo u poljoprivredi. Osim toga, biomasa mikroalgi sadrži nusprodukte korisne u

farmaceutskoj industriji, proizvodnji hrane, ribarstvu, kozmetici i ostalim područjima.

Međutim, biodizel proizveden od biomase mikroalgi je manje stabilan zbog velike količine nezasićenih lipida. Ostali nedostaci mikroalgi kao sirovine za biodizel je potreba za velikom količinom hranjivih tvari (dušik i fosfor) i sposobnost određenih vrsti da proizvode štetne toksine. Bez obzira na ovo mnogi istraživači smatraju mikroalge jedinim obnovljivim izvorom energije koji bi mogao u potpunosti zamijeniti fosilna goriva [16]. Biomasa mikroalgi može se obrađivati i koristiti za ostala biogoriva, poput benzinskog goriva, mlaznog goriva, dizel goriva ili zelenog dizela. Sadržaj masnih kiselina varira za različite vrste mikroalgi i može imati značajan učinak na kvalitetu biodizela, a također ovisi o uvjetima uzgoja i fazama rasta kulture mikroalgi [17]. Bitni parametri odabira vrste mikroalgi za proizvodnju biodizela su brzina rasta u odnosu na uljarice i prinos lipida, sadržaj FFA i TG, osjetljivost na uvjete okoliša (temperatura, pH, salinitet, unos hranjivih tvari, osvjetljenje), osjetljivost na sadržaj ugljikovog dioksida i aeracija, otpornost na druge vrste mikroalgi i/ili patogene (bakterije, gljivice, virusi), jednostavno odvajanje i daljnja obrada biomase i mogućnost dobivanja dodatnih vrijednih komponenti.



Slika 1. Fotobioreaktorski sustavi za uzgoj mikroalgi [18]

2.1.4. ČETVRTA GENERACIJA

Ako vrste izolirane iz prirode ne odgovaraju industrijskim zahtjevima, obećavajući smjer je primjena genetskog i metaboličkog inženjeringa za poboljšanje karakteristika mikroorganizama. Modifikacija mikroalgi uglavnom je usmjerena na lipide i metabolizam ugljikohidrata, poboljšanu učinkovitost fotosinteze, veću toleranciju na stres i brži raspad stanice. Genetska modifikacija može pridonijeti većoj ekstrakciji ulja iz mikroalgi induciranjem autolize [19]. Najčešće primijenjeni alati za uređivanje genoma su: ZFN (cink-

prsti nukleaze), TALEN (efektorska nukleaza slična transkripcijskom aktivatoru) i ponavljajuće palindromske sekvence (CRISPR/Cas9). Unatoč značajnim prednostima, genetski modificirane vrste predstavljaju ozbiljan zdravstveni rizik za okolinu i čovjeka, uključujući ispuštanje otrovnih sojeva algi u okoliš, uklanjanje hranjivih tvari iz ekosustava što smanjuje bioraznolikost flore i faune, mijenjanje vodenih ekosustava i drugo. Iako se četvrta generacija biodizela nalazi u ranom stupnju razvoja, u budućnosti bi ona moglo prevladati zbog nedostataka prve tri generacije i postati najučinkovitija zamjena za fosilna goriva.

2.2. METODE EKSTRAKCIJE ULJA

Tehnike ekstrakcije ulja važan su korak u proizvodnji biodizela, a postoje tri glavne metode ekstrakcije ulja iz organskih materijala; mehanička ekstrakcija, ekstrakcija otapalom i enzimaska ekstrakcija. Odabir tehnike ekstrakcije ulja uvelike ovisi o sirovini što dalje utječe na učinkovitost i trošak proizvodnje biodizela.

Mehanička ekstrakcija je najjeftinija metoda, međutim, ekstrahirano ulje zahtijeva daljnje filtriranje i uklanjanje fosfolipida. Preše koje se koriste za mehaničku ekstrakciju ulja uglavnom su specijalizirane za specifične biljke i dosta neučinkovite za razne sirovine.

Ekstrakcija *n*-heksanom najčešće je korištena tehnologija. Međutim, primjena ove metode je povezana s rizicima negativnog utjecaja na okoliš i na ljudsko zdravlje zbog emisije hlapivih organskih spojeva [20]. Kako bi se osigurao potpuni oporavak neutralnih lipida, primjenjuje se mješavina polarnih i nepolarnih otapala za ekstrakciju ulja. Najčešće korištene smjese su heksan/izopropanol ili kloroform/metanol s dodatkom vode. Neke od najučinkovitijih i najstabilnijih metoda za ekstrakciju ulja su ubrzana ekstrakcija otapalom, mikrovalovima potpomognuta ekstrakcija, ekstrakcija uz pomoć ultrazvuka, ekstrakcija superkričnim fluidima i enzimaska ekstrakcija.

2.2.1. UBRZANA EKSTRAKCIJA OTAPALOM

Ubrzana ekstrakcija otapalom (ASE) ili ekstrakcija otapalom pod tlakom napredna je kemijska ekstrakcijska metoda. Bit metode leži u korištenju otapala pri povišenom tlaku i temperaturi. Dok visoki tlak sprječava vrenje otapala pri višim temperaturama, brzina ekstrakcije raste s porastom temperature. Kao rezultat toga, vrijeme reakcije i potrošnja otapala značajno je smanjena u usporedbi s drugim metodama ekstrakcija otapalom [21]. Korišteno otapalo ili smjesa otapala značajno utječu na učinkovitost ASE. Odabir smjese otapala trebao

bi ovisiti o sadržaju lipidnih frakcija (neutralni, FFA ili polarni). Do sada se pokazalo da su kloroform:metanol (2:1) ili diklormetan:metanol (2:1) bile najbolje smjese otapala za ekstrakciju lipida pomoću ASE –a, dok su druge studije potvrdile učinkovitost ASE metode za ekstrakciju lipida iz biomasa mikroalgi [22].

2.2.2. EKSTRAKCIJA UZ POMOĆ ULTRAZVUKA

Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom (UAE) smatrana je ključnom tehnologijom za postizanje cilja održive zelene kemije. Princip UAE sastoji se od stvaranja akustičnih valova u tekućem mediju uz pomoć ultrazvuka i stvaranjem ciklusa visokog i niskog tlaka. Tijekom ciklusa visokog tlaka mali vakuumski mjehurići nastali tijekom ciklusa niskog tlaka intenzivno se uništavaju stvarajući fenomen koji se naziva kavitacija. Visoki tlak i intenzivni mlazovi tekućine nastali tijekom kavitacije mehanički uništavaju staničnu strukturu čime olakšavaju pristup i ekstrakciju lipida. Istraživanje je pokazalo istu učinkovitost ekstrakcije konvencionalnom metodom kloroform:metanol (2:1) sa i bez primjene ultrazvuka, no ultrazvuk je znatno smanjio trajanje procesa, s 8 do 12 sati na samo 15 do 20 minuta [23]. Ultrazvuk se često koristi kao metoda istodobne ekstrakcije ulja i proizvodnje biodizela iz različitih sirovina.

2.2.3. MIKROVALOVIMA POMOGNUTA EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija uz pomoć mikrovalova (MAE) je proces ekstrakcije koja kombinira izlaganje mikrovalovima i tradicionalnu kemijsku ekstrakciju. Elektromagnetsko zračenje u mikrovalnom reaktoru može prodrijeti u biomaterijal, stupiti u interakciju s polarnim molekulama poput vode i s vremenom zagrijati cijeli uzorak. Prednosti ove metode su niske cijene, brzi procesi, mala potrošnja otapala, visoka kvaliteta proizvoda, smanjenje potrošnje energije i smanjenje emisije CO₂.

U praksi se MAE najčešće koristi za ekstrakciju ulja iz biomasa mikroalgi ili ribljeg otpada. Učinkovita ekstrakcija lipida mikroalgi jest komplicirana zbog postojanja debele stanične stijenke mikroalgi zbog čega je potrebno prethodno oštećenje stanica kako bi se dobilo ulje. Postoji nekoliko metoda za uništavanje stanične stijenke mikroalgi poput dodavanja kiseline, ultrazvučne obrade ili autoklaviranja. MAE je poznat kao najučinkovitiji i najlakši način istovremenog uništavanja stanica i ekstrakcije lipida iz biomase mikroalgi, a pruža mogućnost korištenja vode kao otapala smanjujući negativan utjecaj na okoliš. Glavni čimbenici koji utječu na učinkovitost ekstrakcije MAE su korištena sirovina, snaga mikrovalnog reaktora,

volumen, svojstva korištenog otapala te temperatura.

2.2.4. EKSTRAKCIJA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA

Ekstrakcija superkričnim fluidima (SFE) ima mnoge prednosti u usporedbi s ekstrakcijom otapalom, uključujući veliku brzinu reakcije, bolju difuziju, manju viskoznost, odsutnost toksičnih otapala te proizvodnju čistih sirovih lipida koji nisu onečišćeni otapalima.

Uobičajeno superkrično otapalo je ugljikov dioksid ali aceton, metanol, etanol i voda su otapala koja se također koriste za ekstrakciju lipida u superkričnim uvjetima. Superkrični ugljikov dioksid učinkovito otapa nepolarne spojeve dok se ekstrakcija polarnih spojeva može povećati korištenjem polarnog otapala kao što su etanol, metanol, acetil-klorid ili azeotropne smjese poput heksana i etanola [24]. Parametri SFE, poput temperature ekstrakcije, vremena ekstrakcije, omjera biomase i otapala te tlaka značajno utječu na kvalitetu ekstrahiranog ulja i dobivenog biodizela. Blaga kritična temperatura i sustav bez kisika omogućuju uspješno izdvajanje termički osjetljive lipidne frakcije bez razgradnje ili oksidacije. Glavna ograničenja SFE su visoki troškovi procesa, potreba za specijaliziranom opremom te potreba za prethodnim sušenjem sirovina radi smanjenja vlage ispod 20%. Primjena SFE na biomase mikroalgi zahtijeva predobradu (npr. visoki tlak, ultrazvuk, mikrovalovi i sl.) kako bi se otapalu olakšao pristup staničnom sadržaju.

2.2.5. ENZIMSKA EKSTRAKCIJA

Vodena enzimska ekstrakcija (AEE) jest obećavajuća tehnologija za ekstrakciju ulja iz biljnih materijala. Prednosti metode su sigurnost za okoliš, odsutnost stvaranja hlapljivih organskih komponenti, smanjenje potrošnje otapala, mogućnost istovremene ekstrakcije proteina i ulja bez gubitka kvalitete i bez potrebe za uklanjanjem fosfolipida. Učinkovitost ekstrakcije ulja ovisi o koncentraciji enzima, vrsti i sastavu enzima, vrsti sirovine i reakcijskim uvjetima. Povećanje koncentracije enzima dovodi do povećane interakcije sa supstratom. Kada koncentracija supstrata prelazi točku zasićenja aktivnih mjesta enzima moguća je karamelizacija šećera, što ometa ekstrakcijski proces i utječe na kvalitetu ekstrahiranog ulja. Prisutnost vode neophodna je za difuziju, pokretljivost enzima te hidrolitičke reakcije. Niski sadržaj vlage dovodi do stvaranja guste suspenzije i inhibira aktivnost enzima. Na isti način, visoka vlaga može smanjiti koncentraciju enzima te time smanjiti i stupanj ekstrakcije.

Enzimi koji se najčešće koriste za ekstrakciju ulja su celulaza, hemicelulaza, fosfolipaza,

pektinaza, razne proteaze ili enzimske smjese. Hidroliza proteaza u biljkama bogatim proteinima potiče oslobađanje ulja i povećava učinkovitost ekstrakcije. Stanična stjenka biljnog materijala sastoji se od celuloze, hemiceluloze i pektina od kojih se svi lako mogu razgraditi širokim rasponom komercijalno dostupnih enzima.

Pokazano je da se intenzitet ekstrakcije povećava sa smanjenjem veličine čestica supstrata. Učinkovitost ekstrakcije također uvelike ovisi o pH vrijednosti medija. Svaki enzim ima specifičnu optimalnu pH vrijednost i ekstrakciju treba provesti dalje od izoelektrične točke u kojoj su proteini najslabije topivi i koja zbog toga ometa proces ekstrakcije. Sljedeći ključni faktor je temperatura jer svaki od komercijalnih enzimskih pripravaka ima deklarirane uvjete pri kojima se ostvaruje maksimalna aktivnost enzima.

Pažnju također treba usmjeriti i na miješanje pa je potrebno odabrati takve parametre pri kojima se može postići maksimalna interakcija enzima sa supstratom ali bez stvaranja stabilne emulzije kako ne bi došlo do nastanka lako odvojivog sloja ulja na površini. U praksi AEE se također koristi u kombinaciji sa ultrazvukom. Glavni nedostaci AEE su trajanje, uglavnom visoki utrošak enzima i dodatna faza deemulzifikacije. Ipak, AEE ima velike izgleda da postane pristupačnija i jeftinija metoda u budućnosti.

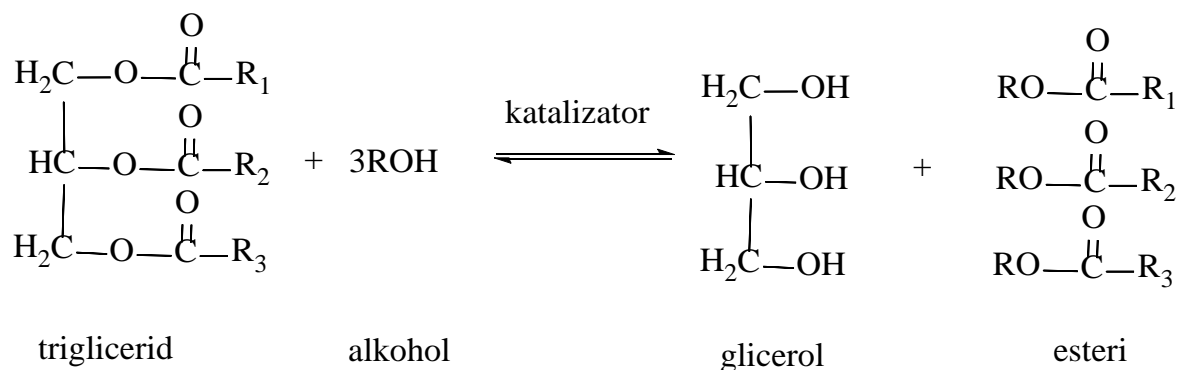
2.3. TEHNOLOGIJE TRANSESTERIFIKACIJE

Postoje četiri osnovne metode proizvodnje biodizela; korištenje i miješanje sirovog biljnog ulja, mikro-emulgiranje, toplinsko krekiranje (piroliza) i transesterifikacija. U ovom je poglavlju dan pregled metoda transesterifikacije. Transesterifikacija je proces nastanka estera i glicerola reakcijom triglicerida s alkoholima niske molekulske mase (metanol ili etanol). Za razliku od drugih metoda, transesterifikacija proizvodi malo ili nimalo istaloženog ugljika, a proizvod ima svojstva usporediva s naftnim dizelom. Transesterifikacije se može podijeliti na katalitičke i nekatalitičke transesterifikacije. Katalitička transesterifikacija klasificirana je prema vrsti upotrijebljenog katalizatora. Nekatalitička transesterifikacija uključuje reakcije u superkritičnim uvjetima. U praksi, proizvodnja biodizela se provodi kombinacijom te dvije metode.

2.3.1. KATALITIČKA TRANSESTERIFIKACIJA

Pojednostavljena shema katalitičke transesterifikacije prikazana je na slici 2. Otpuštanje masnih estera događa se u svakom koraku konverzije triglicerida, prvo u diglicerid,

monoglicerid, a zatim u glicerol. Postoje kiseli (homogeni i heterogeni), alkalni (homogeni i heterogeni) i enzimski katalizatori. Izbor katalizatora koji se koristi za proizvodnju biodizela reakcijom transesterifikacije određen je količinom FFA (slobodnih masnih kiselina) i sirovinom. Prednosti i nedostaci različitih katalizatora prikazani su u Tablici 2.



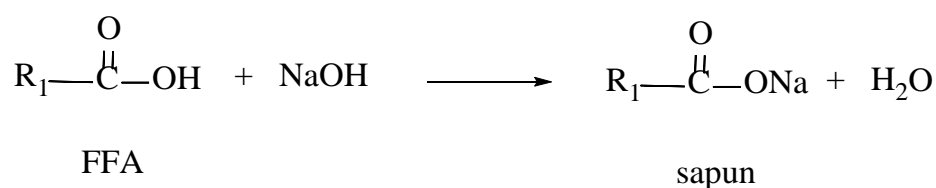
Slika 2. Katalitička transesterifikacija

Tablica 2. Prednosti i nedostaci transesterifikacije određenim katalizatorima

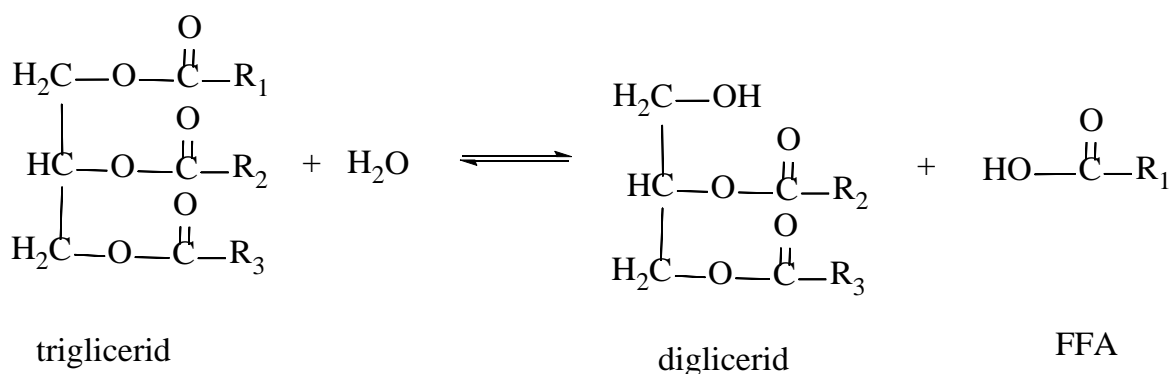
<i>Katalizatori</i>	<i>Prednosti</i>	<i>Nedostaci</i>
Homogeni alkalni (NaOH, KOH, CH ₃ ONa, CH ₃ OK)	dostupnost katalizatora, mogućnost reakcije pod atmosferskim tlakom i temperaturom, velika brzina reakcije	osjetljivost na FFA i vodu, potreba za preliminarnim pročišćavanjem sirovina
Heterogeni alkalni (CaO, MgO, SrO, Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4(H ₂ O))	jeftina sinteza katalizatora, mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe katalizatora, aktivnost slična homogenim kiselim katalizatorima, sigurnost okoliša	visoka temperatura reakcije, mogućnost stvaranja nusproizvoda, spori brzina reakcije
Homogeni kiseli (H ₂ (SO) ₄ , HCl)	otpornost na FFA, mogućnost istodobne esterifikacije FFA i transesterifikacije triglicerida	visoka temperatura reakcije, visok omjer alkohola i ulja, dugo trajanje procesa, sposobnost poticanja korozije opreme
Heterogeni kiseli (ZrO ₂ , SnO ₂ , zeoliti, ionske tekućine)	otpornost na FFA, mogućnost istodobne esterifikacije FFA i transesterifikacije triglicerida, niska toksičnost, manja korozivnost od homogenih	niska aktivnost, dugo trajanje procesa, visoka cijena katalizatora, nepoželjne nuspojave

	kiselih katalizatora, mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe katalizatora	
Enzimski (lipaze bakterija, gljiva i kvasaca)	otpornost na FFA, mogućnost istodobne esterifikacija FFA i transesterifikacije triglicerida, nema potrebe za obnavljanjem neizreagirano metanola, niski omjer alkohola i ulja, jednostavnost odvajanja enzima, mogućnost ponovne uporabe, biorazgradljivost enzima, odsutnost nusproizvoda, umjerena temperatura reakcije (30-50°C), visoka selektivnost prema supstratu	visoka cijena proizvodnje enzima, manja brzina reakcije u usporedbi s transesterifikacijom alkalnim katalizatorom, inhibicija enzima alkoholom, postupna deaktivacija i ograničena regeneracija enzima

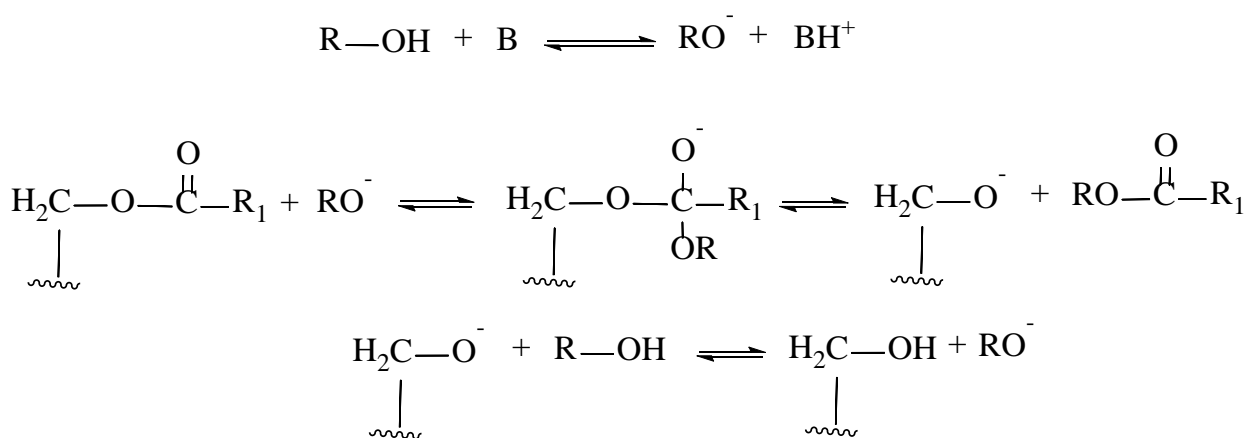
Većinski dio biodizela trenutno se proizvodi pomoću *lužnatih (alkalnih) katalizatora*. Međutim, prisutnost FFA u sirovini može dovesti do stvaranja sapuna i vode u reakciji s alkalnim katalizatorom (slika 3). Ova reakcija je nepoželjna zbog stvaranja sapuna koji smanjuje volumen proizvedenog biodizela i usporava odvajanje estera od glicerola. Voda može hidrolizirati trigliceride do diglicerida i tvoriti više FFA (slika 4), koje, na kraju, inhibiraju transesterifikaciju. Najveća dopuštena koncentracija FFA za upotrebu alkalnih katalizatora je 0,5-2,5% suhe mase. Ako sirovina sadrži više od 0,5-2,5% FFA suhe mase, potrebna je predobrada. U industrijskoj proizvodnji sadržaj FFA i vode u sirovini moraju biti strogo kontrolirani kako bi se zajamčila kvaliteta biodizela. Mehanizam transesterifikacije s homogenim alkalnim katalizatorom (slika 5) uključuje (1) stvaranje alkoksida, (2) nukleofilni napad alkoksida na karbonilnu skupinu triglicerida kako bi nastao tetraedarski međuprodukt, (3) raspad međuprodukta i (4) regeneracija katalizatora. Ovaj slijed se ponavlja dva ili više puta do stvaranja biodizela i glicerina.



Slika 3. Interakcija FFA i alkalnog katalizatora



Slika 4. Hidroliza triglicerida

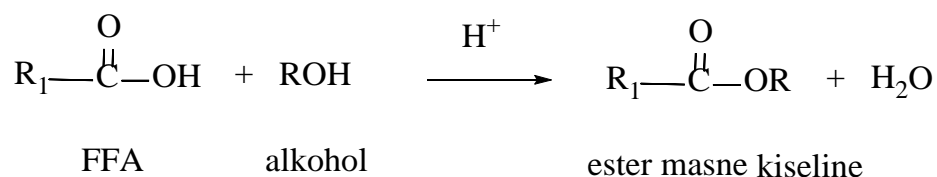


Slika 5. Mehanizam transesterifikacije s homogenim alkalnim katalizatorom (B = baza)

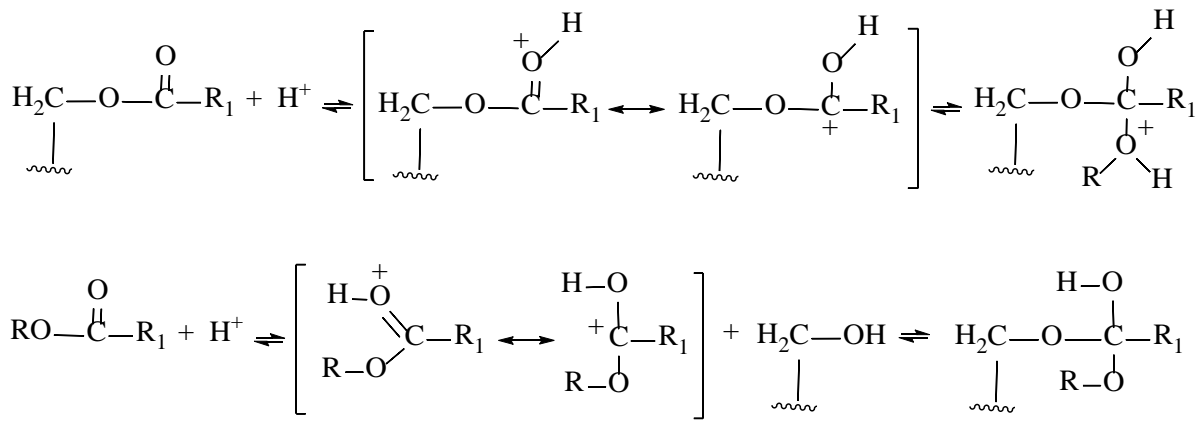
Pretpostavlja se da transesterifikacija *heterogenim alkalnim katalizatorima* može prevladati nedostatke transesterifikacije s homogenim katalizatorima. Međutim, reakcija katalizatora s glicerinom može dovesti do stvaranja nekih neželjenih produkata. Kalcij i magnezij su najviše korišteni heterogeni alkalni katalizatori zbog njihove slabe topljivosti u metanolu i najjačoj katalitičkoj aktivnosti među oksidima zemnoalkalijskih metala [25]. Mehanizam transesterifikacije s CaO i metanolom uključuje sljedeće korake: (1) stvaranje metoksidnog aniona cijepanjem protona iz metanola, (2) napad aniona na ugljikov atom trigliceridne karbonilne skupine kako bi nastao alkoksilni međuprodukt, (3) pregradnja međuprodukta u stabilniji spoj koji se sastoji od biodizela i diglicerida, (4) napad digliceridnog aniona na kation kalcijevog hidroksida kako bi nastao diglicerid i CaO (regeneracija katalizatora). Mehanizam

reakcije se ponavlja dva ili više puta do stvaranja biodizela i glicerina. Uočeno je da površina CaO jako adsorbira FFA, atmosferski ugljikov dioksid i vodu te time smanjenje prinos biodizela i inhibira regeneraciju katalizatora. Međutim, ti se problemi mogu prevladati vezanjem CaO na nosač ili omogućiti bolju dostupnost katalitički aktivnog mjesta. Tako se mogu stvoriti heterogeni alkalni katalizatori ugradnjom katalizatora s aktivnim funkcionalnim grupama u različite materijale, poput ugljika, lignina, gline, smole za ionsku izmjenu, bazične ionske tekućine i bazične organske spojeve.

Homogena kisela transesterifikacija (slika 6) provodi se u prisutnost koncentrirane sumporne ili klorovodične kiseline. Za razliku od reakcija s alkalnim katalizatorom, prisutnost FFA ne utječe negativno na kiselu katalizu. U prisutnost kiselog katalizatora, FFA mogu reagirati s alkoholima i tvoriti estere u reakciji esterifikacije. Stoga je kisela transesterifikacija primjenjiva za preradu jeftine sirovine s visokim udjelom FFA -a. Primijetilo se da je reakcija kisele hidrolize učinkovitija kada je sadržaj FFA -a u sirovini veći je od 1% tež. Mehanizam homogene transesterifikacije s kiselinskim katalizatorom (slika 7) uključuje (1) adiciju vodikovog iona na karbonilnu skupinu, (2) nukleofilni napad alkohola kako bi nastao tetraedarski međuprodukt, (3) pomak protona i (4) razgradnja intermedijera. Ovaj niz se ponavlja dva ili više puta do stvaranja biodizela i glicerina. Unatoč tome što se može odvijati uz visoku razinu FFA u sirovini, proces homogene kisele transesterifikacije nije naišao na industrijsku primjenu zbog sporije brzine reakcije, potrebe za visokom temperaturom, visokim molarnim omjerom alkohola i ulja, teškim odvajanjem katalizatora, ozbiljnim problemima vezanim za okoliš i koroziju.



Slika 6. Esterifikacija FFA s kiselim katalizatorom



Slika 7. Mehanizam transesterifikacije s homogenim kiselim katalizatorom

Proizvodnja biodizela s *heterogenim kiselim katalizatorima* koristi se u industrijskim razmjerima, unatoč niskoj aktivnosti. Prisutnost različitih kiselinskih mjesta s različitom kiselošću olakšava odvajanje katalizatora od reakcijskog medija, regeneraciju i ponovnu primjenu katalizatora.

Zeoliti se najčešće koriste kao čvrsti kiseli katalizatori za transesterifikaciju ulja. Prednost korištenja zeolita kao heterogenih kiselih katalizatora je njihovo prirodno podrijetlo, jeftina cijena, sposobnost kontrole kiselosti modifikacijom aluminosilikatne baze. Međutim, takvi katalizatori imaju nisku aktivnost zbog steričkih smetnji, koje ograničavaju difuziju triglicerida u mikropore katalizatora [26]. Tijekom reakcije može se nakupiti određena količina organske tvari na površini katalizatora i uzrokovati daljnju inhibiciju reakcije. Istraživanja su pokazala da je nakon reakcije ZrO_2 sa sumpornom kiselinom (H_2SO_4) prinos biodizela iz palminog i kokosovog ulja porasao sa 64,5% i 49,3% na 90,3% odnosno 86,3% [27]. Razlog za povećanje volumena proizvedenog biodizela je promjena površinske kiselosti metalnih oksida.

Kombinacija katalizatora $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ može povećati mehaničku čvrstoću i kiselost katalizatora. Ionske tekućine su termički stabilna, nehlapljiva otapala, koja mogu djelovati kao katalizatori u proizvodnji biodizela. Kolin-klorid, 4-alil-4-metil morfolin-4-ij i 1-etil-3-metilimidazolij metil sulfat su registrirani kao učinkoviti, niskotoksični i ekološki prihvatljivi katalizatori za proizvodnju biodizela u kombinaciji s mikrovalnim zračenjem.

Kemijska katalitička transesterifikacija komplicirana je zbog potrebe za pročišćavanjem otpadnih voda i potrebom za pročišćavanjem glicerina. Ti se problemi mogu izbjeći primjenom *enzimske transesterifikacije*. Zbog svojih jedinstvenih svojstava, enzimi djeluju na granicama čvrste i tekuće faze i kataliziraju reakcije hidrolize, transesterifikacije i alkoholize.

Učinkovitost enzimske proizvodnje biodizela ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su priroda i svojstva enzima, metode imobilizacije enzima, postupci predobrade, vrsta sirovine,

uvjeti ekstrakcije, uvjeti transesterifikacije i vrsti rabljenog bioreaktora.

Lipaze se koriste kao biološki katalizatori za poticanje hidrolize triacilgliceida na glicerol i masne kiseline. Prema njihovom porijeklu, lipaze se mogu klasificirati kao biljne, životinjske i mikrobne. Biljne lipaze nisu komercijalno dostupne, dok su životinjske lipaze manje stabilne i skuplje od mikrobni. Lipaze iz bakterija, gljiva i kvasaca su učinkoviti katalizatori za proizvodnju biodizela. Među poznatim mikroorganizmima koji proizvode lipazu, za proizvodnju biodizela najčešće se koriste *Candida sp.*, *Pseudomonas sp.* i *Rhizopus sp.* Lipaze izolirane iz različitih organizama imaju različitu interakciju sa supstratom, a to dovodi do razlike u prinosu biodizela. Za optimalnu proizvodnju biodizela, lipaze moraju biti sposobne pretvarati mono-, di- i trigliceride u biodizel te učinkovito esterificirati FFA.

Imobilizacija je ključni dio proizvodnje biodizela s enzimskim katalizatorima. Imobilizacija uključuje fizičko vezivanje enzima na čvrstu podlogu, koja može biti od prirodnog ili sintetičkog materijala. U usporedbi sa slobodnim enzimima, imobilizirani enzimi imaju veću stabilnost, reaktivnost i mogu se lako odvojiti i ponovno upotrijebiti. Izbor tehnike imobilizacije ovisi o prirodi supstrata, vrsti enzima i uvjetima reakcije. Uobičajene metode koje se koriste za imobilizaciju lipaza uključuju adsorpciju, kovalentno vezanje, umrežavanje i hvatanje. Materijali za imobilizaciju trebaju imati poroznu površinu koja dopušta da lipaza uđe u unutrašnjost strukture. Pore bi trebale omogućiti pristup supstratu u aktivno mjesto enzima i izlaz nastalog produkta. Kao nosači lipaza koriste se razni materijali poput polimernih smola, celita, silicijevog dioksida, keramike, nanočestica, magnetskih čestica, mikrosfera i umreženih mikrokristala obloženih proteinima. U posljednjih nekoliko godina različiti nanomaterijali postali su vrlo popularni kao nosači enzima. Pod enzimске nanonosaače podrazumijevaju se nanometali, nanočestice zlata, nanočestice hitozana, nano-silicijev dioksid, nanočestice cirkonija, nano-dijamanti, nano-grafeni i nano-vlakna. Imobilizirani enzimi mogu se podijeliti na izvanstanične i unutarstanične. Ponekad se mogu koristiti i cijele stanice za proizvodnju biodizela, gdje se imobilizacija događa istovremeno dok stanica raste, što je slučaj s fungalnima lipazama (*Rhizopus oryzae*, *Mucor circinelloides*, *Rhizopus chinensis*) [28,29].

Proizvodnja biodizela u *superkritičnim uvjetima* je izvrsna alternativa katalitičkoj transesterifikaciji. Mehanizam reakcije triglicerida s metanolom u superkritičnim uvjetima prvi su opisali Kusdian i Saka [30]. Pokazalo se da reakcija u superkritičnim uvjetima može nadvladati mnogo problema kemijske i enzimске katalitičke transesterifikacije. Nekatalitička proizvodnja biodizela u superkritičnim uvjetima premašuje tradicionalne metode reakcije u brzini i u produktivnosti. Dokazano je da je udio prinosa biodizela u superkritičnim uvjetima povećan zbog povećanja molarnog omjera ulja i otapala od 1:1 do 1:41. Reakcijski mediji

korišteni za transesterifikaciju u superkritičnim uvjetima su metanol, etanol, propanol, butanol, metil-acetat, dimetil-karbonat, dimetil-*terc*-butil-metil-eter. Povećanje gustoće uzrokuje smanjenje polariteta zbog dodavanja vodika. Zbog toga su nepolarni trigliceridi bolje otopljeni u metanolu pri superkritičnim uvjetima i tvore homogenu fazu. Topljivost triglicerida raste s povećanjem temperature i tlaka. Dodatak kootapala (tvari koje se dodaju primarnom otapalu u malim količinama kako bi povećale topljivost slabo topljivog spoja) može povećati međusobnu topljivost triglicerida i metanola. Stoga se može proizvesti biodizel u umjerenijim uvjetima. Najčešće korištena kootapala su propan, ugljikov dioksid, aceton, etan, *n*-butan, *n*-heksan, *n*-heptan i tetrahidrofuran. Superkritična proizvodnja biodizela uspješno se koristi u preradi sirovina s visokim sadržaj FFA -a, a prisutnost vode ne smanjuje proizvodnju biodizela, već čak povećava produktivnost hidrolizom triglicerida do FFA. Dakle, superkritični uvjeti omogućuju proizvodnju biodizela iz sirove biomase s visokim udjelom vlage kao što su mikroalge i isključuju korak ekstrakcije ulja tako što se istovremeno događa ekstrakcija i transesterifikacija biomase algi u biodizel. Istraživanja su pokazala da dodavanje katalizatora može dovesti do povećane učinkovitosti proizvodnje biodizela u superkritičnim uvjetima [31]. Budući da su heterogeni katalizatori pokazali nestabilnost, moguće je dodati homogene katalizatore u tragovima u superkritičnim uvjetima za povećanje prinosa biodizela.

Trenutno je superkritična transesterifikacija jedna od najperspektivnijih tehnika za veliku proizvodnju biodizela. Međutim, postoje neki nedostaci poput niske energetske učinkovitosti procesa, potrebe za visokom temperaturom i tlakom, visok omjer ulja i otapala, moguće koksanja u reaktoru itd. Ta su ograničenja učinila superkritičnu transesterifikaciju skupom te su potrebna daljnja istraživanja koja bi unaprijedila proizvodnju biodizela u superkritičnim uvjetima.

2.3.2. POMOĆNE TEHNIKE TRANSESTRIFIKACIJE

Zračenje u mikrovalnom reaktoru izravno zagrijava tekućinu umjesto konvekcije i kondukcije, stoga sprječava gubitak topline, neravnomjerno zagrijavanje i gubitak energije.

Transesterifikacija uz pomoć mikrovalova utječe na dielektrična svojstva mješavine koja sadrži polarne i ionske spojeve u ulju i otapalu koji omogućuju brzo međumolekularno miješanje i brzu transformaciju ulja u biodizel. Stoga se mikrovalnim zračenjem smanjuje vrijeme reakcije, minimizira utjecaj na okoliš i troši manje od 10% energije za postizanje istog prinosa biodizela u usporedbi s konvencionalnim metodama zagrijavanja. Međutim, opsežna primjena transesterifikacije uz pomoć mikrovalnih reaktora komplicirana je zbog male dubine

prodiranja mikrovalova. Ovaj nedostatak može se prevladati reaktorom s izvorom veće frekvencije, reaktorom veće snage ili miješanjem podloge. Imobilizirani enzimi mogu se koristiti na temperaturi 80–100°C bez smanjenja njihove aktivnosti i stabilnosti te se također mogu koristiti u proizvodnji biodizela pomoću mikrovalnog zagrijavanja [32]. Grijanje mikrovalnim reaktorom također se koristi u nekataliziranoj superkritičnoj transesterifikaciji čime se povećava brzina zagrijavanja i smanjuje potrošnja energije tijekom procesa.

Transesterifikacija uz pomoć ultrazvuka može značajno povećati prijenos mase između tekućina koje se ne miješaju u heterogenom sustavu. Kao rezultat toga, smanjuje se omjer alkohola i ulja, potrebna količina katalizatora i potrošnja energije za miješanje tekućine. Osim toga, kolaps kavitacijskih mjehurića osigurava stvaranje slobodnih radikala tijekom ultrazvuka i ubrzava kemijsku reakciju i povećava prinos biodizela. Postoje dva načina rada ultrazvuka; impulsno i kontinuirano. Impulsnim načinom rada ultrazvuka stvaraju se intervali omogućujući dobro emulgiranje reakcijske smjese bez značajnog povećanja toplinske energije. Transesterifikacija uz pomoć ultrazvuka s heterogenim katalizatorima može uzrokovati deaktivaciju katalizatora dugotrajnim radom u intenzivnim uvjetima miješanja. Utvrđeno je da se enzimsko djelovanje povećava pod niskom frekvencijom i umjerenim radom ultrazvuka [33].

2.4. PROCJENA ŽIVOTNOG CIKLUSA PROIZVODNJE I POTROŠNJE BIODIZELA

Biodizel je prvotno predložen kao obnovljiva, stabilna, jeftina, sigurna, biorazgradiva i ekološki prihvatljiva alternativa fosilnim gorivima ali zbog rastuće industrije biodizela postoje i određeni rizici. Procjena životnog ciklusa ili LCA je metodologija za procjenu utjecaja na okoliš povezanih sa svim fazama životnog ciklusa komercijalnog proizvoda, postupka ili usluge. Metodologija procjene životnog ciklusa (LCA) često se koristila za procjenu i usporedbu ekoloških, energetskih i ekonomskih aspekata proizvodnje i potrošnje biodizela.

LCA je definirana kao standardizirana ISO metoda s ciljem otkrivanja prijenosa onečišćenja s jednog koraka na drugi ili kako određeni utjecaj na okoliš djeluje na drugi. Sustavna evaluacija ravnoteže mase i energije u svim fazama proizvodnje biodizela može ukazati na manje učinkovite procese proizvodnog lanca i na način poboljšanja proizvodnje biodizela.

LCA biodizela proizvedenog iz sirovine prve i druge generacije uključuje sljedeće faze: uzgoj sirovina, transport, ekstrakciju ulja, proizvodnju biodizela i izgaranje. Za biodizel treće generacije, faza uzgoja u poljoprivredi uključuje uzgoj algi u kilogramima. Međutim, teško je

usporediti rezultate različitih LCA zbog raznolikosti i nedostatka ujednačenosti u procijenjenim jedinicama. U ovom poglavlju dan je pregled glavnih značajki LCA različitih faza proizvodnje biodizela.

2.4.1. FAZA UZGOJA SIROVINA

Faza uzgoja obuhvaća tri podfaze [34]: proizvodnja poljoprivrednih sirovina (npr. sjeme, gnojiva, pesticidi, itd.), proizvodnja kapitalnih dobara (npr. poljoprivredne zgrade i strojevi) i rad na terenu (npr. priprema zemljišta, sadnja, gnojenje, berba, itd.). Životni vijek biljke važna je točka u LCA-u biodizela prve i druge generacije. Sam odabir zemljišta ili prenamjena zemljišta za uzgoj sirovina za proizvodnju biodizela može odigrati ključnu ulogu u ukupnoj emisiji stakleničkih plinova tijekom životnog ciklusa biodizela. Gnojidba koja se koristi za povećanje prinosa energetske usjeva uzrokuje povećanje proizvodnje dušikovog oksida, a krčenje šuma smanjuje apsorpciju CO₂. Dakle, krčenje šuma, degradacija livada, sustav obrade te lokacija (temperatura zraka, sadržaj organskog ugljika u tlu) utjecat će na ekološki čimbenik poljoprivredne faze.

2.4.2. FAZE TRANSPORTA I EKSTRAKCIJE ULJA

Faza prijevoza u LCA metodologiji uključuje sljedeće podfaze [34]: prijevoz poljoprivrednih proizvoda u postrojenje za ekstrakciju ulja, transport ekstrahiranog ulja u pogon za proizvodnju biodizela i prijevoz biodizela do potrošača. Sve faze životnog ciklusa biodizela uključuju rizike od nesreća poput kvara opreme, pogreške operatera, vanjski događaji, paljenje i sl. Posljedično, to može dovesti do ozljeda, smrtnih slučajeva, gubitaka materijala te izlijevanje ulja ili goriva što bi imalo vrlo negativan utjecaj na okoliš.

2.4.3. FAZE PROIZVODNJE BIODIZELA

Faza proizvodnje biodizela može se dalje podijeliti u podfaze kao što su proizvodnja ulaznih materijala (npr. kemikalije, električna energija itd.), proizvodnja kapitalnih dobara i operacije vezane uz pogon za proizvodnju biodizela (npr. proizvodnja i rafiniranje biodizela, pročišćavanje otpadnih voda itd.). Vrsta proizvodne tehnologije biodizela značajno utječe na životni vijek gotovog proizvoda. U praksi, nakon procesa transesterifikacije ostaju nusproizvodi poput triglicerida, diglicerida, monoglicerida, estera biodizela, glicerola,

alkohola. Također, transesterifikacija je povezana s potrošnjom velike količine energije za grijanje, miješanje i korištenje katalizatora. Unatoč postojećim nedostacima, upotreba CO₂ u postupcima ekstrakcije i transesterifikacije lipida superkričnom tekućinom te primjena enzimskih katalizatora mogla bi značajno smanjiti utjecaj proizvodnje biodizela na okoliš kako je ranije opisano.

2.4.4. STUPANJ IZGARANJA

Stupanj izgaranja uzima u obzir emisije iz stacionarnih ili pokretnih motora koji rade na biodizel. U usporedbi s konvencionalnim dizelskim gorivom, utjecaj izgaranja biodizela na okoliš povezan je s nižom emisijom stakleničkih plinova, neizgorjelih ugljikovodika (UHC), ugljičnog monoksida (CO) i drugih čestica (PM) ali višom emisijom oksida dušika (NO_x).

Emisija izgaranja uglavnom ovisi o vrsti i kvaliteti biodizela, tipu motora i uvjetima rada motora. Kvaliteta biodizela ovisi o mnogim čimbenicima poput kvalitete sirovine, sastava masnih kiselina, proizvodnji i procesima predobrade. Industrijska proizvodnja biodizela regulirana je standardima ASTM D6751 u SAD-u i EN 14214 u Europskoj uniji [35], dok mnoge Azijske zemlje imaju vlastite standarde kvalitete biodizela. Performanse motora i parametri ispušnih plinova dizelskih motora mogu se promijeniti korištenjem raznih mješavina biodizel-dizel. Viša razina kisika u biodizelu u usporedbi s fosilnim gorivom dovodi do potpunog izgaranja goriva u dizelskom motoru i rezultira nižim razinama emisije UHC, CO i PM. Nadalje, ograničena koncentracija vode u biodizelu uzrokuje fenomen mikroeksplozije i dodatno stimulira zapaljivu smjesu zrak-gorivo, što je jedna od metoda smanjenja emisija NO_x i PM. Međutim, dizelsko gorivo emulgirano u vodi povećava razdoblje odgode paljenja motora i smanjuje njegove performanse. Određene aktivne tvari i aditivi se mogu koristiti kako bi poboljšali stabilnost emulzije i smanjili razdoblje kašnjenja paljenja motora. Miješanje zraka s gorivom i potpuno izgaranje biodizela može se poboljšati nanoaditivima, kao što su Al, ZnO, TiO₂ i Ag. Glavni nedostatak nanoaditiva je pojava toksičnih nanočestica u ispuhu motora [36].

3. ZAKLJUČCI

1. Proizvodnja biodizela konstantno se povećava. Iako udio proizvedenog biodizela od jestivih ulja i dalje premašuje udio proizvedenog biodizela od obećavajućih, jeftinih i stabilnih izvora poput nejestivih biljnih ulja i lipida mikroalgi, njihov udio u proizvodnji biodizela raste iz dana u dan. Korišteno ulje za kuhanje i otpadna životinjska mast također su obećavajući izvor lipida za proizvodnju biodizela.
2. Učinkovitost industrije biodizela značajno ovisi o tehnologijama ekstrakcije ulja te proizvodnje sirove biomase i biodizela. Konvencionalne kemijske metode će biti zamijenjene enzimskim i superkritičnim tehnologijama ekstrakcije i transesterifikacije koje više pridonose zaštiti okoliša te osiguravaju sigurnu i održivu proizvodnju biodizela.
3. Metodologija procjene životnog ciklusa proizvodnje i potrošnje biodizela omogućit će odabir najprikladnijih uvjeta na temelju različitih vrsta sirovina, zemljopisnog položaja, društvene situacije i drugih čimbenika. Stoga je proizvodnja biodizela izvrsna prilika da čovječanstvo dobije stabilan, siguran i obnovljivi izvor energije.

4. POPIS LITERATURE

- [1] Guo MX, Song WP, Buhain J (2015) Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **42**, 712–725. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>
- [2] Ashraful AM, Masjuki HH, Kalam MA, Fattah IMR, Imtenan S, Shahir SA, Mobarak HM (2014) Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy Convers. Manage* **80**, 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.01.037>
- [3] Nabi MN, Zare A, Hossain FM, Ristovski ZD, Brown RJJ (2017) Reductions in diesel emissions including PM and PN emissions with diesel-biodiesel blends. *Cleaner Prod.* **166**, 860–868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.096>
- [4] Pikula KS, Chernyshev VV, Zakharenko AM, Chaika VV, Waissi G, Hai LH, Hien TT, Tsatsakis AM, Golokhvast KS (2019) Toxicity assessment of particulate matter emitted from different types of vehicles on marine microalgae. *Environ. Res.* **179**, 108785. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108785>
- [5] Sitepu EK, Heimann K, Raston CL, Zhang W (2020) Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **123**, 109762. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109762>
- [6] Oh YK, Hwang KR, Kim C, Kim JR, Lee JS (2018) Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresour. Technol.* **257**, 320–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.089>
- [7] Singh D, Sharma D, Soni S, Sharma S, Kumari D (2019) Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel* **253**, 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>
- [8] Foteinis S, Chatzisyneon E, Litinas A, Tsoutsos T (2020) Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel. *Renewable Energy* **153**, 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.022>
- [9] Francis G, John O, Piergiorgio S, Mulpuri S (2020) Apomixis as a tool for development of high yielding clones and selections in *Jatropha curcas* L. *Genet. Resour. Crop Evol.* **67**, 727–743. DOI:10.1007/s10722-019-00851-0

- [10] Al-Shanableh F, Bilin M, Evcil A, Savaş MA (2020) *Int. J. Renew. Energy Res.* **10**, 400–406.
- [11] Dixit S, Kanakraj S, Rehman A (2012) Linseed oil as a potential resource for biodiesel: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **16**, 4415–4421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.042>
- [12] Barla FG, Kumar S (2019) Tobacco biomass as a source of advanced biofuels. *Biofuels.* **10**, 335–346. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1242684>
- [13] Ndiaye M, Arhaliass A, Legrand J, Roelens G, Kerihuel A (2020) Reuse of waste animal fat in biodiesel: Biorefining heavily-degraded contaminant-rich waste animal fat and formulation as diesel fuel additive. *Renewable Energy* **145**, 1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.030>
- [14] Ramesh Kumar R, Sathyaseelan P, Alphonse M, Saleem M (2020) Performance analysis of biodiesel derived from fish waste. *Int. J. Ambient Energy* **41**, 161–168. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1443501>
- [15] Yin ZH, Zhu LD, Li SX, Hu TY, Chu RY, Mo F, Hu D, Liu CC, Li B (2020) A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions. *Bioresour. Technol* **301**, 122804. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122804>
- [16] Milano J, Ong HC, Masjuki HH, Chong WT, Lam MK, Loh PK, Vellayan V (2016) Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **58**, 180–197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.150>
- [17] Ten LN, Kim JH, Chae SM, Yoo SA (2015) Fatty-acid compositions of three strains of blue-green algae biomass, a potential feedstock for producing biodiesel fuel. *Chem. Nat. Compd.* **51**, 756–757. DOI:10.1007/s10600-015-1401-x
- [18] Fotobioreaktorski sustavi za uzgoj mikroalgi. Preuzeto 12.02.2022. s <https://libertasnova.wordpress.com/2017/06/09/pogled-u-zelenu-buducnost-proizvodnja-biogoriva-iz-zelenih-algi/>
- [19] Moravvej Z, Makarem MA, Rahimpour MR (2019) Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *The Fourth Generation of Biofuel* **28**, 557–597. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>
- [20] Atabani AE, Silitonga AS, Badruddin IA, Mahlia TMI, Masjuki HH, Mekhilef S

- (2012) A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics- *Renewable Sustainable Energy Rev.* **16**, 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
- [21] Khattab RY, Zeitoun MA (2013) Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. *LWT Food Sci. Technol.* **53**, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.01.004>
- [22] Karim A, Islam MA, Khalid ZB, Faizal CKM, Khan MMR, Yousuf A (2020) Chapter 9 - Microalgal Cell Disruption and Lipid Extraction Techniques for Potential Biofuel Production. *Microalgal Cell Disruption and Lipid Extraction Techniques for Potential Biofuel Production* 129-147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00009-6>
- [23] Zhang X, Yan S, Tyagi RD, Drogui P, Surampalli RY (2014) Ultrasonication assisted lipid extraction from oleaginous microorganisms. *Bioresour. Technol.* **158**, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.132>
- [24] Obeid S, Beaufile N, Camy S, Takache H, Ismail A, Pontalier PY (2018) Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of lipids from freeze-dried microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris*. *Algal. Res.* **34**, 49–56. doi: 10.1016/j.algal.2018.07.003.
- [25] Zabeti M, Daud W, Aroua MK (2009) Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review *Fuel Process. Technol.* **90**, 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>
- [26] Kiss AA, Dimian AC, Rothenberg G (2016) Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production—Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 75–81. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505160>
- [27] Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, Bunyakiat K, Attanatho L, Jenvanitpanjakul P (2006) Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chem. Eng. J.* **116**, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.025>
- [28] Amini Z, Ilham Z, Ong HC, Mazaheri H, Chen WH (2017) State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production. *Energy Convers. Manage.* **141**, 339–353. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.049>
- [29] López EN, Medina AR, Moreno PAG, Cerdán LE, Valverde LM, Grima EM

- (2016) Biodiesel production from *Nannochloropsis gaditana* lipids through transesterification catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase. *Bioresour. Technol.* **203**, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.036>
- [30] Kusdiana D, Saka S (2004) Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour. Technol.* **91**, 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3)
- [31] Lee HS, Seo H, Kim D, Lee YWJ (2020) One-pot supercritical transesterification and partial hydrogenation of soybean oil in the presence of Pd/Al₂O₃ or Cu or Ni catalyst without H₂. *Supercrit. Fluids* **156**, 104683. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104683>
- [32] Carvalho AKF, Bento HB, Izario Filho HJ, de Castro HF (2018) *Renewable energy* **125**, 747-754. DOI: 10.1080/17518253.2020.1829099
- [33] Wang JH, Huang QD, Huang FH, Wang JW, Huang QJ (2007) *Chin J. Biotechnol.* **23**, 1121-1128. DOI: 10.1007/s00449-014-1222-5
- [34] Rajaeifar MA, Tabatabaei M, Aghbashlo M, Hemayati SS, Heijungs R (2019) *Biodiesel Production and Consumption: Life Cycle Assessment (LCA) Approach* 161–192. DOI: 10.1007/978-3-030-00985-4_8
- [35] Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA (2010) High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **14**, 1999–2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.020>
- [36] Golokhvast K, Mezhev Y, Nosyrev A, Pikula K, Razgonova M, Stratidakis A, Zakharenko A, Tsatsakis A (2020) *The advances and limitations in biodiesel production: feedstocks, oil extraction methods, production, and environmental life cycle assessment* 275-294. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1829099>

Izjava o izvornosti

Ja Mateja Jakovac izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

