

NATAŠA ĐURIŠIĆ-MLADENOVIĆ,  
ZLATICA PREDOJEVIĆ, BILJANA ŠKRBIĆ

Pregledni rad  
UDC:665.75.004.8  
doi:10.5937/ZasMat1502141D

## Priprema otpadnih ulja u proizvodnji biodizela radi smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina

*Biodizel predstavlja obnovljivo biorazgradivo gorivo, koje se smatra efikasnom alternativom fosilnom dizel gorivu. Proizvodi se prvenstveno od ulja gajenih biljaka, što utiče na njegovu visoku cenu i nekonkurentnost na tržištu u odnosu na dizel gorivo. Zbog toga, jeftine, nejestive sirovine, tzv. sirovine 2. generacije, imaju značajan potencijal u proizvodnji biodizela. U radu je predstavljen potencijal otpadnih biljnih ulja kao sirovina za biodizel, kao i negativan uticaj povećanog sadržaja slobodnih masnih kiselina (SMK) u njima na proizvodnju biodizela konvencionalnim postupcima. Analizirani su postupci smanjenja sadržaja SMK; poseban osvrt je dat na kiselo katalizovanu esterifikaciju, uz pregled istraživanja u kojima se koristi sumporna kiselina.*

**Ključne reči:** biodizel, otpadna ulja, slobodne masne kiseline, esterifikacija, sumporna kiselina

### 1. UVOD

Sa saznanjem o ograničenosti rezervi fosilnih goriva, koje će po procenama trajati još oko 50-90 godina [1,2], kao i negativnom uticaju ovih goriva na životnu sredinu i globalne klimatske promene, započeta su, naročito pred kraj 20. veka, intenzivna istraživanja i razvoj tehnologija proizvodnje goriva iz različitih vrsta biomase, kao jedinog izvora obnovljive energije, koji se može konvertovati u tečna goriva. S obzirom da u ukupnoj potrošnji fosilnih goriva u sektoru transporta, najveći udeo se odnosi na dizel goriva [3], posebno je naglašena potreba i važnost iznalaženja alternativnog dizel goriva, koje bi se dobijalo iz obnovljivih sirovina i u skladu sa principima održivog razvoja, što podrazumeva zadovoljavanje potreba sadašnje populacije ne ugrožavajući potrebe budućih generacija [4].

Upravo biodizel predstavlja obnovljivo gorivo, koje po svojim osobinama predstavlja dobru biorazgradivu alternativu fosilnom dizelu. Za razliku od dizela, ovo biogorivo sadrži zanemarljive količine korozivnih i/ili toksičnih jedinjenja, poput jedinjenja sumpora i aromata.

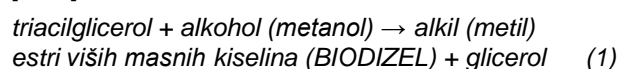
Međutim, biodizel se za sada prvenstveno proizvodi od jestivih ulja gajenih biljaka, što utiče na njegovu visoku cenu i nekonkurentnost na tržištu u odnosu na fosilni dizel. Zbog toga, jeftine lipidne sirovine, kao što su otpadna ulja i životinjske masti, imaju značajan potencijal u proizvodnji biodizela. Proizvodnja biodizela iz otpadnih (iskorišćenih) ulja [5-7] i masti [8] pored toga što predstavlja alternativu postojećim sirovinama za održivu proizvodnju biodizela, istovremeno predstavlja i način rešavanja problema odlaganja ogromnih količina otpadnog materijala sa značajnom energetskom vrednošću. Međutim, čest problem jeftinih lipidnih sirovina, kao što su otpadna ulja, je povećani sadržaj

slobodnih masnih kiselina (SMK), koje negativno utiču na efikasnost konvencionalnih procesa proizvodnje biodizela.

Rad ima za cilj da nakon kratkog osvrta na proizvodnju biodizela iz ulja gajenih kultura, predstavi potencijal otpadnih ulja kao sirovine za biodizel, i da ukaže na probleme vezane za povećani sadržaj SMK u ovim uljima pri konvencionalnom postupku proizvodnje biodizela. U radu su predstavljeni mogući načini pripreme sirovine sa velikim sadržajem SMK, sa posebnim osvrtom na metodu esterifikacije u prisustvu kiselih katalizatora, dajući pregled istraživanja u kojima se koristi sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kao najpristupačniji kiseli katalizator.

### 2. BIODIZEL PRVE GENERACIJE

Pod biodizelom se podrazumevaju alkil (metil) estri viših masnih kiselina dobijeni iz triglicerida (triacilglicerola) jestivih, nejestivih ili otpadnih biljnih ulja, životinjskih masti ili algi procesom transesterifikacije sa alkoholom (najčešće metanolom) u prisustvu katalizatora (baza, kiselina ili enzima) [9,10]:



Biodizel se konvencionalnom (fosilnom) dizelu može dodati u manjoj (1,5-5%) ili većoj (5-30%) količini, bez značajnijih izmena u konstrukciji motora. Jedino se mora voditi računa o češćoj zameni uljnih filtera zbog deterđentskih osobina biodizela, koji rastvara naslage dobijene procesom sagorevanja gorive smeše. Mešavine biodizela i dizela nose oznaku „BXX“, gde XX označava procentualni sadržaj biodizela. Na tržištu se nalaze sledeći proizvodi: B5 (5% biodizel i 95% dizel), B7 (7% biodizel i 93% dizel), B20 (20% biodizel i 80% dizel) i čist biodizel (B100) [9]. U slučaju smesa B20 i onih sa manjim sadržajem biodizela, postojeći dizel motori ostvaruju zadovoljavajući rad bez prethodnih modifikacija.

Adresa autora: Univerzitet u Novom Sadu,  
Tehnološki fakultet Novi Sad

Rad primljen: 16. 12. 2014.

Rad prihvaćen: 09. 02. 2015.

Zanimljivo je napomenuti da je biodizel prvo alternativno gorivo s karakteristikama definisanim odgovarajućim standardom: prvi nacionalni standard za biodizel donela je Austrija ÖN C1191, u kojoj je izgrađeno i prvo pilot postrojenje 1985. [9]; evropski standard EN14214 usvojen prvi put 2003. god. definiše zahteve i metode ispitivanja metil-estara masnih kiselina za korišćenje u dizel-motorima i za zagrevanje, s tim da je do sada više puta izvršena njegova revizija i dopuna [11]. Standard SRP EN 590 [12], koji definiše zahteve i metode ispitivanja dizel goriva, predviđa da gorivo za vozila sa dizel motorom sadrže do 7 zapr.% metilestara masnih kiselina.

Obnovljeni interes i proizvodnja biodizela započeli su '70-tih godina 20. veka; količine proizvedenog biodizela rastu iz godine u godinu sa srednjim godišnjim rastom od oko 17% u periodu od 2007. god. do 2012. god. u Evropskoj uniji [13]. Proizvodni kapaciteti u Evropskoj uniji u 2012. god. iznosili su 23,5 miliona tona biodizela, pri čemu najveće kapacitete imaju Nemačka, Španija, Francuska, Italija i Holandija; u 2011. god. ukupna proizvodnja biodizela u EU iznosila je 8,6 miliona tona, od toga u Nemačkoj je proizvedeno 2,8 miliona tona, a u Francuskoj 1,8 miliona tona [13].

Kao preovlađujuće sirovine za proizvodnju biodizela (preko 95%) koriste se biljna ulja gajenih kultura: oko 84% svetske proizvodnje biodizela se bazira na repičinom ulju, zatim na suncokretovom (13%), palminom (1%) i ulju soje (2%) [14]. Raspostranjenost sirovina za proizvodnju biodizela, zavisi od klimatskih uslova pogodnih za gajenje odgovarajuće biljne kulture, tako da su sirovine najznačajnije za proizvodnju biodizela u Evropi uljana repica, suncokret i soja, u Americi soja, a u zemljama Azije uljana palma [15,16].

Međutim, s obzirom da ove biljke imaju primenu i u proizvodnji hrane i/ili stočne hrane, ili se pak za njihovo gajenje koriste obradivo zemljište, biodizel dobijen od ulja gajenih biljaka, spada u tzv. biogoriva 1. generacije, čija je proizvodnja, naročito u poslednjim decenijama, praćena velikom pažnjom naučne javnosti i medija, kao i raznim konverzama i političkim debatama u vezi opravdanosti korišćenja ovih goriva zbog njihovog uticaja na cenu hrane i narušavanje životne sredine (npr. krčenje šuma radi dobijanja novih obradivih površina i time posredni uticaj na ciklus kruženja ugljenika u prirodi (prvenstveno na sadržaj ugljen dioksida u vazduhu) i na efekat staklene bašte, itd.). Održiva i ekonomska proizvodnja biogoriva 1. generacije je ograničena usled [17]: visokih troškova proizvodnje i prerade, koji često zahtevaju državne subvencije kako bi bili konkurentni ceni goriva iz fosilnih sirovina; visoka cena proizvodnje i prerade je posledica visoke cene polaznih sirovina koje u velikom udelu učestvuju u krajnjoj ceni proizvoda; potreba za obradivim zemljištem i vodom, resursima koji su potrebni i za proizvodnju hrane

[18], što je i dovelo do konkurencije u korišćenju zemljišta, iako gajenje useva radi dobijanja biomase (jednog od izvora obnovljive energije) zauzima manje od 2% obradivog zemljišta u svetu [17]; povećanja cene hrane zbog istovremenog korišćenja sirovina za proizvodnju biogoriva i u ishrani ljudi i životinja [17].

S obzirom na brojna ograničenja u proizvodnji biogoriva 1. generacije, sve veći značaj u istraživanjima proizvodnje biogoriva dobijaju sirovine, koje se ne koriste u proizvodnji hrane; biogoriva dobijena od ovakvih sirovina spadaju u tzv. biogoriva 2. ili 3. generacije, a u literaturi se može naći i njihov zajednički naziv - biogoriva narednih generacija ili napredna biogoriva [19].

### 3. BIODIZEL IZ NEJESTIVIH ULJA

Osnovna razlika između biodizela 1. generacije i biodizela narednih generacija (u literaturi se može naći i pojam „održivi“ biodizel [19]) je u njihovim sirovinama: dok se za proizvodnju biodizela 1. generacije koriste jestiva ulja gajenih biljaka, sirovine za proizvodnju biodizela narednih generacije su nejestive lipidne sirovine (nejestiva biljna ulja, otpadna ulja i masnoće, ulje algi). U pogledu sastava, a time i osobina samog goriva, ne postoji bitna razlika između biodizela dobijenih od jestivih i nejestivih sirovina: hemijski, to su alkil (metil) estri viših masnih kiselina, dobijeni transesterifikacijom triglicerida prisutnih u sastavu polaznih ulja, karakterističnih za same biljke i uslove njihovog uzgoja. Kvalitet biodizela, bez obzira na korišćenu sirovinu, mora biti usklađen sa postojećim standardima (SRPS EN 14214:2012). U dobijanju biodizela iz sirovina 1. generacije odnosno biodizela narednih generacija postoje razlike u pripremi sirovina narednih generacija, koje još uvek nemaju konvencionalni način primene.

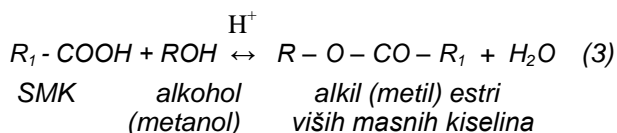
Postoji veliki broj biljnih vrsta (više od 350) čiji se razni delovi (plodovi, semenke, koštice plodova, i sl.), bogati lipidima, mogu smatrati izvorom nejestivih biljnih ulja kao alternativnom sirovinom za dobijanje biogoriva. Za gajenje ovih vrsta može se koristiti zemlja lošijeg kvaliteta sa manjim agrotehničkim ulaganjima, a s obzirom da dobijena ulja često sadrže opasne (toksične) sastojke, ne koriste se u ishrani ljudi i životinja [20]. Sve to utiče da je njihova cena niska, posledično utičući i na smanjenje cene biodizela, koji bi se dobijao iz njih. Međutim, periodičnost kultivacije, zavisnost od klimatskih uslova, neponovljivi, ponekad mali prinosi ulja na marginalnom zemljištu, otežano prikupljanje sa različitih lokacija su glavni nedostaci korišćenja nejestivih ulja kao sirovine za dobijanje biodizela. Pri tome, najveći broj biljaka kao izvor nejestivih ulja se može naći u Aziji, Južnoj Americi i Africi [21]. Ovakva ulja često sadrže velike količine SMK, na primer, sirovo ulje jatrofe može da sadrži 12-14 mas.% SMK [3, 22], sirovo ulje duvana oko 17 mas.% SMK [23], sirovo ulje biljke *Zanthoxylum bungeanum* i do 25 mas.% [24].



Jedna od novijih metoda pripreme otpadnih ulja zasniva se na korišćenju glicerina za uklanjanje SMK pri povećanim temperaturama (200°C) uz primenu cink-hlorida kao katalizatora i nastajanje monoglicerida i diglicerida; međutim, ovakva priprema značajno povećava cenu biodizela [7].

Najnovija istraživanja procesa esterifikacije otpadnih ulja uključuju korišćenje jonskih tečnosti (tečnih soli), kao što je na primer butil-metil imidazolium hidrogensulfat: utvrđeno je da 5 mas.% ove jonske tečnosti u odnosu na ulje, uz molarni odnos metanola i ulje od 15:1, dovodi do smanjenja SMK u otpadnom palminom ulju iz restorana sa 4 mg KOH/g na manje od 1 mg KOH/g u roku 60 minuta pri temperaturi 160°C [35]. Bez obzira na potencijal ovih tečnosti, cena njihove primene, kao i uslovi primene (visoka temperatura) značajno poskupljuju ovakvu esterifikaciju jeftinih sirovina.

U ovom momentu, kiselinska esterifikacija predstavlja najekonomičniji i često primenjivan način pripreme sirovine sa povećanim sadržajem SMK. Prilikom esterifikacije, u prisustvu kiselog katalizatora, SMK reaguju sa alkoholom, pri čemu nastaju alkil estri masnih kiselina i voda:



Ova reakcija se može iskoristiti i za prevođenje triglicerida u biodizel, s obzirom da su kiseli katalizatori tolerantiji na prisustvo SMK od baznih, ali reakcija kisele transesterifikacije je suviše spora (sporija i do 4000 puta pri istoj količini katalizatora u reakcionoj smeši odnosu na baznu transesterifikaciju [9]) da bi se ekonomično koristila u proizvodnji biodizela [36,37].

Postoje različiti tipovi kiselih katalizatora; u osnovi se dele na:

- homogene, tečne katalizatore u vidu jakih kiselina, kao što su sumporna, hlorovodonična, *p*-toluensulfonska kiselina, trifluorometan sulfonska kiselina, i
- heterogene, čvrste katalizatore, kao što su zeoliti, sulfatni metalni oksidi, hidrotalciti, heteropolikiseline, jonoizmenjivačke smole, i sl.

Veću komercijalnu primenu imaju homogeni katalizatori u procesu esterifikacije radi pripreme ulja i smanjenja sadržaja SMK u njima, jer su efikasniji i jeftiniji u odnosu na heterogene katalizatore. Međutim, ovi katalizatori utiču na koroziju postrojenja, nastajanja značajnih količina otpadne vode i povećavaju troškove proizvodnje zbog dodatne separacije i neutralizacije, kao i teškoća pri regeneraciji katalizatora [38].

Korišćenje heterogenih katalizatora pojednostavljuje proces esterifikacije, jer se mogu lako razdvojiti od reakcione smese, što omogućava njihovu

regeneraciju i višestruko korišćenje, uz manje količine otpada, a time i manji negativni uticaj na životnu sredinu u odnosu na homogene katalizatore. Osnovni nedostatak korišćenja čvrstih katalizatora je njihova visoka cena. Među heterogenim katalizatorima, katjonske jonoizmenjivačke smole se najčešće koriste u procesima esterifikacije, jer pružaju selektivnost u pravcu željenih proizvoda [38]. U radu [39] su uporedno ispitane aktivnosti jonoizmenjivačkih smola komercijalnih naziva Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-16 i Dowex HCR-W2, pri esterifikaciji otpadnog ulja i zaključeno je da se postiže mali stepen konverzije SMK u otpadnom ulju primenom jonoizmenjivačkih smola Amberlyst od samo 45% pri optimalnim uslovima: 20 zapr.% metanola, 60°C, 2 mas.% katalizatora, 3 h. S druge strane, Feng i sar. [40] su sa jonoizmenjivačkom smolom NKC-9 postigli konverziju SMK od 90% u toku 3 h korišćenjem 18 mas.% katalizatora na 66°C.

## 5. ESTERIFIKACIJA U PRISUSTVU SUMPORNE KISELINE

Najčešće korišćeni kiseli katalizator u procesu esterifikacije je lako dostupna i jeftina sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Parametri koji utiču na kiselu esterifikaciju su:

- količina kiselog katalizatora,
- molarni odnos alkohola (najčešće metanola) i ulja koje se tretira,
- reakciona temperatura i
- vreme reakcije.

Postoji odstupanje između ovih parametara, prvenstveno količine katalizatora i metanola, primenjenih u laboratorijskim i industrijskim uslovima, naročito u slučaju ulja sa sadržajem SMK ispod 15 mas.% [33]. Pored toga, postoji značajna razlika između optimalnih uslova esterifikacije ulja različitog porekla sa približno istim sadržajem SMK, tabela 1.

Američka Laboratorija za obnovljivu energiju (USA National Renewable Energy Laboratory (NREL), [33] preporučila je sledeće količine sumporne kiseline i metanola pri esterifikaciji ulja radi smanjenja sadržaja SMK: 2,25 g metanola i 0,05 g na svaki gram SMK u ulju koje se tretira.

U tabeli 1, uporedno su prikazani uslovi esterifikacije nejestivih ulja i procenat konverzije SMK postignut u različitim studijama u kojima je ispitivana primena H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sadržaj SMK u ovim studijama kretao se u širokom opsegu, od manje od 1 mas.% pa čak do 50 mas.%. Vreme trajanja reakcije je obično od 30 min do 3 časa. Temperatura pri kojoj se izvodi esterifikacija u prisustvu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je obično 60°C, što se smatra optimalnom temperaturom sa ekonomske tačke, pri kojoj dolazi i do minimalnih gubitaka metanola usled ispravanja [44].

U većini ispitivanja esterifikacije sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (tabela 1) postignuto je smanjenje polaznog sadržaja SMK na zadovoljavajuće malu vrednost, ispod 2 mas.%, što je maksimalna vrednost za uspe-

šno izvođenje alkalne transesterifikacije. Smanjena konverzija SMK (sa krajnjim sadržajem SMK iznad 2 mg KOH/g) uočena je u slučaju primene manjih doza sumporne kiseline. U većini studija citiranih u Tabeli 1, količina  $H_2SO_4$  kretala se u opsegu 1-2,5 mas.%; Predojević i sar. [41] su utvrdili da je optimalno smanjenje SMK u otpadnom palminom ulju sa 50 mas.% na manje od 2 mas.% SMK moguće postići pri nešto većoj količini ovog katalizatora od 4,6 mas.% (tj. 4,6 g  $H_2SO_4$ / 100 g ulja, tj. 9,2 g  $H_2SO_4$  na polaznih 200 g tretiranog ulja), što je skoro duplo veće od NREL preporuke po kojoj je na 200 g ulja sa 50 mas.% SMK potrebno koristiti 5 g  $H_2SO_4$ . Canacki i Van Gerpen [37] su takođe ispitivali efikasnost esterifikacije primenjujući, između ostalog, različite količine sumporne kiseline, pri čemu su tek sa 15 mas. % i 25 mas.%, postigli zadovoljavajuće smanjenje početnog sadržaja SMK u tretiranoj sintetičkoj smesi kojom su simulirali hemijski sastav životinjske masti (tabela 1). Isti autori preporučuju dvostepenu esterifikaciju kao efikasniji način smanjenja velikih sadržaja SMK uz manje ukupne utroške kiseline i metanola, tabela 1: nakon izvođenja prvog stepena esterifikacije, smesa metanola i vode, koja nastaje tokom reakcije konverzije SMK u metil estre viših masnih kiselina (reakcija 3) se uklanja, a zatim se dodaje sveža količina kiseline i metanola u ulje tretirano u prvom stepenu, čime se postiže dalje smanjenje SMK. Iako su obično dva stepena esterifikacije dovoljna, u principu se esterifikacija može ponoviti više puta dok se ne postigne zadovoljavajuće smanjenje sadržaja SMK. Canacki i Van Gerpen [48] su pokazali da je nastajanje

vode u reakciji (3) glavni razlog zaustavljanja kiselinske esterifikacije, te se njenim uklanjanjem između pojedinih stepena esterifikacije, uz dodatak metanola i kiseline, nastavlja konverzija SMK.

U kiseloj esterifikaciji, kao alkohol najčešće se koristi metanol, tabela 1. Radi potpunog prevođenja SMK u metil estre masnih kiselina prema jednačini (3), stehiometrijski molarni odnos metanola i ulja iznosi 1:1. Međutim, u praksi, primenjuje se znatno veće količine metanola u odnosu na ulje od ovog stehiometrijskog odnosa kako bi se ravnoteža reakcije pomerila u pravcu stvaranja proizvoda [49]: obično se primenjuje molarni odnos metanola i ulja od 6:1, tabela 1; u nekim studijama su primenjivani i veći molarni odnosi čak i 18:1, 20:1 i 40:1, tabela 1. U radu [23] utvrđeno je da se sa povećanjem molarnog odnosa metanola i sirovine, brzina reakcije esterifikacije povećava, a kiselinski broj sirovine značajno smanjuje (ispod 1 mg KOH/g) nakon 25 i 50 minuta reakcije. Postoje i pokušaji rada sa etanolom [37,46]. Canacki i Van Gerpen [37] su poredili efikasnost esterifikacije sa metanolom i etanolom i zaključili da iako se u prisustvu etanola dolazi brže (u kraćem periodu) do smanjenja sadržaja SMK do neke konstantne vrednosti u odnosu na metanol (na primer, u 15 minuta sa etanolom naspram 1 časa sa metanolom), verovatno kao posledica bolje rastvorljivosti ulja u etanolu, ukupno smanjenje SMK je manje (3 mg KOH/g sa etanolom u odnosu na <1 mg KOH/g sa metanolom).

Tabela 1 - Poređenje uslova postignutih u različitim studijama posvećenim esterifikaciji nejestivih ulja i masti sa povećanim sadržajem slobodnih masnih kiselina (SMK) primenom sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ )

Izvor	Sirovina	Početni sadržaj SMK, mas. % ili mg KOH/g	Zaostali sadržaj SMK u tretiranom ulju, mas.% ili mg KOH/g	Postignuto smanjenje SMK u %	Uslovi pri kojima je postignuto odgovarajuće smanjenje SMK
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	10,1 mas. %	80	1,84 mas. % $H_2SO_4$ , 3:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	5,57 mas. %	89	1,84 mas. % $H_2SO_4$ , 6:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	3,22 mas. %	94	1,84 mas. % $H_2SO_4$ , 9:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	2,56 mas. %	95	4,60 mas. % $H_2SO_4$ , 3:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	1,79 mas. %	96	4,60 mas. % $H_2SO_4$ , 6:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[41]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	50 mas. %	1,31 mas. %	97	4,60 mas. % $H_2SO_4$ , 9:1 MeOH - sirovina, 2 h, 65°C
[42]	otpadno ulje iz proizvodnje palminog ulja	23,2 mas. %	<2 mas. %	91	0,75 mas. % $H_2SO_4$ , 8:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas. % palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	1,77 mg KOH/g	96	5 mas. % $H_2SO_4$ u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas. % palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	0,67 mg KOH/g	98	15 mas. % $H_2SO_4$ u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas. % palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	0,54 mg KOH/g	99	25 mas. % $H_2SO_4$ u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas. % palmitinske)	91,73 mg	18,82 mg KOH/g	79	5 mas. % $H_2SO_4$ u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h,

	kiseline)	KOH/g			60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas.% palmitinske kiseline)	91,73 mg KOH/g	8,09 mg KOH/g	91	15 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas.% palmitinske kiseline)	91,73 mg KOH/g	6,25 mg KOH/g	93	25 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas.% palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	3,63 mg KOH/g	91	5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas.% palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	3,57 mg KOH/g	91	15 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas.% palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	3,00 mg KOH/g	93	25 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas.% palmitinske kiseline)	91,73 mg KOH/g	8,09 mg KOH/g	93	5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas.% palmitinske kiseline)	91,73 mg KOH/g	5,60 mg KOH/g	93	15 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 40 mas.% palmitinske kiseline)	91,73 mg KOH/g	6,45 mg KOH/g	93	25 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 9:1 EtOH - sirovina, 1 h, 75°C
[37]	sintetička smesa (ulje soje sa 20 mas.% palmitinske kiseline)	41,33 mg KOH/g	1. stepen: 2,87 mg KOH/g 2. stepen: < 2 mg KOH/g	95	dvostepena esterifikacija: 1. stepen: 5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 10:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C 2. stepen: 5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 6:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	životinjska masnoća	25,15 mg KOH/g	14,63 mg KOH/g	42	5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 7,4:1 MeOH u odnosu na SMK, 30 min h, 60°C
[37]	životinjska masnoća	25,15 mg KOH/g	1. stepen: 5,22 mg KOH/g 2. stepen: 1,64 mg KOH/g za 20:1 MeOH ili 1,19 mg KOH/g za 30:1 ili 0,74 za 40:1 MeOH	97 (maksimalno za 40:1 MeOH - sirovina)	dvostepena esterifikacija: 1. stepen: 5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 20:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C 2. stepen: 5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 20:1 ili 30:1 ili 40:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[37]	životinjska masnoća	66,08 mg KOH/g	1,98 mg KOH/g	97	dvostepena esterifikacija: 1. stepen: 10 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 20:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C 2. stepen: 5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 40:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[43]	ulje karandže	20 mas.%	3,9 mg KOH/g	80	0,5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 6:1 MeOH - sirovina, 1 h, 65°C
[44]	modelna smesa ulja (suncokretovo:sojino 1:1)	13 mg KOH/g	nije dato	97	2,5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 6:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[44]	otpadno ulje iz domaćinstva	1,4 mg KOH/g	nije dato	97	2,5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 6:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[44]	otpadno ulje iz restorana	4,9 mg KOH/g	nije dato	97	2,5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 6:1 MeOH - sirovina, 1 h, 60°C
[45]	smesa sirovog palminog i ulja kaučukovca 1:1	11,9 mas.% (31,9 mg KOH/g)	<0,6 mas.%	95	0,5 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 15:1 MeOH - sirovina, 3 h, 65°C
[23]	sirovo ulje semena duvana	35 mas.%	<2 mas.%	95	2 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 13:1-18:1 MeOH - sirovina, 25-50 min, 60°C
[46]	sirovo palmino ulje	7,5 mas.%	<2 mas.%	73	4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u odnosu na SMK, 24:1 EtOH u odnosu na SMK, 1 h, mikrotalasna
[47]	sirovo ulje semena jatrofe	14,9 mas.%	<1 mas.%	93	1 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,6 mas.% MeOH - sirovina, 1 h, 50°C
[24]	sirovo ulje semena <i>Zanthoxylum bingeanum</i>	45,51 mg KOH/g	1,16 mg KOH/g	97	2 mas.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 24:1 mas.% MeOH - sirovina, 80 min, 60°C

MeOH - metanol; EtOH – etanol

## 6. ZAKLJUČAK

Efikasno korišćenje jeftinih, otpadnih lipidnih sirovina predstavlja jedan od izazova, koji se postavlja ispred održive proizvodnje biodizela. Veliki potencijal otpadnih ulja prepoznat je i u evropskoj direktivi 2009/28/EC, po kojoj biodizel proizveden od otpadnih biljnih ulja ili životinjskih masti smanjuje emisiju gasova staklene bašte oko 88%, značajno više u odnosu na biodizel 1. generacije, kojim se ostvaruje smanjenje emisije u opsegu 36- 62% [50].

Oslanjajući se na, u sadašnjim uslovima, konvencionalnu proizvodnju biodizela homogenom bazno katalizovanom transesterifikacijom, u rešavanju ovog izazova, veliki značaj ima sagledavanje problema smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina (SMK) otpadnih ulja i to na način prihvatljiv kako sa ekonomskog, tako i stanovišta zaštite životne sredine.

Korišćenje sumporne kiseline pri esterifikaciji ulja sa velikim sadržajem SMK danas predstavlja pretežno zastupljen način pripreme ovakvih sirovina radi dalje proizvodnje biodizela homogenom alkalnom transesterifikacijom. Postoje brojni primeri uspešne primene sumporne kiseline u smanjenju polaznog sadržaja SMK i preko 93%, uz ostvarenje krajnjeg sadržaja SMK ispod maksimalno nivoa od 2 mg KOH/g ulja, preporučenog kao preduslov za uspešnu alkalnu transesterifikaciju. Pri tome, sadržaj SMK u polaznoj sirovini može se naći u širokom rasponu, čak i do 50 mas. %.

Međutim, upotreba sumporne kiseline pri esterifikaciji sirovine povezana je sa nekoliko veoma značajnih problema, koje je potrebno rešiti: a) uklanjanje vode, koja nastaje tokom esterifikacije, radi sprečavanja stvaranja sapuna u sledećem koraku alkaline transesterifikacije; b) regeneracija upotrebene kiseline, c) korozivno dejstvo kiseline na opremu i d) negativan uticaj kiseline na životnu sredinu.

Radi prevazilaženja navedenih nedostataka korišćenja sumporne kiseline, istraživanja su usmerena na pronalaženje novih načina pripreme nejestivih, jeftinih sirovina za biodizel radi smanjenja SMK, kao što je primena heterogenih, čvrstih katalizatora. Njihova dobra strana je što se mogu lako odvojiti od tretirane sirovine, male su korozivnosti i prihvatljivi su sa aspekta zaštite životne sredine. Međutim, nedostaci korišćenja heterogenih katalizatora su: deaktivacija usled nečistoća prisutnih u otpadnim uljima kao što su voda i jedinjenja fosfora (što se može prevazići prethodnim uklanjanjem ovih nečistoća [51]), i visoka cena ovih katalizatora.

U prevazilaženju navedenih problema pri primeni  $H_2SO_4$  kao i čvrstih katalizatora, brojna istraživanja su usmerena na nekatalitičke procese dobijanja biodizela u nadkritičnim uslovima [10] ili primenu biokatalizatora (enzima [52]). Međutim, reakcioni uslovi izvođenja ovakve metanolize podrazumevaju visoku temperaturu (275-325°C) i pritisak (iznad 8,1 MPa), kao i visoka cena enzimskih katalizatora, predstavljaju glavnu prepreku u industrijskoj primeni ovih postupaka.

U cilju iskorišćenja ogromnog potencijala nejestivih i naročito otpadnih ulja, neophodno je istraživanja usmeriti u pravcu prevazilaženju negativnog uticaja prisutnih SMK na prinos i kvalitet nastalog biodizela, sagledavajući pri tome unapređenje postojećih procesa kako sa aspekta racionalizacije potrošnje energije, radi ekonomske cene dobijanja biodizela i komercijalizacije samog procesa, tako i aspekte zaštite materijala i životne sredine.

## Zahvalnica

*Rad je deo projekta 172050, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

## LITERATURA

- [1] Speight J.G. (2015): Chapter 1 - Occurrence and Formation of Crude Oil and Natural Gas. In Handbook of Offshore oil and Gas Operation, Elsevier, pp. 1-43.
- [2] Russo D., Dassisti M., Lawlor V., Olabi, A.G. (2012) State of the art of biofuels from pure plant oil. Renew. Sust. Energ. Rev. 16, pp. 4056-4070.
- [3] Srivastava A., Prasad, R. (2000) Triglycerides-based diesel fuels. Renew. Sust. Energ. Rev., 4, pp.111-133.
- [4] <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/sustainable-production-and-consumption>: Sustainable production and consumption, 2014.
- [5] Predojević Z., (2008) The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. Fuel, 87, pp. 3522-3528.
- [6] Predojević Z., B. Škrbić B. (2009) Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils. J. Serb. Chem. Soc. 74, pp. 993-1007.
- [7] Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Mazaheri H. (2013) A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. Appl. Energ. 104 pp. 683-710.
- [8] Banković-Ilić I.B., Stojković I.J., Stamenković O.S., Veljković V.B., Hung Y-T. (2014) Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. Renew. Sust. Energy Rev. 32, pp.238-254.
- [9] Predojević Z., (2010): Goriva iz biomase-bioetanol i biodizel, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet.

- [10] Veljković V.B., Stamenković O.S. (2012) Perspektivne tehnologije dobijanja biodizela. *Zaštita materijala*, 53, pp. 281-291.
- [11] SRPS EN 14214 (2012) - Tečni naftni proizvodi - Metilestri masnih kiselina (MEMK) za korišćenje za dizel-motore i zagrevanje - Zahtevi i metode ispitivanja
- [12] SRPS EN 590 (2014) - Goriva za motorna vozila - Dizel-gorivo - Zahtevi i metode ispitivanja
- [13] [www.ebb-eu.org/stats.php](http://www.ebb-eu.org/stats.php): Statistics-The EU biodiesel industry. European Biodiesel Board.
- [14] Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S. (2008) Feasibility of edible oil vs, non-edible oil vs, waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* 33, pp.1646-1653.
- [15] A. Pandey, *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, 2009
- [16] [http://www.attra.ncat.org/attra-pub/PDF/biodiesel\\_sustainable.pdf](http://www.attra.ncat.org/attra-pub/PDF/biodiesel_sustainable.pdf): A. Kurki, A. Hill, M. Morris. *Biodiesel: The Sustainability Dimensions*. National, Sustainable Agriculture Information Service, 2006.
- [17] Sims R.E.H., Mabee W., Saddler J.N., Taylor M. (2010) An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technol.* 101, pp. 1570–1580.
- [18] Ajanović A. (2011) Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices? *Energy* 36, pp. 2070-2076.
- [19] <http://www.biofuelstp.eu/advancedbiofuels.htm>: European Biofuels Technology Platform, Advanced Biofuels in Europe.
- [20] Attabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Irfan Anjum Badruddin, Fayaz H. (2013) Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew. Sust. Energy Rev.* 18, pp. 211-245.
- [21] Škrbić B., Cvejanov J., Đurišić-Mladenović N. (2015) Chemometric characterization of vegetable oils based on the fatty acid profiles for selection of potential feedstocks for biodiesel production, *J. Biobased Mater. Bioenerg.* (*accepted article*)
- [22] Worapun L., Pianthong K., Thaiyasuit P. (2012) Two-step biodiesel production from crude jatropha curcas L. oil using ultrasonic irradiation assisted. *J. Oleo. Sci.* 61, pp. 165.
- [23] Veljković V.B., Lekićević S.H., Stamenković, O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L. (2006) Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana Tabacum L.*) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel* 85, pp. 2674.
- [24] Zhang J., Jiang L. (2008) Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technol.* 99, pp. 8995.
- [25] Jurac Z. (2011) Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete. doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet.
- [26] Kulkarni M.G., Dalai A.K. (2006) Waste Cooking Oil – An Economical Source for biodiesel: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, pp. 2901-2913.
- [27] [www.ddgs.umn.edu/prod/groups/cfans/@pub/@cfans/@ansci/documents/asset/cfans\\_asset\\_413801.pdf](http://www.ddgs.umn.edu/prod/groups/cfans/@pub/@cfans/@ansci/documents/asset/cfans_asset_413801.pdf): Tiffany D.J. The growth of alternative fuels: Minesota and U.S perspectives, Submitted for a joint conference of University of Minnesota, University of Padova, University of Bologna, 2002,
- [28] Ki Lin C.S., Pfaltzgraff L.A., Herrero-Davila L., Mubofu E.B., Abderrahim S., Clark J.H., Koutinas A.A., Kopsahelis N., Stamatelou K., Dickson F., Thankappan S., Mohamed Z., Brocklesby R., Luque R. (2013) Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels, Current situation and global perspective. *Energy Environ. Sci.* 6, pp. 426-464.
- [29] Tešić M., Kiss F., Janković V. (2008) Mogućnost proizvodnje i korišćenja biodizela u AP Vojvodini, Novi Sad, Vojvođanska akademija nauka i umetnosti.
- [30] Hayyan A., Alam M.Z., Mirghani M.E.S., Kabbashi N.A., Hakimi N.I.N.M., Siran Y.M., Tahiruddin S. (2010) Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step process. *Bioresource Technol.* 101, pp. 7804-7810.
- [31] MPOB (2010) Refining technology of sludge oil for industrial applications. Malaysian Palm Oil Board, Ministry of Plantation Industries and Commodities, Malaysia, MPOB Information Series, ISSN 1511-7871, MPOB TT No. 457.
- [32] Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N. (2008) Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* 87, pp. 2355–2373.
- [33] Chai M., Tu Q., Lu M., Yang Y.J. (2014) Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Process. Technol.* 125, pp. 106-113.
- [34] Turkay S., Civelekoglu H. (1991) Deacidification of sulfur olive oil. I. Single-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68, pp. 83–86.
- [35] Ullah Z., Bustam M.A., Man Z. (2015) Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. *Renew. Energ.* 77, pp. 521-526.
- [36] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.* 87, pp. 1083-1095.
- [37] Canakci M., Van Gerpen J. (2001) Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans ASAE* 44, pp.1429-1436.
- [38] Abidin S.Z., Haigh K.F., Saha B. (2012) Esterification of free fatty acids in used cooking oil using ion-exchange resins as catalysts: an efficient pretreatment method for biodiesel feedstock. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, pp. 14653-14664.
- [39] Ozbay N., Oktar N., Alper Tapan N. (2008) Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel* 87, pp. 1789–1798.
- [40] Feng Y., He B., Cao Y., Li J., Liu M., Yan F., Liang X. (2010) Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol.* 101, pp. 1518.
- [41] Predojević Z., Škrbić B., Đurišić-Mladenović N. (2014) Waste oil valorization – production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acid contents, Book of Abstracts, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, p.146, Ohrid, Macedonia, 8-11 October.



- [42] Hayyan A., Alam M.Z., Mirghani M.E.S., Kabbashi N.A., Hakimi N.I.N.M., Siran Y.M., Tahiruddin S. (2011) Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.* 92, pp. 920-924.
- [43] Naik M., Meher L.C., Naik S.N., Das L.M. (2008) Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass Bioenerg.* 32: 354–357.
- [44] Farag H.A., El-Maghraby A., Taha N.A. (2011) Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free acid. *Fuel Process. Technol.* 92, pp. 507-510.
- [45] Khan M.A., Yusup S., Ahmad M.M. (2010) Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber oil blend: optimization and parametric analysis. *Biomass Bioenerg.* 34, pp. 1751-1756.
- [46] Suppalakpanya K., Ratanawilai S.B., Tongurai C. (2010) Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. *Fuel* 89, pp. 2140-2144.
- [47] Berchmans H.J., Hirata S. (2008) Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technol.* 99, pp. 1716-1721.
- [48] Canacki M., Van Gerpen J. (1999) Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE* 42, pp. 1203-1210.
- [49] Hayyan A., Hasim M.A., Mirghani M.E.S., Hayyan M., Al Nashef I.M. (2013) Esterification of sludge palm oil using trifluoromethane sulfonic acid for preparation of biodiesel fuel. *Korean J. Chem. Eng.* 30, pp. 1229-1234.
- [50] Boffito D.C., Pirola C., Galli F., Di Michele A., Bianchi C.L. (2013) Free fatty acids esterification of waste cooking oil and its mixtures with rapeseed oil and diesel. *Fuel* 108, pp. 612–619.
- [51] <http://www.extension.org:80/pages/28000/used-and-waste-oil-and-grease-for-biodiesel>: J. Van Gerpen., Used and Waste Oil and Grease for Biodiesel
- [52] Adewale P., Dumont M.-J., Hgadi M. (2015) Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45, pp. 574-588.

## ABSTRACT

### PRETREATMENT OF WASTE OILS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS CONTENT FOR BIODIESEL PRODUCTION

*Biodiesel is considered a promising renewable biofuel alternative to petroleum-based diesel fuel, because of its biodegradability and non-toxicity. Generally, it is produced from the vegetable, edible oils obtained from the cultivated crops; the expenses of such raw materials are the major contributor to the cost of biodiesel production resulting in a biofuel that is uncompetitive with diesel. Therefore, low-cost non-edible lipid feedstocks (so-called the 2nd generation feedstocks) have a great potential in competitive and sustainable production of biodiesel. This paper presents a potential of waste oils as raw materials for biodiesel production, explaining the problems of the elevated contents of free fatty acids (FFAs) in such oils in the conventional production process with an alkaline catalyst. Among the methods for pretreatment of feedstocks with high FFAs content, the paper gives a brief overview of the acid pre-esterification, reviewing the studies that have investigated application of sulphuric acid as the most common acid catalyst.*

**Key words:** biodiesel, waste oil, free fatty acids, esterification, sulphuric acid

*Review paper*

*Paper received: 16. 12. 2014.*

*Paper accepted: 09. 02. 2015.*