

Tehnologija proizvodnje biodizela

Đugum, Doris

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:582257>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA

Diplomski rad

Doris Đugum

N374

Zagreb, 2023.

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA

Doris Đugum

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Diplomski rad daje pregled tehnologija proizvodnje biodizela, s fokusom na kemijski proces transesterifikacije. Prikazane su i druge dostupne tehnologije, uključujući bazno kataliziranu transesterifikaciju, kiselinsku transesterifikaciju, enzimsku transesterifikaciju i superkritičnu transesterifikaciju. Uz pregled sirovina koje se koriste u proizvodnji biodizela, predstavljena je praksa skladištenja i rukovanja biodizelom, te je analizirana važnosti usklađenosti sa standardima kao što je EN14214. Kroz analizu trenutnog statusa i potencijala proizvodnje biodizela u EU-u i u RH, diplomski rad pridonosi razumijevanju biodizela kao obnovljive i ekološki prihvatljive alternative fosilnom dizelu u okviru klimatsko-energetske strategije, čije temeljne vrijednosti se ogledaju u smanjenju emisija stakleničkih plinova i diversifikaciji energetske izvora.

Ključne riječi: biodizel, transesterifikacija, biogoriva

Diplomski rad sadrži: 65 stranica, 15 slika, 4 tablice i 84 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNf-a

Pomoć pri izradi: Robert Kovač, ing. techn. graph

Ocjenjivači: Dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNf-a
Dr. sc. Vladislav Brkić, izv. prof. RGNf-a
Dr. sc. Lidia Hrnčević, red. prof. RGNf-a

Datum obrane: 12. svibnja 2023., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

BIODIESEL PRODUCTION TECHNOLOGY

Doris Đugum

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The thesis provides an overview of the technologies used to produce biodiesel, focusing on the chemical process of transesterification. Other available technologies, including base-catalyzed transesterification, acid transesterification, enzymatic transesterification, and supercritical transesterification, are presented. In addition to an overview of the feedstocks used in the production of biodiesel, the practice of storing and handling biodiesel is presented and the importance of complying with standards such as EN14214 is analyzed. By analyzing the current status and potential of biodiesel production in the EU and the Republic of Croatia, the work contributes to the understanding of biodiesel as a renewable and environmentally friendly alternative to fossil diesel within the framework of the Climate-Energy Strategy, whose core values are reflected in the reduction of greenhouse gas emissions and the diversification of energy sources.

Key words: biodiesel, transesterification, biofuel

Thesis contains : 65 pages, 15 figures, 4 tables and 84 references

Original in: Croatian

Archived at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor. Karolina Novak Mavar, PhD.

Developmental help: Robert Kovač BSc

Reviewers: Assistant Professor. Karolina Novak Mavar, PhD.

Associate Professor Vladislav Brkić, PhD.

Full Professor Lidia Hrnčević, PhD.

Date of defense: May, 12 2023., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
University of Zagreb

Sadržaj

POPIS TABLICA	I
POPIS SLIKA	II
POPIS KORIŠTENIH KRATICA	III
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA	V
1. UVOD	1
2. PREGLED BIOGORIVA	3
2.1. Generacije biogoriva.....	4
3. BIODIZEL	7
3.1. Primjena biodizela	8
3.2. Prednosti i nedostaci biodizela	9
3.3. Životni ciklus i emisije stakleničkih plinova.....	12
4. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA	16
4.1. Sirovine za proizvodnju prve generacije biodizela.....	17
4.2. Sirovine za proizvodnju druge generacije biodizela.....	18
5. PREDOBRAĐA SIROVINA ZA OBRADU BIODIZELA	21
5.1. Predobrada uljarica	23
5.2. Predobrada otpadnog ulja za kuhanje	24
6. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA	26
6.1. Opis postrojenja za proizvodnju biodizela	34
7. SKLADIŠTENJE BIODIZELA	41
8. SPECIFIKACIJA I CERTIFIKACIJA ZA DEFINIRANJE BIODIZELA	45
8.1. Certifikacija biodizela.....	47
9. PROIZVODNJA I POTENCIJAL BIODIZELA U EUROPSKOJ UNIJI I REPUBLICI HRVATSKOJ	49
9.1. Proizvodnja biodizela u Republici Hrvatskoj.....	52
10. ZAKLJUČAK	56
11. LITERATURA	58

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Prosječne emisije iz biodizelskoga goriva u usporedbi s konvencionalnim dizelskim gorivom	14
Tablica 4-1. Udio pojedinih masnih kiselina u životinjskim masnoćama	19
Tablica 5-1. Sadržaj relevantnih nečistoća u sirovoj sirovini prije predobrade	22
Tablica 8-1. EN14214- 2019 standardne specifikacije	46

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Životni ciklus ugljika prilikom korištenja biogoriva	4
Slika 3-1. Biodizel proizveden po standardima s najboljom dostupnom tehnologijom	7
Slika 3-2. Emisije stakleničkih plinova pri proizvodnji i uporabi kod različitih goriva ...	13
Slika 4-1. Prikaz različitih sirovina za proizvodnju biodizel (sojino ulje, palmino ulje, ulje od kikirikija, ulja od kanole , repičino ulje, hidrogenirano palmino ulje, žuta mast, pileća mast, životinjska mast, otpadno ulje za kuhanje, uhvaćena mast kuhanja)	16
Slika 5-1. Postupci predobrade sirovine u procesu proizvodnje biodizela	21
Slika 5-2. Kemijska formula procesa dodavanja alkalnog katalizatora	24
Slika 6-1. Shematski prikaz proizvodnje biodizela	27
Slika 6-2. Izgled postojenja za proizvodnju biodizela	35
Slika 6-3. Prikaz kontrolne sobe procesa proizvodnje biodizela	36
Slika 6-4. Reaktori u postrojenju za proizvodnju biodizela	37
Slika 6-5. Prikaz laboratorija u postrojenju za proizvodnju biodizela	39
Slika 7-1. Prikaz uobičajnog spremnika za skladištenje biodizela	42
Slika 9-1. Potrošnja energije u prometu.....	53
Slika 9-2. Neposredna potrošnja energije u prometu	54
Slika 9-3. Procjena ulaganja prema Strategiji energetskog razvoja RH od 2030. s pogledom na 2050. godinu	54

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

AF – životinjske masti (engl. *Animal Fat*)

ASTM – Američki društvo za testiranje i materijale (engl. *American Society of Testing and Materials*)

CCS- hvatanje i skladištenje ugljika (engl. *Carbon Capture Storage*)

CSTR- reaktor sa kontinuiranim umiješavanjem (engl. *Continous Stirred Tank Reactor*)

dLUC- izravna promjena uporabe zemljišta (engl. *Direct Land Use Change*)

DME – biodimetileter

DMF- dimetilformamid

EIHP – Energetski institut Hrvoje Požar

EK – Europska komisija (engl. *European Commision*)

EN – Europski odbor za standarizaciju (engl. *European Comitee for Standarization*)

EP – Europski parlament

EU – Europska Unija

FAME – metil ester masnih kiselina (engl. *Fat Acid Metyl Ester*)

FFA – slobodne masne kiseline (engl. *Free Fatty Acid*)

HDPE – polietilen visoke gustoće

HTU – hidrotermalno tretirani biodizel (engl. *Hydro Thermal Upgrading Diesel*)

iLUC – neizravna promjena uporabe zemljišta (engl. *Indirect Land Use Change*)

IPCC – Međuvladino tijelo za klimatske promjene (engl. *Intergovermental Panel of Climate Changes*)

ISO – Internacionalna institucija za standarizaciju (engl. *International Standarization Organization*)

LCA – analiza životnog ciklusa (engl. *Life Cycle Analysis*)

MZOiE – Ministarstvo zaštite okoliša i energetike

NN – Narodne novine

nPAH- nitrirani policiklički aromatski ugljikovodici

PAH – policiklički aromatski ugljikovodici

PET- polietilen tereftalat

PVC- polivinil klorid

RED II – Direktivi EU 2018/2001 o promicanju upotrebe energije iz obnovljivih izvora
(engl. *Renewable Energy Directive*)

RH- Republika Hrvatska

SAD – Sjedinjene Američke Države

UCO- otpadna jestiva ulja (engl. *Used Cooking Oil*)

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

°C – stupnjeva Celzijusa

ppm – (engl. *parts per million*)

Mt – milijuna tona

toe- tona ekvivalenta nafte (engl. *tons of oil equivalent*)

ktoe- kilotona ekvivalenta nafte (engl. *tons of oil equivalent*)

1.UVOD

Sve ljudske aktivnosti zahtijevaju znatne količine energije koja se manje-više distribuira kroz tri različite kategorije: industriju, zgradarstvo i transport. Zahvaljujući rastućim trendovima u globalnoj potražnji za energijom, ograničenosti rezervi fosilnih goriva te potrebi da se što prije i u što većoj mjeri smanje emisije stakleničkih plinova kako bi se ublažile klimatske promjene, nužno je identificirati put za održiv tehnološki razvoj društva. Trenutno su energija i okoliš dvije ključne teme, prisutne u svim europskim izazovima za budućnost. Uz fluktuirajuće cijene nafte javlja se dodatna potreba za troškovno konkurentnim i stabilnim rješenjem za opskrbu gorivom, posebno uz očekivano povećanje potražnje za energijom za transport od 15% do 2030. godine; transport je sektor koji se širi u SAD-u i Europi, a posebno se razvija u novo industrijaliziranim i gospodarstvima u nastajanju, kao što su Kina i Indija (International Energy Agency [IEA], 2022).

Zadnje Izvješće Međuvladinog tijela za klimatske promjene (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Changes, IPCC*), naziva *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change*, pokazalo je godišnju stopu rasta emisija iz transporta od 2% u zadnjih deset godina, što upućuje na nužnost djelovanja upravo u ovom sektoru kako bi se ostvarili ciljevi dekarbonizacije, postavljeni od strane Europske komisije za 2050. godinu (Intergovernmental Panel of Climate Change [IPCC], 2022). U tom smislu, biogoriva mogu dati značajan doprinos u kratkoročnom do srednjoročnom razdoblju, pridonoseći energetske neovisnosti, ublažavanju klimatskih promjena i ruralnom razvoju te ispunjavanju ciljeva o korištenju obnovljivih izvora energije i smanjenju emisija. Do 2030. godine, Europska unija (EU) ima za cilj povećati udio obnovljive energije u prometu na najmanje 14%, uključujući minimalni udio od 3,5% naprednih biogoriva. Kako bi se osiguralo postizanje ovog cilja, od zemalja članica zahtijevalo se da kroz izmjene zakonske regulative utvrde obvezu za dobavljače goriva (European Commission [EC], 2018). Tako je i Republika Hrvatska, kroz *Zakon o biogorivima za prijevoz* (NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12, 14/14, 94/18, 52/21), a posebice kroz Integrirani nacionalni energetske i klimatski plan za Republiku Hrvatsku, za razdoblje od 2021. do 2030. godine (Ministarstvo zaštite okoliša i energetike [MZOiE], 2019), definirala nacionalni cilj udjela biogoriva u potrošnji energije u prijevozu do 2030. godine. U ispunjenju hrvatskog nacionalnog cilja od 14% ukupnog udjela biogoriva u potrošnji energije u prijevozu, obveznici bi trebali sudjelovati s udjelom od 11,14%, dok bi

se preostalih 2,86% trebalo ostvariti kroz javni sektor i korisnike javnog prijevoza (Narodne novine [NN] 65/09, 145/10, 26/11, 144/12, 14/14, 94/18, 52/21).

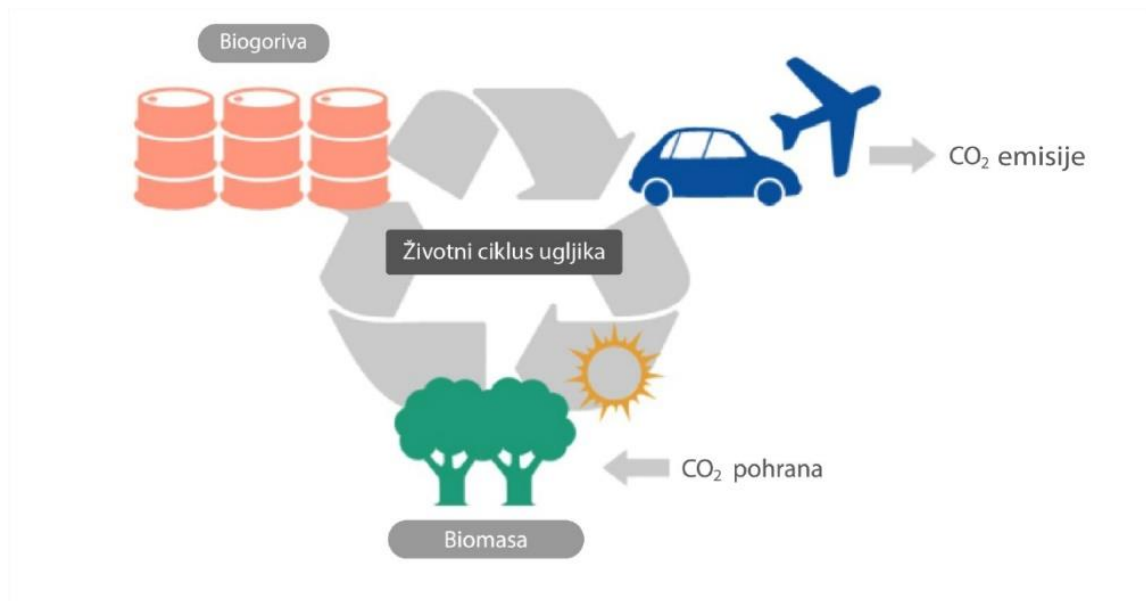
Na temelju Zakona, donesen je i *Pravilnik o načinu i uvjetima primjene zahtjeva održivosti u proizvodnji i korištenju biogoriva* (NN 88/21), koji propisuje kriterije održivosti biogoriva, uključujući njihovu proizvodnju i uporabu i načine na koji se održivost dokazuje i provjerava, te metodologije za proračun uštede emisija stakleničkih plinova uporabom biogoriva u prometu u odnosu na korištenje fosilnih goriva (NN 88/21).

U ovom diplomskom radu bit će prikazane osnove o biogorivima, s naglaskom na biodizel. Cilj je dati pregled tehnologija za proizvodnju biodizela uključujući predobradu sirovina i njegovo skladištenje. Kroz pregled i analizu potencijala i statusa proizvodnje biodizela u EU i Republici Hrvatskoj, bit će definirana njegova uloga u ostvarenju niskouglične Europe, kao obećavajućeg „čistog“ goriva budućnosti i sigurne alternative za gorivo koje se trenutno koristi u motorima s unutarnjim izgaranjem.

2. PREGLED BIOGORIVA

Sva goriva koja se koriste za transport, generalno se, ovisno o vrsti primarne energije korištene u njihovoj proizvodnji, dijele na fosilna i obnovljiva. Biomasa spada u obnovljive izvore energije. Može se koristiti izravno kao energent za proizvodnju topline ili u neizravnim procesima, poput proizvodnje biogoriva. U načelu, svaka obnovljiva tvar organskog porijekla može se koristiti kao gorivo. Od ranih 1970-ih, kada se prvi puta koristi izraz „biogoriva“, autori su definirali taj pojam kao gorivo dobiveno od svježih, živih mikro- ili makroorganizama, proizvedeno izravno ili neizravno iz biomase u tekućem ili plinovitom obliku (Awogbemi et al., 2021a). Sukladno aktualnoj *Direktivi EU 2018/2001 o promicanju upotrebe energije iz obnovljivih izvora* (engl. *Renewable Energy Directive, RED II*), biogoriva su „tekuća ili plinovita goriva proizvedena iz biomase i ostalih vrsta otpada“ (EP, 2018). Biomasa je definirana kao *“biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka proizvedenih u poljoprivredi (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), u šumarstvu i srodnim industrijama, kao i biorazgradivi dio industrijskoga i komunalnoga otpada“*. Definicije su prenesene u nacionalnu zakonsku regulativu kroz *Zakon o biogorivima za prijevoz* (NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12, 14/14, 94/18, 52/21).

Prilikom proizvodnje i korištenja biogoriva proizvodi se manje emisija stakleničkih plinova u usporedbi s fosilnim gorivima. Najvažniji benefiti korištenja biogoriva su njihova ugljična neutralnost u cijelom životnom ciklusu, biorazgradivost i održivost (Slika 2-1.). Biljke putem fotosinteze uzimaju atmosferski CO₂. Budući da se biogoriva proizvode od polisaharida biljnog podrijetla, ukupna količina CO₂ se ne povećava uporabom (izgaranjem) biogoriva, što doprinosi konceptu ugljične neutralnosti. Stoga je uporaba biogoriva učinkovit način borbe protiv globalnih klimatskih promjena smanjenjem emisije CO₂ (Slika 2-1.). Nadalje, biogoriva se uglavnom proizvode iz lokalno dostupnih i pristupačnih resursa, primjenom sigurnih tehnologija, čime se pospješuje razvoj domaće poljoprivrede (Awogbemi et al., 2021b).



Slika 2-1. Životni ciklus ugljika prilikom korištenja biogoriva (izrađeno prema Research Institute of Innovative Technology for the Earth [RITE], 2016)

Biogoriva se mogu podijeliti u nekoliko skupina, i to na temelju tehnologije proizvodnje, procesa koji se koriste u proizvodnji i same ulazne sirovine. Sirovinu za biogoriva čini organski materijal tj. sirovina donedavno živućeg podrijetla (biljke, životinje i njihovi produkti), pogodna za preradu i pretvorbu u biogoriva pomoću različitih procesa. Osnovna podjela biogoriva je na primarna i sekundarna biogoriva. Primarna biogoriva su ona iz kojih se energija dobiva izravnim izgaranjem drvenastih biljaka ili suhog životinjskog otpada, dok se sekundarna biogoriva klasificiraju u biogoriva prve, druge i treće generacije (Senatore et al., 2019).

2.1. Generacije biogoriva

Biogoriva prve generacije najčešće se nazivaju i konvencionalnim biogorivima. Predstavnici biogoriva prve generacije su bioetanol, metil ester i biopljin.

Sirovine koje se koriste pri proizvodnji biogoriva prve generacije su jestive poljoprivredne kulture, kao što su šećerna trska, šećerna repa, kukuruz, ječam, pšenica, suncokret i uljana repica. U početku je ovim biogorivima bila dodijeljena značajna uloga u smanjenju emisija stakleničkih plinova, međutim, proizvodnja biogoriva prve generacije izazvala je zabrinutost zbog konkurencije proizvodnji hrane kada je riječ o zemljišnim i vodnim resursima. Stoga je Europska komisija (engl. *European Commission*, EC), 2018. godine, objavila dokument naslova „Održivo biogospodarstvo za Europu: Jačanje veze

gospodarstva, društva i okoliša“, kojom se predlaže akcijski plan za provedbu strategije obnovljenog europskog biogospodarstva u predstojećim godinama. Plan je postići gospodarstvo s niskom razinom emisija, kao osiguranje održivosti primarnih djelatnosti s ciljem sigurnosti opskrbe hranom, ali i održivog korištenja biomase u industriji, uz zaštitu okoliša i bioraznolikosti (Europski odbor regija, 2019)

Biogoriva druge generacije smatraju se održivijom opcijom u odnosu na prvu generaciju, budući da se kao sirovina koristi biomasa na bazi lignoceluloze koje ima u izobilju, jeftina je i obično podrazumijeva nejestive sirovine. Biogoriva druge generacije dobivaju se preradom poljoprivrednog i šumskog otpada. Ovakva biomasa se može koristiti za proizvodnju toplinske ili električne energije spaljivanjem, za pročišćavanje otpadnih voda ili u proizvodnji biogoriva, što svakako predstavlja troškovno učinkovitije rješenje. Biomasa, koja se koristi za proizvodnju biogoriva druge generacije, dijeli se u tri kategorije (Lee & Lavoie, 2013):

- homogena biomasa (drveno iverje),
- kvazihomogena biomasa (poljoprivredni i šumski ostaci),
- kruti komunalni otpad.

Drveće je zanimljiv izvor celulozne biomase za proizvodnju biogoriva druge generacije. Budući da ima visok sadržaj ugljikohidrata, prikladnija je opcija za proizvodnju biogoriva od prehrambenih usjeva. Celuloza je polisaharid velike molekularne težine i njezina razgradnja je ključni korak u proizvodnji bioetanol. Razgradnja celuloze teža je od razgradnje škroba zbog prisutnosti amorfnih i kristalnih dijelova strukture, ali može se postići različitim enzimima. Celulaza, koja se koristi za razgradnju celuloze, uključuje tri različita enzima: egzoglukanazu ili β -glukozidazu, celobijazu ili celobiohidrolazu i endoglukanazu. Ovi enzimi mogu učinkovito razgraditi celulozni lanac u topive celuloooligosaharide. Molekule šećera, dobivene iz celuloze pomoću enzima, proizvode lignocelulozni etanol i smanjuju emisiju stakleničkih plinova za 90% u usporedbi s naftnim gorivima. Jeftina lignocelulozna biomasa uključuje drvenu sječku, travu, mulj, stočni gnoj i ostatke usjeva koji se mogu hidrolizirati djelovanjem enzima kako bi se dobili fermentirajući šećeri za proizvodnju biogoriva (Dahman et al., 2019).

Kao biogoriva druge generacije ističu se bioetanol iz lignocelulozne mase, biometanol, biodimetileter (označavan kao bio- DME), dimetilformamid ili DMF, Fischer–Tropschov

dizel, HTU dizel (engl. *HydroThermal Upgrading Diesel*), biovodik te mješavine alkohola. Biodizel druge generacije nastaje iz održivih izvora koji nisu jestiva ulja i u većini slučajeva koristeći alternativne tehnologije (Knothe et al., 2010). U usporedbi sa sirovinama koji sadrže šećer, sirovine koje sadrže celulozu i škrob su jeftinije, ali visoka cijena procesa pretvaranja celuloze ili škroba u šećere koji podliježu fermentaciji predstavlja ograničavajuće čimbenike za komercijalizaciju jeftinog goriva za transport i utire put prema proizvodnji goriva treće generacije (Lee i Lavoie, 2013).

Biogoriva treće generacije također se proizvode iz neprehrambenih sirovina. Najčešće je riječ o algama, koje se dalje klasificiraju kao mikroalge i makroalge. Mikroalge se smatraju obećavajućom alternativom za proizvodnju goriva zbog svoje visoke učinkovitosti fotosintetske pretvorbe. Ovi organizmi su jednostanični i sadrže ugljik, vodik, kisik i dušik te su kategorizirani kao vodena biomasa. Rast mikroalgi ovisi o različitim čimbenicima, prije svega o dostupnosti i intenzitetu svjetla i hranjivih tvari poput fosfora i dušika, razini ugljikovog dioksida i kisika, kao i temperaturi i vrsti korištenog sustava kulture. Postoji više procesa za proizvodnju alternativne energije iz biomase algi, međutim, biokemijska pretvorba, termokemijska pretvorba, kemijske reakcije i izravno izgaranje smatraju se važnima kod obrade biomase u svrhu proizvodnje visokovrijednih kemikalija poput bioetanola. Ovi postupci u pridobivanju treće generacije biogoriva još uvijek nisu komercijalno dostupni (Bhardway et al., 2020).

Biogoriva četvrte generacije razvijaju se s napretkom tehnologija i genetičke modifikacije. Riječ je o algama ili mikroorganizmima koji mogu neposredno proizvoditi neovisno o lokaciji. Primjenom tehnologije proizvodnje biogoriva četvrte generacije se izdvajaju jednostavnim procesima bez destrukcije biomase. Za očekivati je da će ovakvi postupci znatno utjecati na smanjenu krajnju cijenu produkata – biogoriva i da se tako može postići konkurentnost fosilnim gorivima (Moravvej et al., 2019).

3. BIODIZEL

Biodizel je komercijalni naziv za metilni ester, koji se pojavio kao alternativa konvencionalnim, odnosno fosilnim gorivima, a označava gorivo koje je biorazgradivo i ekološki prihvatljivo, nastalo iz obnovljivih izvora. Prema zakonskoj regulativi Republike Hrvatske (RH), koja je usklađena sa smjericama EU-a, biodizel je metilni ester masnih kiselina (FAME) koji se proizvodi iz biljnog ili životinjskog ulja, koji ima svojstva dizela, da bi se koristio kao biogorivo (NN 141/05, 33/11).

U kemijskoj terminologiji, biodizel je ester masnih kiselina (engl. *Methyl Ester*), nastao kemijskom reakcijom lipida s alkoholom, uglavnom metanolom. Metanol se koristi kao alkohol za proizvodnju biodizela kao najjeftinija opcija, iako korištenje drugih alkohola, kao npr. etanola ili izopropanola, može rezultirati gorivom puno boljih svojstava. Na slici 3-1 prikazan je izgled biodizela kao konačnog proizvoda iz postrojenja koja se koriste najboljim dostupnim tehnologijama (engl. *Best Available Technology*, BAT).



Slika 3-1. Biodizel proizveden po standardima s najbolje dostupnim tehnologijama (Kovač, 2020)

Ovisno o vrsti sirovine koja se koristi i tehnologije kojom se dobiva, biodizel se dijeli na biodizel prve, druge i treće generacije. Za proizvodnju biodizela prve generacije kao ulazna sirovina su uglavnom korištena rafinirana ulja. Biodizel druge generacije se proizvodi iz otpada, a to su najčešće otpadna jestiva ulja (engl. *Used Cooking Oil*, UCO) i životinjske masnoće (engl. *Animal Fat*, AF), i to isključivo prve i druge kategorije. Treća generacija biodizela veže se uz trenutno nekonvencionalne tehnologije proizvodnje iz algi te hidrotretiranog biljnog ulja (engl. *Hydrotreated Vegetable Oil*, HVO), te proizvodnju iz uljnih škrljavaca (Vignesh et al., 2021).

3.1. Primjena biodizela

Još od 1890-tih, kad je Rudolf Diesel izumio dizelski motor, isti se mogao pogoniti s nizom različitih goriva, uključujući i biljna goriva. Međutim, kako su fosilna goriva bila puno pristupačnija i jeftinija, korištenje alternativa je bilo zaustavljeno sve do pojave poremećaja u opskrbi gorivom tijekom drugog svjetskog rata, kada su se države morale okrenuti drugim prirodnim resursima, ovisno o onom što su im podneblja mogla pružiti. Kao rezultat energetske krize 1970-ih godina, ostala su zapamćena istraživanja biljnih ulja kao alternative fosilnom dizelu, provedena u Austriji, Njemačkoj, Južnoafričkoj Republici i Sjedinjenim Američkim Državama. Neka od ranih istraživanja na Sveučilištu države Ohio uključuju korištenje netransesterificiranog otpadnog biljnog ulja kao dodatka dizelskom gorivu i korištenje repičinog ulja kao goriva (Vertes et al., 2010). Upotreba metilnog estera suncokretovog ulja za smanjenje viskoznosti biljnih ulja zabilježena je na nekoliko tehnički konferencija južnoafričkih istraživača 1980-ih godina i označava početak ponovnog otkrića i konačne komercijalizacija estera biljnog ulja kao biodizelskog goriva. Aktivnosti istraživanja u institucijama i energetske kompanijama proširile su se posljednjih godina sa sve većim interesom za alternativna goriva. Osim očite uporabe u dizelskim motorima vozila za transport, biodizel je pronašao uporabu i kao loživo ulje, pri proizvodnji električne energije, potom kod čišćenja naftnih mrlja, kao manje toksična alternativa razrjeđivačima i lubrikantima i sl. Metilni esteri uljane repice predloženi su kao plastifikatori u proizvodnji plastike i kao apsorbeni visokog vrelišta za pročišćavanje plinovitih industrijskih emisija. Na kraju tehnološkog procesa proizvodnje biodizela, kao nusproizvod, izdvaja se i fertilizator, koji može naći primjenu kao visokokvalitetno gnojivo u poljoprivredi. Nusproizvod tijekom proizvodnje biodizela iz sojinog ulja, sapuni i zaostali metilni esteri mogu poslužiti kao sirovina za fermentaciju bakterijske proizvodnje polimera (Ashby et al.,

2004). Kao najvažniji nusproizvod u proizvodnji biodizela izdvaja se glicerol koji se, ovisno o čistoći finalnog proizvoda, koristi u kemijskoj ili farmaceutskoj industriji. Glicerol predstavlja vrijedan tržišni proizvod zbog mnogih primjena. Jedna od najznačajnijih upotreba glicerola je u proizvodnji proizvoda za osobnu njegu i kozmetičkih proizvoda. Jedinствена svojstva glicerola čine ga izvrsnim sastojkom u proizvodima za njegu kože i kose. Ima svojstvo prirodnog ovlaživača, što znači da privlači i zadržava vlagu, što ga čini idealnim sastojkom u hidratantnim kremama, losionima i sapunima. Osim toga, nije toksičan, ne iritira i siguran je za osjetljivu kožu. Glicerol se također upotrebljava u farmaceutskoj industriji. Ključni je sastojak sirupa protiv kašlja, ekspektoranta i čepića, zahvaljujući svojim svojstvima podmazivanja i hidratacije. Glicerol se također koristi kao otapalo i konzervans u mnogim lijekovima, a čest je i sastojak lokalnih masti, krema i gelova. Potom, koristi se u industriji hrane i pića kao zaslađivač i humektant. Sigurna je i prirodna alternativa šećeru, a često se koristi u pekarskim proizvodima, slasticama i mliječnim proizvodima. Glicerol se također dodaje prerađenoj hrani u svrhu zadržavanja vlage i sprječavanja kvarenja. Koristi se kao otapalo u tiskarskoj industriji, kao plastifikator u proizvodnji plastike i kao komponenta u otopinama protiv smrzavanja i odleđivanja. Nadalje, također se koristi i kao komponenta u hrani za životinje i kao dodatak gorivu. Vrijedno je napomenuti da je sve veća proizvodnja biodizela dovela do značajnog povećanja proizvodnje glicerola. Međutim, potražnja za glicerolom nije uvijek proporcionalna njegovoj proizvodnji, što dovodi do viška ponude. Promicanja održive proizvodne prakse uključuje širenje primjene i iznalaženje novih mogućnosti korištenja (Monteiro et al., 2018).

3.2. Prednosti i nedostaci biodizela

S obzirom na to da je biodizel klasificiran kao obnovljiv izvor energije, mnoge njegove prednosti potječu upravo iz toga, no ipak postoje i određeni nedostaci.

Biodizel karakterizira gotovo ugljična neutralnost. To znači da izgaranje biodizela u motoru proizvodi neznatne neto emisije ugljikovog dioksida (CO₂). Dolazi do ispuštanja manjih količina ugljikovog monoksida (CO), čvrstih čestica i ostalih štetnih nusprodukata u usporedbi s izgaranjem fosilnih goriva. Uz to, korištenjem otpadnog materijala za proizvodnju biodizela smanjuju se negativni učinci vezani uz opterećenje okoliša otpadom. Mješavine biodizela i fosilnog dizela obično se označavaju s „B5“, „B7“ do „B100“. Broj koji se navodi uz oznaku „B“ označava postotak biodizela u smjesi, što znači da se „B100“ odnosi na čisto

biogorivo (Westinghouse & Delfin, 2019). Kao osnovna prednost za korištenje biodizela u transportu ističe se minimalna preinaka konvencionalnih dizelskih motora (Sinčić, 2013). Gorivo oznake „B5“ se može koristiti u bilo kojem dizelskom motoru bez modifikacija. Zapravo, umiješavanjem biodizela poboljšava se mazivost dizelskog goriva (osobito dizela s izrazito niskim sadržajem sumpora), što poboljšava performanse i može produžiti životni vijek motora (Ured za održivi razvoj Portland, 2023) Zbog visoke temperature plamišta i stiništa u odnosu na fosilni dizel, biodizel se lako i sigurno skladišti i transportira. Proizvodnja biodizela može se lako povećati i zahtijeva manje vremena u usporedbi s fosilnim dizelom (Mishra & Goswami, 2017).

Ipak, određena svojstva biodizela su se pokazala lošijim u odnosu na fosilni dizel. Tako, pri niskim temperaturama, kod biodizela postoji tendencija stvaranja kristala voska koji mogu uzrokovati kvarove na motorima s unutarnjim izgaranjem, a pri vrlo niskim temperaturama (ispod 1° C) gorivo poprima gelastu strukturu. Mnogi analitičari godinama dvoje oko ekonomskih i ekoloških stvarnih koristi kod proizvodnje biogoriva općenito, a tako i biodizela. Stoga, kao negativan aspekt povećanja globalne proizvodnje biodizela mogla bi se navesti i potreba za krčenjem šumskih površina u korist povećanja poljoprivrednog zemljišta za proizvodnju sirovina korištenih za biodizel. Kako bi zadovoljili sve veću potražnju za biogorivima, dolazi do prenamijene prirodnih staništa, poput šuma i travnjaka, u oranice. Promjena korištenja zemljišta dovodi do gubitka bioraznolikosti, posebno na mnogim mjestima gdje su izvorni ekosustavi prethodno bili netaknuti, kao i do povećanih emisija stakleničkih plinova zbog pretvorbe ekosustava (Datta, 2019). Osim toga, proizvodnja biogoriva također može dovesti do promjena u obrascima korištenja zemljišta, jer se obradive površine zasijane prehrambenim usjevima prenamijenjenju u površine zasijane usjevima za proizvodnju biogoriva kako bi poljoprivrednici iskoristili vladine poticaje ili njihov proizvod postigao višu tržišnu cijenu . To može dovesti do nesigurnosti opskrbe hranom u lokalnim zajednicama i povećanja cijena hrane (Greentumble, 2023). U konačnici, promjena u obrascima korištenja zemljišta može rezultirati povećanjem cijene zemljišta i raseljavanjem lokalne zajednice.

Kako bi se reguliralo pitanje neizravne promjene korištenja zemljišta (engl. *Indirect land use change*, iLUC), RED II, revidirana u okviru paketa *Čista energija za sve Europljane*, uvodi novi pristup. Njime se postavljaju ograničenja koja utječu na količinu goriva koju države članice mogu uračunati u svoje nacionalne ciljeve pri izračunu ukupnog nacionalnog udjela obnovljivih izvora energije i udjela obnovljivih izvora energije u

prometu, a ukoliko su ta biogoriva nastala uz visok iLUC rizik, odnosno njihove sirovine dolaze sa zemljišta s visokim zalihama ugljika. Države članice i dalje će moći koristiti (i uvoziti) goriva obuhvaćena tim ograničenjima, ali količine goriva koja će se koristiti neće se uzeti u obzir pri izračunu realizacije ciljeva postavljenih na području obnovljivih izvora energije. Ta se ograničenja sastoje od zamrzavanja potrošnje takvih goriva na razinama iz 2019. za razdoblje 2021. – 2023., čije će se količine postupno smanjivati od kraja 2023. do nule do 2030. godine (Europski parlament [EP], 2018).

Nadalje, od negativnih učinaka biodizela treba spomenuti i to da su vlasnici dizel motora prilikom korištenja biodizela veće koncentracije od „B5“ prijavljivali stvaranje naslaga i začepljenja dijelova motora. Međutim, većina ovih poteškoća može se pripisati nekvalitetnom biodizelskom gorivu i tu je riječ o gotovo identičnim problemima koje uzrokuje nekvalitetni fosilni dizel. Neke od najčešćih poteškoća uzrokovani biodizelom su: naslage na mlaznicama koje utječu na mogućnost raspršivanja goriva, naslage u pumpi injektora što može biti uzrokovano biodizelskim gorivom koje nije potpuno transformirano ili biodizelskim gorivom koje je djelomično oksidiralo. Potom, zbog nekih svojstava biodizela, ulje za podmazivanje postaje razrijeđeno, što dovodi do porasta razine i gubitka pritiska ulja i/ili istrošenih ležajeva. Biodizel je vrlo učinkovito otapalo za neke materijale, uključujući određene vrste elastomera pa može doći do oštećenja određenih dijelova motora i vodova. Ponekad može doći i do začepljenja filtera goriva, a da problem nije uzrokovan hladnim vremenom nego niskom kvalitetom što dovodi do stvaranja smola ili gelova u sustavu goriva. Međutim, neki od problema (prvenstveno problemi hladnog vremena) nisu posljedica loše kvalitete goriva, već su povezani s inherentnim svojstvima biodizelskog goriva. Srećom, većina ovih problema može se izbjeći ili minimizirati (Pennsylvania State University, 2018).

Biodizel u usporedbi s fosilnim gorivima još uvijek nema opravdanu ekonomsku bilancu zbog pristupačnosti fosilnih goriva, no uslijed njihovih rastućih cijena, ta razlika se smanjuje. Biodizel ima i manju energetska vrijednost (37,2 MJ/l) u odnosu na fosilni dizel (42 MJ/l), što upućuje na veću potrošnju istog (Stojanović, 2013).

Pojedini negativni učinci biogoriva mogu se ublažiti usvajanjem odgovarajućih politika i propisa, kao što su npr. provedba prakse održivog korištenja zemljišta te promicanje korištenja biogoriva na način koji ne konkurrira proizvodnji hrane. Dio takvih politika usvojen je u direktivi RED II, koja ograničava uporabu sirovina za proizvodnju

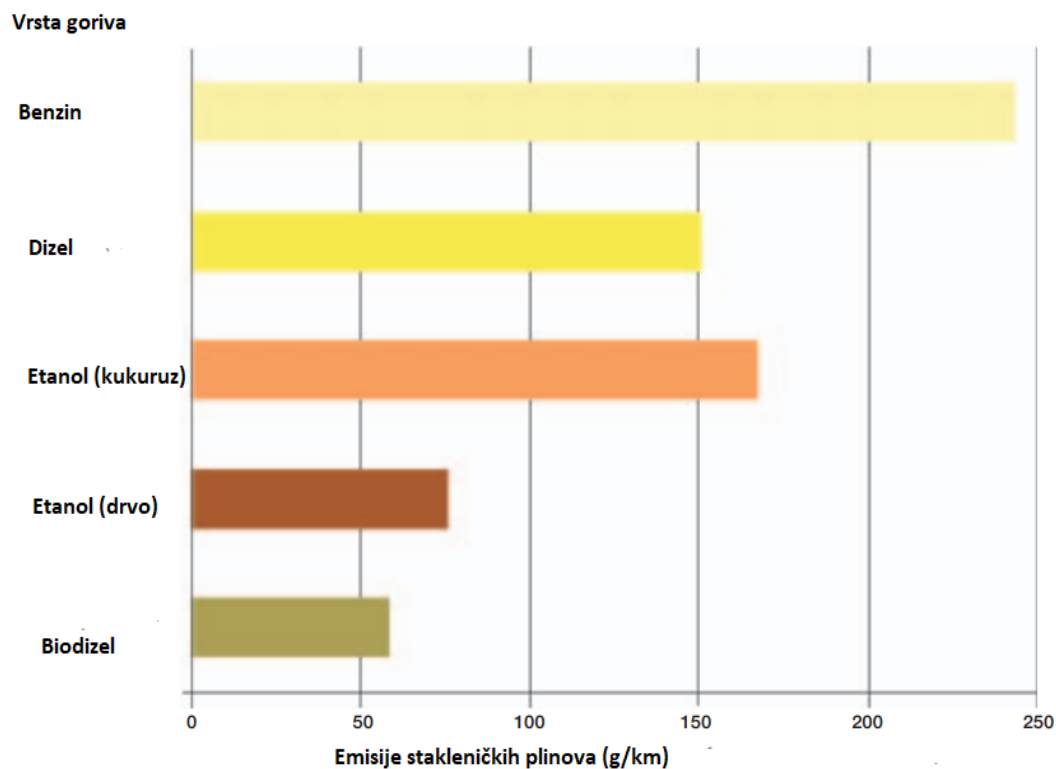
biogoriva ako su nastala na zemljištima visoke biološke raznolikosti, zemljištima s visokim udjelom ugljika, pošumljenim zemljištima uz pokrivenost krošnjama od 10 do 30 % ili zemljištima koja su odnosu na siječanj 2008. godine bila tresetište. U RH uporaba ovakvih sirovina za proizvodnju biogoriva propisana je *Pravilnikom o načinu i održivosti u proizvodnji i korištenju biogoriva* (NN NN88/21 koji zabranjuje uporabu poljoprivrednih sirovina za biogoriva koja su uzgojena na zemljištima čiji je status u 2008. godini bio vrlo značajan za očuvanje bioraznolikosti, neovisno je li kroz godine zadržao isti status.

U kontekstu smanjenja negativnih učinaka biogoriva, potrebno je napomenuti i nužnost podupiranja istraživanja i razvoja naprednih biogoriva.

3.3. Životni ciklus i emisije stakleničkih plinova

Definicija analize životnog ciklusa uključuje sagledavanje i izračun izravnih i neizravnih emisija ugljika u cjelovitim životnim ciklusom goriva (engl. *Life Cycle Analysis*, LCA). Biomasa igra jedinstvenu ulogu u dinamici protoka ugljika u biosferi. Ugljikov ciklus je biogeokemijski ciklus, u kojem dolazi do njegove izmjene između biosfere, pedosfere, geosfere, hidrosfere i atmosfere. Atmosferski CO₂ nastaje iz različitih prirodnih izvora, kao što su vulkanske erupcije, sagorijevanje organske tvari, djelovanje kiselina na većinu metalnih karbonata (mora i oceani) ili disanje živih organizama. Životni ciklus ugljika podrazumijeva da biljni organizmi pretvaraju atmosferski CO₂ u ugljikohidrate kroz procese fotosinteze. Taj se ugljik na kraju vraća u atmosferu putem procesa disanja ili raspadanja organske tvari (Hrnčević, 2008).

Goriva dobivena iz biomase smanjuju neto koncentraciju atmosferskog ugljika. Naime, sudjeluju u relativno brzom biološkom kruženju ugljika kroz sekvencijalnu emisiju iz atmosfere (putem fotosinteze) te emitiranje istog u atmosferu putem ispušnih plinova nastalih izgaranjem biogoriva. Dok se izgaranjem fosilnih goriva oslobađa ugljik za koji su bili potrebni milijuni godina da se ukloni iz atmosfere, izgaranje biogoriva pokreće proces koji omogućuje da se CO₂ brzo reciklira nazad u gorivo. Stoga učinak prelaska s fosilnih goriva na goriva dobivena iz biomase rezultira neto smanjenjem količine CO₂ u atmosferi (United States Department of Energy [US. DOE], 1998). Na slici 3-1. su prikazane emisije stakleničkih plinova pri uporabi kod različitih goriva, uzimajući u obzir ekvivalente CO₂ emisija. Vidljivo je kako su emisije stakleničkih plinova u slučaju izgaranja biodizela manje u usporedbi s drugim gorivima.



Slika 3-2. Emisije stakleničkih plinova pri proizvodnji i uporabi kod različitih goriva ($\text{CO}_{2\text{eq}}$ ostalih onečišćujućih tvari, CH_4 i N_2O) (Mustapić et al., 2006)

Životni ciklus biodizela počinje uzgojem usjeva, žetvom i transportom sirovina (kod biodizela prve generacije), nastavlja se procesima proizvodnje, distribucije i transporta goriva i završava njegovom uporabom. Tijekom cijelog životnog ciklusa dolazi do ispuštanja emisija. Kada se koristi kao gorivo, neto emisije biodizela su značajno smanjene u odnosu na fosilni dizel, kao što je vidljivo iz tablice 3.1., pogotovo u količini čvrstih čestica i sumporovog dioksida prilikom (United States Environmental Protection Agency [EPA], 2002). Međutim, emisije dušikovih oksida obično su nešto veće kod biodizelskih goriva. U tablici 3-1. su prikazane regulirane i neregulirane emisije iz motora s unutarnjim izgaranjem. Uz CO_2 , u regulirane emisije se ubrajaju emisije CO , NO_x , broj čestica i ukupno nesagoreni ugljikovodici, dok emisije koje još nisu regulirane unutar EU-a su sulfati, policiklički aromatski ugljikovodici, nitrirani policiklički aromatski ugljikovodici i količina smoga koje stvara gorivo sagorijevanjem u motoru s unutarnjim izgaranjem. Na temelju emisija koje ispuštaju, vozila se dijele prema standardima za laka teretna vozila, Euro 1 - 6 , a postoji mogućnost uvođenja i standarda Euro 7 (EC, 2022a).

Tablica 3-1. Prosječne emisije iz biodizelskoga goriva u usporedbi s konvencionalnim dizelskim gorivom (EPA, 2002; Mustapić et al., 2006)

Tip emisije	B100 (%)	B20 (%)
Regulirano		
Ukupno nesagoreni ugljikovodici	-67	-20
CO	-48	-12
Čvrste čestice	-47	-12
NO _x	10	2
Neregulirano		
Sulfati	-100	-20
PAH (polciklički aromatski ugljikovodici)	-80	-13
nPAH (nitrirani PAH)	-90	-50
Mogućnost formiranja smoga	-50	-10

Proračun emisija tijekom analize životnog ciklusa biodizela ovisi o vrsti ulazne sirovine, tehnologiji koja se koristi prilikom proizvodnje i mnogim drugim faktorima, kao što su npr. emisije zbog uporabe fertilizatora i pesticida za usjeve, emisije nastale korištenjem kemikalija u procesima, vrsta energije koja se koristi prilikom sadnje i berbe usjeva ili transporta sirovina, emisije nastale zbog transporta i skladištenja biodizela i dr. (Farm Energy, 2022). Stoga, iako je biodizel ekološki prihvatljivija alternativa fosilnim gorivima, važno je sagledati emisije koje nastaju tijekom cijelog životnog ciklusa kako bi se u potpunosti shvatio utjecaj na okoliš. Za minimiziranje emisija potrebna je uporaba održivih sirovina, odabir najbolje tehnologije u procesu proizvodnje i ekološki prihvatljivi modeli transporta (Melillo et al., 2009).

Ispuštanje stakleničkih plinova uslijed prenamjene korištenja zemljišta prilikom proizvodnje sirovina koje će se koristiti u proizvodnji biodizela (tzv. "ugljični dug") značajno utječe na ugljičnu neutralnost biogoriva, odnosno mogućnost potpune kompenzacije takvih emisija. Vrijeme potrebno da biogoriva prevladaju ugljični otisak zbog promjene korištenja zemljišta iz agrokulturalnih u kulture za proizvodnju biogoriva te da sama biogoriva ostvare ugljičnu neutralnost, naziva se "razdoblje povrata" i procjenjuje se na 100-1000 godina, ovisno o specifičnom ekosustavu uključenom u proizvodnju sirovina i upotrebe zemljišta (Kim et al., 2009). Sve veća potražnja za biomasom koja se koristi u

energetske svrhe morat će se ispuniti na način upotrebe zemljišta koje je već kultivirano ili površina koje nisu prikladne ljudskim aktivnostima. Ako se ta potražnja zadovolji širenjem poljoprivrednih površina i uzgojem sirovina za biogoriva, govorimo o izravnoj promjeni korištenja zemljišta (engl. *Direct Land Use Change* -dLUC). Kada se biogoriva proizvode na postojećem poljoprivrednom zemljištu, potražnja za usjevima za hranu i stočnu hranu ostaje ista, što može dovesti do toga da situacije proizvodnje više hrane za ljudsku prehranu ili stočne hrane ne nekim drugim zemljištima. To može značiti promjenu korištenja zemljišta npr. promjenom šume u poljoprivredno zemljište. Međutim, ako se biomasa uzgajana za hranu i stočnu hranu na postojećem poljoprivrednom zemljištu preusmjeri prema biogorivima, dolazi do pojave manjka ponude hrane na svjetskim tržištima. Ova konverzija prirodnih područja naziva se neizravna promjena korištenja zemljišta (engl. *Indirect Land Use Change*, ILUC) (International Sustainability and Carbon Certification [ISCC], 2019). Neizravna promjena korištenja zemljišta složeno je i kontroverzno pitanje u proizvodnji biogoriva i bioenergije jer može rezultirati oslobađanjem ugljika pohranjenog u tlu i vegetaciji te mijenjanjem lokalne i globalne ravnoteže stakleničkih plinova (Kim et al. 2009).

4. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA

Biodizel se može proizvesti iz različitih sirovina, uključujući ulja iz jestivih kultura (sojino, repičino, palmino, suncokretovo i kokosovo), životinjske masti, nejestivih ulja i nusproizvoda nastalih u procesu rafiniranja (sapunica, zakiseljeni sapuni i destilati za dezodoriranje). Neke od najčešće korištenih sirovina u obliku ulja koje se koristi u procesima proizvodnje biodizela prikazane su na slici 4-1. Alge koje se uzgajaju na otvorenim poljima ili u zatvorenim reaktorima predstavljaju obećavajuću buduću opciju. Prinos od ulja po hektaru obrađene površine procjenjuje se barem deset puta većim kod proizvodnje algi u odnosu na konvencionalne sirovine (Haas et al., 2006).



Slika 4-1. Prikaz različitih sirovina za proizvodnju biodizel (sojino ulje, palmino ulje, ulje od kikirikija, ulja od kanole, repičino ulje, hidrogenirano palmino ulje, žuta mast, pileća mast, životinjska mast, otpadno ulje za kuhanje, uhvaćena mast kuhanja) (Kovač, 2020)

Općenito, čimbenici poput geografije, klime i ekonomije određuju koje je biljno ulje od najvećeg interesa za potencijalnu upotrebu u proizvodnji biodizelskih goriva. Tako, sojino ulje predstavlja primarnu sirovinu za proizvodnju biodizela u Sjedinjenim Američkim

Državama (SAD), u Europi to je repičino ulje, a u tropskim krajevima palmino i suncokretovo ulje (Kovač, 2020).

4.1. Sirovine za proizvodnju prve generacije biodizela

Proizvodnja biodizela prve generacije iz jestivih sirovina bila je vrlo popularna na početku proizvodnje biodizela zbog dostupnosti sirovina i relativno jednostavnog procesa proizvodnje. Repica, soja, ricinus, kokos, palma, suncokret i kukuruz bili su uobičajeni konvencionalni izvori ulja za biodizel. Ipak, neki nedostaci poput visoke cijene sirovina, ovisnosti o cijenama hrane, iskoristivosti plodnog zemljišta, sječe šuma i osjetljivosti jestivih biljaka na uvjete okoliša, učinili su proizvodnju biodizela iz jestivih biljaka neučinkovitom (Pikula et al., 2018).

Uljana repica (lat. *Brassica napus L. ssp. Oleifera*) je od početka proizvodnje biodizela prepoznata kao značajna sirovina, zbog niskih troškova proizvodnje, male potrebe za intervencijama na usjevima i visokih doprinosa po hektaru obrađene zemlje. Razvojem tehnologija došlo je do poboljšanja kakvoće ulja, što je omogućilo i brzo širenje ove kulture u Europi za potrebe proizvodnje biodizela. Izgaranje biodizela proizvedenog iz repičinog ulja rezultira gotovo istim reakcijama kao izgaranje fosilnog dizela u dizel motoru (Mustapić et al., 2006).

Suncokret (lat. *Helianthus annuus L.*), odnosno suncokretovo ulje, iako prepoznato kao visoko kvalitetno ulje koje se koristi u prehrani, također se koristilo kao važna sirovina u proizvodnji biodizela. Zahvaljujući svojim dobrim i ujednačenim prinosima suncokret se može uzgajati na malim i velikim poljoprivrednim gospodarstvima. Prednost dugogodišnjeg korištenja suncokreta u proizvodnji biodizela bila je i u tome što se njegovi ostaci mogu koristiti kao stočna hrana pa dolazi do potpune iskoristivosti posađenih usjeva (Porte et al., 2010).

Soja (lat. *Glycine max*) je jedna od najznačajnijih poljoprivrednih kultura u Sjevernoj, Južnoj Americi i Aziji, u čijoj proizvodnji prednjače SAD sa 32% ukupne svjetske proizvodnje. Iako se prvenstveno proizvodi u prehrambene svrhe, upravo zbog veličine zasađenih površina prepoznat je potencijal uporabe sojinog ulja u proizvodnji biodizela (Kovač, 2020). Postoje mnoge prednosti korištenja sojinog ulja u proizvodnji biodizela, a uključuju sljedeće: soja se široko uzgaja na gotovo svim kontinentima; infrastruktura i oprema za njezin uzgoj,

transport i preradu već postoje i visoko su razvijene; a ostatak sojine sačme koristi se za proizvodnju stočne hrane (Farm Energy, 2019).

Palmino ulje je važno jestivo ulje jer se od 70% do 90% ukupno proizvedenog palminog ulja koristi u prehrambenoj industriji, a ostatak se koristi u industriji. Palmino ulje ima veliku produktivnost biodizela jer 1,25 l palminog ulja proizvodi 1 litar biodizela. Ekstrahiranjem palminog ulja iz sjemenki palme postiže se koncentracija od 20 do 21% . Palmino ulje mora se tretirati prije reakcije transesterifikacije kako bi se uklonile čvrste čestice, voda, boja i miris. Nakon tretmana palminog ulja sadržaj slobodnih masnih kiselina ostaje 0,1%. Malezija i Indonezija su najveći proizvođači palminog ulja (Elgharbawy et al., 2021).

4.2. Sirovine za proizvodnju druge generacije biodizela

Održiva alternativa korištenju jestivih biljaka za proizvodnju biodizela su sirovine druge generacije, u koje ubrajamo: nejestiva biljna ulja, otpadna ulja i masti, životinjske masti i u novije vrijeme, alge (Pikula et al., 2018). Nejestivo ulje je ulje koje se uglavnom koristi u industrijskim primjenama kao što su industrija biogoriva, sapuna, deterdženata i dr. Potrebni su različiti kemijski procesi kako bi nejestivo ulje postalo prikladno za određenu primjenu; stoga je jeftinije koristiti ga u industrijskim primjenama. Najčešće sirovine za ulje koje se koriste za proizvodnju biodizela su: životinjske masnoće, jatrofa, i otpadna jestiva ulja. Ranije prepreke korištenju nejestivog ulja kao sirovine za biodizel, u vidu velikih količina slobodnih masnih kiselina (engl. *Free Fatty Acid*, FFA), koje reagiraju s baznim katalizatorom stvarajući emulzije i sapun, čime se ometa bazna reakcija transesterifikacije i smanjuje prinos biodizela, premoštene su razvojem novih tehnologija (Elgharbawy et al., 2021).

Ulje jatrofe (lat. *Jatropha*) ekstrahira se iz sjemenki jatrofe koja se uzgaja u tropski predijelima, a za njen uzgoj mogu se koristiti i otpadne vode, zahvaljujući velikoj otpornosti. Predstavlja glavni izvor biodizela u Aziji i Africi. Ulje jatrofe karakterizira značajna produktivnost biodizela budući da njezine sjemenke sadrže ulje od 30 do 35 tež.%. Ulje jatrofe se također koristi u drugim primjenama, kao što su industrija sapuna, kozmetike i maziva. Jedan od rijetkih nedostataka uporabe ove biljke kao sirovine je to što se zbog otrovnih sastojaka ostaci ne mogu dalje koristiti niti kao stočna hrana (Elgharbawy et al., 2021).

Otpadno jestivo ulje skuplja se nakon pripreme hrane u kućanstvima, hotelima i restoranima. Ovo ulje se zapravo ne smatra otpadom jer se skuplja, pročišćava i ponovno koristi, najčešće u proizvodnji suplemenata za životinje, ali i u proizvodnji biodizela. Prednosti uporabe korištenog ulja su u smanjenju potrebe za obradivim površinama, lakoj dostupnosti i niskoj cijeni. Uz navedeno, smanjuje se rizik od nepravilnog odlaganja korištenog ulja u okoliš. Kao glavni nedostatak ističe se visoki sadržaj slobodnih masnih kiselina, što zahtjeva značajnu predobradu (Kovač, 2020).

Životinjske masnoće nastaju preradom životinjskog masnog tkiva u kafilerijama, gdje se dovoze otpaci iz klaonica i trgovina-otpaci i meso kojem je prošao rok trajanja, lešine životinja stradalih u prometu itd. Masti nastale iz loja goveda, svinja i peradi smatrane su puno jeftinijim opcijama sirovina za proizvodnju biodizela u odnosu na biljna ulja. Djelomičan razlog tomu je što se većina proizvedenih životinjskih masnoća nisu jestiva. Konačni proizvodi su mast i visokoproteinski aditiv, tzv. "mesno-koštano brašno", koji se dodaju u hranu za ljubimce i životinje, a nekad se koriste i u industrijskim procesima proizvodnje sapuna. Sirovine životinjskih masnoća osiguravaju biodizel s visokim cetanskim brojem, što je temeljni parametar kvalitete dizelskih goriva, te ovakvo gorivo ispunjava sve zahtjeve specifikacije EN14214. Zasićene masne kiseline su razlog visokog cetanskog broja s uobičajnim vrijednostima iznad 60. Za usporedbu, biodizel na bazi sojinog ulja ima cetanski broj u rasponu od 48 do 52, a cetanski broj fosilnog dizelskog goriva je između 40 i 44. Nakon što se biodizel iz životinjske masti pomiješa s naftnim dizelom, ovaj indeks visoke razine cetana pozitivno djeluje na rad dizelskog motora (brže pokretanje, dulji i tihi rad) (Progan, 2018). U tablici 4-1. prikazani su udjeli pojedinih masnih kiselina u životinjskim masnoćama poput goveđeg loja, svinjske i pileće masti.

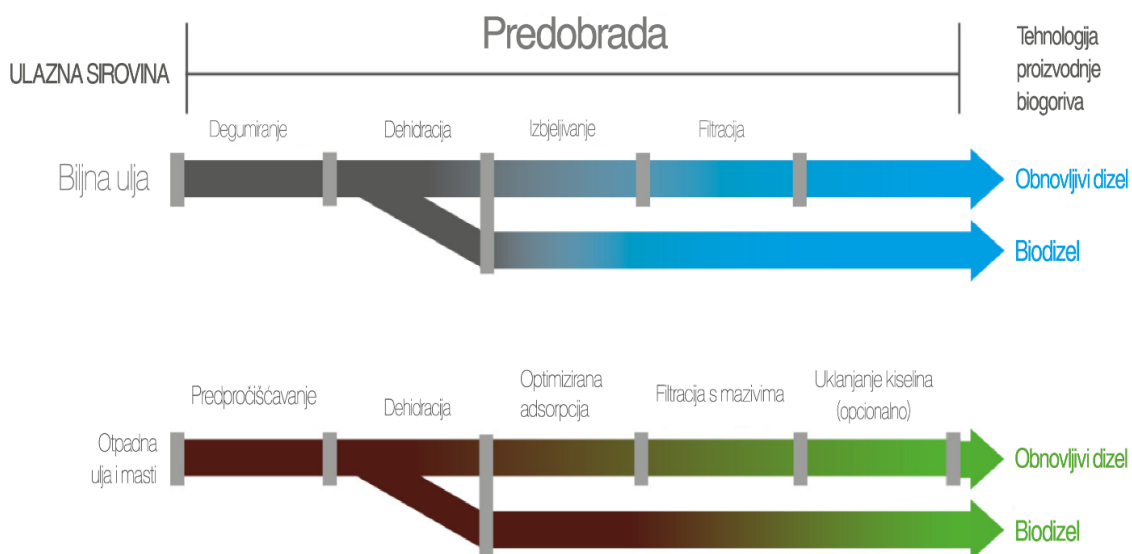
Tablica 4.-1. Udio pojedinih masnih kiselina u životinjskim masnoćama (izrađeno prema Kovač, 2020)

Masna kiselina	Goveđi loj	Svinjske mast	Pileća mast
Miristinska kiselina	1,4-6,3	0,5-2,5	1
Palmitinska kiselina	20-37	20-32	25
Palmitoleinska kiselina	0,7-8,8	1,7-5	8

Stearinska kiselina	6-40	5-24	6
Oleinska kiselina	26-50	35-62	41
Linolna kiselina	0,5-5	3-16	18

5. PREDOBRAĐA SIROVINA ZA OBRADU BIODIZELA

Predobrada je važan korak u procesu proizvodnje biodizela, budući da priprema sirovine za proces transesterifikacije koji ih pretvara u biodizel. Sirovine koje se koriste u proizvodnji biodizela obično su biljna ulja ili životinjske masti i moraju se očistiti, rafinirati i preraditi prije nego što se mogu koristiti za proizvodnju biodizela. Postupke u predobradi ulaznog supstrata prikazuje slika 5-1.



Slika 5-1. Postupci predobrade sirovine u procesu proizvodnje biodizela (izrađeno prema Baumgartner, 2022)

Prvi korak u procesu predobrade je čišćenje sirovine. To uključuje uklanjanje svih nečistoća kao što su prljavština, krhotine ili drugi onečišćivači koji mogu biti prisutni u sirovini (Onumaegbua et al., 2018). Ovaj proces čišćenja ključan je u postizanju kvalitete proizvedenog biodizela, Vrste onečišćivača koje se mogu pojaviti prikazane su u tablici 5-1.

Tablica 5-1. Sadržaj relevantnih nečistoća u sirovoj sirovini prije predobrade (izrađeno prema Baumgartner, 2022)

Parametri	Ulazna sirovina	
	Biljna ulja (ppm)	Otpadna ulja i masti (ppm)
Kloridi	<10	<30-100
Organski kloridi	<5	<10
Metali, ukupno	<50	<100-600
Fosfor	300-500	<50-50
Dušik	<10	<250- 2500
Sumpor	<10	<10-500
Polietilen	0	50-400
Čvrste čestice	<0,1	0,5-1,5

Sljedeći korak je rafiniranje sirovina. Ovo je proces koji uklanja neželjene komponente iz sirovine, kao što su slobodne masne kiseline, vlaga i sve druge tvari koje mogu negativno utjecati na proces transesterifikacije. Proces rafiniranja obično se provodi nizom fizičkih ili kemijskih postupaka, poput degumiranja i neutralizacije.

Nakon rafiniranja, sirovine se zatim obrađuju kako bi postale prikladne za transesterifikaciju. Ovaj korak, u kojem se slobodne masne kiseline pretvaraju u estere masnih kiselina dodavanjem alkohola, obično metanola, i katalizatora, kao što je natrijev hidroksid, naziva se esterifikacija. Ovaj proces povećava koncentraciju estera masnih kiselina, primarne komponenta biodizela (Onumaegbua et al., 2018).

Posljednji korak u procesu predobrade je odvodnjavanje i sušenje sirovine. Ovo je važno kako bi se uklonila sva voda iz sirovine, jer voda može negativno utjecati na proces transesterifikacije. Predobrada također osigurava da konačni proizvod biodizela zadovoljava željene standarde kvalitete, kao što su ASTM (*American Society for Testing and materials*), CEN (*European Comittee for Standardization*) i ISO (*International Organization for Standardization*). Cijeloukupni proces prikazan je na slici 5-1.. Na slici se pojavljuje i pojam obnovljivi dizel ili „zeleni dizel“, što je hidrotretirano biljno ulje koja se proizvodi postupkom hidrotretiranja, koje uključuje hidrogenaciju triglicerida (masti) za uklanjanje metala i spojeva koji sadrže dušik i kisik . Obnovljivi dizel ima bolja svojstva od biodizela, ali je njegova proizvodnja tehnološki zahtjevnija i skuplja.

5.1. Predobrada uljarica

Ekstrakcija ulja ključni je korak u proizvodnji biodizela jer određuje kvalitetu i količinu sirovine za proizvodni proces. Ulje se može ekstrahirati iz različitih sirovina, uključujući biljna ulja (sojino, uljane repice, palmino i suncokretovo), životinjske masti (loj) i otpadna jestiva ulja. Proces ekstrakcije ulja obično se izvodi mehanički, kemijskim putem ili uporabom enzima. Kod mehaničke ekstrakcije, prešanjem sjemenki ili plodova dolazi do ekstrakcije ulja. Ova metoda se obično koristi za uljarice s visokim sadržajem i niskom viskoznošću ulja, kao što su soja i suncokret. Kemijska ekstrakcija, s druge strane, za ekstrakciju ulja koristi otapala, kao što je heksan. Ova se metoda obično koristi za sjemenke uljarica s niskim sadržajem ulja visoke viskoznosti, poput uljane repice. Ulje ekstrahirano iz sirovine zatim se pročišćava i neutralizira kako bi se uklonile nečistoće, poput sapuna, proteina i pigmenata. Ovo je važno za osiguranje kvalitete konačnog proizvoda biodizela i izbjegavanje stvaranja naslaga ili gume u procesu proizvodnje. Nakon što se ulje ekstrahira i pročisti, često mora proći proces degumiranja ili predrafiniranja (Kumar et al., 2009).

Degumiranje ulja važan je proces u proizvodnji biodizela jer pomaže u uklanjanju nečistoća, poput fosfolipida, iz sirovine. Fosfolipidi su vrsta emulgatora koji mogu uzrokovati zamućenje ulja, što dovodi do niže kvalitete biodizela i poteškoća u proizvodnji. Degumiranje se može postići brojnim metodama, uključujući degumiranje vodom, degumiranje kiselinom i degumiranje enzimima. Kod degumiranja vodom, ulje se miješa s vodom kako bi se otopili fosfolipidi i odvojili od ulja. U degumiranju uporabom kiselina, ulje se miješa s kiselinom, kao što je npr. limunska kiselina, kako bi se izazvala reakcija fosfolipida i odvajanje od ulja. U degumiranju enzimima, enzimi se koriste za razgradnju fosfolipida i njihovo odvajanje od ulja. Bez obzira na korištenu metodu, degumirano ulje se zatim filtrira i ispire kako bi se uklonile sve preostale nečistoće (Tafesh & Basheer, 2013). Ovo je važan korak u osiguravanju kvalitete konačnog proizvoda biodizela. Degumiranje ulja važno je ne samo za osiguranje kvalitete konačnog proizvoda biodizela, već i za izbjegavanje poteškoća u proizvodnji jer fosfolipidi mogu dovesti do stvaranja naslaga i gume u procesu proizvodnje (Kovač, 2020).

Uklanjanje preostale vode (dehidracija) provodi se neovisno o kojoj vrsti ulazne sirovine je riječ, budući da voda u postupcima hidrolize može reagirati s uljem i dovesti do stvaranja masnih kiselina, koje loše utječu na krajnji proizvod, biodizel. Uklanjanje vode može se postići zagrijavanjem ulja sirovina na temperaturu od 120 °C, u trajanju od otprilike

dva sata. Preporučljivo je, ako to dozvoljava proces, koristiti vakuum koji omogućuje grijanje na nižim temperaturama (Kovač, 2020).

5.2. Predobrada otpadnog ulja za kuhanje

Kada ulazna sirovina sadrži manje od 3 do 4% FFA, uglavnom se samo koristi dodatak katalizatora kako bi se FFA pretvorio u sapun i potom uklonio. Kad se postotak FFA kreće u rasponu od 10 do 15%, uobičajeno je koristiti vakuumsku destilaciju kako bi sirovina mogla normalno nastaviti proces, dok se izdvojena FFA može prodati kao stočna hrana ili proći postupke esterifikacije. Otpadno ulje za kuhanje i masti sadrže značajne količine FFA (iznad 15%) te se stoga zahtijevaju dodatni procese predobrade (Kovač, 2020).

Kako bi se umanjili problemi koji mogu nastati u daljnjim procesima u proizvodnji, u slučaju otpadnih ulja proces predobrade uključuje kiselinske tretmane kako bi se smanjio sadržaj FFA. U otpadno ulje dodaju se kiseli katalizator i alkohol koji reagiraju, a smjesa se ostavi mirovati dok se ne postigne ravnoteža, nakon čega se uklanjaju metanol, voda i kiselinski udio iz smjese. Nedostatak ove predobrade su mogući problemi koje mogu uzrokovati kiselinski katalizatori metalnim spremnicima i dodatni troškovi u postrojenju zbog potrebe korištenja destilacijske opreme za moguću ponovnu uporabu metanola. Ako je potrebno, postupak se ponavlja dok udio FFA ne padne ispod 1%, nakon čega slijedi transesterifikacija alkalnim katalizatorima. Na slici 5-2. prikazana je kemijska reakcija dodavanja alkalnih katalizatora masnim kiselinama prisutnim u otpadnom ulju ili životinjskim masnoćama, a produkti te kemijske reakcije su kalijev oleat (u slučaju da se kao katalizator koristi kalijev hidroksid), odnosno sapun i voda. Alkalni katalizator se koristi kada je sadržaj FFA do oko 5%, no često je potreban dodatni utrošak katalizatora (Guo, 2015).



Slika 5-2. Kemijska formula procesa dodavanja alkalnog katalizatora (izrađeno prema Kovač, 2020)

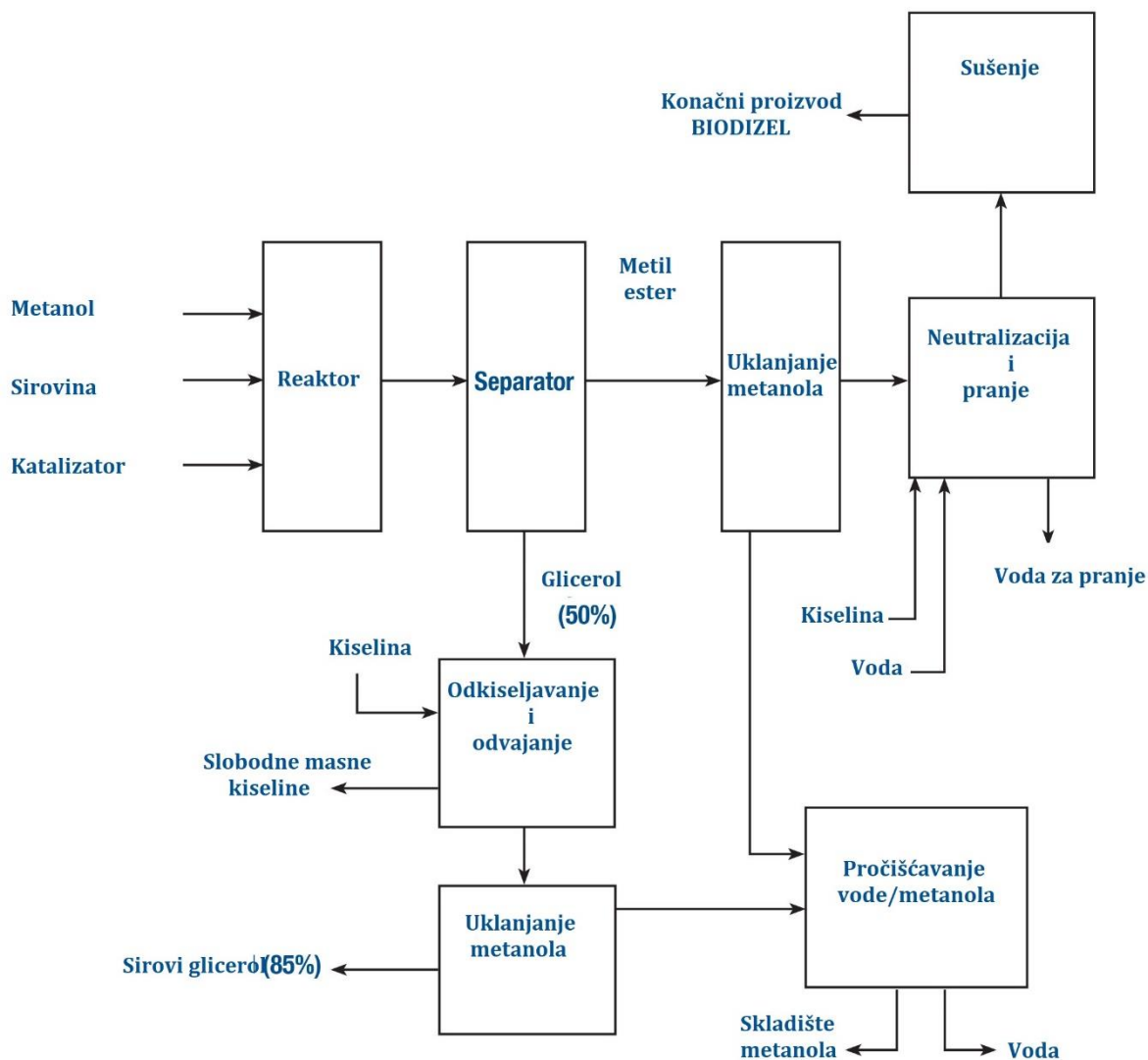
Alternativni proces predobrade je gliceroliza, koji se koristi kada je udio FFA manji od 10%. Ovaj postupak uključuje dodavanje glicerola pri 200° C, koji reagira s FFA kako bi tvorio monogliceride. Monogliceridi potom ulaze u proces tranesterifikacije alkalnim katalizatorom. Ovaj postupak može biti skup jer uključuje posebnu opremu potrebnu za ostvarivanje visoke temperature, a ponekad je potrebno i vakuumsko uklanjanje vode. Glicerol koji se koristi može biti nusprodukt nastao iz prijašnjih procesa proizvodnje biodizela (Yaakob, 2013).

Jedna od novije korištenih tehnologija u proizvodnji biodizela je uporaba krutih kiselinskih katalizatora prilikom predobrade. Ovakvi katalizatori pohranjeni su u posebne kanistere, dok ulje i alkohol protječu kroz kanister, FFA se pretvara u estere. Čak i kod uporabe čvrstih katalizatora dolazi do pojave vode u procesima esterifikacije koja onečišćuje metanol korišten u reakciji. Kako bi ovaj proces bio ekonomski opravdan i ekološki održiv, metanol se mora reciklirati. Predobrada uporabom krutih katalizatora zahtjeva i zaštitnu kolonu kako bi se spriječio utjecaj onečišćivača iz ulja, poput vode i sumpora, na reakcije. Ipak, ovako korištena kiselina ne onečišćuje ulje i nema potrebe za njenim uklanjanjem na kraju procesa (Kovač, 2020).

Novije tehnologije baziraju se na superkričnim uvjetima (uvjeti od 275 do 325 °C i visokog tlaka) koji se uspijevaju postići u superkričnim reaktorima. Prilikom ovog procesa predobrade nije potrebna uporaba katalizatora, a stvaranje sapuna i vode ne stvara probleme. Pozitivno reagiraju i FFA i trigliceridi u ovom postupku, te se mogu koristiti sirovine jako niskog kvaliteta (Kovač, 2020).

6. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA

Nakon što su sirovine odgovarajuće tretirane, slijedi proces proizvodnje biodizela. Postoji nekoliko općeprihvaćenih tehnologija s već usklađenom praksom i normama za proizvodnju biodizela. Najraširenija tehnologija je transesterifikacija, no dostupne su i druge tehnologije, poput mikrobnе fermentacije, hidrogenacije, ekstrakcije otapalom, pirolize i mikro-emulzija. Izbor tehnologije ovisi o čimbenicima, kao što su kvaliteta sirovina, željeni prinos i trošak proizvodnje. U ovom poglavlju bit će dan pregled dosadašnjih tehnologija proizvodnje biodizela. Izravna uporaba biljnih ulja općenito se smatra nezadovoljavajućom i nepraktičnom praksom za dizel motore. Zbog određenih svojstava, poput visoke viskoznosti, kiselinskog sastava, sadržaja slobodnih masnih kiselina, kao i stvaranje guma uslijed oksidacije i polimerizacije tijekom skladištenja i izgaranja, naslaga ugljika i zgušnjavanja ulja za podmazivanje, štetno djeluju na rad dizelskog motora. Stoga se biljna ulja, kao i otpadna ulja podvrgavaju drugim vrstama tehnologija kako bi dobili što kvalitetnije biogorivo. Na slici 6-1. prikazana je shema industrijskog procesa proizvodnje biodizela, a postupci će biti nadalje objašnjeni, počevši s kemijskim procesima koji se odvijaju u reaktorima. Manja postrojenja uglavnom koriste šaržne reaktore (engl. *batch reactor*), dok ona koja proizvode više od 4 milijuna litara biodizela godišnje koriste kontinuirane procese, koji uključuju korištenje reaktora s kontinuiranim umiješavanjem sirovine, metanola i katalizatora (engl. *Continuous Stirred- Tank Reactors*, CSTR) ili protočnih reaktora (engl. *plug flow reactor*). Reakcija se nekad odvija i u dva koraka. U prvom koraku, smjesi u reaktoru CSTR se dodaje oko 80% predviđene količine alkohola i katalizatora, a nakon što prođe cijeli proces, uključujući i odvajanje glicerola, toj istoj smjesi se dodaje preostalih 20% alkohola i katalizatora (Kovač, 2020).



Slika 6-1. Shematski prikaz proizvodnje biodizela (izrađeno prema Kovač, 2020)

Transesterifikacija je ključni proces u proizvodnji biodizela, a uključuje kemijsku reakciju između alkohola (obično metanola) i biljnog ulja ili životinjske masti za proizvodnju biodizela i glicerola. Proces transesterifikacije počinje miješanjem alkohola i ulja u prisutnosti katalizatora, kao što je natrijev hidroksid ili kalijev hidroksid. Katalizator pokreće reakciju između alkohola i ulja, što rezultira stvaranjem biodizela i glicerola. Na slici 6-1. prikazan je kemijski proces odvijanja transesterifikacije. Glicerol, proizveden u ovoj reakciji, zatim se odvaja od biodizela i može se koristiti u druge svrhe kao što je komponenta u proizvodima za osobnu njegu. Međutim, postoje neka ograničenja za proces transesterifikacije. Na primjer, proces može biti ometan prisutnošću slobodnih masnih

kiselina u ulju, što može dovesti do stvaranja sapuna i uzrokovati poteškoće u odvajanju biodizela i glicerola. Dodatno, reakcija može biti spora i može zahtijevati visoke temperature potrebne za odvijanje iste. Unatoč ovim ograničenjima, transesterifikacija ostaje važan proces u proizvodnji biodizela. Radi se na istraživanjima za poboljšanje procesa kako bi isti bio što učinkovitiji i isplativiji (Meher et al., 2004).

Katalizatori koji se koriste u proizvodnji biodizela su podijeljeni u dvije opće kategorije: homogene i heterogene vrste. Ako katalizator ostane u istoj (tekućoj) fazi kao i reaktant tijekom transesterifikacije, to je homogena katalitička transesterifikacija. S druge strane, ako katalizator promijeni fazu tj. prijeđe u kruto, tekuće ili plinovito stanje, proces se naziva heterogena katalitička transesterifikacija (Zabeti et al., 2009). U katalitičkim metodama, odgovarajući izbor katalizatora je važan parametar za smanjenje troškova proizvodnje biodizela. Dakle, komercijalni biodizel trenutno se proizvodi transesterifikacijom pomoću homogene otopine katalizatora. Drugi čimbenik koji utječe na odabir vrste katalizatora je količina slobodnih masnih kiselina (FFA) prisutnih u ulju. Ako ulazna sirovina ima manju količinu slobodnih masnih kiselina, odabire se bazični katalizator, dok u suprotnom slučaju koriste se kiselinski katalizatori (Meher et al., 2004).

Proces homogene transesterifikacije katalizirane kiselinom započinje miješanjem ulja ili masti s alkoholom, poput metanola, i katalitičkom kiselinom, poput sumporne kiseline. Na slici 6-2. prikazan je dijagram toka homogene transesterifikacije, a postupci oporavka alkohola i glicerola, koji su vidljivi na slici, bit će objašnjeni u nastavku poglavlja. Smjesa se zatim zagrijava i miješa, dopuštajući katalitičkoj kiselini da reagira s uljem ili mašću, razlažući trigliceride u estere masnih kiselina, koji su glavne komponente biodizela (Cervero et al., 2008). Jedna od ključnih prednosti homogene transesterifikacije katalizirane kiselinom je u tome što je to relativno jednostavna i jeftina metoda proizvodnje biodizela u usporedbi s drugim metodama. Osim toga, upotreba homogenog katalizatora čini reakciju učinkovitijom, što rezultira većim prinosom biodizela u usporedbi s drugim metodama transesterifikacije. Ograničenje korištenja ove metode je u uporabi katalitičke kiseline koja može rezultirati stvaranjem štetnih nusproizvoda, kao što su sapun i glicerol, koji se moraju ukloniti iz konačnog proizvoda. Uz to, reakcija može biti spora, zahtijevajući dulje vrijeme za odvijanje u usporedbi s drugim metodama. Unatoč ovim ograničenjima, homogena transesterifikacija katalizirana kiselinom ostaje važna metoda u proizvodnji biodizela (Canakci & Gerpen, 1999).

Homogena bazno katalizirana transesterifikacija je kemijska reakcija koja uključuje izmjenu esterske skupine s jedne molekule na drugu, što rezultira stvaranjem novih molekula estera. Ova reakcija se tipično provodi korištenjem homogenog baznog katalizatora, koji djeluje kao nukleofil i „napada“ supstrat, uzrokujući nastavak reakcije. Budući da je katalizator topiv u reakcijskoj smjesi i može se lako odvojiti od proizvoda jednostavnom filtracijom, ova metoda se smatra iznimno uspješnom, a i homogeni katalizatori su vrlo selektivni i mogu ciljati specifične esterske skupine u složenoj smjesi, što ih čini idealnim za upotrebu u proizvodnji finih kemikalija. Jedan od najčešće korištenih homogenih katalizatora u reakcijama transesterifikacije je natrijev metoksid, koji je jeftina i lako dostupna baza. Ostali uobičajeni katalizatori uključuju kalijev etoksid i natrijev hidrid, koji su također učinkoviti u poticanju reakcija transesterifikacije (Sivaprakam & Saravanan, 2007).

Heterogeno katalizirana transesterifikacija je kemijska reakcija koja uključuje izmjenu esterske skupine s jedne molekule na drugu, što rezultira stvaranjem novih esterskih spojeva. Za razliku od homogene katalizirane transesterifikacije, ova se reakcija provodi pomoću čvrstog, a ne topivog katalizatora. Jedna od glavnih prednosti korištenja heterogenih katalizatora u reakcijama transesterifikacije je jednostavnost odvajanja i obnavljanja katalizatora u ciklusu proizvodnje. Za razliku od homogenih katalizatora, koji su topivi u reakcijskoj smjesi, heterogeni katalizatori mogu se lako odvojiti od reakcijskih produkata filtracijom, što ih čini prikladnima za proizvodnju velikih razmjera. Još jedna prednost heterogenih katalizatora je njihova sposobnost poticanja selektivnih reakcija, što može minimizirati neželjene nuspojave i povećati ukupni prinos željenog proizvoda. Neki heterogeni katalizatori visoko su selektivni za specifične esterske skupine, što ih čini idealnima za upotrebu u proizvodnji finih kemikalija. Uobičajeni heterogeni katalizatori koji se koriste u reakcijama transesterifikacije uključuju čvrste baze, kao što su kalcijev oksid, magnezijev oksid i natrijev hidroksid, i kisele katalizatore, kao što su zeoliti i čvrste kiseline. Izbor katalizatora ovisi o željenom ishodu i specifičnim zahtjevima reakcije, uključujući brzinu reakcije, temperaturu i omjer reaktanata (Lee et al., 2009).

Enzimski transesterifikacija je specifična vrsta procesa transesterifikacije u kojem se koriste enzimi umjesto kemijskih katalizatora za proizvodnju biodizela. Korištenje enzima u proizvodnji biodizela ima nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne kemijske metode. Prije svega, enzimi su ekološki prihvatljivi i netoksični, što ih čini sigurnom alternativom kemijskim katalizatorima kao što su sumporna kiselina ili natrijev hidroksid. Osim toga,

enzimi su biorazgradivi i mogu se ponovno upotrijebiti, čime se smanjuju ukupni troškovi proizvodnje biodizela. U enzimskoj transesterifikaciji, lipaze su najčešće korišteni enzimi. Lipaze su prirodni enzimi koji mogu razgraditi trigliceride (masne kiseline) na njihove sastavne dijelove: glicerol i masne kiseline. Te se masne kiseline zatim mogu pretvoriti u biodizel reakcijom s metanolom. Jedan od izazova enzimске transesterifikacije je taj što brzina reakcije može biti spora u usporedbi s tradicionalnim kemijskim metodama. Međutim, istraživanje je pokazalo da korištenje optimiziranih reakcijskih uvjeta i poboljšanih enzimskih sustava može značajno povećati brzinu reakcije i ukupnu učinkovitost procesa. Još jedan potencijalni nedostatak enzimске transesterifikacije je u tome što cijena enzima može biti visoka u usporedbi s kemijskim katalizatorima. Međutim, napredak u proizvodnji enzima i tehnikama pročišćavanja doveo je do smanjenja troškova enzima, čineći ih održivijom opcijom za veliku proizvodnju biodizela. Ipak enzimatska transesterifikacija je posljednjih godina postala sve popularnija zbog svojih ekoloških i ekonomskih prednosti. Korištenje enzima u proizvodnji biodizela ne samo da smanjuje količinu otpada koji nastaje tradicionalnim kemijskim metodama, već također smanjuje količinu energije potrebne za proizvodnju. To zauzvrat rezultira održivijim i troškovno učinkovitijim pristupom proizvodnji biodizela (Abbaszaadeh et al., 2014).

Osim izbora katalizatora, nekoliko drugih čimbenika može utjecati na ishod reakcije transesterifikacije, uključujući temperaturu, vrijeme reakcije i omjer reaktanata. Viša temperatura općenito će rezultirati većom brzinom reakcije, ali također može uzrokovati neželjene nuspojave i smanjiti ukupni prinos željenog proizvoda (Meher et al., 2004).

Superkrična transesterifikacija vrlo je učinkovit i ekološki prihvatljiv pristup proizvodnji biodizela. Tehnologija superkričnih fluida uključuje korištenje fluida, kao što je ugljikov dioksid, u uvjetima iznad njegove kritične temperature i tlaka, stvarajući jedinstveno stanje u kojem fluid pokazuje svojstva slična i plinu i tekućini. U superkričnoj transesterifikaciji, superkrična tekućina djeluje kao otapalo, omogućujući vrlo učinkovitu i brzu reakciju između masnih kiselina i metanola. Jedna od glavnih prednosti superkrične transesterifikacije je njena visoka učinkovitost i brzina reakcije. To je zbog činjenice da superkrični fluidi imaju visoku difuznost i moć otapanja, što omogućuje brzo miješanje i reakciju između reaktanata. Osim toga, visoki tlak u reakcijskom sustavu također može povećati brzinu reakcije. Još jedna prednost superkrične transesterifikacije je njezina ekološka priroda. Za razliku od tradicionalnih kemijskih metoda koje koriste otrovne katalizatore kao što su sumporna kiselina ili natrijev hidroksid, superkrična

transesterifikacija koristi ugljikov dioksid kao otapalo, što je relativno netoksična i ekološki prihvatljiva tvar. Zbog toga je superkrična transesterifikacija održivija opcija za proizvodnju biodizela (Tan et al., 2009). Nadalje, superkrična transesterifikacija ima potencijal za smanjenje ukupnih troškova proizvodnje biodizela. Korištenje ugljikovog dioksida kao otapala eliminira potrebu za skupim i potencijalno opasnim kemijskim katalizatorima. Međutim, postoje neki izazovi povezani sa superkričnom transesterifikacijom. Na primjer, visoki tlak i temperatura potrebni za reakciju mogu predstavljati tehničke poteškoće i povećati cijenu reakcijskog sustava. Osim toga, odabir superkrične tekućine, kao što je ugljikov dioksid, također može utjecati na učinkovitost i cjelokupnu izvedbu reakcije (Tan & Lee, 2011).

Mikrobna fermentacija je proces u kojem se mikroorganizmi poput kvasca i bakterija koriste za pretvaranje biomase u biodizel. Proces mikrobne fermentacije započinje pripremom odgovarajućeg supstrata, poput šećera ili škroba. Taj se supstrat zatim inokulira željenim mikroorganizmima i podvrgava kontroliranom procesu fermentacije. Mikroorganizmi koriste supstrat kao izvor energije i proizvode masne kiseline, koje se zatim postupkom transesterifikacije mogu pretvoriti u biodizel. Jedna od ključnih prednosti mikrobne fermentacije je u niskim troškovima proizvodnje biodizela u usporedbi s drugim metodama. Također zahtijeva manje ekološki odgovoran način smanjenja rizika od izlivanja ili kontaminacije, zahtijeva manje energije i proizvodi manje emisija stakleničkih plinova u usporedbi s tradicionalnim metodama proizvodnje biodizela. Međutim, postoje i neka ograničenja za korištenje mikrobne fermentacije u proizvodnji biodizela: proces može biti spor i zahtijeva kontrolirano okruženje kako bi se osigurali optimalni uvjeti za rast mikroorganizama. Osim toga, na kvalitetu biodizela proizvedenog mikrobnom fermentacijom mogu utjecati čimbenici kao što su vrsta korištenih mikroorganizama, vrsta supstrata i uvjeti fermentacije. Istražuje se i uporaba alternativnih supstrata, optimiziranje uvjeta fermentacije i razvoj novih mikroorganizama koji su prikladniji za proizvodnju biodizela (Adegboye et al., 2021)

Hidrogenacija je tehnologija koja uključuje korištenje plinovitog vodika za pretvaranje otpadnog ulja u biodizel. Hidrogenacija je složeniji i skuplji proces u usporedbi s transesterifikacijom, ali može proizvesti kvalitetniji biodizel s nižim sadržajem kiseline i glicerola (Adu-Mensah et al., 2019). Proces hidrogenacije počinje zagrijavanjem ulja ili masti u prisutnosti plinovitog vodika i katalizatora, poput nikla ili paladija. Plin vodik reagira s uljem ili mašću, smanjujući broj dvostrukih veza i čineći dobiveni proizvod zasićenijim.

To dovodi do smanjenja viskoznosti ulja, što olakšava rukovanje i transport. Jedna od ključnih prednosti hidrogenacije u proizvodnji biodizela je u poboljšanju učinkovitosti biodizela, čineći ga prikladnijim za korištenje kao gorivo. Na primjer, hidrogenirani biodizel ima viši cetanski broj, što znači da se lakše pali i učinkovitije izgara u dizelskom motoru. Osim toga, hidrogenacija može pomoći u smanjenju stvaranja smole i drugih naslaga koje mogu začepiti sustave goriva, poboljšavajući stabilnost biodizela (Adu-Mensah et al., 2019).

Ekstrakcija otapalom je u osnovi proces difuzije otapala u ćeliji sirovine koja je prethodno pretvorena u ulje, što rezultira otopinom ulja u otapalu. Za ekstrakciju se mogu koristiti različita otapala, nakon razmatranja određenih čimbenika, kao što su komercijalna ekonomija, jestivost različitih proizvoda dobivenih ekstrakcijom, fizikalna svojstva otapala, posebno njegova niska točka ključanja i slično. Kao otapalo koristi se heksan. Ukratko, proces ekstrakcije sastoji se od obrade sirovog materijala heksanom i dobivanja ulja iz destilacijom dobivene otopine ulja u heksanu (miscela). Isparavanjem i kondenzacijom miscele, heksan koji je apsorbiran u materijalu, ponovno se vraća u ciklus. Tako dobiveni heksan ponovno se koristi za ekstrakciju. Nisko vrelište heksana (67 °C) i visoka topivost ulja i masti u njemu iznimno su povoljna svojstva koja se iskorištavaju u procesu ekstrakcije otapalom. Ova metoda je složeniji i skuplji proces u usporedbi s transesterifikacijom, ali može proizvesti biodizel visoke kvalitete s niskim razinama nečistoća (SRS International, n.d.).

U proizvodnji biodizela, **mikroemulzije** se mogu koristiti za poboljšanje učinkovitosti reakcije transesterifikacije. Mikroemulzije imaju mnogo veću površinu kontakta od tradicionalnih emulzija, što omogućuje veći kontakt između reaktanata i može povećati brzinu reakcije. Dodatno, upotreba surfaktanata u mikroemulzijama može pomoći u stabilizaciji reakcijske smjese i smanjiti stvaranje neželjenih nusproizvoda, što dovodi do većeg prinosa biodizela. Jedna od ključnih prednosti korištenja mikroemulzija u proizvodnji biodizela je njihova sposobnost otapanja i miješanja različitih sirovina, uključujući otpadna biljna ulja, životinjske masti i druge uljne materijale. To može omogućiti korištenje sirovina niske kvalitete koje bi inače bile neprikladne za proizvodnju biodizela, smanjujući potrebu za unosom visokokvalitetnog ulja i pomažući da se proces učini troškovno učinkovitijim. Korištenje mikroemulzija u proizvodnji biodizela može smanjiti količinu energije potrebne za reakciju i poboljšati ukupnu održivost procesa, jer se tako smanjuje potreba za visokim temperaturama i tlakom, što rezultira smanjenjem energetskega zahtjeva procesa i emisija stakleničkih plinova (Murray et al., 2021).

Nakon reakcije transesterifikacije u proizvodnji biodizela, reakcijska smjesa sadrži mješavinu biodizela, glicerola i bilo kojeg preostalog katalizatora ili alkohola. Kako bi se proizvelo visokokvalitetno biodizelsko gorivo, reakcijska smjesa se mora dodatno obraditi kako bi se odvojile komponente i pročistio biodizel.

Glicerol je nusprodukt reakcije transesterifikacije i obično se uklanja iz reakcijske smjese kako bi se smanjila količina otpada proizvedenog tijekom procesa proizvodnje biodizela. S obzirom na topivost estera u glicerolu te dovoljno veliku razliku u gustoći dviju faza (gustoća sirovog biodizela je 880 kg/m^3 , gustoća glicerola je 1050 kg/m^3), odvajanje dviju faza je relativno brzo. Reakcijska smjesa lako stvara emulziju na graničnoj površini između sirovog biodizela i glicerolske faze, posebno u prisustvo vode. Stopa odvajanja ovisi o pH vrijednost reakcijske smjese i prisutnost metanola. Ovo odvajanje je brže ako je pH vrijednost reakcijske smjese blizu 7. Metanol je prisutan u obje faze i povećava topivost glicerola i estera, usporavajući odvajanje (Stojković et al., 2014). Unatoč ovom negativnom utjecaju na brzinu odvajanja, metanol se obično ne izdvaja iz reakcijske smjese prije odvajanja sirovog biodizela i glicerola kako bi se spriječile nepoželjne reakcije između istih. U maloj mjeri, razdvajanje se može izvesti gravitacijski u reaktoru za transesterifikaciju ili zasebnom taložniku. U slučaju kontinuiranog procesa proizvodnje biodizela u industrijskim razmjerima, odvajanje se najčešće provodi uz pomoć centrifuga. Odvojeni glicerol se zatim može prodati za upotrebu u drugim primjenama.

Nakon odvajanja metanola i glicerola, sirovi biodizel se neutralizira dodavanjem mineralnih kiselina. Zakiseljavanje će također pomoći u uklanjanju sapuna koji može biti prisutan u sirovom biodizelu. U slučaju pranja vodom, neutralizacija je dio pranja te se ovim postupkom smanjuje ukupna potrošnja vode za dobivanje finalnog produkta (Huang & Ramaswamy, 2013). Sirovi biodizel još uvijek sadrži neke nečistoće kao što su acilgliceroli, slobodne masne kiseline, metanol (ako nije izdvojen u prethodnoj fazi) i soli, koje treba ukloniti. Obično se koristi pranje vodom, iako se u komercijalnim razmjerima primjenjuje i suho pranje. Za pranje sirovog biodizela koristi se topla voda ($50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$), koja se može blago zakiseliti mineralnom kiselinom. Na taj način uklanjaju se soli i tragovi zaostalog glicerola i metanola, a acilgliceroli i slobodne masne kiseline ostaju u biodizelu. Otpadne vode iz faze pranja odvajaju se od faze biodizela u gravitacijskom separatoru ili kroz centrifugu. Biodizel se ponovno ispiru vodom koja se mora odvojiti u kasnijoj fazi. Na kraju, biodizel se suši kako bi se uklonili tragovi vode. Sušenje se može izvesti brzim isparavanjem (engl. *flash vaporation*) ili isparavanjem tankim filmom (engl. *thin-film vaporation*), obično pod

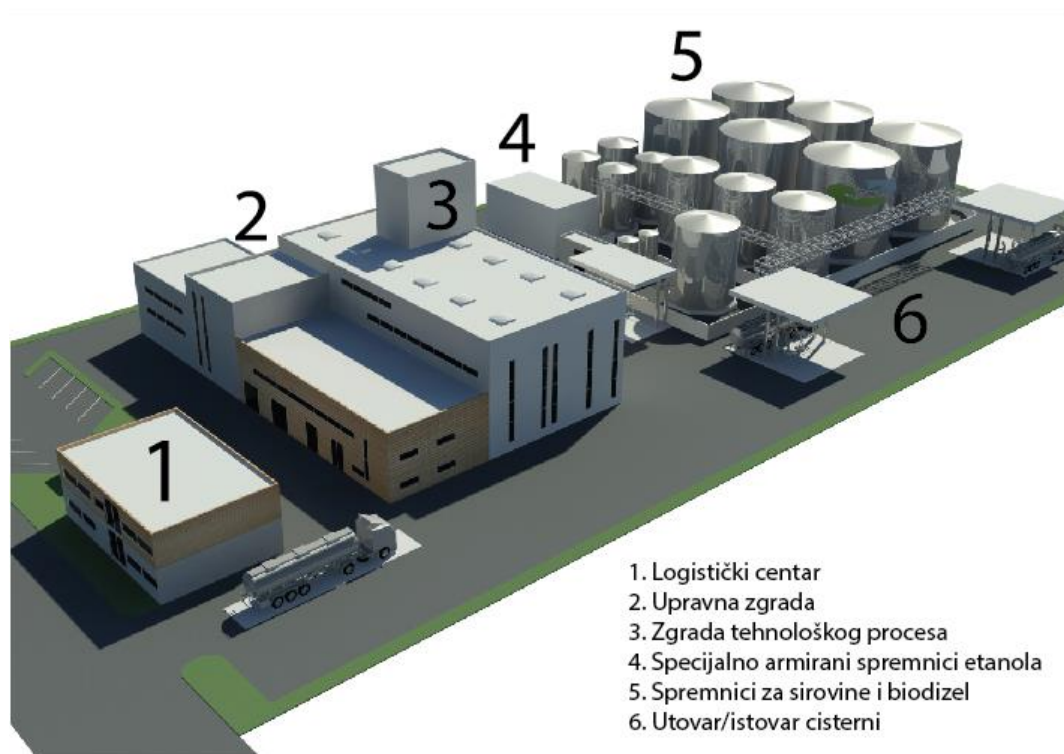
vakuomom, ili adsorpcijom na odgovarajuće adsorpcijske materijale, nakon čega slijedi filtracija. Otpadne vode biodizela nastale u procesu pranja vode moraju se adekvatno obraditi prije ponovne uporabe ili odlaganja (Stojković et al., 2014).

Konačno, pročišćeni biodizel obično se podvrgava ispitivanju kontrole kvalitete kako bi se osiguralo da zadovoljava standarde potrebne za korištenje kao gorivo (Huang & Ramaswamy, 2013). To može uključivati određivanje kiselnog broja, točke zamućenja i plamišta. Ako biodizel zadovoljava tražene standarde, može se skladištiti i dalje distribuirati kao obnovljivi izvor energije.

Glicerolska faza, odvojena od sirovog biodizela, sadrži uglavnom glicerol (50-60%), metanol, vodu, katalizator i sapun. Obično se dodaje mineralna kiselina kako bi se sapuni pretvorili u netopive slobodne masne kiseline i topive soli. Slobodne masne kiseline se odvajaju na površini faze glicerol-metanol i mogu se ponovno upotrijebiti u procesu esterifikacije. Sirovi glicerol i metanol obično se dobivaju iz faze glicerol-metanol vakuumskim brzim isparavanjem. Sirovi glicerol sadrži oko 85% glicerola i može se dalje pročišćavati vakuumskom destilacijom kako bi se dobio proizvod s najmanje 95,5% glicerola ili čak s više od 99,5% glicerola za farmaceutsku upotrebu. Metanol iz faza rafiniranja procesa proizvodnje biodizela veže gotovo cjelokupnu količinu vode koja ulazi ili se stvara u procesu. Pomoću destilacijske kolone moguće je odvojiti metanol od prisutne vode. Oporavljeni metanol može se ponovno upotrijebiti u procesu ako ima sadržaj vode manji od 0,1% (Stojković et al., 2014).

6.1. Opis postrojenja za proizvodnju biodizela

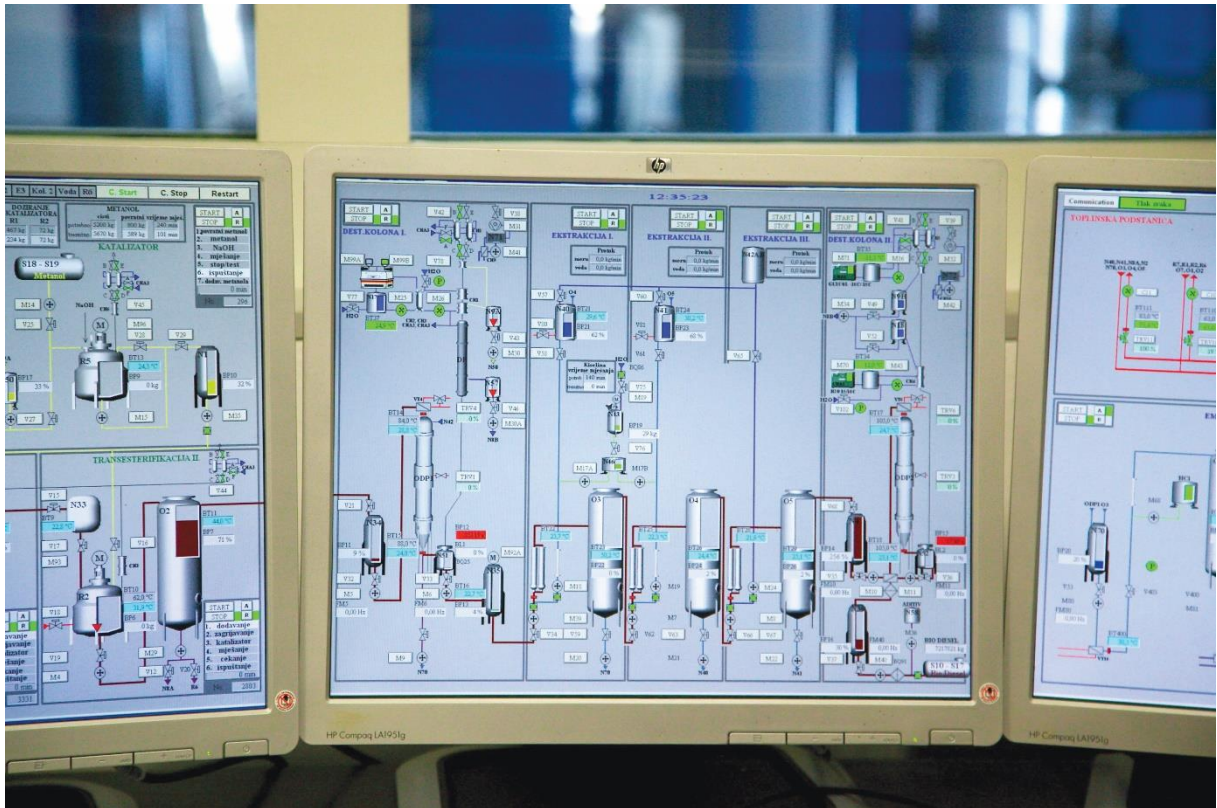
Kao što je vidljivo na slici 6-2. postrojenje za proizvodnju biodizela obično se sastoji od nekoliko ključnih komponenti, tipičnih za industrijsku proizvodnju biodizela.



Slika 6-2. Izgled postrojenja za proizvodnju biodizela (Kovač, 2020)

Nadalje će biti objašnjenje pojedine komponente redom označene brojkama na slici. Pod brojem jedan (1) označena je logistički centar za prijavu/ otpremu vozila i vaganje, oznakom broj dva (2) označena je upravna zgrada, dok je na broju tri (3) zgrada tehnološkog procesa proizvodnje biodizela. Brojevima četiri (4) i pet (5) označeni su spremnici, broj četiri (4) predstavlja specijalno armirano betonsko skladište za čuvanje metanola, a broj pet (5) spremnike za sirovinu i finalni produkt biodizel. Brojem šest (6) označen je sam kraj, odnosno početak procesa, budući da prikazane stanice služe za istovar sirovine, odnosno utovar biodizela u cisterne (Kovač, 2020). Skladištenje biodizela i ostalih sirovina mora se provoditi na siguran i ekološki odgovoran način kako bi se smanjio rizik od izlivanja ili kontaminacije.

Uz ove glavne komponente, postrojenje za proizvodnju biodizela također može uključivati objekte za obradu otpada, komunalne usluge kao što su sustavi napajanja i vode te sigurnosne i ekološke kontrole kojima se osigurava sigurnost radnika i okoliša. Specifični dizajn postrojenja za proizvodnju biodizela može varirati ovisno o čimbenicima kao što su veličina postrojenja, vrsta korištene sirovine i željena kvaliteta krajnjeg proizvoda. Na slici 6-3. prikazan je dio ekrana iz kontrolne sobe s kojom se upravlja proizvodnja biodizela te su vidljivi uvjeti sve opreme korištene u procesu.



Slika 6-3. Prikaz kontrolne sobe procesa proizvodnje biodizela (Kovač, 2020)

Najvažniji dijelovi postrojenja za proizvodnju biodizela su: reaktor, spremnik za miješanje, centrifuga, kolona za pranje, filter preša, kolona za dehidraciju, te spremnik za biodizel. Reaktor je najvažniji dio opreme. Obično se sastoji od spremnika, grijača, miješalice i uređaja za mjerenje pH u svrhu praćenja reakcije (Jurac, 2011). Na slici 6-4. prikazan je reaktor u procesima transesterifikacije u proizvodnji.



Slika 6-4. Reaktori u postrojenju za proizvodnju biodizela (Kovač, 2020)

Općenito, reaktori se mogu podijeliti na šaržne reaktore (engl. *batch reactor*), polukontinuirane protočne reaktore (engl. *semi- continuous- flow reactor*) i protočne reaktore (engl. *continuous – flow reactor*). Šaržni reaktor zahtjeva manji početni ulog opreme i infrastrukture. Može se prilagoditi različitim vrstama sirovinama, sastava i kvalitete. Najbliži ovom obliku reaktora je polukontinuirani protočni reaktor, koji se koristi rjeđe jer zahtjeva veću radnu snagu s obzirom da se proces pokreće s manjim

volumenom sirovina. Protočni procesi transesterifikacije su najpoželjniji jer, uglavnom, predstavljaju komercijalnu proizvodnju biodizela. Najpoznatiji oblik protočnog reaktora je reaktor sa spremnikom za miješanje, koji osigurava kontinuirani proces. Noviji oblici ovog reaktora su korišteni za ultrasoničnu i superkrićnu transesterifikaciju (Kovać, 2020) .

Spremnik za miješanje se koristi za miješanje ulja, katalizatora i alkohola prije odvijanja same reakcije. Opremljen je miješalicom koja osigurava ravnomjerno miješanje. Centrifuga se koristi za odvajanje glicerola od biodizela, a princip rada je takav da se prilikom okretanja smjese velikom brzinom teži glicerol taloži na dnu. Kolona za pranje koristi se za uklanjanje zaostalog katalizatora, sapuna i drugih nećistoća iz biodizela. Opremljena je miješalicom i grijaćem za pomoć u procesu pranja. Filter preša se koristi za dodatno proćišćavanje biodizela uklanjanjem preostale vode i nećistoća. Sastoji se od niza filtera koji hvataju i uklanjaju onećišćenja. Kolona za dehidraciju se koristi za uklanjanje zaostale vode iz biodizela. Ovo je važno jer voda mođe uzrokovati koroziju i pogoršati kvalitetu biodizela. Spremnici za skladištenje se koriste za skladištenje gotovog biodizela prije transporta ili upotrebe (Jurac, 2011). Važan dio postrojenja za proizvodnju biodizela je i laboratorij u kojem se određuju kemijski procesi, ali i provjerava dobivena kvaliteta proizvoda, odnosno biodizela, a isti je prikazan na slici 6-5.



Slika 6-5. Prikaz laboratorija u postrojenju za proizvodnju biodizela (Kovač, 2020)

U postrojenju za biodizel može biti prisutna sljedeća oprema (Novozymes, 2015):

- spremnici za skladištenje sirovine,
- reaktorske posude za transesterifikaciju,
- spremnici za miješanje i miješalice,

- posude za odvajanje biodizela i glicerola,
- sustavi filtracije za pročišćavanje i rafiniranje biodizela,
- pumpe za premještanje sirovina, reaktanata i proizvoda kroz cijelo postrojenje,
- izmjenjivači topline za kontrolu temperature,
- oprema za mjerenje i nadzor za mjerenje i kontrolu protoka i kemijskih koncentracija,
- destilacijske kolone za pročišćavanje biodizela,
- spremnici za skladištenje gotovog biodizela,
- kontrolni sustavi, uključujući računalne sustave upravljanja procesima, za upravljanje i automatizaciju rada postrojenja.

7. SKLADIŠTENJE BIODIZELA

Svojstva biodizela koja neposredno po proizvodnji ispunjavaju sve standarde, mogu se promijeniti uslijed neadekvatnih okolišnih uvjeta. Do promjene svojstava dolazi zbog oksidacije, kontakta s vodom i/ili aktivnosti mikroba, što se odvija puno brže nego kod fosilnog dizela. Biodegradacija biodizela ipak se može smatrati pozitivnom osobinom, posebice značajnom u slučaju onečišćenja okoliša (Kovač, 2020).

Skladištenje biodizela važan je faktor za učinkovito korištenje. Jedan od glavnih aspekata pri skladištenju biodizela je održanje stabilnost. Biodizel je sklon oksidaciji, što može dovesti do stvaranja smola i naslaga, smanjujući njegovu učinkovitost i stabilnost tijekom vremena. Kako bi se smanjilo stvaranje ovih nečistoća, biodizel treba čuvati na hladnom i tamnom mjestu, daleko od svjetla i topline. Idealan temperaturni raspon za skladištenje biodizela je između 10°C i 25°C. Temperature izvan ovog raspona mogu uzrokovati brzu razgradnju biodizela i mogu izazvati stvaranje naslaga i sedimenata. Osim od temperature, biodizel treba zaštititi od sunčeve svjetlosti i vlage. Sunčeva svjetlost može uzrokovati oksidaciju i polimerizaciju biodizela, što dovodi do razgradnje i stvaranja smola i sedimenata. Vlaga također može uzrokovati oksidaciju, kao i rast mikroba i stvaranje sedimenata na bazi vode. Stoga biodizel treba skladištiti u hermetički zatvorenim spremnicima koji sprječavaju prodor sunčeve svjetlosti i vlage do goriva. Problem oksidacije posebno se ističe kod biodizela koji je nastao iz nezasićenih masti. Drugo važno razmatranje pri skladištenju biodizela je kompatibilnost s opremom i materijalima za skladištenje. Biodizel može biti korozivan za određene materijale, kao što su aluminij i bakar, a također može korozivno djelovati na određene vrste brtvila, zbog čega je važno koristiti odgovarajuću opremu za skladištenje koja je kompatibilna s biodizelom (National Renewable Energy Laboratory [NREL], 2009). Primjer često korištenog izgleda jednog spremnika biodizela prikazan je na slici 7-1.



Slika 7-1. Prikaz uobičajnog spremnika za skladištenje biodizela (RIDGLOK, 2018)

Biodizel B100 treba čuvati na temperaturama koje su barem za 6°C više od točke zamućenja (engl. *cloud point*), gdje dolazi do izvajanja parafina i vode. Stoga je većina podzemnih skladišta odgovarajuća. Nadzemna skladišta, ovisno o klimi, trebaju biti zaštićena izolacijom, miješalicama, sustavima grijanja ili drugim metodama koje će spriječiti izdvajanje. Ova mjera opreza odnosi se na cjevovode, spremnike, opremu za pumpanje, te kamione koji se koriste za prijevoz biodizela. Grijanje se može postići bilo kojom od uobičajenih metoda grijanja, ali bi moralo biti dizajnirano na način da se minimaliziraju vruće točke i produljeno izlaganje biodizelu visokim temperaturama. Ako temperatura ipak padne i dođe do formiranja kristala, isti bi se trebali ponovno otopiti prilikom grijanja biogoriva. Problem stvaraju zaostali monogliceridi i sterolni glukozid koji se teško ponovno tope. Kristali formirani u biodizelu ili u dizelskim mješavinama također se mogu taložiti na dnu spremnika i početi stvarati sloj gela. Polagano miješanje može spriječiti nakupljanje kristala na dnu spremnika i također može pomoći ponovnom otapanju kristala nakon što su prisutni u gorivu. Ako je proizvod, odnosno biodizel potpuno želiran, preporučljivo je povisiti temperaturu za $40\text{-}60^{\circ}\text{C}$ kako bi se otopile najzasićenije komponente, FAME. Mogu se koristiti niže temperature zagrijavanja kako bi FAME dosegao svoju ravnotežnu točku zamućenja ako je dovoljno vremena na raspolaganju (CONCAWE, 2009).

Spremnici koji se koriste za skladištenje biodizela mogu se podijeliti na osnovu nekoliko različitih kriterija, odnosno na temelju:

- namjene, za skladištenje biodizela B100, odnosno mješavine,
- funkcionalnosti, na primarne ili sekundarne terminale ,
- tipa (podzemni ili nadzemni),
- novi ili rekonstruirani postojeći spremnici.

Većina opreme dizajnirana za skladištenje dizelskog goriva također se može koristiti za skladištenje biodizela, ali tijekom odabira materijala nužno je uzeti u obzir sljedeće parametre: kemijska svojstva biodizela, kemijske razlike u sastavu fosilnih goriva te specifičnosti vezane uz funkcionalna kemijska svojstva biodizela, odnosno njegove mikroskopske strukture. Zbog različitosti biodizela i fosilnog dizela distribucijski sustav namijenjen fosilnom dizelu može biti manje kompatibilan u slučaju biodizela. Neke komponente nakon dužeg izlaganja mogu ubrzati reakcije razgradnje pojedinih elemenata u spremnicima i sustavima distribucije. Neke vrste plastike, kao što su polivinil klorid (PVC) i polietilen tereftalat (PET), mogu se razgraditi i s vremenom otpustiti štetne kemikalije u biodizel. Stoga se preporuča da se biodizel skladišti u spremnicima od polietilena visoke gustoće (HDPE), koji su otporni na biodizel i druga goriva (Komariah et al., 2021).

Biodizel se može skladištiti nekoliko mjeseci, ali najbolje je iskoristiti gorivo unutar šest mjeseci od proizvodnje kako bi se osigurala njegova kvaliteta i učinak. Što se biodizel dulje skladišti, veća je vjerojatnost stvaranja naslaga i sedimenata koji mogu začepiti filtre goriva i oštetiti motore. Kako bi se osigurala kvaliteta biodizela, važno je koristiti „*first in-first out*“ (FIFO) sustav. To znači da se prvo treba upotrijebiti najstariji biodizel, a novo gorivo dodati u spremnik na stražnjoj strani linije. To pomaže u sprječavanju predugog stajanja biodizela u skladištu i osigurava njegovu upotrebu prije nego što se razgradi.

Biodizel se može stabilizirati upotrebom aditiva, poput antioksidansa i stabilizatora, koji pomažu u sprječavanju oksidacije i degradacije goriva te na taj način produžuju životni vijek biodizela (Certas Energy, 2017).

Uzimajući u obzir rastuće zahtjeve tržišta, kao i potrebu osiguranja održive i učinkovite infrastrukture distribucije biodizela, kao idealno rješenje pojavljuje se postojeća infrastruktura za naftne derivate. Korištenje iste distribucijske mreže za biodizel i naftne proizvode podrazumijeva razmatranje sličnosti karakteristika ovih goriva, njihovih razlika, specifičnosti funkcije biodizela kao otapala i mogućih problema vezanih uz njegovu upotrebu u hladnim vremenskim uvjetima. Uspješna integracija biogoriva u zajedničku

infrastrukturu zahtijeva da se deklarirane specifikacije moraju održavati u svim fazama skladištenja, miješanja i prijevoza (Ivaniš, 2016).

8. SPECIFIKACIJA I CERTIFIKACIJA ZA DEFINIRANJE BIODIZELA

EN 14214 je europska norma koja definira specifikacije i zahtjeve za goriva metil estera masnih kiselina (FAME), također poznata kao biodizel. Obuhvaća fizikalna i kemijska svojstva FAME, kao i metode ispitivanja i analitičke metode koje se koriste za određivanje tih svojstava. Standard također uključuje smjernice za rukovanje, transport i skladištenje FAME goriva. EN 14214 ima za cilj osigurati kvalitetu i sigurnost FAME goriva za upotrebu u dizelskim motorima. Objavljena je od strane Europskog odbora za standardizaciju (CEN), neprofitne organizacije koja razvija i objavljuje norme za širok raspon proizvoda i usluga diljem Europe. Normu je izradio CEN-ov Tehnički odbor 19, koji je odgovoran za standardizaciju u području plinskih i tekućih goriva, maziva i srodnih proizvoda. Razvoj standarda uključivao je doprinos različitih dionika, uključujući proizvođače goriva, proizvođače motora i druge stručnjake iz industrije (SIST, 2019).

EN 14214 pokriva specifikacije i zahtjeve za upotrebu biodizela kao komponente u mješavini s fosilnim dizelom. Točnije, pokriva fizikalna i kemijska svojstva FAME goriva, poput njihove gustoće, viskoznosti, plamišta i cetanskog broja. Norma također navodi metode ispitivanja i analitičke metode koje se koriste za određivanje tih svojstava. Osim toga, EN 14214 daje smjernice za rukovanje, skladištenje, transport i korištenje FAME goriva (EC, 2019).

U tablici 8-1. prikazana su fizičko-kemijska svojstva koje biodizel mora zadovoljavati prema EN 14214 standardu. Korištenje biodizela koji ne odgovara ovim standardima za posljedicu može imati blokiranje motora, začepljenje filtra i povećanje emisija iz ispušne cijevi. Svojstva koja su definirana ovim standardom i prikazana u tablici odnose se na B100 koji se naknadno umiješava u dizel. Krajnja svojstva dizela ovise o nekoliko faktora, uključujući izbor sirovine i sam proces proizvodnje. Nadalje će biti objašnjena neka od najbitnijih svojstava koja se nalaze i u tablici. Točka zapaljenja je najniža temperatura pri kojoj se para tekućina može zapaliti. Nije izravno povezana s radom dizel motora, nego sa zadovoljavanjem regulativa i zakonskih propisa vezanih uz sigurnost skladištenja i rukovanja biogorivom. Za biodizel točka zapaljenja je postavljena na više od 101 °C, tako da biodizel spada u neopasnu kategoriju po europskim standardima. Iako je točka zapaljenja čistog biodizela iznad 150 °C, niža točka zapaljenja može značiti prisustvo metanola u sastavu.

Biodizel u procesu proizvodnje prolazi i kroz proces dehidracije kako bi se udio vode smanjio ispod 0,05%. Veće prisustvo vode u biodizelu može uzrokovati promjene kemijske strukture, koroziju dijelova motora ili povećanje udjela monoglicerida. Za razliku od fosilnog dizela, biodizel je puno više hidrofilan zbog polarne strukture molekula pa prilikom transporta i skladištenja može doći do nakupljanja vode. Najbolje rješenje za smanjenje udjela vode u biodizelu je prikladna dehidracija i skraćivanje vremena proteklog od proizvodnje biodizela do njegovog korištenja. Viskoznost spomenuta u tablici se odnosi na kinematičku viskoznost koja pokazuje koliko lako biodizel može teći pod utjecajem sile na taj fluid. Kinematička viskoznost je obrnuto proporcionalna gustoći fluida. Ako viskoznost proizvedenog biodizela ne odgovara standardima EN 14214, isto se može ispraviti miješanjem s gorivom koji ima manju, odnosno višu vrijednost viskoznosti (Europski odbor za standarizaciju [CEN], 2019).

Tablica 8.1. EN14214- 2019 standardne specifikacije (izrađeno prema Kovač, 2020)

Parametri	Jedinice	Minimalno dozvoljeno	Maksimalno dozvoljeno
Esteri	%	96,5	
Gustoća pri 15 °C	kg/ m ³	860	900
Viskoznost pri 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00
Točka zapaljenja	° C	>101	
Sumpor	mg/kg		10,0
Cetanski broj	-	51	
Sulfatni pepeo	%		0,02
Vlaga	mg/kg		500
Ukupno zagađenje	mg/kg		24
Korozija prema bakru (3 sata pri 50 °C)	-	Klasa 1	
Stabilnost prema oksidaciji pri 110 °C	Sati	8,0	
Indeks kiselosti	mg KOH/g		0,50
Jodni indeks	g I ₂ /100 g		120
Metil ester lionolne kiseline	%		12,0

Višestruko nezasićeni metil ester	%		1
Metanol	%		0,20
Monogliceridi	%		0,70
Digliceridi	%		0,20
Trigliceridi	%		0,20
Slobodni glicerol	%		0,02
Ukupni glicerol	%		0,25
Metali 1. skupine	mg/kg		5,0
Metali druge skupine	mg/kg		5,0
Fosfor	mg/kg		4,0

8.1. Certifikacija biodizela

Certifikat za biodizel je službeni dokument kojim se potvrđuje kvaliteta i održivost biodizelskog goriva. Ovaj certifikat postaje sve važniji u industriji obnovljive energije, posebno jer sve više zemalja i organizacija nastoji smanjiti svoj ugljični otisak i prijeći na održivije izvore energije (Det Norske Veritas, 2019).

Certifikat za biodizel potvrđuje da je biodizelsko gorivo proizvedeno u skladu s određenim standardima i propisima. Ovi standardi obično pokrivaju pitanja kao što su sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela, proizvodni proces i kvalitetu konačnog proizvoda. Certifikat osigurava da biodizelsko gorivo ispunjava određene zahtjeve zaštite okoliša i održivosti, kao što su smanjenje emisija stakleničkih plinova i zaštita biološke raznolikosti (Kovač, 2020).

Certifikat za biodizel daje sigurnost potrošačima da je biodizel koji kupuju visoke kvalitete i da zadovoljava standarde održivosti. Ovo je osobito važno za tvrtke ili organizacije koje žele smanjiti svoj ugljični otisak i pokazati svoju predanost održivosti. Korištenjem certificiranog biodizela kompanije mogu pokazati da poduzimaju konkretne korake za smanjenje svog utjecaja na okoliš. Dobivanje certifikata za biodizel uključuje rigorozan proces certificiranja koji nadziru neovisne organizacije treće strane (*Control Union, 2019*). Te organizacije ocjenjuju cijeli proizvodni proces biodizela, od sirovina koje se koriste do kvalitete konačnog proizvoda, kako bi osigurale da biodizel zadovoljava

specifične kriterije održivosti i kvalitete. Nakon što je proizvođač biodizela certificiran, može staviti certifikacijsku oznaku na svoj proizvod, dajući kupcima povjerenje da kupuju visokokvalitetan i održiv proizvod (Kovač, 2020).

Postoji nekoliko različitih shema certificiranja za biodizel, uključujući Međunarodnu certifikaciju održivosti i ugljika (engl. *International Sustainability and Carbon Certification*, ISCC), Okrugli stol o održivim biomaterijalima (engl. *Roundtable on Sustainable Biomaterials* -RSB) i Program održive biomase (engl. *Sustainable Biomass Program* - SBP). Ovi programi imaju različite zahtjeve i kriterije, ali svi imaju za cilj osigurati da se biodizel proizvodi na održiv i ekološki prihvatljiv način (Mohite & Maji, 2020)

ISCC je razvijen kao certifikacijska shema koja je primjenjiva u cijelom svijetu. Obuhvaća procjenu kriterija održive proizvodnje, kriterija upravljanja, dokumentacije o sljedivosti i procjene proračuna uštede stakleničkih plinova.

9. PROIZVODNJA I POTENCIJAL BIODIZELA U EUROPSKOJ UNIJI I REPUBLICI HRVATSKOJ

Prema najnovijim dostupnim statistikama, proizvodnja biodizela u EU dosegla je 13,5 milijuna tona u 2021. godini, što je povećanje od 3,8% u odnosu na prethodnu godinu. Prema RED II iz 2018. godine, ukupni cilj EU-a na području potrošnje obnovljivih izvora energije do 2030. godine postavljen je na 32%. Države članice moraju zahtijevati od dobavljača goriva da do 2030. godine isporučuju najmanje 14% energije koja se troši u cestovnom i željezničkom prometu kao obnovljivu energiju. Štoviše, unutar navedenog cilja, definiran je i namjenski cilj za napredna biogoriva proizvedena iz specifičnih sirovina, koja moraju sudjelovati u energiji koja se koristi u transportu s minimalno 0,2% u 2022., potom s 1% u 2025. godini, odnosno s 3,5% u 2030. godini. To je navelo mnoge zemlje na provedbu politika za poticanje korištenja biogoriva, kao što su porezni poticaji i obveze miješanja biogoriva s tradicionalnim fosilnim gorivima. Osim toga, Europski zeleni plan (engl. *European Green Deal*) ima za cilj učiniti EU klimatski neutralnom do 2050. godine, a biogoriva se smatraju važnim aspektom u postizanju tog cilja (EC, 2022b).

Njemačka je trenutno najveći proizvođač biodizela u EU, a slijede je Francuska i Španjolska. U 2021. godini Njemačka je proizvela 4,4 Mt biodizela (54 000 barela ekvivalenta nafte dnevno), što je povećanje od 4,8% u odnosu na prethodnu godinu. Francuska je proizvela 2,4 Mt (48 000 barela ekvivalenta nafte dnevno), što je povećanje od 1,9%, a Španjolska 1,6 Mt, što je povećanje od 2,6% u odnosu na prethodnu godinu. Ove tri zemlje zajedno čine više od polovice ukupne proizvodnje biodizela u EU. Drugi veliki proizvođači su Italija, Nizozemska i Poljska.

Njemačka ima oko 3,4% udjela u globalnoj proizvodnji biogoriva. Ukupna proizvodnja biogoriva u EU dramatično je porasla u zadnja dva desetljeća, dosegnuvši 236 tisuća barela ekvivalenta nafte dnevno u 2021. godini (Statista, 2023). Proizvodnja biodizela u EU prvenstveno se temeljila na biljnim uljima, poput repičinog, sojinog i palminog ulja. Međutim, raste zabrinutost oko održivosti korištenja palminog ulja za proizvodnju biodizela zbog krčenja šuma i gubitka bioraznolikosti. Recentni zahtjevi regulative EU-a su u smislu izbacivanja iz upotrebe goriva na bazi palminog ulja za koja se tvrdi da su povezana s krčenjem šuma do 2030. godine.

Proizvodnja biodizela u EU je u stalnom porastu tijekom proteklog desetljeća. U 2012. godini ukupna proizvodnja iznosila je 9,1 milijuna tona, što je potom poraslo na 10,8

milijuna tona u 2016. i 12,4 milijuna tona u 2020. godini. U 2020. godini, potrošnja biodizela za promet u EU-u iznosila je više od 13 milijuna metričkih tona ekvivalentne nafte (engl. *ton of oil equivalent* , toe). Biodizel je bio daleko najviše trošeno biogorivo, s udjelom od oko 80% (Statista, 2023). Pandemija COVID-19 nije značajno utjecala na proizvodnju biodizela u EU, a proizvodnja je rasla u 2021. godini. Korištenje biodizela u EU-u potaknuto je s nekoliko čimbenika, uključujući direktive RED II) *Direktiva 98/70/EZ o kakvoći benzinskih i dizelskih goriva*, koje zahtijevaju od država članica povećanje udjela obnovljive energije i smanjenje emisija stakleničkih plinova u prometnom sektoru. Osim toga, biodizel ispunjava uvjete za porezne poticaje u nekim državama članicama, što ga čini isplativom alternativom fosilnim gorivima.

Djevičanska biljna ulja (repičino, palmino ulje, soja) čine gotovo 80% korištene sirovine za proizvodnju biodizela u EU-u. Udio uvoza palminog ulja koji se koristi za proizvodnju biodizela dosegao je najvišu razinu u 2020. godini (58 %). Španjolska je bila najveći proizvođač biodizela iz palminog ulja , a slijedile su je Nizozemska (1,5 Mt) i Italija (1,4 Mt). Apsolutni volumen sojinog ulja korištenog u proizvodnji biodizela porastao je za 17% (sa 0,9 Mt na 1,1 Mt) u periodu 2019.-2020. godina. Sojin biodizel predstavljao je 7% proizvodnje biodizela u EU. Također je iskorišteno 2,6 Mt rabljenog jestivog ulja za proizvodnju biodizela, od čega je oko 73% uvezeno. Oko 0,7 Mt životinjskih masnoća korišteno je u mješavini sirovine za biodizel, što predstavlja povećanje od 30% u odnosu na 2019.godinu. Trenutno nazivni kapacitet metil estera masnih kiselina i hidrotretiranog biljnog ulja iznosi 20,3 Mt, uglavnom prerađujući djevičanska biljna ulja, a zanemariva količina dodatnih kapaciteta (0,2 Mt) predviđena je između 2020. i 2030. To je uglavnom jer je većina zemalja već maksimizirala ciljne količine miješanja biodizela, ili mogu dostići moguću potražnju s postojećim kapacitetom i potencijalnim uvozom. Najmanje 59% od trenutni kapacitet FAME koristi djevičansko biljno ulje kao primarnu sirovinu. Za razliku od FAME, očekuje se veliko povećanje kapaciteta za HVO. Trenutni operativni kapacitet HVO-a je 5,1 Mt, ali je očekuje se da će se gotovo udvostručiti do 2025, a većina tog dodatnog kapaciteta je predložena od strane naftnih kompanija, kao što su Neste Corp., ENI S.p.A., Total SA, Repsol S.A. i Preem. (Transport & Environment, 2023) . EU također istražuje korištenje naprednih biogoriva, kao što su biogoriva na bazi algi i biogoriva na bazi otpada, koja imaju potencijal za daljnje smanjenje stakleničkih plinova. Najveći novi kapaciteti bit će smješteni u Nizozemskoj (1 Mt - Neste & Gunvor), Švedskoj (1,1 Mt,

Preem), Italiji (0,57 Mt, ENI & Sarroch), Finskoj (0,56 Mt, Neste & UPM), Poljskoj (0,3 Mt, Plocka), Francuskoj (0,3 Mt - ukupno) i Španjolskoj (0,25 Mt, Repsol).

Dekarbonizacija prometnog sektora utječe na potražnju za biodizelom i bioetanolom. Put ka dekarbonizaciji u EU usmjeren je prema elektrifikaciji prometnog sektora i korištenju obnovljivog ili zelenog vodika u teškim i gospodarskim vozilima. Obnovljivi izvori energije u prometu doprinose smanjenju emisija stakleničkih plinova i ovisnosti o fosilnim gorivima. Prema Eurostatu, elektrifikacija i usvajanje vodika u cestovnom prometu imat će negativan utjecaj na potražnju za fosilnim dizelom i biodizelom, osobito nakon 2030. godine. Kratkoročno, do 2025. godine, a s obzirom na veću stopu zamjene dizelskih vozila, Rabobank predviđa da će potražnja za dizelskim i biodizelskim gorivom pasti po istoj stopi od gotovo 4% u odnosu na razine iz 2020. godine (Eurostat, 2021; Rabo Research, 2021). S druge strane, očekuje se da će potražnja za benzinom i bioetanolom porasti za 5% do 2025. godine, a značajniji pad će se pokazati u godinama koje slijede, kada vozila novih tehnologija počnu zamjenjivati stari vozni park. Pad potražnje za biodizelom neće se u istoj mjeri pretočiti u pad potražnje za njegovim sirovinama. Postupno ukidanje palminog ulja u proizvodnji biogoriva u EU do 2030. godine povećat će potražnju za uljem repice i rabljenim uljem za kuhanje (Rabo Research, 2021).

Za razliku od nordijskih zemalja koje prednjače u razvoju naprednih procesa proizvodnje biogoriva, većina industrijaliziranih zemalja u EU s visokom gustoćom naseljenosti nemaju dovoljno zemljišta ili biomase za proizvodnju biogoriva u velikim razmjerima, stoga lokacija i opskrba sirovinama zahtijevaju strateško pozicioniranje. Dvije rute za proizvodnju biogoriva su održive u EU: veliki proizvodni pogon smješten u regiji s obilnom, dugotrajnom opskrbom sirovinama/biomasom ili osiguranim trgovačkim rutama; ili mreža manjih, decentraliziranih proizvodnih pogona. U potonjem slučaju, može se zamisliti proizvodni pogon integriran u farmu sa sigurnim pristupom lokalnim tokovima otpada. Kako bi se optimizirala ekonomičnost proizvodnih pogona, njegovu bi lokaciju trebalo iskoristiti s maksimalnom ugljičnom uštedom kako bi se zadovoljile tržišne cijene goriva. Iako imamo dobar pregled regionalnih emisija ugljika, malo je informacija o korelativnom skladištenju ugljika, koje je uglavnom ograničeno na kopnenu biomasu. U tu svrhu treba razmotriti druge mehanizme skladištenja ugljika, kao što su postojeće geološke aktivnosti hvatanja ugljika (CO₂) (engl. *Carbon Capture and Storage, CCS*) i morske biomase. Uzimajući u obzir da se predviđa da će 68% svjetske populacije živjeti u urbanim područjima do 2050. godine, razumno je uzeti u obzir tokove urbanog otpada, kao što su

kanalizacijski mulj i otpad od hrane, još nedovoljno iskorištene sirovine biomase za procese proizvodnje biogoriva (EC,2018).

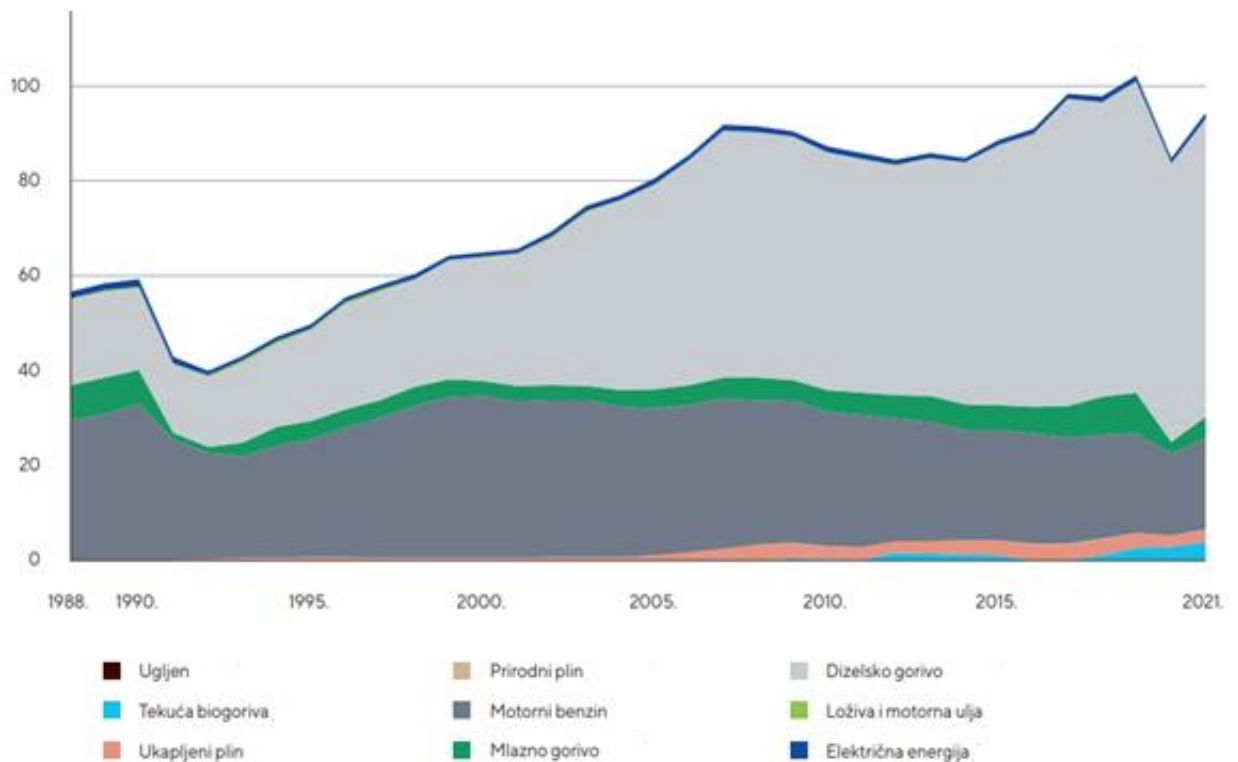
9.1. Proizvodnja biodizela u Republici Hrvatskoj

Proizvodnja biodizela u Hrvatskoj potaknuta je sredinom 2000-ih kada je Vlada uvela poticaje za promicanje obnovljivih izvora energije. Prva komercijalna tvornica biodizela u Hrvatskoj otvorena je 2006. godine, a od tada je izgrađeno još nekoliko tvornica diljem zemlje. Prva otvoreno postrojenje za proizvodnju dizela u Vukovaru imalo je proizvodne kapacitete od 40 000 tona biodizela za što je bio potrebno 100 000 tona uljane repice kao sirovine. Republika Hrvatska je 2011. godine uvela zakon koji zahtijeva minimalno 8% biogoriva u mješavini s konvencionalnim gorivima. Ovaj je zakon revidiran 2018. godine, povećavajući minimalni zahtjev za umiješavanjem biodizela na 10%. Vlada je također uvela porezne poticaje i subvencije kako bi podržala rast industrije biodizela. Međutim, *Pravilnikom o načinu i uvjetima primjene zahtjeva održivosti u proizvodnji i korištenju biogoriva* (NN 83/ 2013) ukinuti su poticaji za biogoriva prve generacije. Tako da, bez obzira na činjenicu da Hrvatska ima značajan potencijal za proizvodnju biodizela zbog povoljne klime za uzgoj usjeva, uključujući one koji se koriste kao sirovine, te velike količine poljoprivrednog zemljišta, proizvodnja biodizela prve generacije ipak nije ekonomski održiva. Međutim, RH također ima značajnu količinu otpadnog biljnog ulja koje se može koristiti kao sirovina za proizvodnju biodizela. Industrija biodizela u Hrvatskoj suočavala se s nekoliko izazova, uključujući nedostatak infrastrukture za distribuciju i korištenje biodizela i konkurenciju drugih biogoriva kao što je etanol. Također postoji potreba za daljnjim ulaganjem u istraživanje i razvoj kako bi se optimizirali proizvodni procesi i povećala učinkovitost.

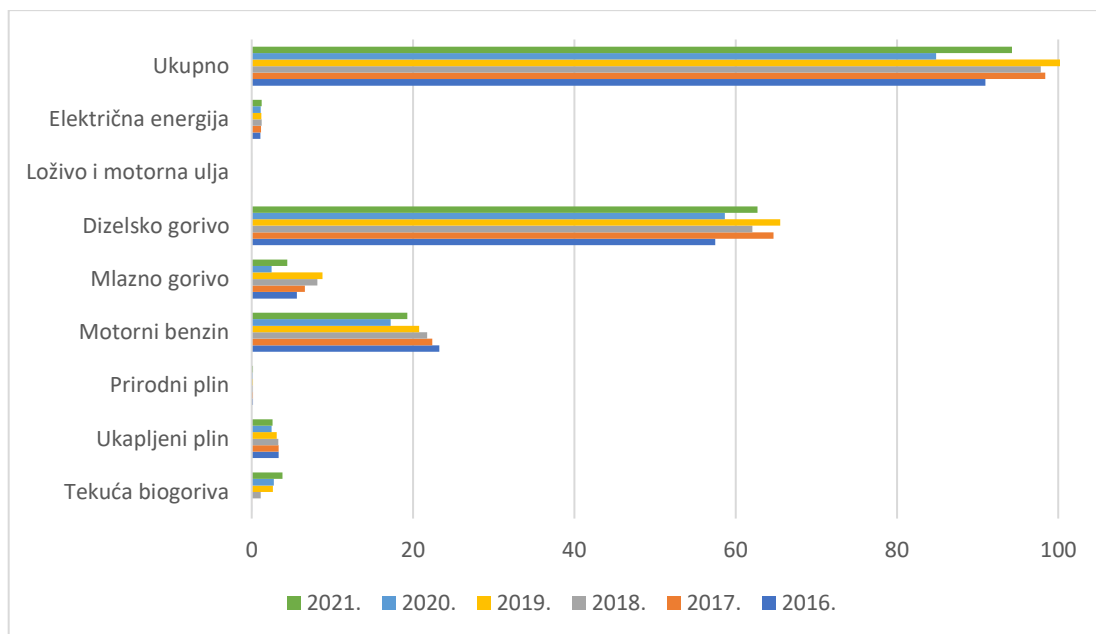
Udio fosilnog dizela i dalje raste i trenutno predstavlja 70% potrošnje goriva u prometu u Hrvatskoj. U 2016. i 2017. godini došlo je do privremenog prekida umiješavanja biodizela, koje je nastavljeno 2018. godine. U 2019. godini prosječni udio biodizela u dizelskom gorivu iznosio je 3,8% (IEA, 2021). Dio porasta povećanja udjela je postignut zbog penalizacije obveznika stavljanja biogoriva na tržište.

Prema godišnjem izvješću Energetskog instituta Hrvoje Požar, Energija u Hrvatskoj, ukupni proizvodni kapaciteti biogoriva u Republici Hrvatskoj u 2021. godini iznosili su 41 000 tona biodizela godišnje ili 36 250 toe. Taj biodizel prodan je kao energent, a ne kao

gorivo za umiješavanje u fosilni dizel. Iako je u 2021. godini u Republici Hrvatskoj proizvedena određena količina biodizela, a potrebe domaćeg tržišta su bile i veće, u narednim godinama dolazi do obustave proizvodnje. Danas u RH ne postoji proizvodnja biodizela u komercijalnom smislu, a uzrok tome su ili premale proizvedene količine ili nemogućnost usklađivanja sa normama EN 14214. Stoga se RH okreće uvozu biodizela, koji je u 2021. godini iznosio 109 289 t. Iste godine ukupna potrošnja biodizela u Hrvatskoj iznosila je 102 548 t. Na slici 9-2. vidljiv je porast potrošnje tekućih biogoriva u periodu između 2010. do 2021. godine. Udjele pojedinih oblika energije u neposrednoj potrošnji energije u prometu prikazuje slika 9-1.

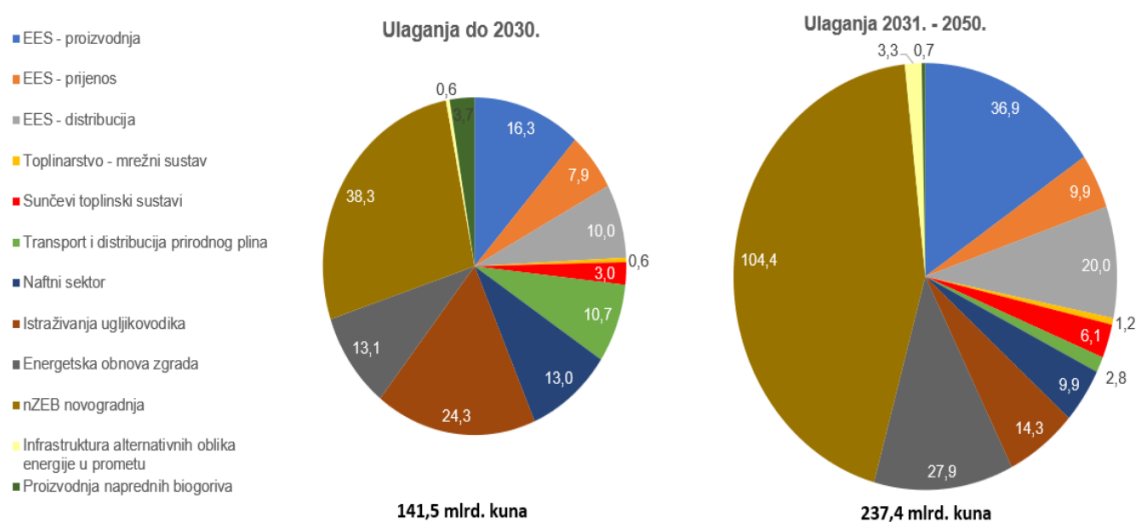


Slika 9-1. Potrošnja energije u prometu (Energetski institut Hrvoje Požar [EIHP], 2022)



Slika 9-2. Neposredna potrošnja energije u prometu (izrađeno prema EIHP, 2022)

Važnost ulaganja u napredna goriva spominje se i u Strategiji energetskog razvoja RH, no iz slike 9-3. vidljivo je kako se od 2031. do 2050. godine očekuje smanjeni iznos ulaganja u napredne biogoriva, vjerojatno zbog očekivane elektrifikacije voznog parka u prometnom sektoru.



Slika 9-3. Procjena ulaganja prema Strategiji energetskog razvoja RH od 2030. s pogledom na 2050. godinu (MZOiE, 2020)

Strategija energetskog razvoja RH do 2030. godine s pogledom na 2050. godinu predviđa značajno povećanju udjela obnovljivih izvora energije, prvenstveno vjetra i Sunca, no preporuča se i dvostruko veća uporaba biogoriva u prometnom sektoru. Prema scenariju S1, odnosno Scenariju ubrzane energetske tranzicije, očekuje se porast udjela biogoriva u prometa referentnih korištenih 0,5 ktoe u 2017. godini na 193,7 ktoe u 2050. godini, s porastom 2040. na 277,3 ktoe. Slično tomu pretpostavlja i Scenarij S2, odnosno Scenarij umjerene energetske tranzicije, predviđajući gotovo isti udio u u 2040. (269.6 ktoe), no i značajniji pad uporabe biogoriva do 2050. godine (MZOiE, 2020).

10. ZAKLJUČAK

Biodizel je obnovljivo gorivo proizvedeno od biljnih ulja, životinjskih masnoća ili otpadnog ulja za kuhanje, a koje se može koristiti kao zamjena za fosilni dizel. To je ekološki prihvatljiva alternativa koja smanjuje emisije stakleničkih plinova i poboljšava kvalitetu zraka. Biodizel je biorazgradiv, netoksičan i ima slična svojstva kao fosilni dizel, što ga čini kompatibilnim s postojećim dizelskim motorima i infrastrukturom. Sirovine koje se koriste u proizvodnji biodizela mogu varirati ovisno o dostupnosti, cijeni i lokalnim propisima. Uobičajene sirovine uključuju sojino ulje, ulje uljane repice, palmino ulje, otpadno ulje za kuhanje i životinjske masnoće. Svaka sirovina ima svoje prednosti i nedostatke u smislu dostupnosti, cijene i održivosti. Ovisno o vrsti sirovine koja se koristi, razlikuju se biodizel prve i druge generacije. Izbor sirovine također može utjecati na prinos i kvalitetu proizvedenog biodizela.

Predobrada je bitan korak u procesu proizvodnje biodizela, budući da priprema sirovine za transesterifikaciju. Proces uključuje čišćenje, rafiniranje, preradu te odvodnjavanje i sušenje, kako bi se osiguralo da su sirovine visoke kvalitete i prikladne za transesterifikaciju, što rezultira visokokvalitetnim biodizelom. Proizvodnja biodizela odvija se putem kemijskog procesa koji se naziva transesterifikacija, a koji uključuje reakciju biljnog ulja, otpadnog biljnog ulja ili životinjskih masnoća s alkoholom, poput metanola ili etanola, u prisutnosti katalizatora, obično natrijevog hidroksida ili kalijevog hidroksida. Reakcijom nastaju biodizel i glicerol, nusprodukt koji se može koristiti u raznim primjenama, kao što je proizvodnja sapuna ili kao sirovina za proizvodnju bioplina. Proces proizvodnje biodizela nastavlja se nakon reakcije transesterifikacije, s ciljem proizvodnje visokokvalitetnog, pročišćenog goriva koje zadovoljava potrebne standarde kvalitete. Odvajanje glicerola i pročišćavanje biodizela putem pranja, odvodnjavanja i sušenja ključni su koraci u postizanju ovog cilja i pomažu u smanjenju količine otpada proizvedenog tijekom procesa proizvodnje biodizela. Nakon toga slijedi transport, skladištenje i krajnja uporaba biodizela.

Biodizel se može skladištiti i transportirati slično kao i fosilno dizel. Međutim, važno je napomenuti da biodizel može apsorbirati vodu i s vremenom može oksidirati, što može smanjiti njegovu kvalitetu i učinkovitost. Stoga su pravilno skladištenje i postupci rukovanja važni za održavanje kvalitete i stabilnosti biodizela. EN14214 je europski standard koji postavlja specifikacije za kvalitetu i svojstva biodizela. Definira minimalne zahtjeve za

biodizel u smislu svojstava kao što su gustoća, viskoznost, plamište i sadržaj sumpora. Usklađenost s EN14214 osigurava da je biodizel visoke kvalitete i prikladan za upotrebu u dizelskim motorima.

Zahvaljujući najnovijim direktivama i uredbama Europske komisije, potencijal biodizela je prepoznat i uvršten kao važno gorivo za zelenu tranziciju i put prema ugljičnoj neutralnosti u 2050. godini.

Proizvodnja biodizela u Hrvatskoj posljednjih godina bilježi značajan pad zahvaljujući prestanku potpora i poticaja države. Iako postoje izazovi koje treba prevladati, Hrvatska je zbog povoljne klime i bogatih resursa za sirovine obećavajuća lokacija za proizvodnju biodizela. Uz stalna ulaganja u industriju i inovacije, biodizel može doprinijeti ciljevima hrvatske energetske sigurnosti i održivosti, uključujući i mogućnosti proizvodnje biodizela u RH pomoću najnovijih tehnologija i najnovije generacije biodizela.

11. LITERATURA

1. ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN , B., NAJAFI, G. and YUSAF, T. 2014. An Experimental Investigation of the Effective Parameters on Wet Washing of Biodiesel Purification. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 9(1), str.1525–1537.
2. ADEGBOYE, M.F., OJUEDERIE, O.B., TALIA, P.M. 2021. Bioprospecting of microbial strains for biofuel production: metabolic engineering, applications, and challenges. *Biotechnol Biofuels*. 14(5)
3. ADU-MENSAH, D., MEI, D., ZUO, L., ZHANG, Q. and WANG, J. 2019. A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties. *Fuel*, 251, str.660–668
4. ASHBY, R. D., SOLAIMAN, D. K., FOGLIA, T. A. 2004. Bacterial poly (hydroxyalkanoate) polymer production from the biodiesel co-product stream. *Journal of Polymers and the Environment*, 12, str.105-112.
5. AWOGBEMI, O., KALLON, D. V. V., AIGBODION, V. S. 2021b. Trends in the development and utilization of agricultural wastes as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Energy Institute*, 98, str. 244–258
6. AWOGBEMI, O., KALLON, D.V. V., ONUH, E. I., AIGBODION, V.S. 2021a An Overview of the Classification, Production and Utilization of Biofuels for Internal Combustion Engine Applications. *Energies*, 14(18)
7. BAUMGARTNER, M., 2022. The feedstock challenge . (URL: [https://www.bdi-bioenergy.com/files/content/Newsroom/220600_PreTreatment the%20feedstock%20challenge](https://www.bdi-bioenergy.com/files/content/Newsroom/220600_PreTreatment_the%20feedstock%20challenge)) (12.1.2023)
8. BHARDWAY, N., AGRAWAL, K. VERMA, P. 2020. Algal Biofuels: An Economic and Effective Alternative of Fossil Fuels. U knjizi: *Clean Energy Production Technologies*. Springer, str.207–227
9. CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. 1999. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions on ASAE*, 42, str. 1203-1210

10. CERTAS ENERGY, 2017. Using additives to protect bulk fuel in storage. (URL: <https://certasenergy.co.uk/news/my-business/using-additives-to-protect-bulk-fuel-in-storage/>) (12.1.2023.)
11. CERVERO, P.J.M., COCA, J., LUQUE, S. 2008. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasasy Aceites*. str.76–83.
12. CONCAWE, 2009. Guidelines for handling and blending FAME (URL: https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt_09-9-2009-05088-01-e) (3.2.2023.)
13. CONTROL UNION, 2019. ISCC - CERTIFIED BIOMASS AND BIOENERGY (URL:<https://certifications.controlunion.com/en/certification-programs/certification-programs/iscc-certified-biomass-and-bioenergy>)(12.3.2023.)
14. DAHMAN, Y., SYED, K., BEGUM, S., ROY, P. and MOHTASEBI, B. 2019. Biofuels: Biomass, Biopolymer-Based Materials and Bioenergy, *Woodhead Publishing*, str.277–325.
15. DATTA, A., HOSSAIN, A., ROY, S. 2019. An Overview on Biofuels and Their Advantages and Disadvantages. *Asian Journal of Chemistry*. 31(8). str.1851–1858.
16. DET NORSKE VERITAS, 2019. ISCC - Sustainable Bio Energy and Product Certification (URL: <https://www.dnv.com/services/iscc-sustainable-bio-energy-and-product-certification-3820>) (15.3.2023.)
17. ELGHARBAWY, A. S. , SADIK, W. A. , SADAK, O. M., KASABY, M. A. 2021)A review on biodiesel feedstocks and production technologies . *Journal of the Chilean Society*, vol. 1, str. 5098-5109
18. EUROPEAN COMMISSION, 2018. Strategija održivog biogradarstva za Europu: Jačanje veze gospodarstva, društva i okoliša 2018. (URL: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0673&from=EN>) (12.12.2023.)
19. EUROPEAN COMMISSION, 2022a. Commission proposes new Euro 7 standards to reduce pollutant emissions from vehicles and improve air quality (URL : https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_6495) (18.12.2022.)
20. EUROPEAN COMMISSION, 2022b. European Green Deal.(URL: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en) (17.12.2022.)

21. EUROPSKI ODBOR REGIJA, 2019. Održivo biogospodarstvo za Europu: jačanje veze gospodarstva, društva i okoliš ([URL:https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018IR6433&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018IR6433&from=EN)) (19.12.2022.)
22. EUROPSKI PARLAMENT, 2018. Direktiva (EU) 2018/2001 Europskog parlamenta i Vijeća od 11. prosinca 2018. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora, SL L328, 2018. (URL: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=L>) (3.1.2023)
23. EUROSTAT, 2021. Renewable energy statics (URL: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics&oldid=515129)
24. FARM ENERGY, 2019. Soybeans for biodiesel production ([URL:https://farm-energy.extension.org/soybeans-for-biodiesel-production](https://farm-energy.extension.org/soybeans-for-biodiesel-production)) (17.12.2022.)
25. FARMENERGY, 2022. Life cycle analysis of biodiesel (URL : <https://farm-energy.extension.org/environmental-life-cycle-analysis-of-biodiesel>) (20.12.2022.)
26. GREENTUMBLE, 2023. Prednosti i nedostaci biogoriva (URL: <https://greentumble.com/biofuels-pros-and-cons>) (22.12.2022)
27. GUO, Y. (2015) Alkaline-Catalyzed Production of Biodiesel Fuel from Virgin Canola Oil and Recycled Waste Oils. Doktorski rad. Hong Kong: Hong Kong University,.
28. HAAS, M.J., MCALOON, A.J., YEE, W.C. and FOGLIA, T.A. 2006. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, 97(4), str.671–678. URL: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.039>. (14.2.2023.)
29. HRNČEVIĆ, L. (2008). Analiza utjecaja provedbe Kyoto protokola na naftnu industriju i poslovanje naftne tvrtke. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko- naftni fakultet
30. HUANG, H.J., RAMASWAMY, S. 2013. Overview of biomass conversion processes and separation and purification technologies in biorefineries u: S. Ramaswamy, H. J. Huang, B. V. Ramarao (ur.), *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, United Kingdom: John Wiley & Sons, str. 3-37
31. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA,) 2021. Bioenergy in Croatia (URL: <https://www.ieabioenergy.com/blog/publications/bioenergy-in-croatia/>) (14.3.2023)

32. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022. World Energy Outlook (URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>) (4.12.2023.)
33. INTERNATIONAL GOVERNMENT OF CLIMATE CHANGE (IPCC), 2022. Annual report (URL : <https://storymaps.arcgis.com/stories/6d9fcb0709f64904aee371eac09afbfd>) (3.12.2022.)
34. INTERNATIONAL SUSTAINABILITY AND CARBON CERTIFICATION (ISCC), 2019. How to deal with indirect land use? (URL : <https://www.iscc-system.org/how-to-deal-with-indirect-land-use-change/>) (2.1.2023.)
35. IVANIŠ, G. 2016. Termodinamička i transportna svojstva biodizela i njihovih smjesa sa dizel gorivom na visokim pritiscima. Doktorski rad. Beograd: Sveučilište u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
36. JURAC, Z. 2011. Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete. Doktorski rad. Rijeka: Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet
37. KIM, H., KIM, S. and DALE, B.E. 2009. Biofuels, Land Use Change, and Greenhouse Gas Emissions: Some Unexplored Variables. *Environmental Science & Technology*, 43(3), str.961–967
38. KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J.V. 2010. *The Biodiesel Handbook*. 2. Champaign : Elsevier Science
39. KOMARIAH, L.N., ARITA, S., BAIKUNI, E. P., DEWI, K. T. (2023) tehcnical assessmennt of biodiesel storage tank. *Journal of King Suad University*, 35, str.232-237
40. KOVAČ R. 2020. *Biodiesel*. Zagreb: Croatian Section of Society of Petroleum Engineers
41. KUMAR, P., BARRET, D.M., DELWICHE, M.J. and StTROEVE, P. 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), str.3713–3729.
42. LEE, A. R., LAVOIE, J. 2013 From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers*, 3(2), str. 6–11

43. LEE, D.W., PARK, Y.W., LEE, K.Y. 2009. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, 13(2), str. 63–77
44. MEHER, L. C., NAIK, S. N., & DAS, L. M. (2004). Methanolysis of Pongamia pinnata (karanja) oil for production of biodiesel. *CSIR*, str.913-918
45. MELILLO, J.M., REILLY, J.M., KICKLIGHTER, D.W., GURGEL, A.C., CRONIN, T.W., PALTSEV S., FELZER, B.S., WANG, X., SOKOLOV, A.P., and SCHLOSSER, C.A. 2009. Indirect Emissions from Biofuels: How Important?.*Science*, 326(5958), str.1397–1399
46. MISHRA, V., KUMAR, V.,GOSWAMI R.,2017. A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9(2), str. 273-289
47. MOHITE, S., MAJI, S. 2020 Biofuel Certification Performance: A Review & Analysis. *European Journal of Sustainable Development Research*. Vol 4 (3)
48. MONTEIRO,M.R., KUGELMEIERC.L., PINHEIRO,R.S., BATALHA M.O. , SILVA C.A. 2018. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, str.109–122
49. MORAVVEJ Z., MAKAREM, M.A.,RAHIMPOUR M.R. 2019. The fourth generation of biofuel. *Second and Third Generation of Feedstocks*. Shiraz: Elsevier, str.557–597.
50. MURRAY, R., KING, G., WYSE-MASON, R. 2021. Micro-emulsification vs. transesterification: an investigation of the efficacy of methanol use in improving vegetable oil engine performance, *Biofuels*, 12:9, str. 1165-1174
51. MUSTAPIĆ, Z., KRIČKA, T., STANIĆ, Z. 2006 . Biodizel kao alternativno gorivo. *Energija*, vol. 55, str. 634-657
52. MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I ENERGETIKE (MZOiE), 2019. Nacionalni energetski i klimatski plan Republike Hrvatske I KLIMATSKI PLAN REPUBIKE HRVATSKE (URL: <https://mingor.gov.hr/azurirani-integrirani-nacionalni-energetski-i-klimatski-plan-republike-hrvatske-za-razdoblje-od-2021-2030-necp/9220>)(22.12.2022.)
53. MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I ENERGETIKE (MZOiE), 2020. Strategija energetskog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu
54. NARODNE NOVINE, 2017.Uredba o kakvoći biogoriva, NN 141/05, 33/11 (URL : https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_141_2651.html)

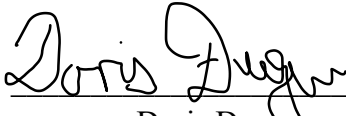
55. NARODNE NOVINE, 2021. Zakon o biogorivima za prijevoz, NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12, 14/14, 94/18, 52/21 (URL: <https://www.zakon.hr/z/189/Zakon-o-biogorivima-za-prijevoz>)
56. NARODNE NOVINE, 2022. Pravilnik o načinu i uvjetima primjene zahtjeva održivosti u proizvodnji i korištenju biogoriva , NN 18/2022 (URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2021_08_88_1625.html)
57. NOVOZYMES.,2015. *The Novozymes enzymatic biodiesel handbook*. Bagsvaerd: Novozymes A/S.
58. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL), 2009 Fuel Chemistry in Storage and Handling (URL:<https://www.nrel.gov/transportation/fuel-chemistry-storage-handling.html>) (4.2.2022.)
59. ONUMAEGBUA C.,MOONEY J., ALASWAD A., OLABI A. (2018) Pretreatment methods for production of biofuel from microalgae biomass. *Renewable Sustainable Energy Review* 93. str. 16-26
60. PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY,2013. Using biodiesel fuel in your engine (URL: <https://extension.psu.edu/using-biodiesel-fuel-in-your-engine>) (12.1.2023.)
61. PIKULA, K., ZAKARENHKO, A., STRATIDAKIS, A., RAZGNOVA, M., NOSYREV, A., MEZHUEV, Y., TSATSAKIS, A. and GOLOKHVAST, K. 2018. The advances and limitations in biodiesel production: feedstocks, oil extraction methods, production, and environmental life cycle assessment. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(4), str.11–30
62. PORTE, A.F., SCHNEIDER, R. de C. de S., KAERCHER, J.A., KLA KLAMTmt, R.A., SCHMATZ, W.L., DA SILVA, W.L.T., FILHO, W.A.S. 2010. Sunflower biodiesel production and application in family farms in Brazil. *Fuel*, 89(12), str.3718–3724
63. PROGAN, 2018. Animal fats for the production of biodiesel (URL: <https://www.progan.co/animal-fats-for-the-production-of-biodiesel/>) (22.12.2022)
64. RABO REASERCH, 2021. RaboResearch: EU biofuel demand to halve by 2050 (URL: <https://www.greencarcongress.com/2021/11/20211104-rabo.html>) (2.3.2023.)
65. RIDGLOK, 2018. Biodiesel tank insulation (URL: <https://mci-ridglok.com/biodiesel-ridglok-tank-insulation/>) (5.1.2023.)

66. RESEARCH INSTITUTE OF INOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH(RITE), 2016. Uvod u biogoriva (URL: <https://www.rite.or.jp/bio/en/biofuels>) (3.12.2022)
67. SENATORE, A., DALENA, F., SOLA, A., MARINO, A., VALLETA, V. and BASILE, A. 2019. Chapter 2 - First-generation feedstock for bioenergy production.
68. SINČIĆ, D. (2014). Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije. *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, [online] 63(1-2), str.19–31
69. SIST,2019. Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods (URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/324694f2-781e-4aa3-a39f-0c052fe4c741/sist-en-14214-2012a2-2019>) (11.3.2023.)
70. SIVAPRAKSAM, S., SARAVANAN, C.G. (2007). Optimization of the Transesterification Process for Biodiesel Production and Use of Biodiesel in a Compression Ignition Engine. *Energy & Fuels*, 21(5), str.2998–3003
71. SRS INTERNATIONAL . Solvent extracion (URL: <https://www.srsbiodiesel.com/technologies/solvent-extraction/>) (12.3.2023.)
72. STOJANOVIĆ, M. 2013. Upotreba biodizela kao pogonskog goriva u cestovnom prometu. *Pomorski zbornik*, 47-48: str. 133-149
73. STOJKOVIĆ, I.J., STAMENKOVIĆ, O.S., POVRENOVIĆ, D.S. , VELJKOVIĆ,V.B.2014. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 32 (2014), str. 1-15
74. TAFESH, A., BASHEER, S., 2013. Pretreatment Methods in Biodiesel Production Processes. *Green Energy and Technology*, 4, str. 417–434
75. TAN, K.T., LEE, K.T. 2011. A review on supercritical fluids technology in sustainable production: Potential and challenges. *Renewable Sustainable Energy Review* 93. str. 2453-2456
76. TAN, K.T., LEE, K.T. MOHAMED, A.R. 2009. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy*, 33(8), str.1096–1099

77. UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY (U.S. DOE), 1998. Biodiesel Vehicle Emissions (URL: https://afdc.energy.gov/vehicles/diesels_emissions.html) (12.1.2023.)
78. UNITED STATES. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2002. Biodiesel emmissions analysis program (URI: <https://www.epa.gov/moves/biodiesel-emissions-analysis-program>) (16.12.2022.)
79. URED ZA ODRŽIVI RAZVOJ PORTLAND, 2023. Can any diesel engine use B5? (URL:<https://www.portlandoregon.gov/bps/article/160800>) (6.1.2023.)
80. VERTES, A.A., QUERSHI, N., YUKAWA, H., BLASCHEK, H.P. 2011. *Biomass to Biofuels*. John Wiley & Sons.
81. VIGNESH, P., PRADEEP KUMARK R., A.R., SHANKAR GANESH, N., JAVASELAN, V. SUDHAKAR, K. 2021. A review of conventional and renewable biodiesel production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 40, str..1–17
82. WESTINGHOUSE, P.,DELFIN, A. 2019. Introduction to Biodiesel Production: 1st Edition: How to Create Your Own Batches and a Waste Oil Processor at Home by Phillip Westinghouse, *Alan Delfin, Sr*
83. YAAKOB, Z., MOHAMMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAM, Z. and SOPIAN, K. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, str.184–193.
84. ZABETI, M., WAN, M., WAN, D. 2009 . Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol*, 90, str.770–782

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.


Doris Đugan



KLASA: 602-01/23-01/7
URBROJ: 251-70-12-23-2
U Zagrebu, 08.05.2023.

Doris Đugum, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/7, URBROJ: 251-70-12-23-1 od 20.01.2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE BIODIZELA

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada doc. dr. sc. Karolina Novak Mavar nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

(potpis)

doc. dr. sc. Karolina Novak
Mavar

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)