

NATAŠA URIŠI -MLADENOVI ,
ZLATICA PREDOJEVI , BILJANA ŠKRBI

Pregledni rad
UDC:665.75.004.8
doi:10.5937/ZasMat1502141D

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

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

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

1. UVOD

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

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

Me utim, biodizel se za sada prvenstveno proizvodi od jestivih ulja gajenih biljaka, što uti e na njegovu visoku cenu i nekonkurentnost na tržištu u odnosu na fosilni dizel. Zbog toga, jeftine lipidne sirovine, kao što su otpadna ulja i životinjske masti, imaju zna ajan potencijal u proizvodnji biodizela. Proizvodnja biodizela iz otpadnih (iskoriš enih) ulja [5-7] i masti [8] pored toga što predstavlja alternativu postoje im sirovinama za održivu proizvodnju biodizela, istovremeno predstavlja i na in rešavanja problema odlaganja ogromnih koli ina otpadnog materijala sa zna ajnom energetskom vrednoš u. Me utim, est problem jeftinih lipidnih sirovina, kao što su otpadna ulja, je pove ani sadržaj

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

Rad ima za cilj da nakon kratkog osvrta na proizvodnju biodizela iz ulja gajenih kultura, predstavi potencijal otpadnih ulja kao sirovine za biodizel, i da ukaže na probleme vezane za pove ani sadržaj SMK u ovim uljima pri konvencionalnom postupku proizvodnje biodizela. U radu su predstavljeni mogu i na ini pripreme sirovine sa velikim sadržajem SMK, sa posebnim osvrtom na metodu esterifikacije u prisustvu kiselih katalizatora, daju i pregled istraživanja u kojima se koristi sumporna kiselina (H_2SO_4) kao najpristupa niji kiseli katalizator.

2. BIODIZEL PRVE GENERACIJE

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

*triacilglicerol + alkohol (metanol) alkil (metil)
estri viših masnih kiselina (BIODIZEL) + glicerol (1)*

Biodizel se konvencionalnom (fosilnom) dizelu može dodati u manjoj (1,5-5%) ili ve oj (5-30%) koli ini, bez zna anijih izmena u konstrukciji motora. Jedino se mora voditi ra una o eš oj zameni uljnih filtera zbog deterđentskih osobina biodizala, koji rastvara naslage dobijene procesom sagorevanja gorive smeše. Mešavine biodizela i dizela nose oznaku „BXX“, gde XX ozna va procentualni sadržaj biodizela. Na tržištu se nalaze slede i proizvodi: B5 (5% biodizel i 95% dizel), B7 (7% biodizel i 93% dizel), B20 (20% biodizel i 80% dizel) i ist biodizel (B100) [9]. U slu aju smesa B20 i onih sa manjim sadržajem biodizela, postoje i dizel motori ostvaruju zadovoljavaju i rad bez prethodnih modifikacija.

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

Rad primljen: 16. 12. 2014.

Rad prihva en: 09. 02. 2015.

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

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

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

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

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

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

3. BIODIZEL IZ NEJESTIVIH ULJA

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

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

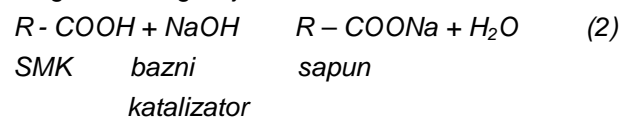
Pod otpadnim uljima podrazumevaju se ona koja potiču od pripreme hrane i ona koja nastaju kao nusproizvod u industriji jestivog ulja. Proizvodnja biodizela iz otpadnih (iskorišćenih) ulja [5-7] i masti [8] pored toga što predstavlja alternativu postojećim sirovinama za održivu proizvodnju biodizela, istovremeno predstavlja i na in rešavanja problema odlaganja ogromnih količina otpadnog materijala sa značajnom energetsom vrednošću, naročito ako se uzmu u obzir otpadna ulja iz doma instavara, koja najčešće završavaju nepropisno odložena s obzirom na neregulisano prikupljanje ovih otpadnih ulja, negativno utiču i na stanje životne sredine. Oko 40-50% jestivog ulja upotrebljenog za pripremu hrane utroši se u restoranima i industriji, a ostatak u domaćinstvima, od čega se 50% upije u hranu, a ostatak predstavlja otpad [25]. Ako bi se ulje za proizvodnju biodizela prikupljalo isključivo iz restorana, s obzirom na izvesniju mogućnost uvođenja sistemskog prikupljanja ovog otpada, potencijalna količina takve sirovine iznosi 20-25% od ukupne količine ulja koja se troši na pripremu hrane [25]. Do ta navedenih podataka o količini otpadnog ulja širom sveta teško je doći, ali se pretpostavlja da se radi oko 5 miliona tona svake godine, i to: 0,7-1 miliona tona u Evropi [26], 1,5 miliona tona u SAD [27] i 2-3 miliona tona u Kini [28]. U našoj zemlji ne postoje pouzdani podaci o količini otpadnog ulja, ali se pretpostavlja da se radi oko 10000 L otpadnog ulja godišnje [29].

Kvalitet otpadnih ulja je drukčiji od polaznih ulja, s obzirom da tokom prženja hrane dolazi do hemijskih reakcija izmeđ u jedinjenja u samom ulju kao i reakcija ovih jedinjenja sa prisutnom vodom i kiseonikom na povišenim temperaturama (160-200°C) [25]; izmeđ u ostalog, dolazi do hidrolitičkog cepanja triacilglicerola u prisustvu vode (koja dospeva u ulje iz hrane koja se priprema) i oslobađanja SMK; kiseonik iz vazduha reaguje sa nezasićenim acilglicerolima stvarajući i razne oksidacione proizvode; preko niza lantanih reakcija radikala nastaju dimerne i polimerne kiseline, dimerni acilgliceroli i poligliceroli, itd.

Otpadna ulja iz industrije ulja takođe predstavljaju značajnu sirovinu za dobijanje biodizela, naročito u zemljama intenzivne proizvodnje, na primer, palminog ulja, kao što je Malezija (vodeći u proizvodnji ovog ulja), u kojoj godišnje nastaje oko 40 miliona tona nusproizvoda otpadnog palminog ulja [30]. Iako se otpadno palmino ulje već koristi kao jeftina sirovina za proizvodnju sapuna lošijeg kvaliteta ili se koristi za zagrevanje kotlova [30,31], ono predstavlja i alternativnu sirovinu za biodizel [30]. Međutim, glavni nedostatak ovog otpadnog ulja je visoki sadržaj SMK, koji ponekad iznosi i 80 mas.% [30]. Da bi se otpadna ulja korišćena u pripremi hrane ili iz industrije ulja koristila za biodizel, neophodno je njihova priprema pre konvencionalnog na ina proizvodnje biodizela, kao što je homogena transesterifikacija u prisustvu alkalnih

(baznih) katalizatora (natrijum hidroksid (NaOH), kalijum hidroksid (KOH), ili njihovi metoksidi (NaOCH₃, KOCH₃)), a radi dobijanja zadovoljavajućih prinosa biodizela zahtevanog kvaliteta.

Naime, proces alkalne transesterifikacije je osetljiv na povećani sadržaj SMK u sirovini, jer SMK reaguje sa baznim katalizatorom stvarajući i sapune (reakcija 2), što utiče na smanjene prinose biodizela i povećanu potrošnju katalizatora u reakciji (1). Reakcija saponifikacije (reakcija 2) usled deaktivacije katalizatora, otežava i poskupljuje proces razdvajanja i prečišćavanja nastalog biodizela od glicerinskog sloja:



Kako bi se izbegla deaktivacija baznog katalizatora, nastajanje sapuna i emulzija, preporučeno je maksimalni sadržaj SMK u sirovini za proizvodnju biodizela, koji izražen u vidu kiselnog broja (mase KOH u mg potrebne za neutralizaciju SMK u 1 g ulja) iznosi 2 mg KOH/g (što odgovara sadržaju SMK od oko 1 mas.%). Sirovine sa većim sadržajem SMK od ovog preporučeno maksimuma potrebno je na odgovarajući način pripremiti, radi smanjenja sadržaja SMK do sadržaja, koji ne utiče na efikasnu proizvodnju biodizela alkalnom transesterifikacijom. Postoje primeri efikasne alkalne transesterifikacije sirovina sa sadržajem SMK i do 4 mg KOH/g, tj. oko 2% [32]. U slučaju otpadnih ulja iz restorana pokazano je da se primenom dvo-stepene alkalne transesterifikacije [5,6], sirovina sa sadržajem SMK od 1,86-3,31 mg KOH/g može uspešno prevesti u biodizel sa sadržajem SMK u skladu sa EN14214 (jednak ili manji od 0,5 mg KOH/g) bez prethodne pripreme same sirovine; procenat smanjenja SMK od sirovine do proizvoda iznosio je oko 87%.

4. PRIPREMA SIROVINA SA POVEĆANIM SADRŽAJEM SMK

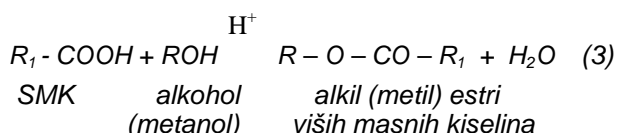
Postoje različiti načini pripreme nejestivih ulja sa povećanim sadržajem SMK radi dobijanja sirovine, koja je pogodna za efikasnu alkalnu transesterifikaciju sa zadovoljavajućim prinosom i kvalitetom biodizela. U procesu uklanjanja velikog sadržaja SMK iz ulja u literaturi su analizirani različiti postupci. Stripingom sa bazama [33] postiže se smanjenje SMK, međutim dolazi do nastajanja velikih količina sapuna naročito u slučaju sirovine sa izrazito velikim sadržajem SMK i velikih gubitaka samog biodizela usled njegovog otežanog odvajanja od nastalih sapuna [33].

Ispitivana je i mogućnost uklanjanja SMK iz maslinovog ulja ekstrakcijom (te no-te no) rastvora ulja u heksanu etanolom [34], ali pri tome je potrebna velika količina rastvarača, a i proces proizvodnje biodizela složenijim.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

5. ESTERIFIKACIJA U PRISUSTVU SUMPORNE KISELINE

Najčešće korišćeni kiseli katalizator u procesu esterifikacije je lako dostupna i jeftina sumporna kiselina (H₂SO₄).

Parametri koji utiču na kiselu esterifikaciju su:

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

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

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

U tabeli 1, uporedno su prikazani uslovi esterifikacije nejestivih ulja i procenat konverzije SMK postignut u različitim studijama u kojima je ispitivana primena H₂SO₄. Sadržaj SMK u ovim studijama kretao se u širokom opsegu, od manje od 1 mas.% pa čak do 50 mas.%. Vreme trajanja reakcije je obično od 30 min do 3 sata. Temperatura pri kojoj se izvodi esterifikacija u prisustvu H₂SO₄ je obično 60°C, što se smatra optimalnom temperaturom sa ekonomske tačke, pri kojoj dolazi i do minimalnih gubitaka metanola usled ispravljanja [44].

U većini ispitivanja esterifikacije sa H₂SO₄ (tabela 1) postignuto je smanjenje polaznog sadržaja SMK na zadovoljavajuće malu vrednost, ispod 2 mas.%, što je maksimalna vrednost za uspe-

šno izvo enje alkalne transesterifikacije. Smanjena konverzija SMK (sa krajnjim sadržajem SMK iznad 2 mg KOH/g) uo ena je u slu aju primene manjih doza sumporne kiseline. U ve ini studija citiranih u Tabeli 1, koli ina H_2SO_4 kretala se u opsegu 1-2,5 mas.%; Predojevi i sar. [41] su utvrdili da je optimalno smanjenje SMK u otpadnom palminom ulju sa 50 mas.% na manje od 2 mas.% SMK mogu e posti i pri nešto ve oj koli ini ovog katalizatora od 4,6 mas.% (tj. 4,6 g H_2SO_4 / 100 g ulja, tj. 9,2 g H_2SO_4 na polaznih 200 g tretiranog ulja), što je skoro duplo ve e od NREL preporuke po kojoj je na 200 g ulja sa 50 mas.% SMK potrebno koristiti 5 g H_2SO_4 . Canacki i Van Gerpen [37] su tako e ispitivali efikasnost esterifikacije primenjuju i, izme u ostalog, razli ite koli ine sumporne kiseline, pri emu su tek sa 15 mas. % i 25 mas.%, postigli zadovoljavaju e smanjenje po etnog sadržaja SMK u tretiranoj sinteti koj smesi kojom su simulirali hemijski sastav životinjske masti (tabela 1). Isti autori preporu uju dvostepenu esterifikaciju kao efikasniji na in smanjenja velikih sadržaja SMK uz manje ukupne utroške kiseline i metanola, tabela 1: nakon izvo enja prvog stepena esterifikacije, smesa metanola i vode, koja nastaje tokom reakcije konverzije SMK u metil estre viših masnih kiselina (reakcija 3) se uklanja, a zatim se dodaje sveža koli ina kiseline i metanola u ulje tretirano u prvom stepenu, ime se postiže dalje smanjenje SMK. Iako su obi no dva stepena esterifikacije dovoljna, u principu se esterifikacija može ponoviti više puta dok se ne postigne zadovoljavaju e smanjenje sadržaja SMK. Canacki i Van Gerpen [48] su pokazali da je nastajanje

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

U kiseloj esterifikaciji, kao alkohol naj eš e se koristi metanol, tabela 1. Radi potpunog prevo enja SMK u metil estre masnih kiselina prema jedna ini (3), stehiometrijski molarni odnos metanola i ulja iznosi 1:1. Me utim, u praksi, primenjuje se znatno ve e koli ine metanola u odnosu na ulje od ovog stehiometrijskog odnosa kako bi se ravnoteža reakcije pomerila u pravcu stvaranja proizvoda [49]: obi no se primenjuje molarni odnos metanola i ulja od 6:1, tabela 1; u nekim studijama su primenjivani i ve i molarni odnosi ak i 18:1, 20:1 i 40:1, tabela 1. U radu [23] utvr eno je da se sa pove anjem molarnog odnosa metanola i sirovine, brzina reakcije esterifikacije pove ava, a kiselinski broj sirovine zna ajno smanjuje (ispod 1 mg KOH/g) nakon 25 i 50 minuta reakcije. Postoje i pokušaji rada sa etanolom [37,46]. Canacki i Van Gerpen [37] su poredili efikasnost esterifikacije sa metanolom i etanolom i zaklju ili da iako se u prisustvu etanola dolazi brže (u kra em periodu) do smanjenja sadržaja SMK do neke konstantne vrednosti u odnosu na metanol (na primer, u 15 minuta sa etanolom naspram 1 asa sa metanolom), verovatno kao posledica bolje rastvorljivosti ulja u etanolu, ukupno smanjenje SMK je manje (3 mg KOH/g sa etanolom u odnosu na <1 mg KOH/g sa metanolom).

Tabela 1 - Pore enje uslova postignutih u razli itim studijama posve enim esterifikaciji nejestivih ulja i masti sa pove anim sadržajem slobodnih masnih kiselina (SMK) primenom sumporne kiseline (H_2SO_4)

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

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

MeOH - metanol; EtOH – etanol

6. ZAKLJU AK

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

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

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

Me utim, upotreba sumporne kiseline pri esterifikaciji sirovine povezana je sa nekoliko veoma zna ajnih problema, koje je potrebno rešiti: a) uklanjanje vode, koja nastaje tokom esterifikacije, radi spre avanja stvaranje sapuna u slede em koraku alkaline transesterifikacije; b) regeneracija upotrebene kiseline, c) korozivno dejstvo kiseline na opremu i d) negativan uticaj kiseline na životnu sredinu.

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

U prevazilaženju navedenih problema pri primeni H_2SO_4 kao i vrstih katalizatora, brojna istraživanja su usmerena na nekataliti ke procese dobijanja biodizela u nadkriti nim uslovima [10] ili primenu biokatalizatora (enzima [52]). Me utim, reakcioni uslovi izvo enja ovakve metanolize podrazumevaju visoku temperaturu ($275-325^{\circ}C$) i pritisak (iznad 8,1 MPa), kao i visoka cena enzimskih katalizatora, predstavljaju glavnu prepreku u industrijskoj primeni ovih postupaka.

U cilju iskoriš enja ogromnog potencijala nejestivih i naro ito otpadnih ulja, neophodno je istraživanja usmeriti u pravcu prevazilaženju negativnog uticaja prisutnih SMK na prinos i kvalitet nastalog biodizela, sagledavaju i pri tome unapre enje postoje ih procesa kako sa aspekta racionalizacije potrošnje energije, radi ekonomske cene dobijanja biodizela i komercijalizacije samog procesa, tako i aspekte zaštite materijala i životne sredine.

Zahvalnica

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

LITERATURA

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

Review paper

Paper received: 16. 12. 2014.

Paper accepted: 09. 02. 2015.