



[www.rsd.tfbor.bg.ac.rs](http://www.rsd.tfbor.bg.ac.rs)

Pregledni rad

**NUSPROIZVODI PROCESA RAFINACIJE JESTIVIH ULJA KAO SIROVINE ZA DOBIJANJE BIODIZELA**  
***SIDE-STREAM PRODUCTS OF EDIBLE OIL REFINING AS FEEDSTOCKS IN BIODIESEL PRODUCTION***

**Bojan S. Cvetković,<sup>1</sup> Ivana I. Cvetković,<sup>2</sup> Admir N. Kojčin,<sup>1</sup> Dragan B. Trzin,<sup>1</sup> Ivana B. Banković-Ilić,<sup>2</sup> Olivera S. Stamenković,<sup>2</sup> Vlada B. Veljković<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup> Victoriaoil, Branka Erića 2, 22240 Šid, Srbija

<sup>2</sup> Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija

Primljen: 08. novembar 2016.

Prihvaćen: 08. decembar 2016.

---

**IZVOD** Biodizel, alternativno gorivo fosilnim, dobija se reakcijom transesterifikacije triacilglicerola iz biljnih ulja i životinjskih masti nižim alifatičnim alkoholima. I pored brojnih prednosti u odnosu na fosilna goriva, glavna prepreka široj komercijalnoj upotrebi biodizela je visoka cena jestivih biljnih ulja. U poslednje vreme, posebnu pažnju zaslužuju nusproizvodi industrije proizvodnje jestivih ulja kao izvori triacilglicerola, jer se njihovim korišćenjem ostvaruju pozitivni ekonomski i ekološki efekti. U radu su analizirani postupci dobijanja biodizela iz nusproizvoda procesa rafinacije jestivih ulja (sapunske smeše, otpadna zemlja za beljenje, deodorisani destilat), sa osvrtom na faktore koji utiču na reakciju sinteze estara masnih kiselina. Cilj rada je da se istraže mogućnosti korišćenja ovih otpadnih sirovina u proizvodnji biodizela.

**Ključne reči:** biodizel, deodorisani destilat, jestiva ulja, otpadna zemlja za beljenje, rafinacija, sapunske smeše

**ABSTRACT** Biodiesel, a diesel fuel alternative, is produced from vegetable oils and animal fats by the transesterification reaction of triacylglycerols and lower aliphatic alcohols. Beside number advantages related to fossil fuels, the main barrier to biodiesel wider commercial use is the high price of edible oils. Recently, the special attention was given to side-stream products of edible oil refining as low-cost triacylglycerol sources for biodiesel production because of their positive economic and ecological effects. In this paper, the different procedures for biodiesel production from side-stream refining products such as soapstock, spent bleaching earth and deodorizer distillate were analyzed. The main goal of this paper is to analyze the possibilities for reusing the by-products of edible oil refinement in the biodiesel production.

**Key words:** biodiesel, deodorizer distillate, edible oils, refining, soapstocks, spent bleaching earth.

---

---

\* Autor za korespondenciju: Vlada B. Veljković, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija; tel: +381 16 247203; fax: +381 16 242859; e-mail: [veljkovicv@yahoo.com](mailto:veljkovicv@yahoo.com)

## UVOD

Prema hemijskom sastavu, biodizel je, najčešće, smeša metil ili etil estara masnih kiselina (MEMK, EEMK) dobijenih transesterifikacijom triacilglicerola (TAG) ili pak esterifikacijom slobodnih masnih kiselina (SMK). Glavne sirovine za dobijanje biodizela konvencionalnim postupcima, biljna ulja i životinjske masti, sastavljene su uglavnom od TAG, pa se reakcija transesterifikacije najčešće primenjuje u industrijskoj praksi. Kada se u proizvodnji biodizela koriste sirovine sa većim sadržajem SMK, onda je neophodno primeniti reakciju esterifikacije. Obe reakcije su povratne i za pomeranje ravnoteže udesno potrebno je dodati alkohol u višku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu ili uklanjanje proizvoda reakcije iz reakcione smeše, kao, na primer, glicerola. Brzina obe reakcije se povećava u prisustvu katalizatora, koji može biti kiselina, baza ili enzim, mada se reakcija može odvijati i u odsustvu katalizatora, ali na povišenoj temperaturi i pritisku. U skladu sa tim, reakcije dobijanja biodizela mogu se razvrstati u sledeće grupe: homogeno, heterogeno ili enzimski katalizovane i nekatalizovane reakcije [1].

Homogeno katalizovani procesi izvode se u prisustvu katalizatora koji je rastvoren u reakcionoj smeši. Konvencionalno najzastupljeniji postupak homogeno katalizovane reakcije dobijanja biodizela se odvija u prisustvu baza, i to hidroksida ili alkoksida natrijuma ili kalijuma. Ovakav postupak omogućava umerene uslove izvođenja, kao što su: atmosferski pritisak, niska temperatura (maksimalno do temperature ključanja alkohola), manja količina alkohola (najčešće pri molskom odnosu alkohol:ulje 6:1) i katalizatora (najčešće 1% u odnosu na masu ulja), kratko vreme trajanja reakcije i niske zahteve u pogledu kvaliteta opreme, a time i manje investicije. Jedan od najpoznatijih industrijskih metoda sinteze biodizela u prisustvu homogenog baznog katalizatora je Lurgi proces [2], koji se primenjuje u fabrici za proizvodnju sirovih i rafiniranih ulja i proteinske sačme „Victoriaoil“ u Šidu. Prednosti primene alkalnih hidroksida kao baznih katalizatora u odnosu na njihove metoksidi su: dobra katalitička aktivnost, niska cena i jednostavni postupci transporta i skladištenja [3], dok se glavno ograničenje u primeni odnosi na zahtev da sadržaji SMK i vlage u polaznoj sirovini budu manji od 1% i 0,1%, redom [4]. Sa druge strane, kiseli katalizatori se koriste u sintezi biodizela iz sirovina sa velikim sadržajem SMK, a reakcija se odvija manjom brzinom nego reakcije katalizovane bazama. Da bi se reakcija ubrzala, neophodno je da se ona odvija na povišenoj temperaturi (do 100 °C) i pritisku (do 5 bar). Kao najbolji i najjeftiniji kiseli katalizator, upotrebljava se koncentrovana sumporna kiselina [3].

Heterogeno katalizovani procesi izvode se u prisustvu čvrstih katalizatora, koji su nerastvorni u reakcionoj

smeši. Primena kiselih i baznih heterogenih katalizatora u reakcijama sinteze biodizela značajna je sa aspekta pojednostavljenja procesa prečišćavanja proizvoda. U slučaju šaržnih procesa, heterogeni katalizatori se odvajaju od reakcione smeše filtracijom, centrifugisanjem ili dekantovanjem, pa se mogu više puta upotrebiti bez ili posle regeneracije. Oni se, takođe, mogu koristiti u reaktorima sa pakovanim slojem u kontinualnim procesima dobijanja biodizela. Glavni nedostaci primene heterogenih katalizatora su maseno-prenosna ograničenja u trofaznim sistemima, potreba za većim početnim molskim odnosom alkohol:ulje i složena priprema katalizatora u pojedinim slučajevima. Najčešće upotrebljavani heterogeni bazni katalizatori su oksidi i karbonati alkalnih i zemnoalkalnih metala. Pažnja istraživača je trenutno usmerena ka nalaženju bifunkcionalnih katalizatora koji će katalizovati i esterifikaciju SMK i transesterifikaciju TAG. Jedini danas komercijalni kontinualni postupak sinteze biodizela katalizovan metalnim čvrstim katalizatorom je takozvani Esterfip-H proces, koji je realizovala kompanija Axens (Francuska) [5].

Poslednjih godina, kao katalizatori u reakcijama sinteze biodizela koriste se enzimi raznih miokroorganizama iz grupe lipaza, koji omogućavaju hidrolizu lipida. Ovi enzimi katalizuju reakcije esterifikacije SMK i transesterifikacije TAG pri nižoj temperaturi i manjem početnom odnosu metanol:ulje u odnosu na hemijski katalizovane reakcije, tako da nije potreban predtretman sirovina sa velikim sadržajem SMK. Druge prednosti primene enzima kao katalizatora ogledaju se u jednostavnoj separaciji i prečišćavanju krajnjih proizvoda, kao i stvaranju malih količina otpadnih voda. Glavna prepreka industrijskoj primeni enzimski katalizovanih reakcija su visoka cena enzima, njihova mala aktivnost i stabilnost u prisustvu polarnih alkohola i neophodnost pažljive kontrole procesnih parametara. Jedan od potencijalnih načina prevazilaženja ovih problema je imobilizacija enzima na neorganskim (silika, alumina, zeoliti, aktivni ugalj i porozno staklo) ili organskim (celuloza, skrob i dekstran) nosačima. Na taj način se povećava stabilnost enzima i omogućava njihova laka separacija i ponovna upotreba [1].

Transesterifikacija TAG nižim alkoholima može se izvesti i u odsustvu katalizatora, ali pri natkritičnim uslovima temperature i pritiska. Tako, metanol iznad kritične tačke (239 °C i 8,1 MPa) poseduje veliku gustinu i difuzivnost, malu viskoznost i nema osobine polarnog rastvarača, pa se reakcija praktično odvija u pseudo-homogenom sistemu bez ograničenja prenosa mase. Takođe, dobijaju se metil estri visoke čistoće i glicerol, bez nastajanja sapuna. U toku procesa, esterifikacija, hidroliza i transesterifikacija se odigravaju istovremeno, što je pogodno za proizvodnju biodizela iz korišćenih i otpadnih materijala sa velikim sadržajem SMK [6]. Zbog

velikih kapitalnih ulaganja i velike potrošnje energije, natkritični proces još uvek nema industrijsku primenu [7]. Dvostepeni nekatalizovani proces, koji podrazumeva hidrolizu TAG do SMK, a potom esterifikaciju SMK, zahteva manje količine metanola [8].

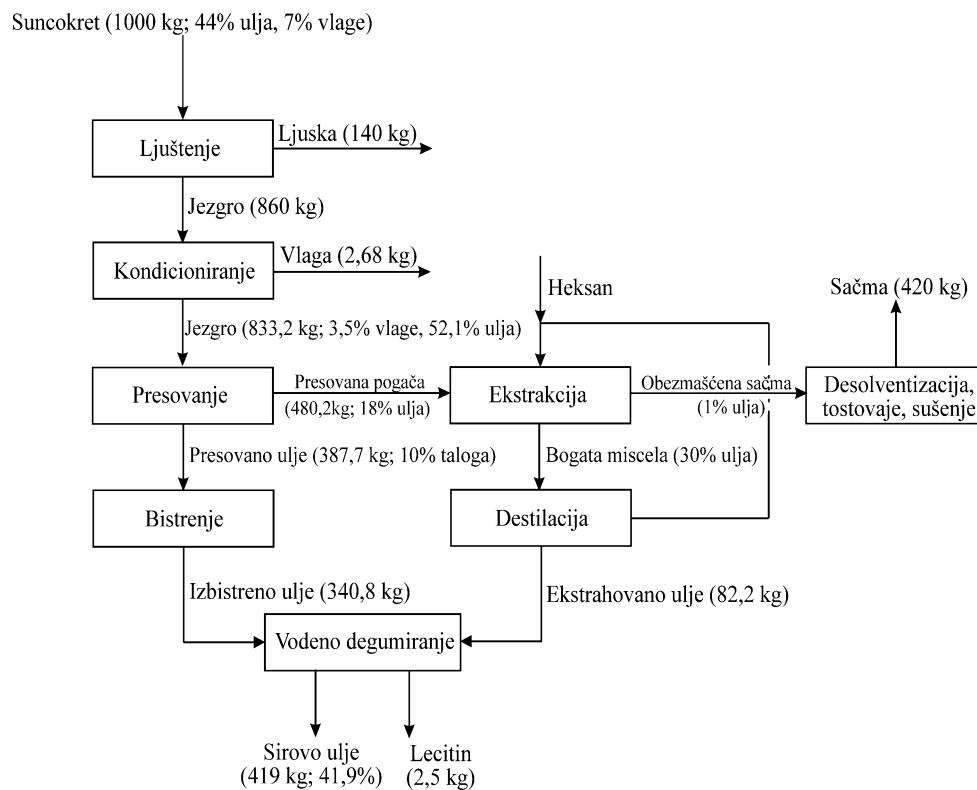
U radu su opisani postupci proizvodnje i rafinacije jestivih biljnih ulja, kao i tehnološki postupci dobijanja biodizela iz nusproizvoda procesa rafinacije, i to iz sapunske smeše, otpadne zemlje za beljenje, deodorisanog destilata, sa osvrtnom na faktore koji utiču na reakciju sinteze estara masnih kiselina. Cilj rada bio je da se istraže mogućnosti korišćenja otpadnih sirovina rafinacije jestivih ulja kao perspektivnih izvora za dobijanje biodizela, kako u svetu, tako i u Srbiji.

## TEHNOLOŠKI POSTUPCI PROIZVODNJE I RAFINACIJE JESTIVIH ULJA

Tehnološki postupci dobijanja jestivih rafiniranih ulja se razlikuju u zavisnosti od uljane kulture iz koje se dobija sirovo ulje i primenjenog postupka rafinacije. U Srbiji se najviše upotrebljava suncokretovo ulje, dok sojino i repičino ulje čine svega oko 5 % ukupne količine rafiniranih ulja i koristi se uglavnom u prehrambenoj industriji za proizvodnju margarina i majoneza [9]. Kao osnova za razmatranje tehnološkog postupka proizvodnje rafiniranog suncokretovog ulja, u radu će biti prikazani

tehnološki postupci koji se primenjuju u fabrici „Victoriaoil“ u Šidu (slike 1 i 2).

Proces prerade suncokreta radi dobijanja sirovog, nerafiniranog ulja počinje ljuštenjem semena (slika 1). Izdvajanjem dela ljuske podešava se sadržaj proteina u finalnoj sačmi i povećava kapacitet svih kasnijih operacija. Tehnologija prerade suncokreta ne mora da sadrži nužno ovu fazu, jer se u zapadnoj Evropi uglavnom prerađuje celo zrno suncokreta, bez ljuštenja. Tokom sledeće faze kondicioniranja, obavlja se termička obrada jezgra, kako bi se materijal doveo u stanje pogodno za presovanje. Nakon operacije presovanja, izdvaja se najveći deo ulja (oko 75 %), koje ima dosta primesa u vidu taloga, koje se izdvajaju klarifikacijom pomoću centrifugalnog dekantera. Zaostalo ulje u pogači ekstrahuje se pomoću *n*-heksana, a zatim se rastvarač izdvaja iz smeše, pri čemu se dobija tzv. bogata miscela. Ekstrahovano ulje se meša sa izbistrenim presovanim uljem i potom podvrgava vodenom degumiranju, radi separacije fosfatida. Na ovaj način se dobija sirovo ulje koje treba da zadovolji uslove standarda SRPS E.K1.020:2014, koji definiše karakteristike za identifikaciju i uslove kvaliteta sirovog ulja suncokreta namenjenog za proizvodnju jestivog rafiniranog biljnog ulja, mešanog jestivog rafiniranog biljnog ulja i mešanog jestivog biljnog ulja [10]. Obezmaščena sačma se dalje obrađuje u uređaju za izdvajanje zaostalog *n*-heksana i termičku obradu, sušenje i hlađenje sačme.



Slika 1. Šema tehnološkog procesa proizvodnje sirovog suncokretovog ulja [9]

Tehnološki postupak prerade uljane repice je identičan postupku prerade suncokreta, osim što operacija ljuštenja nije prisutna. Slično, tehnološki postupak prerade soje podrazumeva pripremu drobljenjem, kondicioniranjem i flekičenjem i ekstrakciju ulja iz adekvatno pripremljenog (flekičenog) materijala.

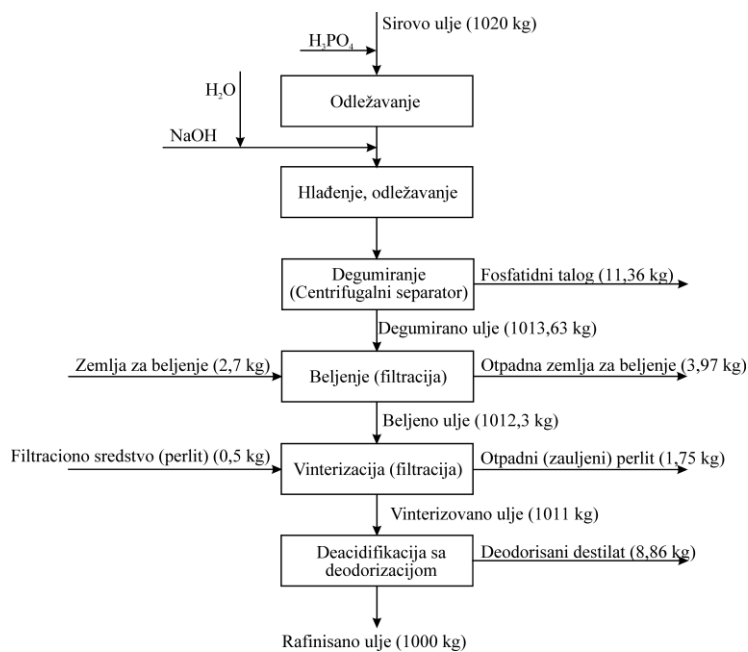
Da bi biljno ulje (suncokretovo, sojino ili repičino) dostiglo parametre kvaliteta potrebne da se definiše kao jestivo, neophodno je da se podvrgne procesu rafinacije. Sirovo ulje, osim TAG, kao glavne komponente, sadrži i različite prateće materije, kao što su: fosfatidi, steroli, tokoferoli, skvaleni, pigmenti, glicerol, ugljovodoni, vitamini, metali, glikolipidi, mono- (MAG) i diacilgliceroli (DAG) i SMK [1]. Količina i priroda pratećih komponenata zavisi od sorti suncokreta, uslova njegovog gajenja i čuvanja, kao i tehnologije prerade semena. Ove komponente nepovoljno utiču na kvalitet jestivog ulja jer uzrokuju nepoželjan izgled, boju i miris ulja, a uklanjaju se procesom rafinacije.

**Rafinacija sirovog ulja** može biti fizička ili hemijska, u zavisnosti od načina na koji se uklanjaju SMK. Prilikom fizičke rafinacije, SMK se uklanjaju destilacijom sa vodenom parom pod vakuumom, dok se u slučaju hemijske rafinacije, SMK najpre neutrališu slabo alkalnim rastvorom, pa potom uklanjaju centrifugalnim separatorom.

Na slici 2 je prikazan postupak fizičke rafinacije sirovog ulja koji se primenjuje u fabrici „Victoriaoil“ u Šidu [11]. Prva faza rafinacije, hladno degumiranje ulja, obavlja se primenom centrifugalnih separatora nakon doziranja fosforne kiseline u cilju razbijanja hidratibilnih fosfatida (guma), dodatka vode i NaOH radi neutralizacije viška dodate kiseline i hlađenja. Na ovaj

način se znatno povećava kapacitet faze vinterizacije, smanjuje utrošak filtracionog sredstva (perlit) i povećava ukupan prinos rafinisanog ulja. Ukoliko se, kao prva faza rafinacije ulja, primenjuje specijalno degumiranje radi odvajanja nehidratibilnih fosfatida, onda je postupak identičan hladnom degumiranju, osim što se ulje ne hladi pre separacije kojom se izdvajaju samo fosfatidi. Proizvodi prve faze rafinacije su degumirano ulje i nusproizvod – fosfatidni (uljni) talog.

U narednoj fazi rafinacije, obavlja se beljenje (obezbojavanje) ulja dodatkom kiselog aktivnog adsorpcionog sredstva, kao što je, na primer, zemlja za beljenje, čime se uklanjaju pigmenti, sapuni, zaostali fosfatidi, teški metali i druge nepoželjne komponente prisutne u ulju. Nusproizvod - otpadna zemlja za beljenje u vidu čvrste filtracione pogače izdvaja se filtracijom. Ona može sadržati određenu količinu ulja, tj. acilglicerole (AG) (oko 30 %), SMK (11-13 %) i tragove fosfatida i neosapunjivih materija [12]. Proizvod ove faze rafinacije je beljeno ulje, koje se u trećoj fazi podvrgava vinterizaciji, radi izdvajanja zaostalnih voskova dodatkom perlita. Ulje se, potom, hladi, odležava oko 8 h na niskoj temperaturi, radi kristalizacije voskova, i na kraju filtrira, čime se dobijaju vinterizovano ulje i zauljeni perlit kao nusproizvod. U poslednjoj fazi rafinacije ulja, deacidifikaciji sa deodorizacijom, uklanjaju se SMK i komponente koje daju ulju nepoželjan miris, i to primenom destilacije sa vodenom parom pod vakuumom. Kao nusproizvod destilacije izdvaja se deodorisani destilat (tehničke masne kiseline), koji sadrži 80-90 % SMK, do 14 % AG i 5-10 % neosapunjivih materija. Krajnji proizvod fizičke rafinacije sirovog biljnog ulja je rafinisano ulje.



Slika 2. Šema tehnološkog procesa fizičke rafinacije sirovog suncokretovog ulja [9]

Ukoliko se sirovo ulje prerađuje postupkom **hemijske rafinacije**, nakon operacije degumiranja, ulju se dodaje slabo alkalni rastvor NaOH radi neutralizacije SMK. Hlađenjem degumiranog ulja dobija se nusproizvod koji se spaja sa fosfatidnim talogom, gradeći tzv. sapunsku smešu. Sapunska smeša predstavlja jako baznu vodenu emulziju lipida, sastavljenu od 10-28 % SMK u obliku sapuna, 32-67 % vode, 5-9 % fosfatida i 12-13 % AG [12], a njena količina iznosi oko 6 vol. % u odnosu na sirovo ulje [13]. Sapunska smeša se obično zakišeljava dodatkom mineralne kiseline, radi oslobađanja slane vode i tzv. tehničkih SMK. Zakišeljena sapunska smeša, poznata kao kiselo ulje, sadrži male količine vode (0,8-3,1 %), SMK (39-79 %), AG (18-30 %) i neosapunjive materije (0,4-4,2 %) [12]. Prerada sapunske smeše obavlja se u postrojenju za „cepanje“ sapuna. Nakon operacije hlađenja degumiranog ulja, sapuni i voskovi se izdvajaju centrifugalnim separatorom, tako da ne postoji potreba za vinterizacijom kao u slučaju fizičke rafinacije. Ulje se, potom, podvrgava beljenju i deodorizaciji, kako bi se dobilo rafinisano jestivo ulje.

## SINTEZA BIODIZELA IZ NUSPROIZVODA RAFINACIJE BILJNIH ULJA

Količine otpadnih materija nastalih u procesu rafinacije biljnih ulja su različite i zavise od vrste ulja. Pri proizvodnji rafinisanog suncokretovog, repičinog i sojinog ulja, glavni nusproizvod je sapunska smeša sa oko 640.000-1.200.000 t/god (kiselo ulje čini polovinu količine), dok je u slučaju palminog ulja to deodorisani destilat sa 1.770.000-1.840.000 t/god. [12]. Ove otpadne materije, zbog svog sastava, odnosno prisustva TAG i SMK, mogu se upotrebiti kao jeftina uljna sirovina za proizvodnju biodizela. One se dele u nekoliko grupa:

- fosfatidni (uljni) talog,
- sapunska smeša i kiselo ulje,
- zauljana pogača (otpadna zemlja za beljenje) i
- deodorisani destilat.

### Biodizel iz fosfatidnog taloga, sapunske smeše i kiselog ulja

Generalno, za sintezu biodizela iz fosfatidnog taloga, sapunske smeše i kiselog ulja, neophodan je dvostepen proces sastavljen od kiselo katalizovane esterifikacije SMK i bazno katalizovane transesterifikacije AG. Kada se kao polazni materijal koristi sapunska smeša, potrebno je uzeti u obzir njenu polučvrstu konzistenciju na sobnoj temperaturi, kao i prisustvo AG, SMK i vode u njoj. Prisustvo vode inhibira reakcije transesterifikacije i kisele esterifikacije, favorizujući hidrolizu estara, pa je neophodno da se ona ukloni pre sinteze biodizela. Sinteza biodizela iz kiselog ulja obavlja se na mnogo lakši način nego iz sapunske smeše, zbog manjeg sadržaja vode u

njima, mada oba materijala sadrže druge nečistoće tipa fosfatida koji, kao površinski aktivne supstance, otežavaju razdvajanje metilestara i glicerola nakon ispiranja.

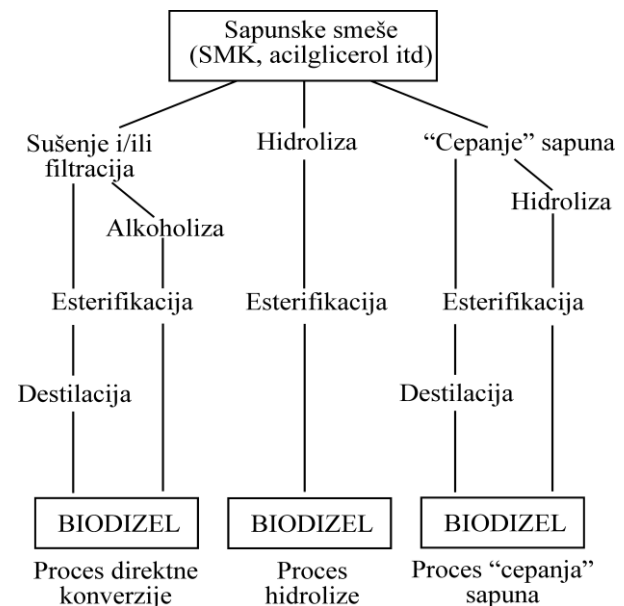
Postoje dva glavna načina za sintezu biodizela iz sapunskih smeša (slika 3), i to [1]:

- direktna konverzija i

-pretretman sapunske smeše pre konverzije zakišeljavanjem do tzv. kiselih ulja („cepanje“ sapuna) ili hidrolizom neutralnog ulja (hidrolitički put).

Moguća je i esterifikacija SMK sa glicerolom do AG (gliceroliza) pre transesterifikacije. Prvi način direktne konverzije sapunskih smeša u biodizel je još uvek na laboratorijskom nivou, dok se industrijski procesi obavljaju jedino preko „cepanja“ sapuna [12].

U tabeli 1 dat je litaraturni pregled sinteze biodizela iz fosfatidnog taloga, sapunske smeše i kiselog ulja. Procesu su obično izvedeni u reaktorima šaržnog tipa, mada su korišćeni i reaktori sa pakovanim slojem [14, 15]. Sapunska smeša uglavnom potiče iz rafinerija sojinog ulja, a metanol se obično koristi kao esterifikaciono sredstvo. Direktna esterifikacija SMK u sapunskoj smeši je katalizovana hemijski (sumpornom kiselinom) ili enzimski (lipazama) posle odgovarajućeg pretretmana. „Cepanjem“ sapuna dobija se kiselo ulje, čija se dalja esterifikacija izvodi u prisustvu sumporne kiseline, čvrstih kiselih katalizatora ili lipaza. Nekatalizovana esterifikacija i gliceroliza su ređe istraživane. Prinos krajnjeg proizvoda zavisi od porekla sapunske smeše ili kiselog ulja, kao i primenjenih operativnih uslova.



Slika 3. Šematski prikaz različitih načina konverzije sapunskih smeša u biodizel (adaptirano prema [12])

Tabela 1. Literaturni pregled sinteze biodizela iz sapunskih smeša, kiselih ulja i fosfatidnog taloga

Štirovina	Metoda dobijanja	Reaktor	Alkohol	Katalizator (na masu ulja)	Alkohol/SMK odnos	Temperatura, °C	Prinos/vreme (reakcioni uslovi)	Referenca
Sapunska smeša ulja pamuka	Direktna kisela esterifikacija nakon filtracije i sušenja	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4 %	1:5 g/g	75	ND <sup>a</sup> /2 h	[16]
Sapunska smeša ulja soje	Direktna enzimska esterifikacija nakon transesterifikacije	Šaržni	Etanol (prisustvo vode 0,70%, pH 6,0)	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> (Lipozyme SP-435) 1,1 %	20:1 mol/mol	42	63 %/39 h	[17]
Sapunska smeša ulja soje	Cepanje sapuna (kisela esterifikacija nakon bazne hidrolize)	Šaržni, mućkanje	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 9,7 mol. %	15:1 mol/mol	65	ND/26 h (kiselo ulje)	[18]
				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5,7 mol. %	1,8:1 mol/mol		89 %/14 h (visoko kiselo kiselo ulje)	
Sapunska smeša ulja soje	Cepanje sapuna (kisela esterifikacija nakon zakišeljavanja)	Šaržni pod pritiskom (3,9 bar)	Metanol (prisustvo vode 0,8% i 3,15%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 %	1,5:1 g/g	80/1h 95/4h	>90%/3-5 h	[19]
Sapunska smeša i uljani talog ulja soje	Cepanje sapuna (ekstrakcija, zakišeljavanje, kisela esterifikacija i bazna transesterifikacija)	Šaržni	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,0-5,0 %	2:1-9:1 mol/mol	20-90	92,1 % /5 h (5:1 mol/mol, 3% kat., 80-90°C)	[20]
Sapunska smeša ulja repice	Cepanje sapuna (kisela esterifikacija)	Šaržni	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,8-2,4 vol. %	0,2:1-0,4:1 v/v	60	96,5 %/1,42 h (0,33:1 v/v, 1,44 vol. %)	[21]
Sapunska smeša ulja soje	Cepanje sapuna (zakišeljavanje, kisela esterifikacija)	Šaržni	Metanol	Amberlist-15, 30 %	3:1-9:1 mol/mol	80	91,7 %/6 h (9:1 mol/mol)	[22]
Sapunska smeša ulja soje	Cepanje sapuna (kisela esterifikacija nakon zakišeljavanja i transesterifikacije)	-	Metanol	Amberlist-15	3:1 mol/mol	80	85,16 %/6 h	[23]
				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			85,55 %/6 h	
Sapunska smeša	Cepanje sapuna (zakišeljavanje, molekulska destilacija, esterifikacija i transesterifikacija)	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol	Čvrst superkiseli SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> /La <sup>3+</sup> , 5 %	15:1 mol/mol	60	98 %/4 h	[24]
Sapunska smeša ulja soje	Cepanje sapuna (ekstrakcija, zakišeljavanje, esterifikacija)	Šaržni	Metanol	Čvrst kiseli lignin, 1-7 %	3:1-9:1 mol/mol	50-80	97 %/5 h (9:1 mol/mol, 7 %, 70 °C)	[25]
Kiselo ulje	Kisela esterifikacija	Reaktor sa pakovanim slojem	Metanol	HCl, 3 %	5-1 mol/mol	70	73,4-80,1 % / 10-60 min 80 %/10 min	[14]
				Twitchell reagens sa H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> u višku, 3 % <sup>b</sup>		110		
						120		
Kiselo ulje	Istovremena esterifikacija i transesterifikacija	Šaržni pod pritiskom (3,9 bar)	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,125 %, 0,25 %	0,35:1 g/g	150 180	92,5 %/4,5 h 90,6 %/1 h	[26]
Kiselo ulje	Kisela esterifikacija, adsorpcija	Kontinualni reaktor sa pakovanim slojem (186-250 bar)	Metanol	Bazno modifikovani titanijum	32,7:1 mol/mol	339-348	90,2 %	[27]
Kiselo ulje	Istovremena esterifikacija i transesterifikacija	Šaržni pod pritiskom (do 34,5 bar)	Metanol	Vanadil fosfat, 5 %	0,55:1 g/g	125	87 % i 94 % /6 h	[28]
Kiselo ulje	Dvostepeni proces: enzimski katalizovana esterifikacija i enzimski katalizovana transesterifikacija	Šaržni, mućkanje	Metanol	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> , 1 %	1:1 mol/mol	30	91 %/24 h	[29]

Sapunska smeša ulja repice	Enzimski katalizovana esterifikacija, saponifikacija, zakišeljavanje	Šaržni	Metanol, voda 2-10%	Imobilisana lipaza iz <i>C. rugosa</i> , 1 %	2:1-6:1 mol/mol	35-55	63,6 % (4:1 mol/mol, enzim 8 %, voda 6 %, 45 °C)	[30]
Kiselolje	Istovremena enzimski katalizovana esterifikacija i transesterifikacija	Šaržni (324-1275rpm)	Metanol, postepeno dodavanje (1/8 od ukupne količine) voda 10%	Rastvorne lipaze NS81020/ NS81006 iz genet. modif. <i>A. oryzae/A. niger</i> mikroorganizama	0,13:1-0,37:1 ml/g	28-52	88,7 %/8 h (NS81020:40,5U/g NS81006: 20,1U/g, 2,4:1 mol/mol, 600 rpm, 28,11 °C),	[31]
Kiselolje	Enzimski katalizovana reakcija, filtracija, zakišeljavanje i adsorpcija	Niz tri reaktora sa pakovanim slojem (protok 0,4-1,6 g/min)	Metanol ( <i>n</i> -heksan 0-15% voda 0-15%)	Imobilisana lipaza iz <i>Candida</i> sp. 99-125, 5-20 %	1:1 mol/mol	35-55	90,2 % (lipaza 15 %, <i>n</i> -heksan 10 %, voda 10 %, 45 °C, 0,8 g/min)	[32]
Kiselolje kukuruza i suncokreta	Enzimski katalizovana esterifikacija u <i>n</i> -heksanu	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol, ( <i>n</i> -heksan, 5 ml/g ulja)	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> (Novozym 435), 5-20 %	0,5:1-2:1 mol/mol	30-60	63,6 %/1,5 h (suncokretovo kiselolje, lipaza 15 %, 1:1 mol/mol, 40 °C)	[33]
Kiselolje masline	Nekatalizovana esterifikacija u natkritičnim uslovima	Cevni reaktor (200-280 bar, protok 0,4-1,2 ml/min)	Metanol	-	0,7:1-1,5:1 mol/mol	300-380	92,3 % (380 °C, 240 bar, 1,12:1, protok 0,4ml/min)	[34]
Sapunska smeša ulja soje	Kisela esterifikacija, bazna saponifikacija	Šaržni, mućkanje	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,83:1-3,3:1 g/g	35	>99 %/10 min (metanol/MK/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30:1:5 mol/mol)	[35]
Kiselolje	Enzimski katalizovana esterifikacija, enzimski katalizovana hidroliza	Šaržni	Metanol	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> , 1 %	0,52:1 g/g	30	96 %/24 h	[36]
Zakušeljena sapunska smeša ulja soje	Gliceroliza	Šaržni	Glicerol, višak 4-65%	Cink Cink acetat dihidrat (0,1-0,4 % Zn)	ND	180-230	94,7 %/2 h (0,1 % kat., 200 °C)	[37]
Model kiselog ulja (smeša rafinisanog i biljnog ulja)	Dvostepeni proces: enzimski katalizovana esterifikacija i enzimski katalizovana transesterifikacija	Šaržni, mućkanje	Metanol	Imobilisana lipaza iz <i>C. Antarctica</i> , 1 % Imobilisana lipaza iz <i>C. Antarctica</i> , 6 %	2:1 mol/mol 3:1 mol/mol	30 30	79,7 %/24 h 91,1 %/48 h	[38]

<sup>a</sup> ND - nije definisano, <sup>b</sup> 1 mol naftalena, 1 mol destilovane masne kiseline i 6 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Direktna konverzija sapunske smeše

U literaturi je objavljeno malo radova koji se bave direktnom konverzijom sapunske smeše u biodizel. Opisana je kiselolje [16], odnosno enzimski [17] katalizovana esterifikacija SMK sapunskih smeša palminog, odnosno sojinog ulja, pri čemu se drugi postupak pokazao kao neefikasan u postizanju potpune esterifikacije. Prvi proces „cepanja“ sapuna sa esterifikacijom SMK izveden je u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora na 75 °C u toku 2 h, dok je u drugom kombinovana bazno katalizovana transesterifikacija sa enzimski katalizovanom esterifikacijom na nižoj temperaturi (42 °C), ali za mnogo duže vreme (39 h). Iz sapunske smeše je otklanjana voda sušenjem uz zamrzavanje (liofilizacija) pre reakcije transesterifikacije, a postignuta je 63 % konverzija SMK.

U cilju povećanja efikasnosti procesa, Haas i Scott [17] su preporučili da se u reakcionu smešu dodaju molekulska sita 3A (alumosilikati alkalnih metala) kao adsorbens vlage.

### „Cepanje“ sapuna (kisela ulja kao međuproizvod reakcije)

#### Hemijski-katalizovani procesi

Hemijski-katalizovan proces „cepanja“ sapuna zasniva se, kao i direktna konverzija, na esterifikaciji SMK. Polazna sapunska smeša se najpre neutrališe i razgrađuje tretiranjem sa jakim kiselinama.

U literaturi je ovaj proces opisan još pre više od 60 godina, kada je izvršena konverzija zakišljenih sapunskih smeša (kisela ulja) u metil estre primenom HCl i Twitchel-ovog reagensa u reaktoru sa pakovanim slojem [14]. Noviji radovi pokazuju da se u reakcijama konverzije sapunske smeše i kiselog ulja kao katalizator mogu primeniti oksidi metala [15], sumporna kiselina [18] ili kisela jonoizmenjivačka smola Amberlyst [22], kiseli karbonat dobijen iz lignina [25] i vanadil fosfat [28]. U cilju povećanja efikasnosti procesa mogu se primeniti različite metode, kao što su: dvostepena esterifikacija SMK sa međustepenim uklanjanjem vode [18], dodavanje anhidrovanog natrijum sulfata kao

dehidratacionog sredstva [26] i izvođenje trostepenog procesa, pri čemu je poslednji stepen alkalno katalizovana transesterifikacija neizreagovanih TAG [20].

Haas i sar. [18] su optimizovali esterifikaciju kiselog sojinog ulja metanolom uz prisustvo sumporne kiseline kao katalizatora, kada je više od 15 % SMK zaostalo u finalnoj reakcionoj smeši u slobodnom ili vezanom obliku sa glicerolom. Reakcija je bila neefikasna tokom prvih 26 h i neprihvatljiva za industrijsku primenu. Alternativni metod podrazumeva pripremu visoko kiselog ulja potpunom hidrolizom AG iz sapunske smeše, a zatim njegovu esterifikaciju uz sumpornu kiselinu kao katalizator. U ovom postupku, ostvarena je konverzija od 89 % za 14 h. Nepotpuna esterifikacija je posledica prisustva nastale vode, ali bi njeno uklanjanje centrifugisanjem dovelo do smanjenja SMK. Park i sar. [22] su, primenom iste procedure [18], esterifikovali jako kiselo kiselo ulje uz Amberlyst-15 kao katalizator i dvostruki proces isparavanja vode i ostvarili približno isti prinos (91,7 %). Luxem i Troy [26] su patentirali metod istovremene esterifikacije SMK i transesterifikacije AG metanolom na povišenoj temperaturi (130–150 °C) i pritisku (34,5 bar), uz prisustvo sumporne kiseline i bez otklanjanja sporednih proizvoda (voda i glicerol). Step konverzije od 82 % je postignut za 60 min, odnosno 15 min na 130 °C, odnosno 150 °C redom, dok je veći step konverzije od 90 % ostvaren na višim temperaturama i pri dužem vremenu reakcije. Wang i sar. [19] su istraživali sintezu biodizela metanolizom kiselog sojinog ulja uz upotrebu sumporne kiseline kao katalizatora u reaktoru pod pritiskom, kada je pri optimalnim reakcionim uslovima dostignuta konverzija od 92 % u toku 3–5 h, zavisno od početnog sadržaja vode i molskog odnosa metanol:kiselo ulje. McNeff i sar. [15] su koristili mikrosferne čestice oksida metala (Zr, Ti, Al) kao katalizatora pri konverziji različitih kiselih ulja u metil este u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem pri povišenoj temperaturi (oko 350 °C) i pritisku. Ostvarena je visoka konverzija ulja (90,2 %) bez gubitka katalitičke aktivnosti. Jin i sar. [20] su, nakon ekstrakcije polazne smeše uljanog taloga i kiselog ulja etil-etrom, dodavanja zasićenog rastvora NaCl i centrifugisanja, izvršili zakišeljavanje sapuna radi dobijanja SMK. Ova jako kisela kisela ulja su esterifikovana metanolom i sumpornom kiselinom (step konverzije 92,1 %), da bi, u trećem koraku, TAG i fosfatidi bili ekstrahovani iz organske faze acetonom i zatim transesterifikovani pomoću metanola i natrijum hidroksida, dajući 94 % prinos estara. Sapunska smeša ulja repice korišćena je za sintezu biodizela kiselim esterifikacijom i destilacijom [30], pri čemu je dostignut prinos estara od 96,45 % za 1,42 h. Li i sar. [24] su primenili višestepeni proces sastavljen od zakišeljavanja sapunske smeše, destilacije radi odvajanja SMK od AG, kiselo katalizovane esterifikacije pomoću čvrstog  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 / \text{La}^{3+}$  (5 %) i bazno katalizovane metanolize pomoću natrijum

metoksida. Ostvaren je prinos biodizela od 98 %. Guo i sar. [25] su esterifikovali kiselo ulje metanolom u prisustvu čvrstog kiselog karbonatnog katalizatora dobijenog iz lignina, koji je imao 3,5 puta veću aktivnost nego sumporna kiselina. Najveći step konverzije od 97 % je ostvaren tokom 5 h na 70 °C. Domingues i sar. [28] su primenili čvrst vanadil fosfat kao katalizator u reakciji istovremene esterifikacije SMK i transesterifikacije AG iz kiselog ulja repice. Povišenje temperature reakcije od 125 °C na 150 °C uticalo je na povećanje prinosa estara od 87 % na 93,5 %. Regeneracija katalizatora je izvedena reoksidacijom u vazduhu.

### Enzimski katalizovani procesi

Primena enzima kao katalizatora u sintezi biodizela iz sapunskih smeša procesom „cepanja“ sapuna ima manji praktični značaj u odnosu na hemijski katalizovani proces. Obično se izvodi u dva stepena, kao esterifikacija SMK pomoću imobilisanih lipaza, praćena transesterifikacijom TAG. Na ovaj način su Watanabe i sar. [38] u dvostepenom procesu obrade kiselog ulja uspešno primenili lipazu iz *Candida antarctica* u 100 ciklusa procesa. Shao i sar. [30] su optimizacijom sinteze biodizela iz sapunske smeše ulja repice primenom imobilisane lipaze iz *Candida rugosa* kao katalizatora u reakciji esterifikacije ostvarili konverziju od 63,6 %. Nakon destilacije, čistoća metil estara je povećana iznad 95 %. Chen i sar. [31] su istraživali sintezu biodizela iz kiselih ulja primenom rastvorne lipaze iz genetski modifikovanog mikroorganizma *Aspergillus oryzae* / *Aspergillus niger*. Pokazalo se da koncentracija enzima, molski odnos metanol:kiselo ulje, temperatura i brzina mešanja imaju statistički značajan uticaj na prinos estara, kao i da se pod optimalnim uslovima može ostvariti prinos estara od 88,7 %. Chen i sar. [32] su upotreбили imobilisanu *Candida* lipazu kao katalizator u reakciji već tretiranog kiselog ulja i metanola u nizu od tri reaktora sa pakovanim slojem. Enzim je reciklisan sa relativno stabilnom aktivnošću posle otklanjanja absorbovanog glicerola u svakom od reaktora. Pri optimalnim reakcionim uslovima ostvaren je 90,2 % prinos estara. Tüter i sar. [33] su izveli esterifikaciju kiselih ulja kukuruza i suncokreta pomoću različitih alkohola (metanol, *n*-propanol, *n*- i *izo*-butanol, *n*- i *izo*-amilalkohol i *n*-oktanol) i lipazom Novozym 435 u *n*-heksanu. Primenom metanola ostvaren je prinos estara od 63,6 % za 1,5 h, dok je nešto veći prinos (oko 70 %) dobijen sa ostalim primarnim alkoholima.

### Nekatalizovani procesi

Nekatalizovani proces „cepanja“ sapuna je, do sada, retko istraživan. Akgün i sar. [34] su optimizovali sintezu biodizela iz kiselog maslinovog ulja i metanola pod natkritičnim uslovima u kontinualnom cevnom reaktoru, pri čemu je dobijen prinos estara od 92,3 %. Nakon



tretmana zemljom za beljenje i kalcijum hidroksidom na 80 °C i filtracije, krajnji proizvod je sadržao 96,6 % metil estara.

### Hidrolitički put

Hidrolitički put konverzije sapunskih smeša u biodizel sastoji se iz hidrolize (bazno ili enzimski katalizovane saponifikacije) svih AG u SMK, a zatim kiselo ili enzimski katalizovane esterifikacije dobijenog proizvoda u MEMK.

### Hemijski-katalizovani procesi

Haas i sar. [35] su opisali dvostepeni proces hidrolize dobijanja natrijumovih soli masnih kiselina. Iako je polazna sapunska smeša već bazna, u nju je dodavan NaOH radi potpune hidrolize AG i fosfoacilglicerola u smeši na 100 °C u trajanju 2-4 h. Pre esterifikacije metanolom u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, izvršeno je izdvajanje vode iz proizvoda saponifikacije liofilizacijom. Dobijeni prinos metil estara iznosio je 99 %.

### Enzimski katalizovani procesi

Kisela ulja se mogu konvertovati u biodizel preko enzimski katalizovanog procesa sastavljenog od hidrolize AG pomoću lipaze *C. rugosa* i dvostepene esterifikacije SMK metanolom i imobilisanom lipazom *C. antarctica* sa međustepenim hlađenjem [36]. Postignuta je 96 %-tna konverzija za 24 h, a bilo je moguće ostvariti 40 ciklusa bez smanjenja konverzije ispod 98 %.

### AG put

AG put obrade sapunskih smeša u biodizel uključuje esterifikaciju SMK glicerolom (gliceroliza) do AG, koji se zatim podvrgavaju transesterifikaciji. Za kompletiranje reakcije obično je neophodna visoka temperatura (250 °C). U cilju smanjenja reakcione temperature, primenjuju se različite vrste kiselih, baznih i čvrstih (prelazni metali) katalizatora [39]. Za reakciju glicerolize kiselog ulja sirovim glicerolom na 180 °C najefikasniji katalizatori su organo-metalni tetrabutil titanat, dibutil kalaj oksid i kalaj oksalat. Krajnji proizvod esterifikacije konvertovan je u biodizel bazno katalizovanom transesterifikacijom sa prinosom 95 %, koji je nakon destilacije smanjen na 92 %. Glicerolizom SMK iz zakišeljene sapunske smeše sojinog ulja metalnim cinkom i cink acetat dihidratom kao katalizatorom na 200 °C ostvaren je prinos biodizela od 94,7 % za 2 h [37].

### Biodizel iz otpadne zemlje za beljenje

Pri rafinaciji jestivih ulja u svetu godišnje se proizvedu velike količine otpadne zemlje za beljenje,

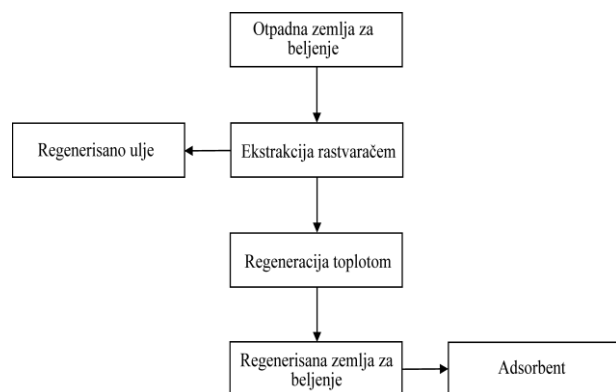
koje iznose oko  $2 \cdot 10^5$  t [40]. Njihovo odlaganje na deponijama je ne samo skupo već i neprihvatljivo jer predstavljaju potencijalnu opasnost po životnu sredinu. Samo mala količina otpadne zemlje za beljenje se iskoristi za ponovnu upotrebu, obično kao alternativna sirovina za proizvodnju vrednih proizvoda, kao što je biodizel. Adsorbovano ulje u otpadnoj zemlji za beljenje može se regenerisati uz pomoć rastvarača [41, 42], natkritičnog ugljen-dioksida [43] i alkalne lužine [44] i zatim uporebiti nakon prečišćavanja ili prodati kao sirovina za industriju maziva i sintezu biodizela [45], ali nikako u prehrambenoj industriji zbog visokog sadržaja SMK, peroksidnog broja i drugih nepoželjnih komponenti, koje se izdvajaju u fazi beljenja. Nakon separacije ulja, zemlja za beljenje se, osim regeneracije radi ponovnog korišćenja kao adsorbensa, može koristiti i u građevinskoj industriji.

Literaturni pregled sinteze biodizela iz ulja otpadne zemlje za beljenje, dobijene u procesu rafinacije palminog, sojinog i repičinog ulja data je u tabeli 2. Obično se primenjuju dva glavna načina obrade i to:

- transesterifikacija nakon ekstrakcije otpadnog ulja i
- *in situ* ekstrakcija i transesterifikacija otpadnog ulja

### Ekstrakcija sa transesterifikacijom otpadnog biljnog ulja

Regeneracija otpadne zemlje za beljenje se obično izvodi pomoću rastvarača, kao što su *n*-heksan, metanol, etanol ili petrol-etar (klasična maceracija ili Soxhlet-ova ekstrakcija) ili primenom ekstrakcije natkritičnim CO<sub>2</sub>. Izbor postupka i rastvarača za ekstrakciju zavisi od potencijalne namene regenerisanog ulja, kao i od potrebe da se zemlja za beljenje kasnije regeneriše. Na slici 4 je prikazana šema tipičnog procesa regeneracije otpadne zemlje za beljenje, uz prethodnu separaciju adsorbovanog ulja, upotrebom pogodnog rastvarača.



Slika 4. Regeneracija otpadne zemlje za beljenje [54]

Najveći sadržaj SMK ima ulje ekstrahovano metanolom (13,1 %), potom etanolom (8,9 %), *n*-heksanom (6,8 %) i petrol-etrom (6,6 %) [47]. Sinteza biodizela iz dobijenog otpadnog ulja može se izvesti kao jednostepeni (transesterifikacija) ili dvostepeni (esterifikacija sa transesterifikacijom) proces u šaržnim reaktorima.

**Tabela 2.** Literaturni pregled sinteze biodizela iz ulja otpadnih zemlja za beljenje

Sirovina (Biljno ulje)	Ekstrakcioni metod/rastvarač	Metod dobijanja	Reaktor	Alkohol	Katalizator <sup>a</sup>	Alkohol/ulje odnos	Temperatura, °C	Prinos/vreme	Referenca
ND <sup>b</sup>	Soksletov aparat/ <i>n</i> -heksan	Homogena kataliza	Šaržni	Metanol	NaOH 1,5-2,5%	5:1-7:1 mol/mol	50-60	26-93,2 % / 30 min	[46]
Palmino	Soksletov aparat/ metanol, etanol, petroletar, <i>n</i> -heksan	Heterogena kataliza	Šaržni	Metanol	CaO 6,0%	0,5:1 g/g	65	98,6 % / 2,5 h	[47]
		Homogena kataliza			NaOH, KOH 1,0%	0,25:1 g/g		99% / 1 h	
Palmino Sojino Repičino	Dvostruka maceracija/ <i>n</i> -heksan	Enzimaska kataliza (lipaza); voda, 75%	Šaržni, recipročno mućkanje	Metanol	<i>R. oryzae</i> lipaza, 200 IU/ml	1:1-6:1 mol/mol	37	10-55 % / 96 h	[48]
Palmino	Soksletov aparat; maceracija/ <i>n</i> -heksan Superkritič na CO <sub>2</sub> ekstrakcija	Dvostepeni proces: esterifikacija praćena alkoholizom	Šaržni	Metanol	Sulfonovana smola rezin, 10% NaOH, 0,031 M (kisela) ili 0,026 M (neutralna otpadna zemlja)	1:2 g/ml	80	84 % / 30 min (kisela) 82 % / 10 min (neutralna zemlja)	[45]
Sojino	Soksletov aparat / <i>n</i> -heksan	Dvostepeni proces: esterifikacija praćena alkoholizom	Šaržni	Metanol	NaOH 1,0%	0,29:1 g/g; 6:1-12:1 mol/mol	60-80	85-90 % / 30-90 min	[49]
Palmino	<i>In situ</i> ekstrakcija	<i>In situ</i> homogena kataliza	Šaržni	Metanol	KOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		65	Do 16 % / 5 h	[50]
Palmino	<i>In situ</i> ekstrakcija	<i>In situ</i> ; Enzimaska kataliza (lipaza); <i>n</i> -heksan, kerozin, dizel ulje, 10% od otpadne zemlje	Šaržni	Metanol	<i>C. cylindracea</i> lipaza, 10% od otpadne zemlje	4:1 mol/mol	37	100 % / 2-3 h	[51]
Palmino	<i>In situ</i> ekstrakcija	<i>In situ</i> ; Enzimaska kataliza (lipaza); <i>n</i> -heksan, 0,33-0,82 g/g od otpadne zemlje	Šaržni, recipročno mućkanje	Metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, <i>izo</i> -butanol, <i>izo</i> -amilalkohol, <i>n</i> -oktanol	<i>P. pancreas</i> Tip II, <i>C. rugosa</i> , <i>C. cylindracea</i> , <i>R. oryzae</i> , <i>A. niger</i> , <i>R. japonica</i> s lipaze 5 IU/g od otpadne zemlje	3:1-6:1 mol/mol	37	96 % / 8 h ( <i>C. cylindracea</i> , 1-butanol, <i>n</i> -heksan)	[52]
Repićino	<i>In situ</i> ekstrakcija	<i>In situ</i> ; Enzimaska kataliza (lipaza); kerozin, dizel ulje, 1,0:2,5 kg/kg	Šaržni, pilot	Metanol	<i>C. cylindracea</i> lipaza, 10% od otpadne zemlje	3,5:1 mol/mol	15-55	97 % / 12 h (25°C)	[53]

<sup>a</sup> Procenat je u odnosu na masu ulja. <sup>b</sup> ND – nije definisan

### Jednostepeni procesi

Jednostepeni procesi su zasnovani na bazno ili enzimski katalizovanoj transesterifikaciji ulja, pri čemu su, kao katalizatori, najčešće primenjivani alkalni hidroksoidi (KOH, NaOH), kalcijum oksid i lipaza iz *Rhizopus oryzae*. Gül i sar. [46] su optimizovali metanolizu otpadnog ulja iz zemlje za beljenje primenom NaOH kao katalizatora i na 57,5 °C ostvarili maksimalan prinos MEMK od 85,3 %. Lim i sar. [47] su poredili heterogeno (CaO) i homogeno (NaOH) katalizovanu metanolizu otpadnog ulja i pokazali da se na temperaturi

reakcije 65 °C u oba slućaja ostvaruje približno isti prinos, mada je pri upotrebi heterogenog katalizatora bilo potrebno 2,5 puta duće vreme reakcije. Lara Pizarro i Park [48] su koristili lipazu *R. oryzae* za katalizu transesterifikacije tri različita otpadna biljna ulja sa velikim sadržajem vode (75 %) i dobili najveći prinos estara (55 %) sa uljem plame za 96 h reakcije.

### Dvostepeni procesi

Dvostepeni procesi, sastavljeni od kiselo katalizovane esterifikacije, praćene bazno katalizovanom

transesterifikacijom, uglavnom se upotrebljavaju za sintezu biodizela iz otpadnih biljnih ulja sa visokim sadržajem SMK. Njihovom primenom prevazilaze se nedostaci jednostepenih bazno ili kiselo katalizovanih reakcija, kao što je stvaranje sapuna između SMK i baze ili mala brzina reakcije, respektivno. Kheang i sar. [45] su primenom sulfonovane jonoizmenjivačke smole rezin i natrijum hidroksida kao katalizatora u dva uzastopna stepena reakcije transesterifikacije palminog ulja (više od 11 % SMK) ekstrahovanog iz otpadne zemlje za beljenje ostvarili stepen konverzije TAG veći od 98 %. Ukoliko je zemlja za beljenje izložena vazduhu u dužem periodu od nekoliko meseci, tada je sadržaj SMK u otpadnom ulju značajno veći, pa je za izvođenje procesa potrebna veća količina smole kao katalizatora, a vreme reakcije produženo. Huang i Chang [49] su izveli obe faze procesa u prisustvu NaOH kao katalizatora. Pritom, esterifikacija SMK metanolom se obavlja sve do smanjenja njihove koncentracije ispod 2 %, a zatim je esterifikovano ulje podvrgnuto transesterifikaciji do prinosa estara 85-90 %. Preliminarna finansijska analiza ovog procesa za hipotetičko postrojenje kapaciteta 1000 t biodizela/god iz otpadne zemlje za beljenje izdvojene tokom rafinacije sojinog ulja, pokazala je da je njegova proizvodna cena manja od cene dizela ili biodizela dobijenog iz rafinisanog ili otpadnog kuhinjskog ulja.

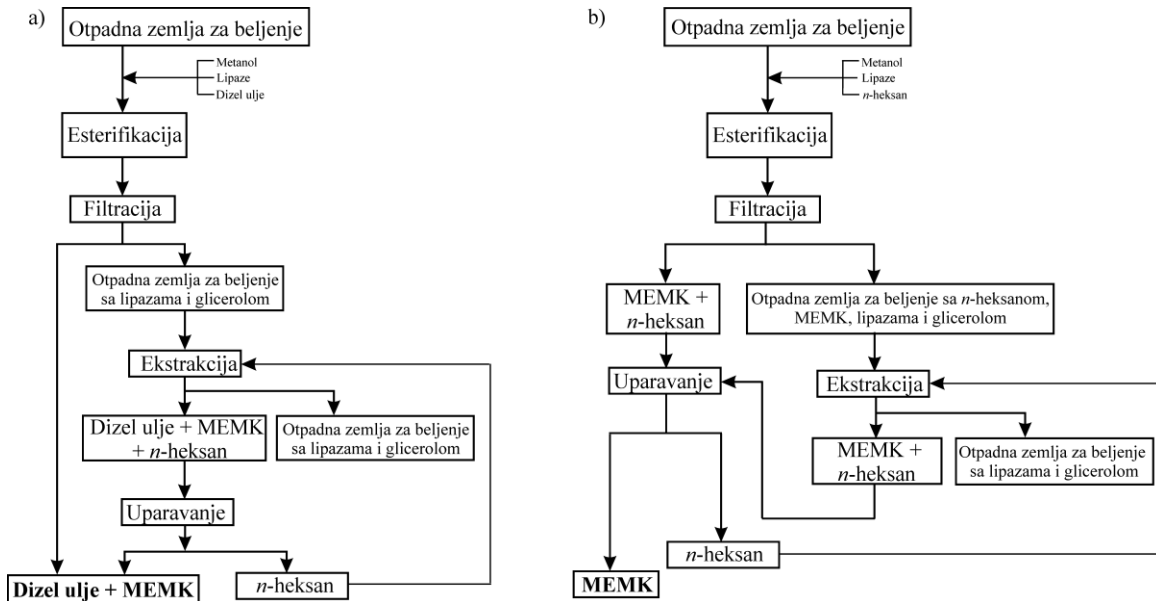
**In situ ekstrakcija i transesterifikacija**

Sinteza biodizela *in situ* je metod koji podrazumeva istovremeno odigravanje ekstrakcije i reakcije transesterifikacije. Do sada su ispitivane samo homogeno

i enzimski katalizovane transesterifikacije ulja iz zemlje za beljenje, pri čemu se alkohol, upotrebljen kao reagens za transesterifikaciju, može primeniti i kao rastvarač za ekstrakciju. Mat i sar. [50] su izvršili poređenje aktivnosti homogenog baznog (KOH) i kiselog (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) katalizatora u transesterifikaciji otpadnog palminog ulja upotrebom *n*-heksana kao rastvarača za ekstrakciju. Primenom baznog katalizatora ostvaren je veći prinos estara za kraće vreme, mada su u oba slučaja prinosi bili niski (ispod 20 %).

Veći broj istraživača [51-53] je proučavao *in situ* proces obrade otpadne zemlje za beljenje palminog i repičinog ulja primenom lipaza različitih mikroorganizama kao katalizatora i različitih primarnih alkohola. Pokazalo se da najveću aktivnost ima lipaza izolovana iz *Candida cylindracea* zbog ostvarivanja stepena konverzije od 98 % za 8 h u prisustvu 1-butanola i *n*-heksana kao rastvarača, dok je za 4 h uz *n*-heksan stepen konverzije iznosio samo 78 % [52]. Kojima i sar. [51] su pokušali da kao rastvarače za transesterifikaciju TAG u zemlji za beljenje ulja upotrebe fosilna goriva (dizel i kerozin). Pokazalo se da lipaza ima najveću stabilnost u dizelu, jer je postignut stepen konverzije ulja od skoro 100 %, a da je kerozin dobar rastvarač poput *n*-heksana. Ovi rezultati su iskorišćeni za proizvodnju biodizela iz otpadne zemlje za beljenje u poluindustrijskom postrojenju zapremine 50 dm<sup>3</sup>, pri čemu je na 25 °C ostvaren stepen konverzije TAG od 97 % za 12 h [53].

Šematski prikaz sinteze biodizela iz zemlje za beljenje ulja primenom *in situ* postupka u prisustvu lipaza kao katalizatora dat je na slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz sinteze biodizela iz ulja zemlje za beljenje primenom *in situ* postupka u prisustvu lipaza kao katalizatora i dizel ulja (a) i *n*-heksana (b) kao rastvarača (adaptirano prema [51])

Primena dizel ulja kao rastvarača omogućava izvođenje procesa na jednostavniji način nego pri korišćenju *n*-heksana [51]. U tom slučaju se, nakon ekstrakcije/esterifikacije i filtracije, dobija direktno smeša estara i dizel ulja, dok je pri primeni *n*-heksana neophodno primeniti još jedan korak - separaciju rastvarača. Nakon filtracije, otpadna filtraciona pogača se sastoji od otpadnog bezmasnog čvrstog materijala, estara, glicerola, rastvarača i enzima. Glavni proizvod, estar, može se povratiti iz pogače ekstrakcijom sa *n*-heksanom, rastvarač rekuperisati i ponovo koristiti u procesu, dok je lipazu iz čvrstog materijala nemoguće izolovati.

### Biodizel iz deodorisanog destilata

Deodorisani destilat (DD) je vredan nusproizvod poslednje faze rafinacije jestivog ulja, deodorizacije, u

kojoj se mirisne komponente i SMK uklanjaju iz ulja destilacijom sa vodenom parom pod vakuumom. Količina DD se kreće u rasponu 0,5-1 % u odnosu na sirovo ulje, a njegov sastav zavisi od vrste ulja, postupka rafinacije i operativnih uslova u fazi destilacije [12]. Generalno, najveći sadržaj u DD čine SMK (33-81 %), neosapunjive materije (tokoferoli, steroli, skvaleni: 6,6-41,2 %) i AG (0,72-13,6 %).

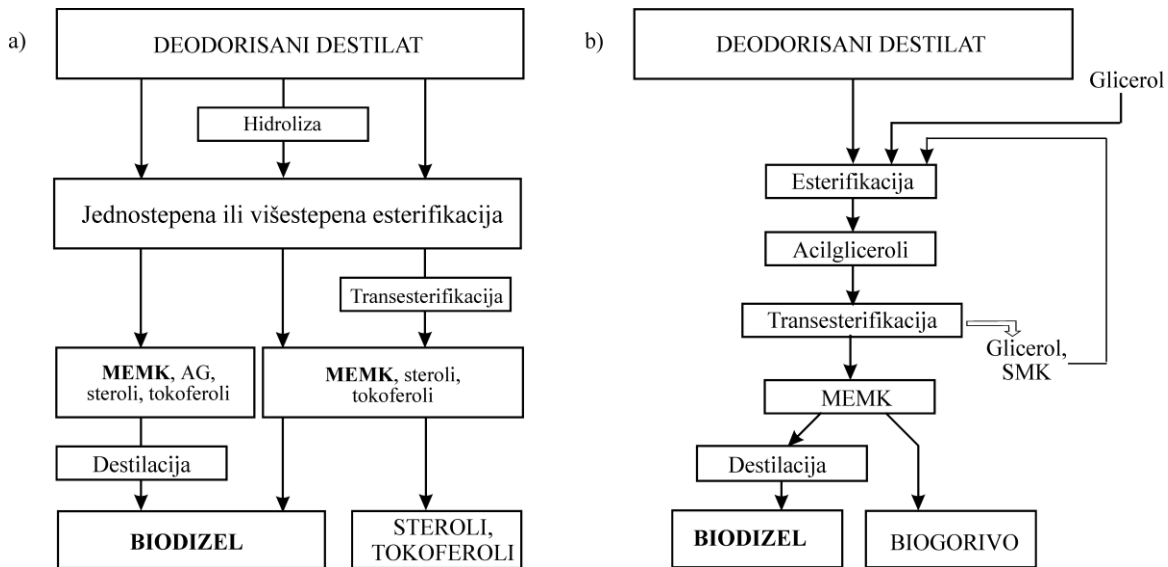
Literaturni pregled sinteze biodizela iz DD, dobijenog u procesu rafinacije sojinog, palminog, suncokretovog, repičinog, kukuruznog i kanolinog ulja dat je u tabeli 3. Kao agens u reakciji esterifikacije ulja najčešće se koristi metanol, dok se drugi alkoholi (etanol, butanol) ređe koriste. Za izvođenje sinteze biodizela primenjuju su različiti tipovi reaktora, a najčešće šaržni, kontinualni sa mešanjem i reaktor sa pakovanim slojem.

Tabela 3. Literaturni pregled sinteze biodizela iz deodorisanog destilata biljnih ulja

Sirovina (biljno ulje)	Metod dobijanja	Reaktor	Alkohol	Katalizator <sup>a</sup>	Alkohol/ulje odnos	Temperatura, °C	Prinos (opt.uslovi)/ vreme	Referenca
Sojino	Direktna kisela esterifikacija	Šaržni, magnetna mešalica	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,9-1,5%	6,4:1-11,2:1 mol/mol	80	92,7 % (0,9 % kat., 6,4:1)/1,3 h	[55]
Sojino	Direktna kisela esterifikacija	Šaržni	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%	1:1 g/g	75	ND <sup>b</sup> /5 h	[56]
Palmino	Direktna kisela esterifikacija praćena neutralizacijom	Šaržni	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0-5,5%	0,4:1-12:1 mol/mol	70-100	96 % (1,83 % kat., 4,3:1 mol/mol, 90 °C)/1,5 h	[57]
		Protočni sa mešanjem		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,834%	6,5:1-9,5:1	70 i 75	99,48 (8:1 mol/mol, 70 °C)/60 min	
Palmino	Direktna kisela esterifikacija praćena neutralizacijom	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,92-2,75%	5,7:1-8,8:1 mol/mol	65-75	99 % (8,8:1 mol/mol 1,83 %, 75°C)/60 min	[58]
		Protočni sa mešanjem		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,83%	8,8:1 mol/mol	75	97 %/60 min	
Sojino	Direktna kisela esterifikacija bez rastvarača	Šaržni, magnetna mešalica	Etanol	Čvrsti katalizatori: CBV-780, SAPO-6,5 niobijum, niobijska kiselina, 1,5-9%	2:1 mol/mol	100	30 % (CBV-780, 3 %)/2,5 h	[59]
				Enzimski katalizatori: Novozym 435, Lipozyme IM, 1,5-9%	2:1 mol/mol	50	83,5% (Lipozyme IM, 3 %)/1,5	
Palmino	Direktna kisela esterifikacija	Reaktor sa pakovanim slojem	Metanol	Katjon izmenjivačka smola rezin D001	8:1-22:1 mol/mol	52-60	81,66 % (17,25:1,60 °C /56,28 min	[60]
Repičino	Direktna kisela esterifikacija	Reaktor sa pakovanim slojem	Metanol	Katjon izmenjivačka smola rezin D002, 10-26%	3:1-15:1 mol/mol	40-80	96 % (9:1 mol/mol, 60 °C, 18 % kat.)/4 h	[61]
	Direktna kisela esterifikacija	Šaržni		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%	12:1 mol/mol	60	96,8 %/4 h	
Repičino	Dvostepeni proces: direktna kisela esterifikacija praćena transesterifikacijom	Reaktor sa pakovanim slojem	Metanol	Katjon izmenjivačka smola rezin D002, 10-26%	3:1-15:1 mol/mol	40-80	97 % (9:1 mol/mol, 60 °C, 18 % kat.)/4 h	[62]
		Šaržni	Metanol	KOH, 0,8%	4:1 mol/mol	60	97,4 %/1,5 h	
Kanolino	Direktna enzimaska esterifikacija	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol	Imobilisana lipaza Randozyme SP-382 (2,7-4,3%)	3:1-1,9:1 mol/mol	51.6-68.4	>95 % (1,8-2,0 mol/mol, 50°C)	[63]

Sojino	Direktna enzimska esterifikacija bez rastvarača	Šaržni, magnetna mešalica	Etanol	Imobilisana lipaza iz <i>M. miehei</i> (Lipozyme <sup>TM</sup> ), 7-23%	0,3:1-3,7:1 mol/mol	30-70	>88 % (1,7:1-2,3:1 mol/mol, 13,6-16,5 % kat., 46,4-53,6 °C)	[64]
Sojino	Direktna enzimska esterifikacija	SC-CO <sub>2</sub> autoklav Balon, mućkanje, <i>n</i> -heksan	Butanol	Imobilisana lipaza iz <i>M. miehei</i> , 15%	1,2 M	36	95 %/3 h 88 %/7 h	[65]
Sojino	Istovremena direktna enzimska esterifikacija i transesterifikacija; <i>tert</i> -butanol, 80%	Balon, rotaciona mućkalica	Metanol	Smeša imobilisanih lipaza iz: <i>T. lanuginosa</i> (Lipozyme TL IM, 3%) i <i>C. antarctica</i> (Novozym 435; 2%)	3,9:1 mol/mol	40	94 %/24 h	[66]
Sojino	Direktna enzimska esterifikacija bez rastvarača	Balon, rotaciona mućkalica	Metanol	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> (Novozym 435; 2%)	3,0:1-3,9:1 mol/mol	40	61 %/11 h	[67]
Palmino	Direktna enzimska esterifikacija bez rastvarača	Šaržni, magnetna mešalica	Metanol Etanol	Imobilisane lipaze iz <i>R. miehei</i> (Lipozyme RM-IM), <i>T. lanuginosus</i> (Lipozyme TL-IM) i <i>C. antarctica</i> (Novozym 435); 0,1-9%	1:8-4:1 g/g	60	93 % (1% Novozym 435, etanol) / 2,5 h	[68]
Palmino	Direktna enzimska esterifikacija bez i sa rastvaračima	Šaržni	Metanol	Imobilisana lipaza iz <i>C. antarctica</i> (Novozym 435, 13%)	0,5-6% od DD	50-60	95 %/2 h	[69]
	Direktna kisela esterifikacija			Jonoizmenjivačka smola rezin (Amberlyst 15, 20%)	10-60% od DD	60	97 %/6-8 h	
Kukuruzno	Enzimski katalizovana gliceroliza	Šaržni, magnetna mešalica	Glicerol	Imobilisane lipaze iz <i>R. miehei</i> (Lipozyme RM IM)	1:1-3:1 mol/mol	50-70	DAG: 70 % (65°C) /5 h	[70]

<sup>a</sup> Procenat je u odnosu na masu ulja. <sup>b</sup> ND - nije definisano.



Slika 6. Šematski prikaz sinteze biodizela iz deodorisanog destilata: a) direktna esterifikacija i b) gliceroliza (adaptirano prema [12])

Postoje dva načina proizvodnje biodizela iz DD, i to [1]:

- direktna esterifikacija (slika 6a) i
- konverzija SMK u AG glicerolizom pre transesterifikacije (slika 6b).

Direktna esterifikacija SMK katalizovana sumpornom kiselinom, jonoizmenjivačkom smolom ili lipazama, mnogo više je izučavana nego gliceroliza, koja se može odigravati u prisustvu lipaza ili bez prisustva katalizatora.

### Direktna esterifikacija

#### Hemijski-katalizovani procesi

Facioli i Barrera-Arellano [55] su optimizovali direktnu esterifikaciju DD sojinog ulja etanolom uz prisustvo koncentrovane sumporne kiseline kao katalizatora, pri čemu je ostvaren stepen konverzije od oko 93%. Verhé i sar. [56] su, nakon metanolize DD palminog ulja, izvršili prečišćavanje biodizela ispiranjem

vodom, sušenjem i destilacijom. Prečišćavanje biodizela neutralizacijom pomoću alkalnog rastvora (NaOH), nakon šaržno i kontinualno izvedene reakcije esterifikacije DD ulja palme (93 % SMK) metanolom uz sumpornu kiselinu kao katalizator, izveli su Chongkhong i sar. [57, 58]. Ekonomska analiza zasnovana na primeni jeftine otpadne sirovine i blagih operativnih uslova (niska temperatura i pritisak) pokazala je da bruto proizvodni trošak iznosi svega 0,56 \$/kg biodizela [58].

U konvencionalnim procesima proizvodnje biodizela esterifikacijom, pored homogenih kiselih, primenjuju se i čvrsti kiselni katalizatori, kao što su zeoliti, niobijum, niobijnska kiselina, jonoizmenjivačke smole itd. Souza i sar. [59] su testirali nekoliko čvrstih kiselih katalizatora u esterifikaciji DD sojinog ulja etanolom radi poređenja sa efikasnošću enzimskih katalizatora. Ustanovljeno je da prisustvo biokatalizatora povećava stepen konverzije oko 3 puta za isto reakciono vreme, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na hemijske katalizatore. U poslednje vreme interesantna je primena čvrstih katalizatora tipa jonoizmenjivačkih smola sa kiselom sulfonilnom grupom (-SO<sub>3</sub>H) kao katalizatorom. Xi i Cao [60] su primenili jako kiselu katjonsku jonoizmenjivačku smolu kao katalizator u esterifikaciji DD ulja palme u reaktoru sa pakovanim slojem, pri čemu je pri optimalnim uslovima izvođenja procesa postignut stepen konverzije od 82 %. Koristeći reaktor kolonskog tipa, pakovan jonoizmenjivačkom smolom za konverziju DD repičinog ulja pri optimalnim uslovima izvođenja procesa, Liu i Wang [61] su ostvarili visok prinos (96 %) biodizela. Nakon regeneracije, katalizator je uspešno upotrebljen u 10 uzastopnih ciklusa (40 h), pri čemu je prinos biodizela iznosio preko 88 %.

Zajedno sa činjenicom da nije potrebno ispirati proizvod nakon završetka reakcije, mogućnost višestruke primene katalizatora predstavlja značajnu prednost kontinualnog postupka u odnosu na šaržni u kome je ostvaren približno isti prinos estara (96,8 %) uz sumpornu kiselinu kao katalizator. Analiza svojstava finalnog proizvoda pokazala je da je potrebna dalja transesterifikacija u cilju smanjenja sadržaja TAG, koji uzrokuju povećani viskozitet proizvoda. Jedno od rešenja unapređenja procesa bio je dvostepeni proces koji uključuje esterifikaciju SMK i bazno katalizovanu transesterifikaciju TAG [61], koje su izvedene u reaktoru sa pakovanim slojem jonoizmenjivačke smole i šaržnom reaktoru, sukcesivno, uz postizanje krajnjeg prinosa od 97,4 %.

### Enzimski katalizovani procesi

Ramamurthi i sar. [63] su metilovali DD ulja kanole pomoću nespecifične lipaze Randozyme SP-382 kao biokatalizatora i ostvarili stepen konverzije od 96,5%. Inhibitorni uticaj hidrofilnog metanola na aktivnost lipaze smanjen je primenom niže temperature (oko 50 °C).

Facioli i Barrera-Arellano [64] su primenili imobilisanu fungalnu lipazu *Mucor miehei* (Lipozyme IM) u esterifikaciji DD sojinog ulja etanolom i ostvarili konverziju iznad 88 % bez gubitka tokoferola. Nagesha i sar. [65] su pokazali da natkritični ugljen-dioksid može biti potencijalni medijum za esterifikaciju SMK iz hidroliziranog DD sojinog ulja butanolom uz *M. miehei* lipazu. U ovoj reakciji ostvaren je prinos biodizela 95 % za 3 h, koji je veći od prinosa postignutom istom reakcijom u prisustvu *n*-heksana (prinos 88 % za 7 h). Wang i sar. [66] su opisali proces istovremene esterifikacije SMK i transesterifikacije AG iz DD sojinog ulja metanolom koristeći kao katalizator smešu dva enzima (3 % Lipozyme TL IM i 2 % Novozym 435). U prisustvu *tert*-butanola kao kosolventa, koji eliminiše negativni uticaj viška metanola i glicerola na stabilnost enzima, postignut je 84 %-tni prinos biodizela, a katalizator je korišćen u 120 ponovljenih ciklusa bez gubitka aktivnosti. Prinos se može povećati na 93 % i 97 %, ako se u reakcionu smešu dodaju silikagel i molekulska sita, redom radi kontrole sadržaja vode kao nusproizvoda reakcije. Du i sar. [67] su ustanovili da lipaza Novozym 435 ima veću toleranciju na metanol u reakciji esterifikacije DD sojinog ulja bez prisustva rastvarača nego u reakciji u kojoj je primenjeno rafinisano sojino ulje kao sirovina. Lipaza se može koristiti u 10 ponovljenih ciklusa (po 24 h) bez promene stabilnosti, a najveći prinos od 95 % je postignut kada su u reakcionu smešu dodata molekulska sita. Dos Santos Corrêa i sar. [68] su koristili imobilisane komercijalne lipaze (Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM i Novozym 435) kao katalizatore u esterifikaciji DD palminog ulja sa metanolom i etanolom, pri čemu je najveću aktivnost imao je Novozym 435 (stepen konverzije od 95 % sa metanolom i 91 % sa etanolom). Postepeno dodavanje enzima, kao i povećanje koncentracije enzima, nije uticalo na promenu stepena konverzije, a Novozym 435 se mogao upotrebiti 10 puta. Rahman Talukder i sar. [69] su uporedili uticaj dva heterogena katalizatora, i to: imobilisane lipaze *C. antarctica* (Novozym 435) i kisele jonoizmenjivačke smole (Amberlyst 15) u sintezi biodizela iz DD palminog ulja u prisustvu i odsustvu rastvarača. Pokazalo se da su oba katalizatora efikasna za primenu u pomenutom procesu, mada je kod Amberlyst 15 uočena veća tolerancija na metanol. Aktivnost enzima Novozym 435 je bila veća, pa je potrebna količina ovog enzima samo 1 % od količine DD za ostvarenje maksimalnog prinosa biodizela (95 %), dok je u prisustvu Amberlyst 15 dobijen nešto veći prinos (97 %). Oba katalizatora su se nakon regeneracije mogla koristiti više od 15 puta bez gubitka aktivnosti.

Nepolarni rastvarači, kao izooktan i *n*-heksan, utiču na poboljšanje procesa sinteze biodizela u prisustvu enzimskih katalizatora, dok je u prisustvu Amberlyst 15 njihov uticaj bio beznačajan. Polarni rastvarači, kao dimetil sulfoksid, su toksičniji na enzim nego nepolarni.

### Konverzija SMK u AG glicerolizom (acilglicerolni put)

Drugi način za dobijanje biodizela iz DD je esterifikacija SMK glicerolom radi dobijanja AG kao intermedijernog jedinjenja. Ova reakcija dovodi do stvaranja smeše MAG, DAG i TAG. Sastav smeše zavisi od reakcionih uslova, kao što su prisustvo i tip katalizatora, temperatura reakcije i molski odnos SMK:glicerol. Čisti AG se mogu nagraditi direktnom esterifikacijom glicerola pomoću homogenog baznog (NaOH, KOH) ili kiselog katalizatora (*p*-toluen sulfonska kiselina). Takođe, ispitivana je i upotreba heterogenih baznih katalizatora i enzima, koji imaju ogroman potencijal u procesima gde se zahteva visoka regioselektivnost [70]. Zbog visoke cene enzimski procesi se ne primenjuju komercijalno.

### POTENCIJAL ZA DOBIJANJE BIODIZELA IZ NUSPROIZVODA RAFINACIJE ULJA U SRBIJI

U Srbiji postoji više fabrika za proizvodnju biljnih rafiniranih ulja, pri čemu „Victoriaoil“ u Šidu i „Banat“ AD u Novoj Crnji primenjuju postupak fizičke rafinacije sirovog ulja, dok se u fabrikama „Dijamant“ u Zrenjaninu, „Vital“ u Novom Vrbasu i „Sunce“ u Somboru koristi hemijska rafinacija. U tabelama 4 i 5 dat je ukupni kapacitet proizvodnje rafiniranih jestivih ulja i procenjene količine dobijenih nusproizvoda rafinacije ulja u Srbiji, kao i fabrici „Victoriaoil“ u 2014. godini. Podaci o količinama proizvedenih ulja, izuzev suncokretovog, za druge fabrike u Srbiji nisu dostupni. Procena je da ukupne količina rafiniranih ulja, samim tim i generisanih nusproizvoda ne odstupaju od navedenih u tabelama za više od 10 %.

**Tabela 4.** Proizvodnja rafiniranih biljnih ulja u Srbiji [9]

	Suncokretovo (t)	Sojino (t)	Repičino (t)
<b>Victoria-oil</b>	78200	1000	5300
<b>Ostali</b>	105540		
<b>Ukupno</b>	183740		

**Tabela 5.** Količine nusproizvoda dobijenih rafinacijom biljnih ulja u Srbiji [9]

	Fosfatidni talog (lecitin)/uljne materije (t)	Otpadna zemlja za beljenje/uljne materije (t)	Otpadni zauljeni perlit/uljne materije (t)	Deodorisani destilat/uljne materije (t)	Sapunske smeše/uljne materije (t)
<b>„Victoriaoil“</b>	960/461	335/107	137/98	727/727	0/0
<b>Ostali</b>	170/85	419/134	26/19	129/129	1349/1349
<b>Ukupno</b>	1130/546	754/241	163/117	856/856	1349/1349

**Tabela 6.** Prosečan sastav i količine sirovog ulja i međufaznih proizvoda pri dnevnoj proizvodnji rafiniranog ulja od 300 t u fabrici „Victoriaoil“ [9]

Vrsta ulja	Količina (t)	Vlaga (%)	SMK (%)	Fosfor (ppm)	Voskovi (ppm)
Sirovo	306	0,1	1,1	110	850
Degumirano	304,1	0,11	0,7	10	
Beljeno	303,7	0,11	0,7	5	20
Vinterizovano	303	0,1	0,7	5	0
Rafinirano	300	0,05	0,04	5	0

**Tabela 7.** Prosečan sastav i količine nusproizvoda dobijenih pri dnevnoj proizvodnji rafiniranog ulja od 300 t u fabrici „Victoriaoil“ [9]

Nusproizvod rafinacije	Količina (kg)	Vlaga (%)	SMK (%)	Fosfatidi (%)	Ulje (%)
Fosfatidni talog (lecitin)	3408	52		22	26
Otpadna zemlja za beljenje	1191				32
Otpadni zauljeni perlit	525				71,5
Deodorisani destilat	2658		74,3		25,7

U tabeli 6 date su količine i sastav sirovog ulja i međufaznih proizvoda rafinacije tokom proizvodnje 1000 kg rafiniranog ulja, odnosno 300 t ulja (dnevna

proizvodnja), a u tabeli 7 količine i sastav nusproizvoda prilikom rafiniranja ulja u fabrici „Victoriaoil“. Za proizvodnju 1000 kg rafiniranog suncokretovog ulja

potrebno je 1020 kg sirovog ulja, odnosno 2434 kg suncokreta prosečnog kvaliteta (sadržaj ulja 44 %).

Od nusproizvoda procesa rafinacije jestivih ulja, najveći potencijal za proizvodnju biodizela ima otpadna zemlja za beljenje koja se dobija prilikom rafinacije svih biljnih ulja, a u manjoj meri i otpadni zauljeni perlit, koji se dobija prilikom fizičke rafinacije suncokretovog ulja. Zauljene pogače se uglavnom deponuju kao otpad, što predstavlja značajan trošak, tako da je njihova upotreba kao sirovine za dobijanje biodizela tim perspektivnija.

Ulje sadržano u zauljenim pogačama sadrži manje količine SMK i može najpre da se izdvoji od čvrste faze, a potom konvertuje u biodizel uz primenu relativno jednostavnih tehnologija. Može se odigrati i *in situ* reakcija, nakon čega se biodizel ekstrahuje iz čvrste faze. U fabrici „Victoriaoil“ je u 2014. godini proizvedeno 335 t otpadne zemlje za beljenje i 137 t zauljenog perlita sa ukupno 205 t ulja. Cena odlaganja zauljenih pogača od 120 €/t, odnosno 56.600 € za 2014. godinu, što čini njihovu upotrebu kao sirovine za dobijanje biodizela naročito perspektivnom. Osim toga, regenerisana zemlja za beljenje se može koristiti ponovo kao adsorpciono sredstvo ili u građevinskoj industriji u zavisnosti od primenjenog postupka regeneracije.

Praktično, ukoliko fabrika koja se bavi rafinacijom biljnih ulja, obavlja i preradu zauljenih pogača u biodizel, u startu bi ostvarila uštedu troškova odlaganja, koji čine obavezni deo tehnoekonomske analize u opravdanosti proizvodnje biodizela iz zauljenih pogača.

U fabrici „Victoriaoil“, fosfatidni talog se u koristi za poboljšanje hranljive vrednosti sačme, odnosno povećanje sadržaja ulja. Uz nalaženje adekvatne tehnologije za separaciju vode, a potom i konverziju zaostale smeše u biodizel, tehnoekonomska analiza bi pokazala isplativost proizvodnje. U ovoj fabrici je u 2014. godini proizvedeno 960 t fosfatidnog taloga sa oko 460 t uljnih materija.

Deodorisani destilat ima komercijalnu primenu i cenu od oko 400-500 €/t. Iako od svih nusproizvoda rafinacije ulja, on ima najširu primenu i najveću cenu, ona je ipak značajno manja od cene biljnih ulja (sirovih i rafinisanih). Kao relativno čist nusproizvod, uz nalaženje optimalne tehnologije, DD ima dobar potencijal kao sirovina za dobijanje biodizela. U fabrici „Victoriaoil“ je proizvedeno oko 730 t DD u 2014. godini.

## ZAKLJUČAK

Prilikom rafinacije biljnih ulja javlja se veći broj nusproizvoda, kao što su fosfatidni talog, otpadna zemlja za beljenje, otpadni (zauljeni) perlit, deodorisani destilat i sapunske smeše. Ovi nusproizvodi se često tretiraju kao otpad, ali mogu predstavljati značajne potencijalne jeftine polazne sirovine u proizvodnji biodizela. Zbog specifičnosti sastava nusprodukata rafinacije jestivih ulja, potrebno je nalaženje adekvatnih tehnoloških postupaka

koji bi, uz tehnoekonomsku analizu, pokazali opravdanost njihove upotrebe u proizvodnji biodizela. Dalja istraživanja sinteze biodizela trebalo bi usmeriti ka optimizaciji reakcionih uslova, kako bi primena ovih otpadnih materija dostigla pravi komercijalni značaj.

U vodećoj domaćoj fabrici za proizvodnju biljnih rafinisanih jestivih ulja „Victoriaoil“, tokom 2014. godine, dobijene su značajne količine nusproizvoda koji se mogu iskoristiti kao sirovine za dobijanje biodizela.

Na osnovu količina nusproizvoda i sadržaja ulja u njima, procenjuje se da se godišnje može proizvesti oko 1.500 t biodizela. Pored prihoda od biodizela, upotrebom nusproizvoda rešava se problem njihovog odlaganja, odnosno eliminišu ili bar smanjuju postojeći troškovi odlaganja, što bi, kao krajnji efekat, imalo poboljšanje ekonomije procesa.

## ZAHVALNOST

Ovaj rad je urađen u okviru projekta III 45001 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

1. Veljković, V.B., Banković-Ilić, I.B., Stamenković, O.S., Hung, Y.-T.; Waste vegetable oils, fats and cooking oils in biodiesel production, in *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Management*. eds. L. K. Wang, M.-H. S. Wang, N. K. Shamma, Y.-T. Hung, J. P. Chen, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, in press, ISBN: 9781466513419, **2017**.
2. [http://lurgi.com/website/fileadmin/user\\_upload/1\\_P\\_DF/1\\_Broshures\\_Flyer/englisch/0301e\\_Biodiesel.pdf](http://lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_P_DF/1_Broshures_Flyer/englisch/0301e_Biodiesel.pdf)/ preuzeto 01.11.2016.
3. Singh, A., He, B., Thompson, J., Van Gerpen, J.; Process optimization of biodiesel production using different alkaline catalysts. *Applied Engineering in Agriculture* **2016**, 22, 597-600.
4. Canakci, M.; The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 183-190.
5. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A.; New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today* **2005**, 106, 190-192.
6. Pinnarat, T., Savage, P. E.; Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 6801-6808.
7. Van Kasteren, J. M. N., Nisworo, A. P.; A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources Conservation and Recycling* **2007**, 50, 442-588.



8. Kusdiana, D., Saka, S.; Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2004**, 113, 781-791.
9. Stamenković, I., Nusproizvodi procesa rafinacije jestivog ulja kao sirovina za dobijanje biodizela, diplomski rad, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, 2016.
10. [http://www.iss.rs/rs/standard/?national\\_standard\\_id=48596](http://www.iss.rs/rs/standard/?national_standard_id=48596), preuzeto 01.11.2016.
11. <http://www.victoriaoil.rs/proizvodni-portfolio/rafinisana-ulja>, preuzeto 01.11.2016
12. Echim, C., Verhe, R., De Greyt, W., Stevens, C.; Production of biodiesel from side-stream refining products. *Energy and Environmental Science* **2009**, 2, 1131-1141.
13. Haas, M. J.; Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, 1087–1096.
14. Eaves, P. H., Spadaro, J. J., Gastrock, E. A.; Methyl esters directly from acidulated soapstock. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1959**, 36, 230-234.
15. McNeff, C. V., McNeff, L. C., Yan, B., Nowlan, D. T., Rasmussen, M., Gyberg, A. E., Krohn, B. J., Ronald, L. F., Hoye, T. R.; A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis. A: General* **2008**, 343, 39–48.
16. Keskin, A., Gürü, M., Altiparmak, D., Aydin, K.; Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy* **2008**, 33, 553–557.
17. Haas, M. J., Scott, K.; Combined nonenzymatic-enzymatic method for the synthesis of simple alkyl fatty acid esters from soapstock. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1996**, 73, 1393-1401.
18. Haas, M. J., Michalski, P. J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K. M.; Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2003**, 80, 97-102.
19. Wang, Z. M., Lee, J. S., Park, J. Y., Wu, C. Z., Yuan, Z. H.; Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2007**, 24, 1027-1030.
20. Jin, B., Zhu, M., Fan, P., Yu, L.-J.; Comprehensive utilization of the mixture of oil sediments and soapstocks for producing FAME and phosphatides. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, 77-82.
21. Shao, P., Hea, J., Suna, P., Jiang, S.; Process optimization for the production of biodiesel from rapeseed soapstock by a novel method of short path distillation. *Biosystems Engineering* **2009**, 102, 285-290.
22. Park, J.-Y., Kim, D.-K., Wang, Z.-M., Lee, J.-P., Park, S.-C., Lee, J.-S.; Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2008**, 25, 1350-1354.
23. Park, J.-Y., Wang, Z.-M., Kim, D.-K., Lee, J.-S.; Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy* **2010**, 35, 614–618.
24. Li, Y., Zhang, X.-D., and Sun, L.; Fatty acid methyl esters from soapstocks with potential use as biodiesel. *Energy Conversion and Management* **2010**, 51, 2307–2311.
25. Guo, F., Xiu, Z.-L., Liang, Z.-X.; Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. *Applied Energy* **2012**, 98, 47–52.
26. Luxem, F. J., Troy, W. M.; Method of making alkyl esters using pressure. US Patent 6768015. Res. **2004**, 550-553, 687–692.
27. McNeff, C. V., McNeff, L. C., Yan, B., Nowlan, D. T., Rasmussen, M., Gyberg, A. E., Krohn, B. J., Ronald, L. F., Hoye, T. R.; A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 343, 39–48.
28. Domingues, C., Correia, M. J. N., Carvalho, R., Henriques, C., Bordado, J., Dias, A. P. S.; Vanadium phosphate catalysts for biodiesel production from acid industrial by-products. *Journal of Biotechnology* **2013**, 164(3), 433-440.
29. Watanabe, Y., Pinsirodom, P., Nagao, T., Yamauchi, A., Kobayashi, T., Nishida, Y., Takagi, Y., Shimada, Y.; Conversion of acid oil byproduced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic* **2007**, 44, 99-105.
30. Shao, P., Meng, X., He, J., Sun P.; Analysis of immobilized *Candida rugosa* lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soapstock. *Food and Bioproducts Processing* **2008**, 86, 283–289.
31. Chen, X., Du, W., Liu, D., Response surface optimization of biocatalytic biodiesel production with acid oil. *Biochemical Engineering Journal* **2008**, 40, 423–429.
32. Chen, Y., Xiao, B., Chang, J., Fu, Y., Lv, P., Wang, X.; Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 668–673.
33. Tüter, M., Ayşe Aksoy, H., Elif Gilbaz, E., Kurşun, E.; Synthesis of fatty acid esters from acid oils using lipase B from *Candida antarctica*. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2004**, 106, 513–517.
34. Akgün, N., Yaprakci, A., Candemir, C.; Esterification of olive acid oil in supercritical methanol. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, 593–599.
35. Haas, M. J., Bloomer, S., Scott, K.; Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from

- soapstock. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2000**, 77, 373-379.
36. Watanabe, Y., Nagao, T., Nishida, Y., Takagi, Y., Shimada, Y.; Enzymatic production of fatty acid methyl esters by hydrolysis of acid oil followed by esterification. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2007**, 84, 1015-1021.
  37. Felizardo, P., Machado, J., Vergueiro, D., Correia, M. J. N., Gomes, J. P., Bordado, J. M.; Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 1225–1229.
  38. Watanabe, Y., Pinsirodom, P., Nagao, T., Yamauchi, A., Kobayashi, T., Nishida, Y., Takagi, Y., Shimada, Y.; Conversion of acid oil byproduced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic* **2007**, 44, 99-105.
  39. Luxem, F. J., Mirous, B. K.; Biodiesel from acidulated soapstock, in *Biocatalysis and Bioenergy*. eds. C. T. Hou and J. F. Shaw, John Wiley & Sons, Inc., 115-29. **2008**.
  40. [http://www.sovstats.com/2012/page\\_35.htm](http://www.sovstats.com/2012/page_35.htm), preuzeto 01.11.2016.
  41. Loh, S. K., Cheng S. F., Choo Y. M., Ma, A. N.; A study of residual recovered from spent bleaching earth: their characteristics and applications. *American Journal of Applied Science* **2006**, 3, 2063–2067.
  42. Yoo, C. K., Lin, S. W.; Regeneration of spent bleaching clay. MPOB TT No. 230. Kuala Lumpur: Malaysian Palm Oil Board, Ministry of Plantation Industries and Communities. **2004**.
  43. King, J. W., List, G. R., Johnson, J. H.; Supercritical carbon dioxide extraction of spent bleaching clays. *Journal of Supercritical Fluids* **1992**, 5, 38–41.
  44. Chang, J. I., Tai H. S., Huang T. H.; Regeneration of spent bleaching earth by lye extraction. *Environmental Progress* **2006**, 25, 373–378.
  45. Kheang, L. S., Foon, C. T., May, C. Y., Ngan, M. A.; A study of residual oils recovered from spent bleaching earth: their characteristics and applications. *American Journal of Applied Science* **2006**, 3, 2063–2067.
  46. Gül, Ö. F., Tüter, M., Aksoy, H.A.; The utilization of waste activated bleaching earth in biodiesel production: Optimization by response surface methodology. *Energy Sources. Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* **2010**, 32, 1812–1820.
  47. Lim, B.P., Maniam, G.P., Hamid, S.A.; Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst. *European Journal of Scientific Research* **2009**, 33, 347-357.
  48. Lara Pizarro, A. V., Park, E.; Y. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. *Process Biochemistry* **2003**, 38, 1077-1082.
  49. Huang, Y.-P., Chang, J. I.; Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. *Renewable Energy* **2010**, 35, 269–274.
  50. Mat, R., Ling, O.S., Johari, A., Mohamed, M.; In situ biodiesel production from residual oil recovered from spent bleaching earth. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* **2011**, 6, 53-57.
  51. Kojima, S. K., Du, D., Sato, M. Park, E. Y.; Efficient production of fatty acid methyl ester from waste activated bleaching earth using diesel oil as organic solvent. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2004**, 98, 420-424.
  52. Lara, P. V., Park, E. Y.; Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid methyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system. *Enzyme and Microbial Technology* **2004**, 34, 270–277.
  53. Park, E.Y., Sato, M., Kojima, S. Lipase-catalyzed biodiesel production from waste activated bleaching earth as raw material in a pilot plant. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 3130-3135.
  54. Cheah, K.Y., Siew, W.L.; Regeneration of spent bleaching clay. Malaysian Palm Oil Board (MPOB) Information Series 237, MPOB TT No. 230. Available from: <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/TOT/TT-230.pdf>, **2004**.
  55. Fiacoli, N. L., Barrera-Arellano, D.; Optimization of direct acid esterification process of soybean oil deodorizer distillate. *Grasas y Aceites* **2002**, 53, 206-212.
  56. Verhé, R., Van Hoed, V., Echim, C., Stevens, C., De Greyt, W., Kellens, M.; Production of Biofuel from Lipids and Alternative Resources, in *Biocatalysis and Bioenergy*. eds. C. T. Hou, J. F. Shaw, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 185–95. **2008**.
  57. Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., Bunyakan, C.; Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* **2007**, 31, 563-568.
  58. Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P.; Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy* **2009**, 34, 1059–1063.
  59. Souza, M. S., Aguiéiras, E. C. G., da Silva, M. A. P., Langone, M. A. P.; Biodiesel synthesis via esterification of feedstock with high content of free fatty acids. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2009**, 154, 253–267.
  60. Xi, L., Cao, S.; Synthesis of biodiesel from by-product of plant oil by the catalysis of solid acid in fixed bed. *Advanced Materials Research* **2011**, 322, 15-20.

61. Liu, Y., Wang, L.; Biodiesel production from rapeseed deodorizer distillate in a packed column reactor. *Chemical Engineering and Processing* **2009**, 48, 1152–1156.
62. Liu, Y., Wang, L., Yan, Y.; Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, 857–862.
63. Ramamurthi, S., Bhirud, P.R., McCurdy, A.R.; Enzymatic methylation of canola oil deodorizer distillate. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1991**, 68, 970-975.
64. Facioli, N. L., Barrera-Arellano, D.; Optimisation of enzymatic esterification of soybean oil deodoriser distillate. *Journal of the Science Food and Agriculture* **2001**, 81, 1193-1198.
65. Nagesha, G. K., Manohar, B., Udaya Sankar, K.; Enzymatic esterification of free fatty acids of hydrolyzed soy deodorizer distillate in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* **2004**, 32, 137–145.
66. Wang, L., Du, W., Liu, D., Li, L., Dai, N.; Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in *tert*-butanol system. *Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic* **2006**, 43, 29–32.
67. Du, W., Wang, L., Liu, D.; Improved methanol tolerance during Novozym435-mediated methanolysis of SODD for biodiesel production. *Green Chemistry* **2007**, 9, 173–176.
68. Dos Santos Corrêa, I. N., de Souza, S. L., Catran, M., Bernardes, O. L., Portilho, M. F., Langone, M. A. P.; Enzymatic biodiesel synthesis using a byproduct obtained from palm oil refining. *Enzyme Research* **2011**. Article ID 814507, 8 pages <http://dx.doi.org/10.4061/2011/814507>
69. Rahman Talukder, M. M., Wu, J. C., Lau, S. K., Cui, L. C., Shimin, G., Lim, A.; Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as heterogeneous catalyst for production of biodiesel from palm fatty acid distillate. *Energy and Fuels* **2009**, 23, 1-4.
70. Lo, S. K., Baharin, B. S., Tan, C. P., Lai, O. M.; Enzyme-catalyzed production and chemical composition of diacylglycerols from corn oil deodorizer distillate. *Food Biotechnology* **2004**, 18, 265-278.