

Biodizelsko gorivo i njegova primjena u pomorstvu

Bužimkić, Adrian

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:187:500946>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet
University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies

Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies - FMSRI Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET**

ADRIAN BUŽIMKIĆ

**BIODIZELSKO GORIVO I NJEGOVA PRIMJENA U
POMORSTVU**

ZAVRŠNI RAD

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
POMORSKI FAKULTET

BIODIZELSKO GORIVO I NJEGOVA PRIMJENA U
POMORSTVU

BIODIESEL FUEL AND IT'S APPLICATION IN MARITIME

ZAVRŠNI RAD

Kolegij: Goriva, Maziva i Voda

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Dean Bernečić

Komentor: Davor Lenac, dipl. Ing.

Student: Adrian Bužimkić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112082031

Rijeka, 2022.

Student: Adrian Bužimkić

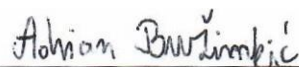
Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG:OI 12082031

IZJAVA

Kojom izjavljujem da sam završni rad s naslovom BIODIZELSKO GORIVO 1 NJEGOVA PRIMJENA U POMORSTVU izradila samostalno pod mentorstvom izv. prof. dr.sc. Deana Bernečića i komentorstvom Davora Lenca dipl. ing.

U radu sam primijenio metodologiju znanstvenoistraživačkog rada i koristio literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao sam i povezao s fusnotama i korištenim bibliografskim jedinicama. Rad je pisan u duhu hrvatskoga jezika.



Adrian Bužimkić

Student/studentica: Adrian Bužimkić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112082031

IZJAVA STUDENTA - AUTORA
O JAVNOJ OBJAVI OBRANJENOG ZAVRŠNOG RADA

Izjavljujem da kao student — autor završnog rada dozvoljavam Pomorskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci da ga trajno javno objavi i besplatno učini dostupnim javnosti u cjelovitom tekstu u mrežnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta.

U svrhu podržavanja otvorenog pristupa završnim radovima trajno objavljenim u javno dostupnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta, ovom izjavom dajem neisključivo imovinsko pravo iskorištavanja bez sadržajnog, vremenskog i prostornog ograničenja mog završnog rada kao autorskog djela pod uvjetima Creative Commons licencije CC BY Imenovanje, prema opisu dostupnom na <http://creativecommons.org/licenses/>

Student/studentica - autor

Adrian Bužimkić

(potpis)

SAŽETAK

BIODIZELSKO GORIVO I NJEGOVA PRIMJENA U POMORSTVU

Predmet ovog rada je biodizel kao alternativno gorivo fosilnim gorivima. Rad je strukturiran od 7 poglavlja, te sam se u istom bavio temama biodizela, njegovim razvojem kroz povijest, vrstama i podjelama te razvoju i primjeni u pomorstvu. Zbog povećanog tehnološkog razvoja, uporaba fosilnih goriva u svijetu raste iz dana u dan, što dovodi do povećane emisije štetnih plinova, onečišćenja okoliša i raznih drugih ekoloških problema. Kako bi se smanjilo onečišćenje Zemlje, traže se alternativne zamjene za fosilna goriva, a jedna od njih je biodizel. Biodizel je biogorivo proizvedeno iz obnovljivih izvora energije, odnosno iz biomase. Biodizel je moguće proizvoditi iz raznih vrsta sirovina, a cilj ovog rada je prikazati biodizel kao alternativno gorivo, odnosno prikazati njegove prednosti i nedostatke u usporedbi sa konvencionalnim fosilnim gorivima, te predstaviti smjer razvijanja navedenog goriva u budućnosti pomorstva.

Ključne riječi: biodizel, biogoriva, biomasa, fosilna goriva

SUMMARY

BIODIESEL FUEL AND IT'S APPLICATION IN MARITIME

The theme of this final project is biodiesel as an alternative fuel to fossil fuels. The project is structured in 7 chapters, in which I worked on biodiesel topics, its growth throughout history, types and classification and its development and application in the maritime. Because of rapid technological growth, usage of fossil fuels in the world grows every day, which results in increased emissions of harmful gases, environmental pollution, and other ecological problems. In order to reduce the pollution of Earth, alternative replacements for fossil fuels are sought, and one of them is biodiesel. Biodiesel is biofuel produced from renewable sources of energy, that is from biomass. It is possible to produce biodiesel from various types of raw materials, and the point of this project is to represent biodiesel as an alternative fuel, and to show its pros and cons in comparison with conventional fossil fuels, and to present the development of the mentioned fuel in the future of maritime.

Key words: biodiesel, biofuels, biomass, fossil fuels

Sadržaj

Contents

1. UVOD.....	1
2. OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE I BIOGORIVA	2
2.1. BIOMASA.....	4
2.2. BIOGORIVA.....	5
2.2.1. PODJELA BIOGORIVA	5
3. BIODIZEL.....	6
3.1. TRANSESTERIFIKACIJA.....	6
3.2. Značajke goriva	7
3.2.1. Ogrjevna moć	7
3.2.2. Viskoznost	8
3.2.3. Gustoća	9
3.2.4. Temperatura vrelišta	9
3.2.5. Temperatura samozapaljenja	9
3.2.6. Temperatura stinjanja	9
3.2.7. Cetanski broj.....	10
3.3. Usporedba značajki dizelskog i biodizelskog goriva	10
3.4. POVIJESNI RAZVOJ	11
3.5. PROIZVODNJA I UPOTREBA BIODIZELA U SVIJETU	12
3.6. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA	14
3.6.1. Repičino ulje.....	16
3.6.2. Suncokretovo ulje	17
3.6.3. Sojino ulje.....	18
3.6.4. Palmino ulje.....	18
4. BIODIZEL DRUGE GENERACIJE.....	19
4.1. FISCHER – TROPSCHOV DIZEL	19
4.1.2. Parafinski ugljikovodici.....	20
4.2. CTL - Ugljen u tekuće gorivo	20
4.3. BTL – Biomasa u tekuće gorivo.....	21
5. BIODIZEL TREĆE GENERACIJE	22

5.1. BIODIZEL PROIZVEDEN IZ ALGI	22
5.1.2. Metode uzgajanja mikroalgi	23
5.1.2.1. <i>Uzgajanje mikroalgi u otvorenim bazenima</i>	23
5.1.2.2. <i>Uzgajanje mikroalgi u zatvorenim sustavima</i>	24
5.1.3. Proces proizvodnje biodizela iz algi	25
6. BIODIZEL KAO BRODSKO GORIVO	28
6.1. Brodovi koji koriste biodizelsko gorivo	28
6.2. Budućnost biodizela u pomorstvu	31
7. ZAKLJUČAK.....	33
LITERATURA	34
POPIS SLIKA	35
POPIS TABLICA I GRAFIKONA	36

1.UVOD

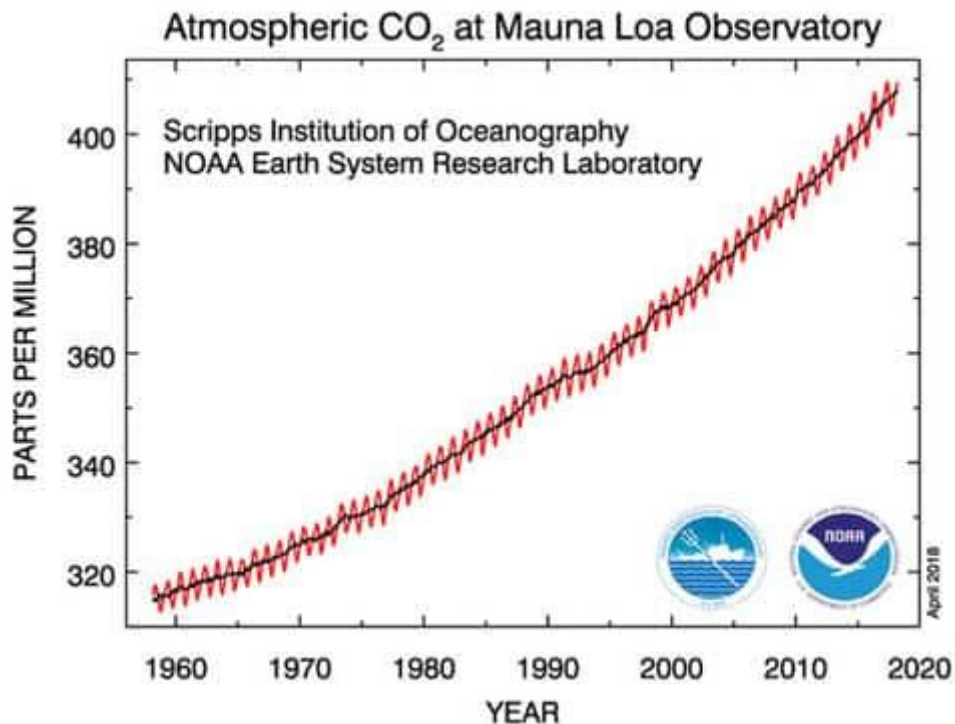
Danas se oko dvije trećine ukupne razmjene svjetskih dobara obavlja pomorskim putevima. Brodovi koji su glavna sredstva prijevoza tih dobara kao izvor energije koriste gorivo. Danas se na brodu možemo susresti sa nekoliko vrsta goriva koja se upotrebljavaju, a najčešća su: dizelsko gorivo (gustoće od 840 do 900 kg/m³) te teško gorivo (gustoće od 900 do 1010 kg/m³) pri temperaturi od 15 °C. S obzirom da je jedan od vodećih problema današnjice onečišćenje zraka, a brodovi su jedan od glavnih uzroka istog (dolazi do onečišćenja zraka ispuštanjem ispušnih plinova u atmosferu), Međunarodna pomorska organizacija (IMO) je usvajanjem Priloga VI. Međunarodne konvencije o sprečavanju onečišćenja s brodova (MARPOL) poduzela mjere za smanjenje emisija dušikovih oksida (NO_x) i sumpornih oksida (SO_x) čiji je udio u brodskom gorivu od 1. siječnja 2020. smanjen sa 3,5% na 0,5% u svrhu smanjenja onečišćenja zraka i uništavanja ozonskog omotača.

Kako zakoni i mjere za uporabu navedenih goriva postaju sve stroži te brodska postrojenja postaju sve skuplja za održavanje, brodovlasnici se sve više orijentiraju ka ugradnji novih brodskih pogona te uporabi novih vrsta goriva koja će imati manje emisije dušikovih i sumpornih oksida te koja bi bila relativno pristupačna i ekonomična. Jedna od tih alternativnih vrsta goriva koja će se možda koristiti u budućnosti pomorstva je biodizelsko gorivo koje je izrađeno na prirodnoj bazi od monoalkilnih estera masnih kiselina dobivenih iz biljnih ulja ili životinjskih masti.

U ovome radu baviti ću se biodizelskim gorivom, njegovom izradom i primjenom, te prednostima i nedostacima u usporedbi sa ostalim gorivima koja se danas koriste u pomorstvu.

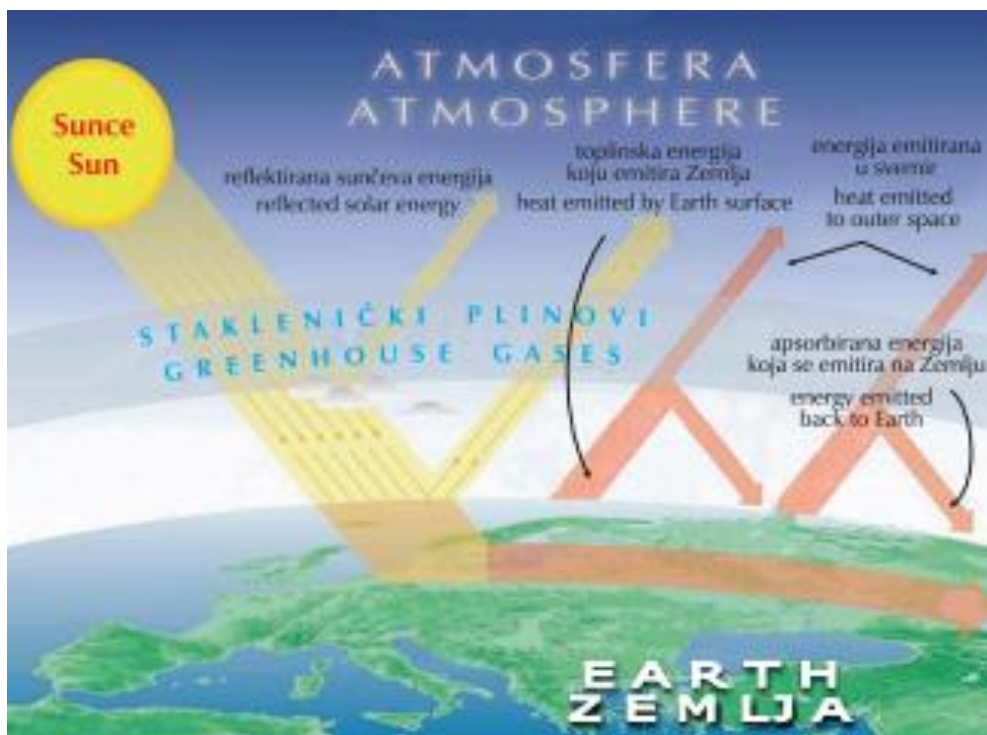
2. OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE I BIOGORIVA

Oko 87% svjetske energije se danas dobiva sagorijevanjem fosilnih goriva. S obzirom da je ugljikov dioksid produkt izgaranja, njegov udio u atmosferi se stalno povećava. Tu pojavu nam najbolje ilustrira Keelingova krivulja (slika 2), koja mjeri razinu ppm-a (pounds per million) ugljikovog dioksida.



Slika 2. : Keelingova krivulja

Ugljikov dioksid slabo je reaktivan i teško se razgrađuje, pa zajedno s ostalim plinovima dospijeva u više dijelove atmosfere i stvara sloj koji dio topline koju emitira Zemlja vraća nazad. Događa se dakle proces sličan onom u staklenika, toplinska energija koja stiže na Zemlju Sunčevim zračenjem najvećim se dijelom tu i zadržava (slika 2.01.) Posljedica je pojava koja se naziva globalno zatopljenje.¹



Slika 2.01 : Djelovanja stakleničkih plinova¹

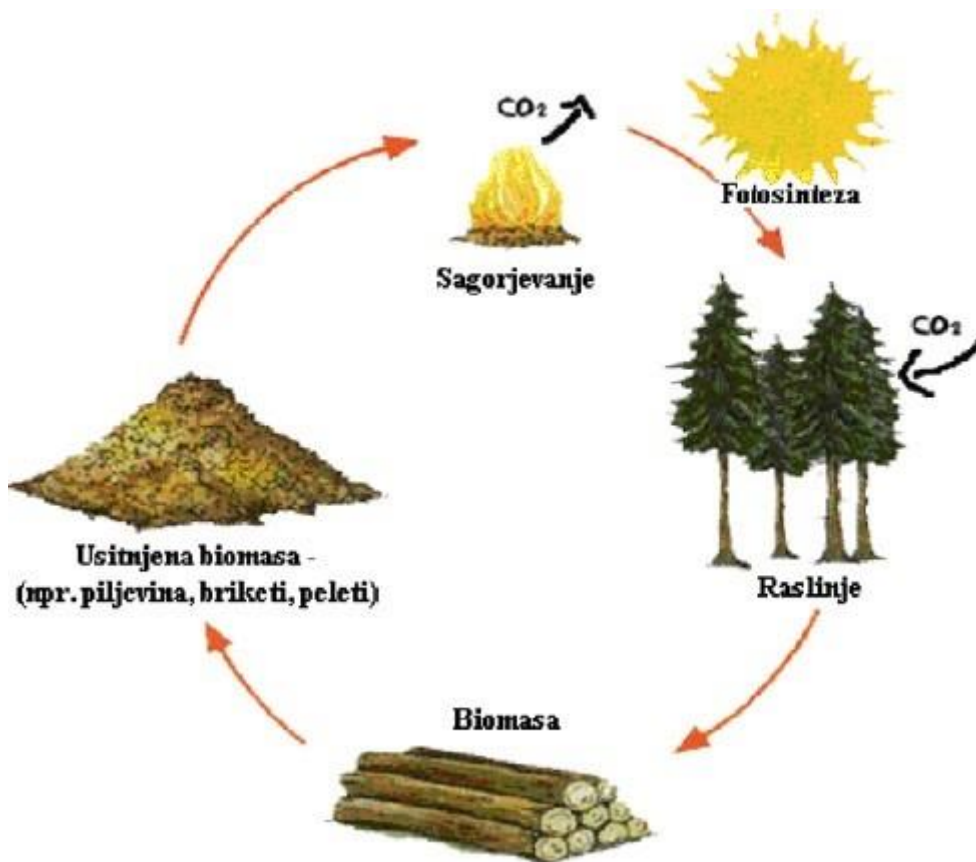
Fosilna goriva ne spadaju u obnovljive izvore energije, što znači da je njihova zaliha ograničena, te zbog negativnog utjecaja na okoliš, znanstvenici su počeli istraživati obnovljive izvore energije, te razvijati tehnologiju kako bi njima zamijenili neobnovljive izvore energije kao što su fosilna goriva u svakodnevnom životu.

Obnovljivi izvori energije označavaju energiju koja je održiva, drugim riječima beskrajna (Sunce). U obnovljive izvore energije spadaju energije proizvedene iz obnovljivih resursa: voda, vjetar, biomasa. Prednosti obnovljivih izvora energije su: smanjuje se energetska ovisnost o drugim državama, prirodni resursi su besplatni i neiscrpni te s obzirom da dolaze iz prirodnih resursa, pozitivno djeluju na klimu i okoliš. Međutim problemi s kojima se susreću su ti da su oni u potpunosti ovisni o vremenu, klimi i drugim prirodnim fenomenima. Još veći problem s kojim se susreće korištenje obnovljivih izvora jest cijena. Sustavi u kojima bi se koristili ovakvi izvori energije još uvijek nisu tehnološki dovoljno razvijeni te se sporo razvijaju. Početne cijene za instalaciju novih postrojenja još uvijek su enormne, no bez obzira na to u budućnosti će se gotovo pa sigurno koristiti, posebice u prometu. Iz tog razloga se bavim ovom temom kojom ću predložiti goriva budućnosti, koja se u određenoj mjeri već sad proizvode iz biomase.

2.1. BIOMASA

Biomasa (slika 2.1.) je obnovljivi izvor energije biološkog porijekla koji se pojavljuje u različitim oblicima. Nastaje transformacijom i skladištenjem solarne energije iz zelenih biljaka u kemijsku energiju fotosintezom. Uglavnom se sastoji od biljnog i životinjskog otpada te se proizvedu biljnim uljima (ulja soje, suncokreta, uljane repice, šafranike i otpadnih ulja za prženje), metanolom i reakcijom alkalnih katalizatora.

Biomasa dijelimo na: šumsku biomasa pod koju spadaju ogrjevno drvo, ostaci nastali sječom šuma (panjevi, lišće, granje).



Slika 2.1. : Kružni proces pretvaranja drvene biomase u energiju

Sekundarna šumska biomasa koja nastaje iz primarne prerade drveta te u nju spadaju peleti i briketi

Biomasa iz otpada od drveno – prerađivačkih industrija, prehrambenih industrija, organski dijelovi komunalnog otpada

Poljoprivredna biomasa koja je proizvedena od ostataka pri uzgoju poljoprivrednih proizvoda.

Prednosti korištenja biomase su: stvara se manja količina štetnih stakleničkih plinova u odnosu na proizvode fosilnih goriva, proizvodi manje ugljika od energije fosilnih goriva, stvara niže razine sumpornih dioksida koji je glavni sastojak kiselih kiša, može se koristiti za različite svrhe (proizvodnja topline, proizvodnja električne energije, gorivo).

Nedostaci korištenja biomase su: količina prostora koja joj je potrebna, proizvodnja goriva na biomasu je skupa, energija proizvedena iz biomase nije u potpunosti „čista“ (neki staklenički plinovi se još proizvode).

2.2. BIOGORIVA

Biogoriva su goriva proizvedena iz biljnog materijala i organskih ostataka, a mogu biti tekuća, plinovita i čvrsta. Proizvodnja i uporaba biogoriva pridonosi smanjenju emisija stakleničkih plinova, većoj energetskej neovisnosti i ruralnom razvoju. Ovisno o podrijetlu i sastavu sirovine te željenom konačnom proizvodu, biogoriva se proizvode na nekoliko načina: termokemijskom pretvorbom, biokemijskom pretvorbom, ili procesom ekstrakcije ulja s transesterifikacijom.

2.2.1 PODJELA BIOGORIVA

Ovisno o tipu sirovine te tehnologiji proizvodnje, klasificirana su kao biogoriva prve generacije čije su najpoznatije vrste etanol proizveden iz šećerne trske ili zrna kukuruza, biodizel iz uljane repice te bioplin proizveden iz kukuruzne silaže.

Druga generacija biogoriva dobivena je preradom poljoprivrednog i šumskog otpada. Za razliku od prve generacije, biogoriva ove generacije znatno bi mogla reducirati emisiju CO₂, a uz to ne koriste izvore hrane kao temelj proizvodnje i neke vrste osiguravaju bolji rad motora. Predstavnici druge generacije biogoriva su: etanol proizveden iz poljoprivredne ili šumske biomase, Fischer – Tropshov dizel, bioplin izveden iz energetskih kultura.

Biogoriva treće generacije su biogoriva proizvedena iz algi koje na temelju laboratorijskih ispitivanja mogu proizvesti i do trideset puta više energije po hektaru zemljišta od žitarica kao što su soja. Jedna od velikih prednosti ovakvog biogoriva je u tome što je biorazgradivo, što ga čini relativno bezopasnim za okoliš.

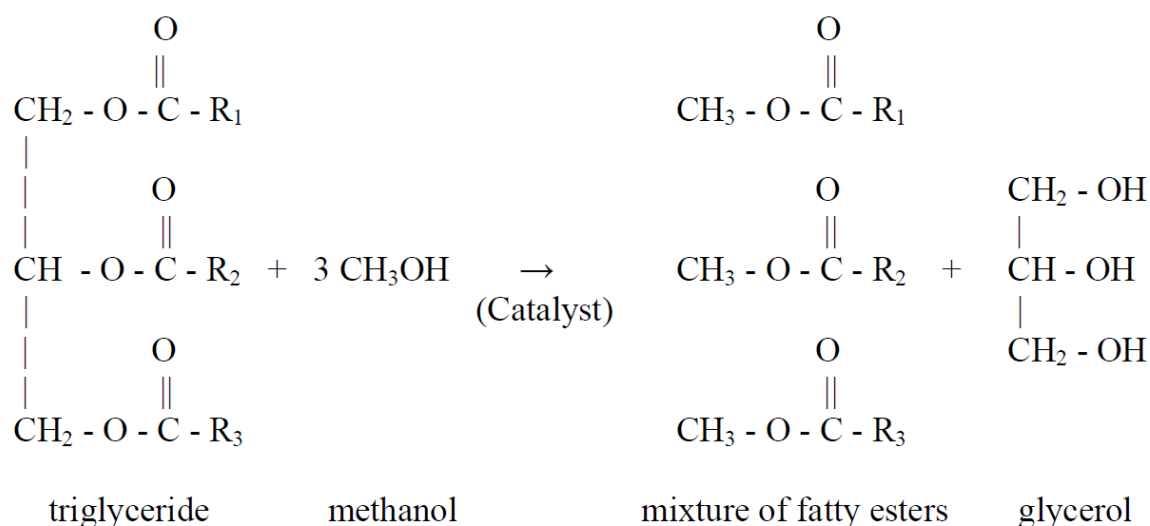
3. BIODIZEL

Po kemijskom sastavu biodizel je monoalkalni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina podrijetlom iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog podrijetla. Biodizel se često miješa s dizelskim fosilnim gorivima, a najčešće mješavine su: B100 što je zapravo čisti biodizel, B20 što je mješavina od 20% biodizela i 80% fosling dizela, B5 koji je sačinjen od 5% biodizela i 95% foslinog dizela, te B2 koji ima udio od 2% biodizela te 98% fosilnog dizela. Biodizel se dobiva transesterifikacijom estera s glicerolom slobodnih masnih kiselina.¹ Transesterifikacija je zamjena alkilne skupine vezane na atom kisika estera s alkilnom skupinom alkohola.

3.1. TRANSESTERIFIKACIJA

Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja ili životinjskih masti uključuje transesterifikaciju (slika 3.1.) masnih kiselina s etanolom ili metanolom kako bi se dobio odgovarajući etil ester ili metil ester i glicerol koji je neizbježan nusprodukt ove kemijske reakcije. Po svom kemijskom sastavu, ulja i masti su trigliceridi, to jest esteri koji su u kombinaciji s trovalentnim alkoholom (glicerol).

Postupak transesterifikacije započinje na način da se esteri triglicerida pretvaraju u alkil estere (biodizel) korištenjem lužine i alkoholnog reagensa (metanol, etanol). Produkt kojim smo dobili transesterifikacijom je spoj iste građe, no drugačijih svojstava.



Slika 3.1. : Transesterifikacija

3.2. Značajke goriva

Za potpuno određivanje kvalitete i prihvatljivosti s gledišta izgaranja i tehničke primjene određenoga goriva, treba uspoređivati značajke goriva.

Pod značajke goriva podrazumijevamo:

- Gornja i donja ogrjevna moć
- Viskoznost
- Gustoća
- Temperatura vrelišta
- Temperatura samozapaljenja
- Temperatura stinjanja
- Cetanski broj

3.2.1. Ogrjevna moć

Ogrjevna moć predstavlja količinu topline koja se oslobađa izgaranjem jedinice mase goriva, a sadržana je u plinovima izgaranja.

Temperatura pri kojoj se određuju ogrjevne moći goriva iznosi 25°C.

Postoje gornja i donja ogrjevna moć goriva. Gornja ogrjevna moć veća je za toplinu koju vodena para iz plinova izgaranja kondenzacijom predaje okolini i nije korisna za toplinski proces.

Razlika između donje i gornje ogrjevne moći ovisi o udjelu vlage u gorivu (w) i vodika u gorivu (h), a iznosi po jedinici mase vodene pare 2,5 MJ/kg, i predstavlja toplinu isparavanja vode pri okolnom tlaku.

$$H_d = H_g - 2,5 W \quad [\text{MJ/kg}]$$

Donja ogrjevna moć krutih i kapljevitih goriva izračunava se prema jednadžbi:

$$H_d = 33,9 * c + 117,2 * h - 14,06 * o + 10,4 * s - 2,5 * W \quad [\text{MJ/kg}]$$

3.2.2. Viskoznost

Viskoznost je svojstvo tekućina i plinova, a odnosi se na veličinu unutarnjeg trenja između čestica i drugih međumolekularnih sila.

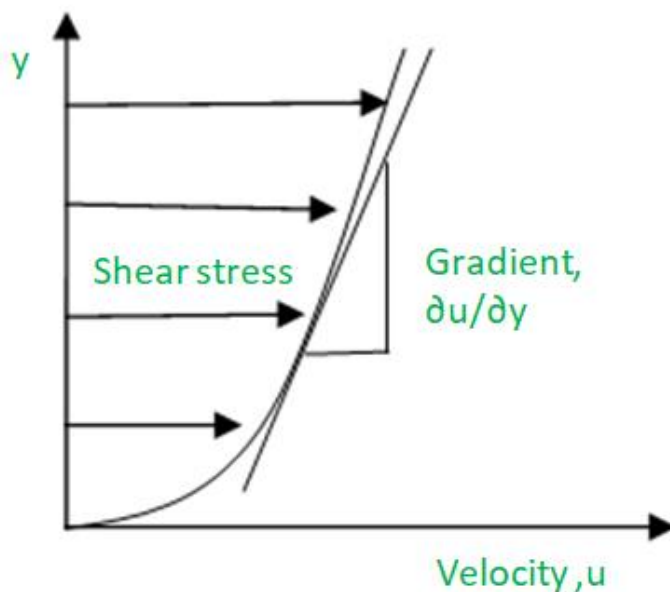
Viskoznost dijelimo na:

- Dinamička viskoznost
- Kinematska viskoznost
- Relativna viskoznost

Dinamička viskoznost (slika 3.2.2.) (η) mjera je otpornosti tekućine prema tečenju ili plina prema gibanju.

Definira se kao odnos primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja.

Jedinica za dinamičku viskoznost je pascal sekunda (Pa * s)



Slika 3.2.2 : Dinamička viskoznost

Kinematska viskoznost (ν) definira se kao odnos dinamičke viskoznosti i gustoće medija.

Predstavlja mjeru otpornosti prema tečenju u ovisnosti o njegovoj gustoći i unutarnjem naprezanju, a izražava se odnosom:

$$\nu = \eta/\rho \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

Jedinica za kinematsku viskoznost u c-g-s sustavu je Stokes (St), a iznosi:

$$1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$1 \text{ cSt} = \text{mm}^2/\text{s}$$

3.2.3. Gustoća

Gustoća tekućih goriva se dijeli na :

- Laka: $\rho = 716 \text{ do } 755 \text{ kg/m}^3$
- Teška: $\rho = 755 \text{ do } 1037 \text{ kg/m}^3$

Kod tekućih i plinovitih goriva koristi se pojam relativna gustoća (ρ_r).

Za tekuća goriva te plinovita goriva u tekućem stanju relativna gustoća predstavlja odnos gustoće toga goriva i gustoće vode pri istim uvjetima, a za plinovita goriva u plinovitom stanju odnos gustoće tog goriva i gustoće zraka pri normnim uvjetima.

3.2.4. Temperatura vrelišta

Temperatura vrelišta ili vrelište je temperatura na kojoj neka tvar prelazi iz tekućeg u plinovito agregatno stanje.

Vrelište tekućine je na temperaturi pri kojoj tlak pare tekućine dostigne vrijednost tlaka okoline.

Standardno vrelište je pri tlaku okoline od 101 325 Pa.

3.2.5. Temperatura samozapaljenja

Temperatura samozapaljenja goriva je najniža temperatura na kojoj se gorivo zapali uz prisutnost zraka i pri odsutnosti izvora paljenja, kao što je iskra ili plamen.

Temperatura samozapaljenja goriva važna je karakteristika goriva jer označava upotrebljivost goriva u motoru.

Pri povišenim tlakovima, temperatura samozapaljenja opada.

3.2.6. Temperatura stinjanja

Temperatura stinjanja ili stinište je temperatura pri kojoj gorivo gubi sposobnost tečenja.

Na temperaturi ispod temperature stiništa, gorivo se ne može pretakati pumpanjem ni sisanjem.

3.2.7. Cetanski broj

Cetanski broj se očituje u sposobnosti goriva da se ubrizgavanjem u komprimirani zrak u cilindru zapali bez pojave detonacije.

Cetanski broj dizelskog goriva može se povećati dodatkom spojeva koji su lako zapaljivi, na primjer: tetralin, etilnitrat, amilnitrat.

Kao što su za Otto – motore povoljniji visoki oktanski brojevi goriva, tako su za dizelske motore povoljniji visoki cetanski brojevi.

Što je bolja zapaljivost goriva, kašnjenje je paljenja manje, a cetanski broj veći.

Pri prevelikom zakašnjenju paljenja goriva u cilindru motora nakupe se veće količine isparenoga goriva u prostoru izgaranja, koje onda najednom detonacijski izgara. Što se gorivo lakše i brže zapali, bit će kraće zakašnjenje paljenja, a time se smanjuje mogućnost pojave detonacije u prostoru izgaranja.

3.3. Usporedba značajki dizelskog i biodizelskog goriva

Navedene značajke goriva koje smo opisali u prethodnom poglavlju mogu biti pronađene u tablici broj 1 koja jasno prikazuje iznose tih značajki za dizelska i biodizelska goriva.

Table 2. Select Properties of Typical No. 2 Diesel and Biodiesel Fuels		
Fuel Property	Diesel	Biodiesel, No. 1-B grade
Fuel standard	ASTM D975	ASTM D6751
Higher heating value, Btu/gal	-138,490	-127,960
Lower heating value, Btu/gal	-129,488	-119,550
Kinematic viscosity, @ 40°C (104°F)	1.3 – 4.1	4.0 – 6.0
Specific gravity @ 15.5°C (60°F)	0.85	0.88
Density, lb/gal @ 15.5°C (60°F)	7.1	7.3
Carbon, wt %	87	77
Hydrogen, wt %	13	12
Oxygen, by dif. wt %	0	11
Sulfur, wt % (parts per million [ppm])	0.0015 max. (15 ppm max.)	0.0 – 0.0015 (0 – 15 ppm)
Boiling point, °C (°F)	180 – 340 (356 – 644)	315 – 350 (599 – 662)
Flash point, °C (°F)	60 – 80 (140 – 176)	100 – 170 (212 – 338)
Cloud point, °C (°F)	-35 – 5 (-31 – 41)	-3 – 15 (26 – 59)
Pour point, °C (°F)	-35 – -15 (-31 to 5)	-5 – 10 (23 – 50)
Cetane number	40 – 55	47 – 65

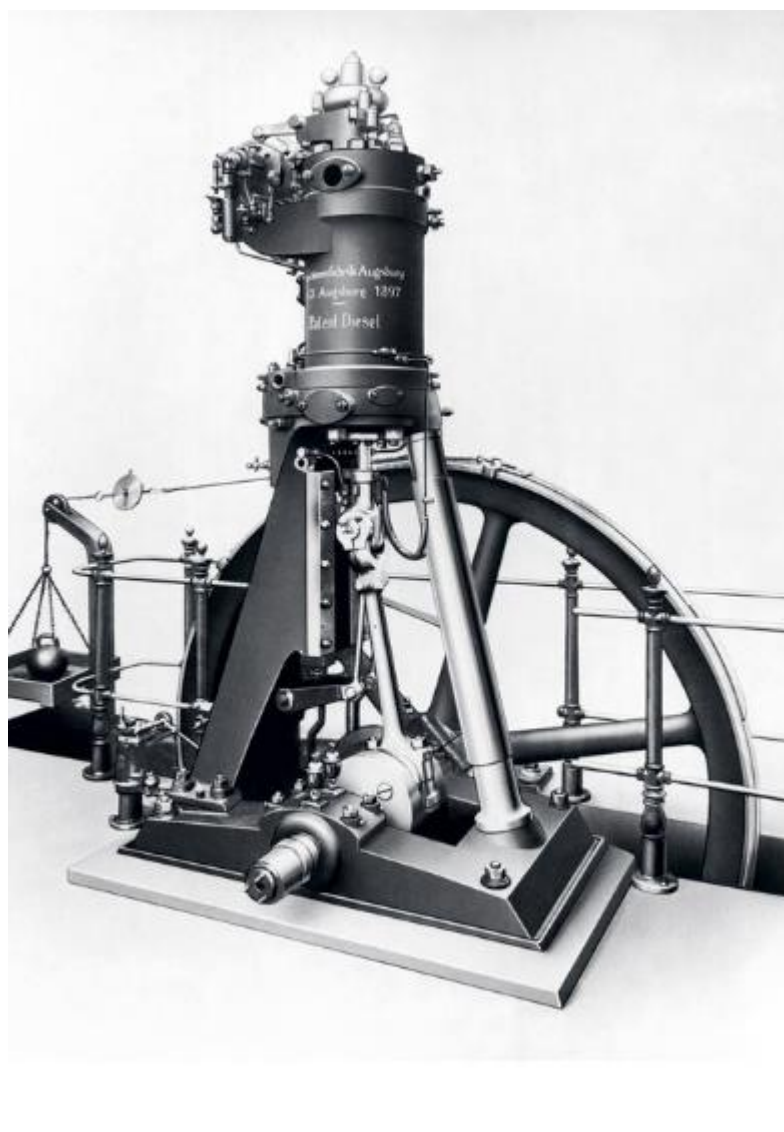
Tablica 1. : Usporedba značajki dizelskog i biodizelskog goriva

U pitanju su fosilni dizel te B100 odnosno 100% -tni biodizel. Iz tablice očitavamo da fosilni dizel ima bolja svojstva, kao što su viša gornja i donja ogrjevna moć, manja viskoznost, te niže temperature vrenja i stinjanja, međutim ono u čemu je biodizel bolji od standardnog fosilnog dizela je upravo manji udio kemijskih elemenata i spojeva koji štetno djeluju na ekologiju. Promotrimo li tablicu, možemo zamijetiti da biodizel ima manji udio svih elemenata osim kisika od fosilnog dizela. Sumpor koji je jedan od najvećih zagađivača okoliša svojim izgaranjem utječe na dizelski motor na više načina, od kojih neki imaju negativne posljedice. Sumpor oksidira te nastaje sumporni oksid SO_2 , a zbog viška kisika, djelomično nastaje i sumporni trioksid SO_3 . Isparanjem vlage i izgaranjem vodika iz goriva nastaje vodena para koja u reakciji sa navedenim spojevima (SO_2 i SO_3) stvara vrlo jake kiseline H_2SO_3 i H_2SO_4 koje agresivno djeluju na dostupne metale. Sumporna kiselina izaziva korozijska trošenja dijelova motora pri temperaturama nižim od temperature rošenja, dolazi do stvrdnjavanja naslaga nastalih na klipu, povećanjem udjela sumpora u gorivu, također se povećava i trošenje košuljice i prstena, povećava se i abrazivno trošenje dijelova motora, a kod plinskih turbina sumpor pospješuje stvaranje visokotemperaturne korozije koja s vanadijem napada sapnice i lopatice plinske turbine. Talози ugljikovodika (ostatak koksa) mogu biti rezultat nepotpunog izgaranja goriva. Masa koksa koja je mekana u početku, poslije postaje tvrda što može uzrokovati koksiranje klipnih prstenova, začepljenje sapnica i zapinjanje ventila. Uz koks se također veže pepeo čime nastaje veoma abrazivna smjesa. Navedenom analizom zaključujemo da standardni fosilni dizel ima bolja svojstva, po pitanju iskoristivosti goriva, no s manjim udjelom određenih kemijskih elemenata u svom sastavu, pri uporabi biodizela dijelovi motora, kao što su klipovi i klipni prstenovi bi trajali duže i kvalitetnije bi radili, što svakako olakšava i poboljšava uvjete rada.

3.4. POVIJESNI RAZVOJ

Povijest biodizela moguće je smjestiti u vrijeme nastanka dizelskog motora koji je 1893. patentirao Rudolph Diesel. Naime 1900. na svjetskoj izložbi u Parizu pojavio se dizelski motor pogonjen na ulje kikirikija (slika 3.4.). Slijedi razdoblje u kojem su razna biljna ulja testirana kao gorivo za dizelski motor pa i sam R. Diesel 1912. godine izjvaljuje da biljna ulja u budućnosti mogu postati jednako važna kao i nafta. S vremenom su se pokazali i neki nedostaci uporabe biljnih ulja, pa G. Chavane, belgijski izumitelj, 1937.

godine predlaže transesterifikaciju za konverziju biljnih ulja u alkilestere i njihovu uporabu kao pogonskog goriva za dizelske motore. Patent je opisao alkoholizu ulja s etanolom, ali je navedeno da se i metanol može rabiti u tu svrhu.¹



Slika 3.4. : Dizelski motor pogonjen na ulje od kikirikija

3.5. PROIZVODNJA I UPOTREBA BIODIZELA U SVIJETU

Potaknut naftnom krizom 1973. godine, Brazil 1975. započinje s „Programa Nacional do Alcool“, poticanjem proizvodnje i uporabe etanola iz šećerne trske kao zamjene za benzin. Uspjeh program potiče i istraživanje zamjene za dizel, pa 1980. Expedito Parente, brazilski istraživač, prijavljuje prvi industrijski patent za industrijsku proizvodnju produkta pod imenom Prodiessel, etilnog estera masnih kiselina odnosno proizvoda kojeg danas nazivamo biodizel. Od 1980. do 1984. provode se testovi i razvija Prosene, biodizel

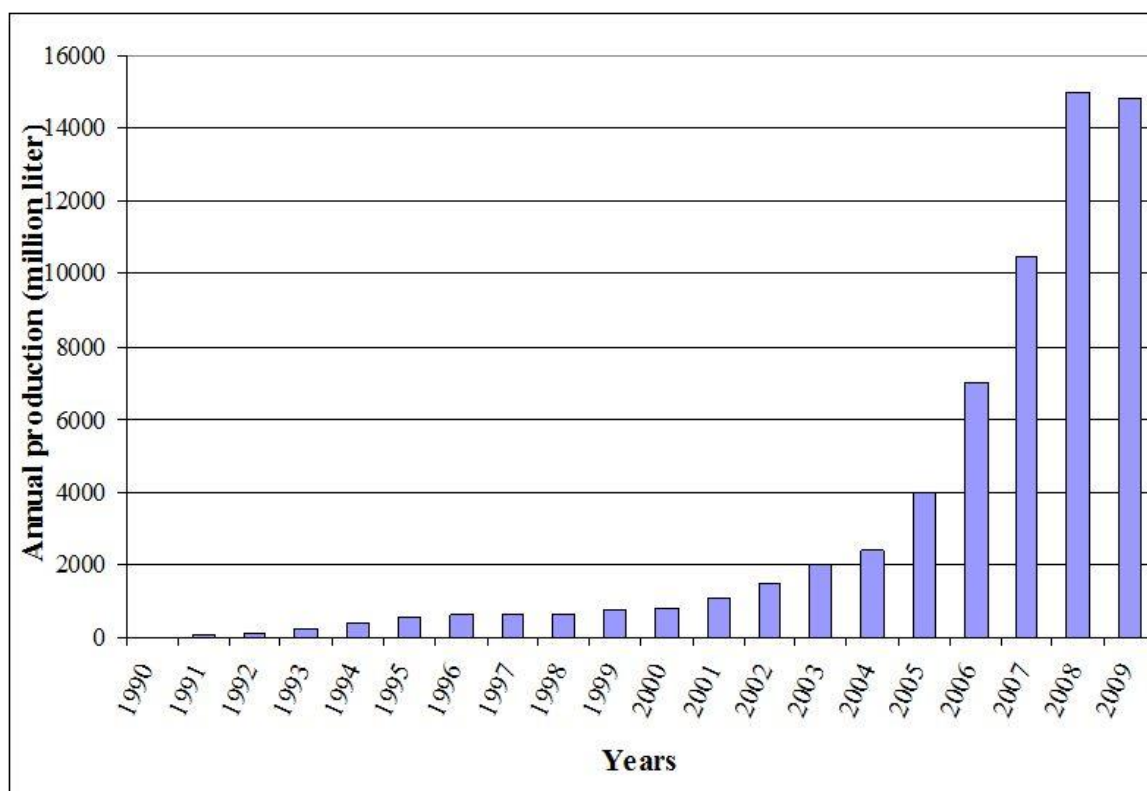
odabranog sastava kao alternative kerozinu, pogonskom gorivu za avione. Zanimljivo je međutim reći da se termin biodizel spominje prvi put u radu objavljenom u Kini 1988.¹

Danas se biodizel uglavnom proizvodi u većini zemalja svijeta kao što su: Malezija, Njemačka, Sjedinjene Američke Države, Francuska, Italija, Australija, Brazil, Argentina. Proizvodnja biodizela u Europskoj uniji 2009. (tablica broj 2).

	Biodiesel production***	
	2009	2008
Belgium	416	277
Bulgaria	25	11
Denmark/Sweden	233	231
Germany	2,539	2,819
Estonia	24	0
Finland*	220	85
France	1,959	1,815
Greece	77	107
Great Britain	137	192
Ireland*	17	24
Italy	737	595
Latvia	44	30
Lithuania	98	66
Luxembourg	0	0
Malta	1	1
The Netherlands	323	101
Austria	310	213
Poland	332	275
Portugal	250	268
Rumania	29	65
Slovakia	101	146
Slovenia	9	9
Spain	859	207
Czech Republic	164	104
Hungary	133	105
Cyprus	9	9
Total	9,046	7,755

Tablica 2. : Proizvodnja biodizela u Europskoj uniji 2009. godine

Kao što se može vidjeti iz tablice, 1.9 milijuna tona biodizela je proizvedeno u državama Europske unije 2009. Europska unija predstavlja oko 65% svjetske proizvodnje biodizela. Biodizel je također glavno biogorivo koje se proizvodi i kojim se trguje u Europi. 2009. biodizel je predstavljao oko 75% proizvodnje biogoriva u Europi. Svjetska proizvodnja biodizela između 1991. i 2009. (grafikon broj 1) kao što vidimo naglo raste u 2000 – tim godinama.²



Grafikon 1. : Svjetska proizvodnja biodizela između 1991. i 2009.

Razlozi porasta uporabe biodizela zadnjih godina su upravo njegove dobre karakteristike. Biodizel je obnovljivo i energetske efikasno gorivo koje nije otrovno, odnosno biorazgradiv je u vodi te ima manje emisije ispušnih plinova. Također smanjuje efekt staklenika i ne sudjeluje u globalnom zatopljenju upravo zbog manjih emisija. Jeftiniji je od fosilnih goriva koja negativno djeluju na okoliš te sadrži manje kancerogenih tvari i manju razinu sumpora od istih.

3.6. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA

Sirovine koje služe za proizvodnju biodizela su biljna ulja ili korišteno jestivo ulje, te životinjske masti. U praksi se s komercijalnog aspekta koriste samo ulja, a najzastupljenija su: repičino ulje, suncokretovo, sojino i palmino.



Slika 3.6.1. : Uljana repica



Slika 3.6.3. : Soja



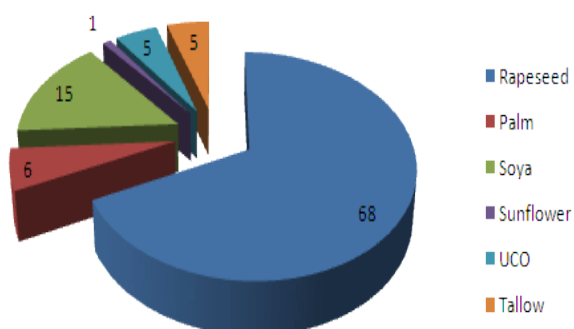
Slika 3.6.2. : Suncokret



Slika 3.6.4. : Palma

Izbor sirovine za dobivanje biodizela ovisi o više faktora, odnosno o uvjetima i prilikama u kojima se određena država nalazi, kao što su klima, zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura, osim vanjskih faktora, izbor sirovine također ovisi o kemijskom sastavu kao što su sadržaj monozasićenih masnih kiselina, udio joda, sadržaj linolenske kiseline.

Oil feedstock for biodiesel worldwide



Slika 3.6. : Dijagram proizvodnje biodizela iz različitih sirovina

3.6.1. Repičino ulje

Uljana repica je glavna uljarica za proizvodnju biodizelskog goriva. Zbog visokog sadržaja monozasićenih masnih kiselina i niskog sadržaja zasićenih i polizasićenih kiselina te zbog karakteristika izgaranja, oksidacijske stabilnosti i ponašanja pri niskim temperaturama ovo je idealna sirovina za proizvodnju biodizela. Repičino ulje je najčešća sirovina za proizvodnju biodizela u Europi s dugom tradicijom u proizvodnji.

Od 1960. godine u upotrebi je kultivar „Canola“ s reduciranom razinom eručne kiseline i glukosinolata. Danas je najpopularnija vrsta „dvostruka nula – 00“ u kojoj je manje od 2% eručne kiseline i razina glukosinolata je ispod 30 $\mu\text{mol/g}$.

Uljana repica sadrži 40-45% ulja, 20-25% proteina i 25% ugljikohidrata.

Ozima uljana repica ima godišnji prinos oko 3 t/ha a proljetna oko 2,1 t/ha. Uljana repica se može uzgajati na istom polju samo svake treće ili četvrte godine zbog ekonomskih i ekoloških razloga (plodored).³

3.6.2. Suncokretovo ulje

Suncokretovo ulje je u početku 21. stoljeća bilo druga po redu zastupljena sirovina za proizvodnju biodizela, odmah nakon repičinog ulja. Suncokretovo ulje ima dobra svojstva za proizvodnju biodizela, te je 2002. godine 13% svjetske proizvodnje biodizela proizvedeno iz suncokretovog ulja. Glavni problem proizvodnje biodizela iz suncokretovog ulja je ta da se cijena suncokretovog ulja u zadnjih 20 godina drastično povećala (tablica broj 3.). Također je i sadržaj joda u suncokretovom ulju veći od granice propisane normom EURO IV. Svi ti nedostaci rezultirali su u većoj proizvodnji biodizela iz palminog i sojinog ulja.

Godina	Suncokretovo sjeme (\$/cwt) (1cwt = 100 lb ≈ 45,36 kg)	Suncokretovo ulje (cents/lb) (1lb≈0,4536 kg)
2001/02	9,62	23,25
2002/03	12,10	33,11
2003/04	12,10	33,41
2004/05	13,70	43,78
2005/06	12,10	37,72
2006/07	14,50	58,03
2007/08	21,70	91,15
2008/09	21,80	50,24
2009/10	15,10	52,80
2010/11	23,30	86,12
2011/12	29,10	83,20
2012/13	25,40	65,87
2013/14	21,40	59,12
2014/15	21,70	66,72
2015/16	19,60	57,81
2016/17	17,40	53,54
2017/18	17,20	54,57
2018/19	17,40	53,28
2019/20	19,50	65,03
2020/21	21,30	79,00
2021/22	31,70	115,00

Tablica 3. : Cijene suncokreta [USDA and Census Bureau, 2022.]

3.6.3. Sojino ulje

Sojino ulje je glavna sirovina za proizvodnju biodizela u SAD, te je najčešće proizvedeno ulje u svijetu.

Slično kao i kod suncokretovog ulja, tako i kod sojinog ulja je sadržaj joda veći od granice propisane normom EURO IV čime se ograničava korištenje čistog metilnog estera. No za razliku od suncokretovog ulja, sojino ulje se iz godine u godinu sve više proizvodi, što također rezultira i u većoj proizvodnji biodizela iz sojinog ulja naročito u SAD-u.

GODINA	US	BRAZIL	ARGENTINA	KINA	INDIA	PARAGVAJ	KANADA	Europska unija	Ukupno
2021-2022	11.768	9.180	8.395	17.920	1.750	0.710	0.377	3.023	53.123
2020-2021	11.512	9.000	8.200	17.203	1.692	0.625	0.377	3.080	51.689
2019-2020	11.299	8.850	7.770	16.397	1.512	0.665	0.328	2.964	49.785
2018-2019	10.976	8.180	7.910	15.232	1.728	0.725	0.388	2.850	47.989
2017-2018	10.783	8.485	7.236	16.128	1.386	0.755	0.365	2.717	47.855

Tablica 4. : Proizvodnja sojinog ulja u svijetu u zadnjih 5 godina izraženo u milijunima metričkih tona

3.6.4. Palmino ulje

Palmino ulje je najvažnija sirovina za proizvodnju biogoriva u jugoistočnoj Aziji. Glavna prednost palminog ulja je veliki prinos i umjerena cijena u usporedbi s ostalim jestivim biljnim uljima. Nedostatci palminog ulja su visok udio slobodnih masnih kiselina i vrlo visoka viskoznost pri niskim temperaturama.

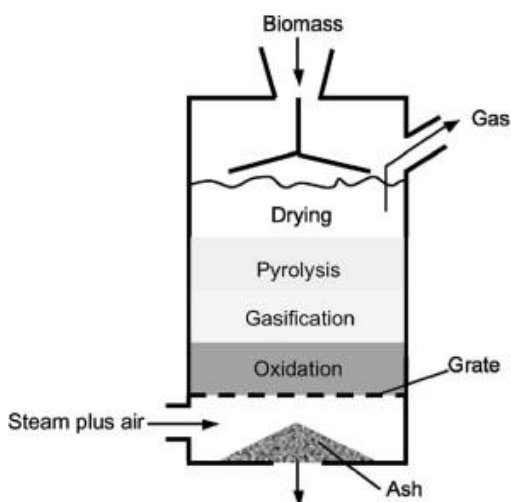
4. BIODIZEL DRUGE GENERACIJE

Biodizel druge generacije kemijski se razlikuje od biodizela proizvedenog iz biljnih ulja. On se za razliku od biodizela prve generacije koji je proizveden iz biljnih ulja proizvodi iz čvrste biomase, razlog tomu je strah da se kontinuiranom uporabom biodizela prve generacije ne bi pogoršao problem gladi u svijetu. Proizvodnja ovog goriva vrši se na način da se biomasa pretvara u sintetski plin (ugljikov monoksid, vodik) koji se uz odgovarajuće katalizatore (željezo, kobalt) pretvara u ugljikovodke koji se Fischer – Tropschovom metodom pretvaraju u tekuće gorivo.

Prednost druge generacije je da se kao biomasa koriste ne jestive sirovine, od kojih se proizvodi dizelsko gorivo visoke kvalitete, sa smanjenom emisijom CO₂ plinova.

4.1. FISCHER – TROPSCHOV DIZEL

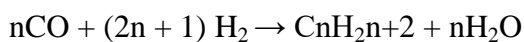
Franz Fischer i Hans Tropsch bili su njemački kemičari koji su zbog manjka zaliha petroleja u Njemačkoj, eksperimentirali sa ugljenom ne bi li sintetizirali gorivo slično petroleju. Metoda kojom su Fischer i Tropsch sintetizirali tekuće gorivo iz ugljena je ta da su stvorili reakciju ugljena sa parom, kako bi dobili plinovitu mješavinu ugljikovog monoksida i vodika koji bi se pri visokom tlaku i temperaturi pretvorili u tekuće gorivo.



Slika 4.1. : Postupak dobivanja ugljikovodika Fischer – Tropschovom metodom

Tipovi ugljikovodika proizvedenih ovom metodom zavise o udjelu između vodika (H_2) i ugljikovog monoksida (CO) sintetskog plina i tipu katalizatora koji su najčešće bili kobalt (Co) i željezo (Fe).

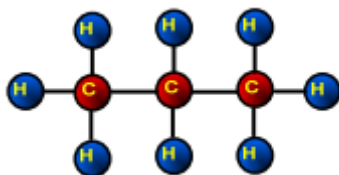
Kemijska jednažba parafinskih ugljikovodika



Fischer – Tropschov dizel ima veću kompresibilnost od fosilnog dizela, ima veći cetanski broj te manje emisije dušičnih oksida. S obzirom da ne sadrži sumpora u sebi, izgaranje ovog goriva je veoma čisto.

4.1.2. Parafinski ugljikovodici

Parafinski ugljikovodici (slika 4.1.2.) su ugljikovodici koji sadrže parafine, odnosno alkanalni su. To su zasićeni ugljikovodici kod kojih između atoma ugljika postoje samo jednostruke veze.



Slika : 4.1.2. Kemijska struktura parafinskih ugljikovodika

Formula parafinskih ugljikovodika iznosi $C_nH_{2n + 2}$, a najpoznatiji predstavnik iz skupine je metan.

Najznačajnije karakteristike parafinskih ugljikovodika su :

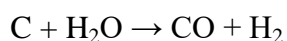
- Niska temperatura vrelišta (početno $27^\circ C$)
- Niska temperatura samozapaljenja (niža od $60^\circ C$)
- Najveća ogrjevna moć
- Najmanja gustoća

4.2. CTL - Ugljen u tekuće gorivo

CTL (Coal to liquid) goriva su goriva koja se proizvode za određenu vrstu motora, zbog čega gore čišće i potpunije od fosilnog petrola, ili fosilnog dizela. Mogu se proizvoditi

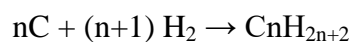
pomoću dvije metode, a te metode su : indirektno ukapljivanje ugljena i direktno ukapljivanje ugljena.

Indirektno ukapljivanje zahtjeva drobljenje ugljena, koji je zatim izložen visokom tlaku i temperaturi zajedno sa parom i kisikom kako bi se proizveo sintetski plin.



Nakon uspješnog dobivanja sintetskog plina, Fischer – Tropschovim postupkom, taj plin se pretvara u ukapljeno gorivo.

Kod direktnog ukapljivanja, usitnjeni ugljen je izložen vodikom sa kojim isto pri visokoj temperaturi i tlaku reagira. Mješavinom spoja koji smo dobili sa teškim gorivom nastane tekući ugljikovodik.



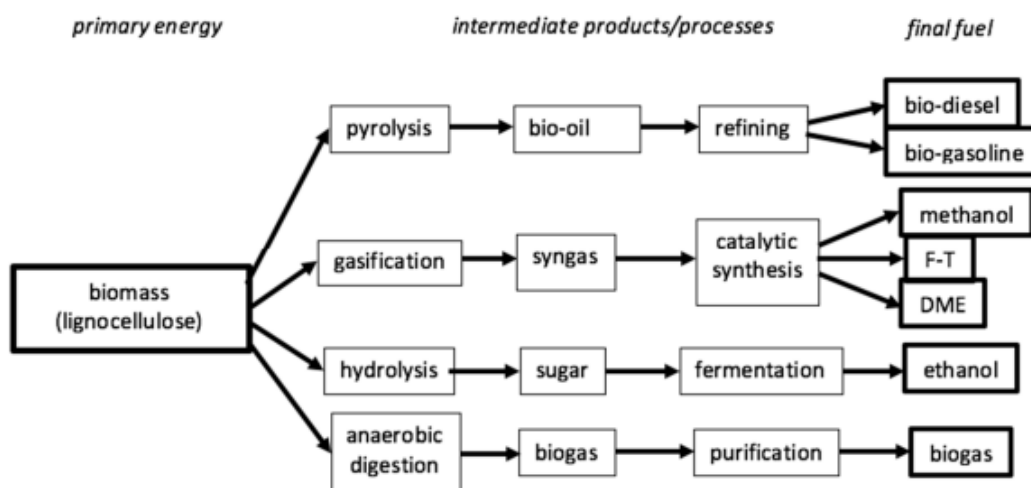
Glavna razlika između navedenih metoda je u tome što je direktno ukapljivanje energetski efikasnije, jer u procesu ima jedan korak manje za proizvest željeno gorivo, međutim indirektno ukapljivanje je lakše kontrolirati te je iz tog razloga lakše za proizvesti tip goriva koji nam je potreban.

Glavni nedostaci kod pretvorbe ugljena u tekuće gorivo su velike emisije ugljikovog dioksida (CO_2), skoro duplo veće nego kod fosilnih goriva, velike količine toplinske energije i vode su još jedan od većih nedostataka.

4.3. BTL – Biomasa u tekuće gorivo

BTL (biomass to liquid) je niz procesa potrebnih za uspješnu preobrazbu čvrste biomase (biljke, drvo) u tekuće gorivo. To se postiže na način da se čvrsta biomasa pali u području u kojem je niska razina kisika, ili reagira sa parom na visokom tlaku i temperaturi uz prisustvo katalizatora što proizvodi sintetski plin. Sintetski plin se pretvara u tekuće gorivo

na dva načina. Prvi način je uporabom Fischer – Tropschovog procesa, a drugi način je da biomasa ide kroz proces pirolize (slika) čime se proizvodi pirolizno ulje koje je zatim destilirano i proizvedeno u tekuća goriva.



Slika 4.3. : Procesi za preobrazbu biomase u motorna goriva (BTL)¹⁵

5. BIODIZEL TREĆE GENERACIJE

5.1. BIODIZEL PROIZVEDEN IZ ALGI

Treću generaciju biodizela predstavlja biodizel proizveden iz algi. Biodizel proizveden iz mikroalgi proizvodi i do 30 puta više energije od biodizela proizvedenog klasičnim metodama. Mikroalge su zaslužne za proizvodnju oko 50% kisika u atmosferi, a zbog konzumiranja dušika i ugljikovog dioksida njihova prednost je smanjenje onečišćenja. Biodizel proizveden iz mikroalgi ima slične karakteristike i fizikalna i kemijska svojstva kao i biodizel prve generacije, razlika je u tome što je nova verzija biodizel ekološki prihvatljivija i energetske iskoristivija.

Bez obzira na sve velike prednosti ovog goriva, biodizel proizveden iz algi se slabo proizvodi. Razlog tomu je što je tehnologija za proizvodnju iznimno skupa te je još u stanju razvoja. Biodizel prve generacije je trenutno ekonomski znatno prihvatljiviji.



Slika 5.1. : Farma algi, sustav otvorenih bazena

5.1.2. Metode uzgajanja mikroalgi

Mikroalge se mogu uzgajati na 2 načina, a to su u otvorenim bazenima, ili u zatvorenim sustavima. Zatvoreni sustav je daleko primjenjiviji, jer su uvjeti koji su potrebni za uzgoj mikroalgi lakši za postić. U zatvorenom sustavu mikroalge su direktno hranjene sa ugljikovim dioksidom, zbog lakše kontrole parametara u zatvorenom sustavu kao što su: ugljikov dioksid, voda i temperatura, zatvoreni sustavi omogućuju veću proizvodnju od otvorenih.

5.1.2.1. Uzgajanje mikroalgi u otvorenim bazenima

Sustav otvorenih bazena je baziran na plitkim, otvorenim bazenima dubine od 30 – ak centimetara u koji je potrebno dovoditi ugljikov dioksid koji služi kao hrana mikroalgama. Bazeni su napravljeni na način da alge, voda i nutrijenti cijelo vrijeme cirkuliraju, a to je izvedeno pomoću rotora, koji omogućuje protok i zadržavanje algi u vodi. Bazeni su plitke izvedbe, kako bi alge bile izložene dovoljnoj količini sunčeve svjetlosti (što je veća dubina, količina svjetlosti je sve manja), koja im je potrebna za procese kao što je fotosinteza. Produktivnost se izražava u biomasi proizvedenoj u danu po jedinici slobodne površine. S obzirom da je potreban velik prostor za proizvodnju, ova postrojenja se nazivaju farmama. Farme algi se grade što bliže postrojenjima ugljena, jer su ona glavni izvori ugljikovog dioksida. Visoka razina ugljikovog dioksida, omogućava veći unos ugljikovog dioksida u bazen te na taj način otpadni ugljikov dioksid pretvorili u biodizel.

Otvoreni sustavi su dobri kod velike proizvodnje, jer su manje zahtjevni od zatvorenih sustava, međutim kontaminacija sa drugim vrstama mikroalgi je visoka, što ne daje optimalnu proizvodnju, također su okarakterizirani sa visokom količinom isparavanja i održavanjem potrebne temperature što je zbog utjecaja dubine bazena koja ograničava količinu svjetla koju mikroalge mogu primiti teško izvedivo.

5.1.2.2. Uzgajanje mikroalgi u zatvorenim sustavima

Zatvoreni sustav za uzgoj mikroalgi sačinjen je od fotobioreaktora (slika 5.1.2.2.) koji je najčešće izrađen u obliku cijevi. Princip rada je takav da se plinovi emitirani iz tvornica skupljaju, miješaju sa vodom i ubrizgavaju u fotobioreaktor. Medij dolazi do fotobioreaktora pomoću pumpe gdje se izložen svjetlosti, miješa s algama i vraća u natrag u tank.



Slika 5.1.2.2. : Fotobioreaktor

Prednosti uporabe fotobioreaktora:

- Smanjuje se kontaminacija, ima mogućnost uzgoja samo jedne vrste mikroalgi

- Omogućuje lakšu kontrolu uvjeta za uzgoj (temperatura, intenzitet svjetlosti)
- Sprječava isparavanje vode
- Manji gubitak ugljikovog dioksida

U usporedbi sa otvorenim sustavom, prednosti zatvorenog sustava se očituju u većoj produktivnosti, te smanjenim zagađenjima koje se ne može vršiti putem zraka.

Najveći problem zatvorenog sustava za uzgoj mikroalgi jest cijena njegova postrojenja.

Sustavi hlađenja i kontrole akumulacije kisika su problem u zatvorenim sustavima (procesom fotosinteze nastaje kisik), jer za razliku od otvorenih sustava, kisik ovdje nema mogućnost izlaska u atmosferu. Ovo je veliki problem, jer prevelika količina kisika dovodi do trovanja mikroalgi. Hlađenje fotobioreaktora je još jedan problem, jer razlika temperature okoline tijekom dana i noći je prevelika, te je temperaturu teško održavati konstantnom. Kako bi se održavala konstantom, unutar fotobioreaktora nalazi se izmjenjivač temperature, koji po potrebi zagrijava, ili hladi sustav. Sve navedeno čini ovaj sustav skupim za izgraditi i upravljati, u usporedbi sa sustavom otvorenih bazena. Dok se ne dođe do smanjena cijene, ili pronalaska ekonomičnijeg načina za rješavanje glavnih problema sa kojim se zatvoreni sustav nosi, rad ovog sustava bit će sveden na minimum.

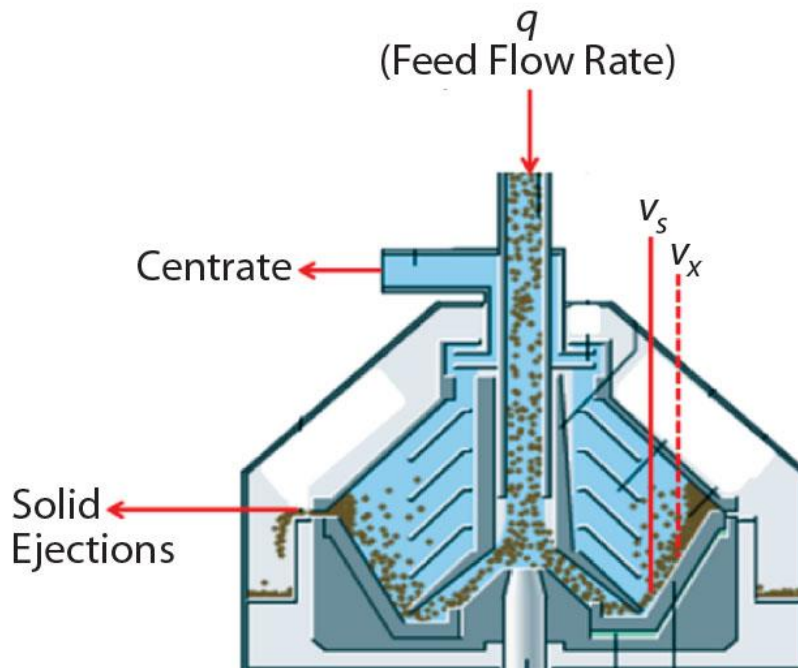
5.1.3. Proces proizvodnje biodizela iz algi

Ciklus uzgoja algi je veoma kratak (oko tjedan dana), što omogućuje veći prinos u usporedbi sa standardnim usjevima (uljana repica). Nakon što je ciklus sazrijevanja završio, slijedi proces žetve, pri kojem se ovisno o vrsti algi koja se uzgaja, primjenjuje zadovoljavajuća tehnologija (sakupljanje i koncentracija biomase algi). Za daljnji proces proizvodnje biodizela važna je separacija sadržaja vode koja je povezana sa sakupljanjem biomase, te se izvodi iz dva koraka:

1. Separacija mikroalgi iz smjese pomoću cjedila procesima elektroforeze, taloženja, plutanja i flokulacije.
2. Odvodnjavanjem mulja od mikroalgi, primjenom filtracije ili centrifugiranja

Filtracija je prvi korak koji se izvodi kako bi se alge izlučile od nečistoća, sa postotkom uspješnosti odvajanja nečistoća do 95%.

Što se tiče koncentracije algi, ona se poboljšava raznim centrifugalnim uređajima (separatori), što je trenutno predstavljeno kao najbrža i najefikasnija metoda za obnavljanje biomase.



Slika 5.1.3. : Separator

Procesom flokulacije smanjuje se potrošnja energije. Nestabilizirane čestice se okupljaju stvarajući veće nakupine, što s vremenom vodi do taloženja. Postoji više tipova flokulacije (kemijska, auto flokulacija, anorganska flokulacija). Flokulacija kao što je kemijska je skup proces, te se stoga koristi auto flokulacija, do koje dolazi prestankom dovođenja ugljikovog dioksida u sustav.

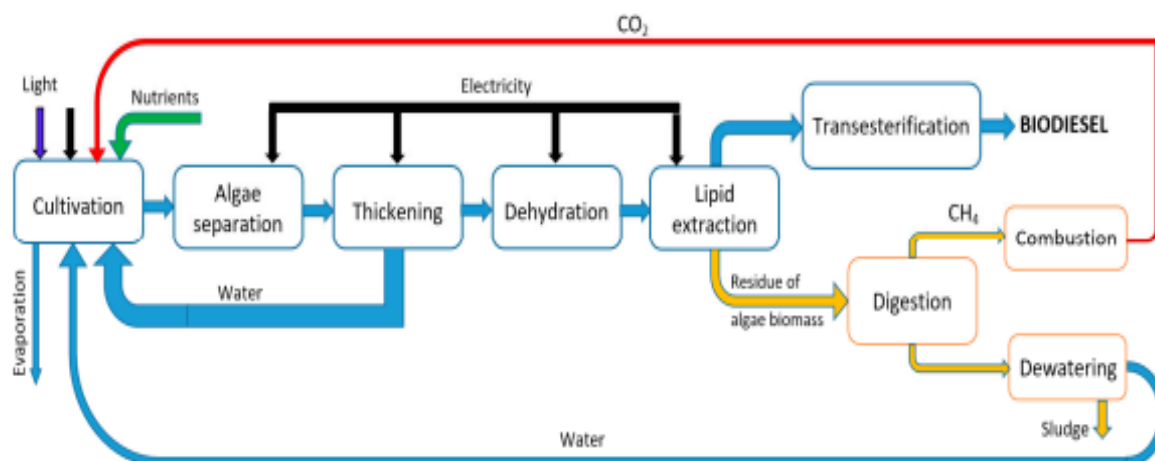
Proces plutanja obilježava mjehuriće zraka koji se vežu za alge i podižu ih na površinu gdje se lakše sakupljaju, nakon čega je potrebno dehidrirati mulj, kako bi bilo moguće nastaviti sa ostalim koracima u proizvodnji biodizela. Sušenje algalne biomase je proces koji iziskuje mnogo energije što ga čini velikim troškom u proizvodnji biodizela. S druge strane, sušenje je neophodno, jer sadržaj vlage sprječava daljnje procese, kao što je transesterifikacija. Postoje razne vrste tehnologija za dehidraciju koje se mogu koristiti u sušenju suspenzije algi od kojih je najpoznatija sušenje suncem. Nakon uspješne dehidracije biomase, slijedi proces ekstrakcije lipida iz biomase što se najčešće izvodi

mehaničkim procesom. Sirovine se u jednom koraku gnječe u preši pod velikim pritiskom, te se proizvodi do 75% ulja iz algi (učinkovitost zavisi o kulturi mikroalge).



Slika 5.1.3.1. : Preša za ekstrakciju ulja

Ekstrakcija lipida se može vršiti i pomoću kemijskog otapala kao što su metanol i etanol. Ovom metodom se efikasnost preobrazbe lipida u biodizel može povećati za 90%, međutim da bi se to postiglo, potrebne su velike količine kemijskog otapala koje je otrovno, također je potrebna i obrada otpadnih voda, što sve u svemu ovu metodu čini veoma skupom. Druge tehnologije kao što je osmozna tehnika su još u fazi razvoja, tako da ukoliko želimo dobiti kvalitetan biodizel iz algi, sve dok se navedene tehnologije u potpunosti ne razviju i ne optimiziraju, ovaj proces će ostati izrazito skup.



Shema sustava proizvodnje biodizela iz algi ¹⁸

6. BIODIZEL KAO BRODSKO GORIVO

U posljednjih nekoliko desetljeća, biodizel kao mješavina sa cestovnim dizelom se zbog zabrinutosti za okoliš sve više i više počeo pojavljivati u cestovnom prometu. Zbog pozitivnih rezultata, koje je biodizel pokazao u cestovnom prometu, pomorska industrija se počela baviti istraživanjem istog.

Dosadašnja istraživanja su pokazala dobre značajke, kao što su: zadovoljavajuće djelovanje na okoliš, dobro zapaljenje i maziva svojstva, no isto tako došlo se do zaključka da može doći do potencijalnih komplikacija po pitanju skladištenja i rukovanja ovakvih vrsta goriva. Oksidacija goriva, dugotrajno skladištenje, lošija svojstva tečenja te taloženje na filterima i drugim izloženim površinama dugotrajni su problemi za koje se još nije našlo adekvatno rješenje.

6.1. Brodovi koji koriste biodizelsko gorivo

Bez obzira što su biogoriva u pomorskoj industriji, još uvijek u fazi istraživanja i što se postrojenja još uvijek nisu prilagodila za uporabu biodizela kao pogonskog goriva, neke kompanije su se okušale te uspjele poboljšati sustav, tako da brodovi mogu koristiti mješavinu fosilnog dizela i biodizela.

Triple – E (slika 6.1.) kontejnerski je brod kompanije Maersk Line koji je 2019. godine koristeći udio od 20% biodizela druge generacije plovio na etapi od 25 000 nautičkih milja,

odnosno od Rotterdama do Šangaja i nazad. Gorivo je omogućila kompanija Shell, a sam biodizel je proizveden iz otpadnog biljnog ulja. Smatra se da je tim pothvatom uštedeno oko 1500 tona ugljikovog dioksida (CO₂) te oko 20 tona sumporovih emisija.



Slika 6.1. : Triple – E

Brod je ime dobio po kraticama koje svako od tri slova e predstavlja, odnosno energetski učinkovit, ekonomski razmjernan i ekološki poboljššan brod. Triple – E je poboljšana verzija Emme Maersk koja je jedan od najvećih kontejnerskih brodova na svijetu. Pod tim se smatra da ima za 20% manje emisije ugljikova dioksida po kontejneru u usporedbi sa najučinkovitijim kontejnerskim brodovima. Ispušni plinovi motora se dovode u turbinu, koja njihovu toplinsku energiju pretvara u mehaničku energiju i na taj način omogućava rad generatora. Samim time smanjuje se potrošnja goriva, a time i emisije CO₂ za oko 9%.

Potaknute rezultatima kompanije Maersk Line, i druge kompanije su počele implementirati biodizel u sustav goriva svojih brodova. Japanska kompanija Kawasaki Kisen Kaisha (K Line) imala je nekoliko podhvata sa biodizelom. Njezin brod za prijevoz vozila Polaris Highway (slika 6.1.2.) 6.11.2021. godine u Nizozemskoj je oprskbljen biogorivom sa kojim su se vršila istraživanja odmah nakon izlaska broda iz europskog područja za kontrolu emisija koji je određen prema propisu 13 aneksa broj 6 MARPOL – a odnosi se na kontrolu emisija dušikovih oksida.



Slika 6.1.2. : Polaris Highway

Zbog uspješnog rada sa biogorivom u svom sustavu, u razdoblju od 24. srpnja do 26. kolovoza 2022. godine K Line kompanija je izvršila još jednu uspješnu plovidbu koristeći biodizel u svom sustavu. Brod koji su koristili ovoga puta je Albion Bay, odnosno brod brod za prijevoz rasutog tereta, kategorije Supramax. Biogorivo su nabavili od kompanije Good Fuels, sa kojima su ujedno i po završetku plovidbe sklopili ugovor, o budućem trgovanju. Brod je plovio na relaciji Singapur – Pakistan, a upotrebom biodizela uspjeli su smanjiti emisije ugljikovog dioksida između 80 i 90 % od proizvodnje goriva, do njegove potrošnje, a da pri tom nema potreba za modificiranjem motora.



Slika 6.1.3. Albion Bay

Francuska tvrtka CMA CGM još jedna je kompanija koja je imala uspješnu plovidbu koristeći biodizel u svom sustavu. Njezin brodov APL Paris (slika 6.1.4.) je od veljače na šestomjesečnom putovanju te plovi gotovo svim trgovačkim rutama. On je prvi brod kompanije u koji se tankao biodizel, od 32 kontjenerska broda u kojima se isto gorvilo planira koristiti. Gorivo koje se koristi je B24 biogorivo, koje se sastoji od 24% udjela metil estera ulja za kuhanje koji je pomiješan sa konvencionalnim gorivom. Prednost ovog goriva je što je u potpunosti u skladu s motorima modernih brodova te povrh toga smanjuje emisije ugljikovih spojeva za 21%. Trenutni tijek razvoja ove kompanije je ulaganje u „dual fuel“ brodove koji se baziraju na pogonu na ukapljeni prirodni plin (LNG), sa motorom koji ima mogućnost uporabe BioLNG – a čime bi se emisije ugljikovog dioksida smanjile za 67%.



Slika 6.1.4. APL Paris

6.2. Budućnost biodizela u pomorstvu

Pomorska organizacija (IMO) je 2018. godine donijela strategiju za reduciranje stakleničkih plinova koji se puštaju u atmosferu putem brodova.

Glavni ciljevi koji se iznešeni su :

1. smanjiti godišnju emisiju stakleničkih plinova iz međunarodnog pomorskog prometa barem za duplo do 2050. godine u usporedbi sa onom iz 2008. godine, i nastojati potpuno ukloniti emisije stakleničkih plinova iz pomorstva čim prije, ako je moguće tijekom ovog stoljeća

2. reducirati intenzitet ugljika u međunarodnoj plovidbi kao prosjek u međunarodnom pomorskom prometu za barem 40% do 2030. godine te 70% do 2050. godine u usporedbi sa emisijama iz 2008. godine.

Sa ovako strogim zakonima, brodarske kompanije moraju djelovati brzo i efikasno ne bi li našle rješenja za navedene stavke. U prethodnom poglavlju je prikazan trenutni smjer djelovanja kompanija po tom pitanju, a to je eksperimentiranje sa biogorivima i njihovim miješanjem sa standardnim fosilnim gorivima, te analizom dobivenih rezultata. Dobiveni rezultati su zadovoljavajući sa ekološkog gledišta, no još puno istraživanja i tehnološkog napretka je potrebno ne bi li ovo gorivo pronašlo stalnu primjenu u pomorstvu. Za sada je njegova primjena minimalna, no možemo očekivati da će se narednih godina sve više i više koristiti. Biodizel kao gorivo, budućnost u pomorstvu već sad pronalazi, ali zbog lošijih karakteristika kao što su niža ogrjevna moć i temperatura tečenja (kada se gorivo usporedi sa standardnim fosilnim gorivom), malo je vjerojatno da će biodizel imati ulogu glavnog pogonskog goriva u pomorstvu, međutim miješanjem sa drugim gorivima, te u određenim situacijama bi mogao pronaći stalnu uporabu u pomorstvu.

7. ZAKLJUČAK

Količina fosilnih goriva u svijetu sve je manja, te povrh toga, njegovim izgaranjem povećava se udio stakleničkih plinova u atmosferi zbog čega nastaje efekt staklenika. Navedeni efekt staklenika djeluje negativno na naš planet; temperature u svijetu sve su više i više, te postepeno dolazi do promjene klime. Zbog tih razloga je potražnja za alternativnim gorivom, koje bi zamijenilo konvencionalna fosilna goriva.

Biodizel je jedno od alternativnih goriva, koji bi u budućnosti mogao zamijeniti fosilna goriva. On je ekološki znatno prihvatljiviji te je po karakteristikama sličan fosilnom dizelu. Glavni nedostatak biodizela jest taj što se najveći udio proizvodnje biodizela, proizvodi iz usjeva koji služe za prehranu ljudi i stoke. Tehnologija za isplativu proizvodnju iz drugih sirovina kao što su alge relativno je nova i još uvijek se nalazi u fazi razvoja. Biodizel ima u budućnosti velikog potencijala da se koristi kao primarno gorivo u svijetu prometa, no sve dok se ne nađe rješenje njegovih glavnih nedostatak, bit će samo alternativno gorivo.

LITERATURA

1. Sinčić D., Biodizel – Svojstva i tehnologija proizvodnje, PBF Zagreb 2008, ISBN 953-96846-8-4 1
2. Bernardes M., Biofuel's engineering process technology, Intechopen 2011, ISBN 9533074809 2
3. Virkes, T., Biodizel u prometu kao čimbenik održivoga razvoja Republike Hrvatske, magistarski rad, FSB Zagreb 2007 3
4. <https://www.ekoloji.com/hr/ekoloji/biyokutle-nedir/>
5. <https://eko.zagreb.hr/biomasa/90>
6. <https://www.bug.hr/znanost/koliko-je-cista-cista-energija-19838>
7. <https://hr.lamscience.com/advantages-disadvantages-biomass-energy>
8. <https://tehnika.lzmk.hr/biogoriva-2/>
9. <https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel>
10. Kiš D.: Iskoristivost uljane repice kao bioenergenta u proizvodnji biodizelskog goriva, Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2004.
11. Karin Shaine Tyson, U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, 2006
12. Alejandro Sales – Production of biodiesel from sunflower oil and ethanol by base catalyzed transesterification, Department of chemical engineering Royal institute of technology, Stockholm, Sweden, June 2011.
13. <https://www.sopa.org/world-soy-oil-production/> tablica broj 3.
14. Production of biofuels via Fischer – Tropsch synthesis, A. Lappas, E. Heracleous, 2016.
15. Alternative Fuels for Internal Combustion Engines, Jorge Martins, Francisco P. Brito
16. Fischer – Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, B.H.Davis, M.L.Ocelli, 2007.
17. Bošnjaković, M., Biodiesel from algae, J. Mech. Eng. Automat., 3 (2013) 179-188
18. Bošnjaković M, Sinaga, N., The perspective of large - scale production of algal biodiesel, 2020.
19. <https://www.edfenergy.com/for-home/energywise/renewable-energy-sources>

20. <https://climate.selectra.com/en/environment/renewable-energy>
21. https://www.chevronmarineproducts.com/content/dam/chevron-marine/fuels-brochure/Chevron_Everything%20You%20Need%20To%20Know%20About%20Marine%20Fuels_v8-21_DESKTOP.pdf
22. <https://www.ship-technology.com/projects/triple-e-class-container-ship/>
23. <https://maritime-executive.com/article/maersk-trials-biofuel-blend-in-triple-e-container-ship>
24. <https://www.manifoldtimes.com/news/k-line-conducts-trial-use-of-marine-biofuel-on-car-carrier-polaris-highway/>
25. <https://www.ship-technology.com/news/k-line-marine-biofuel/>
26. <https://www.cma-cgm.com/news/4082/cma-cgm-launches-global-biofuel-bunkering-trial-in-singapore>
27. <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Cutting-GHG-emissions.aspx>

POPIS SLIKA

<https://www.blissfrombygonedays.com/post/l-exposition-universelle-de-paris-1900> Prvi dizelski motor pogonjen uljem od kikirikija

<https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel> Transesterifikacija

<https://www.plantea.com.hr/uljana-repica/#Karakteristike> Uljana repica

<https://www.geeksforgeeks.org/dynamic-viscosity-formula/> Dinamička viskoznost

<https://www.agroklub.com/sortna-lista/uljarice-predivo-bilje/soja-88/> Soja

<https://www.eubia.org/cms/wiki-biomass/biofuels/biodiesel/> Dijagram proizvodnje biodizela iz različitih sirovina

<https://climateandcapitalism.com/2018/04/24/the-keeling-curve-a-portrait-of-climate-crisis/> Keelingova krivulja

<https://www.ctc-n.org/technologies/co2-bio-mitigating-micro-algae> Fotobioreaktor

<https://bioprocessintl.com/downstream-processing/separation-purification/continuous-solids-discharging-centrifugation-a-solution-to-the-challenges-of-clarifying-high-cell-density-mammalian-cell-cultures/> Separator

<https://making-biodiesel-books.com/all-about-algae/algae-oil-extraction/>
ekstrakciju ulja

Preša za

<https://www.bug.hr/znanost/koliko-je-cista-cista-energija-19838> Biomasa

https://www.fleetmon.com/vessels/albion-bay_9496989_2368216/?language=fr Brodovi
Polaris Highway i Albion Bay

POPIS TABLICA I GRAFIKONA

Tablica 1. : Usporedba značajki dizelskog i biodizelskog goriva

Tablica 2. : Proizvodnja biodizela u Europskoj uniji 2009. Godine

Tablica 3. : Cijene suncokreta [USDA and Census Bureau, 2022.]

Tablica 4. : Proizvodnja sojinog ulja u svijetu u zadnjih 5 godina izraženo u milijunima metričkih tona

Grafikon 1. : Svjetska proizvodnja biodizela između 1991. i 2009.