

**UNIVERZITET CRNE GORE
POMORSKI FAKULTET KOTOR
Doktorske studije Pomorske nauke**

NADA MARSTIJEPOVIĆ ĐURĐIĆ

**OPTIMIZACIJA SASTAVA IZDUVNE EMISIJE IZ BRODSKIH DIZEL
MOTORA UPOTREBOM BIODIZELA DRUGE GENERACIJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

KOTOR, 2024.godine

UNIVERSITY OF MONTENEGRO
FACULTY OF MARITIME STUDIES
Doctoral studies maritimes sciences

NADA MARSTIJEPOVIĆ ĐURĐIĆ

**OPTIMISING THE COMPOSITION OF EXHAUST EMISSIONS FROM
MARINE DIESEL ENGINES USING SECOND-GENERATION
BIODIESEL**

DOCTORAL DISSERTATION

KOTOR, 2024.godine

Podaci i informacije o doktorandu

Ime i prezime: Nada Marstijepović Đurđić

Datum i mjesto rođenja: 26. 10. 1969.

Naziv završenog postdiplomskog studijskog programa: Fizička hemija, Fakultet fizičke hemije Univerzitet u Beogradu i Hemijska tehnologija, Metalurško-tehnološki fakultet Univerzitet Crne Gore

Godina završetka: 2007. i 2008.

Podaci i informacije o mentoru

Ime i prezime: Danilo Nikolić

Titula: Doktor tehničkih nauka

Zvanje: Redovni profesor

Naziv univerziteta i organizacione jedinice: Univerzitet Crne Gore, Pomorski fakultet Kotor

Komisija za ocjenu podobnosti teze i kandidata

Prof. dr Danilo Nikolić, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, mentor

Prof. dr Darko Vuksanović, Univerzitet Crne Gore – Metalurško-tehnološki fakultet

Podgorica, predsjednik komisije

Prof. dr Danilo Đurović, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, član

Komisija za ocjenu doktorske disertacije

Prof. dr Danilo Nikolić, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, mentor

Prof. dr Nikola Račić, Pomorski fakultet Split, Sveučilište u Splitu, predsjednik komisije

Doc. dr Miroslav Vukičević, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, član

Komisija za odbranu doktorske disertacije

Prof. dr Danilo Nikolić, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, mentor

Prof. dr Nikola Račić, Pomorski fakultet Split, Sveučilište u Splitu, predsjednik komisije

Doc. dr Miroslav Vukičević, Univerzitet Crne Gore – Pomorski fakultet Kotor, član

Datum odbrane

17. 12. 2024. godine

ZAHVALNICA

Izuzetnu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Danilu B. Nikoliću za predloženu temu, angažovanje i uputstva tokom istraživanja problematike, te nesebičnu podršku, ukazanu stručnu pomoć, strpljenje i vrijeme koje mi je posvetio prilikom izrade i oblikovanja disertacije.

Zahvaljujem se dr. Seadu Cvrku za pomoć, iskrenu podršku i saradnju.

Na pomoći tokom eksperimentalnog istraživanja zahvaljujem mr Danilu Sekuloviću.

Posebnu zahvalnost dugujem Institutu za transport INTRA u Podgorici, koji mi je odobrio i omogućio tehničke resurse i pomoć tokom cijelog istraživanja.

Zahvalnost dugujem laboratoriji sanitarne hemije u Baru za pruženu tehničku i stručnu pomoć.

Velika zahvalnost porodici i prijateljima na podršci.

Od srca se zahvaljujem svojim roditeljima na neizmjernoj ljubavi, strpljenju, razumijevanju i podršci.

Ovaj rad je realizovan zbog moje dece Dare i Eve, hvala im što postoje!

AUTOR

Podaci o doktorskoj disertaciji

Naziv doktorskih studija: Pomorske nauke, Pomorski fakultet Kotor, Univerzitet Crne Gore

Naslov disertacije: Optimizacija sastava izduvne emisije iz brodskih dizel motora upotrebom biodizela druge generacije

Datum prijave doktorske disertacije: 15. 05. 2013.

Datum sjednice Senata UCG na kojoj je prihvaćena doktorska disertacija:
11. 07. 2013. godine

Rezime disertacije:

Emisija gasova staklene bašte (Greenhouse Gasses GHG) iz pomorskog transporta na globalnom nivou bila je odgovorna za oko 2,89% emisija uzrokovanih ljudskim aktivnostima, prema podacima IMO-a (Međunarodna pomorska organizacija). Njene projekcije ukazuju na to da bi se emisije gasova staklene bašte u ovom sektoru do 2050. godine mogle povećati i za 130% ako se ne preduzmu odgovarajuće mjere, što može ugroziti ciljeve Pariskog sporazuma.

Da bi se značajno smanjile emisije GHG iz pomorskog transporta, poželjne su efikasne mjere na globalnom nivou. Evropska unija (EU) je donijela odluku da kroz Zeleni plan (EU *Green Deal*) postane ugljenično neutralno društvo do 2050. godine. Prateći EU, u julu 2023. godine IMO je napravila iskorak na ovom putu obavezujući se na postupnu dekarbonizaciju pomorskog transporta do 2050. godine. Kao jedna od rješenja u procesu dekarbonizacije pomorskog transporta značajno mjesto zauzimaju alternativna goriva sa smanjenim sadržajem ugljenika i ona koja se mogu proizvesti iz obnovljivih izvora. Takva goriva koja se mogu primijeniti u postojećim brodskim dizel motorima kao „drop-in” goriva jesu biogoriva, sirova biljna ulja i biodizel.

U okviru disertacije je istražena mogućnost primjene biodizela druge generacije proizvedenog od otpadnih sirovina koje su na raspolaganju u Crnoj Gori, otpadnog jestivog palminog i suncokretovog ulja, kao i sirovog ulja komine masline Žutice (autohtona vrsta u Crnoj Gori), za pogon brodskih dizel motora.

Sirovine su podvrgnute postupku transesterifikacije u laboratorijskim uslovima kako bi se proizveo biodizel, nakon čega se umiješao sa čistim niskosumpornim dizel gorivom u tri različite zapremine: 7%, 20% i 25% v/v, te na taj način za potrebe istraživanja proizvelo 10 vrsta različitih goriva/smješa. Smješe su ispitane sa stanovišta energetske parametara i emisije gasovitih zagađivača oksida azota (NO_x), sumpor-dioksida (SO_2) i ugljen-monoksida (CO).

Za potrebe ispitivanja goriva korišćen je dvotaktni sporohodni brodski dizel motor, Burmeister model ALPHA 494 R. Radio je 8.600 sati nakon posljednjeg remonta, i nije bilo nikakvih prilagođavanja za ovaj eksperiment. Takođe, motor nije posjedovao tehnologije za smanjenje emisije gasovitih zagađivača, te je iz tog razloga bio pogodan za ovu vrstu istraživanja.

Ispitivanja su sprovedena kada je brod bio na vezu u luci tokom istog dana - kako bi se obezbijedili isti uslovi na svim režimima rada motora. Mjerenje emisije gasovitih zagađivača izvršeno je za svaki uzorak smješe na režimima od 150, 180 i 210 $^\circ/\text{min}$ radilice motora (vožnja naprijed sa pola snage). Testo 350 MARITIME analizator emisije izduvnih gasova korišćen je u eksperimentu za mjerenje koncentracije gasovitih zagađivača. Analizator je postavljen na galeriji od oko dva metra iznad motora, dok je sonda postavljena u otvore kolektora izduvnih gasova. Donji dio kolektora izduvnih gasova do tačke ubacivanja sonde nije hlađen. Između svakog režima rada motora sprovedeno je mjerenje nakon što su parametri motora, kao što su temperatura rashladne tečnosti i temperatura ulja, bili stabilizovani. Mjerenje obrtnog momenta i snage pogonskog vratila vršeno je postavljanjem dva para mjerača napona (tip KSI21-6/350), povezanih u mostu Wheatstone, na osovinu propelera. Potrošnja goriva mjerena je za svaku brzinu i vrstu goriva, nakon čega su izračunati termički stepen iskorišćenja (BTE) i specifična potrošnja goriva (BSFC).

Svrha izvršenih mjerenja bila je da se utvrde mogućnosti upotrebe obnovljivih i ugljenično neutralnih goriva za pogon brodskih dizel motora sa stanovišta mogućnosti smanjenja gasovitih zagađivača kao što su NO_x , SO_2 i CO .

Ispitivanjem je utvrđeno da se umješavanjem biodizela druge generacije sa niskosumpornim dizel gorivom može smanjiti emisija NO_x. Mogući razlozi smanjenja NO_x su viši cetanski brojevi i niži sadržaj aromatskih jedinjenja mješavina biodizela u poređenju sa dizel gorivom. Takođe, mješavine koje sadrže biodizel napravljen od sirovog ulja komine masline ulja žutice pokazuju nešto manju emisiju NO_x nego mješavine od otpadnog jestivog suncokretovog i palminog ulja, što bi moglo biti posljedica njihovog nižeg sadržaja poliaromatičnih i ukupnih aromatičnih jedinjenja.

Emisija SO₂ zavisi od sadržaja sumpora u gorivu. S obzirom na to da biodizel ne sadrži ova jedinjenja, povećanjem udjela biodizela u smješi utiče se na smanjenje emisije SO₂, a za očekivanje je i smanjenje i emisije sulfatnih čestica.

Emisija CO pri korišćenju smješa sa biodizelom bila je niža u poređenju sa dizel gorivom na niskim i srednjim brzinama motora. Kada se koriste smješe sa biodizelom, zahvaljujući dodatnom kiseoniku koji sadrži biodizel, lokalni odnos vazduh/gorivo tokom sagorijevanja postaje viši, tj. smješa postaje siromašnija, što rezultira smanjenjem emisije CO. Pri poređenju vrsta sirovina za proizvodnju biodizela, smješe koje sadrže biodizel napravljen od otpadnog palminog ulja pokazale su nešto veću emisiju CO u odnosu na druge dvije vrste, bez obzira na brzinu motora. Ovo može biti zbog njegovog većeg sadržaja ugljenika.

Ovim je potvrđeno da se biodizel druge generacije proizveden iz otpadnih jestivih ulja i sirovog ulja komine masline žutice može umiješati do 25 % v/v u dizel gorivo i na taj način smanjiti emisiju gasovitih zagađivača prilikom sagorijevanja u brodskim dizel motorima.

Ključne riječi: otpadno jestivo suncokretovo ulje, otpadno jestivo palmino ulje, ulje komine masline žutice, transesterifikacija, biodizel druge generacije, smješa biodizela i dizel goriva, brodski dvotaktni sporohodni dizel motor, energetski parametri, emisija gasovitih zagađivača

Naučna oblast: Pomorske nauke

Uža naučna oblast: Brodsko inženjerstvo

UDK broj: Određuje UCG

Information on doctoral dissertation

Title of doctoral studies: Maritime Sciences, Maritime Faculty Kotor, University of Montenegro

Dissertation title: Optimization of the composition of exhaust emissions from marine diesel engines using second generation biodiesel

Doctoral dissertation registration date: 15.05.2013.

Date of the session of the UCG Senate where the doctoral dissertation was accepted: July 11th, 2013.

Summary

The emission of greenhouse gasses (GHG) from maritime transport on a global scale has been responsible for about 2.9% of emissions caused by human activities, according to data from the International Maritime Organization (IMO). Their projections indicate that greenhouse gas emissions in this sector could increase by up to 130% by 2050 if appropriate measures are not taken, potentially undermining the goals of the Paris Agreement.

In order to significantly reduce GHG from maritime transport, effective measures on a global scale are desirable. The European Union has decided to become a carbon-neutral society by 2050 through the EU Green Deal. Following EU Green Deal, in July 2023, the International Maritime Organization (IMO) took a step in this direction by committing to gradual decarbonization of maritime transport by 2050. As part of the decarbonization process, alternative fuels with reduced carbon content and that can be produced from renewable sources play a significant role. One such fuel that can be applied in existing marine diesel engines as a "drop-in" fuel are biofuels, biodiesel and raw vegetable oils.

The dissertation explored the possibility of using second-generation biodiesel produced from raw materials available in Montenegro, such as waste edible palm and sunflower oil, as well as waste raw olive pomace oil from olive Žutica (autochthonous in Montenegro), for powering marine diesel engines.

The raw materials underwent transesterification process in laboratory conditions to produce second-generation biodiesel, which was then blended with pure diesel fuel in three different volumes: 7%, 20%, and 25% v/v, resulting in the production of 10 different types of fuels/blends for research purposes. The blends were tested in terms of energy parameters and the emission of gaseous pollutants, nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxide (SO₂), and carbon monoxide (CO).

For the purpose of fuel testing, a two-stroke slow-speed marine diesel engine, Burmeister model ALPHA 494 R, was used. The engine had been running for 8,600 hours since its last overhaul, and no adjustments were made to the engine for this experiment. Additionally, the engine did not possess technologies for reducing emissions of gaseous pollutants, making it suitable for this type of research.

The emissions testing was conducted while the ship was moored during the same day to ensure identical atmospheric conditions. The emission of gaseous pollutants was measured for each fuel sample at engine speeds of 150, 180, and 210 revolutions per minute (rpm) (half-load operation). The Testo exhaust gas analyzer model 350 MARITIME was used in the experiment to measure the concentration of gaseous pollutants. The analyzer was positioned on a platform about two meters above the engine, while the probe itself was placed in the exhaust gas collector inlet. The lower part of the exhaust gas collector up to the probe insertion point was not cooled. Measurements were taken after the engine parameters, such as coolant temperature and oil temperature, had stabilized between each engine operating condition. The torque and power output were measured by installing two pairs of voltage meters (type KSI21-6/350), connected in a Wheatstone bridge, on the propeller shaft. Fuel consumption was measured for each speed and fuel type, while the thermal efficiency (BTE) and specific fuel consumption (BSFC) were calculated.

The purpose of the measurements was to determine the feasibility of using renewable and carbon-neutral fuels to power marine diesel engines in terms of reducing gaseous pollutants such as NO_x, SO₂, and CO.

The testing revealed that blending second-generation biodiesel with diesel fuel can reduce NO_x emissions. Possible reasons for the reduction in NO_x include higher cetane numbers and lower aromatic compound content in biodiesel blends

compared to diesel fuel. Additionally, blends containing biodiesel made from Žutica raw olive pomace oil showed slightly lower NO_x emissions than blends from waste edible sunflower and palm oil, which could be attributed to their lower content of polyaromatic and total aromatic compounds.

SO₂ emissions depend on the sulfur content in the fuel. Since biodiesel does not contain these compounds, increasing the proportion of biodiesel in the blend reduces SO₂ emissions, and a decrease in sulfate particle emissions can also be expected.

CO emissions when using blends with biodiesel were lower compared to diesel fuel at low and medium engine speeds. When biodiesel blends are used, thanks to the additional oxygen contained in biodiesel, the local air/fuel ratio during combustion becomes higher, i.e., the blend becomes leaner, resulting in reduced CO emissions. Comparing the types of raw materials for biodiesel production, blends containing biodiesel made from waste palm oil showed slightly higher CO emissions than the other two types, regardless of engine speed. This may be due to its higher carbon content.

This confirms that second-generation biodiesel produced from waste edible oils and raw olive pomace oil from Žutica olive can be blended up to 25% v/v with diesel fuel, thereby reducing the emission of gaseous pollutants during combustion in marine diesel engines.

Keywords: waste edible sunflower oil, waste edible palm oil, olive pomace oil from Žutica olive, transesterification, second-generation biodiesel, blend of second-generation biodiesel and diesel fuel, marine two-stroke slow-speed diesel engine, energy parameters, emission of gaseous pollutants

Scientific field: Maritime Sciences

Narrower scientific field: Marine engineering

UDK number: To be determined by the University of Montenegro

1. UVOD	17
1.1. Obrazloženje teme	17
1.2. Cilj istraživanja i hipoteze	19
1.3. Metodologija i plan istraživanja	20
1.4. Struktura disertacije	22
2. TEORIJSKA POSTAVKA PRIMJENE BIODIZELA U BRODSKIM DIZEL MOTORIMA	27
2.1. Primjena dizel motora i goriva za brodski pogon	27
2.2. Proces sagorijevanja u dizel motorima	28
2.3. Problematika stvaranja i emisije zagađujućih materija i gasova staklene bašte	34
2.3.1. Stvaranje oksida azota, NO _x	36
2.3.2. Stvaranje oksida sumpora, SO _x	38
2.3.3. Stvaranje čestica, PM	39
2.3.4. Stvaranje ugljen-monoksida, CO	40
2.3.5. Stvaranje i emisija nesagorjelih ugljovodonika, HC	41
2.3.6. Stvaranje ugljen-dioksida, CO ₂	41
2.4. Međunarodna legislativa za ograničavanje emisije zagađivača i gasova staklene bašte u pomorskom transportu	42
2.4.1. Ograničenje emisije NO _x iz brodskih motora	43
2.4.2. Ograničenje emisije SO _x iz brodskih motora	45
2.4.3. Ograničenje emisije CO ₂ iz brodskih motora	47
2.5. Primjena biogoriva u pomorskom transportu	52
2.5.1. Mogućnosti primjene biogoriva u pomorskom transportu	52
2.5.2. Mogućnosti primjene biodizela u pomorskom transportu	61
2.5.2.1. Sirovine za proizvodnju biodizela	61
2.5.2.2. Tehnologija proizvodnje biodizela	67
2.5.2.3. Standardi kvaliteta biodizela	75
2.5.2.4. Specifična svojstva biodizela	79
2.5.2.5. Kapaciteti proizvodnje biodizela	83
2.5.2.6. Zaključna razmatranja u vezi sa primjenom biodizela	86
3. PREGLED ISTRAŽIVANJA	94
3.1. Istraživanje upotrebe biodizela za pogon motora sa unutrašnjim sagorijevanjem	94
4. METODOLOGIJA I PRIPREMA EKSPERIMENTA	110

4.1.	Uvod	110
4.2.	Izbor sirovina za proizvodnju biodizela druge generacije	110
4.3.	Potencijal otpadnog jestivog ulja kao sirovina za proizvodnju biodizela..	111
4.3.1.	Karakteristike otpadnog jestivog ulja.....	113
4.3.2.	Postupak proizvodnje biodizela od otpadnog jestivog ulja	114
4.4.	Ulje iz otpadne materije od proizvodnje maslinovog ulja.....	120
4.4.1.	Postupak proizvodnje biodizela od ulja komine masline	124
4.5.	Laboratorijska proizvodnja biodizela druge generacije	126
4.5.1.	Priprema sirovina za proizvodnju biodizela	127
4.5.2.	Određivanje fizičko-hemijskih svojstava pripremljenih ulja za proizvodnju biodizela druge generacije	128
4.5.3.	Izbor postupka proizvodnje biodizela	131
4.5.4.	Postupak proizvodnje biodizela druge generacije procesom transesterifikacije u laboratorijskim uslovima	132
4.5.5.	Fizičko-hemijske karakteristike proizvedenog biodizela.....	136
4.6.	Izbor i priprema eksperimentalne smješe biodizel/dizel-gorivo	137
4.7.	Izbor brodskog dizel motora.....	138
4.8.	Izbor radnih parametara brodskog dizel motora.....	139
4.8.1.	Postupak mjerenja snage i obrtnog momenta.....	139
4.8.2.	Postupak mjerenja časovne potrošnje goriva	141
4.8.3.	Postupak mjerenja specifične potrošnje goriva	141
4.8.4.	Postupak mjerenja termičkog stepena iskorišćenja	142
4.9.	Izbor mjerne opreme za mjerenje sastava produkata sagorijevanja	142
4.9.1.	Postupak mjerenja izduvne emisije	143
5.	PRIKAZ I ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA	151
5.1.	Parametri rada motora	151
5.2.	Parametri izduvne emisije	157
5.2.1.	Oksidi azota, NO _x	157
5.2.2.	Sumpor-dioksid, SO ₂	159
5.2.3.	Ugljen-monoksid, CO	161
6.	ZAKLJUČAK	169

Spisak slika

Slika 2.1. Faze obrazovanja smješe i sagorijevanja u dizel motorima

Slika 2.2. Dijagram promjene pritiska u odnosu na ugao koljenastog vratila motora koji prikazuje različite faze sagorijevanja

Slika 2.3. Dijagram oslobađanja toplote kod dizel motora

Slika 2.4. Dijagram toka cjelokupnog procesa sagorijevanja u dizel motorima

Slika 2.5. Tipični sastav izduvne emisije iz sporohodnih brodskih dizel motora sa prosječnim sadržajem sumpora od 3 % m/m

Slika 2.6. Tipični sastav izduvne emisije iz srednjohodnih brodskih dizel motora sa prosječnim sadržajem sumpora od 3 % m/m

Slika 2.7. Tipična struktura čestica iz dizel-četvorotaktnih motora

Slika 2.8. Grafički prikaz IMO kriva sadržaja NO_x u skladu sa Aneksom VI konvencije MARPOL 1973/78, koji je stupio na snagu 01. 1. 2011. godine

Slika 2.9. MARPOL 73/78 Aneks VI Reg 14 – % Granice sadržaja sumpora u brodskim gorivima

Slika 2.10. Smanjenje % S u gorivu s različitim mješavinama biogoriva

Slika 2.11. Pregled ambicija i minimalnih indikativnih kontrolnih tačaka u revidiranoj IMO strategiji gasova staklene bašte

Slika 2.12. Proizvodnja biogoriva iz nekoliko sirovina korišćenjem različitih procesa, što rezultira različitim vrstama tečnih biogoriva koja se mogu koristiti u pomorskom transportu

Slika 2.13. Metodologija od „izvora do ponora“ *Well-to-Wake* (WtW)

Slika 2.14. Relativna WTW energija alternativnih goriva, razdvojena na WTT i TTW.

Slika 2.15. Relativna WTT energija alternativnih goriva

Slika 2.16. Relativna TTW energija alternativnih goriva

Slika 2.17. Postojeći i planirani proizvodni kapaciteti za biogoriva podijeljeni po osnovnim kategorijama sirovina. Očekuje se da će planirani projekti proizvodnje biogoriva početi sa radom u periodu od 2023. do 2026. godine

Slika 2.18. Proizvodni pravci *drop-in* biogoriva

Slika 2.19. Sirovine za proizvodnju biodizela

Slika 2.20. Sirovine za proizvodnju biodizela u EU+UK (uključujući HVO)

Slika 2.21. Pojednostavljeni postupak proizvodnje FAME od biljnih ulja i masti

Slika 2.22. Shematski prikaz ukupne reakcije transesterifikacije

Slika 2.23. Reakcija transesterifikacije triglicerida

Slika 2.24. Različite vrste katalizatora koji se mogu primijeniti u postupku transesterifikacije

Slika 2.25. Pregled proizvodnje biodizela (uključujući HVO), ključna globalna tržišta, 2019 – 2025.

Slika 2.26. Poređenje troškova prema nivou cijena goriva iz marta 2022. godine izraženo u eurima po masi u metričkim tonama i energetsom sadržaju u gigadžulima

Slika 4.1 Potrošnja biljnih ulja širom svijeta od 2013/14 do 2022/2023, prema vrsti ulja (u milionima metričkih tona)

Slika 4.2. Tok proizvodnje biodizela iz otpadnog jestivog ulja

Slika 4.3. Obim proizvodnje maslinovog ulja širom svijeta od 2012/13 do 2022/23 (u milionima metričkih tona)

Slika 4.4. Tehnologija koja se uglavnom koristi za proizvodnju maslinovog ulja

Slika 4.5. Shematski dijagram procesnog toka za proizvodnju biodizela iz sirovog ulja komine

Slika 4. 6. Otpadno palmino ulje

Slika 4.7. Otpadno suncokretovo ulja

Slika 4.8. Sirovo ulje komine masline žutice – dio od ostatka nakon proizvodnje maslinovog ulja

Slika 4.9. Postupci zagrijavanja i filtriranja u laboratoriji otpadnog jestivog ulja i ulja komine masline žutice

Slika 4.10. Prikaz dijela proizvedenog biodizela II generacije u laboratorijskim uslovima

Slika 4.11. Mjerni davači postavljeni na osovinu propelera

Slika 4.12. Gasni analizator proizvođača Testo, model 350 maritime

Slika 4.13. Shematski prikaz mjernih pozicija na brodu/brodskom motoru

Slika 5.1. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 150 °/min

Slika 5.2. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 180 °/min

Slika 5.3. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 210 °/min

Slika 5.4. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 150 °/min

Slika 5.5. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 180 °/min

Slika 5.6. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 210 °/min

Slika 5.7. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 150 °/min

Slika 5.8. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 180 °/min

Slika 5.9. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 210 °/min

Slika 5.10. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel-gorivom

Slika 5.11. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.12. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.13. Emisija SO₂ za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.14. Emisija SO₂ za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.15. Emisija SO₂ za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.16. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.17. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel-gorivom, ppm

Slika 5.18. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel-gorivom, ppm

Spisak tabela

Tabela 2.1. Uticaj pojedinih faktora na period zakašnjenja paljenja

Tabela 2.2. Koeficijent emisije CO₂ za različita brodska i alternativna goriva

Table 2.3. MARPOL Aneks VI NO_x granice emisije

Tabela 2.4. C_f bezdimenzioni faktori konverzije

Tabela 2.5. Emitovana količina CO₂ po jedinici energije goriva

Tabela 2.6 Prinos ulja za glavne izvore jestivih i nejestivih ulja

Tabela 2.7. Sadržajem ulja u pojedinim sirovinama za proizvodnju biodizela

Tabela 2.8. Sastav masnih kiselina pojedinih sirovina za proizvodnju biodizela

Tabela 2.9. Fizičko-hemijska svojstva čistih ulja za proizvodnju biodizela

Tabela 2.10. Masne kiseline koje najčešće ulaze u sastav masti i ulja

Tabela 2.11. Pregled prednosti i nedostataka homogenog i heterogenog katalizatora za proizvodnju biodizela

Tabela 2.12. Specifikacija biodizel goriva po standardu EN 14214 i ASTM D6751

Tabela 2.13. Specifikacija dizel goriva prema standardu EN 590:2022

Tabela 2.14. Poređenje zahtjeva za fosilnim brodskim destilatima i rezidualnim gorivima sa svojstvima biodizela

Tabela 2.15. Nečistoće i svojstva biodizela utiču na motore sa unutrašnjim sagorijevanjem

Tabela 2.16. Emisione performanse biogoriva, u poređenju sa brodskim destilovanim gorivima kao referentnim gorivom

Tabela 2.17. EU proizvodnja biodizela (FAME), milioni litara

Tabela 2.18. Glavni proizvođači FAME u EU, milioni litara

Tabela 2.19. Potencijal korišćenog ulja za kuvanje (u EJ/god.) za EU

Tabela 3.1. Ograničenja garancije proizvođača za brodske motore

Tabela 4.1. Glavne promjene i nastala jedinjenja u jestivom ulju prilikom prženja

Tabela 4.2. Sadržaj slobodnih masnih kiselina kod otpadnog jestivog ulja

Tabela 4.3. Hemijska svojstva ulja komine masline

Tabela 4.4. Svojstva FAME od sirovog ulja komine

Tabela 4.5. Osnovna hemijska svojstva otpadnog palminog, suncokretovog i sirovog ulja komine masline žutice

Tabela 4.6. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike otpadnog palminog, suncokretovog i sirovog ulja komine masline žutice

Tabela 4.7. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike proizvedenih biodizela od korištenog palminog i suncokretovog ulja, kao i sirovog ulja komine masline žutice

Tabela 4.8. Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih goriva

Tabela 4.9. Specifikacije brodskog dizel motora

Tabela 4.10. Mjerni opseg i rezolucija instrumenta proizvođača Testo, model 350-MARITIME

Tabela 5.1. Brzina motora, obrtni momenat i efektivna snaga motora

Tabela 5.2. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva u zavisnosti od brzine motora, obrtnog momenta i efektivne snage

Tabela 5.3. Procentualna razlika u potrošnji goriva pri korišćenju smješa sa biodizelom u odnosu na čisto dizel-gorivo

Tabela 5.4. Specifična potrošnja goriva za sve vrste goriva i brzine motora

Tabela 5.5. Termički stepen iskorišćenja za sve vrste goriva i brzine motora

Tabela 5.6. Procentualna razlika termičkog stepena iskorišćenja pri korišćenju smješa sa biodizelom u odnosu na čisto dizel-gorivo

1. UVOD

1.1. Obrazloženje teme

Tehnološki napredak uslovljava sve veću zavisnosti od proizvodnje energije korišćenjem goriva, koja sada uglavnom potiču iz fosilnih izvora [1]. Ideja o upotrebi biljnih ulja kao goriva nastala je istovremeno sa početkom masovnije eksploatacije goriva dobijenih iz sirove nafte. Tridesete godine prošlog vijeka se smatraju pravim počecima istraživanja u vezi sa ovom problematikom jer su se tada pojavila prva publikovana saopštenja [2].

Direktna upotreba biljnih ulja i mješavina kao goriva za savremene dizel motore donosi brojne poteškoće, kao što su smanjenje snage i efikasnosti motora, nastajanja naslaga koksa, zgušnjavanja i geliranja mazivih ulja [3]. Ove poteškoće se pripisuju velikoj viskoznosti (11–17 puta veća od dizel goriva), sadržaju masnih kiselina, oksidaciji i polimerizaciji usljed skladištenja i sagorijevanja, i manjoj isparljivosti koja uzrokuje nepotpuno sagorijevanje [4].

Pomenute poteškoće rješavaju se procesom transesterifikacije biljnih ulja putem kojeg se smanjuju/neutrališu slobodne masne kiseline i viskozitet. U postupku transesterifikacije biljna ulja reaguju s alkoholom uz prisustvo katalizatora i kao produkt dobijaju se esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol [5].

Zbog veoma sličnih svojstava sa dizel-gorivom, biodizel je afirmisan kao alternativno gorivo za dizel motore bez većih modifikacija [6,7,8]. Glavne prednosti biodizela uključuju njegovu proizvodnju iz obnovljivih izvora, te se iz tog razloga smatra ugljenično neutralnim gorivom [9,10].

Prilikom procesa sagorijevanja, u brodskim dizel motorima se oslobađa određena količina toplote i stvaraju produkti sagorijevanja kao što su azot (N_2), kiseonik (O_2), ugljen-dioksid (CO_2), ugljen-monoksid (CO), sumpor-dioksid (SO_2), azotni oksidi (NO_x), nesagorjeli ugljovodonici, vodena para (H_2O) i čestice (PM). Ovi produkti se mogu svrstati u zagađujuće i nezagađujuće, kao i produkte potpunog i nepotpunog sagorijevanja [11]. Od najveće brige po zagađenje vazduha su NO_x , PM i SO_x , dok je sa stanovišta uticaja na klimatske promjene najznačajniji CO_2 .

U cilju zaštite životne sredine, Međunarodna pomorska organizacija IMO posvećuje veliku pažnju očuvanju prirodnih resursa kao i smanjenju emisije zagađivača iz brodskih motora. Međunarodna Konvencija IMO MARPOL ima za cilj sprječavanje i smanjenje zagađenja sa brodova i trenutno obuhvata šest aneksa. Aneks VI se bavi zagađenjem vazduha od brodova, kontrolom emisije oksida azota NO_x i SO_x, kao i ograničenjem emisija staklene bašte kroz povećanje energetske efikasnosti brodova [12].

Takođe, Evropska unija kroz EU Green Deal uvrstila je u svoju legislativu da do 2050. godine sprovede mjere kojima se teži povećanju energetske efikasnosti i smanjenju intenziteta ugljenika u pomorskom transportu, tj. uspostavljanju ugljenično neutralnog kontinenta [13]. Evropska komisija je u julu 2021. predstavila svoj paket prijedloga „Fit for 55” (FF55), koji imaju za cilj smanjenje emisije gasova staklene bašte za 55% do 2030. godine u odnosu na 1990, i obuhvata sve sektore privrede, uključujući i pomorski transport [14].

S obzirom na to da su biogoriva ugljenično neutralna, ponovo se, nakon desetak godina, razmatra mogućnost značajnijeg korišćenja biogoriva (sirova ulja i biodizel) za pogon brodskih motora, s obzirom na to da se u određenom procentu umješavanja sa postojećim dizel gorivima ne zahtijevaju značajnije modifikacije na motoru, tj. smatraju se tzv. „drop-in” gorivima. Ovu činjenicu je potvrdila većina vodećih proizvođača brodskih motora [15]. Kao najveće probleme prilikom testiranja biogoriva naveli su povećanu potrošnju goriva, povećanu emisiju oksida azota NO_x, probleme prilikom dugotrajnog skladištenja biogoriva, i dr.

Crna Gora je u potpunosti zavisna od uvoza fosilnih goriva. Proizvodnja tečnih biogoriva iz obnovljivih izvora, koji su na raspolaganju u Crnoj Gori, predstavlja najbolji način da se ta zavisnost djelimično umani u relativno kratkom vremenskom periodu. Tom nastojanju ide u prilog i Direktiva Evropske unije 2009/28/EC, koja se odnosi na promociju korišćenja energije iz obnovljivih izvora. Crna Gora je članica Međunarodne pomorske organizacije IMO i potpisnica Pariskog sporazuma i kao buduća članica EU mora da ispuni sve nabrojane obaveze.

Nezavisno od budućih međunarodnih obaveza Crne Gore, potreba za povećanim korišćenjem obnovljivih izvora u saglasnosti je sa tehnološki naprednijom,

energetski efikasnijom i na održivom razvoju zasnovanom praksom razvijenih zemalja. Pored direktnih efekata, ekonomskih (smanjenje energetske zavisnosti i trgovinskog disbalansa), ekoloških (upotrebom biogoriva, kao motornih goriva, emituje se manje gasova koji izazivaju efekat staklene bašte i manje zagađujućih materija) i povećanja održivosti u transportnom sektoru (biogoriva su obnovljiv izvor energije), povećala bi se upotreba biogoriva u transportnom sektoru, angažovao bi se domaći investicioni kapital i podstakla domaća proizvodnja.

1.2. Cilj istraživanja i hipoteze

Iz gore navedenog proizlazi i cilj istraživanja: da se odredi najkvalitetnija vrsta biodizela II generacije (od otpadnih uljanih sirovina koje su na raspolaganju u Crnoj Gori) sa stanovišta sastava izduvne emisije gasova i radnih parametara brodskog dizel motora.

Istražena je mogućnost proizvodnje biodizela druge generacije od otpadnih materija koje su na raspolaganju u Crnoj Gori i njihova primjena kao pogonskog goriva za brodske dvotaktne sporohodne dizel motore sa aspekta emisije zagađivača NO_x, CO i SO₂. Pri odabiru sirovina za proizvodnju biodizela druge generacije, posebna pažnja se posvećuje odabiru otpadnih uljanih sirovina koje su lako dostupne na teritoriji Crne Gore.

Za proizvodnju biodizela II generacije će se koristiti tri različite sirovine, otpadno jestivo suncokretovo ulje, otpadno jestivo palmينو ulje i otpadno sirovo ulje komine masline žutica.

Za istraživanja će se koristiti brodski dvotaktni sporohodni dizel motor na brodu Mornarice Crne Gore.

Istraživanje se zasniva na sljedećim hipotezama:

1. Moguće je proizvesti u laboratorijskim uslovima biodizel druge generacije putem procesa transesterifikacije iz otpadnih jestivih ulja (suncokretovo i palmينو) i sirovog ulja komine masline žutice koja se mogu sakupiti na teritoriji Crne Gore.

2. Moguće je primijeniti biodizel druge generacije proizveden od otpadnog jestivog palminog i suncokretovog ulja, i od sirovog ulja komine masline žutica, kao pogonsko gorivo, u smješi sa dizel gorivom sa 7%, 20% i 25% v/v udjela (B7, B20 i B25), kod brodskih dvotaktnih sporohodnih dizel motora sa stanovišta radnih parametara motora i uticaja na materijale u sistemu dovoda goriva.
3. Moguće je smanjiti emisije gasovitih zagađivača iz brodskih dvotaktnih sporohodnih dizel motora, NO_x, SO₂ i CO, primjenom biodizela druge generacije proizvedenog od otpadnog jestivog palminog i suncokretovog ulja, i od sirovog ulja komine masline Žutice, u smješi sa dizel gorivom do 25%.

1.3. Metodologija i plan istraživanja

Predmet istraživanja je biodizel druge generacije proizveden od otpadnih materija koja su na raspolaganju u Crnoj Gori i njihova primjena kao pogonskog goriva za brodske motore. Istraživanje ima za cilj određivanje najpogodnije vrste biodizela druge generacije proizvedene od otpadnih materija za primjenu u brodskim dizel motorima sa aspekta uticaja na radne parametre brodskih dizel motora i emisije gasovitih zagađivača.

Za proizvodnju biodizela druge generacije korišćene su tri različite sirovine: otpadno jestivo suncokretovo ulje, otpadno jestivo palmino ulje i sirovo ulje komine masline žutice.

Transformacijom otpadnih ulja u biodizel sproveo se postupak transesterifikacije. U laboratorijskim uslovima za postupak transesterifikacije otpadnog ulja se koristio CH₃OH i NaOH, a kao produkti dobijani su esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol. Laboratorijski su utvrđene fizičko-hemijske karakteristike biodizela druge generacije.

U laboratorijskim uslovima za eksperiment pripremljene su smješe biodizel/dizel-gorivo od 0%, 7%, 20% i 25% v/v biodizela u dizel-gorivu i dobijeno je 10 vrsta goriva (D, DS7, DS20, DS25, DP7, DP20, DP25, DM7, DM20 i DM25). Laboratorijski su utvrđene fiziko-hemijske karakteristike dobijenih 10 smješa biodizel/dizel goriva u akreditovanoj laboratoriji za ispitivanje nafte i naftnih derivata Instituta

za transport doo u Podgorici. Goriva su ispitana sa stanovišta energetskih parametara i emisije gasovitih zagađivača oksida azota, sumpor-dioksida i ugljen-monoksida.

Eksperimentalne smješe biodizel/dizel goriva (D, DS7, DS20, DS25, DP7, DP20, DP25, DM7, DM20 DM25) upotrebljene su za pogon brodskog dizel motora (u stvarnim uslovima plovidbe). Za potrebe ispitivanja goriva korišćen je dvotaktni sporohodni brodski dizel motor, model ALPHA 494 R proizveden od strane LITOSTROJ Ljubljana (Slovenija) pod Burmeister licencom. Motor nije posjedovao tehnologije za smanjenje emisije gasovitih zagađivača, te je iz tog razloga bio pogodan za ovu vrstu istraživanja.

Eksperimentalna ispitivanja su sprovedena kada je brod bio vezan tokom istog dana - kako bismo imali identične atmosferske uslove.

U radnim uslovima reverzibilno dvotaktno sporohodnog četvorocilindričnog brodskog dizel motora eksperimentalno su ispitani: sastav izduvne emisije, radni parametri brodskog dizel motora: snaga i obrtni momenat, mjerenje časovne potrošnje goriva, mjerenje specifične potrošnje goriva i mjerenje termičkog stepena iskorišćenja.

Mjerenje emisije gasovitih zagađivača izvršeno je za svaki uzorak goriva na režimima od 150, 180 i 210 $\text{ob} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{ob} / \text{min}^{-1}$) radilice motora (vožnja naprijed s pola snage). Gasni analizator emisije izduvnih gasova korišćen je za mjerenje koncentracije gasovitih zagađivača. Analizator je postavljen na galeriji oko dva metra iznad motora, dok je sonda postavljena u otvore kolektora izduvnih gasova. Donji dio kolektora izduvnih gasova do tačke ubacivanja sonde nije hlađen. Između svakog režima rada motora sprovedeno je mjerenje nakon što su parametri motora, kao što su temperatura rashladne tečnosti i temperatura ulja, bili stabilizovani. Mjerenje obrtnog momenta i snage pogonskog vratila vršeno je postavljanjem dva para mjerača napona tip KSI21-6/350, povezanih u mostu Wheatstone, na osovinu propelera. Potrošnja goriva mjerena je za svaku brzinu i vrstu goriva, kao i termički stepen iskorišćenja (BTE) i specifična potrošnja goriva (BSFC).

Svrha izvršenih mjerenja bila je da se utvrde mogućnosti upotrebe obnovljivih i ugljenično neutralnih goriva za pogon brodskih dizel motora sa stanovišta

mogućnosti smanjenja gasovitih zagađivača kao što su oksidi azota (NO_x), sumpor-dioksid (SO₂) i ugljen-monoksid (CO).

Eksperimentalnim istraživanjem dobijeni podaci su obrađeni i upoređeni.

1.4. Struktura disertacije

U poglavlju 1 doktorske disertaciji dat je osvrt na problematiku vezanu za negativne efekte po kvalitet vazduha i uticaj na globalno zagrijavanje od strane brodarstva i mjere koje pružaju Svjetska pomorska organizacija i Evropska unija u cilju njihove regulacije i prelaska na pogon obnovljivim izvorima energije, uključujući i biogoriva. Iz toga je proizašao i cilj ove disertacije, a to je da se utvrde mogućnosti proizvodnje biodizela iz otpadnih materija koje se mogu sakupiti na teritoriji Crne Gore, kao i mogućnost smanjenja gasovitih štetnih komponenti iz izduva brodskih motora. Dat je pregled metodologije i plana rada.

U poglavlju 2 dat je teorijski uvid primjene biodizela u brodskim dizel motorima u procesu formiranja smješe sagorijevanja kod dizel motora. Navedene su faze obrazovanja smješe i sagorijevanje u dizel motorima, faktori koji utiču na sagorijevanje, kao i fiziko-hemijski procesi u toku sagorijevanja. Produkti koji nastaju tokom procesa sagorijevanja su N₂, O₂, CO₂, CO, SO₂, SO, PM čestice, kao i isparljiva organska jedinjenja – VOC, čije su emisije ograničene iz brodskih dizel motora. Ograničenje emisije zagađivača i gasova staklene bašte u pomorskom transport određuje IMO – pomorska međunarodna organizacija. U istom poglavlju opisuju se različita svojstva goriva koja se koriste, kao i mješavine klase FAME destilata (DFA, DFZ i DFB), uključujući mješavine biogoriva koje sadrže 7% v/v FAME u kategoriji destilatnih goriva. Osim ISO 8217 standarda, definisan je i standard kvaliteta biodizela EN 14214 ili ASTM D6751.

Biogoriva za Pomorski transport klasifikuju se u četiri grupe: biodizeli, bio-alkoholi, bio-ulja i gasovita biogoriva. Biodizeli i bio-alkoholi mogu poslužiti kao *drop-in* goriva za destilatna brodska goriva; bio-ulja su pogodna kao dodaci koji mogu zamijeniti konvencionalna brodska (teška i destilatna) goriva HFO, VLSFO i ULSFO. Takođe, biogoriva se često razmatraju u kontekstu dekarbonizacije pomorskog transporta, što treba razumjeti kao njihovu prednost u smislu

potencijalnog smanjenja emisije u poređenju sa konvencionalnim fosilnim gorivima. Biogoriva se mogu posmatrati kao ugljenično neutralna, jer se biogeni CO₂ apsorbovan od strane sirovina tokom svog života vraća u atmosferu nakon procesa sagorijevanja. U okviru WTW proračuna, apsorbovani ugljenik se često računa kao negativna emisija u okviru WTT emisije, dok su emisije iz sagorijevanja uporedive fosilnim gorivima, TTW.

U istom poglavlju navode se sirovine za proizvodnju biodizela prve, druge i treće generacije. Za tehnologiju proizvodnje biodizela primijenjena je reakcija transesterifikacije sa alkoholom uz prisustvo katalizatora. Na reakciju transesterifikacije utiču mnogi faktori: slobodne masne kiseline (SMK), sadržaj vode, vrsta alkohola u procentu koji se koristi, koncentracija katalizatora, temperature i vrijeme reakcije, i brzina i način miješanja.

Svojstva biodizela su različita u odnosu na dizel-gorivo zbog uticaja skladištenja, transporta i upotrebe. Ta specifična svojstva biodizela su: kinematska vrijednost, niskotemperaturno gorivo, oksidaciona stabilnost, jodni broj, kiselinski broj, donja toplotna moć, sadržaj vode i sedimenata, hidroskopsko svojstvo, cetanski broj, mazivost i kompatibilnost biodizela sa materijalom. U poglavlju 2 prikazana je proizvodnja biodizela na evropskom i svjetskom nivou, kao i prednosti i nedostaci primjene biodizela.

U poglavlju 3 navodi se primjena biodizela kao brodskog goriva testirana u nekoliko istraživačkih programa. Sprovedena istraživanja su utvrdila da se biodizel može bez problema dodavati dizel-gorivu do 7–10%. Ova istraživanja dala su prednosti primjene biodizela za pogon brodskih motora kao i potencijalne probleme. Više istraživača proučavalo je uticaj biodizela na potrošnju goriva u brodskim dizel motorima BSFC i BTE.

Autori u istom poglavlju ukazuju na prednosti primjene i uticaj biodizela u brodskim dizel motorima na PM čestica, kao i na gasove izduvne emisije CO, CO₂, SO₂, HC i NO_x.

U poglavlju 4 opisan je predmet istraživanja i mogućnost proizvodnje biodizela druge generacije od otpadnih sirovina koje su na raspolaganju u Crnoj Gori i njihova primjena kao pogonskog goriva za brodske motore. Za proizvodnju biodizela u laboratorijskim uslovima procesom transesterifikacija koriste se

otpadna ulja (suncokretovo i palmino) i otpadno sirovo ulje komine masline (barska Žutica). Za sprovođenje procesa transesterifikacije ulja izabrani su metanol i natrijum-hidroksid. Date su fizičko-hemijske karakteristike i svojstva otpadnih ulja, proizvedenog biodizela i smješa. Takođe, u istom poglavlju opisuje se priprema eksperimentalne smješe proizvedenog biodizel i dizel goriva, i to: izbor udjela biodizela druge generacije u smješi sa dizel gorivom (7 %, 20 % i 25 % v/v biodizela u dizel-gorivu). Date su fiziko-hemijske karakteristike i svojstva otpadnih ulja, proizvedenog biodizela i smješa. Za ispitivanja pripremljenih smješa je izabran reverzibilni dvotaktni sporohodni četvorocilindrični brodski dizel motor sa unakrsnim protokom – Burmeister model ALPHA 494 R. Mjerenje obrtnog momenta i snage motora propelera vršeno je pomoću mjerača napona. Potrošnja goriva mjerena je za svaku brzinu i vrstu goriva i određeni su BSFC i BTE.

Za mjerenje sastava izduvnih gasova, glavnog broskog dizel motora na školskom brodu Jadran korišćen je prenosni gasni analizator Testo model 350 MARITIME za mjerenje koncentracije SO₂, CO i NO_x u izduvnim gasovima motora. Mjerenje obrtnog momenta i snage pogonskog vratila vršeno je mjeračem napona tip KS 121-6/350, elektronskim mjernm uređajem Spider 8 i Softver Catman 3.0. Svrha izvršenih mjerenja dala je trendove gasovitih emisija u odnosu na različite vrste i sadržaj biodizela druge generacije u mješavinama za motorni dizel motor u upotrebi.

U poglavlju 5 disertacije su analizirani rezultati istraživanja. Mjerenje obrtnog momenta i snage motora propelera vršeno je pomoću mjerača napona. Povećanjem broja obrtaja motora povećan je obrtni momenat i efikasna snaga na vratilu. Za konstantne parametre motora, časovna potrošnja goriva i BSFC su veći prilikom korišćenja smješa biodizel/dizel gorivo, i rastu sa procentualnim učešćem biodizela u smješi. Osnovni razlog je taj što biodizel i smješe imaju nižu toplotnu moć u odnosu na čisto dizel gorivo. Smješe biodizela od otpadnog palminog ulja su pokazale najmanja odstupanja u časovnoj potrošnji goriva i BSFC u odnosu na primjenu čistog dizel goriva. BTE raste kako se povećava brzina motora. BTE smješa biodizela od otpadnog jestivog palminog ulja je nešto veća nego u slučaju primjene čistog dizel goriva. BTE smješa od otpadnog jestivog suncokretovog ulja i

smješa biodizela ulja komine masline nešto je manja nego u slučaju primjene čistog dizel goriva.

Količina NO_x povećana je sa povećanjem broja obrtaja motora. Emisija NO_x je niža prilikom korišćenja mješavina biodizela u odnosu na čisto dizel gorivo, pri svim brzinama motora. Povećanjem sadržaja biodizela u smješi goriva sa 7% na 25% javlja se trend smanjenja emisije NO_x. Emisija SO₂ iz motora sa pogonom na biodizel je bila manja u poređenju sa dizel gorivom. Emisija CO je blago porasla sa povećanjem broja obrtaja motora od 150 na 180 °/min, dok se značajno povećala sa povećanjem broja obrtaja motora od 180 na 210 °/min.

Upoređujući vrste sirovina za proizvodnju biodizela, smješe koje sadrže biodizel napravljen od otpadnog palminog ulja pokazale su nešto veću emisiju CO u odnosu na druge vrste, bez obzira na brzinu motora. Ovo može biti zbog njegovog većeg sadržaja ugljenika.

U poglavlju 6 dat je zaključak sa rezultatima kojima se potvrđuju hipoteze.

LITERATURA

1. Gumus, M., Sayin, C. and Canacki, M. (2010) Effect of Fuel Injection Timing on the Injection, Combustion, and Performance Characteristics of a Direct-Injection (DI) Diesel Engine Fueled with Canola Oil Methyl Ester-Diesel Fuel, Blends. *Energy Fuels*, 24, 3199-3213. <http://dx.doi.org/10.1021/ef9014247>
2. McCarthy, P., Rasul, M.G. and Moazzem, S. (2011) Analysis and Comparison of Performance and Emissions of an In-ternal Combustion Engine Fuelled with Petroleum Diesel and Different Bio-Diesels. *Fuel*, 90, 2147-2157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.010>
3. Danilo Sekulović, "Upotrebe biodizela kao motornog goriva", Magistarski rad, Mašinski fakultet Univerzitet Crne Gore, 2011.
4. Deshmukh, S., & Bhuyar, L. (2008). Transesterified Hingan (Balanites) oil as a fuel for compression ignition engines. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.017>

5. Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel - A comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Vienna, Austria (2005).
6. Alptekin, E. and Canacki, M. (2009) Characterization of the Key Fuel Properties of Methyl Ester-Diesel Fuel Blends. *Fuel*, 88, 75-80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.023>
7. Kinast, A.J. (2001) Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel-Diesel Blends. National Renewable Energy Laboratory, Golden.
http://www.biofuels.coop/archive/biodiesel_report.pdf
8. National Bio-Diesel Board (2009) What Is Bio-Diesel? <http://biodiesel.org/docs/ffs-basics/benefits-of-biodiesel.pdf?sfvrsn=4>
9. Wyatt, V.T., Hess, M.A., Dunn, R.O., Foglia, T.A., Haas, M.J. and Marmer, W.N. (2005) Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82, 585-591. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-005-1113-2>
10. DNV, Biofuels in shipping, White paper, 2023,
<https://www.dnv.com/Publications/biofuels-in-shipping-243614>
11. Woodyard, D. (2008). Exhaust Emissions and Control. *Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines* (Ninth Edition), 61-86.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8984-7.00003-5>
12. <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Index-of-MEPC-Resolutions-and-Guidelines-related-to-MARPOL-Annex-VI.aspx>
13. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
14. European Maritime Safety Agency (2022), Update on potential of biofuels in shipping, EMSA, Lisbon
15. Mohd Noor, C., Noor, M., & Mamat, R. (2018). Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 127-142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>

2. TEORIJSKA POSTAVKA PRIMJENE BIODIZELA U BRODSKIM DIZEL MOTORIMA

2.1. Primjena dizel motora i goriva za brodski pogon

Industrija kontinuirano radi na unapređenju dizel motora od samog njegovog izuma u 19. vijeku. Danas su dostupni u različitim oblicima i formama.

Oni su od suštinskog značaja za pogon i proizvodnju električne energije kako kod manjih plovila i jahti, tako i kod komercijalnih. S obzirom na veličinu i namjenu plovila, dizel motori za njihove potrebe mogu se klasifikovati na sljedeći način [1]:

- prema mjestu ugradnje na brodu na vanbrodske i (unutar)brodske;
- prema svrsi na glavne motore koji pokreću plovilo i pomoćne za proizvodnju električne energije;
- prema brzini obrtanja motora ili brzini klipa na sporohodne (0-300 °/min), srednjohodne (300-1000 °/min) i brzohodne (>1000 °/min);
- prema konstrukciji i broju ciklusa na dvotaktne i četvorotaktne, i
- prema vrsti goriva koja koriste.

Različita svojstva goriva potrebna su za različite vrste brodskih dizel motora. Za vanbrodske dizel motore i manje brodske motore namijenjene pogonu manjih plovila i jahti, koriste se laka dizel goriva koja su suštinski identična sa lakim dizel gorivom namijenjenim motornim vozilima prema standardu EN 590 [2]. Jedina razlika je u zahtjevu koji određuje tačku paljenja, koja za sva brodska goriva iznosi najmanje 60°C, u skladu s zahtjevima Međunarodne konvencije o zaštiti ljudskog života na moru (International Convention for the Safety of Life at Sea – SOLAS) [3].

Za pogon komercijalnih plovila koriste se goriva koja spadaju pod jednu od vrsta definisanih međunarodnim standardom ISO 8217:2017, koji obuhvata konvencionalne rezidualne i destilatne klase goriva. Standard – Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels – definiše zahtjeve za goriva na bazi nafte za upotrebu u brodskim dizel motorima i kotlovima prije tretmana na brodu. Postoji sedam kategorija destilatnih goriva i šest rezidualnih

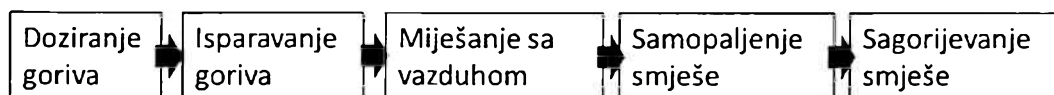
goriva. ISO 8217 standard definiše gorivo kao ugljovodonike iz nafte, nafte iz pijeska i škriljaca, te ugljovodonike iz sintetičkih ili obnovljivih izvora sličnih po sastavu destilatnim gorivima iz nafte. Gdje je dozvoljeno, uključuje mješavine prethodno pomenutih proizvoda sa komponentom metal-estera masnih kiselina (FAME) i pruža specifikacije za destilatne (DM) klase, destilatne FAME (DF) klase i rezidualne (RM) klase brodskih goriva. Izdanje ISO 8217 iz 2017. godine uvelo je dodatne klase FAME destilata (DFA, DFZ i DFB klase), uključujući odredbe za mješavine biogoriva koje sadrže do 7% v/v FAME u kategoriji destilatnih goriva. Unutar ISO 8217 standarda, FAME koji se koristi za miješanje definisan je standardom kvaliteta EN14214 ili ASTM D6751 [4].

Trenutno, tehnički komitet ISO-a (ISO TC28/SC4/WG6) razvija zahtjeve za svaku klasu brodskog goriva koja bi mogla omogućiti do 50% mješavinu FAME koja zadovoljava standarde kvaliteta ASTM D6751 ili EN 14214 [5].

2.2. Proces sagorijevanja u dizel motorima

Procesi formiranja smješe i sagorijevanja su ključne i izuzetno složene faze u radu dizel motora. Izlazne karakteristike dizel motora, kao što su potrošnja goriva i sastav izduvne emisije, direktno zavise od navedenih procesa.

Tokom procesa formiranja smješe sagorijevanja kod dizel motora više uzastopnih faza se odvija istovremeno u cilindru motora, slika 2.1. U suštini, prve tri faze na slici 2.1. čine obrazovanje smješe, a zadnje dvije faze sagorijevanje te smješe.



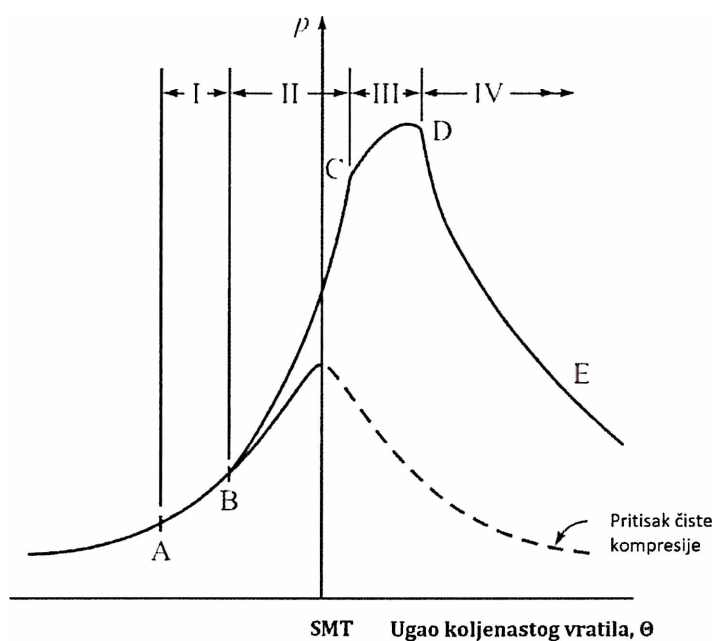
Slika 2.1. Faze obrazovanja smješe i sagorijevanja u dizel motorima [6]

Stvaranje smješe je u direktnoj zavisnosti od sistema ubrizgavanja goriva, prirode kruženja vazduha i turbulencije u cilindru, i karakteristika mlaza dizel goriva. Osnovni faktor koji utiče na sagorijevanje kod dizel motora je sam proces stvaranja smješe. Sljedeći faktor koji utiče na sagorijevanje jeste period kašnjenja paljenja i razvoj mlaza nakon zapaljenja, tj. brzina sagorijevanja. Sagorijevanje kod dizel

motora je heterogeno, tj. kombinacija sagorijevanja prethodno izmiješane smješe i difuzionog sagorijevanja [6].

Proces sagorijevanja u dizel motoru se može analizirati korišćenjem dijagrama na slici 2.2 [7]. Proces sagorijevanja kod dizel motora se može podijeliti na četiri karakteristične faze, usljed njegove izrazite kompleksnosti i osjetljivosti kao dijela energetske transformacije [8]:

- period zakašnjenja paljenja;
- period burnog ili neregulisanog sagorijevanja;
- period regulisanog sagorijevanja;
- period dogorijevanja.



Slika 2.2. Dijagram promjene pritiska u odnosu na ugao koljenastog vratila motora koji prikazuje različite faze sagorijevanja [9]

Period zakašnjenja paljenja (Slika 2.2, proces od A do B) prva je faza i predstavlja ugaono ili vremensko zakašnjenje paljenja nakon početka ubrizgavanja goriva [7]. Izražava se u stepenima koljenastog vratila ($^{\circ}KV$), odnosno od ugla zaokreta koljenastog vratila ili u sekundama (milisekundama), koje protekne od početka ubrizgavanja goriva do momenta pojave vidljivog plamena i početka sagorijevanja.

S obzirom na to da sagorijevanje u ovoj fazi traje jako kratko, nije uočeno primjetno odstupanje dijagrama pritiska od krive kompresije čistog vazduha.

U ovom periodu se odigrava veliki broj fizičko-hemijskih procesa koji značajno utiču na dalji tok sagorijevanja.

Fizički procesi su [9]:

1. dezintegracija mlaza goriva i stvaranje kapljica;
2. zagrijavanje tečnog goriva i isparavanje kapljica;
3. difuzija para goriva u vazduh uz stvaranje smješe u granicama upaljivosti.

Hemijski procesi su [9]:

1. razlaganje (dekompozicija) težih u lakša ugljovodonična jedinjenja;
2. pretplamene hemijske reakcije između razloženih jedinjenja i kiseonika.

Fizičko-hemijski procesi se preklapaju, a brzina hemijske reakcije se povećava kako se pare goriva i vazduh međusobno miješaju. Smatra se da prvim dijelom perioda zakašnjenja paljenja dominiraju fizički procesi koji rezultiraju u formiranje zapaljive smješe. Drugim dijelom perioda zakašnjenja paljenja dominiraju hemijski procesi koje dovode do samopaljenja smješe.

Nakon završetka svih fizičko-hemijskih reakcija, stvoreni su uslovi za samopaljenje i brži tok lančanih reakcija sagorijevanja ugljovodoničnih molekula [7].

Dužina prve faze jako je važna za dalji tok sagorijevanja. Ako je ovaj period duži, znači da će u sljedećem toku procesa odjednom burno sagorjeti veća količina goriva, što daje nagli porast pritiska i temperature, ali i visoke vrijednosti ovih veličina. Zbog toga treba uraditi takvo upravljanje procesom da period zakašnjenja paljenja bude što kraći [8].

Složenost procesa koji se odvijaju u cilindru dizel motora u toku perioda zakašnjenja paljenja, potvrđuje da dužina ovog procesa zavisi od faktora vezanih za proces ubrizgavanja goriva, vrstu i kvalitet goriva, formiranje smješe i eksploataciju motora [9]. U tabeli 2.1. je dat pregled uticaja pojedinih faktora na trajanje perioda zakašnjenja paljenja.

Tabela 2.1. Uticaj pojedinih faktora na period zakašnjenja paljenja [9]

Povećanje vrijednosti	Uticaj na period zakašnjenja paljenja	Razlog
Cetanski broj goriva	Smanjuje	Smanjuje temperature samopaljenja
Ranije ubrizgavanje	Povećava	U momentu ubrizgavanja u cilindru vladaju manji pritisak i temperature
Kasnije ubrizgavanje	Povećava	Povećani toplotni gubici
Stepen kompresije	Smanjuje	Povećava pritisak i temperature u cilindru motora. Smanjuje temperature samopaljenja goriva
Pritisak i zakon ubrizgavanja goriva, veličina kapljica	Smanjuje malo	Površina kapljica raste a time i kontaktna površina sa vrelim vazduhom, što smanjuje period zakašnjenja paljenja. Smanjuje se momentum, što povećava period zakašnjenja paljenja
Temperatura usisnog zraka	Smanjuje	Povećava temperature zraka
Temperatura rashladne tečnosti	Smanjuje	Povećava temperature zidova cilindra a time i vazduha
Temperatura goriva	Smanjuje	Brže isparavanje, podstiče reakcije
Pritisak na početku kompresije	Smanjuje	Povećava se pritisak na početku ubrizgavanja
Opterećenje motora	Smanjuje	Temperature rezidualnih gasova i zidova cilindra se povećava
Brzina motora	Smanjuje u ms, povećava u °KV	Toplotni gubici se smanjuju tokom kompresije
Odnos vazduh/gorivo	Povećava	Manje temperature zidova cilindra i sagorijevanja
Veličina motora	Smanjuje	Manji odnos površina-zapremina, manji toplotni gubici koji rezultiraju u višojim temperaturama komprimiranog zraka
Vihorno kretanje vazduha u cilindru motora	Smanjuje	Povećava isparavanje i miješanje, smanjuje gubitak toplote, povećava temperature smjese
Recirkulacija izduvnih gasova (EGR – Exhaust Gas Recirculation)	Povećava	Manja koncentracija kiseonika

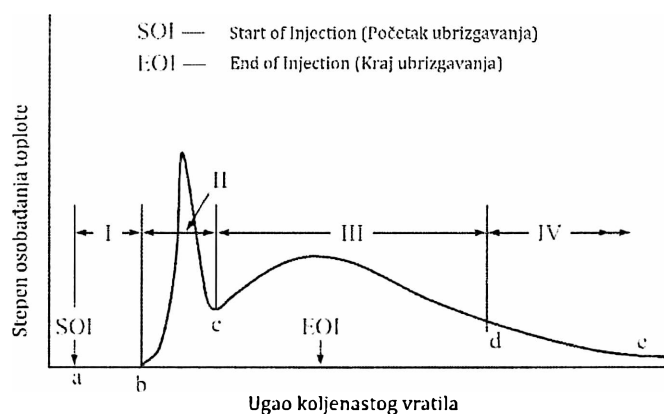
Drugu fazu procesa sagorijevanja čini period burnog ili neregulisanog sagorijevanja goriva (Slika 2.2, proces od B do C) ubrizganog u toku perioda zakašnjenja paljenja, koje je dostiglo granicu upaljivosti. Ovaj period se može računati od kraja perioda odgađanja paljenja do tačke maksimalnog pritiska na indikatorskom dijagramu. Tokom ove faze dolazi do veoma burnog sagorijevanja količine goriva koja je dospjela u cilindar za vrijeme perioda zakašnjenja paljenja i

goriva ubrizganog na početku druge faze, tj brzine pripreme smješe. U ovoj fazi, takođe, započinje efektivno oslobađanje toplote iz goriva. Posljedica ovako naglog sagorijevanja nagomilanih, relativno većih količina goriva je veliki porast pritiska u drugoj fazi. Brzina porasta pritiska definiše se gradijentom pritiska ($dp/d\theta$). Ovaj gradijent pritiska treba da bude u okviru optimalnih granica, a u slučaju prekoračenja dolazi do dosta bučnog rada motora (detonativno sagorijevanje u dizel motoru) i velikih mehaničkih opterećenja elemenata motora. Radi smanjenja mehaničkih naprezanja, važno je ograničiti maksimalni pritisak, kao i brzinu porasta pritiska. Kako maksimalni pritisak raste, raste i maksimalna temperatura, što povećava emisiju NOx i toplotna opterećenja unutar motora. Stoga je važno održavati period zakašnjenja paljenja što kraćim kako bi se ograničili porast pritiska i temperature tokom drugog perioda. U suštini, što je prva faza sagorijevanja duža to je veće nagomilavanje goriva u njoj i samim tim burnija druga faza sagorijevanja, što znači da svi faktori koji utiču na skraćenje prve faze pozitivno djeluju i na skraćenje druge faze i njenih posljedica.

Treću fazu sagorijevanja čini period regulisanog sagorijevanja (Slika 2.2, proces od C do D). U ovoj fazi se sagorijevanje odvija znatno sporije nego u prethodnoj, i u njoj sagori najveća količina goriva. Ova faza traje do postizanja maksimalne temperature ciklusa. Nakon što su gorivo i vazduh koji su se izmješali tokom perioda zakašnjenja paljenja potrošeni na kraju perioda nekontrolisanog sagorijevanja, temperature unutar cilindra motora su toliko visoke da će se svako novo ubrizgano gorivo nakon ovog perioda upaliti čim pronade nepotrošene količine kiseonika. Stoga je porast pritiska u ovoj fazi kontrolisan zakonom ubrizgavanja goriva, kao i procesima miješanja i difuzije. Neophodno je da što veća količina goriva sagori u ovoj fazi jer u toku ekspanzije uslovi za sagorijevanje postaju nepovoljniji [8]. Motori koji rade na niskim obrtajima trebalo bi da budu konstruisani tako da obezbijede brzo miješanje goriva i vazduha tokom trećeg perioda kako bi se tokom takta ekspanzije što je prije moguće završio proces sagorijevanja [9].

Četvrta i zadnja faza sagorijevanja predstavlja dogorijevanje (Slika 2.2, proces od D do E). Ova faza traje od postizanja maksimalne temperature ciklusa pa se nastavlja

tokom hoda ekspanzije. Tokom ovog perioda sagorijevanje se odigrava veoma sporo, u uslovima male količine raspoloživog kiseonika, nižih temperatura vazduha i znatne prisutnosti inertnih produkata sagorijevanja. Gorivo koje u ovom periodu otpočne sagorijevanje, uglavnom sagorijeva nepotpuno, tako da nastaje znatna količina produkata nepotpunog sagorijevanja. U ovoj fazi je veoma značajno da postoji dobro vihorenje u cilindru motora, kako bi se što bolje iskoristila preostala količina raspoloživog kiseonika.

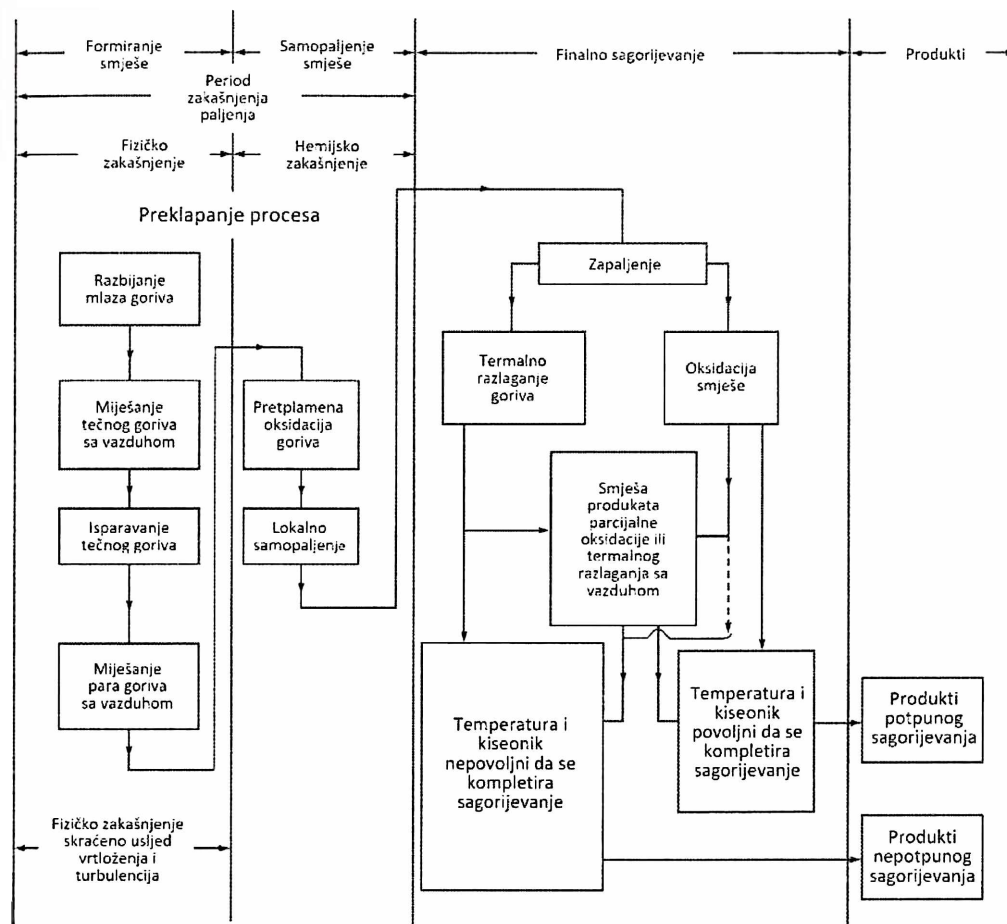


Slika 2.3. Dijagram oslobađanja toplote kod dizel motora [9]

Navedene faze procesa sagorijevanja se mogu sagledati i preko dijagrama brzine oslobađanja toplote. Tipični dijagram brzine oslobađanja toplote dizel motora sa direktnim ubrizgavanjem, koji identifikuje različite faze sagorijevanja, prikazan je na slici 2.3. Period a-b predstavlja period zakašnjenja paljenja. Tokom ovog perioda ne oslobađa se toplota. Period b-c predstavlja fazu brzog ili neregulisanog sagorijevanja. Velika brzina oslobađanja toplote je karakteristika ove faze. Javlja se prvi vrh (peak), što je rezultat brzog sagorijevanja dijela ubrizganog goriva koje je isparilo i izmiješalo se sa vazduhom tokom perioda zakašnjenja paljenja. Brzina oslobađanja toplote u ovoj fazi je relativno nezavisna od opterećenja. Period c-d predstavlja fazu regulisanog sagorijevanja. Tokom ovog perioda kriva brzine oslobađanja toplote dostiže drugi vrh, obično niži. Oslobađanje toplote tokom ove faze zavisi od trajanja ubrizgavanja. Kako se trajanje ubrizgavanja povećava u uslovima visokog opterećenja, količina ubrizganog goriva se povećava, čime se povećava veličina i trajanje oslobađanja toplote. Smanjuje se kako ova faza

napreduje. Period d-e predstavlja fazu dogorijevanja, oslobađanje toplote se dalje smanjuje i nastavlja se manjom brzinom sve do kraja takta ekspanzije.

Dijagram toka cjelokupnog procesa sagorijevanja u dizel motorima prikazan je na slici 2.4.

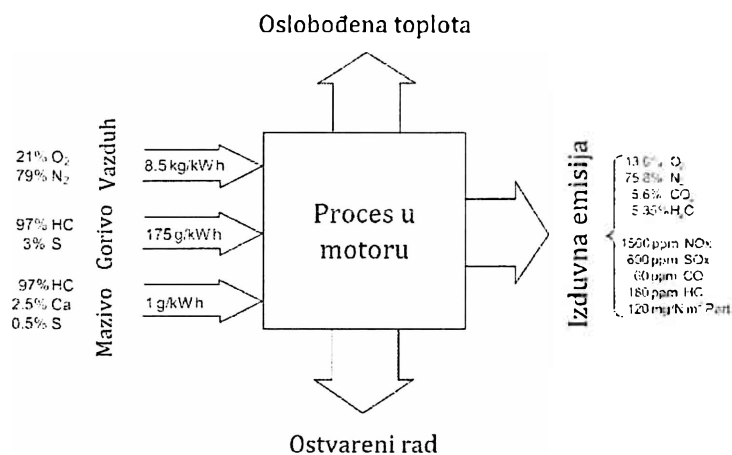


Slika 2.4. Dijagram toka cjelokupnog procesa sagorijevanja u dizel motorima [9]

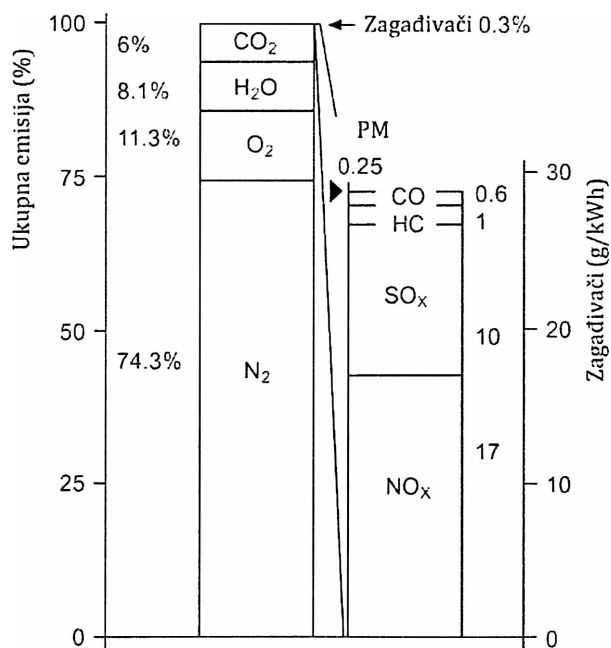
2.3. Problematika stvaranja i emisije zagađujućih materija i gasova staklene bašte

Prilikom procesa sagorijevanja u dizel motorima se oslobađa određena količina toplote i stvaraju produkti sagorijevanja. Produkti sagorijevanja iz brodskih dizel motora uključuju uglavnom azot (N_2), kiseonik (O_2), ugljen-dioksid (CO_2), ugljen-monoksid (CO), sumpor-dioksid (SO_2), azotne okside (NO_x), ugljovodonike, vodenu

paru (H_2O) i čestice (PM), slike 2.5 i 2.6 [10]. Ovi produkti se mogu svrstati u zagađujuće i nezagađujuće, kao i produkte potpunog i nepotpunog sagorijevanja [10]. Od najveće brige po zagađenje vazduha su NO_x , PM i SO_x , dok je sa stanovišta uticaja na klimatske promjene najznačajniji CO_2 .



Slika 2.5. Tipični sastav izduvne emisije iz sporohodnih brodskih dizel motora sa prosječnim sadržajem sumpora od 3% m/m [10]



Slika 2.6. Tipični sastav izduvne emisije iz srednjohodnih brodskih dizel motora sa prosječnim sadržajem sumpora od 3% m/m [10]

Emisija zagađivača je iznosila oko 0,25%–0,4% zapremine izduvne emisije, u zavisnosti od sadržaja sumpora u gorivu, njegove donje toplote moći, vrste motora, brzine i efikasnosti (slike 2.5 i 2.6). Nakon 1. januara 2020. godine, kada se globalna granica IMO-a za dozvoljene sadržaje sumpora u gorivima smanjila sa maksimalnih 3,5% v/v (u praksi je bilo prosječno oko 2,8% v/v) na 0,5% v/v, zapremine emisija zagađivača su se spustile ispod nivoa od 0,25% [11].

Pod uticajem topografije, klimatskih uslova, temperature, vlage i kretanja vazduha, ovi produkti se razblažuju i podvrgavaju fizičko-hemijskim reakcijama i raspršuju na velike udaljenosti putem atmosferskog transporta. Srednja brzina atmosferskog transporta SO_x i NO_x iznosi oko 400 km dnevno, dok je prosječno vrijeme zadržavanja od 1 do 3 dana, što ukazuje na prosječne transportne udaljenosti u atmosferi od 400 do 1200 km [12].

2.3.1. Stvaranje oksida azota, NO_x

Izraz NO_x obično uključuje azot-monoksid (NO) i azot-dioksid (NO₂). Pri sagorijevanju, najzastupljeniji je azot-monoksid, praćen mnogo manjom količinom azot dioksida. Ostali oksidi azota obično se javljaju u vrlo malim količinama.

NO se stvara tokom procesa sagorijevanja i može se podijeliti na tri različita tipa formiranja. To su termičko formiranje NO (termalni NO), formiranje NO iz goriva (gorivni NO) i brzo formiranje NO promptni NO) [7].

Termalni NO

Formiranje termalnog NO opisuje proces kada azot (N₂) u zraku za sagorijevanje reaguje s kiseonikom (O₂) kako bi proizveo NO. Ovaj proces je najbolje proučen i shvaćen. Formiranje ovog NO_x zahtijeva vrlo visoke temperature i eksponencijalno zavisi od temperature. Zbog toga što je proces vrlo nelinearan, tzv. vrele tačke, lokalne oblasti s višom temperaturom od prosječne, mogu imati vrlo velik uticaj na količinu proizvedenog NO. Maksimalna temperatura, a ne prosječna, stoga je važnija. Drugi važni faktori prilikom formiranja termalnog NO su vrijeme boravka, koje opisuje koliko dugo je gas za sagorijevanje izložen visokoj temperaturi. Turbulencija i količina viška kiseonika su još dva važna faktora. Proces je

uglavnom regulisan sljedećim jednačinama, koje zajedno nazivamo Zeldovich-ev mehanizam, napisanim u obliku jednačina ravnoteže reakcije [7]:



Jaka trostruka veza u molekulu N_2 zahtijeva visoku temperaturu da bi se razbila, a jednačina 2.1 će stoga odrediti brzinu termičkog formiranja NO. Ovaj izvor NO obično dominira pri temperaturama iznad 1400 K (1100°C). Termičko formiranje NO dostiže svoj maksimum pri temperaturama iznad 1900 K [7].

Gorivni NO

Gorivni NO nastaje kao proces oksidacije azota koji se nalazi u gorivu. Mehanizam za proces formiranja gorivnog NO nije potpuno objašnjen, ali se modelira pomoću sljedeće dvije jednačine [7]:



gdje X simbolizuje druge proizvode kod kojih mehanizam nije u potpunosti shvaćen.

Promptni NO

Stvaranje promptnog NO je posljednji proces koji opisuje formiranje NO_x -a. U ovom procesu tokom sagorijevanja goriva proizvode se radikalni ugljovodonici. Ovi radikali brzo reaguju s azotom u vazduhu, stvarajući prelazne supstance koje zatim oksidiraju u NO kada reaguju s kiseonikom. Sljedeća jednačina je najvažniji prvi korak u ovom procesu [7]:



gdje se prelazna supstanca, HCN, pretvara u atomski azot kroz niz koraka:



Pri višim temperaturama reakcija:



takođe doprinosi raskidanju N_2 veze. Atomi azota iz ovih jednačina zatim oksidiraju u NO . Ovaj proces se obično primjećuje na relativno niskim temperaturama na početku procesa sagorijevanja i relevantan je samo kod sagorijevanja bogate smjese.

Azot-monoksid može da reaguje sa jedinjenjima koja sadrže kiseonik stvarajući azot dioksid NO_2 . Stvaranje NO_2 je rezultat brzog hlađenja i turbulentnog miješanja gasova u situacijama gdje ima dovoljno kiseonika, niskih temperatura i koncentracije radikala. Gornja temperaturna granica postojanja NO_2 je oko 650°C . Pri toj temperature NO_2 potpuno disocira u NO i kiseonik. Pri smanjenju temperature ispod 650°C NO će preći u NO_2 . Važni mehanizmi za stvaranje i oksidaciju NO_2 su [7]:



2.3.2. Stvaranje oksida sumpora, SO_x

Emisije SO_x u izduvnim gasovima dizel motora uglavnom sadrže sumpor dioksid (SO_2) sa malom količinom sumpor-trioksida (SO_3). One su u funkciji količine sumpora u gorivu i stoga se ne mogu kontrolisati procesom sagorijevanja. Važni mehanizmi za stvaranje ovih gasova su [13]:



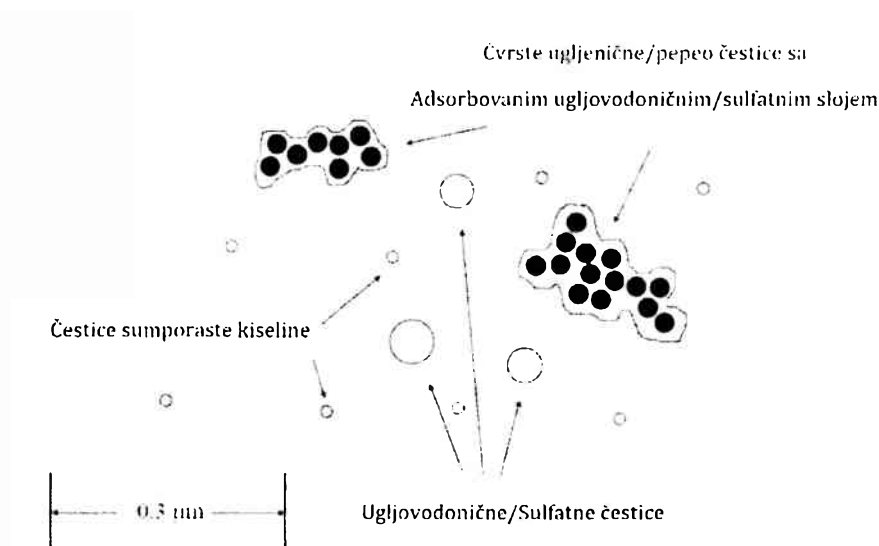
Prvi korak predstavlja oksidaciju sumpora u gorivu prema jednačini 2.11. Kod sagorijevanja sa viškom vazduha kao što je u dizel motoru reakcija je brza i sumpor u gorivu uglavnom oksidira u SO_2 jer lokalne temperature dostižu više od 2500 K . Jedan dio SO_2 zatim oksidira u SO_3 u temperaturnom opsegu od 1300 K do 2000 K tokom ekspanzijskog takta, do maksimum 10% u zavisnosti od koncentracije (SO_2 , O_2 , SO_3), temperature i pritiska (koji su određeni specifičnim uslovima rada).

2.3.3. Stvaranje čestica, PM

Čestice (PM) su složena mješavina neorganskih i organskih jedinjenja sa glavnim frakcijama kao što su čađ, rastvorljiva ili isparljiva organska frakcija (SOF ili VOF respektivno), sulfati, nitrati i pepeo, koji su rezultat nepotpunog sagorijevanja goriva, djelimično nesagorjelog ulja za podmazivanje motora, termičkog razlaganja HC iz goriva i ulja za podmazivanje, pepela u gorivu i mazivom ulju i vode (Slika 2.7).

Stvaranje i emisija čestica PM koje su najvažnije sa gledišta atmosfere hemije, fizike i zdravstvenih efekata čine čestice u opsegu 0,002 do 10 μm i dijele se kao [14]:

- $\text{PM}_{10-2.5}$ – grube čestice ili grube suspendovane čestice = inhalabilne čestice, frakcije (tj. prečnika ili dijametra) između 2.5 i 10 μm ,
- $\text{PM}_{2.5-0.1}$ – fine čestice ili fine suspendovane čestice frakcije (tj. prečnika ili dijametra) između 2.5 i 0.1 μm ,
- $\text{PM}_{0.1}$ – ultrafine čestice ili ultrafine suspendovane čestice, sve čestice manje od 0.1 μm .



Slika 2.7. Tipična struktura čestica iz dizel-četvorotaktnih motora [14]

Fine čestice se kategorišu kao primarne ili sekundarne. Primarne čestice se emituju u obliku čvrste faze tokom sagorijevanja pri visokim temperaturama. Sekundarne čestice se formiraju u atmosferi putem kompleksnih reakcija [14].

Većina čestica se stvara u zonama bogate smješe unutar cilindra zbog nepotpunog sagorijevanja ugljovodonika u gorivu i ulju za podmazivanje. Maksimalne emisije čestica se javljaju kada je motor pod najvećim opterećenjem. Tada se ubrizgava maksimalna količina goriva da bi se dobila maksimalna snaga motora. To rezultira bogatom smješom i povećanom potrošnjom goriva. Čestice čađi se formiraju u zonama bogate smješe na temperaturama iznad 1600 K. Oblasti bogate smješe se prvenstveno nalaze u jezgru mlaza goriva. Na početku se javljaju nukleusi čestica čađi sa pojedinačnim prečnicima od oko 15 do 30 nm, nakon čega slijedi njihova aglomeracija u veće čestice. Kako temperatura pada tokom ekspanzije, čestice adsorbuju organska i druga jedinjenja, što utiče na rast veličina čestica [9].

Sastav čestica značajno varira u zavisnosti od konstrukcije motora i goriva koje se koristi. Tipičan sastav čestica 4-taktnog dizel motora sastoji se uglavnom od ugljenika [14], sulfatne frakcije, koja je otprilike proporcionalna sadržaju sumpora u gorivu, neorganskog pepela i nesagorjelog goriva i ulja za podmazivanje (SOF), čiji sastav varira sa konstrukcijom motora i uslovima rada. Čestice koje emituje 2-taktni dizel motor mogu se značajno razlikovati od onih koje emituje 4-taktni motor. Sastav čestica koje emituje 2-taktni dizel motor obično sadrži visoke koncentracije nesagorjelog goriva i ulja za podmazivanje, pri čemu je dominantniji kontributor ulje za podmazivanje [15].

2.3.4. Stvaranje ugljen-monoksida, CO

Ugljen-monoksid (CO) nastaje nepotpunim sagorijevanjem goriva i disocijacijom ugljen-dioksida na visokim temperaturama. Na njegovu pojavu u dizel motorima prvenstveno utiču faktori kao što su višak vazduha, temperatura sagorijevanja i ujednačenost smješe vazduh/gorivo u komori za sagorijevanje. Veliki dvotaktni dizel motori pokazuju niže emisije ugljen-monoksida u odnosu na četvorotaktne zbog više dostupnog kiseonika i efikasnosti procesa sagorijevanja. S obzirom na nisku koncentraciju ugljen-monoksida u izduvnim gasovima, pomorski propisi se do sada nisu bavili ovim pitanjem.

2.3.5. Stvaranje i emisija nesagorjelih ugljovodonika, HC

Prisustvo ugljovodonika u izduvnim gasovima dizel motora je posljedica nepotpunog i nedovršenog sagorijevanja goriva i motornog ulja. Nesagorijeli ugljovodonici (HC) u izduvnim gasovima dizel motora predstavljaju kombinaciju od oko 200 različitih ugljovodonika iako se u značajnijoj koncentraciji javlja oko 30 komponenti. Priroda i nivo ugljovodonika u izduvnim gasovima će u velikoj mjeri zavisiti od karakteristika sagorijevanja i termičke efikasnosti motora na koje, zauzvrat, utiču opterećenje motora, njegovo stanje i održavanje. Kod pravilno podešenih motora, ugljovodonici se emituju u veoma malim količinama i stoga predstavljaju samo manji problem u pogledu emisija u morskom okruženju kao u slučaju ugljen-monoksida.

2.3.6. Stvaranje ugljen-dioksida, CO₂

Ugljen-dioksid, CO₂ je produkt potpunog sagorijevanja u motorima sa unutrašnjim sagorijevanjem, i njegovo formiranje zavisi uglavnom od sadržaja ugljenika u gorivu i efikasnosti motora, tj. specifične potrošnje goriva.

Razumijevanje formiranja CO₂ u motorima je od suštinskog značaja za rješavanje problema vezanih za emisije gasova staklene bašte. U toku su napor na razvoju održivih transportnih rješenja kako bi se ublažio uticaj emisije CO₂ iz brodskih motora na klimatske promjene.

Tabela 2.2. Koeficijent emisije CO₂ za različita brodska i alternativna goriva [16]

Vrsta goriva	Sadržaj ugljenika (m/m)	Koeficijent goriva (c _F) (kg CO ₂ /kg goriva)
Brodska gasna ulja (Marine gas oil)	0.875	3.206
Brodska dizel goriva (Marine diesel oil)	0.875	3.206
Laka dizel goriva (Light fuel oil)	0.86	3.151
Brodska teška goriva (Marine heavy oil)	0.86	3.112
Metan	0.75	2.750
Propan	0.819	3.000
Butan	0.827	3.030
Propilen	0.857	3.141
Biodizel	0.86	3.151

Metanol	0.375	1.375
Etanol	0.522	1.913
Dimetil eter	0.522	1.913
Amonijak	0	0

Osnovna reakcija sagorijevanja ugljenika odvija se na sljedeći način [16]:



Jedan mol ugljenika plus jedan mol kiseonika daju jedan mol ugljen-dioksida uz oslobađanje toplote. Otprilike, 12 g ugljenika plus 32 g kiseonika daje 44 g ugljen-dioksida. To znači da je koeficijent goriva (C_F) za ugljenični element $44/12 = 3.667$ ($C_{FC} = 3.667$). Koeficijent goriva zavisi od sadržaja ugljenika, CC , (m/m) u gorivu i jednak je proizvodu koeficijenta ugljenika i sadržaja ugljenika ($C_{FF} = C_{FC} \cdot CC$). Koeficijenti različitih brodskih i alternativnih goriva prikazani su u Tabeli 2.2.

Ukupna emisija CO_2 sagorijevanjem goriva je veća, uzimajući u obzir količinu emisije ugljen-dioksida iz ekstrakcije sirovina, proizvodnje goriva, prerade i isporuke goriva do rezervoara goriva na brodu (WTT analiza - well-to-tank).

2.4. Međunarodna legislativa za ograničavanje emisije zagađivača i gasova staklene bašte u pomorskom transportu

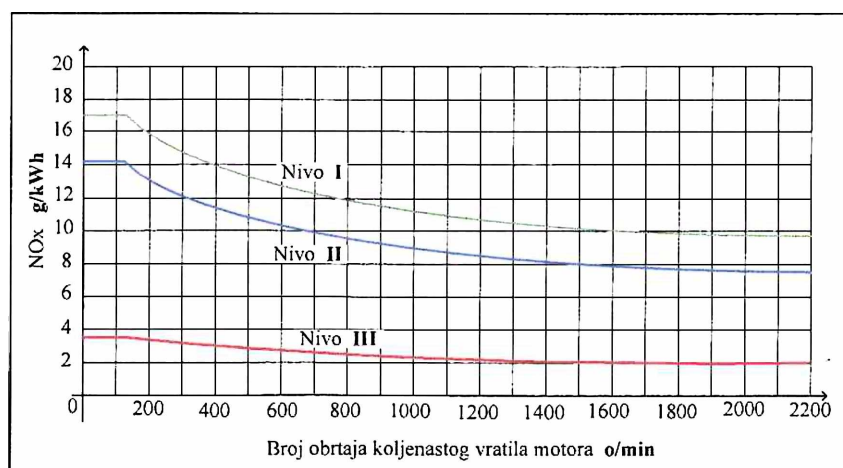
Međunarodna pomorska organizacija IMO posvećuje mnogo pažnje smanjenju emisije zagađivača iz brodskih motora u cilju zaštitu životne sredine i očuvanja prirodnih resursa. IMO MARPOL Konvencija je najvažnija međunarodna konvencija koja obuhvata propise čiji je cilj sprečavanje i smanjenje zagađenja sa brodova i trenutno obuhvata šest aneksa. Aneks VI se bavi zagađenjem vazduha od strane brodova. Ovim Aneksom se stavlja pod kontrolu emisije oksida azota NO_x i SO_x , kao i ograničenje emisija staklene bašte kroz povećanje energetske efikasnosti brodova [17]. Takođe, Evropska unija kroz EU Green Deal teži uspostavljanju ugljenično neutralnog kontinenta do 2050. Godine, te je uvrstila u svoju legislativu mjere kojima se teži povećanju energetske efikasnosti i smanjenju intenziteta ugljenika u pomorskom transport [21].

2.4.1. Ograničenje emisije NO_x iz brodskih motora

Da bi se smanjili štetni uticaji emisije NO_x na zdravlje ljudi i životnu sredinu, propisom 13 Aneksa VI postavljena su ograničenja za emisije NO_x iz brodskih dizel motora. On nalaže usaglašenost za sve brodske dizel motore veće od 130 kW instalirane na plovilima koja podliježu Aneksu VI MARPOL-a sa primjenljivim ograničenjem emisije, osim za one motore koji se koriste isključivo za hitne slučajeve [18].

Kada je Aneks VI stupio na snagu 19. maja 2005, ograničenje Nivoa I (Tier I) NO_x retrospektivno je primijenjeno na motore ugrađene na brodove postavljene nakon 1. januara 2000. godine. Dalja ograničenja NO_x uvedena su 2008. godine, kada je Aneks VI i njegov Tehnički kodeks za NO_x izmijenjen. Tim izmjenama je uvedeno globalno ograničenje Nivoa II (Tier II) od 1. januara 2011 [18].

Ovim izmjenama je takođe uvedeno ograničenje za Nivo III (Tier III), koje se primjenjuje samo u oblastima kontrole emisija (*ECA Emission Control Areas*) i smanjene emisije NO_x za približno 80% u poređenju sa ograničenjem za Nivo I. Ograničenja nivoa III se primjenjuju na NO_x ECA samo nakon što budu priznati od strane IMO-a. Trenutno, jedini aktivni NO_x ECA su sjevernoameričke obale do 200 milja i Karipsko more Sjedinjenih Američkih Država, koje su stupile na snagu 1. januara 2016, kao i Baltičko i Sjeverno more, koje su prvobitno bile označene samo za SO_x ECA, a postale su NO_x ECA od 1. januara 2021 [18]. Izvan tih područja moraju se primjenjivati ograničenja iz Nivoa II.



Slika 2.8. Grafički prikaz IMO kriva sadržaja NO_x u skladu sa Aneksom VI konvencije MARPOL 1973/78 koji je stupio na snagu 01. 01. 2011. godine [18]

Dominantni uticaji na formiranje NO_x su temperatura i koncentracija kiseonika; što je viša temperatura i što je duže vrijeme zadržavanja na visokoj temperaturi u cilindru, to će se stvoriti veća količina termičkog NO_x. Duži vremenski raspon sagorijevanja znači da dvotaktni sporohodi motori, prema tome, generišu veće emisije NO_x od četvorotaktnih motora srednje i velike brzine ekvivalentne snage [11]. Zbog toga su ograničenja NO_x, zasnovana na brzini motora, (Slika 2.8) sa najstrožijim granicama za dvotaktne sporohode motore i najnižim granicama koje se primjenjuju na četvorotaktne brzohodne motore.

Tabela 2.3. MARPOL Aneks VI NO_x granice emisije (g/kWh) [18]

Trier	Period	$n < 130$	$130 \leq n < 2000$	$n \geq 2000$
Trier I	2000	17.0	$45 \times n^{-0.2}$	9.8
Trier II	2011	14.4	$44 \times n^{-0.23}$	7.7
Trier III	2016 ^a	3.4	$9 \times n^{-0.2}$	1.96

^aPrimjenljivo u ECA zonama (Nivo II primjenljiv van ECA zone).
n=brzina motora o/min.

Prpratni akti kojima se regulišu tehnički aspekti kontrole emitovanja NO_x sa NO_x Tehnički kod [19].

Dva glavna pristupa mogu se primijeniti u smanjenju nivoa emisije NO_x iz brodskih dizel motora [11]:

- Primarne mjere imaju za cilj smanjenje količine NO_x nastalog tokom sagorijevanja unutar motora. Ove metode uključuju recirkulaciju izduvnih gasova (EGR *Exhaust Gas Recirculation*), korišćenjem emulzija vode i goriva ili direktno ubrizgavanje vode, vlaženje usisnog vazduha, optimiziranjem procesa sagorijevanja i geometrije cilindra motora kako bi se izbjegle lokalne maksimalne temperature sagorijevanja i dr. Osnovni cilj većine ovih primarnih mjera je da se snizi maksimalna temperatura u cilindru motora. Nivoi emisije se mogu smanjiti za 30%–60%.
- Sekundarne mjere imaju za cilj uklanjanje NO_x iz izduvnih gasova tehnikama čišćenja kao što je selektivna katalitička redukcija (SCR). SCR

sistem redukuje NO_x u molekularni azot N₂ i vodu H₂O pomoću agenasa za redukciju koji se ubrizgava u izduvni vod motora prije katalizatora. Može se postići smanjenje emisije od preko 95%.

NO_x Tehnički kod je primjenljiv na referentno ispitivanje i sertifikaciju svih brodskih dizel motora koji podliježu zahtjevima Pravila 13, u velikim djelovima zasnovan na seriji standarda ISO 8178 „Recipročni motori sa unutrašnjim sagorijevanjem – mjerenje emisije izduvnih gasova“. Kao dio tih odredbi, zahtijeva se da se osnovni test motora obavi koristeći DM brodsko gorivo (destilat), u skladu sa ISO 8217. U slučaju da gorivo klase DM nije dostupno, testiranje emisija će se sprovesti korišćenjem teških brodskih goriva (rezidualno) klase RM [5, 19].

Podaci o emisijama iz brodskih motora pri korištenju biogoriva su ograničeni. Na drugu stranu, rezultati istraživanja emisija NO_x pri upotrebi biodizela (FAME) u motorima za vozila ne pokazuju jasan trend. Postoje studije koje pokazuju povećanje emisija NO_x, ali i one koje ukazuju na njeno smanjenje upotrebom biodizela [5, 19].

U izvjesnoj mjeri, Aneks VI se bavi odredbama o kvalitetu brodskih goriva. Prema Pravilu 18 Aneksa VI u dijelu 18.3.2.2 ograničava se brodski motor da prekorači granicu emisije NO_x kada troši goriva dobijena metodama koja ne uključuju rafinaciju sirove nafte.

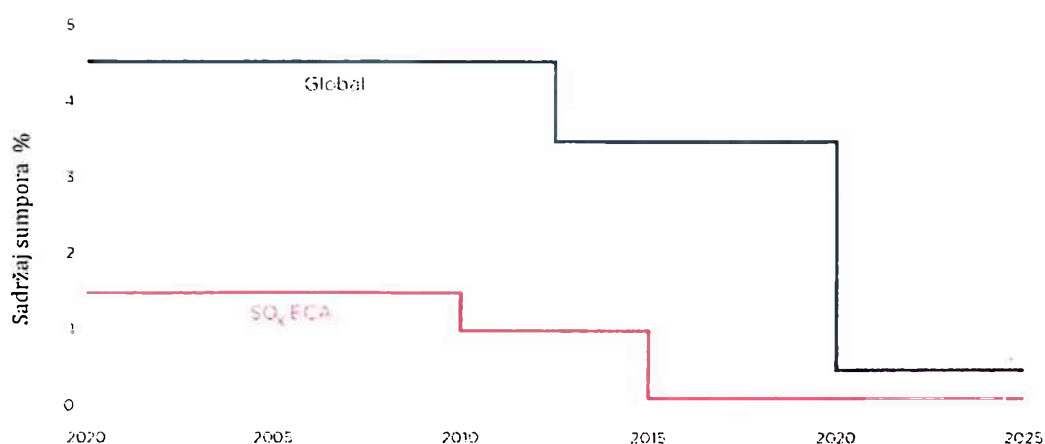
Kako bi se podigla svijest o ovim pitanjima, pomorska industrija traži doprinos za jasniju primjenu Uredbe 13 i Uredbe 18 kada je u pitanju primjena biogoriva. IMO-ovom Komitetu za zaštitu morske životne sredine (MEPC) pristigli su rezultati ispitivanja emisije NO_x primjenom mješavina biodizela na brodu i na probnom stolu, koji ukazuju da se primjenom mješavina biodizela može smanjiti i emisija NO_x [5, 19].

2.4.2. Ograničenje emisije SO_x iz brodskih motora

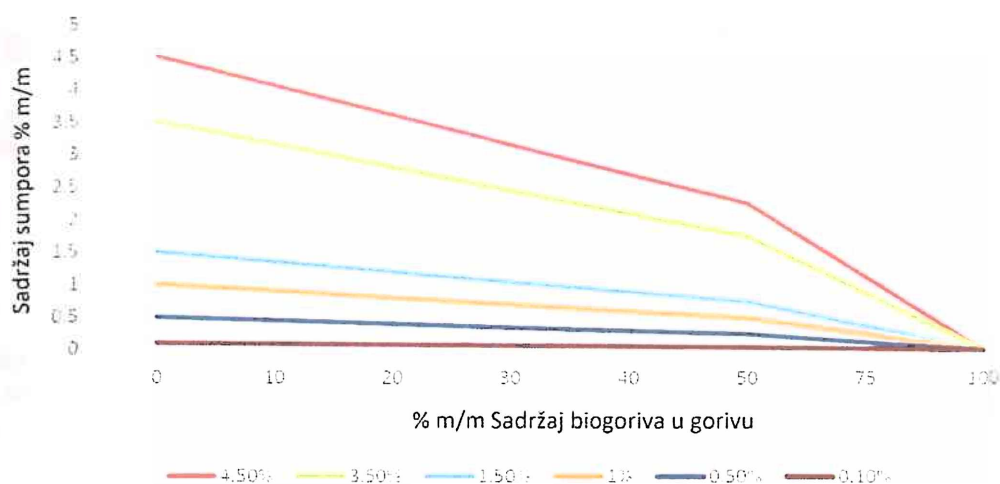
MARPOL Aneks VI Uredba 14 ograničava količinu SO_x i povezanih čestica na bazi sulfata (PM) koje emituju brodski motori ograničavanjem sadržaja sumpora u brodskim gorivima [20].

IMO je 2005. godine usvojio početne granice sadržaja sumpora u gorivu koje su kasnije ažurirane revizijama Aneksa VI iz 2008. godine. Takođe je usvojio posebne granice sadržaja sumpora u gorivu koje se primjenjuju globalno i unutar ECA. Počevši od prvobitnih ograničenja od 4,5% sumpora na globalnom nivou i 1,5% u ECA, ove granice su spuštene na 0,5% za sve brodove i 0,1% za brodove u ECA januara 2020, Slika 2.9 [20].

Biogoriva imaju veoma nizak sadržaj sumpora ili su bez sumpora, tako da se usaglašenost sa Uredbom 14 lako postiže za mnoga tečna (i gasovita) biogoriva. Međutim, IMO-ova najstroža granica sumpora u gorivu od 0,1% u ECA-ima, koja iznosi 1.000 ppm, ostaje znatno viša od drugih propisa zasnovanih na kopnu, za koje su te granice 10 ppm (EN 590). Biogoriva stoga obezbjeđuju način da se usklade sa propisima IMO-a, ali takođe nude način da se smanje količine SO_x-a koje emituje pomorski transport na nivoe znatno ispod najstrožih granica IMO-a. Dalja smanjenja ograničenja sumpora u gorivu prema Uredbi 14 IMO-a pružila bi značajne prednosti u pogledu kvaliteta vazduha, ali i podstakla primjenu biogoriva sa niskim sadržajem sumpora. Slika 2.10 prikazuje smanjenje sadržaja sumpora u smješi biodizela sa 0% m/m sumpora i brodskih goriva sa različitim sadržajem sumpora [5].



Slika 2.9. MARPOL 73/78 Aneks VI Reg 14 – % Granice sadržaja sumpora u brodskim gorivima [20]



Slika 2.10. Smanjenje % S u gorivu sa različitim mješavinama biogoriva [5]

Pored smanjenja sadržaja sumpora u gorivu, smanjenje sadržaja emisije SO_x iz brodskih dizel motora je moguće poboljšati upotrebom sistema naknadnog tretmana izduvnih gasova. S obzirom na to da su cijene goriva sa niskim sadržajem sumpora značajno veće od teških goriva (Heavy Fuel Oil, HFO), instalacija sistema ispiranja izduvnih gasova ima ekonomskog smisla, jer i dalje nastavlja da se koristiti teško gorivo sa uobičajenim sadržajem sumpora. U tu svrhu na kraju izduvnog cjevovoda postavlja se posebno konstruisan uređaj (scrubber) za naknadni tretman izduvnih gasova koji može ukloniti većinu emisije SO_x . Razni sistemi su razvijeni i mogu da koriste morsku vodu, slatku vodu ili hemikalije za ispiranje ili neutralisanje SO_x [5, 11].

2.4.3. Ograničenje emisije CO_2 iz brodskih motora

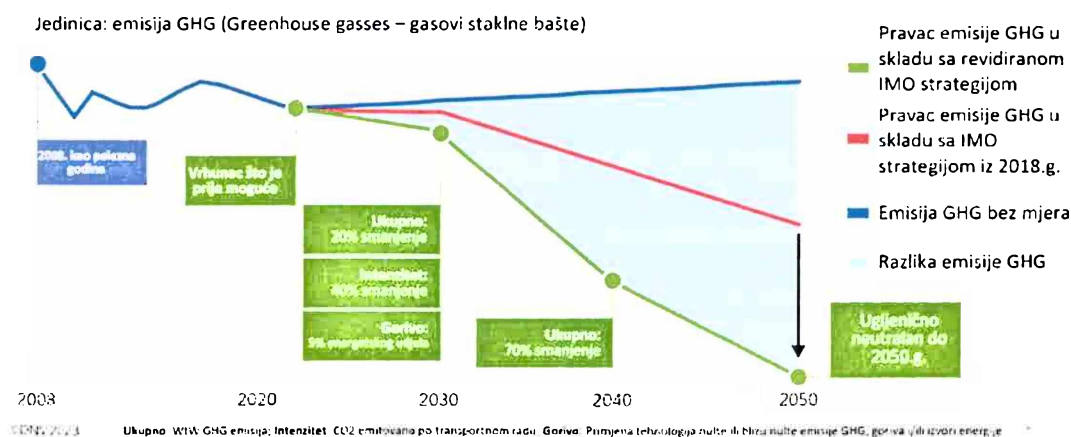
U 2018. godini, emisija CO_2 iz pomorskog transporta na globalnom nivou predstavljala je 1.076 miliona tona i bila odgovorna za oko 2,9% emisija uzrokovanih ljudskim aktivnostima [22]. Projekcije pokazuju da bi se ove emisije mogle povećati do 130% emisija iz 2008. godine ako se ne preduzmu do 2050. odgovarajuće mjere. Ako uticaj pomorskih aktivnosti na klimatske promjene poraste kako je predviđeno, to može potkopati ciljeve Pariskog sporazuma: globalni okvir za izbjegavanje opasnih klimatskih promjena ograničavanjem globalnog zagrijavanja na znatno ispod 2°C , po mogućnosti ispod $1,5^\circ\text{C}$. Na nivou

EU, pomorski transport predstavlja 3 do 4% ukupnih emisija CO₂ u EU, ili preko 124 miliona tona CO₂ u 2021.godini [23].

Da bi se značajno smanjile emisije gasova staklene bašte (GHG) iz pomorskog transporta, poželjne su efikasne globalne mjere. U julu 2023. godine Međunarodna pomorska organizacija (IMO) je napravila korak na ovom putu obavezujući se na nove ciljeve za smanjenje emisija gasova staklene bašte, Slika 2.11 [24, 25].

Revidirana strategija IMO-a za 2023. ima tri međusobno povezane ambicije [24,25]:

- Smanjenje intenziteta ugljenika u međunarodnom pomorskom transportu za najmanje 40 procenata do 2030. u poređenju sa 2008. godine.
- Korišćenje tehnologija sa nultom ili skoro nultom emisijom GHG, goriva i/ili izvora energije da predstavlja najmanje 5%, težeći 10% energije koja se koristi do 2030. godine.
- Emisije gasova staklene bašte iz međunarodnog pomorskog transporta dostići će neto nulu do 2050. godine.



Slika 2.11. Pregled ambicija i minimalnih indikativnih kontrolnih tačaka u revidiranoj IMO strategiji gasova staklene bašte [24]

Strategija takođe postavlja indikativne kontrolne tačke za 2030. i 2040. godinu [24,25]:

- Smanjiti ukupne godišnje emisije gasova staklene bašte iz međunarodnog pomorskog transporta za najmanje 20%, težeći 30%, do 2030. godine.
- Smanjiti ukupne godišnje emisije gasova staklene bašte iz međunarodnog pomorskog transporta za najmanje 70%, težeći za 80%, do 2040. godine.

Da bi se obezbijedio regulatorni okvir za postizanje ciljeva strategije, IMO je implementirala sljedeće mjere kao dio MARPOL-a [24, 25]:

- Indeks energetske efikasnosti novih brodova (Energy Efficiency Design Index EEDI). Novi brodovi moraju biti izgrađeni i dizajnirani da budu energetske efikasniji.
- Plan upravljanja energetske efikasnošću broda (Ship Energy Efficiency Management Plan SEEMP). Praktičan alat za pomoć vlasnicima brodova u upravljanju njihovim ekološkim performansama i poboljšanju operativne efikasnosti.
- Indeks energetske efikasnosti postojećih brodova (Energy Efficiency Existing Ship Index EEXI). EEXI primjenjuje mnoge iste zahtjeve dizajna kao EEDI, uz neke prilagodbe u vezi s ograničenim pristupom podacima o dizajnu.
- Sistem za prikupljanje podataka o potrošnji goriva (The Fuel Oil Consumption Data Collection System DCS). Nalaže godišnje izvještavanje o emisijama CO₂ i drugim podacima o aktivnostima i karakteristikama brodova za sve brodove iznad 5.000 GT.
- Pokazatelj intenziteta ugljenika (Carbon Intensity Indicator CII) ocjenjivački je sistem (A-E) razvijen od strane IMO-a koji mjeri godišnje performanse svih brodova iznad 5.000 GT u pogledu CO₂ po DWT i pređene udaljenosti.

Kako bi se osiguralo da pomorski transport dostigne revidirane ambicije, IMO je odlučila da implementira set mjera koji se sastoji iz dva dijela [24, 25]:

- Tehnička komponenta koja će biti standard za brodska goriva zasnovan na ciljevima, regulišući fazno smanjenje intenziteta emisija gasova sa efektom staklene bašte brodskih goriva.

- Ekonomska komponenta koja će predstavljati određeni oblik mehanizma za plaćanje emisija GHG iz pomorskog transporta, povezanog direktno sa mehanizmom za intenzitet GHG.

Ove mjere će stupiti na snagu sredinom 2027. godine [24, 25].

Indeks energetske efikasnosti brodova (EEDI i EEXI) može se jednim dijelom smanjiti mjerama koji se primjenjuju za sami dize motor. EEDI izražen u emisiji CO₂ emitovanoj po toni/predenom putu se može predstaviti kroz sljedeću pojednostavljenu jednačinu [26]:

$$\text{EEDI (gCO}_2\text{/tona/nm)} = \frac{\text{Snaga motora (kW)} \times \text{Potrošnja goriva (g/kWh)} \times C_F}{\text{DTW (tona)} \times \text{Brzina (nm/h)}} \quad (2.13)$$

gdje je C_F koeficijent konverzije CO₂ za različita brodska goriva, tabela 2.4.

Tabela 2.4. C_F bezdimenzioni faktori konverzije [27]

Vrsta goriva	Reference	Donja toplotna moć (LCV)	Sadržaj ugljenika	C_F (t-CO ₂ /t- Gorivo)
MDO/MGO	ISO 8217 Vrste DMX do DMB	42,700	0.8744	3.206
LFO	ISO 8217 Vrste RMA do RMD	41,200	0.8594	3.151
HFO	ISO 8217 vrste RME do RMK	40,200	0.8493	3.114
LPG	Propan	46,300	0.8182	3.000
	Butan	45,700	0.8246	3.030
LNG	-	48,000	0.7500	2.750
Metanol	-	19,900	0.3750	1.375
Etanol	-	26,800	0.5217	1.913

Sljedeće metode su efikasne u smanjenju stvaranja emisije CO₂ u motoru a time i smanjenju EEDI [26]:

- Maksimalna brzina broda se postavlja na nižu vrijednost i ugrađuju glavni motori manje snage.
- Efikasnost propulzije se povećava kombinovanjem niže brzine rotacije i propelera velikog prečnika, i razvojem novih glavnih motora sa manjim brzinama.

- Potrošnja goriva glavnog motora ili generatora se smanjuje povratom otpadne toplote glavnog motora.
- Poboljšana je termička efikasnost glavnog motora i smanjena je specifična potrošnja goriva.
- Gorivo se prebacuje sa teške nafte na prirodni gas, vodonik ili biogorivo da bi se smanjila emisija CO₂.

Uzimajući u obzir tabelu 2.4 jasno je da se biodizel može jedino prepoznati kroz umješavanje u brodska goriva do 7% prema standardu ISO 8217, a nikako kao samostalno gorivo. Iz tog razloga je problem proširen i na Sistem za prikupljanje podataka o potrošnji goriva (DCS), koji ne predviđa takvu opciju. Stoga ostaje neizvjesno kako bi biogoriva mogla biti obuhvaćena u bazi podataka DCS. U izvještajnom period za 2020. godinu navedeno je da je od ukupno 203 miliona tona goriva, 99,91% bilo teško brodsko gorivo, lako brodsko gorivo, dizel/gasno ulje ili LNG. Izvještaj za 2020. godinu pokazuje da su prijavljeno 27.792 tone korišćenog jestivog ulja, 2.651 tona biogoriva i 19 tona biogasa; zajedno sa prijavljenim potrošenim etanom od 62.345 tona, ukupna potrošnja na količinskoj osnovi zajedno predstavlja 0,05% globalne upotrebe ovih goriva [5].

Paralelno sa IMO, Evropska komisija je u julu 2021. godine predstavila svoj paket „Fit for 55” (FF55), koji sadrži zakonske prijedloge koji imaju za cilj smanjenje emisije gasova staklene bašte za 55% do 2030. godine u odnosu na 1990. godine. FF55 obuhvata sve sektore privrede, uključujući i pomorski transport. Sljedeći elementi ovog paketa direktno utiču na emisije ili vrste goriva iz pomorskog transporta [5]:

1. EU shema za trgovinu emisijama (EU ETS), uključuje emisije gasova staklene bašte iz pomorskog transporta u EU ETS;
2. FuelEU Maritime, novi propis koji od brodova zahtijeva da smanje intenzitet gasova staklene bašte goriva (*GHG intensity of fuels*) u upotrebi i da koriste električnu energiju dok su na vezu;
3. Direktiva o oporezivanju energije (ETD) kojom se vrši oporezivanje brodskih goriva;

4. Uredba o infrastrukturi za alternativna goriva u lukama (AFIR);
5. Direktiva o obnovljivoj energiji (RED), kojom se proširuje obim zahtijeva za transportna goriva na brodska goriva koja se prodaju u EU.

2.5. Primjena biogoriva u pomorskom transportu

2.5.1. Mogućnosti primjene biogoriva u pomorskom transportu

Alternativno gorivo koje bi moglo da se prihvati kao komercijalno, treba da zadovolji nekoliko važnih zahtijeva [28]:

- da gorivo potiče iz obnovljivog izvora, tj. sirovine relativno lako dostupna za eksploataciju,
- da je postupak prerade sirovine, tj. goriva jednostavan i jeftin,
- da je gorivo postojano pri skladištenju,
- da su manipulacija gorivom i njegovo skladištenje jednostavno, bezbjedno i jeftino,
- da ekološke karakteristike motora sa pogonom na alternativno gorivo zadovoljavaju zakonske propise,
- da je modifikacija motora za prelazak sa konvencionalnog goriva na rad sa alternativnim gorivom jednostavna i jeftina,
- da primjena alternativnog goriva ne skraćuje vijek trajanja motora, ne smanjuje pouzdanost pojedinih sistema i motora kao cjeline,
- da je cijena alternativnog goriva manja ili ista kao cijena konvencionalnog goriva.

Biogoriva se ubrajaju u alternativna goriva za pogon motora sa unutrašnjim sagorijevanjem. Kako se njihova proizvodnja zasniva na obnovljivim biljnim sirovinama smatraju se i ugljenično neutralnim gorivima. Pored bioetanola i biogasa, u biogoriva se ubrajaju biljna ulja i njihovi derivati poznati kao biodizel [29].

Proizvodnja i upotreba biogoriva su značajno porasli posljednjih godina, a fokus je u početku bio uglavnom na bio-etanolu koji se umješava u motorni benzin fosilnog

porijekla ili se koristi direktno, a biodizel ili metil ester masnih kiselina (FAME) umješavan u fosilni dizel ili se takođe koristi direktno. Dok su biogoriva u drumskom transportu uobičajena, upotreba u pomorskom transportu je i dalje ograničena. Veliki sporohodni brodski motori su generalno tolerantniji na sagorijevanje alternativnih goriva od manjih, brzohodnih motora [5, 29].

Prema podacima DNV-a upotreba biogoriva u pomorskom transportu je značajno porasla u prethodnom vremenu na približno 280.000 tona čistog biogoriva. Ovo je ekvivalentno oko 0,1% trenutne potrošnje energije u pomorskom transportu od oko 280 Mtoe godišnje [29].

Ključni razlog zašto se na biogoriva gleda kao na atraktivan put dekarbonizacije pomorskog transporta je njihova sposobnost da se koriste na postojećim plovilima bez većih modifikacija (*drop-in capability*). Ishod dekarbonizacije je rezultat ravnoteže životnog ciklusa (od proizvodnje do konačne upotrebe) biogoriva koji zamjenjuje fosilno gorivo.

Na osnovu tehnologije i/ili sirovina koje se koriste u proizvodnji, biogoriva se mogu podijeliti na prvu, drugu i treću generaciju [5]:

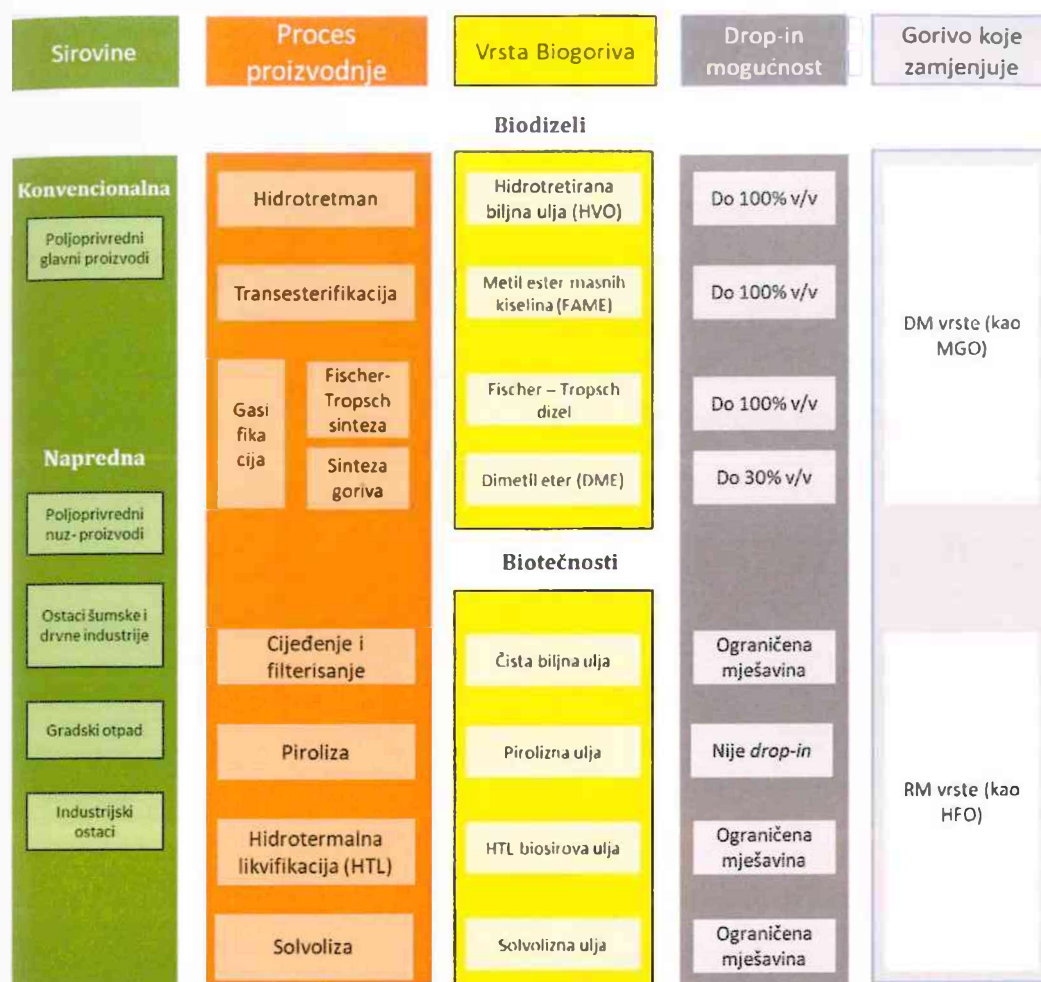
U biogorivima prve generacije, izvor ugljenika dolazi iz šećera, lipida ili skroba koji se direktno ekstrahuje iz biljke. U ovu kategoriju su uključeni: biodizel, biljne masti, biogas, bioalkoholi i sintetički gas. Glavni nedostatak biogoriva prve generacije je što se za njegovu proizvodnju uzgajaju kulture koje zauzimaju površinu na kojoj bi se mogla uzgajati hrana, što je jedan od glavnih razloga za rast cijena hrane.

Druga generacija biogoriva može se široko grupisati u ona proizvedena biohemijским ili termohemijским putem, bilo putem korišćenjem neprehrambenih usjeva, posebno od lignoceluloznih sirovina dobijenih iz žetvenih, šumskih ili drvnih ostataka, ili namjenski uzgajanih višegodišnjih trava ili drveća. Takvi usjevi će vjerovatno biti produktivniji od većine usjeva koji se koriste za proizvodnju biogoriva prve generacije u smislu nivoa energije za uporedive oblasti uzgoja.

Biogoriva druge generacije uključuju metil-estre dobijene od otpadnih ulja za kuvanje, bio-ulja, butanola, miješanih alkohola, lignoceluloznog alkohola i hidrogenizovanih biljnih ulja (HVO). Još jedna prednost biogoriva druge generacije je ta što se ne takmiče sa usjevima za ishranu.

Biogoriva treće generacije takođe obećavaju i u energetske i ekonomskom smislu. Ovo su posebno projektovane energetske kulture kao što su alge, koje se uzgajaju da djeluju kao jeftina, visokoenergetska i potpuno obnovljiva sirovina. Alge se mogu uzgajati korišćenjem zemljišta i vode neprikladnih za proizvodnju hrane, čime se smanjuje opterećenje već iscrpljenih izvora vode.

Najefikasniji način za uvođenje biogoriva u pomorski transport je putem *drop-in* biogoriva, koja mogu u potpunosti zamijeniti brodska goriva. Definicija *drop-in* goriva je prema EMSA: „Goriva koja se mogu koristiti kao alternativa konvencionalnim ugljovodoničnim gorivima rafinisanim u nafti bez značajnih modifikacija motora, rezervoara za gorivo, pumpi za gorivo i cjelokupnog sistema za snabdjevanje gorivom“ [5]. Ova biogoriva se takođe mogu miješati sa kompatibilnim brodskim (fosilnim) gorivima u količinama koje su verifikovane od strane dobavljača opreme i proizvođača motora. FAME je primjer biogoriva koje se može miješati u različitim odnosima.

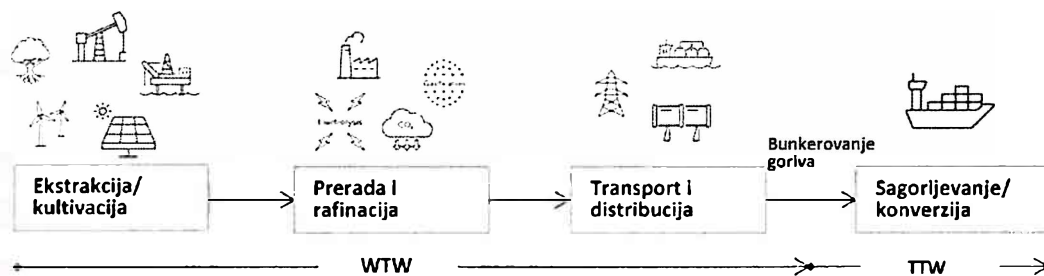


Slika 2.12. Proizvodnja biogoriva iz nekoliko sirovina korišćenjem različitih procesa, što rezultira različitim vrstama tečnih biogoriva koja se mogu koristiti u pomorskom transportu [29]

Biogoriva se proizvode pretvaranjem organske materije (bio-masa) u goriva. Dok se CO₂ emituje pri sagorijevanju većine biogoriva, to se negira činjenicom da bio-masa apsorbira CO₂ iz atmosfere tokom rasta, dajući biogorivu potencijal da bude ugljenično neutralan. Mogu se proizvesti na nekoliko različitih načina, korišćenjem različitih obnovljivih sirovina, a dobijena biogoriva imaju različite kvalitete koji utiču na njihovu sposobnost da se koriste kao *drop-in* goriva za pomorski transport, Slika 2.12. Različite sirovine koje se koriste imaju implikacije na održivost biogoriva. Izvori bio-mase iz glavnih poljoprivrednih proizvoda obično se nazivaju konvencionalnim (biogoriva prve generacije), dok se oni iz

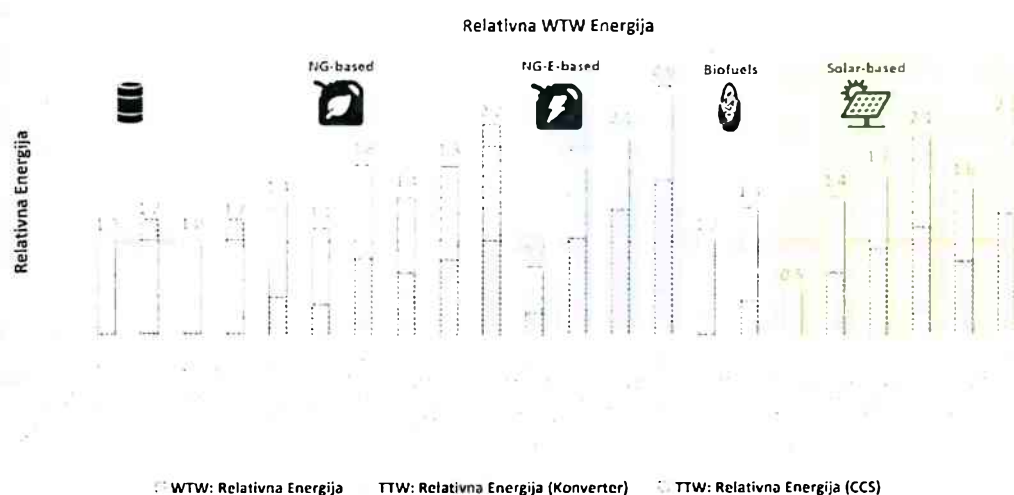
neprehrambenih izvora nazivaju naprednim (biogoriva druge i treće generacije). Stoga se izraz „napredna biogoriva“ odnosi na njihovu sirovinu, a ne na način proizvodnje [29].

Glavna biogoriva relevantna za pomorski transport mogu se klasifikovati u četiri grupe: biodizeli, bio-alkoholi, bio-ulja i gasovita biogoriva. Biodizeli i bio-alkoholi mogu poslužiti kao *drop-in* goriva za destilatna brodska goriva; bio-ulja su pogodna kao dodaci koji mogu zamijeniti konvencionalna brodska (teška i destilatna) goriva HFO, VLSFO i ULSFO. Gasovita biogoriva (kao što je tečni bio-metan) mogu se koristiti kao gorivo koje može da zamijeni tečni prirodni gas (LNG) dobijen iz fosilnih izvora [5, 30].



Slika 2.13. Metodologija od „izvora do ponora“ *Well-to-Wake* (WtW) [31]

Pošto se biogoriva često razmatraju u kontekstu dekarbonizacije pomorskog transporta, važno je jasno razumjeti njihove prednosti u smislu potencijalnog smanjenja emisije u poređenju sa konvencionalnim fosilnim gorivima. U pomorskom sektoru se za ocjenu otiska životnog ciklusa koristi metodologija od „izvora do ponora“ WTW (*Well-to-Wake*). Emisije WTW-a se definišu kao emisije gasova staklene bašte (ili drugih) proizvedenih od trenutka kada se počne vaditi sirovina za proizvodnju goriva do kada se upotrijebi na brodu. Emisije WTW se mogu podijeliti na zbir emisija „od izvora do rezervoara“ (Well-to-Tank WTT), emissions) emisija proizvedenih tokom ekstrakcije sirovine goriva, njegove proizvodnje, skladištenja i transporta do broskog rezervoara – i „od rezervoara do ponora“ (Tank-to-Wake TTW), emisija koje obuhvataju emisije iz brodskih rezervoara i motora [31].

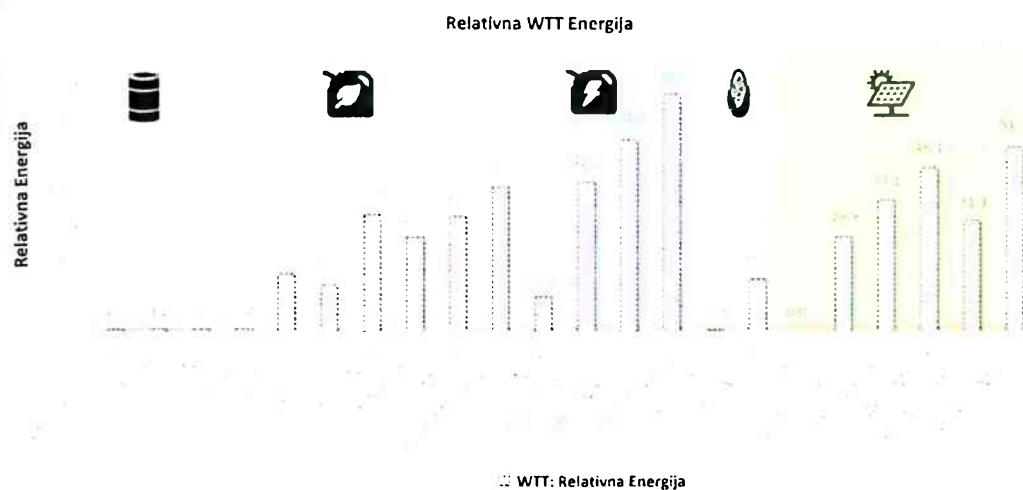


Slika 2.14. Relativna WTW energija alternativnih goriva, razdvojena na WTT i TTW [32]

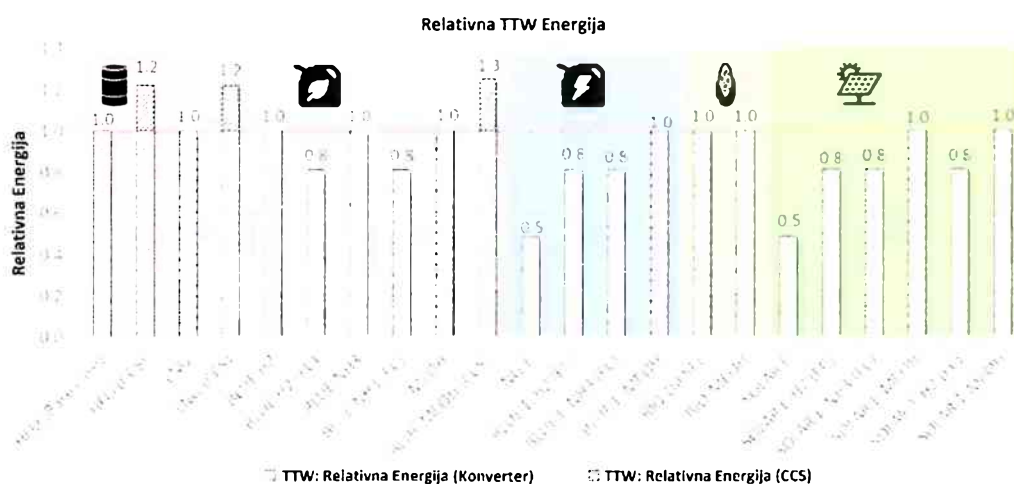
U principu, biogoriva se mogu posmatrati kao ugljenično neutralna, jer biogeni CO₂ apsorbovan od strane sirovina tokom svog života vraća se u atmosferu nakon procesa sagorijevanja. U okviru WTW proračuna, apsorbovani ugljenik se često računa kao negativna emisija u okviru WTT emisije, dok su emisije iz sagorijevanja uporedive fosilnim gorivima, TTW [5].

WTT emisija uključuje sve emisije ugljenika iz energije i prerade neophodnih za rast, nabavku, žetvu, sakupljanje, generisanje, skladištenje, održavanje i transporta od izvora do rezervoara za gorivo. Na WTT emisije biogoriva najviše utiču tip stočne hrane i metoda proizvodnje. Sirovina za proizvodnju biogoriva, kao što su alge, soja ili palma, mogu imati negativniji uticaj na životnu sredinu od onih koje se sastoje od otpadnih materija koje bi u suprotnom bile odbačene. Ove otpadne sirovine uključuju, na primjer, kukuruzni otpad, drvni otpad, bio-otpad ili otpadna ulja za kuvanje. Direktni efekti takođe mogu doprinijeti WTT emisiji, kao što je količina prirodnog ugljenika koji se oslobađa kada se šumska područja ili područja usijana usjevima za ishranu spale/očiste kako bi se zasijale kulture za proizvodnju energije. Promjene u načinu korišćenja zemljišta za generisanje biogoriva mogu biti štetnija za ekosistem ili emitovati više ugljenika nego što bi na kraju bilo efekta od korišćenja biogoriva. Iz tog razloga, mnoge legislative i standardi održivosti uključuju odredbe za generisanje biogoriva, od izvora do proizvodnje goriva,

skladištenje ili transportne metode koje doprinose WTT emisiji. Zbog svoje prirode, profili emisije goriva bave se odgovornostima svih veza u lancu snabdjevanja gorivom, a ne samo one koji se odnose na svojstva kvaliteta i sagorijevanja [5].



Slika 2.15. Relativna WTT energija alternativnih goriva [32]



Slika 2.16. Relativna TTW energija alternativnih goriva [32]

Kada je u pitanju emisija TTW, količina nastalog CO_2 iz sagorijevanja određuje se na osnovu sadržaja ugljenika u gorivu i vrsti motora sa unutrašnjim sagorijevanjem [5]. Gustina energije (ili sadržaj toplote) određuje se sadržajem ugljenika i vodonika. Emisija CO_2 tokom sagorijevanja biogoriva slična su fosilnim gorivima, Slika 2.16 i Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Emitovana količina CO₂ po jedinici energije goriva [33]

Gorivo	Sadržaj ugljenika (%)	CO ₂ Emisija (g/MJ)
HFO	86	69-76
MDO	86	71-74
Dizel gorivo	86	72-74
Benzin	87	67-73
Propan	82	60-65
Prirodni gas	75	50
Bio-etanol (1. Gen)	52	72-81
Bio-etanol (2. Gen)	52	72-81
FAME	77	75
HVO	77	75

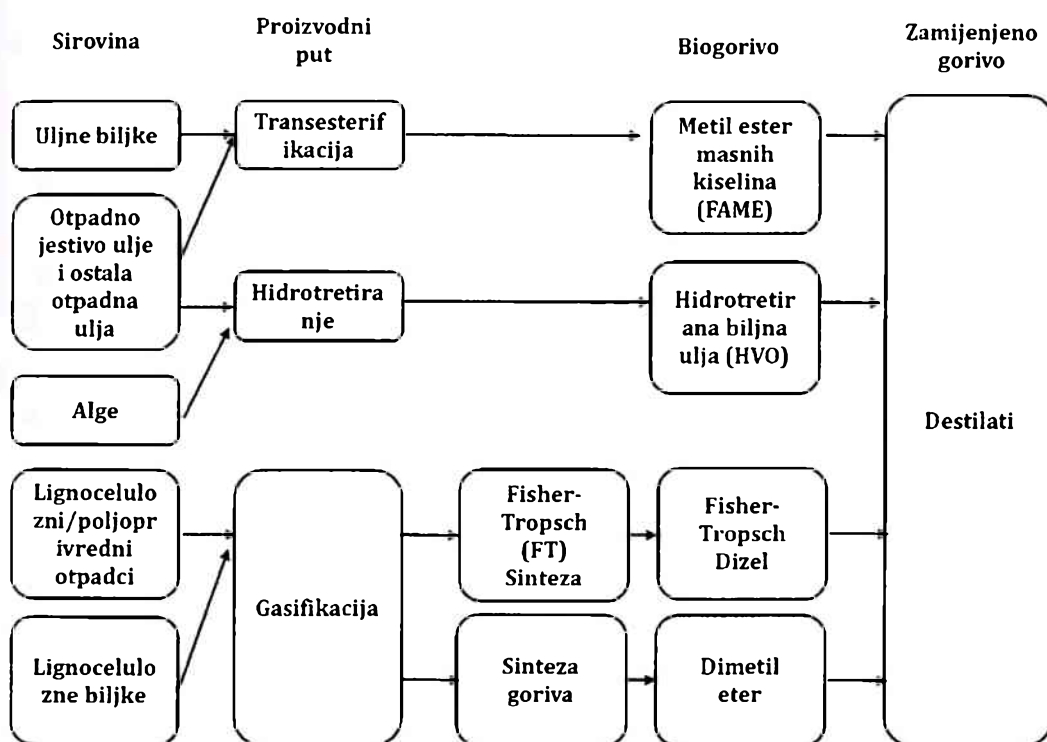
DNV procjenjuje da će globalni održivi i ekonomski potencijal biogoriva iznositi između 400 do 600 Mtoe godišnje do 2030. godine i 500 do 1000 Mtoe godišnje do 2050. godine. Trenutna potrošnja goriva u pomorskom transportu iznosi oko 280 Mtoe godišnje. U scenariju dekarbonizacije do 2050. godine, uz sve ostale preduzete mjere za povećanje energetske efikasnosti, DNV predviđa da će za pomorski transport biti potrebno oko 250 Mtoe održivih bio goriva godišnje. To bi, prema njihovoj procjeni, činilo 20-50% ukupne potencijalne ponude do 2050. godine [29].

Međutim, postoji ograničenje u količini prikladnih sirovina za proizvodnju biogoriva, što postavlja gornju granicu za obim proizvodnje. Trenutno, poljoprivredni glavni proizvodi dominiraju u proizvodnji biogoriva, a uzgajaju se uglavnom s ciljem proizvodnje istog. U skorijoj budućnosti, očekuje se da će se pojaviti brojni projekti koji će uključivati proizvodnju naprednih biogoriva, proizvedenih, na primjer, od različitih otpada u šumarstvu i drvnoj industriji, Slika 2.17.

Poljoprivredni otpaci, industrijski otpad i neprehrambeni energetske usjevi su najveći održivi izvori biomase. Dugoročno, poboljšano upravljanje otpadom i sakupljanje organskog otpada, dalji razvoj izvora biomase (npr. poboljšani prinosi), povećana dostupnost zemljišta i poboljšano upravljanje šumama i njenim ostacima imaju potencijal da značajno povećaju proizvodnju biogoriva [29].



Slika 2.17. Postojeći i planirani proizvodni kapaciteti za biogoriva podijeljeni po osnovnim kategorijama sirovina. Planirani projekti proizvodnje biogoriva očekuje se da će početi sa radom u periodu od 2023. do 2026. godine [29]



Slika 2.18. Proivodni pravci *drop-in* biogoriva [5]

Kratkoročno gledano, postoje ograničenja u proizvodnim kapacitetima naprednih biogoriva koja mogu ograničiti snabdijevanje pomorskog transporta i potrebna je značajnija izgradnja proizvodnih kapaciteta. Dugoročno, u zavisnosti od toga u kojoj mjeri će i druge industrijske grane koristiti ovu bioenergiju kao put ka svojoj dekarbonizaciji, mogla bi postojati ograničenja u dostupnosti održive biomase za

proizvodnju brodskih biogoriva. Kao rezultat toga, malo je vjerovatno da će u budućnosti biogoriva biti jedino rješenje za pomorski transport ka putu na nultu emisiju GHG [29].

Različiti putevi proizvodnje biogoriva koja se mogu koristiti kao drop-in goriva u pomorskom transportu kao zamjena destilovanih fosilnih goriva (marine gasoil) za zamenu uobičajenih destilata, kao što je brodsko gasno ulje, dati su na slici 2.18.

Za dizel motore FAME je pogodnije gorivo od biljnih ulja. Može se koristiti kao zamjensko gorivo za brodsko dizel gorivo i MGO, pri čemu veća količina zahtijeva i određene modifikacije na motoru koje mora odobriti proizvođač motora.

2.5.2. Mogućnosti primjene biodizela u pomorskom transportu

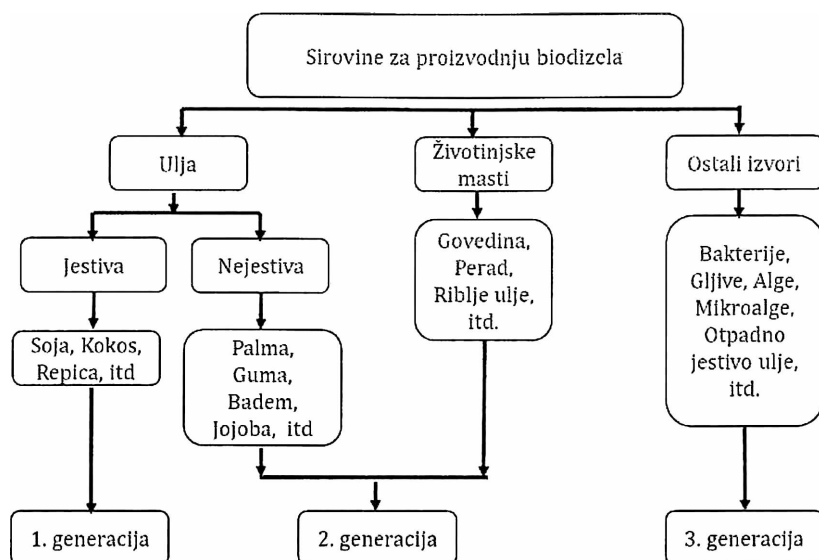
2.5.2.1. Sirovine za proizvodnju biodizela

U proizvodnji biodizela mogu se koristiti različite sirovine, kao što su biljna ulja (jestiva i nejestiva), otpadna ulja od kuvanja, životinjske masti i alge [34]. Hemijska struktura u biljnim uljima i životinjskim mastima je slična uglavnom sačinjena od triglicerida sa manjim udjelom diglicerida i monoglicerida [35]. Trigliceridi se formiraju kada se jedan molekul glicerola kombinuje sa tri molekula zasićenih ili nezasićenih masnih kiselina.

Obje sirovine su nerastvorljive u vodi, hidrofobne i rastvorljive u nepolarnim organskim rastvaračima [34]. Glavne razlike između njih su različite distribucije masnih kiselina i visok sadržaj slobodnih masnih kiselina (FFA *Free Fatty Acids*) u mastima.

Životinjske masti i loj, pri sobnoj temperaturi, obično su čvrstog agregatnog stanja zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina, dok su ulja uglavnom tečna. Rafinisana ulja imaju manje slobodnih masnih kiselina i nižu kiselost od životinjskog loja, otpadnih masti i otpadnih ulja [34].

Na osnovu njihove sirovine, biodizel se može klasifikovati u tri kategorije: prva, druga i treća generacija, Slika 2.19.



Slika 2.19. Sirovine za proizvodnju biodizela

Prva generacija odnosi se na biodizel dobijen iz jestivih biljnih ulja. Najčešće korišćena su ulja repice, palme, soje, kokosa, kikirikija i suncokreta. Biljna ulja su široko dostupna i relativno laka za pretvaranje u biodizel. Međutim, upotreba jestivih biljnih ulja u proizvodnji biogoriva postavlja nekoliko etičkih pitanja. Jestiva biljna ulja potiču od usjevnih kultura. Upotreba obradivog zemljišta, vode i đubriva za „uzgajanje” goriva umjesto hrane utiče ne samo na cijenu hrane već i na održivost [36].

Biodizel druge generacije su goriva dobijena iz nejestivih usjeva ili sirovina koje su već ispunile svoju svrhu, kao što su otpadna ulja iz rafinerija, otpadna ulja od kuvanja, masti i otpadne životinjske masti. Nejestivi usjevi mogu se gajiti na zemljištima koja se ne mogu koristiti za usjeve koji zahtijevaju manje vode ili đubriva, čineći njihov uzgoj ekonomičnijim [37.]. Otpadna ulja od kuvanja se odnose na biljna ulja ili životinjske masti koja su zagrijana i korišćena za kuvanje različite vrste hrane. Tokom ovog procesa, odvijaju se različite hemijske reakcije, poput hidrolize, polimerizacije i oksidacije, koje mijenjaju fizičke i hemijske osobine ulja/masti. Reciklirane masti, na osnovu njihovog nivoa slobodnih masnih kiselina, mogu se podijeliti na žutu ili smeđu mast. Žute masti imaju nivo slobodnih masnih kiselina manji od 15%, dok smeđe imaju više od 15% [38]. Upotreba ovih

jeftinijih sirovina smanjuje troškove proizvodnje i ponovnu upotrebu otpada, bez takmičenja sa tržištem hrane.

Treća generacija su biodizeli dobijeni iz algi.

Nezavisno od kategorije sirovina koja se koristi, fizičke i hemijske osobine biodizela moraju biti iste, ali njegove proizvodne metode određuju potencijal za smanjenje emisije gasova staklene bašte.

Ključni faktor u odlučivanju o pogodnosti sirovine za proizvodnju biodizela je prinos ulja iz samih usjeva kao i sadržaj ulja u njima. Poželjno je u industriji biodizela koristiti uljne usjeve s većim prinosom ulja jer to može smanjiti troškove proizvodnje. Generalno, trošak sirovina čini oko 70-80% ukupnih troškova proizvodnje biodizela. Tabela 2.6. prikazuje prinos ulja u kilogramima po hektaru i težinskom procentu. Iz tabele možemo vidjeti da palmino ulje prednjači s 5000 kg ulja po hektaru, što je daleko više od drugih ulja, koja su u rasponu od stotina do 2000 kg ulja po hektaru. Veći prinos ulja uvijek će rezultirati nižim troškovima. Među različitim nejestivim uljima, jatrofa ima najveći prinos, slijedi je *Pongamia pinnata* i ricinus. Prinos ulja iz algi iznosi oko 20.000 do 80.000 litara po hektaru godišnje, što je 7–31 puta bolje od palminog ulja [72]. U tabeli 2.7 dat je prikaz sadržaja ulja u pojedinim uljnim sirovinama, koji se kreće do najvećeg procenta od 70% za maslinovo i algino ulje.

Tabela 2.6. Prinos ulja za glavne izvore jestivih i nejestivih ulja [72]

Vrsta ulja	Prinos (kg ulja/ha)
<i>Nejestiva ulja</i>	
Jatrofa	1590
Rubber seed	80-120
Castor	1188
Pongamiam Pinnata	225-2250
Neem	2670
<i>Jestiva ulja</i>	
Soja	375
Palma	5000
Uljana repica	1000
Kokos	2689
Kanola	952
Kikiriki	1059
Maslina	1212

Važan kriterijum za određivanje pogodnosti ulja kao sirovine za proizvodnju biodizela je i njegov sastav, Tabela 2.8 [72,73,74]. Sastav masnih kiselina, kao što su vrsta i procenat, kasnije će odrediti svojstva goriva dobijenog biodizela. Ulja za proizvodnju biodizela uglavnom sadrže kiseline C16 i C18. Uobičajeni sadržaj masnih kiselina uključuje oleinsku kiselinu (C18:1), linoleinsku kiselinu (C18:3), linolnu kiselinu (C18:2), stearinsku kiselinu (C18:0) i palmitinsku kiselinu (C16:0). Masne kiseline u uljima dalje se kategorizuju u zasićene (stearinska, palmitinska i dihidroksistearinska) i nezasićene (oleinska, linoleinska, ricinoleinska, palmitoleinska, linolenska i eikozenska) masne kiseline [72].

Tabela 2.7. Sadržaj ulja u pojedinim sirovinama za proizvodnju biodizela [39, 40]

Jestiva ulja	Sadržaj ulja (%)	Nejestiva ulja	Sadržaj ulja (%)	Životinjske masti i ostali izvori	Sadržaj ulja (%)
Suncokretovo ulje	25-35	Jatrophino ulje	30-60	Ovčja mast	-
Sojino ulje	15-20	Stilinjino ulje	44.15	Otpaci pilećeg mesa	41 (80)
Ulje repice	38-46	Karanja ulje	27-40	Ulje algi	20-60 (81)
Kikiriki ulje	45-55	Neem ulje	20-30	Otpadno jestivo ulje	33-53 (82)
Palmino ulje	30-60	Ricinusovo ulje	45-60	Mikrobno ulje	23-70 (83)
Maslinovo ulje	45-70	Ulje gume kaučuka	53.7-68.4	Otpadno riblje ulje	40-64 (84)
Senfovo ulje	40-42(85)	Mahua ulje	35-40	Mikroalge	30-70, 15-77
Laneno ulje	35-45	-	-	Ulje od bora i kapoka	-
Kokosovo ulje	63-65	-	-	-	-
Kanola ulje	40-45	-	-	-	-

Tabela 2.8. Sastav masnih kiselina pojedinih sirovina za proizvodnju biodizela [73,74]

The composition of fatty acid (w%/%) different biodiesel feedstocks										
	Arakidna	Eikozen olna	Eruci nska	laurin ska	Linolna	Linolenska	Miristinska	Oleinska	Palmitinska	Stearinsk a
<i>Prva generacija</i>										
Bademovo jezgro	-	-	-	-	20	0.9	-	70.7	6.5	1.4
Kokos	-	-	-	45-53	1-2.5		16-21	5-10	7-10	2-4
Gorčica	-	5-13	20-50	-	10-24	8-18	-	8-23		1-2
Maslina	-	-	-	-	10-12	0-1	-	72-85	9-10	2-3
Palma	-	-	-	-	-	-	0.5-2	36-44	39-48	3-6
Kikiriki	-	-	-	-	12-15	20-30	-	50-65	8-9	2-3
Raps	7-10	-	45-60	-	30	8-12	-	10-15	1-3	0-1

Sezam	-	-	-	-	50-60	-	-	53	13	4
Soja	-	-	-	-	30-70	5-11	-	20-30	6-10	2-5
Suncokret	-	-	-	-	56	3-5	-	15-40	5-8	2-6
Iezgro oraha	-	-	-	-	-	16.2	-	18.5	7.2	1.9
<i>Druga generacija</i>										
Siemena pamuka	-	-	-	-	-	0.2	-	13.27-18.3	22.96-28.33	0.5-0.9
Jatrofa	-	-	-	-	14.1-15.3	0-0.3	-	14.1-15.3	34.4-45.8	0-13
Karanja	-	-	-	-	10.8-18.3	-	-	44.5-71.3	3.7-79	2.4-8.6
Laneno sjeme	-	-	-	-	35-40	25-60	-	25-40	4-7	2-4
Neem	-	-	-	-	-	-	-	49.1-61.9	13.6-16.2	-
Pongamija	-	-	-	-	11.65	-	11.65	51.5	-	-
Guma	-	-	-	-	39.6	16.3	2.2	24.6	10.2	8.7
Stilingija	-	-	-	0.4	31.5	41.5	0.1	16.7	7.5	2.3
<i>Treća generacija</i>										
Braon mast	-	-	-	-	12.09	0.82	1.56	42.36	22.83	12.54
Piletina mast	-	-	-	-	-	-	3.1	37.62	19.82	3.06
Mikroalgalno ulje	-	-	-	-	-	-	12-15	-	10-20	-
Taložna mast	-	-	-	-	0.9	2.9	23.3	2.9	19.3	42.4
Otpadno kuvano ulje	-	-	-	-	55.2	5.9	-	21.2	8.5	3.1
Žuta mast	-	-	-	-	6.97	0.67	2.43	44.32	23.24	12.96
Svinjska mast	-	-	-	-	12.7	1.0	-	44.7	26.4	12.1
Masna buba	-	-	-	-	3.9	-	-	46.6	30.9	3.5
Losos	-	-	-	-	2.1	11.5	6.8	15.6	14.9	3.2
Biomasa alge Chorella vulgaris	2.3	6.0	-	0.9	6.6	14.3	6.1	6.9	22.6	21.4

Tabela 2.9. daje prikaz fizičko-hemijskih svojstava čistih ulja za proizvodnju biodizela [74].

Tabela 2.9. Fizičko-hemijska svojstva čistih ulja za proizvodnju biodizela [74]

Ulje	Gustina na 15°C	Toplotna moć (MJ/kg)	Temp. zamrznutosti (°C)	Tačka paljenja (°C)	Temp. stajanja (°C)	Viskoznost na 40°C (mm²/s)	Cetanski broj	Jodni broj	Ugljenični ostaci	Sadržaj s. (wt%)	Sadržaj kiselina mg/g
Canola	904	39751	-9	290.5	-21	36.72	-	111.6	-	2	0.41
Soja	916	39.6H	-5.5	254.8	-10.5	31.83	38	109.17	0.245	0.01	0.28
Sjeme čačkalice	915	39.5	1.7	222	-15	34.79	36.5	105.7	0.245	0.01%	-
Senf	934	39.02	-3	270	-19	31.42	50.3	107	-	-	-
Kokosov orah	924	37.806	10.15	265.3	-6	27	52	10	0.22	1.3%	2.1
Kikiriki	970	39.5	7.5	178	4	37.8	-	82.36	0.24	12.9 mg/g	-
Lješnjak	945	39.9	1	325	-3	24.0	52.9	94.32	0.21	0.025%	0.95
Jojoba	868	46.47	-	285	-	24.89	-	50.17	-	-	0.71
Maslinova komina	908	40.49	-	-	-	46.27	-	99.8	-	-	0.6
Lan	897	39.867	19.8	257.8	14.53	40.65	41	54	-	-	1.4
Ulje repice	912	39.7	-3.9	263	-31.7	38.15	37.6	115	0.31	0.01%	0.82
Sezam	906	39.1, 39.8H	0.27	264.3	7	33.6	42.5	95.01	0.245	0.01%	0.5
Kikiriki	895	39.8	6.4	234.8	-0.35	39.8	36.2	116.22	0.22	0.01%	-
Suncokret	918	39.56H	12.75	256	-10.85	34.01	38.1	129.5	0.275	0.01%	0.302
Castor	950	36.74, 37.4 H	-5.5	288.5	-25.1	259.4	42.3	80.5	-	0.01	-
Babasu	925	-	20	150	-	29.5	38	-	-	-	-
Jatropha curcas I	916	38.96	-	211.7	-	37.28	21	97.9	-	-	-

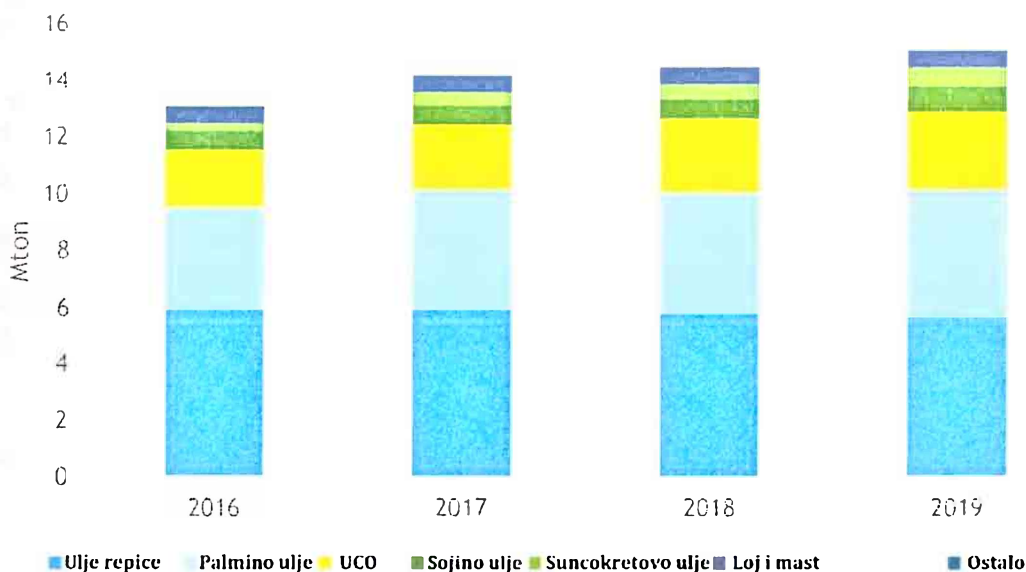
Kusum	900	36.25	-	240	2	40.75	40	-	-	-	-
Gorki hadem	921	-	- 4	185	-7	30.55	-	87.41	-	-	-
Camelina	912	40.21	-10	227.5	-17	24.16	35.6	151.25	-	-	-
Crambe abyssinica	905	40.5	10	274	12.2	46.09	44.6	93	-	-	-
Karanja	933	35.992	-	222	4	39.9	32	90.7	-	0.025	-
Zrno riže	918	38.945	4	304	-6.5	40.86	-	107	-	-	-
Mahua	942	36.85	-	231	15	32.01	45	-	-	-	-
Michelia Champace	920	36.28	-	232	-	47.94	30.66	111.30	-	-	-
Linseed	924	39.3	- 0.6	241	10.4	26.24	34.6	156.74	-	0.01%	-
Neem	929	-	19	214	10	38.875	41	75.295	-	-	-
Guma	917	38.64	-	257	-14	42.54	49.73	133.32	-	-	25.67
Duhan	918	39.4	-7.8	220	-14	27.7	38.7	135	-	0.006	-
Kisela šljiva	974	42.61	-	230	10	204.95	-	-	-	0	2.7
Terminalia catapa	910	37.5	8	102	4.5	34.06	46	-	-	-	8.78

Slika 2.20 prikazuje upotrebu različitih vrsta sirovina za proizvodnju biodizela u EU i Velikoj Britaniji, iz kojeg se može primijetiti da značajan dio otpada na otpadna jestiva ulja.

Otpadno (korišćeno) jestivo ulje (eng. *UCO Used cooking oil* ili *WCO Waste cooking oil*) smatra se sirovinom za proizvodnju FAME. Relativno je jeftino, ali je njegova dostupnost ograničena količinom ulja za kuvanje. Generiše se u prehrambeno-prerađivačkoj industriji, u restoranima, drugim ugostiteljskim preduzećima i domaćinstvima. Da bi bio dostupan kao sirovina ili gorivo u drugim sektorima, potrebno ga je prikupiti. Sakupljanje od industrije i restorana je generalno lakše i jeftinije od prikupljanja od domaćinstava, jer je dostupno u većim količinama. Štaviše, prikupljanje UCO iz domaćinstava u većini evropskih zemalja bilo je relativno nerazvijeno u 2016. godine. U pojedinim zemljama EU prikupi se manje od 50% otpadnog jestivog ulja iz restorana [41]. Da bi se povećala stopa prikupljanja, podrška vlada u kampanjama javne promocije je od suštinskog značaja.

Globalno gledajući, otpadno jestivo ulje je relativno mala sirovina za biodizel. U 2019. otpadno jestivo ulje je činilo 5,12 Mt od 45,69 Mt globalne proizvodnje biodizela [42]. Najvažnije sirovine za proizvodnju biodizela su palmino ulje (38,5%, 2019), sojino ulje (25%, 2019) i repično ulje (14%, 2019, od čega 85%

EU). Otpadna jestiva ulja čine 11% globalne potrošnje biodizela u 2019, uglavnom u SAD i EU [42].



Slika 2.20. Sirovine za proizvodnju biodizela u EU+UK (uključujući HVO) [42]

Kao sirovine za proizvodnju biodizela u Crnoj Gori, mogu se koristiti otpadna ulja iz restorana, i to: otpadno palmino jestivo ulje, otpadno suncokretovo jestivo ulje i otpadno ulje od ostatka nakon proizvodnje maslinovog ulja (komina).

2.5.2.2. Tehnologija proizvodnje biodizela

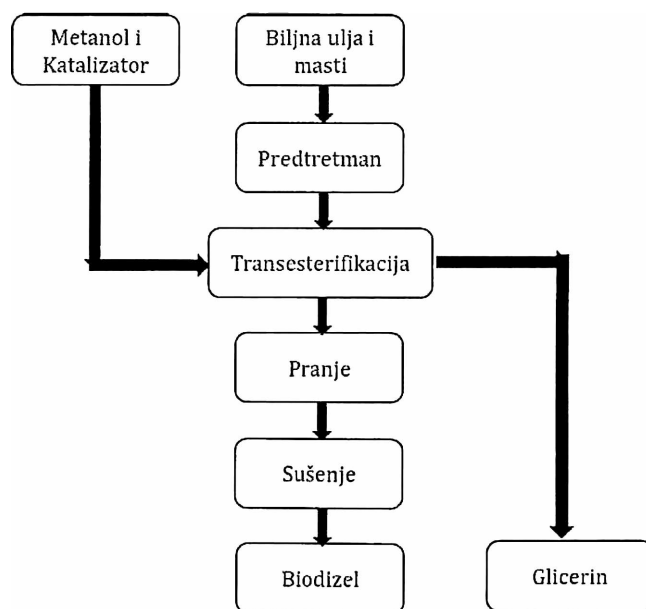
Biljna ulja se koriste u ljudskoj ishrani, u medicinske svrhe, kao stočna hrana, kao alternativna goriva i sirovine za dobijanje goriva [43]. Dobijaju se procesima presovanja ili ekstrakcije biljnog materijala. Osnovni sastojak su trigliceridi, zastupljeni sa oko 90–98 %, dok mali dio čine mono- i di-gliceridi [43]. Masne kiseline koje ulaze u sastav biljnih ulja su dugački, pravi lanci sa različitim brojem ugljenikovih atoma (najčešće od 12 do 24) i dvostrukih veza (najviše 3). Najčešće zastupljene masne kiseline su palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linolenska. Pored glicerida, u sastav biljnih ulja ulaze i slobodne masne kiseline (obično 1–5%), fosfolipidi, karoteni, tokoferoli i tragovi vode [43].

Direktna upotreba biljnog ulja i njegovih mješavina kao goriva za savremene dizel motore donosi brojne poteškoće u dijelu smanjenja snage i toplotne efikasnosti

motora, nastajanja naslaga koksa, zgušnjavanja i geliranja mazivih ulja kao posljedica kontaminacije biljnim uljima [28]. Ove poteškoće se pripisuju velikoj viskoznosti (11–17 puta veća od dizela), sastavu masnih kiselina i slobodnih masnih kiselina, oksidaciji i polimerizaciji usljed skladištenja i sagorijevanja na manjoj isparljivosti koja uzrokuje nepotpuno sagorijevanje [44].

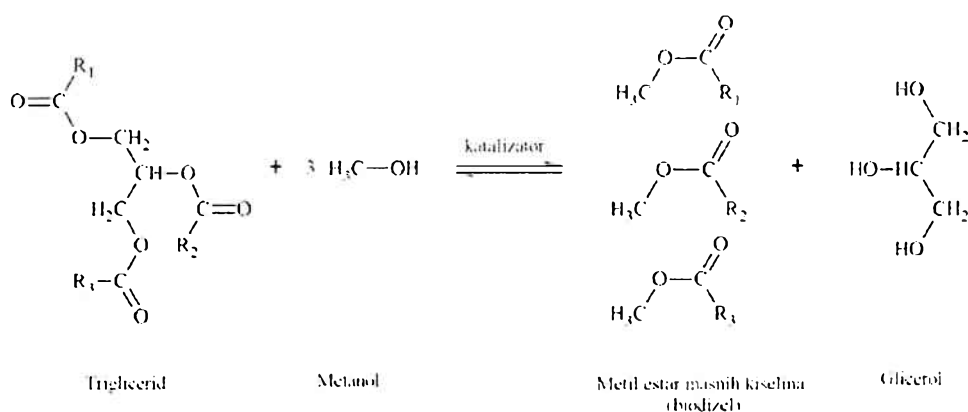
Za rješavanje pomenutih poteškoća može se primijeniti proces transesterifikacije. Postupak transesterifikacije: biljno ulje ili životinjske masti (trigliceridi) reaguju s alkoholom uz prisustvo katalizatora i kao produkt dobijaju se esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol, pri čemu ostaje neizreagovani manji dio reaktanata i međuprodukata, odnosno nižih alkohola i tri-, di- i monoglicerida, (slika 2.21.) [45].

U transesterifikaciji biljnih ulja koriste se najčešće primarni i sekundarni monohidroksilni alkoholi metanol i etanol, sa najviše 8 ugljenikovih atoma u lancu zbog visoke reaktivnosti i pogodnih osobina, pa su metanoliza i etanoliza najčešći postupci za dobijanje biodizela [46].



Slika 2.21. Pojednostavljeni postupak proizvodnje FAME od biljnih ulja i masti [52]

Etanoliza biljnih ulja je energetski zahtjevnija od metanolize, bez obzira na prednost etanola [47], jer je razdvajanje faza teže [48], dok tragovi vode u etanolu utiču na prinos estera [49]. Pristupačne fizičke i hemijske osobine metanola, niska cijena, umjereni uslovi metanolize i lakše razdvajanje faza, doprinijeli su njegovoj apsolutnoj dominaciji u procesima dobijanja biodizela. Viši i sekundarni alkoholi su pogodni zbog dobrih osobina viskoziteta rezultujućih estara viših masnih kiselina na niskim temperaturama [50].



Slika 2.22. Shematski prikaz ukupne reakcije transesterifikacije [53]

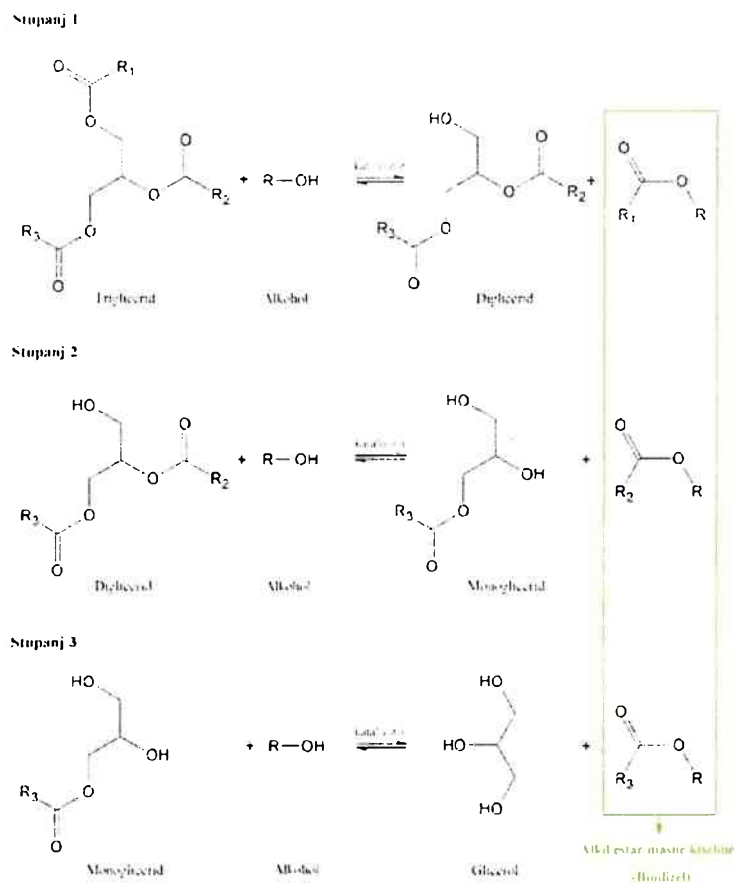
Biodizel se stoga definiše kao smješa estera masnih kiselina od kojih su, zavisno od korišćenog alkohola, najzastupljeniji metilni esteri masnih kiselina (engl. *FAME – fatty acid methyl ester*) te etilni esteri masnih kiselina (engl. *FAEE – fatty acid ethyl ester*) [51].

U reakciji transesterifikacije reaguje jedan mol triglicerida sa tri mola metanola, pri čemu nastaju tri mola metil-estera masnih kiselina i jedan mol glicerola, Slika 2.22, [53].

Reakciju metanolize karakteriše višefazni sistem jer na početku reakcije postoje najmanje dvije faze, s obzirom na to da su ulje i trigliceridi praktično nemiješljive komponente, kao i nastali glicerol i FAME na kraju reakcije.

Naime, kako se metanol u sintezi biodizela koristi u stehiometrijskom višku, to se tokom reakcije nastali glicerol miješa i najvećim dijelom prelazi u metanolsku fazu, dok nastali metil-estri odlaze u uljnu fazu. Na kraju reakcije su ponovo u

reakcionoj smješi prisutna dva sloja – metal-estarski, u kojem se nalaze i neizreagovani trigliceridi, kao i mono- i digliceridi i glicerolni sloj u kojem su prisutni glicerol i neutrošeni metanol. Jedan dio metanola je prisutan i u metal-estarskoj fazi [53].



Slika 2.23. Reakcija transesterifikacije triglicerida [53]

Na slikama 2.22 i 2.23, R1, R2 i R3 predstavljene su različite masne kiseline koje ulaze u sastav triglicerida. U biljnim uljima i životinjskim mastima najčešće je prisutno 6 masnih kiselina, Tabela 2.10.

Tabela 2.10. Masne kiseline koje najčešće ulaze u sastav masti i ulja [53]

Naziv masne kiseline	Formula masne kiseline	Oznaka*
Palmitinska kiselina (heksadekanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
Stearinska kiselina		

(oksidekanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
Oleinska kisjelina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1
Linolna kisjelina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
Linoleinska kisjelina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3

*Prvi broj predstavlja broj atoma u lancu, dok drugi broj predstavlja broj dvostrukih veza.

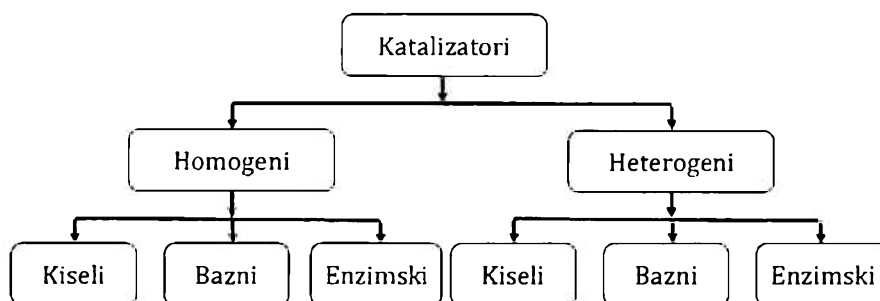
Faza biodizela može se odvojiti od faze glicerina u dekanteru sedimentacijom ili centrifugiranjem zbog razlike u njihovoj gustini. Višak alkohola koji se koristi u reakciji može se odvojiti od oba sloja isparavanjem ili destilacijom. Dobijeni biodizel i dalje sadrži slobodni glicerol, sapune, preostali alkohol, katalizator i nereagovane mono-, di- i trigliceride, koji se moraju ukloniti. Nakon transesterifikacione reakcije, biodizel se mora pročistiti kako bi se ispunili uslovi specifikacije kvaliteta (ASTM D6751 ili EN 14214) i za dalju komercijalizaciju. Biodizel se može pročišćavati putem nekoliko procesa. Najčešće korišćeni industrijski proces pročišćavanja biodizela je pranje vodom. Ovaj metod je jednostavan, efikasan i omogućava dobijanje biodizela visoke čistoće. Zbog svoje rastvorljivosti u vodi, mogu se ukloniti preostali glicerol, metanol, katalizator i bilo koji sapun formiran tokom reakcije. Na kraju, oprani biodizel treba dehidrirati [54].

Glicerol, poznat i kao glicerol (komercijalni izraz, čistoća > 95%), nusproizvod je reakcije transesterifikacije. Proizvodi se oko 1 kg na svakih 10 kg biodizela [55]. Glicerol je netoksično i bio-razgradivo jedinjenje koje se koristi kao sirovina u različitim industrijama, kao što su farmaceutika, kozmetika, duvan, tekstil ili hrana [56, 57].

Kako bi se povećala brzina reakcije, transesterifikaciona reakcija mora biti katalizovana. Katalizator je supstanca koja povećava brzinu reakcije a da pri tome nije potrošena. Ako katalizator djeluje u istoj fazi kao smjesa reakcije, naziva se homogeni katalizator. Ako katalizatori djeluju u različitim fazama, klasifikuju se kao heterogeni katalizatori. U tom slučaju, hemijska reakcija se odvija na granici između ove dvije faze [54].

Slika 2.24 prikazuje različite vrste katalizatora koji se mogu koristiti u procesu transesterifikacije.

Homogeni katalizatori imaju glavnu prednost jer djeluju u istoj fazi kao smješa reakcije, čime se minimizira otpor prenosa mase. U zavisnosti od njihove prirode, mogu biti bazični, kiselinski ili enzimski. Ovi katalizatori zahtijevaju manje vremena za postizanje većeg prinosa i konverzije u odnosu na heterogene katalizatore [54].



Slika 2.24. Različite vrste katalizatora koji se mogu primijeniti u postupku transesterifikacije [54]

Trenutno, najčešće korišćeni katalizatori u industriji biodizela su homogeni bazični, poput natrijum-hidroksida (NaOH) i kalijum-hidroksida (KOH), koji se lako rastvaraju u metanolu. Homogeni bazični katalizatori, s obzirom na to da imaju veću brzinu reakcije od homogenih kiselinskih, imaju prednost visokog prinosa biodizela postignutog u kratkom vremenu reakcije pri blagim radnim uslovima. Međutim, neophodna je visoka čistoća polaznih materijala, i takvi katalitički sistemi ne bi trebalo da se koriste s niskokvalitetnim sirovinским mastima koje sadrže visok sadržaj slobodnih masnih kiselina i vlage [54].

Tabela 2.11. Pregled prednosti i nedostataka homogenog i heterogenog katalizatora za proizvodnju biodizela [54]

	Prednosti	Nedostaci
Homogena	Manje vremena potrebno uz veći prinos Blago stanje rada Bazni katalizatori su aktivniji od kiseline od FFA ili vode, a istovremeno imaju sposobnost kataliziranja reakcije transesterifikacije i esterifikacije	Ne može se odvojiti od reakcijske mješavine, ne može se ponovo koristiti Za neutralizaciju i pročišćavanje biodizela potrebna je velika količina vode Na bazne katalizatore utiče visok sadržaj FFA i sadržaj vode
Heterogena	Lako se oporavlja, regeneriše i ponovo koristi Dostupan za serijske ili kontinuirane	Niže konverzije zahtijevaju teže uslove reakcije da bi se postigle iste konverzije homogena

	reaktore sa fiksnim slojem Zahtijeva manje procesnih jedinica sa jednostavnijim procesima odvajanja i prečišćavanja Količina jela je smanjena Na bazne katalizatore ne utiče FFA ili količina vode, sposobnost da katalizira i katalizovanu transesterifikaciju i reakciju esterifikacije	Otpor prenosa mase zbog prisustva tri faze (ulje/alkohol/katalizator) u reakcionoj smješi Bazni katalizatori su pod uticajem visokog sadržaja FFA i vode
--	---	--

U tabeli 2.11. dat je pregled prednosti i nedostataka homogenog i heterogenog katalizatora.

Različiti faktori mogu uticati na reakcije transesterifikacije. Najznačajniji faktori su sljedeći [52, 58, 59, 60]:

- Slobodne masne kiseline i sadržaj vode. Visok sadržaj slobodnih masnih kiselina veći od 1% m/m uzrokuje stvaranje sapuna i otežava razdvajanje proizvoda, što rezultira niskim prinosom biodizela. Količina vode u sirovini ubrzava hidrolizu i smanjuje formiranje estera. Na primjer, sadržaj vode u otpadnom ulju od kuvanja ubrzava reakciju hidrolize i istovremeno smanjuje količinu formiranja estera.
- Vrsta alkohola i molarni odnos koji se koristi. Metanol se koristi za proizvodnju biodizela zbog veće stope konverzije iz otpadnog ulja za kuvanje s nižom viskoznošću i jeftiniji je od drugih alkoholnih biogoriva. Međutim, on je toksičniji i uzrokuje deaktivaciju enzima, denaturaciju ili inhibiciju pri većim koncentracijama. Da bi se dobio jedan mol alkil-estera, potrebno je 3 mola alkohola i 1 mol triglicerida. Stopa proizvodnje biodizela povećava se s većom koncentracijom alkohola, odnosno povećanjem odnosa alkohola prema ulju. Maksimalna konverzija sa 99% proizvodnje biodizela postignuta je transesterifikacijom otpadnog suncokretovog ulja korišćenjem metanola i NaOH kao katalizatora, pri odnosu alkohola prema ulju od 6:1, u poređenju s prinosom od 49,5% kod otpadnog repičinog ulja korišćenjem 1:1 odnosa metanola prema ulju.
- Vrsta i koncentracija katalizatora. Najčešće korišćeni katalizatori za proizvodnju biodizela su natrijum-hidroksid (NaOH) ili kalijum-hidroksid (KOH). Povećanje koncentracije katalizatora s uzorcima ulja takođe povećava konverziju triglicerida u biodizel. Međutim, to takođe povećava

stvaranje sapuna. Smanjenje količine katalizatora dovodi do nepotpune konverzije u ester masnih kiselina, što rezultira smanjenim prinosom metil estera. Optimalna proizvodnja biodizela postiže se kada koncentracija NaOH dostigne 1,5% težine.

- Temperatura i vrijeme reakcije. Povećanje vremena reakcije, pokazalo se, povećava konverziju estera masnih kiselina. Na početku je reakcija spora zbog miješanja i raspršivanja alkohola i ulja, a zatim nakon nekog vremena reakcija teče vrlo brzo, a maksimalna konverzija estera postiže se unutar 90 minuta. Dalje povećanje vremena reakcije ne uzrokuje povećanje pridobijenog biodizela. Osim toga, duže vrijeme reakcije može dovesti do smanjenja pridobijenog biodizela zbog reverzibilne prirode transesterifikacije, uz gubitak estera i stvaranje sapuna. Stoga je potrebno optimizovati vrijeme reakcije kako bi se proizvodni troškovi smanjili na minimum. Maksimalna konverzija estera može se postići za manje od 90 minuta. Povećanje temperature reakcije povećava brzinu reakcije i skraćuje vrijeme reakcije zbog smanjenja viskoznosti ulja. Međutim, ako se temperatura reakcije poveća iznad optimalnog nivoa, dolazi do smanjenja prinosa biodizela, jer veća temperatura reakcije ubrzava saponifikaciju triglicerida i olakšava isparavanje metanola, što rezultira smanjenim prinosom. Stoga, temperaturu transesterifikacije treba održavati ispod tačke ključanja alkohola kako bi se spriječilo isparavanje alkohola. Optimalna temperatura reakcije može varirati od 50°C do 60°C, u zavisnosti od prirode korišćenih ulja, koja bi trebala biti blizu tačke ključanja alkohola radi brže konverzije.
- Brzina i način miješanja. Miješanje je veoma važno u procesu transesterifikacije, jer ulja i alkoholi nisu potpuno mješljivi, a reakcija može da se odvija samo u interfejsnom području između tečnosti, čime transesterifikacija postaje spor proces. Stoga je dovoljno dobro miješanje između ova dva tipa reaktanata esencijalno kako bi se stimulisao kontakt između ova dva reagujuća materijala i tako promovisala transesterifikacija.

2.5.2.3. Standardi kvaliteta biodizela

Razvoj standarda za biodizel započeo je 1990-ih godina kako bi se podržala sve veća upotreba biodizela na bazi alkil-estera i njegovih smješa kao goriva za motorna vozila. Prvi ASTM standard (ASTM D6751) usvojen je 2002. godine [61]. U Evropi, EN 14214 standard za biodizel (zasnovan na prethodnom DIN 51606) završen je u oktobru 2003. godine. Američki i EU standardi imaju međunarodni značaj. Obično predstavljaju polaznu tačku za specifikacije biodizela koje se razvijaju u drugim zemljama [61].

Pristupi američkim i EU standardima za biodizel se razlikuju. U SAD-u, ASTM D6751 postavlja specifikacije za biodizel kao osnovu za smješe za srednje destilate goriva. Iako je specifikacija napisana za B100, nije namijenjena čistom biodizelu, koji se koristi kao gorivo za motorna vozila, tabela 2.12. Umjesto toga, odnosi se na komponentu biodizela koja će se miješati kako bi se proizvele smješe biodizela i dizel goriva. Od 2012. godine, ASTM D6751 standard definiše dva razreda biodizela: razred 2-B (identičan biodizelu, definisan ranijim verzijama standarda) i razred 1-B, sa strožim kontrolama monoglicerida i filtrabilnosti hladnog potapanja. ASTM je objavio i dva automobilska standarda za smješe mješavine biodizela/dizel goriva [61]:

- Standard ASTM D975 daje specifikaciju za dizel gorivo. Izmijenjen je 2008. godine kako bi se dozvolio dodatak do 5% biodizela u gorivo.
- Standard ASTM D7467 daje specifikaciju za smješe biodizela od B6 do B20.

Tabela 2.12. Specifikacija biodizel goriva po standardu EN 14214 i ASTM D6751 [63, 64]

Parametar	Jedinica	ASTM D6751 Limit	Metoda	EN14214 Limit	Metoda
Sadržaj estera	%(m/m)	-	-	Min. 96.5	EN 14103
Gustina na 15°C	Kg/m ³	880	D1298	860 - 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozitet na 40 °C	mm ² /s	1.9 - 6.0	D445	3.5-5.0	EN ISO 3104
Cetanski broj	-	Min 47	D613	Min. 51	EN ISO 5165
Jodni broj	g joda/100g	-	-	Max. 120	EN 14111/16300
Kiselinski broj	mg KOH/g	Max. 0.5	D664	Max. 0.50	EN 14104

Tačka tečljivosti	°C	-15 do -16	D97	-	-
Tačka paljenja	°C	Min. 130	D93	Min. 101	EN ISO 2719/ 3679
Tačka zamućenja	°C	-3 do -12	D2500	-	-
CFPP	°C	Max. 5	D6371	-	EN 116/16329
Korozija Cu trake (3h na 50 °C)	Ocjena	No 3	D130	Klasa 1	EN ISO 2160
Ugljenični ostatak	%(m/m)	Max. 0.05	D4530	Max 0.30	EN ISO 10370
Sadržaj metanola	%(m/m)	Max. 0.2	EN 14110	Max. 0.20	EN 14110
Sadržaj vode	mg/kg	Max. 500	D2709	Max 500	EN ISO 12937
Sadržaj sumpora	mg/kg	Max 15/500	D5453	Max 10	ISO 20846/ 20884
Sadržaj ostatka pepela	%(m/m)	Max. 0.02	D874	Max. 0,02	ISO 3987
Sadržaj fosfora	mg/kg	Max. 10	D4951	Max. 4.0	EN 14107/16294
Slobodni glicerol	%(m/m)	Max. 0.02	D6584	Max. 0.02	EN 14105,14106
Ukupni glicerol	%(m/m)	Max. 0.24	D6584	Max. 0.25	EN 14105
Sadržaj monoglicerida	%(m/m)	Max. 0.40	D6584	Max. 0.70	EN 14105
Sadržaj diglicerida	%(m/m)	-	-	Max. 0.20	EN 14105
Sadržaj triglicerida	%(m/m)	-	-	Max. 0.20	EN 14105
Temperatura destilacije, 90°C ispareno		Max. 360	D1160	-	-
Oksidaciona stabilnost na 110°C	H	Min. 3	EN 15751	Min. 8.0	EN 14112
Metilestar linoleinske kiseline	%(m/m)	-	-	Max. 12	EN 14103
Sadržaj metil estara	%(m/m)	-	-	Max. 1.0	EN 15779
Metali 1. grupe (Na+K)	mg/kg	Max. 5	EN 14538	Max. 5.0	EN 14108,14109
Metali 2. grupe (Ca+Mg)	mg/kg	Max. 5	EN 14538	Max. 5.0	EN 14538
Ukupne načistoće	mg/kg	-	-	Max 24	EN 12662

Tabela 2.13. Specifikacija dizel goriva prema standardu EN 590:2022 [2]

Parametar	Jedinica	Donji Limit	Gornji limit	Test Metoda
Cetanski broj		51.0		EN ISO 5165

Cetanski indeks		46.0		EN ISO 4264
Gustina @ 15°C	kg/m ³	820	845	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Viskozitet pri 40°C	mm ² /s	2.0	4.5	EN ISO 3104
Sadržaj sumpora	mg/kg		10.0	EN ISO 20846, EN ISO 20847, EN ISO 2088
Tačka paljenja	°C	Iznad 55		EN ISO 2719
Ostatak ugljenika	% m/m		0.30	EN ISO 10370
Sadržaj pepela	% m/m		0.01	EN ISO 6245
Sadržaj vode	mg/kg		200	EN ISO 12937
Ukupne nečistoće	mg/kg		24	EN ISO 12662
Sadržaj metil-estra masnih kiselina (FAME) (biodizel)	% v/v		7	EN 14078
Poliaromatski ugljovodonici	% m/m		11 (8)	EN ISO 12916
Korozija bakarnih traka (3 sata pri 50°C)	Index	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Mazivost, ispravljena veličina ožiljka od habanja (wsd 1.4) pri 60°C	Mm		460	EN ISO 12156-1
Oksidaciona stabilnost	g/m ³		25	EN ISO 12205
Oksidaciona stabilnost	H	20		EN 15751
Destilacija prikupljena na 250 °C	% v/v		< 65	EN ISO 3405
Destilacija prikupljena na 350 °C	% v/v	85		EN ISO 3405
95% (V/V) prikupljeno pri	°C		360	EN ISO 3405
CFPP – Temperatura začepljenja hladnog filtera (zima)	°C		-15	EN 116
CFPP – Temperatura začepljenja hladnog filtera (ljetno)	°C		-5	EN 116
Sadržaj mangana	mg/l		2.0	EN 16576

U Evropi su razvijene standardne specifikacije za neobogaćeno dizel gorivo na bazi FAME-a, kao i za određene biodizel smješe višeg nivoa, dok se smješe nižeg nivoa pokrivaju standardom EN 590, evropskom specifikacijom za dizel gorivo [61]:

- Standard EN 14214 daje specifikaciju za FAME za dizel motore. Za razliku od ASTM D6751, B100 koji zadovoljava ovaj standard može se koristiti neobogaćen u dizel motoru (ako je motor prilagođen za rad na B100) ili pomiješan s dizel gorivom kako bi se proizveo blend u skladu sa EN 590 ili drugim primjenjivim standardima, tabela 2.121.

- Standard EN 590 daje specifikaciju za smješe biodizela/dizel goriva do B7. EN 590:2004 dozvoljavao je smješe do 5% FAME u dizel-gorivu, dok je EN 590:2009 povećao dozvoljeni sadržaj FAME na 7%, tabela 2.13.
- Standard EN 16709 daje specifikaciju za smješe B20 i B30 namijenjene flotama preduzeća. FAME komponenta u EN 16709 mora zadovoljiti EN 14214, a dizel komponenta EN 590. Objavljen je 2015. godine
- Standard EN 16734 daje specifikaciju za smješe do B10. Objavljen je 2016. godine.

Tabela 2.14. Poređenje zahtjeva za fosilnim brodskim destilatima i rezidualnim gorivima sa svojstvima biodizela [5]

Svojstva		Destilovana goriva				Teška goriva							Biogoriva ⁴	
		ISO 8217:2017 specifikacija											Svojstva	
		DMX	DMA / DFA	DMZ /DF Z	BMB/ DFB	RMG				RMK			FAME	HVO
						180	380	500	700	380	500	700		
Kinematska viskoznost (mm²/s) ¹	Max	5.5	6.0	6.0	11.0	180	380	500	700	380	500	700	n.a.	n.a.
	Min	1.4	2.0	3.0	2.0									
Gustina na 15°C (kg/m³)	Max	-				991				1010			885 ³	780 ³
Donja toplotna moć (MJ/kg)	-	43				39							38	43
CCAI (-) ²	Max					870				870			n.a.	n.a.
Catanski broj (-)	Min	45	40	40	35								56	80-99
Tačka paljenja (°C)	Min	43	60	60	60	60				60			101°C (min)	>70
Sadržaj sumpora (m/m %)	Max	1.00	1.00	1.00	1.50	Prema regulativi							0.002	n.a.
Vodonik sulfid (mg/kg)	Max	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				2.00			n.a.	n.a.
Kiselinski broj (mg KOH/g)	Max	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5				2.5			0.3	n.a.
Ukupni sediment (m/m %)	Max	-	-	-	0.10	0.10				0.10			n.a.	n.a.
Oksidaciona stabilnost (g/m³)	Max	25	25	25	25								n.a.	n.a.
Ugljenični ostatak (m/m %)	Max	0.30	0.30	0.30	-								n.a.	<0.1
Mikro metoda na 10% ostatka zapremine nakon destilacije	Max	0.30	0.30	0.30	-								n.a.	<0.1
Ugljenični ostatak – Mikro metoda	Max	-	-	-	0.3	18				20			n.a.	
Temperatura zamućenja (°C) zima	Max	-16	Report	report	-								-5 do 20 ³	"više zimskih vrsta"
Temperatura zamućenja (°C) ljeto	Max	-16	-	-	-								n.a.	n.a.
Temperatura stinjanja - zima (°C)	Max	-	-6	-6	0	30				30			n.a.	n.a.
Temperatura stinjanja - zima	Max	-	0	0	6	30				30			n.a.	n.a.

(°C)									
Sadržaj vode (v/v %)	Max	-	-	-	0.30	0.50	0.50	0.002	<0.01
Pepeo (m/m %)	Max	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.15	n.a.	<0.001
Vanadij (mg/kg)	Max					350	450	n.a.	n.a.
Natrij (mg/kg)	Max					100	100	n.a.	n.a.
Aluminij + silicij (mg/kg)	Max					60	60	n.a.	n.a.
Mazivost (µm)		520	520	520	520			n.a.	n.a.
Sadržaj korišćenog mazivog ulja (mg/kg)	-					Kalcijum >30 i cink > 15, ili kalcijum >30 i fosfor >15		n.a.	n.a.

Napomene:

1: na 40°C za destilovana goriva i na 50°C za teška goriva; 2: CCAI – Izračunati ugljenični aromatični index; 3: Stvarne vrijednosti (nису prema zahtjevu); 5: u zavisnosti od sirovine; n.a. nije primjenljivo

Međunarodni standard za brodska goriva ISO 8217:2017 definiše goriva sa sadržajem do 7,0% v/v FAME-a u DM i rezidualnim RM klasama sa manje od de minimis nivoa od 0,5% v/v FAME-a, tabela 2.14. DMX klasa je bez sadržaja FAME. Do verzije iz 2017. godine, ISO 8217 standard nije prepoznavao biogoriva. Međutim, verzija iz 2017. godine uvela je nove klase za biogoriva prvi put. Brodska goriva koja sadrže 20–50% v/v FAME-a su u razvoju za širu primjenu, a ISO trenutno procjenjuje da li da dozvoli veće omjere FAME-a u rezidualnim gorivima u nadolazećem revidiranju ISO 8217 [62]. FAME korišćen za miješanje treba da zadovolji specifikaciju Evropskog komiteta za standardizaciju (CEN) standarda EN 14214 ili standarda Američkog društva za ispitivanje materijala ASTM D6751.

FAME ima prednost mnogo manjeg ugljeničnog otiska WtW u poređenju sa MGO – samo 38–48 g CO₂ e/MJ u poređenju sa 85–87 g CO₂ e/MJ [65].

2.5.2.4. Specifična svojstva biodizela

Uprkos sličnostima sa konvencionalnim dizel-gorivima, FAME ima i neka različita svojstva koja mogu uticati na skladištenje, transfer i upotrebu (sagorijevanje) u motoru [5, 29, 66, 67, 73, 74, 75]:

- Kinematska viskoznost. Viskoznost je jedno od najvažnijih svojstava goriva jer igra dominantnu ulogu u stvaranju smješe u dizel motoru. To je mjera otpora fluida protoku. Viskoznost direktno utiče na kvalitet atomizacije, veličinu kapljica i penetraciju mlaza goriva, te stoga utiče na kvalitet sagorijevanja. Niska viskoznost može izazvati curenje u sistemu goriva, dok

visoka viskoznost uzrokuje lošije raspršivanje goriva u cilindru motora zbog povećanja prečnika kapljica. Ovaj scenario rezultiraće odloženim i lošim sagorijevanjem. Pored toga, visoka viskoznost će povećati taloge u motoru zbog nepotpunog sagorijevanja. FAME ima relativno visoku kinematsku viskoznost, sličnu konvencionalnom dizelu. Kao i kod drugih goriva, viskoznost FAME-a značajno zavisi od temperature. Da bi se smanjila viskoznost, moguće je koristiti sistem predgrijavanja.

- Niskotemperaturna svojstva goriva. Niskotemperaturna svojstva goriva ukazuju na njegovu upotrebljivost pri niskim temperaturama. FAME ima loša niskotemperaturna svojstva, pri kojima se iz goriva izdvajaju mikrokristali parafina, i ako se temperature skladištenja goriva ne kontrolišu pravilno, to može ubrzati nestabilnost, uticati na rok trajanja i pogodnost goriva za upotrebu. Ovi parafini voskovi mogu začepiti filtere goriva i brizgače. Iz ovih razloga, CIMAC preporučuje održavanje temperatura goriva najmanje 10⁰C iznad tačke zamućenja. Biodizel proizveden od sirovina poput otpadnog jestivog ulja može zahtijevati aditive ili mješavinu sa dizel gorivom niske tačke zamućenja da bi se ublažili problemi pri niskim temperaturama.
- Oksidaciona stabilnost. Oksidaciona stabilnost je sposobnost goriva da se odupre oksidaciji tokom skladištenja i upotrebe. FAME ima nižu oksidacionu stabilnost, što znači da je podložniji razgradnji tokom vremena i formiranju hidroperoksida, aldehida, karboksilnih kiselina, alkohola i nerastvorljivih materija. Povećani sadržaj vode ubrzava formiranje kiselih produkata, jer voda olakšava hidrolizu estara u karboksilne kiseline kada su prisutne kiseline (nizak pH) ili baze (visok pH). Kiseli proizvodi mogu korodirati komponente sistema za gorivo, oštetiti pumpe za gorivo, prstenove klipova i brizgače. Oprema za tretman goriva takođe može biti preopterećena i izgubiti neke od svojih sposobnosti uklanjanja štetnih kontaminanata iz goriva. Ako se ovi zagađivači ne smanje prije nego što stignu do motora, mogu prouzrokovati ozbiljne probleme. Stoga FAME može zahtijevati aditive kako bi se produžili rokovi skladištenja i upotrebe.
- Jodni broj. Jodni broj predstavlja količinu joda apsorbovanu dvostrukim vezama molekula FAME-a u 100 g uzorka goriva. Veća vrijednost jednog

broja ukazuje na veće količine masti i ulja. Koristi se za procjenu stepena nezasićenosti i tendencije oksidacije goriva kada dođe u kontakt sa vazduhom.

- Kiselinski broj. Vrijednost kiselosti predstavlja količinu slobodnih masnih kiselina u uzorku goriva. Visok broj izaziva probleme korozije u sistemu dovoda goriva motora.
- Donja toplotna moć. To je pokazatelj količine oslobođene toplote sagorijevanjem određene količine goriva što direktno utiče na snagu motora. Većina FAME kvaliteta ima otprilike 10–14% manju vrijednost toplotne moći od destilovanog brodskog goriva zbog većeg sadržaja kiseonika.
- Sadržaj vode i sedimenta. Na čistoću FAME ukazuje količina vode i sadržaj sedimenata (taloga). Voda može postojati u biodizelu u obliku rastvorenih ili suspendovanih kapljica. Donja toplotna vrijednost biodizela opada sa postojanjem vode u gorivu, a njeno prisustvo korodira dijelove motora. Talog prisutan u biodizel gorivu može sadržavati čestice prljavštine koje mogu stvoriti problem u vodovima za gorivo (začepljenje). Povećana količina vode pojačava reakciju hidrolize masnih kiselina prisutnih u biodizelu.
- Higroskopska svojstva. Hemijski sastav FAME-a i njegova higroskopska svojstva uzrokuju formiranje stabilnih emulzija i čine ga podložnim mikrobnj kontaminaciji. Međutim, bakterije i gljivice (jednoćelijski kvasci i vlaknaste plijesni) zahtijevaju vlagu da bi rasle i razmnožavale se. Stoga se mikroba kontaminacija može kontrolisati putem sadržaja vode. Voda bi trebala neprekidno i aktivno da se uklanja iz sistema za skladištenje, a preporučuje se često provjeravanje nivoa vode. Treba napomenuti da se mikrobi razvijaju tokom vremena, što znači da je korišćenje goriva što je prije moguće ključno za FAME, više nego za fosilna goriva. Smanjenje rasta mikroorganizama biocidima obično nije preporučljivo zbog ekoloških i zdravstvenih razloga. Umjesto toga, ključno je sveobuhvatno održavanje sistema za gorivo.
- Cetanski broj. Viši cetanski broj rezultiraće kraćim zakašnjenjem paljenja i, stoga, poboljšaće paljenje goriva i kvalitet sagorijevanja. To utiče na

performanse motora i emisije. Većina sirovina za biodizel ima nešto veće cetanske brojeve u poređenju sa dizel-gorivima.

- **Mazivost.** To je mjera sposobnosti goriva da smanji trenje i oštećenje površina u relativnom kretanju pod opterećenjem, i pruži adekvatno podmazivanje za komponente sistema za snabdijevanje gorivom i sistema za ubrizgavanje goriva (npr. pumpe za gorivo, brizgači, itd). FAME obezbjeđuje dobru mazivost.
- **Kompatibilnost biodizela sa materijalom.** Glavni dio sistema dizel goriva koji je u kontaktu sa biodizel gorivom čini rezervoar za gorivo, filter za gorivo, pumpa za gorivo, pumpa za ubrizgavanje i brizgač. Različite vrste metala i nemetala koriste se kao konstrukcioni materijali za komponente sistema goriva motora. Na primjer, metalni materijali su čelik, liveno gvožđe, aluminijum i bakarni legurni metali; dok nemetalni materijali uključuju elastomere (gumene spojeve). Budući da biodizel protiče kroz ovaj sistem i dolazi u kontakt sa ovim materijalima, dovodi do njihove podložnosti propadanju i degradaciji. Upotreba B100 biodizela može omekšati i oštetiti gumene spojeve na brtvenim prstenovima, dok upotreba B20 i nižih mješavina ne nanosi značajnu štetu. Korozivna priroda biodizela zavisi od sirovine koja se koristi.

Tabela 2.15. Nečistoće i svojstva biodizela utiču na motore sa unutrašnjim sagorijevanjem [68]

Nečistoće	Efekti	
	Biodizel	Motori
FFA	Niska oksidaciona stabilnost	Korozija
Voda	Smanjuje toplotu sagorijevanja Hidroliza (proizvodnja FFA)	Korozija Bakteriološki rast (filterska krvarenje)
Metanol	Niske vrijednosti gustine i viskoziteta Niska tačka paljenja (problemi u transportu, skladištenju i upotrebi)	Korozija Al i Zn komada
Gliceridi	Visok viskozitet	Depoziti u injekcijama (ostatci ugljenika) Kristalizacija
Metali (sapun, katalizator)	-	Depoziti u injekcijama (ostatci ugljenika) Začepljenje filtera (sulfatni pepeo) Slabljenje motora

Glicerin	Dekantacija Problem sa skladištenjem	Povećajte emisije aldehida i akroleina
----------	---	--

U tabeli 2.15 je dat prikaz mogućih problema vezanih za rad brodskih motora u slučaju povećanih nečistoća i odstupanja od standarda biodizela.

FAME je visoko biorazgradivo gorivo (približno četiri puta brže od dizel goriva) i ima nisku toksičnost.

Korišćenje 100% FAME nudi više od 90% smanjenja emisija sumpor-dioksida (SO_x); smanjenje čestica (PM) su od 38% do 90%. Međutim, emisije azotnih oksida (NO_x) variraju tokom sagorijevanja FAME, tako da su moguća i smanjenja do 29%, ali je moguće povećanje od preko 10%, Tabela 2.16 [69]. Smanjenja zagađivača vazduha uglavnom su rezultat nižih sadržaja sumpora. Stoga se obično manifestuju kao smanjene emisije SO_x i PM.

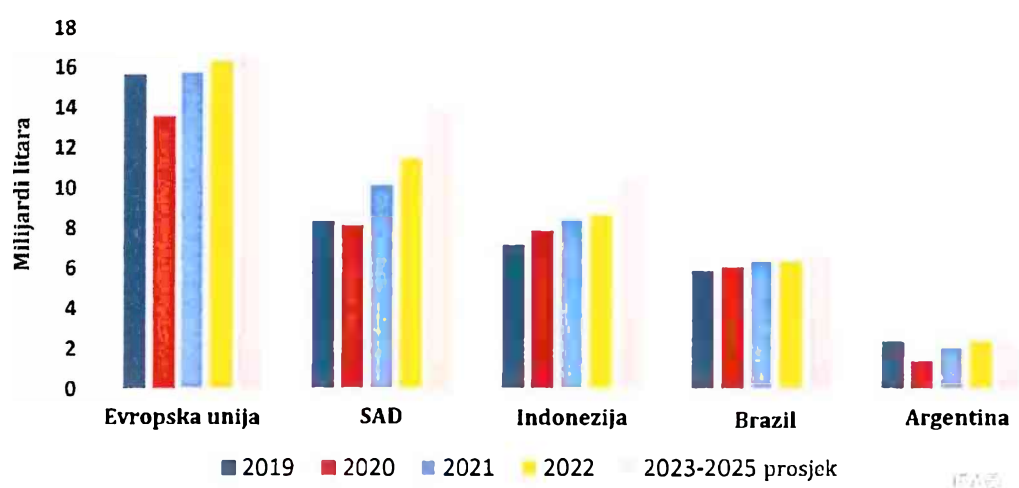
Tabela 2.16. Emisije performanse biogoriva, u poređenju sa brodskim destilovanim gorivima kao referentnim gorivom [69]

Vrsta goriva	Sox	NO _x		PM
	Smanjenje	Smanjenje	Povećanje	Smanjenje
FAME	89-100%	29%	13%	38-90%

2.5.2.5. Kapaciteti proizvodnje biodizela

Globalni nivoi proizvodnje biodizela, zajedno sa kratkoročnim prognozama, pokazuju da postoji pet glavnih regiona za proizvodnju biodizela: EU, Sjedinjene Američke Države, Indonezija, Brazil i Argentina, pri čemu je EU glavni proizvođač. Prema 4. IMO studiji o GHG, ukupne emisije CO₂ u pomorskom transportu (uključujući međunarodne, domaće i ribolovne) bile su 1.056 miliona tona u 2018. godini, ili oko 340 miliona tona goriva [22]. Samo u međunarodnom transportu otpada 919 miliona tona CO₂ u 2018. godini (295 miliona tona goriva). Jedna milijarda litara biodizela je otprilike 0,88 miliona tona. Procijenjenih 50 milijardi litara biodizela koji će se proizvoditi od 2023. do 2025. u 5 najvećih proizvodnih regiona, pokriva oko 44 miliona tona biodizela ili 12,9% potražnje za gorivom u 2018. u pomorskom transportu [5].

Tabela 2.17. prikazuje razvoj proizvodnih kapaciteta EU za biodizel (FAME) od 2012 do 2021 godine. Proizvođači iz EU uglavnom prave FAME za evropsko tržište, uz mali udio uvoza. Proizvodni kapaciteti FAME značajno su smanjeni u mnogim bio-refinerijama. Ukupna proizvodnja nije jednaka proizvodnom kapacitetu, jer objekti ne rade punim kapacitetom. Udio kapaciteta koji se koristi poboljšava se tokom godina, ali je i dalje relativno nizak, oko 60%. Njemačka i Francuska su dva glavna proizvođača FAME, a slijede Španija, Poljska, Nizozemska i Velika Britanija, Tabela 2.18.



Slika 2.25. Pregled proizvodnje biodizela (uključujući HVO), ključna globalna tržišta, 2019-2025 [70]

Tabela 2.17. EU proizvodnja biodizela (FAME), milioni litara [71]

Godina	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Broj rafinerija	284	244	220	201	196	187	186	186	187	187
Kapacitet rafinerija	25.490	25.025	22.830	21.930	21.520	20.124	21.030	21.030	21.230	21.230
Kapacitet u upotrebi	40.90%	41.80%	49.20%	54.40%	58.30%	64.80%	58.20%	60.80%	56.20%	58.10%

Tabela 2.18. Glavni proizvođači FAME u EU, milioni litara [71]

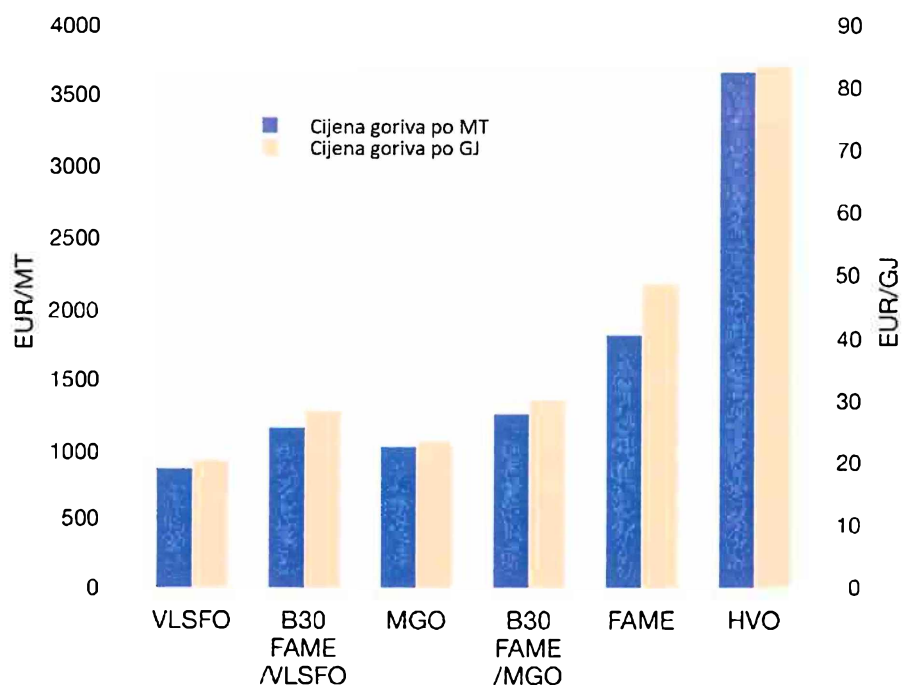
Godina	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Njemačka	3.106	3.307	3.808	3.505	3.543	2.644	3.799	4.070	3.862	4.100
Francuska	2.175	2.170	2.386	2.866	3.152	3.135	2.806	2.556	2.045	2.045
Španija	538	659	1.017	1.103	1.319	1.721	2.008	1.885	1.550	1.450
Nizozemska	974	790	1.056	795	638	1.112	1.010	1.081	1.102	1.100
Poljska	673	736	786	861	985	1.019	1.001	1.091	1.081	1.090
Italija	326	521	452	625	398	599	511	616	616	620

Ostali	1.214	1.638	1.179	1.600	2.007	1.320	606	974	1.118	1.335
Ukupno	9.006	9.821	10.684	11.355	12.042	12.550	11.741	12.223	11.374	11.740

Tabela 2.19. Potencijal korištenog ulja za kuvanje (u EJ/god.) za EU [42]

Porijeklo	2030		2050	
	Min	Max	Min	Max
Domaće tržište	0.063	0.070	0.063	0.070
Uvoz	0.052	0.052	0.052	0.0520
Ukupno	0.12	0.12	0.12	0.12

Dostupnost korišćenog ulja za kuvanje za Evropu je oko 0,12 EJ/godišnje, ili oko 0,5–1% ukupne dostupnosti održive biomase, tabela 2.19. Trenutni udio korištenog ulja za kuvanje kao sirovine za biodizel iznosi oko 19%.



Slika 2.26. Poređenje troškova prema nivou cijena goriva iz marta 2022. godine izraženo u eurima po masi u metričkim tonama i energetsom sadržaju u gigadžulima [62]

Poređenje cijena između biogoriva i fosilnih goriva pokazuje da su biogoriva znatno skuplja, Slika 2.26. Međutim, cijene FAME su promjenljive i veoma zavise od cijene sirovine, koja je u velikoj mjeri nezavisna od cijene sirove nafte.

2.5.2.6. Zaključna razmatranja u vezi sa primjenom biodizela

Biodizel predstavlja alternativno gorivo koje u određenoj mjeri može zamijeniti fosilna goriva. Pored velikih prednosti, postoje i određena ograničenja za veću primjenu kao pogonskog goriva u sektoru transporta. Među prednostima biodizela su [75]:

- Obnovljivost. Biodizel se proizvodi iz obnovljivih sirovina, za razliku od fosilnih goriva.
- Raznovrsnost sirovina. Biodizel se može dobiti iz različitih vrsta sirovina zavisno od geografskog položaja.
- Jednostavna upotreba. Biodizel se može koristiti u dizel motorima kao 100% gorivo ili u mješavinama bez modifikacija motora.
- Manja emisija zagađivača. Sagorijevanjem biodizela smanjuju se emisije CO, HC i PM.
- Biorazgradiv i netoksičan. Biodizel ima minimalan uticaj na životnu sredinu. Praktično ne sadrži sumpor ili arome. Biodizel se brže razgrađuje od dizel goriva. Tačka paljenja biodizela je viša od tačke paljenja dizel goriva, čineći biodizel manje zapaljivim, sigurnijim za rukovanje i lakšim za skladištenje.
- Mazivost. Biodizel ima dobre karakteristike prirodne mazivosti. Miješanje biodizela sa dizel-gorivima pokazalo se da povećava kvalitet podmazivanja, smanjuje habanje motora i produžava trajanje motora.
- Pozitivan energetske balans. Iako biodizel koristi fosilna goriva u proizvodnji i transportu, ima vrlo povoljan energetske balans.
- Manja zavisnost od fosilnih goriva. Zavisnost od fosilnih goriva može se smanjiti primjenom biodizela, iako ga ne može potpuno zamijeniti.

Pored mnogih prednosti koje su ranije razmatrane, biodizel takođe ima neka ograničenja i nedostatke, kao što su [75]:

- Veća viskoznost i gustina. Veća viskoznost i gustina biodizela ponekad mogu stvarati probleme sa sistemom ubrizgavanja goriva.
- Manja donja toplotna moć. Biodizel ima malo manji energetska sadržaj od dizel goriva.
- Lošija niskotemperaturna svojstva. Zgušnjavanje biodizela u hladnom vremenu može uzrokovati zapušavanje filtera i vodova goriva, što dovodi do oštećenja sistema motora.
- Veća emisija oksida azota. Značajan broj istraživanja su utvrdila da se sagorijevanjem čistog biodizela ili u smješi povećava emisija NO_x u odnosu na čisto dizel gorivo.
- Kompatibilnost materijala. Biodizel ima tendenciju da pogoršava prirodne gumene materijale kao što su crijeva i brtve. Oksidacija biodizela može stvoriti katalitičke efekte na nekim metalima.
- Hladan start motora. Biodizel zahtijeva poseban tretman u hladnom vremenu.
- Varijabilnost kvaliteta. Biodizel ima različit kvalitet na osnovu korišćenih sirovina.
- Konkurencija za resurse. Korišćenje hrane kao sirovine za biodizel izazvalo je krizu hrane u nekim zemljama.
- Visoki troškovi. Trenutno, cijena biodizela je veća od cijene dizel goriva.

LITERATURA

16. Kees Kuiken, Diesel Engines for Ship Propulsion and Power Plants Vol. I & II, Target Global Energy Training; 2nd edition, 2012, ISBN-10: 9079104000
17. <https://www.ipu.co.uk/en590/>
18. [https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Safety-of-Life-at-Sea-\(SOLAS\)-1974.aspx](https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Safety-of-Life-at-Sea-(SOLAS)-1974.aspx)
19. <https://marine.wfscorp.com/sites/default/files/d7/documents/sites/default/files/ISO-8217-2017-Tables-1-and-2-1-1.pdf>

20. European Maritime Safety Agency (2022), Update on potential of biofuels in shipping, EMSA, Lisbon
21. J.H.Johnson, S.T.Bagley, L.D.gratz and D.G.Leddy, "A Review of Diesel Particulate Control Technology and Emissions Effects", SAE Paper 940233, 1994.
22. Heywood, John B. 2018. Internal Combustion Engine Fundamentals. 2nd ed. New York: McGraw-Hill Education
23. Dragan M. Knežević, doktorska disertacija "Istraživanje procesa sagorevanja i izduvne emisije dizel motora pri pogonu biogorivima", Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd 2014.godine.
24. H.N. Gupta, PHI, "Fundamentals of Internal Combustion Engine", Second edition, Learning Private Limited, 2013, ISBN 978-81-203-4680-2
25. Woodyard, D. (2008). Exhaust Emissions and Control. Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines (Ninth Edition), 61-86.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8984-7.00003-5>
26. Latache, M. (2020). Exhaust emissions and control. Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines (Tenth Edition), 87-115.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102748-6.00004-9>
27. Schwartz, S. E. (1989). Acid Deposition: Unraveling a Regional Phenomenon. Science, 243(4892), 753-763
28. Nagaki, H.; Korematsu, K. Effect of Sulfur Dioxide in Recirculated Exhaust Gas on Wear within Diesel Engines. JSME Int. J. Ser. B-Fluids Therm. Eng. 1995, 38 (3), 465-474
29. Kittelson, D.B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. Journal of Aerosol Science, 29, 575-588
30. Ålander, T. (2006). Carbon composition and volatility characteristics of the aerosol particles formed in internal combustion engines. Ph.D. Thesis. University of Kuopio, Finland
31. Herdzik, J. Decarbonization of Marine Fuels—The Future of Shipping. Energies 2021, 14, 4311. <https://doi.org/10.3390/en14144311>
32. <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Index-of-MEPC-Resolutions-and-Guidelines-related-to-MARPOL-Annex-VI.aspx>

33. [https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-\(NOx\)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx](https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-(NOx)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx)
34. IMO, Revised Marpol Annex VI: Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships and Nox Technical Code 2008, 2009 Edition 2nd Edition
35. [https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Sulphur-oxides-\(SOx\)-%E2%80%93-Regulation-14.aspx](https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Sulphur-oxides-(SOx)-%E2%80%93-Regulation-14.aspx)
36. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
37. IMO, Fourth IMO GHG Study 2020
<https://www.wcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/Fourth%20IMO%20GHG%20Study%202020%20-%20Full%20report%20and%20annexes.pdf>
38. Fourth Annual Report from the European Commission on CO2 Emissions from Maritime Transport (period 2018-2021), 2023, European Commission
https://climate.ec.europa.eu/system/files/2023-03/swd_2023_54_en.pdf
39. <https://www.dnv.com/maritime/publications/maritime-forecast-2023/index.html>
40. <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/2023-IMO-Strategy-on-Reduction-of-GHG-Emissions-from-Ships.aspx>
41. Okubo, M., & Kuwahara, T. (2019). Emission regulations. New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines, 25-51.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812307-2.00002-X>
42. [https://www.wcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.308\(73\).pdf](https://www.wcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.308(73).pdf)
43. Danilo Sekulović, "Upotrebe biodizela kao motornog goriva", Magistarski rad, Mašinski fakultet Univerzitet Crne Gore, 2011.
44. DNV, Biofuels in shipping, White paper, 2023,
<https://www.dnv.com/Publications/biofuels-in-shipping-243614>
45. <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/sustainable-marine-fuels>
46. <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Lifecycle-GHG---carbon-intensity-guidelines.aspx>

47. Law, L.C.; Foscoli, B.; Mastorakos, E.; Evans, S. A Comparison of Alternative Fuels for Shipping in Terms of Lifecycle Energy and Cost. *Energies* 2021, 14, 8502.
<https://doi.org/10.3390/en14248502>
48. <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/04/IEA-Bioenergy-Annual-Report-2017-R1.pdf>
49. Adewale, P.; Dumont, M.J.; Ngadi, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 45, 574–588
50. Banković-Ilić, I.B.; Stojković, I.J.; Stamenković, O.S.; Veljković, V.B.; Hung, Y.T. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, 32, 238–254
51. Knothe, G.; Razon, L.F. Biodiesel fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017, 58, 36–59
52. Živković, S.B.; Veljković, M.V.; Banković-Ilić, I.B.; Krstić, I.M.; Konstantinović, S.S.; Ilić, S.B.; Avramović, J.M.; Stamenković, O.S.; Veljković, V.B. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 79, 222–247
53. Canakci, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 183–190
54. Neupane, D. Biofuels from Renewable Sources, a Potential Option for Biodiesel Production. *Bioengineering* 2023, 10, 29.
<https://doi.org/10.3390/bioengineering10010029>
55. Ramos, M.; Dias, A.P.S.; Puna, J.F.; Gomes, J.; Bordado, J.C. Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials. *Energies* 2019, 12, 4408.
<https://doi.org/10.3390/en12234408>
56. Ecofys, 2019. Technical assistance in realisation of the 2018 report on biofuels sustainability: Final report
57. CE Delft, Used Cooking Oil (UCO) as biofuel feedstock in the EU, 2020,
58. Olivera Stamenković, Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Doktorska disertacija, UNIVERZITET U NIŠU, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Leskovac, 2008.

59. Deshmukh, S., & Bhuyar, L. (2008). Transesterified Hingan (Balanites) oil as a fuel for compression ignition engines. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), 108-112.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.017>
60. Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel - A comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Vienna, Austria (2005).
61. Avciata U., Teker M., Transesterification kinetics of sunflower oil, *Chimica Acta Turcica* 20 (1992) 181-186.
62. Hackel S., Untersuchungen zur treibstoffgewinnung aus ölhaltigen samen des purgierstrauches (*Jatropha curcas* L.) in Nicaragua, Doctoral thesis, Institute of Chemistry, Karl-Franzens University, Graz (1994).
63. Fillières R., Benjelloun-Mlayah B., Delmas M., Ethanolysis of rapeseed Oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(4) (1995) 427-432.
64. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(10) (1995) 1155-1160.
65. Demirbaş A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, 44 (13) (2003) 2093-2109.
66. Ziejewski M., Kaufman K.R., Schwab A.W., Pryde E.H., Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil – aqueous ethanol microemulsion, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1620-1626.
67. Neupane, D. Biofuels from Renewable Sources, a Potential Option for Biodiesel Production. *Bioengineering* 2023, 10, 29.
<https://doi.org/10.3390/bioengineering10010029>
68. Željka Kesić, sinteza i karakterizacija katalizatora na bazi mešovutih oksida kalcijuma i drugih metala i ispitivanje njihove aktivnosti u procesu heterogeno katalizovane sinteze biodizela, Doktorska disertacija, 2017, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

69. Ramos, M.; Dias, A.P.S.; Puna, J.F.; Gomes, J.; Bordado, J.C. Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials. *Energies* 2019, 12, 4408.
<https://doi.org/10.3390/en12234408>
70. Tan, H.W.; Abdul Aziz, A.R.; Aroua, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 27, 118–127; Luo, X
71. Tan, H.W.; Abdul Aziz, A.R.; Aroua, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 27, 118–127;
72. Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresour. Technol.* 2016, 215, 144–154
73. Ajala, O.E.; Aberuagba, F.; Odetoye, T.E.; Ajala, A.M. Biodiesel: Sustainable energy replacement to petroleum-based diesel fuel—A review. *Chembioeng Rev.* 2015, 2, 145–156;
74. Mathiyazhagan, M.; Ganapathi, A. Factors affecting biodiesel production. *Res. Plant Biol.* 2011, 1, 1–5;
75. Rummi Devi Saini, Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel, *International Journal of Petroleum Science and Technology* ISSN 0973-6328 Volume 11, Number 1(2017), pp. 9-21 © Research India Publications
76. https://dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php
77. Marine biofuels - What to expect in 2020s, Alfa Laval, 2022, www.alfalaval.com
78. EN 14214:2012+A2:2019 Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods
79. ASTM D6751-20a, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels
80. Fridell, E., Hansson, J., Jivén, K. & Winnes, H. 2019. Biofuels for low carbon shipping. IVL Swedish Environment Research Institute. Available at: http://tripleclf.lindholmen.se/sites/default/files/content/resource/files/biofuels_for_low_carbon_shipping_0.pdf
81. Felby, C. & Hsieh, C.C. 2017. Biofuels for the marine shipping sector - An overview and analysis of sector infrastructure, fuel technologies and regulations. International Energy Agency. Available at:

- <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/02/Marine-biofuel-report-final-Oct-2017.pdf>
82. Kalligeros, S., Kotsokolos, P., Kotsifis, M., Anastopoulos, G., Lois, E. & Zannikos, F. 2013. Investigating "De Minimis" Level of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in Distillate Marine Gas Oil. SAE International Journal of Fuels and Lubricants. 6(3), 863– 869. Available at: <http://www.istor.org/stable/26273278>
83. Berrios, M.; Skelton, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. Chem. Eng. J. 2008, 144, 459–465.; Atadashi, I.M.; Aroua, M.K.; Aziz, A.R.A.; Sulaiman, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. Appl. Energy 2011, 88, 4239–4251
84. International council on clean transportation ICCT, The potential of liquid biofuels in reducing ship emissions, Working paper 2020-2021, <https://theicct.org/sites/default/files/publications/Marine-biofuels-sept2020.pdf>
85. <https://www.ica.org/reports/renewable-energy-market-update-june-2023>
86. Flach, B., Lieberz, S. & Bolla, S., 2021. Biofuels Annual, s.l.: The Hague, European Union E42021-0053.
87. Wan Ghazali, W. N. M., Mamat, R., Masjuki, H., & Najafi, G. (2015). Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 585-602. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>
88. Arianti N. Annisa and Widayat Widayat (2017). A Review of Bio-lubricant Production from Vegetable Oils Using Esterification Transesterification Process. The 24th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2017) at Semarang, Indonesia. DOI: 10.1051/mateconf/201815606007
89. Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Sharma, S., & Kumari, D. (2019). Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. Fuel, 253, 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>
90. Mohd Noor, C., Noor, M., & Mamat, R. (2018). Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 94, 127-142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>

3. PREGLED ISTRAŽIVANJA

3.1. Istaživanje upotrebe biodizela za pogon motora sa unutrašnjim sagorijevanjem

Istraživanje primjene biodizela u pomorskom sektoru započelo je 1998. godine, kada je izvodljivost studije pokrenula upotrebu sojinog biodizela za rekreativne brodove u regiji Velikih jezera u SAD. Ispitivanje biodizela izvršeno je na brodu pod imenom NOAA Huron Explorer. Smatra se da je to prvi brod u SAD-u koji je koristio alternativno gorivo [1]. Osam godina kasnije, Great Lakes Maritime Research Institute sproveo je istraživanje nekih tehničkih problema koji se javljaju pri korišćenju biodizela u brodskim motorima. Naveli su da biodizel djeluje i kao rastvarač i potencijalno može degradirati gumene i elastomerne materijale ugrađene u motoru. Komponente sistema na starijim motorima trebalo bi zamijeniti sintetičkim brtvama i crijevima koja su otporna na biodizel. Još jedno istraživanje korišćenja biodizela sproveo je Annis Water Research Institute na Cummins i Detroit dizel motoru 2003. godine. Naveli su da upotreba sojinog biodizela B20 ima minimalan uticaj na motor i da nisu primjetna oštećenja opreme [2]. Upotreba čistog biodizela na različitim veličinama brodova izvršena je u oktobru 2004. godine od strane istraživačke grupe BioMer Kanada. Biodizel je proizveden od otpadnih ulja, koja su jeftina, ali nešto lošijeg kvaliteta. Ispitivanje biodizela od uljane repice izvedeno je u okviru zajedničke studije u Velikoj Britaniji kako bi se istražile potencijalne alternativne vrste goriva za industriju rekreativnih brodova [3]. Tokom ljeta 2007. godine, BV energy je sproveo test biodizela na dizel MAN motoru snage 975 kW ugrađenom na luksuznoj jahti. Test je uspješno izvršen bez ikakvih modifikacija motora. Naglašeno je da bi filtere za gorivo trebalo češće mijenjati, a čišćenje rezervoara za gorivo je neophodno prije prelaska sa brodskog goriva na biodizel. Godine 2008, projekat pod nazivom Earthrace postavio je novi svjetski rekord od 60 dana plovidbe sa B100 biodizelom [4]. Cilj ovog projekta bio je podizanje svijesti o globalnom čistom okruženju korišćenjem alternativnih goriva.

Primjena biodizela kao brodskog goriva je testirana u nekoliko istraživačkih programa. Sprovedena istraživanja su utvrdila da se biodizel može bez problema dodavati dizel-gorivu do 7–10%. Ova istraživanja su navela sljedeće prednosti primjene biodizela za pogon brodskih motora [5]:

- Moguća je upotreba i 100% biodizela uz određene adaptacije motora (RCCL Project Royal Caribbean - Cruises testing on biodiesel);
- Smanjenje emisije čestica PM (RCCL Izvještaj);
- Studija IMO-a iz 2007.godine je utvrdila da se čak i mješavine do 20% (B20) mogu upotrebljavati bez ikakvih problema po sistem dovoda goriva;
- Veći cetanski broj omogućava smanjen period zakašnjenja paljenja, tj. brže startovanje motora (MAERSK / LR Projekat);
- Formiranje bakterija nije otkriveno u rezervoarima tokom skladištenja od 6 mjeseci (MAERSK / LR Projekat).

Sprovedena istraživanja otkrila su sljedeće potencijalne probleme [6]:

- Biodizel djeluje kao rastvarač i teži da degradira određene gumene i elastomerske materijale koji se često koriste kod starijih motora, te se zbog toga gumena crijeva i zaptivci moraju zamijeniti sintetičkim materijalom otpornim na biodizel;
- Biodizel može da skine/rastvori naslage dizel goriva u sistemu goriva i time začepi filtere. Zbog toga se filteri goriva moraju češće provjeravati i čistiti.

Primjena biodizela kao brodskog pogonskog goriva testirana je u nekoliko istraživačkih programa različitih firmi. Kroz sprovedena testiranja uočena su dva potencijalna problema, i to [7]:

- Biodizel djeluje kao rastvarač i ima tendenciju da omekša i degradira određene gume kao i elastomerske spojeve koji se često koriste kod starijih motora. Zbog toga se gumena crijeva i brtve kao i ostali materijali koji se koriste u isporuci i transportu mješavina goriva na brodu, moraju zamijeniti sa sintetičkim materijalom otpornim na biodizel.

- Biodizel može vrlo lako ukloniti naslage koje su ostale od dizela u sistemu goriva i na taj način začepiti filtere. Filtere zbog toga treba provjeriti i očistiti. Alternativno, tankove goriva treba čistiti prije ukrcaja biodizela.

Tehnička norma ISO 8217 navodi neke nedoumice oko korišćenja biodizela, i to [7]:

- sklonost oksidaciji i problem dugoročnog skladištenja,
- sklonost upijanju vlage i rizik od mikrobiološkog rasta,
- degradiranje svojstava protoka pri niskim temperaturama,
- biodizel se taloži na izloženim površinama, uključujući i dijelove filtera.

Najveći proizvođači brodskih motora započeli su istraživanje i testiranje u vezi sa biogorivom, kao i biodizelom. Wärtsilä, jedan od proizvođača brodskih motora, 2001. godine započela je sa testiranjem nekoliko vrsta biodizela, poput palminog ulja, maslinovog ulja i drugih biljnih ulja na svojim motorima [8]. Godine 2003. izgrađena je prva elektrana na biodizel od strane Wärtsilä u Karlburgu, Njemačka. Od tada, istraživanja biodizela su dodatno unaprijeđena, pa je 2015. godine Wärtsilä sarađivala sa nekoliko kompanija za brodska goriva kako bi identifikovali odgovarajuće biogorivo za njihove brodske motore [9]. MAN Diesel Company imao je iskustva sa biodizelom od 1994. godine [10]. Sproveli su istraživanje sa nekoliko sirovina za biodizel kako bi pronašli najprikladnije gorivo koje bi se koristilo za njihove motore. Prvi test upotrebe biodizela na njihovim dvotaktnim sporohodnim motorima izvršen je 2006. godine [11]. Naredne godine MAN Diesel je koristio palmin biodizel u svom četvorotaktnom srednjohodnom motoru. Danas su pojedini proizvođači sigurni u vezi sa svojim motorima i omogućavaju korišćenje 100% biodizela sa ili bez modifikacija motora. Izdate garancije bazirane su na određenim uslovima koje je potrebno poštovati. U SAD proizvođači motora će pružiti garanciju uz korišćenje biodizela koji ispunjava standarde ASTM D6751, dok se u Evropi uglavnom pozivaju na specifikacije EN 14214 [1]. Većina vodećih proizvođača motora kao što su Caterpillar, Wärtsilä, MAN i Rolls Royce tvrdi da je biodizel pogodan za njihove brodske motore. U tabeli 3.1 dat je rezime ograničenja proizvođačkih garancija.

Tabela 3.1. Ograničenja garancije proizvođača za brodске motore [1]

Brend	Biodizel standard	Dozvoljeno miješanje
Caterpillar	ASTM D6751/EN 14214	30%
Cummins	ASTM D6751/EN 14214	5-20%
MAN Diesel	DIN EN 14214	Do 100%
Wartsila	EN 14214	Do 100%
Fairbanks Morse	ASTM D6751	Do 100%
Detroit Diesel	ASTM D6751	5-20%
Volvo Penta	EN 14214	7-30%
Yanmar	ASTM D6751/EN 14214	5-20%

Najnovije informacije koje su dostavljene MEPC-u pokrivaju ispitivanje na probnom stolu na 4-taktnom brodskom motoru srednje brzine i ukazuju na to da VLSFO goriva pomiješana sa sadržajem B30 i B50 FAME, i testirana na E2 ciklusu ispitivanja, nisu povećala ukupne emisije NO_x i crnog ugljenika [13].

Pojedina ispitivanja su uključivala testiranje biodizela B20 pomiješanog sa B100 FAME biodizela (ekstrakt soje) prema standardu ASTM D6751 sa dizelom sa niskim sadržajem sumpora prema standardu ISO 8217:2010 DM. Ovo biogorivo B20 je testirano na dva broda u obalnoj plovidbi. Testiranje emisije NO_x na brodu je sprovedeno korišćenjem NO_x Tehničkog koda – pojednostavljenog metoda mjerenja. Na prvom testnom brodu, emisije NO_x su smanjene za približno 2% u poređenju sa dizelom sa niskim sadržajem sumpora, a na drugom je primijećeno smanjenje od 6%–28% [14].

Primjena biodizela u brodskim dizel motorima ima značajnog uticaja na performanse motora i izduvnu emisiju.

Specifična potrošnja goriva (Brake Specific Fuel Consumption BSFC)

Više istraživača proučavalo je uticaj biodizela na potrošnju goriva u brodskim dizel motorima. Gopal et al. [48] sprovedli su istraživanje metil-estara otpadnog ulja za kuvanje i njihovih smješa (20, 40, 80 i 100 %) i uporedili ih sa dizel gorivom.

Primijećeno je da je specifična potrošnja goriva (Brake Specific Fuel Consumption BSFC) veća za sve smješe biodizela u odnosu na dizel gorivo pod različitim uslovima opterećenja. Roskilly et al. [15] primjenili su biodizel dobijen iz otpadnog ulja za kuvanje za pogon dva brodska motora u realnim uslovima plovidbe. Rezultati pokazuju da biodizel povećava specifičnu potrošnju goriva (BSFC) i do 20,9% kod oba motora. Autori tvrde da je to zbog visokog sadržaja kiseonika (10,5–10,7%) i nižih vrijednosti donje toplotne moći biodizela u poređenju sa dizel gorivom. Donja toplotna moć biodizela je približno 8–10% niža od dizel goriva [16]. Murillo et al. [17] takođe su istakli blagi porast specifične potrošnje goriva (do 11,4%) prilikom korišćenja biodizela proizvedenog od otpadnog ulja za kuvanje na vanbrodskim motorima. Wu et al. [53] izvršili su eksperiment na brodskom motoru koji je koristio B10 napravljen od otpadnog ulja za kuvanje. Pod istim uslovima rada motora, smješa biodizela ima veću specifičnu potrošnju goriva u poređenju sa dizel gorivom. Većina autora se slaže da je to zbog veće viskoznosti i gustine, i niže donje toplotne moći biodizela [48, 15, 17, 22, 52, 53, 18, 19, 55, 56], pri čemu je najvažnija niža toplotna moć goriva [55]. Veća viskoznost biodizela utiče na njegovu fluidnost, što može uzrokovati fluktuacije pritiska u cjevovodu za dovod goriva pri niskim temperaturama. To može dovesti do loše atomizacije tokom pripreme smješe i može izazvati nepotpuno sagorijevanje ili taloženje ugljenika na mlaznicama brizgača pri radu motora sa niskim opterećenjem. Stoga je povećanje BSFC primjetnije pri niskim opterećenjima. U svakom ciklusu ubrizgavanja dovodi se ista zapremina goriva, rezultirajući većom potrošnjom goriva pri korišćenju biodizela s obzirom na njegovu veću gustinu [53]. Autori se slažu da je potrebno blago povećanje dozirane količine goriva koje sadrži u sebi biodizel kako bi se postigla ista izlazna snaga motora kao kompenzacija za niže toplotne vrijednosti biodizela [20, 21, 51].

Termički stepen iskorišćenja (BTE)

Termički stepen iskorišćenja (Brake thermal efficiency BTE) mjeri sposobnost motora da pretvori hemijsku energiju iz goriva u mehanički rad. BTE je stoga odnos snage motora prema toplotnoj energiji koja se oslobađa sagorijevanjem goriva u jedinici vremena. Murillo et al. [17] je utvrio da je BTE prilikom korišćenja

biodizela niži u odnosu na dizel gorivo, što je po njihovom sudu povezano sa kvalitetom atomizacije smješe biodizel/dizel goriva tokom ubrizgavanja i stabilnošću takve smješe tokom ubrizgavanja, pumpanja i skladištenja. Gopal et al. [48] su utvrdili da je BTE metilestara otpadnog ulja za kuvanje i njegovih smješa nešto niži od dizel goriva, zbog niže donje toplotne moći, veće gustine i povećane viskoznosti, što dovodi do lošije atomizacije i isparavanja goriva. Wu i sar [53] su takođe utvrdili da smješa biodizela ima niži BTE u poređenju sa dizelom. Nepotpuno sagorijevanje zbog loše atomizacije i niske toplotne moći B10 igraju najznačajniju ulogu u smanjenju BTE. Slični rezultati pronađeni su od strane drugih [16, 22, 23, 24, 56]. Wei L. et al. [52] su utvrdili da se BTE neznatno promijenio sa povećanjem udjela smješe biodizela. Nasuprot tome, postoje istraživači koji su izvijestili o blagom povećanju BTE prilikom korišćenja biodizela [25, 26]. Ovi autori tvrde da visok sadržaj kiseonika u smješama biodizela poboljšava proces sagorijevanja a time i BTE.

Ugljen-monoksid, CO

Ugljen-monoksid (CO) nastaje kao rezultat nepotpunog sagorijevanja goriva. Ključni faktor za smanjenje emisija CO prilikom korišćenja biodizela povezan je sa prisustvom kiseonika u smješama, što omogućava da više molekula ugljenika sagori i da se, kao posljedica, postigne potpunije sagorijevanje [17, 31, 32, 33, 34, 55, 56, 57]. Murillo et al. [17] na vanbrodskom morskom motoru otkrili su da upotreba otpadnog ulja za kuvanje može smanjiti emisije CO do 12%. Gopal et al. [1] otkrivaju da je koncentracija CO metal-estara otpadnog ulja za kuvanje i njegovih smješa manja u poređenju sa radom dizel goriva. Wu i sar. [53] izmjerili su smanjenje vrijednosti emisija CO za gorivo B10. Glavni razlog smanjenja emisija CO prilikom korišćenja smješe biodizela jeste prisustvo kiseonika u biodizelu, što je ekvivalentno povećanju odnosa vazduh–gorivo. Slični rezultati prijavljeni su i od strane drugih istraživača [19, 27, 28, 29, 23, 30, 50]. Roskilly i sar. [51] potvrdili su da su nivoi emisija CO bili viši pri niskim opterećenjima i niži sa povećanjem opterećenja brodskog dizel motora kada se koristi biodizel u poređenju sa korišćenjem dizel–goriva.

Ugljen-dioksid, CO₂

Prema pojedinim literaturnim izvorima [34, 35, 36, 55] zaključeno, je da primjena biodizela rezultira manjim emisijama CO₂ u odnosu na dizel–gorivo zbog nižeg odnosa ugljenika prema vodoniku. Neka istraživanja nisu pronašla značajne promjene na emisije CO₂, kao što je slučaj Öztürka [36]. Međutim, brojna istraživanja pokazuju značajne razlike, kao što je slučaj Roskillya et al. [51]. Razlog većim emisijama CO₂, smatraju, zbog veće je gustine biodizela, što povećava masu goriva (pri istom zapreminskom ubrizgavanju) podvrgnutu potpunom sagorijevanju, što potvrđuju i drugi autori [29, 37, 57]. Wu et al. [53] su izmjerili da su emisije CO₂ za B10 biodizel neznatno veće u usporedbi s dizelom. Razlog tome je veći odnos ugljenika prema vodoniku i prisutnost kiseonika u molekularnoj strukturi [15, 35, 36]. Ipak, emisije CO₂ iz biodizela mogu se smatrati „nultim neto emisijama ugljenika“, a ova karakteristika je najvažnija razlika biodizela u poređenju sa fosilnim gorivima [51].

Sumpor-dioksid, SO₂

Emisija sumpor-dioksida (SO₂) direktno je proporcionalna ukupnom sadržaju sumpora u gorivu. Emisije SO₂ mogu biti značajno smanjene upotrebom biodizela [125]. Budući da su sirovine za biodizel obično biljnog porijekla, biogoriva se smatraju proizvodima bez sadržaja sumpora.

Nesagorjeli ugljovodonici, HC

Nesagorjeli ugljovodonici (HC) proizvod su nepotpunog sagorijevanja. Testiranje motora korišćenjem biodizela od strane Kalligerosa et al. [19] pokazalo je smanjenje emisije HC u svim ispitanim slučajevima u odnosu na dizel–gorivo. Metil-esteri u gorivu doprinose bržoj isparljivosti i stabilnijem sagorijevanju. Gopal et al. [48] pokazali su da se emisije HC smanjuju s povećanjem procenta metal-estera od otpadnog ulja u mješavini. Smanjenje od 57% HC u slučaju primjene 100% biodizela u poređenju s dizelom ukazuje na bolje sagorijevanje. Biodizel napravljen od otpadnog jestivog ulja sadrži visok sadržaj kiseonika, što dovodi do potpunijeg sagorijevanja. Wu et al. [53] su, u odnosu na dizel gorivo, izmjerili da se vrijednost emisije HC za B10 gorivo smanjila. Ovi rezultati se mogu pripisati višim

cetanskim brojevima i sadržaju kiseonika u biodizel gorivima, koji poboljšavaju process sagorijevanja i oksidaciju nesagorjelih ugljovodonika. Niski sadržaj aromatičnih jedinjenja u B10 takođe pomaže u smanjenju formiranja HC-a. Razlog za to vjerovatno leži u različitim sastavima ugljovodonika prisutnim u teškom brodskom gorivu u poređenju s biogorivom. Studija Monirula et al. i Rashedula et al. takođe je izvijestila o smanjenju elemenata HC za 14,9–29,5%, kada se koristi B20 palmino biodizel [31, 42]. Juoperi i Ollus su izvijestili da su ukupne emisije HC značajno niže prilikom korišćenja biodizela [38].

Čestice, PM

Literatura pokazuje da su emisije čestica PM generalno smanjene dodatkom biodizela u dizel gorivo, zbog kiseonika sadržanog u molekulama biodizela i niskih nivoa sadržaja sumpora [38, 43, 44, 45, 46, 55]. Fitri et al. [47] utvrdili su da biodizel od palminog ulja promoviše značajno smanjenje koncentracije PM, koje iznosi 50% manje u odnosu na dizel gorivo. Wu et al. [53] utvrdili su da korišćenje biodizela rezultuje smanjenjem sadržaja emisije PM jer postojanje kiseonika u molekularnoj strukturi biodizela dovodi do bolje oksidacije PM tokom procesa sagorijevanja. Kalligeros et al. [19], koristeći brodsko dizel gorivo i mješavine koje sadrže 10%, 20%, 50% biodizela od suncokretovog i palminog ulja, detektovali su smanjene emisije čestica u svim slučajevima zbog manjeg sadržaja sumpora u smješama sa biodizelom i većeg sadržaja kiseonika u smješama sa biodizelom. Sumpor u gorivu rezultira stvaranjem sulfata koji se apsorbuju na čestice čađi i povećavaju emisije PM iz dizel motora. Povećanje sadržaja kiseonika u gorivu doprinosi potpunoj oksidaciji goriva čak i u lokalno bogatim zonama, što dovodi do značajnog smanjenja PM. Na drugoj strani, Gopal et al. [48] utvrdili su da je sadržaj dima pri korišćenju biodizela i njegovih mješavina 24% veći u odnosu na dizel gorivo pri niskim i srednjim opterećenjima motora. To je zbog visoke viskoznosti biodizela, što dovodi do loše atomizacije i lokalno bogatih smješa pri radu na djelimičnom opterećenju. Međutim, pri visokom opterećenju motora, vidljivost dima svih mješavina biodizela manja je od dizel goriva. To je zbog nižeg odnosa C/H i sadržaja kiseonika u biodizelu u poređenju s konvencionalnim dizel gorivom [21].

Oksidi azota, NO_x

Prilikom korišćenja biodizel goriva ili smješa sa dizel-gorivima, zaključak značajnog broja autora je da je emisija oksida azota (NO_x) veća u odnosu na korišćenje čistog dizel goriva, što se uglavnom povezuje sa većim sadržajem kiseonika u takvim gorivima koji pospješuje proces sagorijevanja, što dovodi do većih temperature sagorijevanja [31, 48, 53, 55, 56]. Murillo et al. [17] primijetili su povećanje do 16% prilikom testiranja biodizela od otpadnog jestivog ulja na brodskim motorima. Ovo je u skladu s eksperimentima na Wärtsilä brodskim motorima korišćenjem biodizela od palminog ulja [38]. Yousuf et al. [50] takođe su utvrdili povećanje emisije NO_x kod svih testiranih mješavina biodizela (B25 i B50) na brodskom dizel motoru. To je bilo zbog prisustva vezanog kiseonika uz odsustvo aromatičnih jedinjenja u bio-gorivima. S druge strane, u pojedinim istraživanjima utvrđeno je smanjenje emisije NO_x s upotrebom biodizela. Roskilly et al. [51] istraživali su primjenu biodizela na malim brodskim dizel motorima. Nivoi emisije NO_x iz oba motora su bili niži prilikom korišćenja smješa sa sadržajem biodizela. Wei L. et al. [52] proučavali su proces sagorijevanja biodizela od otpadnog jestivog ulja na pomoćnom brodskom dizel motoru. Utvrdili su smanjenje emisije NO_x sa povećanjem udjela mješavine biodizela, iz razloga što se sa primjenom biodizela smanjuje period zakašnjenja paljenja zbog višeg cetanskog broja a time i kraćeg trajanja visokih temperatura kao i manjeg sadržaja azota u korišćenom biodizelu. Geng et al. [54] istraživali su karakteristike sagorijevanja i emisije pomoćnog broskog dizel motora prilikom upotrebe ultranisko sumpornog dizelgoriva (ULSD), B70, B90 i čistog biodizela od otpadnog jestivog ulja B100, i tom prilikom utvrdili da značajno opadaju emisije NO_x prilikom upotrebe biodizela u većem procentu, što je rezultat smanjenja temperature u cilindru motora u režimu difuzionog sagorijevanja. Kalligeros et al. [19] koristili su jednocilindarski stacionarni dizel motor napunjen čistim brodskim dizel gorivom i mješavinama koje sadrže dva tipa biodizela od suncokretovog i palminog ulja, u proporcijama do 50%. Emisije NO_x su smanjene u svim slučajevima kada su korišćene smješe biogoriva u odnosu na čisto brodsko gorivo. Razlog smanjenja NO_x bio je taj što su cetanski brojevi biodizela bili viši nego kod brodskih dizel goriva. Povećanje

cetanskog broja smanjuje period zakašnjenja paljenja, što utiče na manji rast pritiska tokom druge faze sagorijevanja, dajući više vremena za hlađenje putem prenosa toplote i razblaživanja, što dovodi do nižih lokalnih temperatura gasa. Takođe, autori tvrde da je manja emisija NO_x povezana sa manjim sadržajem aromatskih i poli-aromatskih jedinjenja u biodizel gorivima koja utiču na povećanje temperature plamena mlaza goriva. Aromatska jedinjenja imaju visoke odnose ugljenika i vodonika, pa će goriva s nižim sadržajem ovih jedinjenja dovesti do manje emisije CO₂ i veće količine H₂O u poređenju s gorivima s visokim sadržajem aromata. Budući da H₂O ima manju sklonost za disocijaciju pri visokim temperaturama (u poređenju s CO₂), to će dovesti do toga da goriva s niskim sadržajem aromata imaju manje koncentracije O• radikala, što dodatno smanjuje stvaranje NO. Cetanski broj maslinovog ulja je bio veći nego kod suncokretovog ulja, što je rezultiralo većim smanjenjem emisija NO_x kada je korišćen biodizel od maslinovog ulja. To je podržano nizom testova na brodskim motorima koji su otkrili sličan trend [33, 39, 40].

LITERATURA

1. Mohd Noor, C., Noor, M., & Mamat, R. (2018). Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 127-142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>
2. AWRI. The feasibility of fuelling the research vessel D.J. Angus and W.G. Jackson with biodiesel; 2003, <http://dx.doi.org/10.2478/v10161-012-0024-9>
3. Zhou P, Fet A, Michelsen O, Fet K. A feasibility study of the use of biodiesel in recreational boats in the United Kingdom. *J Eng Marit Environ Inst Mech Eng* 2003;1-18
4. Holmseth TC. Earthrace sets new world record. *Biodiesel Mag* 2008;1-3
5. RCCL, Imperium Renewables (Trond Are Berg, Chief Engineer GTV Jewel of the Seas) Year 2006-2007.
6. YERO 2007, O.A. Opdal and J.F. Hojem, Biofuels in ships - A project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet. Zero

- Emission Resource Organization, Norway, December 2007 Lloyd's Register, "Hull inspection, and repair damage", London, 2007
7. ZERO 2007, O.A. Opdal and J.F. Hojem, Biofuels in ships - A project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet. ZERO Emission Resource Organisation, Norway, December 2007 Lloyd's Register, „Hull inspection, damage and repair“, London, 2007.
 8. Olav AO, Johannes FH. Biofuels in ships. Oslo, Norway: Zero Emission Resource Organisation; 2007
 9. Wärtsilä Corporation. Wärtsilä to collaborate with good fuels marine and Boskalis in marine bio-fuels programme. Vaasa, Finland; 2015
 10. MAN Diesel & Turbo. The legendary MAN B&W brand. MAN; 2017, 1. (<https://marine.mandieselturbo.com>)
 11. MAN Diesel. MAN B&W stationary engines: alternative fuel. Copenhagen SV, Denmark; 2015
 12. Nayyar M. The use of biodiesel fuels in the US marine industry. Washington, D.C., United States: The U.S. Maritime Administration (MARAD); 2010
 13. MEPC, 2022. Air Pollution Prevention - Results of a measurement campaign of NO_x and Black Carbon emissions from combustion of biofuel blends in a marine engine. London, IMO Marine Environment Protection Committee. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-14321-2022-REV-4/en/pdf>
 14. European Maritime Safety Agency (2022), Update on potential of biofuels in shipping, EMSA, Lisbon
 15. Roskilly AP, Nanda SK, Wang YD, Chirkowski J. The performance and the gaseous emissions of two small marine craft diesel engines fuelled with biodiesel. Appl Therm Eng 2008;28:872–80.
 16. Ozsezen AN, Canakci M, Turkcan A, Sayin C. Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. Fuel 2009;88:629–36.
 17. Murillo S, Míguez JL, Porteiro J, Granada E, Morán JC. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. Fuel 2007;86:1765–71.

18. Ong HC, Masjuki HH, Mahlia TMI, Silitonga aS, Chong WT, Yusaf T. Engine performance and emissions using *Jatropha curcas*, *Ceiba pentandra* and *Calophyllum inophyllum* biodiesel in a CI diesel engine. *Energy* 2014;69:427–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.035>.
19. Kalligeros, S., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Teas, C., & Sakellaropoulos, F. (2003). An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine. *Biomass and Bioenergy*, 24(2), 141-149. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00092-2)
20. Chong CT, Ng JH, Ahmad S, Rajoo S. Oxygenated palm biodiesel: ignition, combustion and emissions quantification in a light-duty diesel engine. *Energy Convers Manag* 2015;101:317–25.
21. Monirul IM, Masjuki HH, Kalam MA, Mosarof MH, Zulkifli NWM, Teoh YH, et al. Assessment of performance, emission and combustion characteristics of palm, *jatropha* and *Calophyllum inophyllum* biodiesel blends. *Fuel* 2016;181:985–95.
22. Qi DH, Chen H, Geng LM, Bian YZ. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/ diesel blends. *Energy Convers Manag* 2010;51:2985–92.
23. Fattah IM Rizwanul, Masjuki HH, Kalam Ma, Mofijur M, Abedin MJ. Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers Manag* 2014;79:265–72.
24. Abu-Hamdeh NH, Alnefaie KA. A comparative study of almond and palm oils as two bio-diesel fuels for diesel engine in terms of emissions and performance. *Fuel* 2015;150:318–24.
25. Chong CT, Ng JH, Ahmad S, Rajoo S. Oxygenated palm biodiesel: ignition, combustion and emissions quantification in a light-duty diesel engine. *Energy Convers Manag* 2015;101:317–25.
26. Ali OM, Mamat R, Abdullah NR, Adam A. Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel-diesel blended fuel. *Renew Energy* 2016;86:59–67.
27. Yilmaz N, Vigil FM, Benalil K, Davis SM, Calva A. Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine. *Fuel* 2014;135:46–50.

28. Roy MM, Wang W, Alawi M. Performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel–diesel, biodiesel–diesel-additive and kerosene–biodiesel blends. *Energy Convers Manag* 2014;84:164–73.
29. Roskilly AP, Nanda SK, Wang YD, Chirkowski J. The performance and the gaseous emissions of two small marine craft diesel engines fuelled with biodiesel. *Appl Therm Eng* 2008;28:872–80.
30. Can Ö. Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture. *Energy Convers Manag* 2014;87:676–86.
31. Rashedul HK, Masjuki HH, Kalam MA, Ashraful AM. Performance and emission of a CI engine using antioxidant treated biodiesel. *J Clean Energy Technol* 2017;5:6–10.
32. Rashed MM, Kalam MA, Masjuki HH, Mofijur M, Rasul MG, Zulkifli NWM. Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha, and moringa oil methyl ester. *Ind Crops Prod* 2016;79:70–6.
33. Gabina G, Martin L, Basurko OC, Clemente M, Aldekoa S, Uriondo Z. Waste oil-based alternative fuels for marine diesel engines. *Fuel Process Technol* 2016;153:28–36.
34. Utlu Z, Koçak MS. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Renew Energy* 2008;33:1936–41.
35. Adaileh WM, Alqadah KS. Performance of diesel engine fuelled by a biodiesel extracted from a waste cooking oil. *Energy Procedia* 2012;18:1317–34.
36. Öztürk E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil–hazelnut soapstock biodiesel mixture. *Fuel Process Technol* 2015;129:183–91.
37. Ng JH, Ng HK, Gan S. Engine-out characterisation using speed-load mapping and reduced test cycle for a light-duty diesel engine fuelled with biodiesel blends. *Fuel* 2011;90:2700–9.
38. Juoperi K, Ollus R. Alternative fuels for medium-speed diesel engines. *WÄRTSILÄ Tech J* 2008;1:24–8.

39. Geng P, Mao H, Zhang Y, Wei L, You K, Ju J, et al. Combustion characteristics and NO_x emissions of a waste cooking oil biodiesel blend in a marine auxiliary diesel engine. *Appl Therm Eng* 2017;115:947–54.
40. Puškár M, Kopas M, Puškár D, Lumnitzer J. Method for reduction of the NO_x emissions in marine auxiliary diesel engine using the fuel mixtures containing biodiesel using HCCI combustion. *Mar Pollut Bull* 2017;127:752–60.
41. Prucol EDS, Pinto RRDC, Valle MLM. Use of biodiesel in marine fuel formulation: a study of combustion quality. *Fuel Process Technol* 2014;122:91–7.
42. Monirul IM, Masjuki HH, Kalam MA, Mosarof MH, Zulkifli NWM, Teoh YH, et al. Assessment of performance, emission and combustion characteristics of palm, jatropha and Calophyllum inophyllum biodiesel blends. *Fuel* 2016;181:985–95.
43. Dhar A, Agarwal AK. Effect of Karanja biodiesel blends on particulate emissions from a transportation engine. *Fuel* 2015;141:154–63.
44. Kumar A, Gupta T, Shukla PC, Dhar A. Particulate emissions from biodiesel fueled CI engines. *Energy Convers Manag* 2015;94:311–30.
45. Salamanca M, Mondragon F, Agudelo JR, Santamaria A. Influence of palm oil biodiesel on the chemical and morphological characteristics of particulate matter emitted by a diesel engine. *Atmos Environ* 2012;62:220–7.
46. Man XJ, Cheung CS, Ning Z. Effect of diesel engine operating conditions on the particulate size, nanostructure and oxidation properties when using waste cooking oil biodiesel. *Energy Procedia* 2015;66:37–40.
47. [133] Ahmad Fitri Y, Rizalman M, Agung S, Mohd Hafizil MY. Characteristic of particulate matter (PM) of diesel engine using palm oil methyl ester (PME) fuel. *J Biobased Mater Bioenergy* 2012;6:11–2.
48. Nantha Gopal, K., Pal, A., Sharma, S., Samanchi, C., Sathyanarayanan, K., & Elango, T. (2014). Investigation of emissions and combustion characteristics of a CI engine fueled with waste cooking oil methyl ester and diesel blends. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.02.003>

49. Geng, P., Mao, H., Zhang, Y., Wei, L., You, K., Ju, J., & Chen, T. (2017). Combustion characteristics and NO_x emissions of a waste cooking oil biodiesel blend in a marine auxiliary diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 115, 947-954. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.113>
50. Yusuf, A. A., Inambao, F. L., & Ampah, J. D. (2022). Evaluation of biodiesel on speciated PM_{2.5}, organic compound, ultrafine particle and gaseous emissions from a low-speed EPA Tier II marine diesel engine coupled with DPF, DEP and SCR filter at various loads. *Energy*, 239, 121837. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121837>
51. Roskilly, A., Nanda, S., Wang, Y., & Chirkowski, J. (2008). The performance and the gaseous emissions of two small marine craft diesel engines fuelled with biodiesel. *Applied Thermal Engineering*, 28(8-9), 872-880. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.007>
52. Wei, L., Cheng, R., Mao, H., Geng, P., Zhang, Y., & You, K. (2018). Combustion process and NO_x emissions of a marine auxiliary diesel engine fuelled with waste cooking oil biodiesel blends. *Energy*, 144, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.012>
53. Wu, G., Jiang, G., Yang, Z., Huang, Z., 2019. Emission Characteristics for Waste Cooking Oil Biodiesel Blend in a Marine Diesel Propulsion Engine. *Polish Journal of Environmental Studies* 28, 2911–2921.. <https://doi.org/10.15244/pjoes/92704>
54. Geng, P., Mao, H., Zhang, Y., Wei, L., You, K., Ju, J., & Chen, T. (2017). Combustion characteristics and NO_x emissions of a waste cooking oil biodiesel blend in a marine auxiliary diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 115, 947-954. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.113>
55. Zareh, P., Zare, A. A., & Ghobadian, B. (2017). Comparative assessment of performance and emission characteristics of castor, coconut and waste cooking based biodiesel as fuel in a diesel engine. *Energy*, 139, 883-894. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.040>
56. Redel-Macías, M., Pinzi, S., Leiva, D., Cubero-Atienza, A., & Dorado, M. (2012). Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl

ester and petrodiesel blends. Fuel, 95, 615-621.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.003>

57. Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. Journal of Cleaner Production, 307, 127299.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127299>

4. METODOLOGIJA I PRIPREMA EKSPERIMENTA

4.1. Uvod

Predmet ovog istraživanja je mogućnost proizvodnje biodizela druge generacije od otpadnih materija koji su na raspolaganju u Crnoj Gori i njihova primjena kao pogonskog goriva za brodske motore.

Istraživanje ima za cilj određivanje najpogodnije vrste biodizela druge generacije proizvedene od otpadnih materija za primjenu u brodskim dizel motorima s aspekta uticaja na radne parametre brodskih dizel motora i emisije gasovitih zagađivača.

4.2. Izbor sirovina za proizvodnju biodizela druge generacije

Pri odabiru sirovina za proizvodnju biodizela druge generacije, posebna pažnja je posvećena odabiru otpadnih uljanih materija koje su lako dostupne na teritoriji Crne Gore. Konkretno, prioritet su dobili otpadna ulja od kuvanja, kao i ulje koje se može ekstrahovati iz otpada koji nastaju prilikom proizvodnje maslinovog ulja (otpadno sirovo ulje komine masline žutice).

Otpadna ulja od kuvanja, i to otpadno suncokretovo i otpadno palmينو ulje, koja potiču iz domaćinstava i restorana, predstavljaju izuzetno koristan izvor sirovine za proizvodnju biodizela. Njihova prikupljanja i prerada doprinose održivom korišćenju resursa, smanjujući istovremeno količinu otpada i negativan uticaj na okolinu.

Otpadno sirovo ulje komine masline, kao nusproizvod prilikom proizvodnje maslinovog ulja, takođe se koristi kao važna sirovina. Ekstrakcija ulja iz ovih ostataka ne samo da omogućava efikasno iskorišćenje resursa već i smanjuje ukupan ekološki otisak procesa proizvodnje biodizela. Stari maslinjaci su podignuti uglavnom na podnožja planinskih masiva Orjena, Lovćena i Rumije, uglavnom na nagnutim terenima (85%) najviše do 500 m nadmorske visine [1]. Na Crnogorskom primorju raste autohtona vrsta masline poznatija kao žutica. Ime je

dobila po boji ploda koji u fazi šarka dobija slamastožutu boju koja postepeno prelazi u vinastoljubičastu i na kraju u crnu. Rasprostranjena je na čitavom Crnogorskom primorju, gdje čini 65%, odnosno u Ulcinju i Baru ona čini 98% svih sorti. Sorta žutica prosječno sadrži oko 23% ulja i spada u sorte sa visokim sadržajem ulja. Prosječan sadržaj vode u plodu je oko 52% [1].

Ovaj pristup odabira sirovina ne samo da podržava proizvodnju biodizela druge generacije, već takođe promoviše principe održivosti, recikliranja i racionalnog korišćenja resursa unutar lokalne zajednice. U skladu s tim, procesom transesterifikacije proizvedene su tri vrste biodizela druge generacije, i to od:

1. otpadnog jestivog suncokretovog ulja,
2. otpadnog jestivog palminog ulja, i
3. ulja iz otpadnih materija koji nastaju prilikom proizvodnje maslinovog ulja (barska žutica) – otpadno sirovo ulje komine masline.

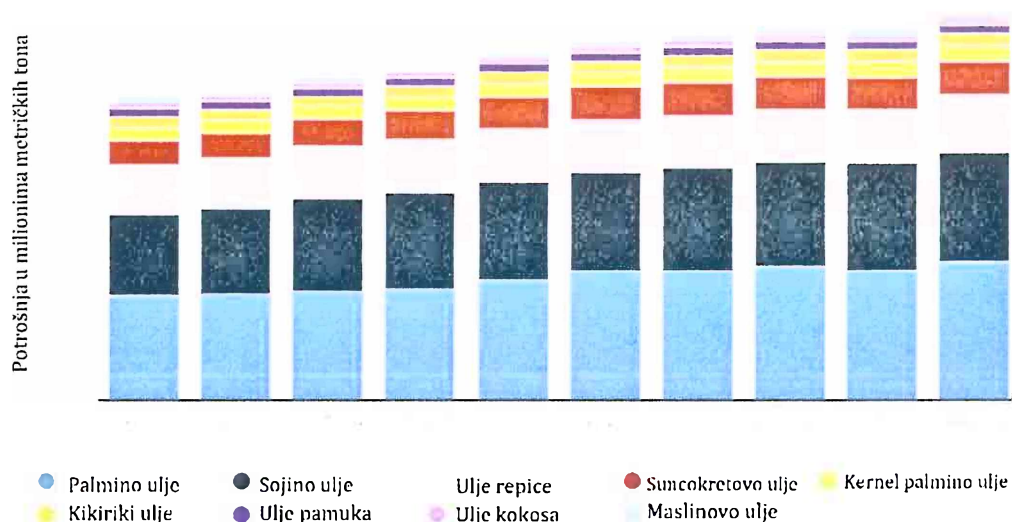
4.3. Potencijal otpadnog jestivog ulja kao sirovina za proizvodnju biodizela

Biljna ulja su ulja ili masti ekstrahovane iz biljke. Različita jestiva ulja, poput palminog, suncokretovog, kukuruznog, uljne repice, soje, kikirikija, kokosa, maslinovog itd., koriste se u ishrani. U toku 2022/23. godine, globalna potrošnja jestivih ulja iznosila je nešto preko 200 MMT, od čega najviše palminog, sojinog, uljne repice i suncokretovog [2].

Nakon što se iskoriste za pripremu hrane, ova ulja postaju beskorisna za ljudsku ishranu, a neka od navedenih mogu predstavljati i sirovinu za proizvodnju biodizela. Procjena stvaranja otpadnog ulja od kuvanja se može odrediti na osnovu sljedeće jednačine [3]:

$$\text{WCO generisanje} = (\text{Broj stanovnika} \times \text{Potrošnja jestivih ulja po glavi stanovnika}) \times 30/100 \quad (4.1)$$

Na osnovu gornje jednačine, globalna proizvodnja otpadnog ulja od kuvanja iznosi oko 57.51 miliona tona 2019/20. godine [4].



Slika 4.1 Potrošnja biljnih ulja širom svijeta od 2013/14 do 2022/2023. prema vrsti ulja (u milionima metričkih tona) [2]

Prema dostupnim podacima, 40–50% jestivog ulja koje se koristi u pripremi hrane se troši u restoranima i industriji, dok preostali dio završava u domaćinstvima, pri čemu otprilike 50% ulja apsorbira hrana, a ostatak postaje otpad. Kada se razmatra činjenica da se ulje za proizvodnju biodizela prikuplja isključivo iz restorana, to implicira da potencijalna količina takve sirovine iznosi 20–25% od ukupne količine ulja koje se koristi za pripremu hrane [5].

Recikliranje otpadnog jestivog ulja donosi koristi na tri načina:

- smanjuje se korišćenje fosilnog dizela;
- minimizira se odlaganje otpada; i
- sprečava se ponovni ulazak potrošenog ulja za kuvanje u lanac ljudske ishrane.

Ekonomska održivost trenutno je glavni problem proizvodnje biodizela. Trošak sirovina (proizvodnja i prerada), katalizator, obrada biodizela (potrošni materijali, energija i rad), transport (sirovine i proizvodi) i lokalni i nacionalni porezi čine ukupne troškove biodizela [6]. Ovaj zbirni trošak čini da je trošak proizvodnje biodizela veći je od troškova fosilnog dizela [6]. Trenutno su rafinisana biljna ulja

osnovna sirovina koja se koristi u većini postrojenja za proizvodnju biodizela. Otpadno jestivo ulje je znatno jeftinije, čak 2 do 3 puta, u poređenju sa svježim biljnim uljem, što značajno snižava ukupne troškove prerade. Budući da trošak sirovina čini veliki udio, od 75 do 90%, ukupnih troškova proizvodnje goriva, očigledno da će najvažniji faktor koji će uticati na cijenu biodizela u budućnosti biti sirovina [6].

4.3.1. Karakteristike otpadnog jestivog ulja

Proces prženja hrane dešava se na temperaturama između 150–200°C pri standardnim atmosferskim uslovima, gdje dio ulja upija hrana koja se priprema, dok se drugi dio proizvoda koji se prži razgrađuje i odvaja, ostavljajući ostatke u ulju. Međutim, iz ekonomskih razloga, isto ulje za prženje često se ponovo koristi. U restoranima, prženje se često odvija u istom ulju nekoliko dana, dok se u domaćinstvima ulje mijenja nakon nekoliko upotreba. Međutim, u zavisnosti od vrste ulja i njegovog sastava, ponovljena upotreba istog ulja ili masti za prženje rezultiraće različitim fizičkim i hemijskim promjenama u ulju.

Tokom prženja, dolazi do promjena fizičko-hemijskih svojstava ulja usljed hemijskih reakcija unutar ulja, reakcija sa vodom i kiseonikom pri visokim temperaturama. Osim toga, tokom prženja, ulja prolaze kroz tri različite vrste reakcija, a to su termolitičke, oksidativne i hidrolitičke, Tabela 4.1 [5]. Ako se ulje koristi ponovljeno, ove tri reakcije stalno će rezultirati proizvodnjom raznih nepoželjnih i opasnih hemikalija.

Tabela 4.1. Glavne promjene i nastala jedinjenja u jestivom ulju prilikom prženja [5]

Promjena	Faktor promjene	Nastala jedinjenja
Hidroliza	Voda	• slobodne masne kiseline • diacilgliceroli • monoacilgliceroli
Oksidacija i oksidativna polimerizacija	Kiseonik	• oksidirani monomerni triacilgliceroli • oksidirani dimerni i oligomerni triacilgliceroli • isparljiva jedinjenja (aldehidi, ketoni, alkoholi, ugljovodonici i sl.)
Termalna polimerizacija i	Temperatura	• ciklički monomerni triacilgliceroli

degradacija		• ciklički dimerni triacilgliceroli • nepolarni dimerni i oligomerni triacilgliceroli
-------------	--	--

Otpadna jestiva ulja sadrže visok nivo vlage i slobodnih masnih kiselina (SMK) jer se, tokom procesa prženja, voda iz hrane miješa s uljem pri visokoj temperaturi [4]. Različite masne kiseline prisutne u otpadnom jestivom ulju date su u Tabeli 4.2 [4]. Ova ulja sadrže uglavnom oleinsku kiselinu (45,15%) i linolnu kiselinu (39,74%). Varijacije u profilu slobodnih masnih kiselina dovode do promjena fizičko-hemijskih svojstava biodizela.

Tabela 4.2. Sadržaj slobodnih masnih kiselina kod otpadnog jestivog ulja [4]

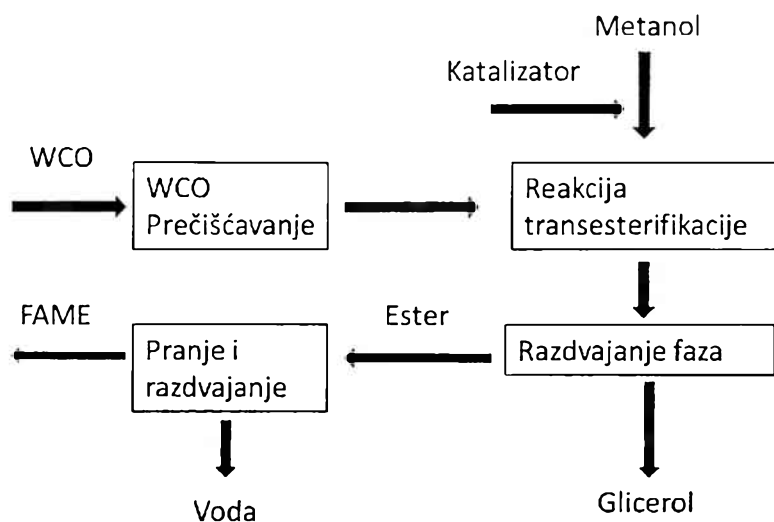
Masne kiseline	Molekulska masa, g/mol	Procentualni sastav, %
Oleinska kiselina (C18:1)	282.47	45.15
Linolna kiselina (C18:2)	280.44	39.74
Palmitinska kiselina (C16:0)	256.43	8.80
Stearinska kiselina (C18:0)	284.48	4.20
Behenska kiselina (C22:0)	340.58	0.75
Arahidinska kiselina (C20:0)	304.46	0.43
Lignocerinska kiselina (C24:0)	368.63	0.30
Erucska kiselina (C22:1)	338.57	0.30
Linolenska kiselina (C18:3)	278.43	0.20
Miristinska kiselina (C14:0)	228.37	0.13
Laurinska kiselina (C12:0)	200.31	–
Gadoleinska kiselina (C20:1)	310.51	–

4.3.2. Postupak proizvodnje biodizela od otpadnog jestivog ulja

Proizvodnja biodizela iz otpadnog jestivog ulja sastoji se od nekoliko koraka, kao što su, Slika 4.2[4]:

- prikupljanje otpadnog jestivog ulja,
- predtretman otpadnog jestivog ulja,
- smanjenje viskoznosti (proizvodnja biodizela), i
- postprodukcioni procesi.

Otpadno ulje generisano u prehrambenoj industriji direktno se odnosi jedinicama za proizvodnju biodizela. Lokalni prikupljači ili postrojenja snabdijevaju otpadnim uljem kompanije za preradu biodizela sa prethodnom obradom ili bez nje [4].



Slika 4.2. Tok proizvodnje biodizela iz otpadnog jestivog ulja [4]

Pošto otpadno jestivo ulje sadrži veoma visok sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) i nečistoća (voda i čvrste čestice), što čini reakciju transesterifikacije veoma teškom, prethodna obrada ulja se mora izvršiti prije transesterifikacije. Prvo se vrši uklanjanje čvrstih čestica (kao što su ostaci hrane) i višak vode. Uklanjanje čvrstih čestica može se izvršiti filtracijom i centrifugiranjem. Voda se obično uklanja miješanjem sa silikagelom i zagrijavanjem na preko 100°C. Uklanjanje SMK uključuje formiranje sapuna sa alkalama [4].

Postoje mnogi faktori, kao što su visoka viskoznost, sadržaj slobodnih masnih kiselina, sadržaj vode, gustina itd., koji prisiljavaju da se izbjegava direktna upotreba otpadnog jestivog ulja u dizel motorima. Zbog ovih razloga, neophodno je smanjiti sve ove vrijednosti na dozvoljene granice. Nakon prethodne obrade, proizvodnja biodizela iz otpadnog jestivog ulja se vrši na isti način kao i proizvodnja biodizela iz biljnih ulja. Najčešće korišćena metoda za proizvodnju biodizela iz otpadnog jestivog ulja je reakcija transesterifikacije. Reakcija transesterifikacije je reakcija između ulja i alkohola u prisustvu ili odsustvu katalizatora[4].

Na reakciju transesterifikacije utiču različiti faktori, kao što su sadržaj slobodnih masnih kiselina i vode u ulju, vrsta i količina alkohola, vrsta i količina katalizatora, pritisak i temperatura i vrijeme trajanja reakcije [9].

Postoje različite vrste katalizatora koji se mogu koristiti u ovoj reakciji, poput kiselina, baza, enzima i nano-katalizatora. Bazni katalizatori su povoljniji zbog visokog prinosa biodizela. Upotreba baznog katalizatora u reakciji transesterifikacije je ograničena zbog visokog sadržaja slobodnih masnih kiselina i vode u otpadnom jestivom ulju. Kada je sadržaj slobodnih masnih kiselina veći od 1%, tada se preferiraju kiseli katalizatori u odnosu na bazne katalizatore [7]. Bazni katalizatori za reakciju transesterifikacije klasifikuju se u homogene i heterogene katalizatore. Različiti homogeni katalizatori poput KOH, NaOH i CH_3ONa koriste se za proizvodnju biodizela iz otpadnog jestivog ulja [8]. Neki istraživači su ispitivali aktivnost NaOH i KOH katalizatora i utvrdili da KOH reaguje brže od NaOH katalizatora. Međutim, većina studija koristila je NaOH kao katalizator za transesterifikaciju i smatrala ga najboljim katalizatorom za otpadno ulje za kuvanje.

Visok sadržaj alkohola je poželjan kako bi se dobio veći prinos biodizela. Izbor katalizatora je ključan jer, ako se ne koristi odgovarajući katalizator sa definisanom količinom, reakcija dovodi do stvaranja više sapuna. Metanol se preferira u odnosu na druge alkohole za reakciju transesterifikacije zbog nižih troškova [4]. Prinos biodizela zavisi od molarnog odnosa alkohola prema ulju. Najviša stopa reakcije postiže se kada se koristi 100% više alkohola za transesterifikacionu reakciju. U poređenju s baznim katalizatorom, katalizator na bazi kiseline zahtijeva veći odnos ulja prema metanolu. Odnos ulja prema metanolu od 1:6 obično je poželjan za transesterifikaciju s baznim katalizatorom, ali je potreban odnos ulja prema metanolu od 1:15 za transesterifikaciju s katalizatorom na bazi kiseline [13].

Generalno, prinos biodizela se povećava kako temperatura reakcije raste. Međutim, temperatura reakcije iznad tačke ključanja alkohola dovodi do njegovog isparavanja, što smanjuje njegovu dostupnost, smanjuje vrijeme reakcije alkohola s uljem i smanjuje prinos biodizela [10]. Kada se metanol koristi kao alkohol, temperatura reakcije treba biti ispod tačke ključanja metanola (70°C na

atmosferskom pritisku), a raspon temperatura od 50–70°C za optimalan prinos biodizela [11].

Sastav sirovine za biodizel i tehnologija korišćena za transesterifikaciju često određuju vrstu i količinu katalizatora korišćenu u procesu. Najviši prinos biodizela (98,20%) iz otpadnog jestivog ulja postiže se korišćenjem homogenog KOH katalizatora. Koncentracija katalizatora takođe utiče na proizvodnju biodizela. Povećanje koncentracije katalizatora dovodi do povećanja prinosa biodizela. Međutim, zbog troškova samog katalizatora, korišćenje veće količine katalizatora možda nije ekonomski isplativo. Kako bi se pronašla idealna količina katalizatora potrebna u transesterifikacionom procesu, optimizacija je esencijalna, slično kao i određivanje odnosa ulja prema alkoholu [14].

Generalno, kako se vrijeme reakcije produžava, prinos biodizela raste. Na optimalno vrijeme reakcije transesterifikacije utiču sirovina, vrsta katalizatora i njegova koncentracija. Prema istraživanjima [15], 60 minuta bio je idealan vremenski period za transesterifikaciju otpadnog jestivog ulja. Prema drugim studijama [16], za visoke nivoe slobodnih masnih kiselina u otpadnom jestivom ulju 5 sati vremena reakcije bilo je idealno vrijeme za proces transesterifikacije. Idealno vrijeme reakcije za transesterifikaciju biodizela iz otpadnog jestivog ulja s niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina bilo je 4 sata [17].

U istraživanju [18], proučavana je proizvodnja biodizela od otpadnog suncokretovog ulja kroz upotrebu različitih molarnih odnosa metanola i ulja (4,5:1, 6:1 i 9:1), uz prisustvo kalijum-hidroksida (KOH) i natrijum-hidroksida (NaOH) kao katalizatora. Postignuta je maksimalna konverzija pri molarnom odnosu metanola prema ulju od 6:1, uz 1% KOH/g, temperaturu od 25°C i trajanje reakcije od 30 minuta. Takođe, istraživači su tvrdili da se kvalitetan biodizel može dobiti kad je molarni odnos metanola prema ulju od 6:1, 1% KOH, trajanje reakcije od 90 minuta i temperaturu reakcije od 25 °C. Međutim, ustanovljeno je da povećanje količine katalizatora i alkohola nema značajan uticaj na konverziju.

U istraživanju [19], proučavana je proizvodnja biodizela od različitih vrsta otpadnog jestivog ulja korišćenjem različitih koncentracionih odnosa metanola

prema ulju (3:1, 6:1 i 9:1), KOH i NaOH kao katalizatore sa promjenljivim koncentracijama (0,5% i 1% w/w) i temperaturama reakcije (25°C i 65°C). Otpadno jestivo ulje je bilo suncokretovo i mješavina više vrsta ulja iz restorana (suncokretovo, repičino i kukuruzno). Idealni uslovi koji su generisali najbolji prinos od 98,16% bili su molarni odnos 6:1, 1% w/w KOH katalizator i temperatura reakcije od 65°C. Takođe, izvijestili su da je KOH imao 1% veći stepen konverzije u odnosu na NaOH.

U istraživanju [48], analizirane su optimalne koncentracije nekoliko osnovnih katalizatora, uključujući NaOH, KOH i CH_3ONa , za proizvodnju biodizela od otpadnog jestivog ulja, čistog sojinog ulja i suncokretovog ulja. Njihovi rezultati ukazuju da su koncentracije katalizatora u rasponu od 0,4 do 1,2% bile adekvatne za otpadno ulje, dok su koncentracije od 0,2 do 1% bile potrebne za čista ulja.

U studiji [21], metanol i NaOH su upotrijebljeni kao alkohol i katalizator za proizvodnju biodizela od otpadnog jestivog ulja. Istraživači su analizirali uticaj različitih operativnih faktora na konverziju i kvalitet proizvoda. Parametri koji su bili predmet evaluacije obuhvatali su molarni odnos metanola prema ulju (3:1, 5:1, 6:1, 7:1 i 8:1), trajanje reakcije (30, 50, 60, 70, 90 i 110 minuta), količinu katalizatora (0,5, 0,7, 1, 1,1, 1,2 wt.%) i temperaturu reakcije (30, 40, 45, 50, 60 i 70°C). Pod optimalnim uslovima, koji obuhvataju 0,7% katalizatora, molarni odnos 6:1, trajanje reakcije od 90 minuta i temperaturu reakcije od 50°C, postignut je visok prinos konverzije od 86%.

U istraživanju [22], otpadno palmino ulje je korišćeno s KOH (0,5, 1, 2 wt.%) kao katalizatorom, pri različitim temperaturama reakcije (45, 55 i 65°C) i molarnim odnosima metanola prema ulju (6:1, 8:1, 10:1). Postignuta je maksimalna stopa konverzije od 96%, a optimalni parametri su uključivali trajanje reakcije od 3 sata, temperaturu reakcije od 55 °C, molarni odnos 8:1 i 2% katalizatora.

Istraživači u radu [23] prijavljuju prinos biodizela od 97,02% iz otpadnog jestivog ulja, pri čemu je najbolja reakcija uključivala 1 wt.% NaOH kao katalizator i molarni odnos metanola prema ulju od 6:1 tokom 1 sata pri 65 °C.

Nakon završetka osnovnih postupaka pri proizvodnji biodizela (transesterifikacija), potrebno je sprovesti različite procese kako bi se dobio biodizel u skladu sa standardnim specifikacijama [4, 18, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]:

- Razdvajanje. Nakon završetka procesa proizvodnje biodizela, biodizel sadrži višak glicerola, katalizatora i metanola. Razdvajanje glicerola može se izvršiti putem gravitacione separacije zbog razlike u specifičnoj težini, sedimentacijom ili mikrotalasnom iradijacijom.
- Pročišćavanje. Nakon razdvajanja od glicerola, u biodizelu se nalaze određene nečistoće poput viška alkohola, katalizatora, sapuna i drugih rastvorenih nečistoća. Ove nečistoće se mogu ukloniti sljedećim koracima:
 - odstranjivanje alkohola putem isparavanja uz pomoć vakuum pumpe;
 - ispiranje biodizela sa maglom, mjehurićima, miješanjem, mokrim i suvim pristupom radi uklanjanja nereagovanog ulja, sapuna i katalizatora;
 - ekstrakcija membranom može se koristiti za separaciju natrijumskog sapuna, alkohola i vode;
 - metoda taloženja može se koristiti za uklanjanje jona kalcijuma iz sirovog biodizela.

Neke rastvorene nečistoće teže se mogu odvojiti zbog formiranja emulzije. U tom slučaju, korišćenje centrifugalnih separatora i natrijum-hlorida povećava brzinu separacije faza.

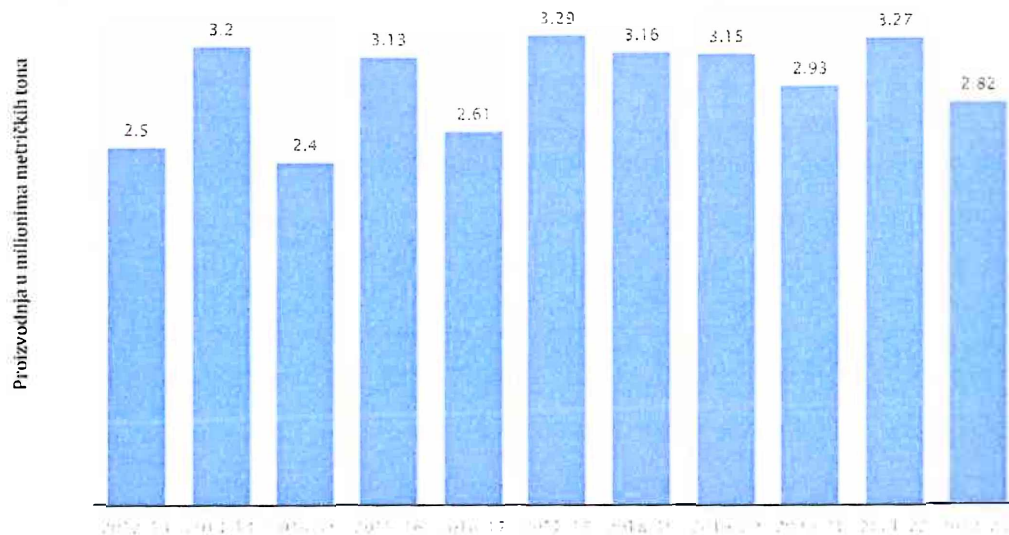
- Sušenje. Prisustvo zamućenosti ukazuje na potrebu za pročišćavanjem. Zagrijavanje i upotreba hemijskih materijala preferirani su u sušenju biodizela. Sušenje biodizela zahteva samo zagrijavanje do 55°C tokom 15–20 minuta. Sva preostala voda može se brzo ispariti ili odstraniti. Jedna od prednosti zagrijavanja je što, takođe, uklanja neke preostale koncentracije alkohola. Najpopularniji hemijski materijal korišćen za pročišćavanje biodizela od otpadnog jestivog ulja je anhidrovani natrijum-sulfat.

- Destilacija. Destilacija je krajnji korak prečišćavanja biodizela proizvedenog od otpadnog jestivog ulja kako bi se dobio biodizel koji zadovoljava standardne specifikacije. To je uobičajeni korak pročišćavanja radi eliminacije neželjenih nečistoća i mirisa iz biodizela.

4.4. Ulje iz otpadne materije od proizvodnje maslinovog ulja

Maslina (*olea europea*) pripada porodici *oleaceae*, koja obuhvata oko 30 rodova i 600 vrsta. Kultivisana maslina spada u rod *olea*, vrstu *europaea*, podvrstu *sativa*. Osim domaće ili gajene masline, postoji i podvrsta *oleaster*, tj. divlja ili samonikla maslina, koja je raširena na području Mediterana. Istraživanja potvrđuju postojanje velikog broja varijeteta *olea europaea*, sa preko 2000 poznatih sorti. Maslina je zimzeleno drvo, tipična za mediteransku klimu, i potiče iz istočnog dijela Mediterana, vjerovatno iz Sirije i Palestine [32].

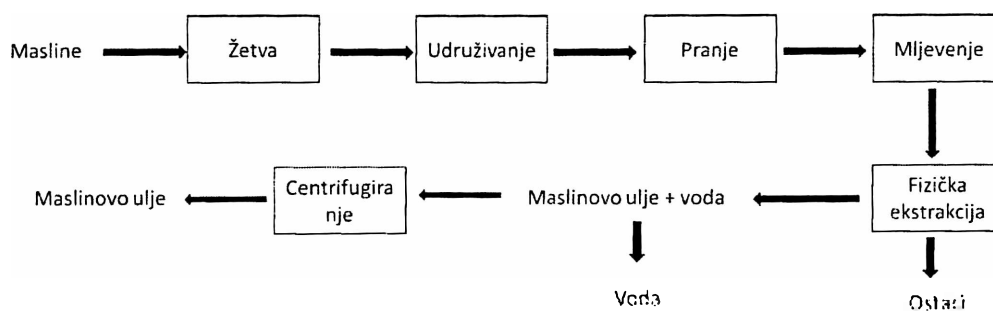
Ekstrakcija i upotreba maslinovog ulja povezani su sa mediteranskom kulturom i istorijom još od 4000. p.n.e. Danas, 98% svjetske populacije maslinovih stabala se nalazi u regiji Mediteranskog mora. Kada je u pitanju ishrana, maslinovo ulje je bogato hranljivim sastojcima i, prema pojedinim istraživanjima ima pozitivan uticaj u prevenciji i smanjenju vaskularnih problema, visokog krvnog pritiska, arterioskleroze, tromboze, pa čak i određenih vrsta karcinoma [33].



Slika 4.3. Obim proizvodnje maslinovog ulja širom svijeta od 2012/13 do 2022/23 (u milionima metričkih tona) [35]

Proizvodnja maslinovog ulja u svijetu neprestano raste, sa 2,5 miliona tona godišnje u 2012. g. na 3,27 miliona tona godišnje 2022. godine [35].

Industrija ekstrakcije maslinovog ulja se uglavnom nalazi oko Mediteranskog mora, koristeći veoma jednostavnu tehnologiju, Slika 4.4. Prvobitno se masline peru radi uklanjanja fizičkih nečistoća, kao što su lišće, drveni komadići, kao i eventualni pesticidi. Nakon toga, masline se melju i miješaju u pastu. Iako postoji veliki broj sistema za ekstrakciju, uopšteno se koriste dvije metode: presovanje i centrifuga. Presovanje je metoda koja se razvila od drevnih vremena, dok je centrifugiranje relativno nova tehnologija [33].



Slika 4.4. Tehnologija koja se uglavnom koristi za proizvodnju maslinovog ulja [33]

Prema Zakonu o maslinarstvu i maslinovom ulju, CG (Sl. list CG, br.45/14), postoje sljedeće kategorije maslinovog ulja [32]:

1. Djevičanska maslinova ulja koja se klasifikuju na: ekstradjevičansko maslinovo ulje, djevičansko maslinovo ulje i maslinovo ulje lampante. Ekstradjevičansko ulje je ulje koje prema hemijskoj analizi sadrži manje od 0,8% SMK, djevičansko maslinovo ulje manje ili jednako 2,0% SMK, lampante više od 2,0%.
2. Rafinisano maslinovo ulje je ulje dobijeno rafinisanjem djevičanskog maslinovog ulja, koje ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i koje zadovoljava kriterijume ispitivanja i ocjenjivanja propisane ovim zakonom;
3. Maslinovo ulje sastavljeno od rafinisanog maslinovog ulja i djevičanskog maslinovog ulja, ulje je dobijeno miješanjem rafinisanog maslinovog ulja i djevičanskog maslinovog ulja osim maslinovog ulja lampante, koje ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i koje zadovoljava kriterijume ispitivanja i ocjenjivanja propisane ovim zakonom;
4. Sirovo ulje komine maslina (komina je čvrsti ostatak nakon prerade maslina i cijedenja ulja, engl. pomace oil; ital. olio di sansa) ulje je dobijeno preradom komine maslina mehaničkim postupcima i/ili ekstrakcijom komine maslina organskim rastvaračima, bez rafinisanja i reesterifikacije i bez miješanja sa uljima druge vrste i koje zadovoljava kriterijume ispitivanja i ocjenjivanja propisane ovim zakonom;
5. Rafinisano ulje komine maslina je ulje dobijeno rafinisanjem sirovog ulja komine maslina, koje ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i koje zadovoljava kriterijume ispitivanja i ocjenjivanja propisane ovim zakonom;
6. Ulje komine maslina je ulje dobijeno miješanjem rafinisanog ulja komine maslina i djevičanskog maslinovog ulja lampante, koje ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100

grama ulja i koje zadovoljava kriterijume ispitivanja i ocjenjivanja propisane ovim zakonom.

Proizvodnja maslinovog ulja ima prosječan prinos od 15–18%, dok otpadne materije čine preostali procenat. Komina (35–45%) i otpadna voda (38–48%) glavni su nusproizvodi ovog procesa [34]. Zbrinjavanje otpada od maslinovog ulja jedan je od faktora s najznačajnijim uticajem za proizvodne kompanije zbog njihovih zagađujućih svojstava [36].

Da bi se izdvojilo ulje iz komine, ono se uglavnom tretira rastvaračima ili se komina dodatno presuje. Dobijeno ulje sadrži nečistoće i može proći kroz nekoliko procesa grijanja i filtriranja kako bi se rafinisalo do prihvatljivog standarda. Da bi bilo zadovoljavajuće za potrošače, mora se prije upotrebe pomiješati s djevičanskim maslinovim uljem. Stoga, još jedna upotreba ovog ulja mogla bi biti proizvodnja sapuna ili njegovo recikliranje za proizvodnju biodizela. Tabela 4.3 prikazuje sastav slobodnih masnih kiselina sirovog ulja komine.

Tabela 4.3. Hemijska svojstva ulja komine masline

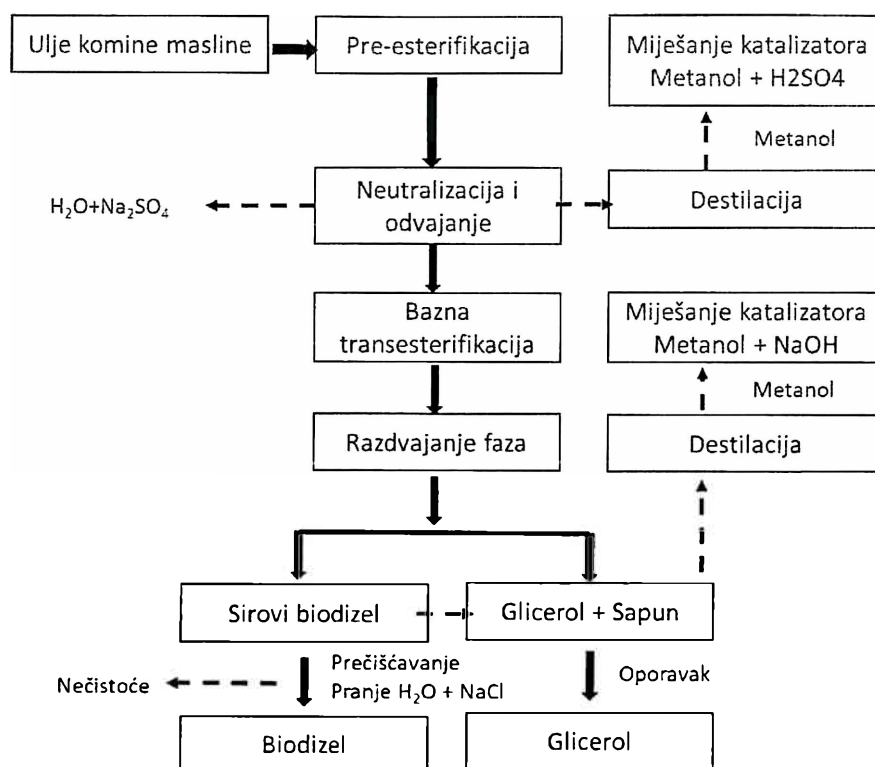
Grupa masne kiseline	Koncentracija % m/m
C14:0	0.04
C16:0	9.37
C16:1	0.68
C17:1	0.18
C17:0	0.11
C18:0	2.68
C18:1	75.21
C18:2	7.84
C18:3	0.87
C20:0	0.58
C20:1	0.40
C22:0	0.22
C22:1	0.00
C24:0	0.00
Kiselinski broj (mg KOH/ mg ulja)	44.01
Kiselost (%)	22.11

4.4.1. Postupak proizvodnje biodizela od ulja komine masline

U posljednjim godinama, vrlo malo autora istražilo je mogućnost korišćenja sirovog ulja komine za proizvodnju biodizela [37].

Rezultati prethodnih istraživanja pokazali su da transesterifikacija ne može biti uspješna ako sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulju premašuje 3%. U istraživanju [38] korišćen je proces transesterifikacije koji uključuje dva koraka (esterifikacija kiselinom, praćena alkali-transesterifikacijom), Slika 4.5. Maksimalan prinos biodizela postignut je korišćenjem molarnog odnosa metanola/triglicerida 6:1 u prisustvu natrijum-hidroksida u koncentraciji od 1% (w/w), temperaturom reakcije od 60°C i vremenom reakcije od 80 minuta. Pod ovim uslovima, proces je dao prinos od oko 95%, sličan prinosima kod drugih sirovina koje koriste slične proizvodne metode [38].

Fokus istraživanja [39] bio je ispitivanje održive upotrebe ulja od maslinove komine kao dopunskog sirovinskog materijala za proizvodnju biodizela u mediteranskoj regiji. Istraživanje je utvrdilo da je predtretman efikasan metod za smanjenje koncentracije slobodnih masnih kiselina u visokokiselom ulju od komine putem esterifikacije kiseline. Ovaj postupak predtretmana ključan je za poboljšanje prikladnosti ulja za proizvodnju biodizela, povećavajući njegovu ukupnu efikasnost. Kao katalizator za esterifikaciju koristila se sumporna kiselina u koncentracijama od 0,5% i 1,0% v/v u odnosu na težinu ulja. Metanol je korišćen kao alkohol. Tokom eksperimentalnog procesa primijećeno je da se samo variranjem dva parametra reakcije (tj. odnosa MeOH/ulje i vremena reakcije) značajno smanjuje sadržaj slobodnih masnih kiselina, što ukazuje na to da ulje od maslinove komine može služiti kao dopunski izvor za proizvodnju biodizela.



Slika 4.5. Shematski dijagram procesnog toka za proizvodnju biodizela iz sirovog ulja komine [38]

Istraživanje [40] je generisalo FAME od sirovog ulja komine koristeći proces transesterifikacije sa katalizatorom. Katalizator korišćen za transesterifikaciju u proizvodnji biodizela bio je KOH, dok je metanol korišćen kao alkohol. Ispitivanje je uključivalo ispitivanje čistog dizel goriva, kao i smješa koje sadrže 20% i 50% (v/v) FAME i dizel goriva u dizel motoru. Tabela 4.4 prikazuje osnovne fizičko-hemijske karakteristike FAME od sirovog ulja komine.

Tabela 4.4. Svojstva FAME od sirovog ulja komine [40]

Svojstva	OPME	No. 2 Dizel gorivo
Kinematska viskoznost @ 40°C (mm ² &s)	5.2	2.47
Gornja toplotna moć (kJ/kg)	40,220	42,700
Cetanski broj	61.72	53.8
Palmitinska kiselina (C16:0)	11	-
Palmitoleinska kiselina (C16:1)	0.8	-
Stearinska kiselina (C18:0)	3	-
Oleinska kiselina (C18:1)	75.2	-
Linolna kiselina (C18:2)	9.2	-

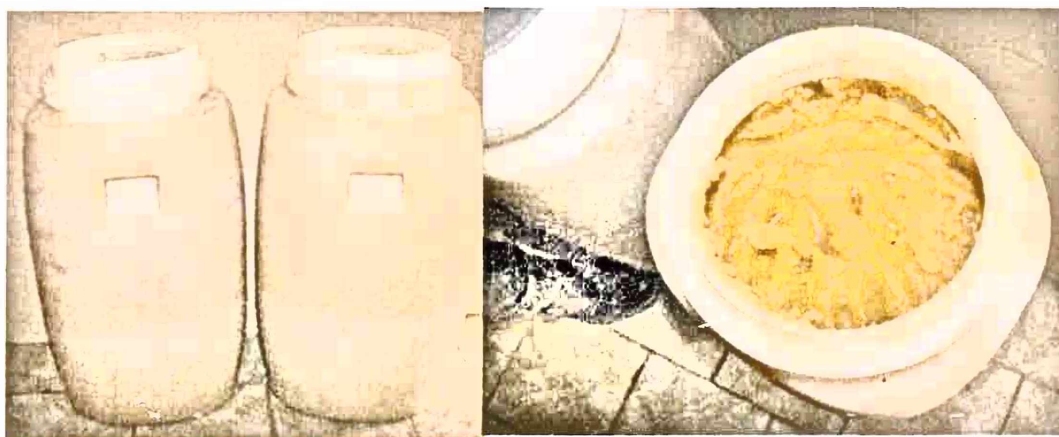
Linolenska kiselina (C18:3)	0.5	-
-----------------------------	-----	---

U okviru istraživanja [41], proučavana je proizvodnja biodizela od sirovog ulja komine. Esterifikacione i transesterifikacione reakcije izvršene su pomoću mikrotalasnog sinteznog uređaja u prisustvu H_2SO_4 i KOH kao katalizatora. Indeks kiselosti ulja smanjen je sa 20 na 0,78 mg KOH/g ulja esterifikacionom reakcijom kako bi se izbjegla saponifikacija tokom transesterifikacionog procesa. Odgovarajući parametri esterifikacione reakcije određeni su na 65°C, tokom 40 minuta, uz molski odnos metanola prema ulju od 8:1, u prisustvu katalizatora (H_2SO_4) u količini od 2,5% (maseni %.). Najveći sadržaj metil-estara masnih kiselina (FAME) u biodizelu (98,56%) određen je transesterifikacijom na 65°C tokom 5 minuta, uz molski odnos metanola prema ulju od 7:1 i katalizator KOH u količini od 1,5% (maseni %.).

Cilj eksperimenta [42] je proizvodnja metil-estera iz ulja komine. Najveći prinos postignut je korišćenjem odnosa metanola prema ulju od 30%, temperature od 60°C tokom 60 minuta i NaOH katalizatora [42].

4.5. Laboratorijska proizvodnja biodizela druge generacije

Kao sirovinu za dobijanje biodizela korišćeno je otpadno palmino jestivo ulje (iz lokala Forhete u Baru), otpadno suncokretovo jestivo ulja (uzeto iz Hotela Perla u Herceg Novom) i sirovo ulje komine masline žutica (uzeto iz privatnih pogona za proizvodnju maslinovog ulja u okolini Bara), Slike 4.6–4.8.

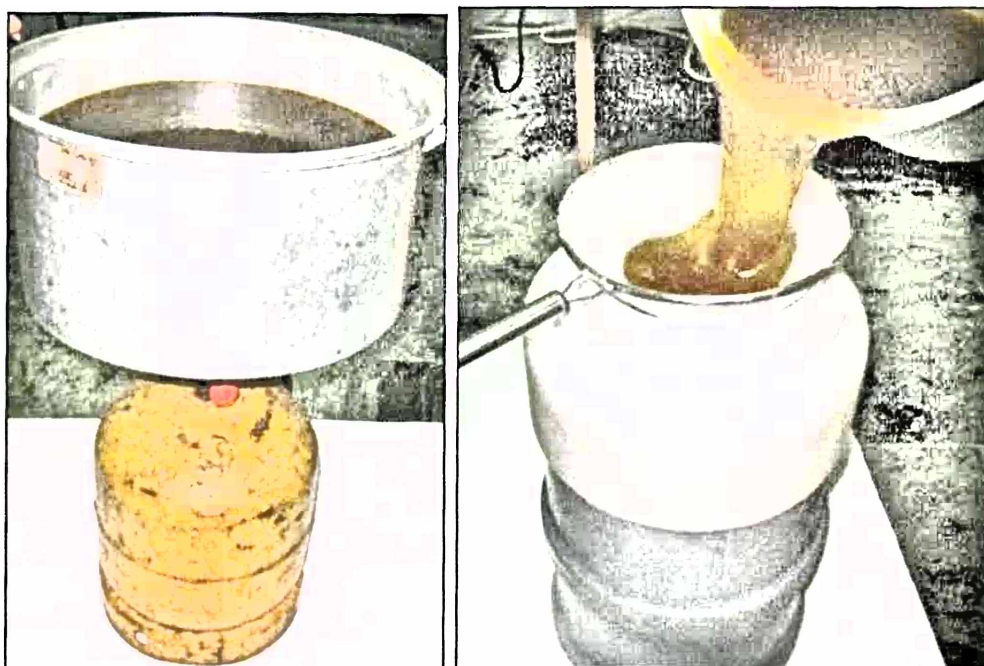


Slika 4.6. Otpadno palmino ulje**Slika 4.7.** Otpadno suncokretovo ulje**Slika 4.8.** Sirovo ulje komine masline žutica – ostatak nakon proizvodnje maslinovog ulja

4.5.1. Priprema sirovina za proizvodnju biodizela

Otpadna ulja i sirovo ulje komine masline žutice su očišćeni od nečistoća (voda i čvrste supstance) prije postupka proizvodnje biodizela.

Prvo su se uklonile čvrste nečistoće, na način da su se ova ulja zagrijala na 50°C kako bi se smanjio njihov viskozitet i kako bi lakše prolazila kroz filtere (gaza) za uklanjanje čvrstih nečistoća (prljavština), Slika 4.9.



Slika 4.9. Postupci zagrijavanja i filtriranja u laboratoriji otpadnog jestivog ulja i ulja komine masline žutice

Nakon otklanjanja čvrstih supstanci, ova ulja su sipana u posebne posude koje se koriste za zagrijavanje ulja kako bi se izvršila dehidracija. Otpadna ulja od suncokreta i palme su se tretirala na temperaturi od 90°C, a ulje komine masline žutice na temperaturi od 85°C, kako bi se odstranila slobodna voda.

4.5.2. Određivanje fizičko-hemijskih svojstava pripremljenih ulja za proizvodnju biodizela druge generacije

Nakon sprovedenog postupka predtretmana sirovina, pristupilo se laboratorijskom određivanju njihovih osnovnih svojstava. Hemijskom analizom urađene su volumetrijske analize u akreditovanoj laboratoriji sanitarne hemije Dom zdravlja Bar u Baru. Rezultati su prikazani u tabeli 4.5. Fizičko-hemijska svojstva ulja određena su u akreditovanoj laboratoriji za ispitivanje goriva Instituta za transport doo u Podgorici. Rezultati su prikazani u tabeli 4.6. Metode koje određuju hemijska svojstva ulja su:

- peroksidni broj,

- saponifikacioni broj (Köttstorfer-ov broj),
- jodni broj,
- kiselinski broj,
- kiselinski stepen,
- procenat slobodnih masnih kiselina (%SMK),
- estarski broj i
- indeks refrakcije.

a) Peroksidni broj

Jedan od načina određivanja stepena oksidacije ulja i masti izražava se kao broj mikrograma aktivnog kiseonika u 1 gramu i kao broj milimola peroksida izražen na 1 gr masti ($1 \text{ milimol/kg} = 16 \text{ mikrograma/gr}$). U molekulu peroksida (hidroperoksid ili epiperoksid) nalazi se jedan molekul vezanog kiseonika. Od dva vezana kiseonika samo je jedan „aktivni kiseonik“, koji je u analitičkom pogledu u stanju da oksidiše jodide u jod. Određivanje peroksidnog broja je delikatno, jer je veličina veoma promjenljiva, a za jedan dati uzorak varira u zavisnosti od uzimanja uzorka [44].

b) Saponifikacioni broj (Köttstorfer-ov broj)

Označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 gr masti [mg KOH u 1gr masti/ulja]. Ovo je karakteristična konstanta i njegova vrijednost zavisi od molekulskih masa masnih kiselina koje ulaze u sastav ulja i masti. Ako je molekulska masa veća, vrijednost saponifikacionog broja je manja i obrnuto [43].

Većina masti i ulja sadrže gliceride masnih kiselina sa C_{16} i C_{18} i ne postoji razlika saponifikacionog broja, ali se po tome može razlikovati vrsta ulja. Na vrijednosti saponifikacionog broja utiču sadržaji neosapunjenih materija, tj. dodatih stranih primjesa [43].

Neosapunjene materije su: sterini i ugljovodonici, kao i oni sastojci koji su na 100°C neisparljivi i neosapunljivi, a to su mineralna ulja, koja se ne rastvaraju u vodi, ali se rastvaraju u organskim rastvaračima [43].

c) Jodni broj

Izražava broj grama joda koji se adira na nezasićene masne kiseline iz 100 gr masti ili ulja (g/100gr). Nezasićene masne kiseline u slobodnom stanju ili u obliku glicerida imaju osobinu da adiraju na dvogubu vezu molekula halogena [43].

d) Kiselinski broj

Izražava se kao broj mg KOH potrebnih za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu masti ili ulja (mg KOH/1g) [43, 44].

Izračunavanje kiselinskog broja m_{kb} izražava se u mg KOH, kiselinskog stepena m_{kst} ml SMK u 100gr masti/ulja i procenata slobodnih masnih kiselina (%SMK) [43, 44].

e) Estarski broj

Određuje sadržaj kiselog materijala u ulju [mg KOH u 1g masti/ulja]. Visoka vrijednost ($> 0,1$ mg KOH/gr ulja) govori da je ulje u lošijem stanju a označava, početak stvaranja čvrstog taloga i degradacija celuloze, i mjerilo je za količinu estarskih vezanih kiselina. Kod neutralnih masti saponifikacioni broj [mg KOH u 1g masti/ulja] jednak je estarskom broju [44].

d) Indeks refrakcije

Indeks refrakcije služi za identifikaciju pojedinih vrsta masti u ulja. Određuje se refraktometrom, a prema uputstvu koje se nalazi na aparatu [43, 44]. Index refrakcije se radi na 20°C (ili 25°C) za biljna ulja i za masti i čvrsta ulja (palmino i kokosovo) 40°C tj. (n_D^{20}) i (n_D^{40}). Oznaka refraktometara: Q4.5.5.00.06

Tabela 4.5. Osnovna hemijska svojstva otpadnog palminog, suncokretovog i sirovog ulja komine masline žutice

Parametar	Jedinica	Otpadno palmino ulje	Otpadno suncokretov o ulje	Sirovo ulje komine masline žutice	Metoda ispitivanja
Peroksidni broj	mmol/kg	4,9401 +talog	25,8260+ talog	25,4956	EN ISO 3960
Jodni broj	gr J 100gr/ulja	37,2181	172,742	34,234	EN ISO 3961
Kiselinski broj **	mg KOH	0,3366	0,33	1,59	EN ISO

					660
Kiselinski stepen	ml SMK u 100gr/ulja	0,6	0,5882	2,8	EN ISO 660
% SMK (% oleinske kiseline)	%	0,16938	0,1660	0,802	EN ISO 660
Saponifikacioni broj*	mg KOH u 1g/ulja	224,44	219,5303	218,829	EN ISO 3657
Refaktometrijski broj	nema	1,466	1,467	1,4745	-
Refraktometrijski stepen na 25°C	%	71	73,5	71	RG 701 G
Esterski broj	mg KOH u 1g/ulja	224,07	219,26	211,49	* - **

Tabela 4.6. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike otpadnog palminog, suncokretovog i sirovog ulja komine masline žutice

Parametar	Jedinica	Otpadno palmino ulje	Otpadno suncokretovo ulje	Sirovo ulje komine masline žutice	Metoda ispitivanja
Gustina	kg/m ³	920	927	915,4	MEST EN ISO 3675
Tačka paljenja	°C	145,13	157	192	EN ISO 2719
Sadržaj sumpora	mg/kg	6,5	2,8	1,4	ISO 8754
Kinematska viskoznost na 40 °C	mm ² /s (Pa·sec)	43,59	43,68	38,766	MEST ISO 3014
Sadržaj vode i sedimenata	%V/V	0,025	0,023	0,025	ASTM D2709
Korozivnost na 100 °C	°C	1a	1a	1a	ISO2160

4.5.3. Izbor postupka proizvodnje biodizela

Da bi se otpadno jestivo ulje (palmino i suncokretovo) i sirovo ulje komine masline žutice pretvorilo u biodizel, neophodno mu je smanjiti viskoznost. To se postiže hemijskim putem kojim se razbijaju molekuli masti i na taj način smanjuje viskoznost. Za postupak smanjenja viskoznosti ulja izabran je proces transesterifikacije.

Za proces transesterifikacije korišćene su sljedeće supstance i oprema:

- Natrijum-hidroksid (96% čistoće) (NaOH),
- metanol (99,5% čistoće) (CH₃OH),
- izopropil alkohola – izopropanol (C₃H₈O) ili ((CH₃)₂CHOH)
- dietil-etar (etil-etar ili etar) C₄H₁₀O ili (C₂H₅)₂O,
- hloroform (tri-hlor-metan) CHCl₃,
- kalijum-jodid (KI),
- jod-monobromid (IBr),
- natrijum tiosulfat (Na₂ C₂ O₃),
- hlorovodonična kiselina (HCl),
- etanol (C₂H₆O),
- fenoftalein (C₂₀H₁₄O₄),
- sirćetna kiselina (CH₃ COOH),
- destilovana voda,
- lakmus papir,
- laboratorijska vaga,
- bormašina sa nastavkom za miješanje,
- zaštitna oprema,
- hemijsko posuđe.

4.5.4. Postupak proizvodnje biodizela druge generacije procesom transesterifikacije u laboratorijskim uslovima

Nakon završenog predtretmana sirovina i izbora postupka njihove transformacije u biodizel, pristupilo se proizvodnji biodizela u laboratorijskim uslovima.

U daljem postupku, a prije samog postupka transesterifikacije ulja, najvažnije je neutralizovati količine slobodnih masnih kiselina (SMK) u njima. Ukoliko se ne neutrališu SMK, iste mogu znatno smanjiti ili zaustaviti hemijsku transformaciju ulja u biodizel. Kako je prethodno navedeno, SMK se mogu neutralisati jednostavnim dodavanjem baznog katalizatora. Da bi se odredila količina dodatnog katalizatora, mora se prethodno odrediti količina SMK u uljima. To se može postići postupkom titracije. Titracija omogućava određivanje koncentracije SMK u

poznatom volumenu ulja neutrališući je referentnim rastvorom (ili titrantom) poznate koncentracije baze u prisustvu pH indikatora.

Postupak titracije

Postupkom titracije određuje se kolika je količina natrijum-hidroksida (NaOH) neophodna da se neutrališu SMK u uljima.

Za proces titracije je potrebno:

- 0,1 % NaOH rastvora (rastvoren 1 gr NaOH u 1 l destilovane vode),
- 10 ml izopropil alkohola, izopropanol ima ulogu stabilizatora i omogućava bolje i brže izdvajanje sapuna koji se stvaraju procesom neutralisanja SMK [45,46,47],
- 1 ml biljnog ulja (otpadno jestivo ulje od palme i suncokreta, i sirovo ulje komine masline žutice), i
- lakmus papir.

Prvo je u epruvetu dodata količina od 10 ml izopropanola i 1 ml korišćenog jestivog palminog ulja. Epruveta sa mješavinom je zagrijavana sve dok se ulje nije rastvorilo u alkoholu, pri čemu je izmjerena vrijednost pH od 5. U epruvetu sa rastvorenim uljem u izopropanolu dodavao se rastvor od po 0,1 % NaOH sve dok vrijednost pH nije bila u granicama između 8 i 9, kada se smatra da su kiseline neutralizovane [54]. Rastvor od 0,1 % NaOH se dva puta dodavao u epruvetu dok vrijednost pH nije dostigla traženi opseg, nakon čega je postupak titracije prekinut. Neophodna količina NaOH za postupak transesterifikacije sirovih biljnih ulja iznosi 3,5 grama [48,49]. Za korišćeno palmينو ulje, za postupak transesterifikacije je neophodno 3,5 gr NaOH kao za sirova neotpadna ulja plus još onoliko grama koliko je mililitara rastvora 0,1 % NaOH dodato tokom postupka titracije. U toku titracije je 2 puta dodato po 1 ml rastvora NaOH, tako da je potrebna količina 5,5 grama NaOH za jedan litar korišćenog palminog ulja.

Sličan postupak titracije je urađen i sa korišćenim suncokretovim uljem, kao i sirovim uljem komine masline žutica, s obzirom na njen visok sadržaj SMK. Utvrđena je količina od 5,5 grama NaOH neophodna za transesterifikaciju jednog litra otpadnog suncokretovog. Takođe, utvrđena je količina od 6,5 grama NaOH

neophodna za transesterifikaciju jednog litra sirovog ulja komine masline žutica [42].

Postupak pripreme natrijum-metoksida (CH_3NaO)

Natrijum-metoksid (CH_3NaO) koristi se kao katalizator u procesu transesterifikacije.

Metanol (CH_3OH) dodaje se u razmjeri 20% u odnosu na jedan litar ulja [44,46,47]. S obzirom na to da je za potrebe eksperimenta prikupljeno 35 litara korišćenog palminog ulja, proizlazi da je neophodno 7 litara CH_3OH za pripremu CH_3NaO [21,48, 49]. Takođe, prethodno je postupkom titracije određena količina NaOH za neutralisanje SMK od 5,5 grama po litri ulja, iz čega proizlazi da je za 35 litara korišćenog palminog ulja neophodno 192,5 grama NaOH [48]. Nakon određivanja neophodnih količina metanola i natrijum-hidroksida za dobijanje natrijum-metoksida, prišlo se njihovom miješanju u posebnoj posudi. Ova heterogena smješa je homogenizovana procesom miješanja od oko 25 minuta. Kada se NaOH rastvorio u CH_3OH , dobijen je CH_3NaO . Posuda sa rastvorom CH_3NaO ostavljena je da odstoji 24 časa. Dobijeni rastvor CH_3NaO predstavlja bazni katalizator koji treba da se sjedini sa 35 litara otpadnog palminog ulja kako bi se proizveo metil-ester masnih kiselina, tj. Biodizel.

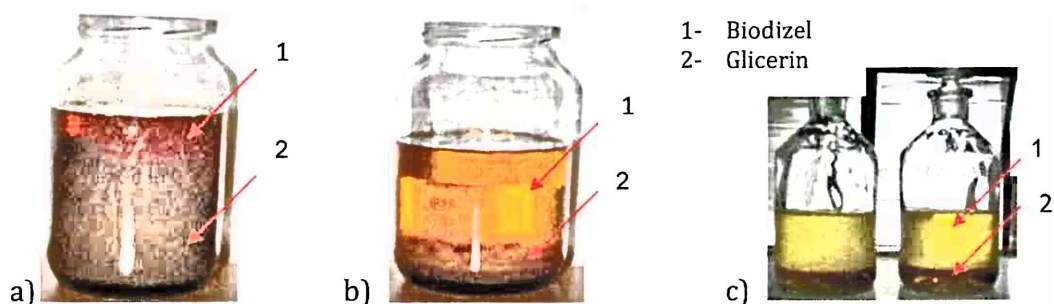
U slučaju korišćenog suncokretovog ulja prikupljena je količina od 35 litara kao i korišćenog palminog ulja, te određena ista neophodna količina NaOH za neutralisanje SMK u jednom litru ulja, iz čega proizlazi da je na potpuno isti način pripremljen CH_3NaO .

Kako je prikupljeno 25 litara sirovog ulja komine masline žutica određeno je da je za postupak pripreme CH_3NaO potrebno 5 litara CH_3OH . Kako je postupkom titracije određena količina od 6,5 grama NaOH neophodna za neutralisanje SMK u litru ovog ulja, određena je količina od 162,5 grama NaOH . Ove količine metanola i natrijum hidroksida su pomiješane u posebnoj posudi i podvrgnute postupku miješanja u trajanju od 25 minuta. Posuda sa rastvorom CH_3NaO ostavljena je da odstoji 24 časa, čime je dobijen rastvor CH_3NaO neophodan za postupak transesterifikacije 25 litara sirovog ulja komine masline žutice.

Grijanje i miješanje

Korišćeno palmino ulje se zagrijalo na 55°C, nakon čega se u drugoj posudi sjedinilo sa prethodno pripremljenim rastvorom CH_3NaO . Pristupilo se procesu miješanja 35 litara korišćenog palminog ulja sa 7 litara CH_3NaO . Za uspješnost reakcije ova smješa je miješana oko sat vremena odgovarajućom mješalicom od 1500 obrtaja u minuti. Nakon miješanja dobijena je smjesa natrijum-metoksida i korišćenog palminog ulja.

Isti proces grijanja i miješanja je urađen za korišćeno suncokretovo ulje i sirovo ulje komine masline žutice, nakon čega su smješe pripremljene za proces transesterifikacije ulja.



Slika 4.10. Prikaz dijela proizvedenog biodizela druge generacije u laboratorijskim uslovima

Taloženje i separacija

Nakon procesa miješanja smješa, iste su ostavljene da se ohlade. Nakon završenog procesa hlađenja, biodizel se izdvojio na površini, dok se teži glicerol izdvojio na dnu posude. Izdvajanje biodizela je primijećeno nakon 15 minuta, u sva tri slučaja.

Mješavine su ostavljene da odstoje najmanje 8 sati, tokom kojih je glicerol potonuo na dno, dok je svjetliji prozirni biodizel ostao na vrhu. Kako bi odvajanje bilo efikasnije, mješavine su ostavljene 5 dana prije nego što je dobijeni biodizel pretočen. Na taj način dobijeno je oko 35 litara biodizela od korištenog palminog ulja (Slika 4.10 a), oko 35 litara biodizela od korištenog suncokretovog ulja (Slika 4.10 b) i oko 25 litara biodizela od sirovog ulja komine masline (Slika 4.10 c).

Pranje biodizela

Nakon razdvajanja biodizela, isti se oprao vrelom vodom kako bi se uklonili neproreagovani metanol i natrijum-hidroksid. Time je završen postupak proizvodnje biodizela od korišćenog palminog i suncokretovog ulja, kao i sirovog ulja komine masline žutice.

4.5.5. Fizičko-hemijske karakteristike proizvedenog biodizela

Određivanje fizičko-hemijskih karakteristika dobijenih biodizela vršeno je po važećim standardima za ove vrste goriva, pri čemu su dobijeni rezultati dati u tabeli 4.7, dobijenog biodizela određeni su u akreditovanoj laboratoriji za ispitivanje kvaliteta goriva Institut za transport u Podgorici.

Tabela 4.7. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike proizvedenih biodizela od korišćenog palminog i suncokretovog ulja, kao i sirovog ulja komine masline žutice

Parametri / Vrsta goriva	Jedinice	100PME	100SME	100MME	METODA
Gustina @ 15°C	kg/m ³	881,0	888,6	896,7	MEST EN ISO 3675
Kinematska viskoznost @ 40°C	mm ² /s	4,60	4,64	4,37	MEST ISO 3014
Tačka paljenja	°C	105	117	147	EN ISO 2719
Korozivnost na Cu, 1h, 40 °C	°C	1a	1a	1a	ISO2160
Cetanski indeks		48,131	46,547	44,148	MEST EN ISO 4264
Destilacija:					
% (v/v) @ 250°C	%(v/v)	18	19	19	
% (v/v) @ 350°C	%(v/v)	90	65	89	ISO 3405
95% (v/v)	°C	358	364	368	
CFPP	°C	-6	-12	-11	EN 116
Sadržaj sumpora	mg/kg	1,25	1,05	0,9	ISO 8754
Sadržaj vode	mg/kg	293,27	296,38	664,03	EN ISO 12937
Sadržaj vode i sedimenata	%v/v	0,020	0,020	0,020	ASTM D2709
Sadržaj FAME	v/v	100	100	100	EN 14078
Donja toplotna moć	MJ/kg	37,15	37,21	35,85	

4.6. Izbor i priprema eksperimentalnih smješa biodizel/dizel gorivo

Izabrano je da se sve tri vrste biodizela umiješaju od 7%, 20% i 25% v/v sa dizel gorivom koje se koristi za pogon manjih plovila shodno standardu MEST EN 590 sa izuzetkom tačke paljenja koja je min 60°C. Korišćenje biodizela od 7% u dizel-gorivu (B7) je prema standardu MEST EN 590. Sa B20 i B25 su vršena ispitivanja od strane brodskih kompanija i IMO-a, pri čemu je utvrđeno da se može koristiti za pogon brodskih motor bez konverzije.

Pripremljene su sljedeće smješe biodizel/dizel gorivo:

1. Čist eurodizel (MEST EN 590) 100 % : 0 (0 % biodizela-BD) = 30 litara
EURODIZELA, (D),
2. Eurodizel 93% : 7% biodizela od suncokreta = 28 l+2.1 l (DS7),
3. Eurodizel 80% : 20% biodizela od suncokreta = 24 l+6 l (DS20),
4. Eurodizel 75% : 25% biodizela od suncokreta = 22,5 l+7.5 l (DS25),
5. Eurodizel 93% : 7% biodizela od palme = 28 l+2.1 l (DP7),
6. Eurodizel 80% : 20% biodizela od palme = 24 l+6 l (DP20),
7. Eurodizel 75% : 25% biodizela od palme = 22,5 l+7.5 l (DP25),
8. Eurodizel 93% : 7% biodizela od masline = 28 l+2.1 l (DM7),
9. Eurodizel 80% : 20% biodizela od masline = 24 l+6 l (DM20),
10. Eurodizel 75% : 25% biodizela od masline = 22,5 l+7.5 l (DM25),

Fizičko-hemijska svojstva smješa biodizel/dizel goriva određena su u akreditovanoj laboratoriji za ispitivanje nafte i naftnih derivata. U tabeli 4.8 su prikazane osnovne fizičko-hemijske karakteristike korišćenih goriva.

Tabela 4.8. Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih goriva/smješa

Parametri	Jedinica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	D	DS7%	DS20%	DS20%	DP7%	DP20%	DP25%	DM7%	DM20%	DM25%	
Gustina @ 15°C	kg/m ³	833.4	837.2	844.4	846.6	836.7	842.9	844.8	837.8	846.1	849.2
Viskoznost @ 40°C	mm ² /s	2.92	2.95	3.12	3.23	3.00	3.19	3.21	3.02	3.21	3.28
Plazanski broj		51.3	53.5	54.9	54.2	52.5	54.1	53.9	53.8	55.1	55.4
Destilacija											
(v/v) recovered @ 250°C	% (v/v)	29	28	27	19	26	25	20	26	27	28
(v/v) recovered @ 350°C	% (v/v)	91	91	89	89	92	92	92	91	92	92
5% (v/v)	o C	354	357	359	361	356	357	360	355	358	361
Sadržaj sumpora	mg/kg	8.6	7.8	6.2	5.6	7.9	6.1	5.7	8.0	7.1	6.7
Sadržaj slobodne vode	mg/kg	40.94	79.99	153.42	177.42	71.93	128.23	153.65	56.52	111.44	125.14
Toplotna moć	MJ/kg	43.98	43.51	42.62	42.28	43.50	42.61	42.27	43.41	42.34	41.93
Ukupni sadržaj aromata	% m/m	22.8	22.3	20.3	19.8	22.5	20.9	20.5	21.2	18.2	17.1
Sadržaj FAME	v/v	0	7	20	25	7	20	25	7	20	25

4.7. Izbor brodskog dizel motora

Za ova ispitivanja je izabran reverzibilni dvotaktni sporohodni četvorocilindrični brodski dizel motor sa unakrsnim protokom – model ALPHA 494 R proizveden od strane LITOSTROJ Ljubljana (Slovenija) pod Burmeister licencom. Maksimalna snaga je 390 kW pri brzina motora od 320^o/min. Osnovna specifikacija brodskog motora je data u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Specifikacije brodskog dizel motora [44]

Proizvođač	Model motora	Princip rada	Maksimalna snaga	Broj cilindara	Hod klipa/ prečnik cilindra
Burmeister	Alpha 494-R	2-taktni	390 kW @ 320 o/min	4	490mm/290mm

S obzirom na to da je to brodski dizel motor starije generacije, nije postojao uređaj za naknadnu obradu izduvnih gasova, niti je postojala tehnologija za kontrolu motora radi smanjenja emisije zagađujućih materija. U stvari, takva situacija je

poželjnija za ispitivanje direktnog uticaja goriva na emisiju izduvnih gasova iz brodskih dizel motora. Motor je radio 8.600 sati nakon posljednjeg remonta, i nije bilo nikakvih prilagođavanja motora za ovaj eksperiment.

4.8. Izbor radnih parametara brodskog dizel motora

Mjerenje je izvršeno kada je brod bio na vezu u luci. Motor je sporohodni pošto postiže maksimalni broj obrtaja radilice motora od 320 min^{-1} . Pogonski sistem broda čini motor, propelersko vratilo koje je spojeno na izlaznu spojnicu motora i dvokrilni propeler sa fiksnim krilima. Rad motora, kada je brod na vezu, predstavlja vožnju sa „teškim propelerom”. Zbog toga je mjerenje emisije izduvnih gasova izvršeno za svaki uzorak goriva na režimu od 150, 180 i 210 ob/min^{-1} (ob/min^{-1}) radilice motora (vožnja naprijed s pola snage–reprezentativni uzorak). Mjerenje je izvršeno za deset uzoraka goriva tako što su uzorci pripremani posebno i sipani u posebnu posudu koja se spajala na usisnoj strani pumpe goriva motora. Povratno gorivo se dovodi u istu posudu. Ona se nalazi na galeriji mašinskog prostora iznad motora na visini oko dva metra, tako da gorivo slobodnim padom dolazi do pumpe goriva.

4.8.1. Postupak mjerenja snage i obrtnog momenta

Tokom rada motora, snaga se konstantno mijenja u zavisnosti od povezanog potrošača. U uslovima rada plovila, snaga motora koja se prenosi na fiksni pogonski propeler zavisi od broja obrtaja, nagiba i propelera. Otpor koji pruža propeler s fiksnim korakom proporcionalan je kvadratu brzine propelera [50]:

$$M = k \cdot n^2 \quad (4.2.)$$

Efektivna snaga koja se isporučuje na propeler može se izraziti pomoću momenta koji se prenosi sa radiličnog greda motora, preko sklopke, na pogon propelera. Zapisani prosječni podaci obrtnog momenta i brzine vratila mogu se koristiti za procjenu snage motora u skladu sa formulom ispod [50]:

$$P_e = M \cdot \omega = M \frac{\pi \cdot n}{30} [kW] \quad (4.3.)$$

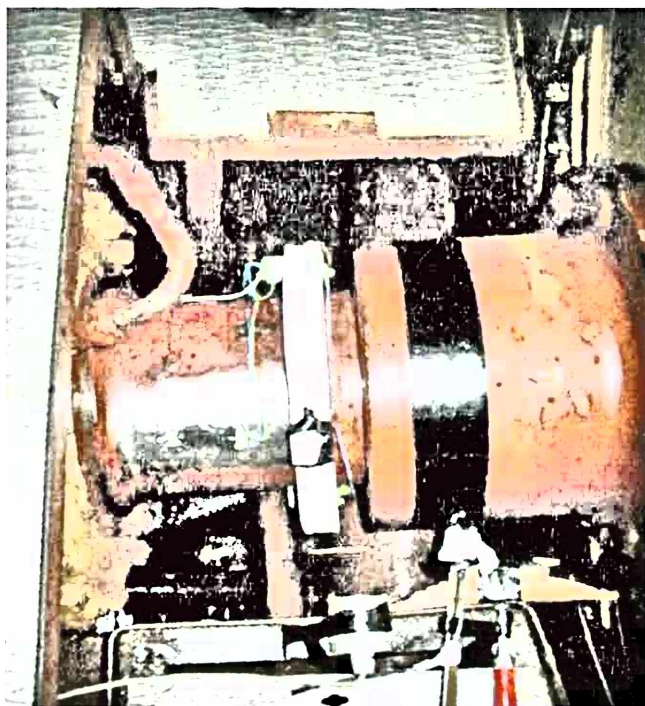
gdje su:

M - izmjeren obrtni moment [kNm],

n - brzina rotacionog pogona motora [rpm],

ω - ugaona brzina

Mjerenje obrtnog momenta i snage motora propelera vršeno je pomoću mjerača napona. Ova metoda uspostavlja funkcionalnu vezu između elastične ugaone deformacije osovine propelera i obrtnog momenta / snage motora. Mjerenje obrtnog momenta i snage pogonskog vratila vršeno je postavljanjem dva para mjerača napona (tip KSI21-6/350), povezanih u mostu Wheatstone, na osovinu propelera. Mjerači napona montirani su pod uglom od 180° u odnosu jedan na drugi. Snaga je isporučena za mjerenje napona iz izvora napona 9 V. Signal mjerenja sa Wheatstone mosta dostavljen je radio-predajniku, omogućavajući prenos podataka na prijemnik. Izvor napajanja, predajnik i antena su postavljeni na obrušeni disk napravljen od plastike, postavljen na osovinu propelera, u cilju uklanjanja buke. Pored osovine, postavljen je signalni prijemnik i senzor brzine, Slika 4.11. Prijemnik signala i senzor brzine su spojeni na elektronski mjerni uređaj – Spider 8, koji je povezan sa personalnim računarom. Softver za obradu podataka bio je „Catman 3.0”.



Slika 4.11. Mjerni davači postavljeni na osovinu propelera

4.8.2. Postupak mjerenja časovne potrošnje goriva

Potrošnja goriva mjerena je za svaku brzinu i vrstu goriva. Volumetrijska metoda mjerenja potrošnje goriva korišćena je za procjenu masenog protoka goriva prema sljedećoj formuli [50]:

$$B = \frac{V_p \cdot \rho_p}{t} [\text{kg/h}] \quad (4.4.)$$

gdje su:

B - maseni protok goriva [kg/h],

V_p - zapremina goriva potrošene tokom vremena mjerenja [m^3],

ρ_p - gustina [kg/m^3],

t - vremenski period mjerenja [h].

4.8.3. Postupak mjerenja specifične potrošnje goriva

Specifična potrošnja goriva (BSFC Brake specific fuel consumption) definisana je kao odnos protoka mase goriva prema snazi motora. Određuje se na osnovu sljedeće jednačine [51]:

$$BSFC = B \cdot 10^3 / P_e \text{ (gr/kWh)} \quad (4.5)$$

gdje su:

B - potrošnja goriva u kg/h

P_e - snaga motora u kW.

4.8.4. Postupak mjerenja termičkog stepena iskorišćenja

Termički stepen iskorišćenja (Brake thermal efficiency BTE) mjeri sposobnost motora da pretvori hemijsku energiju iz goriva u mehanički rad. BTE je stoga odnos snage motora prema toplotnoj energiji koja se oslobađa sagorijevanjem goriva u jedinici vremena. Određuje se na osnovu sljedeće jednačine [52]:

$$BTE = P_e \cdot 3600 \cdot 100 / (B \cdot H_d) \text{ (\%)} \quad (4.6)$$

gdje su:

B - potrošnja goriva u kg/h;

P_e - snaga motora u kW;

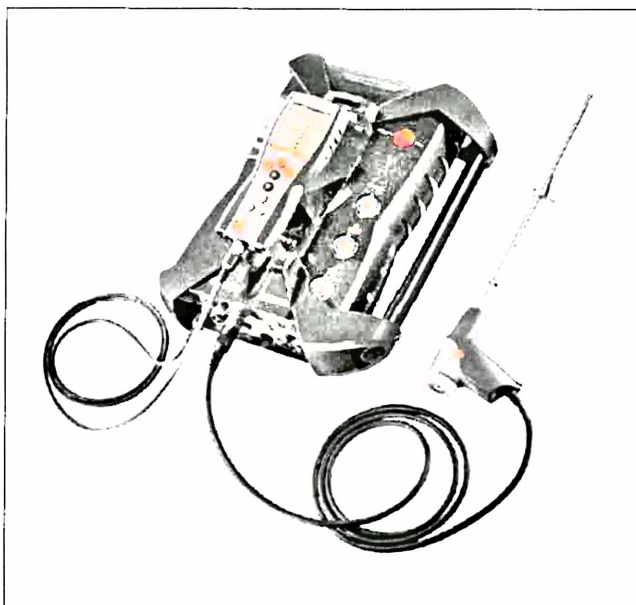
H_d - donja toplotna moć goriva u kJ/kg.

4.9. Izbor mjerne opreme za mjerenje sastava produkata sagorijevanja

Za mjerenje sastava izduvnih gasova glavnog brodskog dizel motora na školskom brodu Jadran korišćen je prenosni gasni analizator „Testo 350 MARITIME“, slika 4.12 [53]. Instrument se sastoji od kontrolne jedinice (upravljačka jedinica za prikazivanje i očitavanja) i kućišta analizatora (mjerni instrument). Spojni kontakti, kablovi za prenos podataka ili bluetooth (opcija) se koristi za povezivanje upravljačke jedinice sa kućištem analizatora.

Testo 350 MARITIME se može koristiti kao sistemska komponenta unutar kompletnog sistema za mjerenje sastava gasova iz brodskih dizel motora u skladu sa IMO konvencijom „MARPOL 73/78 Aneksom VI“ i NO_x tehničkim kodom 2008 (MEPC.177 (58)). Može se koristiti za određivanje koncentracije gasova O_2 , CO, CO_2 , NO_x i SO_2 . Testo model 350-MARITIME ima odobrenje tipa od Germanisher

Lloyd-a. Zadovoljava standard 2004/108 EU. Mjerni opseg i rezolucija prikazani su u tabeli 4.10.



Slika 4.12. Gasni analizator proizvođača Testo, model 350 maritime [53]

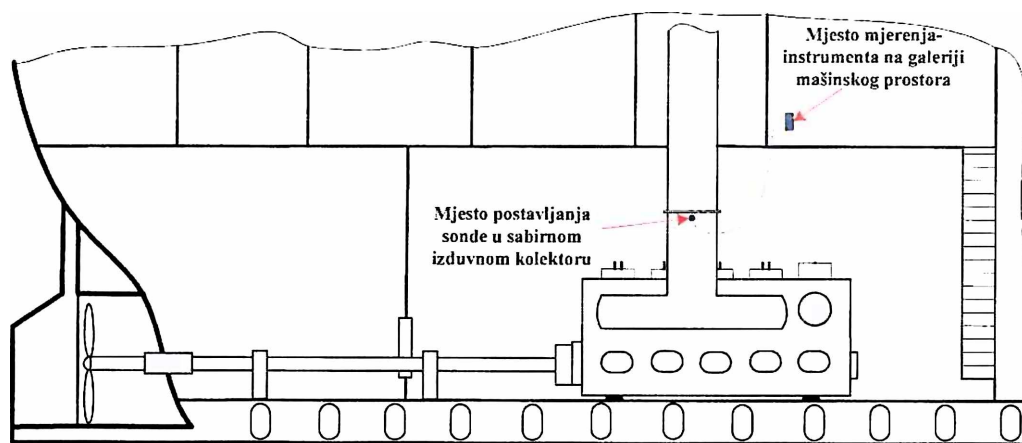
Tabela 4.10. Mjerni opseg i rezolucija instrumenta proizvođača Testo, model 350-MARITIME [53]

Parametar	Mjerni opseg	Tačnost
°C, dimni gas	-40 do 1000°C	max ±5K
O ₂	0... 25 vol%	
CO	0 ... 3000 ppm	
NO	0 ... 3000 ppm	
NO ₂	0 ... 500 ppm	
SO ₂	0 ... 3000 ppm	
CO ₂	0..... 40 vol%	
Pabs	600 ... 1150 hPa	±5 hPa na 22°C ±10 hPa na -5°C do 45°C

4.9.1. Postupak mjerenja izduvne emisije

Analizator emisije izduvnih gasova Testo, model 350-MARITIME, korišćen je u eksperimentu za mjerenje koncentracije SO₂, CO, NO_x i CO₂ u izduvnim gasovima

motora. Analizator je postavljen na galeriji oko dva metra iznad motora. Sonda je postavljena u otvore kolektora izduvnih gasova. Donji dio kolektora izduvnih gasova od izduvnih gasova motora do tačke ubacivanja sonde nije hlađen. Između svakog režima brzine motora ispitivani su izduvni gasovi nakon što su parametri motora, kao što su temperatura rashladne tečnosti i temperatura ulja, stabilizovani. Slika 4.13. prikazuje shematski prikaz emisija.



Slika 4.13. Shematski prikaz mjernih pozicija na brodu/brodskom motoru

Ispitivanja su sprovedena pod identičnim uslovima. Gorivo je isporučeno motoru preko vanjskog rezervoara. Za svaku promjenu goriva, linije za gorivo su prečišćene, a motor je ostavljen da radi najmanje 20 minuta kako bi se stabilizovao u novim uslovima. Uzorci goriva se sipaju u odvojene rezervoare povezane sa usisne strane pumpe za gorivo motora. Preko goriva je vraćeno u isti rezervoar. Rezervoar je smješten u galeriji u mašinskoj sobi oko dva metra iznad motora, tako da je gorivo došlo do pumpe za gorivo gravitacionom silom. Za mjerenje potrošnje goriva korišćena su staklena burad poznate zapremine, pričvršćena paralelno sa rezervoarom.

Motor je radio 8.600 sati nakon posljednjeg remonta i nije bilo podešavanja motora za ovaj eksperiment. Svrha izvršenih mjerenja bila je dati trendove gasovitih emisija u odnosu na različite vrste i sadržaj biodizela druge generacije u mješavinama za motorni dizel motor u upotrebi.

LITERATURA

1. Moric I. et al. (2017), Život među maslinama - Smjernice za razvoj održivog maslinarstva u Crnoj Gori, Institut za preduzetništvo i ekonomski razvoj (IPER).
2. <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>
3. Jiang, Y., & Zhang, Y. (2016). Supply Chain Optimization of Biodiesel Produced from Waste Cooking Oil. *Transportation research procedia*, 12, 938-949.
4. Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127299. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127299>
5. Zlatko Jurac, Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete, Doktorska disertacija, 2011, Sveučilište u Rijeci, Hrvatska.
6. Banga, S., & Pathak, V. V. (2023). Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogeneous catalysts. *Energy Nexus*, 10, 100209. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2023.100209>
7. Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500-518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
8. Math, M.C., Irfan, G., 2007. Optimization of restaurant waste oil methyl ester yield. *J. Sci. Ind. Res.* 66, 772-776. <http://hdl.handle.net/123456789/1317>.
9. Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>
10. Dhawane, S. H., Bora, A. P., Kumar, T., & Halder, G. (2017). Parametric optimization of biodiesel synthesis from rubber seed oil using iron doped

- carbon catalyst by Taguchi approach. *Renewable Energy*, 105, 616-624.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.096>
11. Raheem, I., Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Kansedo, J., Mubarak, N., Abdullah, M. O., & Ibrahim, M. L. (2020). A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.024>
 12. Meng, X., Chen, G., & Wang, Y. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*, 89(9), 851-857. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.006>
 13. Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083-1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
 14. J. S.S., J. S.S., and J. L.M., "Review of Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel" *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, Vol.2, Issue.2, Mar-Apr 2012 pp-407-411
 15. Topare, N. S., Patil, K. D., & Khedkar, S. V. (2020). Effects of operating parameters on biodiesel production from waste cooking oil under ultrasonic irradiation. *Materials Today: Proceedings*, 46, 10638-10641. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.379>
 16. Oa, A.; Ao, A.; Se, A. Process Parameter Estimation of Biodiesel Production from Waste Frying Oil (Vegetable and Palm oil) using Homogeneous Catalyst. 2019, 10, 1-7, <https://doi.org/10.35248/2157-7110.19.10.811>.
 17. Farooq, M., Ramli, A., & Naeem, A. (2015). Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. *Renewable Energy*, 76, 362-368. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.042>
 18. Tomasevic, A., & Siler-Marinkovic, S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 1-6. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00096-6)

19. Refaat, A.A., Attia, N.K., Sibak, H.A. et al. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5, 75–82 (2008). <https://doi.org/10.1007/BF03325999>
20. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., & Almeida, M. F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17-18), 3572-3578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.014>
21. Meng, X., Chen, G., & Wang, Y. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*, 89(9), 851-857. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.006>
22. Yusup, S., & Khan, M. A. (2010). Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 34(10), 1500-1504. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.04.027>
23. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., & Tang, S. (2006). Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252(1-2), 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.047>
24. Enweremadu, C., & Mbarawa, M. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2205-2224. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.007>
25. Encinar, J., González, J., & Rodríguez-Reinares, A. (2007). Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 513-522. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.002>
26. Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., & Xu, Z. (2006). Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, 44, e411-e414. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.020>
27. Fonseca, J. M., Teleken, J. G., De Cinque Almeida, V., & Da Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, 184, 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>

28. Atadashi, I. (2015). Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1265-1272. <https://doi.org/10.1016/j.aei.2015.08.005>
29. Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R., & Karthiga Devi, G. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1-2, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>
30. Lapuerta, M., Herreros, J. M., Lyons, L. L., García-Contreras, R., & Briceño, Y. (2008). Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel*, 87(15-16), 3161-3169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.013>
31. Zullaikah, S., Lai, C., Vali, S. R., & Ju, Y. (2005). A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology*, 96(17), 1889-1896. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.028>
32. Moric I. et al. (2017), Život među maslinama - Smjernice za razvoj održivog maslinarstva u Crnoj Gori, Institut za preduzetništvo i ekonomski razvoj (IPER)
33. Awad, A.R., Salman, H., & Hung, Y. (2004). 17 Olive Oil Waste Treatment
34. Rapa, M.; Ciano, S. A Review on Life Cycle Assessment of the Olive Oil Production. *Sustainability* 2022, 14, 654. <https://doi.org/10.3390/su14020654>
35. <https://www.statista.com/statistics/613466/olive-oil-production-volume-worldwide/>
36. Keskes, M., Zouari, A., Houssin, R., Dhouib, D., & Renaud, J. (2021). An overview on olive oil waste valorization scenarios: Life Cycle Approach. *IFAC-PapersOnLine*, 55(10), 1477-1482. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2022.09.599>
37. Lama-Muñoz, A., Álvarez-Mateos, P., Rodríguez-Gutiérrez, G., Durán-Barrantes, M. M., & Fernández-Bolaños, J. (2014). Biodiesel production from olive-pomace oil of steam-treated alperujo. *Biomass and Bioenergy*, 67, 443-450. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.023>
38. Lama-Muñoz, A., Álvarez-Mateos, P., Rodríguez-Gutiérrez, G., Durán-Barrantes, M. M., & Fernández-Bolaños, J. (2014). Biodiesel production from olive-pomace

- oil of steam-treated alperujo. *Biomass and Bioenergy*, 67, 443-450.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.023>
39. Che, F., Sarantopoulos, I., Tsoutsos, T., & Gekas, V. (2011). Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil. *Biomass and Bioenergy*, 36, 427-431. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.005>
40. Redel-Macías, M., Pinzi, S., Leiva, D., Cubero-Atienza, A., & Dorado, M. (2012). Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends. *Fuel*, 95, 615-621.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.003>
41. Nezihe Ayas, Tuba Elcin Cetin, Senay Ongoren, Zeynep Dincer, Biodiesel production from olive pomace, *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, vol. 8, no. 3, May 2019: pp. 320-324, Digital Object Identifier: 10.12720/sgce.8.3.320-324
42. Çaynak, S., Gürü, M., Biçer, A., Keskin, A., & İçingür, Y. (2009). Biodiesel production from pomace oil and improvement of its properties with synthetic manganese additive. *Fuel*, 88(3), 534-538.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.09.031>
43. Dr Milan Mirić, Dr Darinka Stanimirović, *Praktikum iz bromatologije*, Univerzitet u Beogradu, Naučna knjiga Beograd, 1979.
44. Podaci prikupljeni iz dokumentacije Š.B. Jadran
45. W. Zhou, S.K. Konar, D.G.V. Boocock, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (4) (2003) 367-371
46. L.C. Meher, V.D. Sagar, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248-268.
47. Filip Havaši, *Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja*, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2014.
48. D. Sekulović, *Upotreba biodizela kao motornog goriva*, Mašinski fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica (2011).
49. *Priručnik proizvodnje biodizela*, Visoka škola elektrotehnike i računarstva strukovnih studija, Beograd (2018).

50. Tadeusz Borkowski, Lech Kasyk, Przemysław Kowalak, 2011. Assessment Of Ship's Engine Effective Power Fuel Consumption And Emission Using The Vessel Speed, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, Vol. 18, No. 2.
51. Pullen, J. and Saeed, K., Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions e Part II: Experimental study, *Energy*, 72 (2014), pp. 17-34
52. Wu, G., et al., Emission Characteristics for Waste Cooking Oil Biodiesel Blend in a Marine Diesel Propulsion Engine, *Polish Journal of Environmental Studies*, 28 (2019), 3, pp. 2911-2921
53. TESTO 350 MARITIME flue gas analyser, Instruction manual, 2012.
54. M. Thirumarimurugan, V. M. Sivakumar, A. Merly Xavier, D. Prabhakaran, and T. Kannadasan, Preparation of Biodiesel from Sunflower Oil by Transesterification, *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinformatics* 2012 Vol.2(6): 441-444 ISSN: 2010-3638, DOI: 10.7763/IJBBB.2012.V2.151

5. PRIKAZ I ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

5.1. Parametri rada motora

Mjerenje obrtnog momenta i snage motora propelera vršeno je pomoću mjerača napona. U tabeli 5.1 prezentovani su rezultati. Povećanjem broja obrtaja motora povećan je obrtni moment i efikasna snaga na vratilu.

Za konstantne parametre motora, časovna potrošnja goriva i BSFC su veći prilikom korišćenja smješa biodizel/dizel gorivo, i rastu sa procentualnim učešćem biodizela u smješi, tabele 5.2 -5.3 i Slike 5.1-5.6.

Tabela 5.1. Brzina motora, obrtni moment i efektivna snaga motora

Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW
150	4267	67
180	5609	105
210	7643	168

Tabela 5.2. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva u zavisnosti od brzine motora, obrtnog momenta i efektivne snage

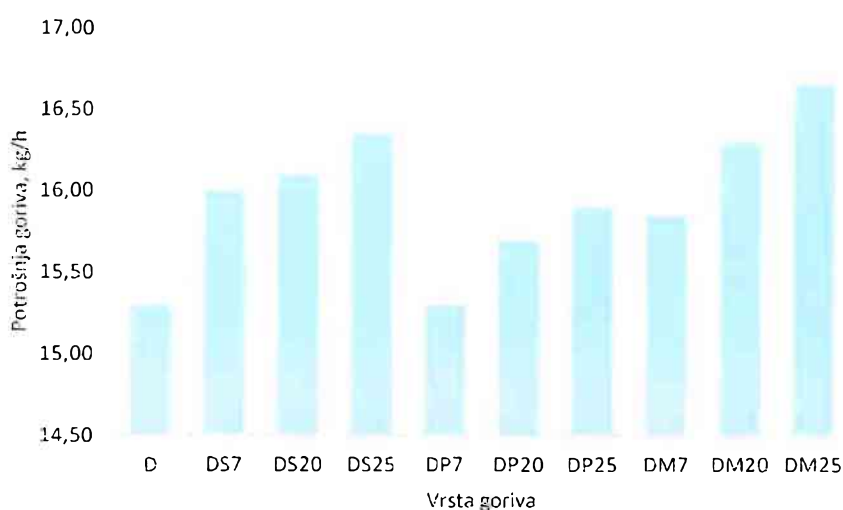
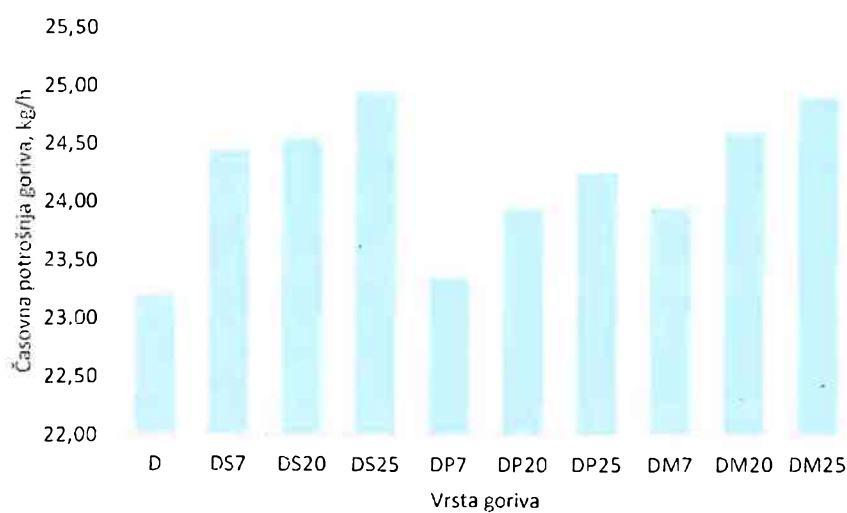
Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW	Potrošnja goriva, kg / h									
			1 D	2 DS7%	3 DS20%	4 DS25%	5 DP7%	6 DP20%	7 DP25%	8 DM7%	9 DM20%	10 DM25%
150	4267	67	15.30	16.00	16.10	16.35	15.30	15.70	15.90	15.85	16.30	16.65
180	5609	105	23.20	24.45	24.55	24.95	23.35	23.95	24.25	23.95	24.60	24.90
210	7643	168	36.20	38.10	38.25	38.85	36.35	37.30	37.80	37.20	38.10	38.65

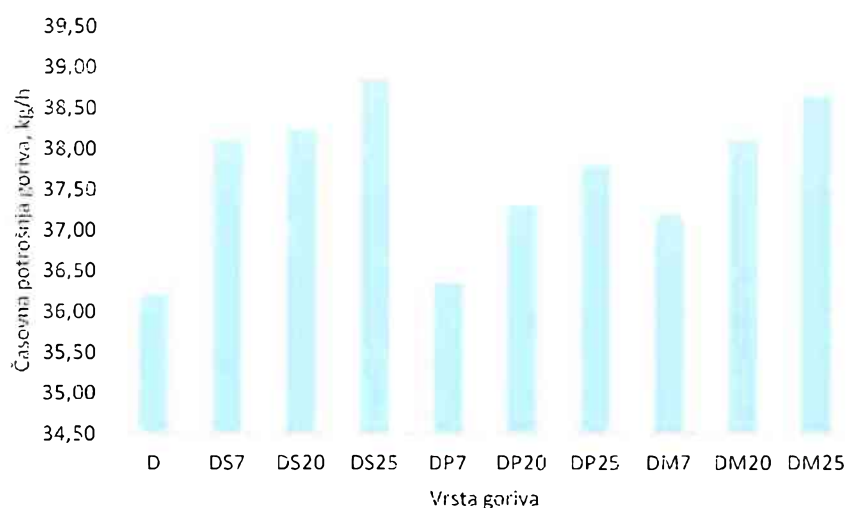
Tabela 5.3. Procentualna razlika u potrošnji goriva pri korišćenju smješa sa biodizelom u odnosu na čisto dizel gorivo

Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW	Razlika u časovnoj potrošnji goriva, %									
			1 D	2 DS7%	3 DS20%	4 DS25%	5 DP7%	6 DP20%	7 DP25%	8 DM7%	9 DM20%	10 DM25%
150	4267	67	-	4.38	4.97	6.42	0.00	2.55	3.77	3.47	6.13	8.11
180	5609	105	-	5.11	5.50	7.01	0.64	3.13	4.33	3.13	5.69	6.83
210	7643	168	-	4.99	5.36	6.82	0.41	2.95	4.23	2.69	4.99	6.34

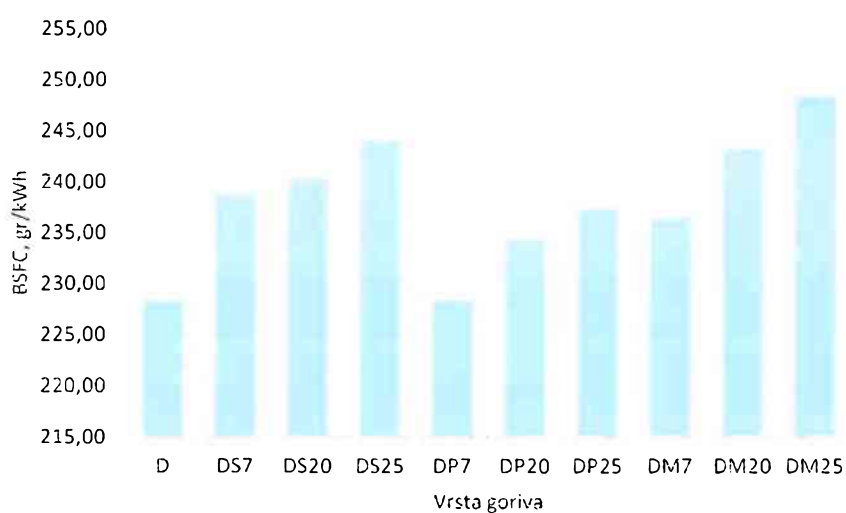
Tabela 5.4. Specifična potrošnja goriva za sve vrste goriva i brzine motora

Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW	Specifična potrošnja goriva, gr/kWh									
			1 D	2 DS7%	3 DS20%	4 DS25%	5 DP7%	6 DP20%	7 DP25%	8 DM7%	9 DM20%	10 DM25%
150	4267	67	228.36	238.81	240.30	244.03	228.36	234.33	237.31	236.57	243.28	248.51
180	5609	105	220.95	232.86	233.81	237.62	222.38	228.10	230.95	228.10	234.29	237.14
210	7643	168	215.48	226.79	227.68	231.25	216.37	222.02	225.00	221.43	226.79	230.06

**Slika 5.1.** Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 150 o/min**Slika 5.2.** Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 180 o/min

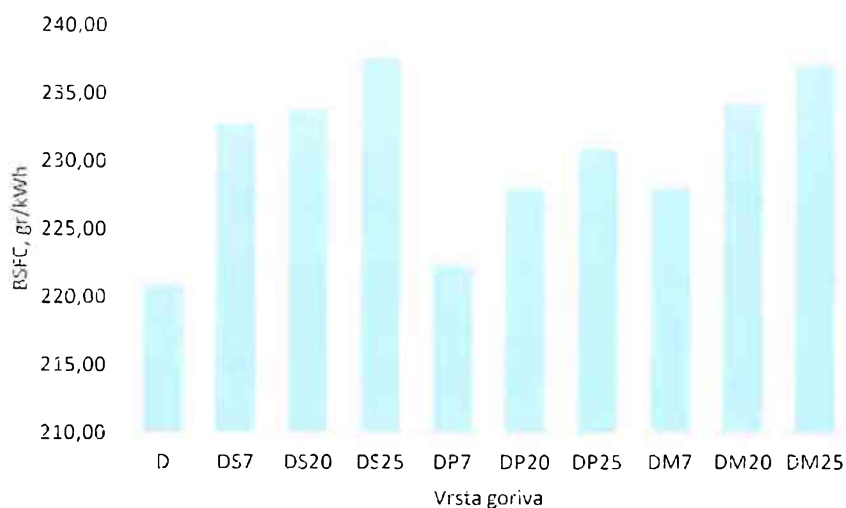


Slika 5.3. Časovna potrošnja goriva za sve vrste goriva pri 210 °/min

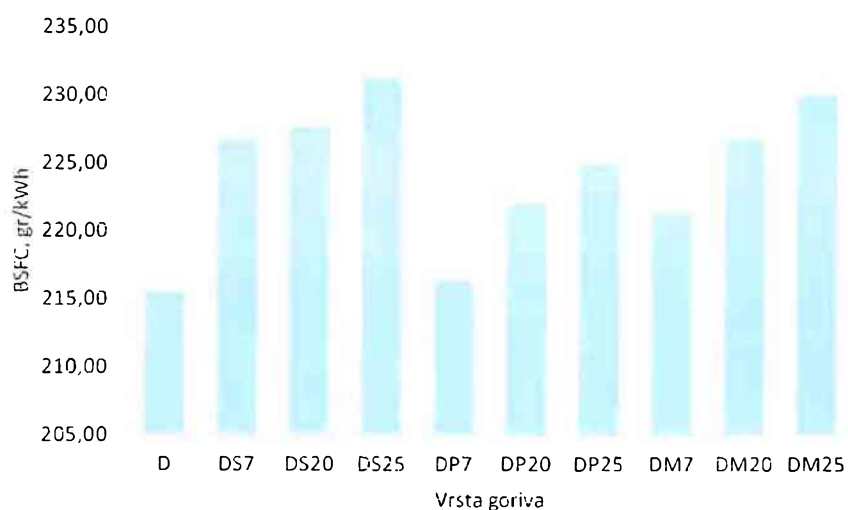


Slika 5.4. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 150 °/min

Osnovni razlog je taj što biodizel i, shodno tome, smješe imaju nižu toplotnu moć u odnosu na čisto dizel gorivo. Pojedina istraživanja su takođe navela da je smanjenje toplotne moći biodizela najznačajniji faktor koji dovodi do poboljšanja BSFC za biodizel goriva [1,2]. Kao rezultat toga, kako bi se izlazna snaga motora održala konstantnom, potrebno je povećanje dozirane količine goriva koje sadrži u sebi biodizel kako bi se postigla ista izlazna snaga motora kao kompenzacija za niže toplotne vrijednosti biodizela. Autori [3, 4, 5] dali su slično obrazloženje.



Slika 5.5. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 180 °/min



Slika 5.6. Specifična potrošnja goriva BSFC za sve vrste goriva pri 210 °/min

Viskoznost i gustina, pored toplotne moći, igraju važnu ulogu u povećanju BSFC [2]. Biodizel ima veću viskoznost, što znači da ima nižu fluidnost, što može uzrokovati oscilacije pritiska u cjevovodu za dovod goriva pri niskim temperaturama. Pri radu motora pri niskim opterećenjima, ovo može rezultirati lošom atomizacijom tokom sagorijevanja, što dovodi do nepotpunog sagorijevanja. Zbog povećane temperature u cilindru, uticaj kinematske viskoznosti na BSFC može se postepeno smanjivati kako se povećava opterećenje motora. Većina autora

se slaže da je to zbog veće viskoznosti i gustine, i niže donje toplotne moći biodizela [6,7,8,9,10,11,12,13,14,15], pri čemu je najvažnija toplotna moć.

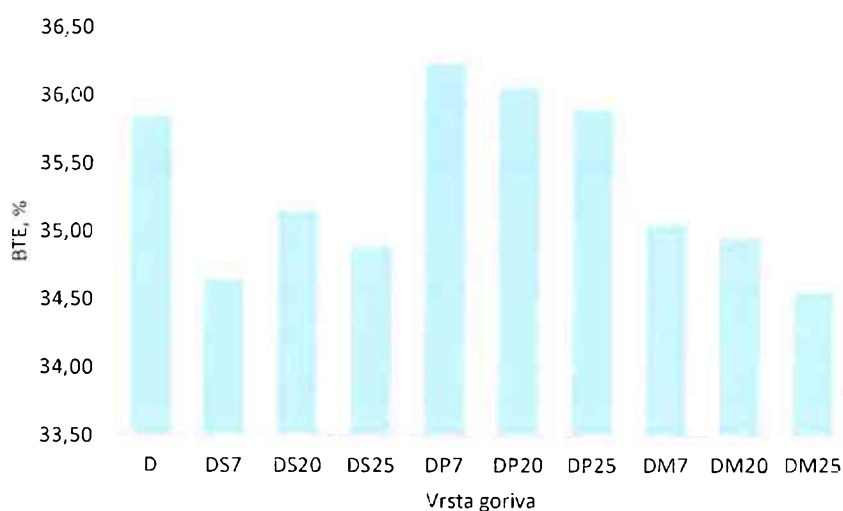
Smješe biodizela od otpadnog palminog ulja su pokazala najmanja odstupanja u časovnoj potrošnji goriva i BSFC u odnosu na primjenu čistog dizel goriva.

Tabela 5.5. Termički stepen iskorišćenja za sve vrste goriva i brzine motora

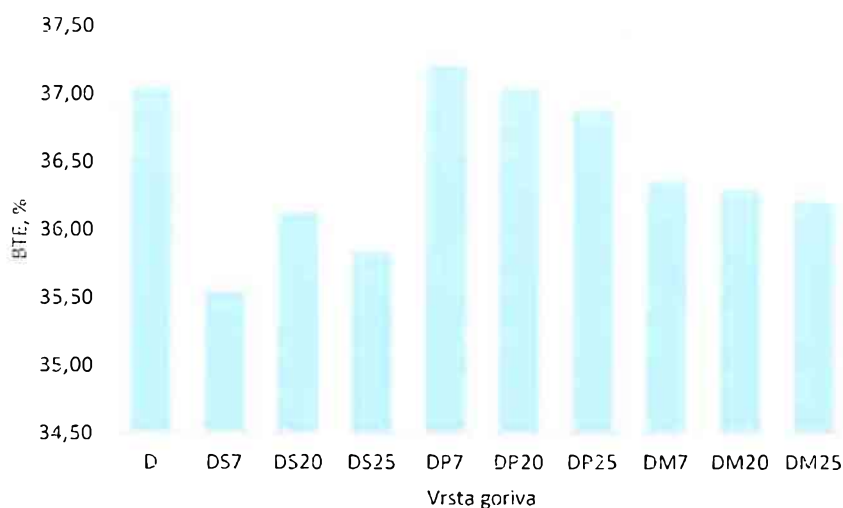
Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW	Termički stepen iskorišćenja, %									
			1 D	2 DS7%	3 DS20%	4 DS25%	5 DP7%	6 DP20%	7 DP25%	8 DM7%	9 DM20%	10 DM25%
150	4267	67	35.84	34.65	35.15	34.89	36.24	36.06	35.89	35.06	34.95	34.55
180	5609	105	37.04	35.54	36.13	35.84	37.21	37.04	36.88	36.36	36.29	36.21
210	7643	168	37.99	36.49	37.10	36.82	38.25	38.05	37.86	37.46	37.49	37.32

Tabela 5.6. Procentualna razlika termičkog stepena iskorišćenja pri korišćenju smješa sa biodizelom u odnosu na čisto dizel gorivo

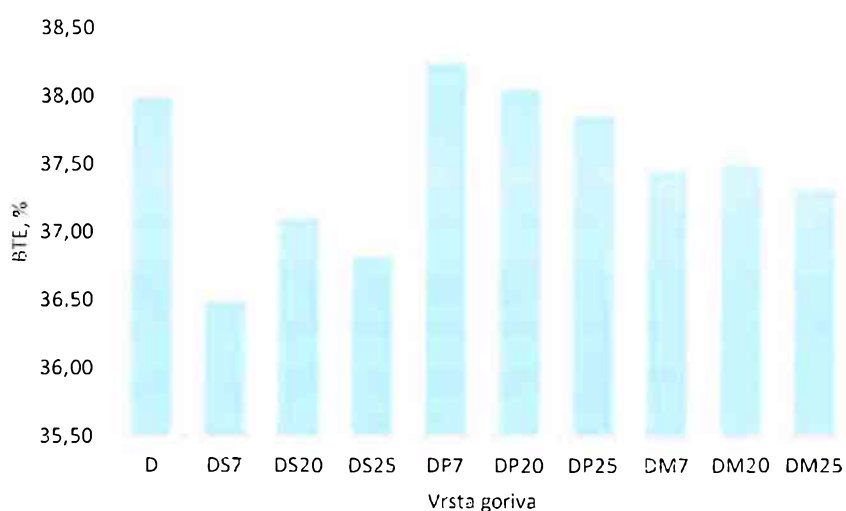
Brzina motora, o/min	Obrtni moment, Nm	Efektivna snaga (propeler), kW	Procentualna razlika u odnosu na čisto dizel gorivo, %									
			1 D	2 DS7%	3 DS20%	4 DS25%	5 DP7%	6 DP20%	7 DP25%	8 DM7%	9 DM20%	10 DM25%
150	4267	67	-	-3.43	-1.96	-2.72	1.10	0.61	0.14	-2.22	-2.55	-3.73
180	5609	105	-	-4.22	-2.52	-3.35	0.46	0.00	-0.43	-1.87	-2.07	-2.29
210	7643	168	-	-4.11	-2.40	-3.18	0.68	0.16	-0.34	-1.41	-1.33	-1.80



Slika 5.7. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 150 o/min



Slika 5.8. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 180 °/min



Slika 5.9. Termički stepen iskorišćenja BTE za sve vrste goriva pri 210 °/min

BTE raste kako se povećava brzina motora, tabele 5.4 -5.6, Slike 5.6-5.8. Međutim, veličina BTE ima minimalnu povezanost sa udjelom biodizela u smješi. BTE smješa biodizela od otpadnog jestivog palminog ulja je nešto veća od slučaja primjene čistog dizel goriva (najveće povećanje od +1.1%). Sa druge strane, BTE smješa od otpadnog jestivog suncokretovog ulja i smješa biodizela ulja komine masline nešto je manja od slučaja primjene čistog dizel goriva (najviše smanjenje od -4.22% u slučaju biodizela od otpadnog suncokretovog ulja i najviše smanjenje od -3.73% u

slučaju biodizela od ulja komine masline). Slično zapažanje su prijavili Wei L. et al. [12] koji su utvrdili da se BTE neznatno promijenio sa povećanjem udjela smješe biodizela. Na drugoj strani, nepotpuno sagorijevanje zbog loše atomizacije i niske toplotne moći biogoriva igra najznačajniju ulogu u smanjenju BTE. Slični rezultati pronađeni su od strane drugih [7, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 19].

5.2. Parametri izduvne emisije

5.2.1. Oksidi azota, NO_x

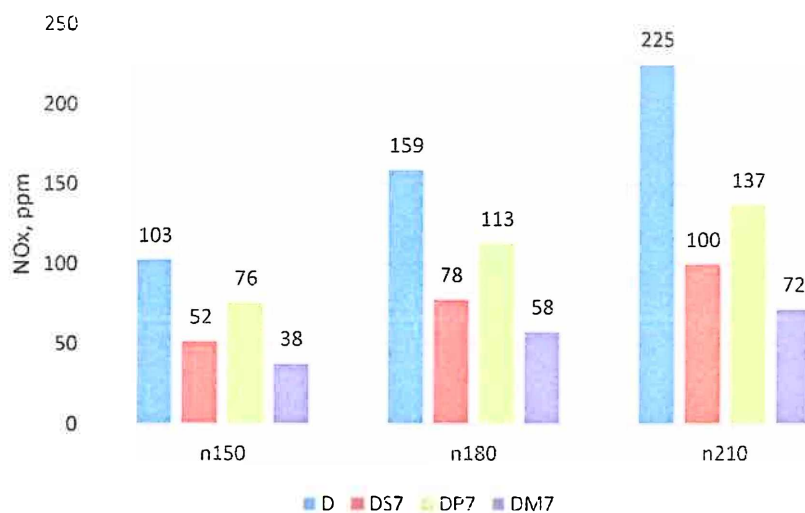
Iz slika 5.10-5.12 može se vidjeti da je količina NO_x povećana sa povećanjem broja obrtaja motora. Razlog za to je povećana temperatura sagorijevanja, jer je formiranje NO_x unutar cilindra motora zavisno od temperature [20].

Emisija NO_x je niža prilikom korišćenja mješavina biodizela u odnosu na čisto dizel gorivo, pri svim brzinama motora. Takođe, sa povećanjem sadržaja biodizela u smješi goriva sa 7% na 25% javlja se trend smanjenja emisije NO_x.

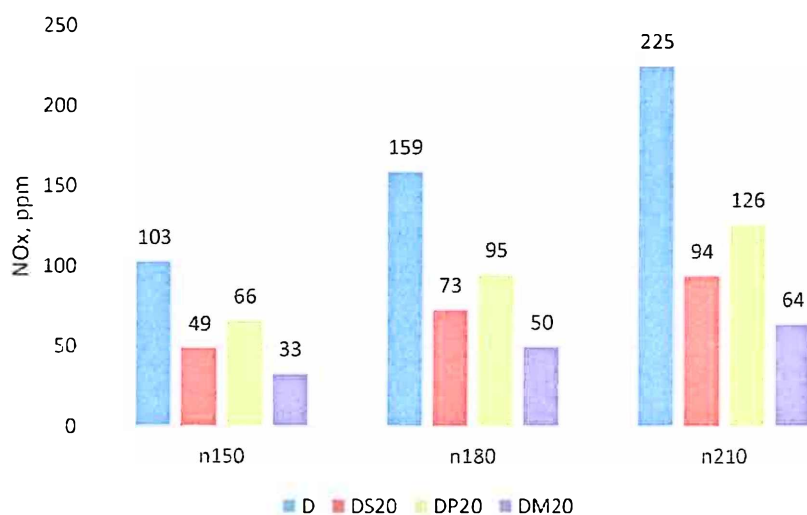
Mogući razlozi smanjenja NO_x su viši cetanski brojevi i niži sadržaj aromatskih jedinjenja mješavina biodizela u poređenju sa dizel gorivom. Viši cetanski brojevi mješavina biodizela u poređenju sa dizel gorivom obično su povezani sa nižim emisijama NO_x [9, 21]. Povećanje cetanskog broja skraćuje period zakašnjenja paljenja. Ovo dovodi do smanjenja stope formiranja NO_x, s obzirom da se pritisak sagorijevanja sporo povećava, dajući više vremena za hlađenje kroz prenos toplote i razblaživanje i dovodi do nižih lokalnih temperatura gasa [9, 22].

Pored toga, aromatski i poliaromatski ugljovodonici su odgovorni za veće emisije NO_x [9, 23, 24, 25]. Ovo je vjerovatno zbog viših temperatura plamena povezanih sa aromatskim jedinjenjima. Iz tog razloga je manja emisija NO_x povezana sa manjim sadržajem aromatskih i poliaromatskih jedinjenja u biodizel gorivima. Aromatska jedinjenja imaju visoke odnose ugljenika i vodonika, pa će goriva s nižim sadržajem ovih jedinjenja dovesti do manje emisije CO₂ i veće količine H₂O u poređenju s gorivima s visokim sadržajem aromata. Budući da H₂O ima manju sklonost za disocijaciju pri visokim temperaturama (u poređenju s CO₂), to će dovesti do toga

da goriva s niskim sadržajem aromata imaju manje koncentracije $O\bullet$ radikala, što dodatno smanjuje stvaranje NO [9].



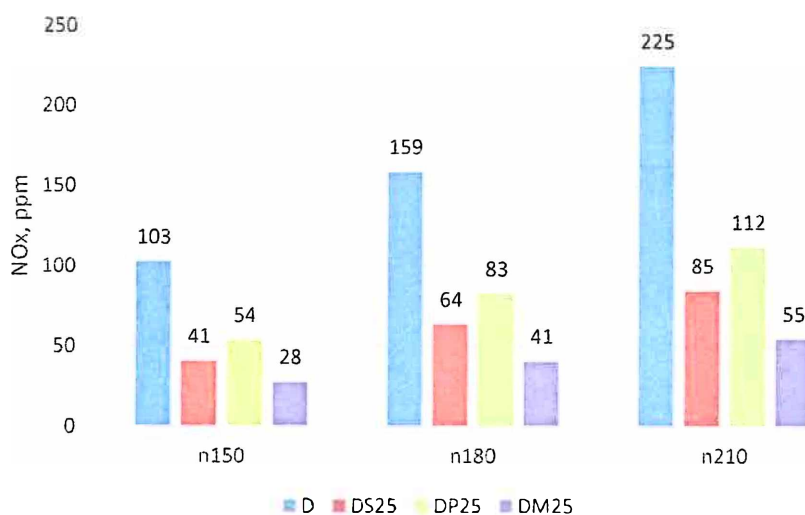
Slika 5.10. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel gorivom



Slika 5.11. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel gorivom, ppm

Prilikom korišćenja biodizel goriva ili smješa sa dizel-gorivima, zaključak značajnog broja autora je da je emisija oksida azota (NO_x) veća u odnosu na

korišćenje čistog dizel goriva, što se uglavnom povezuje sa većim sadržajem kiseonika u takvim gorivima koji pospješuje proces sagorijevanja, što dovodi do većih temperature sagorijevanja [7, 9, 11, 13, 14, 15, 27, 28, 28, 29, 30] su prijavili povećanje emisije NO_x povećanjem proporcije biodizela u miješanim gorivima uglavnom zbog povećanog sadržaja kiseonika u biodizelskim gorivima [31, 32].



Slika 5.12. Emisija NO_x za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel gorivom, ppm

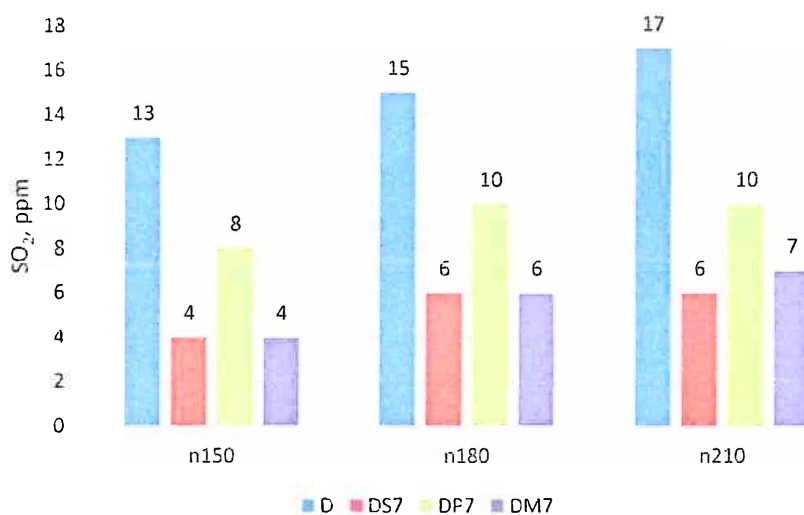
Kada se uporede vrste biodizela, mješavine koje sadrže biodizel napravljen od ulja komine masline pokazuje nešto niže vrijednosti emisije NO_x od biodizela napravljenog od otpadnog jestivog ulja, što bi moglo biti posljedica manjeg sadržaja poliaromatičnih i ukupnih aromatičnih sastojaka u njemu.

Takođe, cetanski broj biodizela napravljenog od ulja komine masline je veći nego kod biodizela napravljenih od otpadnih jestivih ulja, što je rezultiralo većim smanjenjem emisija NO_x. To je podržano nizom testova na brodskim motorima koji su otkrili sličan trend [33, 34, 35].

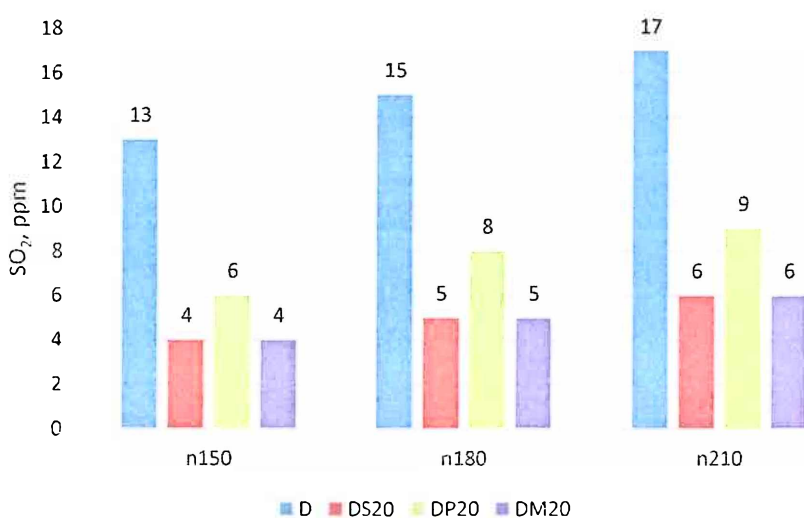
5.2.2. Sumpor-dioksid, SO₂

Emisija sumpor-dioksida (SO₂) direktno je proporcionalna ukupnom sadržaju sumpora u gorivu. S obzirom na to da biodizel ne sadrži sumpor, miješanje dizel goriva sa biodizelom može smanjiti sadržaj sumpora i time smanjiti emisiju SO₂.

Dizel gorivo koje se koristi u ovom eksperimentu je bilo standardno gorivo koje se koristi za jahte i brodove koji plove u teritorijalnim vodama Crne Gore sa sadržajem sumpora do 10 ppm.

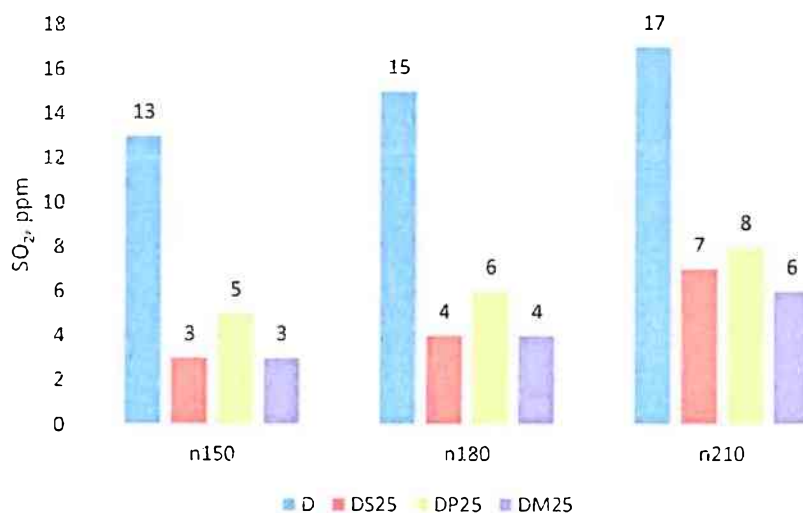


Slika 5.13. Emisija SO₂ za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel gorivom, ppm



Slika 5.14. Emisija SO₂ za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel gorivom, ppm

Slike 5.13-5.15 pokazuju da je emisija SO_2 povećana sa povećanjem broja obrtaja motora. Razlog za ovo je povećana količina goriva koja se ubrizgava sa povećanjem broja obrtaja. Osim toga, emisija SO_2 iz motora sa pogonom na biodizel je bila manja u poređenju sa dizel gorivom.

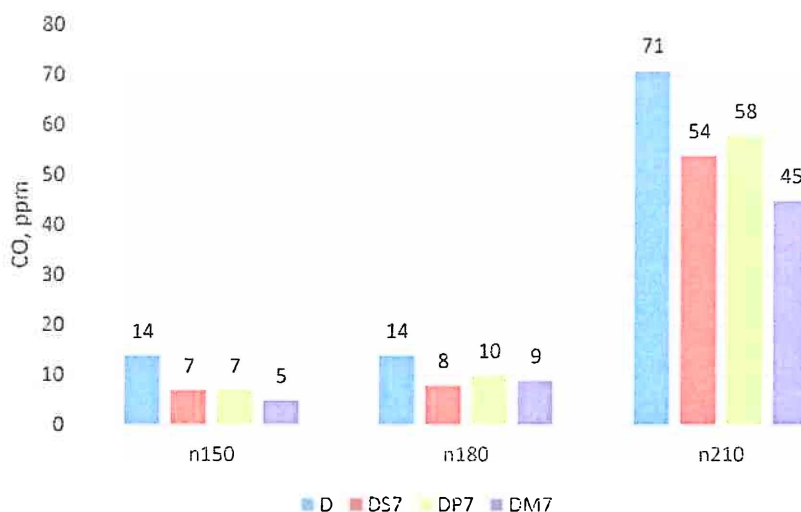


Slika 5.15. Emisija SO_2 za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel gorivom, ppm

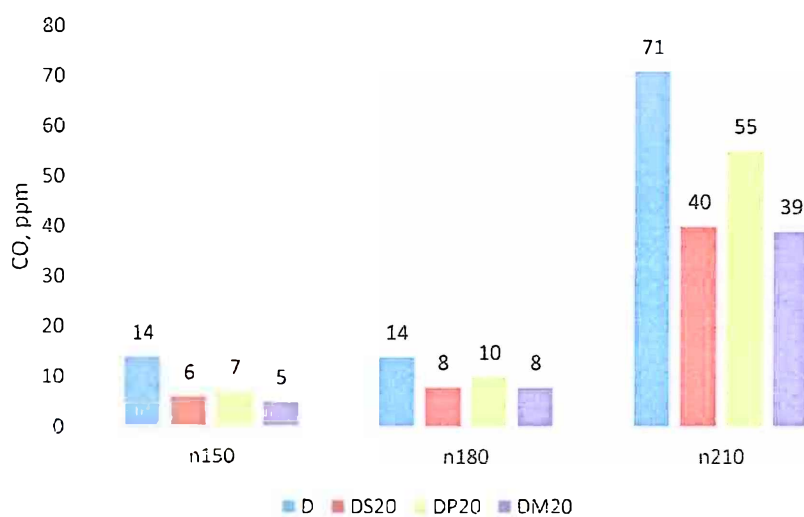
Sumpor u dizel-gorivu pomaže u podmazivanju pokretnih dijelova motora. Zbog toga smanjenje sadržaja sumpora u gorivima smanjuje mazivost [36]. Dodavanje samo 2% biodizela u brodsko dizel gorivo značajno poboljšava podmazivanje pokretnih dijelova broskog motora [36]. Zbog toga dodavanje biogoriva u dizel gorivo smanjuje emisiju SO_2 i poboljšava podmazivanje, a to je veoma važno za motore starije generacije, kao što je motor koji se koristi u ovom eksperimentu.

5.2.3. Ugljen-monoksid, CO

Emisije CO se kontrolišu odnosom vazduh/gorivo. Emisija CO postepeno raste sa smanjenjem odnosa vazduh/gorivo, kako se količina ubrizganog goriva povećava. Za smješe siromašne gorivom, koncentracija CO varira malo sa odnosom vazduh/gorivo [37].



Slika 5.16. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 7% i čistim dizel gorivom, ppm

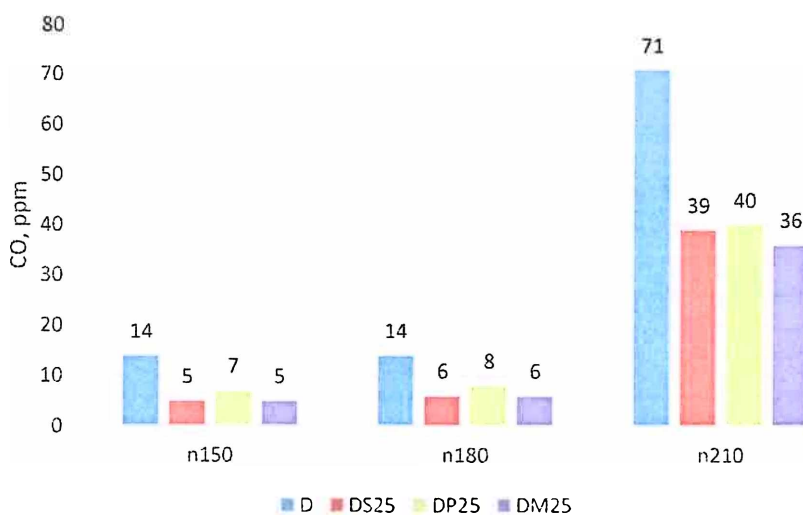


Slika 5.17. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 20% i čistim dizel gorivom, ppm

Emisija CO je blago porasla sa povećanjem broja obrtaja motora od 150 na 180 °/min, dok se značajno povećala sa povećanjem broja obrtaja motora od 180 na 210 °/min, kao što je prikazano na slikama 5.16-18. Razlog za to je smanjenje

odnosa vazduh/gorivo sa povećanjem broja obrtaja motora usljed povećanja ubrizgane količine goriva. O sličnim trendovima su izvještavali i drugi autori [7, 14, 15, 28, 31, 33, 38, 39, 40, 41, 42].

Osim toga, emisija CO pri korišćenju smješa sa biodizelom bila je niža u poređenju sa dizel gorivom na niskim i srednjim brzinama motora. Kada se koriste smješe sa biodizelom, zahvaljujući dodatnom kiseoniku koji sadrži biodizel, lokalni odnos vazduha/goriva tokom sagorijevanja postaje viši, tj. smješa postaje siromašnija, što rezultira smanjenjem emisije CO. Ovaj trend navode i drugi autori [6, 9, 13, 17, 30, 31, 43, 44, 45, 46]. Međutim, pri maksimalnoj brzini motora, evidentno je značajnije povećanje emisije CO kada se koristi mješavina biodizela. Kod ove najveće brzine motora, lošije sagorijevanje i druga svojstva biodizela minimiziraju uticaj većeg sadržaja kiseonika. O ovom trendu su izvještavali i drugi autori [8,9].



Slika 5.18. Emisija CO za različite brzine motora i različite vrste goriva sa udjelom biodizela od 25% i čistim dizel gorivom, ppm

Upoređujući vrste sirovina za proizvodnju biodizela, smješe koje sadrže biodizel napravljen od otpadnog palminog ulja pokazale su nešto veću emisiju CO u odnosu na druge vrste, bez obzira na brzinu motora. Ovo može biti zbog njegovog većeg sadržaja ugljenika.

LITERATURA

1. AWRI. The feasibility of fuelling the research vessel D.J. Angus and W.G. Jackson with biodiesel; 2003, <http://dx.doi.org/10.2478/v10161-012-0024-9>
2. ZERO 2007, O.A. Opdal and J.F. Hojem, Biofuels in ships - A project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet. ZERO Emission Resource Organisation, Norway, December 2007 Lloyd's Register, „Hull inspection, damage and repair“, London, 2007.
3. Chong CT, Ng JH, Ahmad S, Rajoo S. Oxygenated palm biodiesel: ignition, combustion and emissions quantification in a light-duty diesel engine. *Energy Convers Manag* 2015;101:317–25.
4. Monirul IM, Masjuki HH, Kalam MA, Mosarof MH, Zulkifli NWM, Teoh YH, et al. Assessment of performance, emission and combustion characteristics of palm, jatropha and Calophyllum inophyllum biodiesel blends. *Fuel* 2016;181:985–95.
5. Qi DH, Chen H, Geng LM, Bian YZ. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/ diesel blends. *Energy Convers Manag* 2010;51:2985–92.
6. Roskilly AP, Nanda SK, Wang YD, Chirkowski J. The performance and the gaseous emissions of two small marine craft diesel engines fuelled with biodiesel. *Appl Therm Eng* 2008;28:872–80.
7. Murillo S, Míguez JL, Porteiro J, Granada E, Morán JC. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* 2007;86:1765–71.
8. Ong HC, Masjuki HH, Mahlia TMI, Silitonga aS, Chong WT, Yusaf T. Engine performance and emissions using Jatropha curcas, Ceiba pentandra and Calophyllum inophyllum biodiesel in a CI diesel engine. *Energy* 2014;69:427–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.035>.
9. Kalligeros, S., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Teas, C., & Sakellaropoulos, F. (2003). An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine. *Biomass and Bioenergy*, 24(2), 141-149. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00092-2)

10. Qi DH, Chen H, Geng LM, Bian YZ. Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/ diesel blends. *Energy Convers Manag* 2010;51:2985–92.
11. Nantha Gopal, K., Pal, A., Sharma, S., Samanchi, C., Sathyanarayanan, K., & Elango, T. (2014). Investigation of emissions and combustion characteristics of a CI engine fueled with waste cooking oil methyl ester and diesel blends. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2), 281-287.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.02.003>
12. Wei, L., Cheng, R., Mao, H., Geng, P., Zhang, Y., & You, K. (2018). Combustion process and NO_x emissions of a marine auxiliary diesel engine fuelled with waste cooking oil biodiesel blends. *Energy*, 144, 73-80.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.012>
13. Wu, G., Jiang, G., Yang, Z., Huang, Z., 2019. Emission Characteristics for Waste Cooking Oil Biodiesel Blend in a Marine Diesel Propulsion Engine. *Polish Journal of Environmental Studies* 28, 2911–2921..
<https://doi.org/10.15244/pjoes/92704>
14. Zareh, P., Zare, A. A., & Ghobadian, B. (2017). Comparative assessment of performance and emission characteristics of castor, coconut and waste cooking based biodiesel as fuel in a diesel engine. *Energy*, 139, 883-894.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.040>
15. Redel-Macías, M., Pinzi, S., Leiva, D., Cubero-Atienza, A., & Dorado, M. (2012). Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends. *Fuel*, 95, 615-621.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.003>
16. Ozsezen AN, Canakci M, Turkcan A, Sayin C. Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel* 2009;88:629–36.
17. Fattah IM Rizwanul, Masjuki HH, Kalam Ma, Mofijur M, Abedin MJ. Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers Manag* 2014;79:265–72.

18. Abu-Hamdeh NH, Alnefaie KA. A comparative study of almond and palm oils as two bio-diesel fuels for diesel engine in terms of emissions and performance. *Fuel* 2015;150:318–24.
19. Redel-Macías, M., Pinzi, S., Leiva, D., Cubero-Atienza, A., & Dorado, M. (2012). Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends. *Fuel*, 95, 615-621.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.003>
20. John B. Heywood, 1988. *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw Hill, ISBN 0-07-100499-8.
21. Monyem A, Gerpen JH, 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* 20, 317–325.
22. Lee R, Pedley J, Hobbs Ch., 1998. Fuel quality impact on heavy duty diesel emissions - a literature review. SAE Paper No. 982649, SAE, Warrendale, PA.
23. Takahashi S, Nikolic D, Wakimoto K, and Iida N, 2001. Effects of Aromatics Contents and 90% Distillation Temperature of Diesel Fuels on Flame Temperature and Soot Formation, SAE Paper No. 2001-01-1940, SAE, Warrendale, PA.
24. Spreen KB, Ulman TL, Mason RL., 1995. Effects of cetane number, aromatics and oxygenates on emissions from a 1994 heavy duty diesel engine with exhaust catalyst. SAE Paper No. 950250, SAE, Warrendale, PA.
25. Martin B, Beckman D, Aakko P, De Giacomo N, Giavazzi F., 1997. Influence of future fuel formulations on diesel engine emissions—a joint European study. SAE Paper No. 972966, SAE, Warrendale, PA.
26. Dincer K., 2008. Lower emission from biodiesel combustion. *Energy Source Part A* 2008; 30:963–8.
27. Dorado MP, Ballesteros E, Arnal JM, Gomez J, Lopez FJ., 2003. Exhaust emissions form a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil. *Fuel* 2003; 82:1311–5.
28. Rashedul HK, Masjuki HH, Kalam MA, Ashraful AM. Performance and emission of a CI engine using antioxidant treated biodiesel. *J Clean Energy Technol* 2017;5:6–10.

29. Juoperi K, Ollus R. Alternative fuels for medium-speed diesel engines. *WÄRTSILÄ Tech J* 2008;1:24–8.
30. Yusuf, A. A., Inambao, F. L., & Ampah, J. D. (2022). Evaluation of biodiesel on speciated PM_{2.5}, organic compound, ultrafine particle and gaseous emissions from a low-speed EPA Tier II marine diesel engine coupled with DPF, DEP and SCR filter at various loads. *Energy*, 239, 121837.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121837>
31. Gumus M, Kasifoglu S., 2010. Performance and emission evaluation of a compression ignition engine using a biodiesel (apricot seed kernel oil methyl ester) and its blends with diesel fuel. *Biomass Bioenergy* 2010;34:134–9.
32. Godiganur S, Murthy CHS, Reddy RP, 2010. Performance and emission characteristics of a Kirloskar HA394 diesel engine operated on fish oil methyl esters. *Renewable Energy* 2010;35:355–9
33. Gabina G, Martin L, Basurko OC, Clemente M, Aldekoa S, Uriondo Z. Waste oil-based alternative fuels for marine diesel engines. *Fuel Process Technol* 2016;153:28–36.
34. Geng P, Mao H, Zhang Y, Wei L, You K, Ju J, et al. Combustion characteristics and NO_x emissions of a waste cooking oil biodiesel blend in a marine auxiliary diesel engine. *Appl Therm Eng* 2017;115:947–54.
35. Puškár M, Kopas M, Puškár D, Lumnitzer J. Method for reduction of the NO_x emissions in marine auxiliary diesel engine using the fuel mixtures containing biodiesel using HCCI combustion. *Mar Pollut Bull* 2017;127:752–60.
36. Muñoz, M.; Moreno, F.; Monné, C.; Morea, J.; Terradillos, J., 2011. Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels. *Renew. Energy* 2011, 36, 2918–2924.
37. Bhardwaj, O. and Abraham, M., 2008. A comparative study of Performance and Emission Characteristics of a CRDe SUV fueled with Biodiesel blends & Diesel fuel. SAE Technical Paper 2008-28-0075, SAE, Warrendale, PA.
38. Usta N, Ozturk E, Can O, Conkur ES, Nas S, C, on AH, et al, 2005. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine. *Energy Conversion and Management* 2005; 46:741–55.

39. Lertsathapornsuka V, Pairintrab R, Aryusukb K, Krisnangkura K, 2008.
Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100kW diesel generator. *Fuel Process Technology* 2008; 89:1330–6.
40. Rashed MM, Kalam MA, Masjuki HH, Mofijur M, Rasul MG, Zulkifli NWM.
Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha, and moringa oil methyl ester. *Ind Crops Prod* 2016;79:70–6.
41. Utlu Z, Koçak MS. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Renew Energy* 2008;33:1936–41.
42. Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127299.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127299>
43. Ramadhas AS, Muraleedharan C, Jayaraj S., 2005. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy* 2005; 30:1789–800.
44. Yilmaz N, Vigil FM, Benalil K, Davis SM, Calva A. Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine. *Fuel* 2014;135:46–50.
45. Roy MM, Wang W, Alawi M. Performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel–diesel, biodiesel–diesel-additive and kerosene–biodiesel blends. *Energy Convers Manag* 2014;84:164–73.
46. Can Ö. Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture. *Energy Convers Manag* 2014;87:676–86.

6. ZAKLJUČAK

Kao jedno od rješenja u procesu dekarbonizacije pomorskog transporta, značajno mjesto zauzimaju alternativna goriva smanjenog sadržaja ugljenika, koja se mogu proizvesti iz obnovljivih izvora. Jedno takvo gorivo, koje se može koristiti u postojećim brodskim dizel motorima kao „drop-in“ gorivo, jesu biogoriva, sirova biljna ulja i biodizel.

U disertaciji je istražena mogućnost proizvodnje i primjene biodizela II generacije proizvedenog od sirovina koje su dostupne u Crnoj Gori, poput otpadnog jestivog palminog i suncokretovog ulja, kao i sirovog ulja komine masline žutice, za pogon brodskih dizel motora.

Sirovine su podvrgnute postupku transesterifikacije u laboratorijskim uslovima kako bi se proizveo biodizel II generacije. Nakon toga, biodizel je umiješan sa čistim niskosumpornim dizel gorivom (prema MEST EN 590) u tri različite proporcije: 7%, 20% i 25% volumenski, čime je proizvedeno 10 različitih vrsta goriva/smjesa za potrebe istraživanja.

Goriva su ispitana s obzirom na energetske parametre i emisiju gasovitih zagađivača poput oksida azota (NO_x), sumpor-dioksida (SO₂) i ugljen-monoksida (CO). Za potrebe ispitivanja korišten je dvotaktni sporohodni brodski dizel motor koji nije bio prilagođavan za ovaj eksperiment, niti je posjedovao tehnologije za smanjenje emisija gasovitih zagađivača. Ispitivanja su sprovedena kada je brod bio vezan tokom istog dana, kako bi se osigurali identični atmosferski uslovi. Mjerenje emisije gasovitih zagađivača je vršeno na različitim režimima rada motora, dok je mjerenje obrtnog momenta i snage pogonskog vratila vršeno postavljanjem dva para mjerača napona na osovinu propelera.

Časovna potrošnja goriva i specifična potrošnja goriva (BSFC) povećavaju se prilikom korišćenja smješa biodizela i dizel goriva, te rastu sa povećanjem udjela biodizela u smjesi. Ovo je posljedica niže toplotne moći biodizela i smješa u poređenju sa čistim dizel gorivom. Smješe biodizela od otpadnog palminog ulja pokazuju manja odstupanja u časovnoj potrošnji goriva i BSFC u odnosu na

upotrebu čistog dizel goriva, zbog njihove veće viskoznosti, gustine i niže donje toplotne moći.

Termički stepen iskorišćenja (BTE) raste sa povećanjem brzine motora i ima minimalnu povezanost sa udjelom biodizela u smjesi. BTE kod korišćenja smješe biodizela od otpadnog jestivog palminog ulja nešto je veća nego kod primjene čistog dizel goriva, dok je pri korišćenju smješa biodizela od otpadnog jestivog suncokretovog ulja i sirovog ulja komine masline nešto manja. Ovo je posljedica loše atomizacije i niže toplotne moći biogoriva.

Rezultati su pokazali da se umješavanjem biodizela II generacije sa dizel gorivom može smanjiti emisija NO_x, što je posljedica viših cetanskih brojeva i nižeg sadržaja aromatskih jedinjenja u mješavinama biodizela u poređenju sa dizel gorivom. Smješe koje sadrže biodizel napravljen od ulja komine masline žutice pokazuju manju emisiju NO_x nego smješe od otpadnog jestivog suncokretovog i palminog ulja.

Emisija SO₂ zavisi od sadržaja sumpora u gorivu, pa se povećanjem udjela biodizela u smjesi smanjuje emisija SO₂.

Emisija CO je niža pri korišćenju smješa sa biodizelom, zbog dodatnog kiseonika koji sadrži biodizel, što rezultira smanjenjem lokalnog odnosa vazduha/goriva tokom sagorijevanja.

Ovi rezultati potvrđuju da se biodizel II generacije proizveden iz otpadnih jestivih ulja i ulja komine masline žutice može umješati do 25% u dizel gorivo i na taj način smanjiti emisiju gasovitih zagađivača prilikom sagorijevanja u brodskim dizel motorima.

Dalja istraživanja će biti usmjerena na istraživanje mogućnosti primjene hidrotretiranih biljnih ulja za pogon brodskih motora.

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Centralnu univerzitetsku biblioteku da u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore unese doktorsku disertaciju pod naslovom:

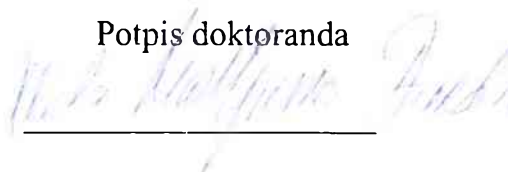
"Optimizacija sastava izduvne emisije iz brodskih dizel motora upotrebom biodizela druge generacije"

koja je moj autorski rad.

Doktorska disertacija pohranjena u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore, može se koristiti pod uslovima definisanim licencom Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila:

1. Autorstvo
2. Autorstvo- bez prerada
3. Autorstvo- dijeliti pod istim uslovima
4. Autorstvo- nekomercijalno
- ☒ 5. Autorstvo- nekomercijalno- bez prerada
6. Autorstvo-nekomercijalno- dijeliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda



Kotor,

Prilog 2.

**Izjava o istovjetnosti štampane i
elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora	mr Nada Marstijepović Đurđić
Broj indeksa/upisa	3/DS-2011
Studijski program	Pomorske nauke
Naslov rada	"Optimizacija sastava izduvne emisije iz brodskih dizel motora upotrebom biodizela druge generacije"
Mentor	Prof. dr Danilo Nikolić
Potpisani/a mentor	

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovjetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore.

Istovremeno izjavljujem da dozvoljavam objavljivanje mojih ličnih podataka u vezi sa dobijanjem akademskog naziva doktora nauka, odnosno zvanja doktora umjetnosti, kao što su ime i prezime, godina i mjesto rođenja, naziv disertacije i datum odbrane rada.

U Baru, 09.05.2024.godine


Potpis doktoranda

Izjava o autorstvu

Izjava o istovjetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Izjava o korišćenju

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a: mr Nada Marstijepović Đurđić

Broj indeksa/upisa: 3/DS-2011

IZJAVLJUJEM

da je doktorska disertacija pod naslovom

"Optimizacija sastava izduvne emisije iz brodskih dizel motora upotrebom biodizela druge generacije"

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija ni u cjelini ni u djelovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih ustanova visokog obrazovanja, da su rezultati korektno navedeni, i
- da nijesam povrijedio/la autorska i druga prava intelektualne svojine koja pripadaju trećim licima.

U Baru, 09.05.2024.godine



Potpis doktoranda

Biografija autora

Nada Marstijepović Đurđić rođena je u Baru, gdje je završila osnovnu i srednju školu. Fakultet za Fizičku hemiju završila je u Beogradu kao i diplomatske akademske studije fizičke hemije (diplomirani fizikohemičar-master). Magistarske akademske studije program Hemijske tehnologije smjer Neorganske hemije završila je na Metelurško-Tehnološkom fakultetu u Podgoricu i stekla zvanje Magistra nauka. Završila je Diplomatsku Akademiju «Gavro Vuković» u Podgoricu. Radila je u Ekotoksikološkom institutu u Podgoricu, u Upravi policije Crne Gore u Centru za kriminalističku tehniku. Radi u Ministarstvu unutrašnjih poslova Crna Gore. Sudski je vještak iz oblasti fiziko-hemijske-ekološke struke i zaštite životne sredine od 23.09.2010.godine. Učesnik je na više domaćih i međunarodnih konferencija, kongresa i simpozijuma iz oblasti fizike, hemije i životne sredine, ekologije, fundamentalne fizičke hemije, bezbjednosti, rizika i dr. Predsjednik je i organizator Prve i Druge Međunarodne Konferencije ZEB-PES 2012 Bar i ZEB-PES 2013 Bar (zaštita, ekologija, bezbjednost-protect, ecology, safety) Crna Gora. Član je Inženjerske komore Crne Gore. Član je Matice Crnogorske. Član je Udruženja sudskih vještaka Crne Gore. Posjeduje Licencu za izradu projekata i elaborata procjene uticaja na životnu sredinu. Znanje engleskog jezika i rada na računaru. Služi se albanskim jezikom. Profesionalno je igrala košarku. Crnogorske je nacionalnosti. Udata je i majka dva deteta Dara i Eva.

Bibliografija naučnih aktivnosti

Časopisi:

[1] Milun Krgović, Nada Marstijepović, Mileta Ivanović, Radomir Zejak, Miloš Knežević, Snežana Đurković. „The influence of illite-kaolinite clays' mineral content on the products'shrinkage during and firing“ (Materiali in tehnologie, Ljubljana, Vol.4, str. 189-192.,2007. Slovenija),(MTAEC 9,41(4)189(2007), UDC/UDK 553.61:663.3.041, ISSN 1580-2949).

[2] Nada Marstijepović. „Rizici koji nastaju pri hemijskim udesima na postrojenjima pri transportu opasnih materija“ (Perjanik, br.17/18, str.123-129, Podgorica, 2008., Crna Gora, UDC 377.5:351.74(497.16)(082), ISSN 1451-3412 , UDK 504.5:656.073.436).

- [3] Nada Marstijepović. „Sprečavanje širenja šumskih požara upotrebom eksploziva“ (Perjanik, br.19/20, str.89-94, Podgorica, 2009., Crna Gora, UDC 377.5:351.74(497.16)(082), ISSN 1451-3412 , UDK 614.842.6:622.235).
- [4] Nada Marstijepović. „Upravljanje i udruživanje u vanrednim situacijama“ (Perjanik, br.21,str.102-108, 2009., Podgorica, Crna Gora, UDC 377.5:351.74(497.16)(082), ISSN 1451-3412 , UDK 342.5:342.77).
- [5] Nada Marstijepović. „Eksplozivne materije“ (Perjanik, br.22/23, str.117-125, Podgorica, 2009., Crna Gora, UDC 377.5:351.74(497.16)(082), ISSN 1451-3412 , UDK 662.1/4).
- [6] Nada Marstijepović. „Toksični i biološki agensi “ (Perjanik, br.24, str.86-97, Podgorica, 2010., Crna Gora, UDC 377.5:351.74(497.16)(082), ISSN 1451-3412 , UDK 623.458/.459).
- [7] Zorica R. Potpara, Snežana M. Cupara, Nada Đ. Marstijepović, Dragica R. Bojović. „Medicinski peloid“ (Racionalna terapija Vol.1., str. 25-30, No. 2. Oktobar, 2009., Srbija, ISSN 1821-0538 , UDK 615.838.7).
- [8] Zorica Potpara, Slavica Vučurović, Dragica Bojović, Nada Marstijepović, Slobodan Janković. „Topical peloid and herbal extracts therapeutic efficacy on acne“ (Serbian Jurnal of Experimental and Clinical Research, UDK 616.53-002-085, ISSN 1820-8665, Vol. 11. No 4: 135-139, December 2010.).
- [9] Zorica R. Potpara, Slavica R. Vučurović, Nada Đ. Marstijepović, Dragica R. Bojović. „Sasatav mineralnog blata-peloida iz Ulcinjske solane“ (Medicinski časopis 2011 :45(1): str. 13-15, COBISS.SR-ID 183281676, UDK.616.411-003.4-089.85).
- [10] Danilo Nikolic, Nada Marstijepovic, Sead Cvrk, Radmila Gagic, Ivan Filipovic. „Evaluation of pollutant emissions from two-stroke marine diesel engine fueled with biodiesel produced from various waste oils and diesel blends“ (Brodogradnja/Shipbuilding, Volume 67 Number 4, 2016., <http://dx.doi.org/10.21278/brod67406>. (http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=244510), UDC 629.5(05), Original scientific paper, ISSN 0007-215X eISSN 1845-5859, str 81-90).
- [11] Nikolić D., Cvrk S., Marstijepović Nada, Gagic R., Filipovic I., Influence of Biodiesel Blends Chracteristics of Gaseous Emissions From Two Stroke, Low Speed Marine Diesel

Engines. Advances in Application of Industrial Biomaterials pp 49 - 63. Print ISBN 978-3-319-62766- 3, online ISBN 978-3-319-62767-0. Izdavač: Springer. 2017 (https://doi.org/10.1007/978-3-319-62767-0_3).

[12]. Marstijepović Nada, Cvrk S., Gagic R., Filipovic I., Nikolić D., Application of Biodiesel Derived From Olive Oil Production Wastes at Marine Diesel Engine and Evaluation of Gaseous Emission Trends, Thermal Science, 2022, <https://doi.org/10.2298/TSCI220707218M> (<https://thermalscience.vinca.rs/onlinefirst/5094>).

Domaće konferencije:

[1] N. Marstijepović, S. Đurković, M.M. Krgović, M. Ivanović, R. Zejak, M.Knežević. „ The influence of the presence of quartz in illite-kaolinit clays on the properties of sintered product“ (1st Symposium of chemistry and Environment, Miločer-Budva, abstrakt str.176.,2007., Crna Gora),

[2] Nada Marstijepović, Dragica Kovačević, Zorica Potpara. „Sadržaj i način obrazovanja u zaštiti životne sredine“ (Prva Međunarodna Konferencija ZEB-PES 2012,str.143-150 Bar, 2012.,Crna Gora, ISBN: 978-86-80031-46-0).

[3] Nada Marstijepović, Danilo Nikolić, Zorica Potpara,„Mikroalge kao izvor energije“(Prva Međunarodna Konferencija ZEB-PES 2012.str.167-174 Bar,2012.,Crna Gora,ISBN: 978-86-80031-46-0).

[4] Aleksandar Kovačević, Nada Marstijepović. „Pravna zaštita životne sredine“ (Prva Međunarodna Konferencija ZEB-PES 2012,str.151-159 Bar, 2012.,Crna Gora, ISBN: 978-86-80031-46-0).

[5] Nada Marstijepović, Danilo Sekulović, Aleksandar Ivanović, Danilo Nikolić, „Trenutno stanje na tržištu biogoriva“ (Drugi Međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini,CDZM, str.253-259 Bar 2012., Crna Gora, ISBN: 978-9940-9334-1-8).

[6] Aleksandar Kovačević, Nada Marstijepović. „Krivično djelo zagađenja životne sredine“ (Druga Međunarodna Konferencija ZEB-PES 2013, str. 149-155 Bar, 2013, Crna Gora, ISBN: 987-86-80031-52-1).

[7] Blaženka Petričević, Nada Marstijepović, Dragica Kovačević, „Preko žvake do međupredmetne povezanosti “ (Druga Međunarodna Konferencija ZEB-PES 2013, str. 205-217 Bar, 2013, Crna Gora, ISBN: 987-86-80031-52-1).

[8] N. Marstijepović, V. Čejović. “Efikasnost mjera i podizanje stepena bezbjednosti u postupku inspeksijskog nadzora” (Prva Konferencija Nacionalne platforme za smanjenje rizika od katastrofa Crne Gore, 2014., broj: 08-2347, Podgorica, Crna Gora, str. 90-92.).

[9] N. Marstijepović, Sead Cvrk, Danilo Nikolić, „Smanjenje štetnih uticaja upotrebom biogoriva-biodizela u transportnom sektoru u Crnoj Gori“ (Crnogorsko društvo za koroziju, zaštitu materijala i zaštitu životne sredine „DRUGI MEĐUNARODNI SIMPOZIJUM O KOROZIJI I ZAŠTITI MATERIJALA I ŽIVOTNOJ SREDINI“ oktobar 2016., str. 323-336 Bar, Crna Gora, ISBN: 978-9940-9334-2-5, COBISS.CG-ID 31527696).

Međunarodne konferencije:

[1] M. Krgović, S. Đurković, N. Marstijepović, M. Ivanović, R. Zejak, M. Knežević. „ The possibilities of using elecrto filter ash of steam power plant „Pljevlja“ as raw materials mixture component for obtaining sintered product“ (Ninth Annular Conference YUKOMAT, str. 94 Herceg Novi, 2007., P.S.A.52 The book of Abstracts, 2007., Srbija).

[2] N. Marstijepović, M. Ivanović, M.M. Krgović, I. Bošković, M.Knežević, R. Zejak. „Microstructure of a sintered producr on the basis of illite- kaolinite clays“ - (Tenth Annular Conference YUKOMAT, Herceg Novi, 2008., The book of Abstracts, 2008., Srbija).

[3] N. Marstijepović, D. Kovačević. „Physico-chemical affect posions in shakspeare’s tragedies“ (The sixth isabs conference on human genome project based applications in forensic science, anthropology and individualized medicine, Split, 2009., Hrvatska, presentation number: IM 11, abstract number: ABS-44-ISABS-2009., str. 132.).

- [4] N. Marstijepović, D. Kovačević, Z. Potpara. „Comparison granulometric analysis simple illite-kaolinite clays on the microstructure of sintered product“ (XIV International Clay Conference- Italy 2009. Book of ABSTRACT, ISBN: 978-88-7522-027-3.Vol. II str.562, Bari-Castellaneta Marina).
- [5] N. Marstijepović, Z. Begović, M.Mirković. „ Comparison of chemical analysis of sample clays and the microstructure of sintered product“ (Eleventh Annular Conference YUKOMAT, str. 151 Herceg Novi, 2009., P.S.A.56 The book of Abstracts, 2009., Srbija).
- [6] N. Marstijepović, Z. Potpara. „Analiza ugroženosti pri udesima i zaštita životne sredine“ (Zbornik radova – Zaštita, str.271-280, Novi Sad, 2010., Srbija),
- [7] Nada Marstijepović, Dragica Kovačević, Zorica Potpara. „Analysis of the simples of clays with location Montenegro of the sintered products“ (2th International samsonov Memorial Conference, „Materials Science of Refractory Compounds, Kyiv, 2010., Ukraina),
- [8] Nada Marstijepović, Ivana Hajduković, Igor Pejović. „ Psychosomatic rehabillitation in the Mediterranean-air space climate in the continental part of Montenegro“(2nd International Conference on Drug Discovery and Therapy, Ref.No.857 Dubai, 2010., UAE).
- [9] N. Marstijepović, D. Kovačević. “Pleniminary results of investigations of physical ond chemical characteristics of clay in the continental part of Montenegro“ (2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, str. 378-9, Madrid- Seville, 2010., Španija).
- [10] N. Marstijepović, D. Kovačević, Z. Potpara.“Physical-chemical analysis of illite-kaolinite clays“ (10th International Coference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2010.,Serbia, ISBN: 978-86-82475-18-7, Vol.II, p.679-681).
- [11] Nada Marstijepović, Danilo Nikolić, Danilo Sekulović. „Perspektiva korišćenja biodizela u Crnoj Gori“ (Međunarodno savjetovanje Rizik i bezbjedonosni inženjering, 8, 2013., Kopaonik, Srbia, Zbornik radova Knjiga 1, ISBN: 978-86-6211-057-2, COBISS.SR-ID 276609031, str.150-154).
- [12] Darko Vidaković, Nada Marstijepović, Velizar Čađenović. „Procjena rizika radnih mjesta operativnih radnika u Službi zastite opštine Bar“ (Međunarodno savjetovanje Rizik i

bezbjedonosni inženjering, 8, 2013., Kopaonik, Srbia, Zbornik radova Knjiga 2, ISBN: 978-86-6211-057-2, COBISS.SR-ID 276609031, str.149-155).

[13] Nada Marstijepović, Velizar Čađenović, „Napon para i tačka paljenja kao preventivna mjera zaštite od požara ili eksplozija kod zapaljivih tečnosti i gasova“ (4. Međunarodne naučne konferencije „BEZBJEDONOSNI INŽENJERING ZOP 2014“ i 14. Međunarodna konferencija „ZAŠTITA OD POŽARA I EKSPLOZIJA“, Novi Sad, 2014., R Srbija).

[14] Nada Marstijepović, Sead Cvrk, Andrea Marstijepović. „Bezbednost transporta opasnih materija klase 2 u drumskom saobraćaju“ (NACIONALNA ASOCIJACIJA ZA BEZBEDNOST, KRIZNE I VANREDNE SITUACIJE - BEZBEDNA SRBIJA , <http://www.securesrb.org> , Beograd, 2015., R Srbija).

[15] Nada Marstijepović, Velizar Čađenović, „Procjena ugroženosti od poplava mjesne zajednice Virpazar Opština Bar“ (II Međunarodna naučno-stručna konferencija bezbednost i krizni menadžment- teorija i praksa 2016“, Obrenovac, 2016., R Srbija, ISBN- 978-86-80698-00-7).