

Napredne analitičke tehnike – podrška razvoju biogoriva i alternativnih goriva

Advanced analytical techniques – supporting the development of biofuels and alternative fuels

Jelena Parlov Vuković
Nada Uzorinac Nasipak
 INA – Industrija nafte d.d.

Tatjana Tomić
 INA – Industrija nafte d.d.
 tatjana.tomic@ina.hr



Ključne riječi: biogoriva, alternativna goriva, kromatografija, spektroskopija

Key words: biofuels, alternative fuels, chromatography, spectroscopy

Sažetak

Potreba za razvojem alternativnih goriva i biogoriva potencirana je potrebom smanjenja utjecaja globalnog zagrijavanja i klimatskih promjena na planet te ograničenim resursima sirove nafte i prirodnog plina. Zadnjih godina pojavljuje se niz različitih vrsta biogoriva i alternativnih goriva različitog porijekla. Biogoriva su ekološki prihvatljiva alternativna goriva proizvedena od životinjskih i biljnih sirovina, a u svrhu razvoja biogoriva koriste se otpadni materijali iz proizvodnje drva, otpadne sirovine životinjskog porijekla, otpadna jestiva ulja te sirovine biomasa poput biljke *Miscanthus X giganteus*, kukuruza, zobena slama, pšenična slama, soja, ječam i dr. Razvoj novih vrsta goriva prati razvoj novih i učinkovitijih analitičkih postupaka za praćenje sastava i svojstava. Stoga se često pri analizi biogoriva i alternativnih goriva koriste spektroskopske i kromatografske metode, samostalno ili u kombinacijama s drugim ispitnim metodama. Prednosti ovih metoda su velika osjetljivost, selektivnost i preciznost.

Abstract

The need to develop alternative fuels and biofuels has become essential regarding the need for reducing the impact of global warming and climate change on the planet as well as the limited resources of crude oil and natural gas. In recent years, different types of biofuels and alternative fuels of different origins have been developed. Biofuels are environmentally friendly alternative fuels produced from animal or plant origins. For biofuel development different materials like waste materials from wood production, waste raw materials of animal origin, waste edible oils and biomass raw materials such as *Miscanthus X giganteus*, corn, oat straw, wheat straw, soybeans, barley are used. The development of new types of ecological friendly fuels goes with the development of new and more efficient analytical procedures for both monitoring the fuel composition and properties. Spectroscopic and chromatographic methods, either alone or in combination with other test methods, are often used in the analysis of biofuels and alternative fuels. The advantages of these methods are sensitivity, selectivity and precision.

1. Biogoriva i alternativna goriva

Značaj i upotreba biogoriva i alternativnih goriva ubrzano raste kako zbog zaštite okoliša, tako i zbog gospodarstva i društva općenito. [1] Ograničena dostupnost rezervi sirove nafte i negativan utjecaj korištenja fosilnih goriva na okoliš dodatno potiču taj razvoj. [2] U znanstvenim krugovima, ali i u industrija kontinuirano se ulažu napor i sredstva za razvoj i proizvodnju energije iz obnovljivih izvora. Obnovljivi izvori energije poput sunčeve energije, energije vjetra, hidroelektrane, alternativnih i biogoriva učinkovito se koriste za prijevoz ljudi i robe.

Biogoriva su tekuća, plinovita ili kruta goriva proizvedena iz biomase. [3]. **Bioetanol** je obnovljivi izvor energije, dobiva se procesom fermentacije iz jednostavnih šećera. Služi kao zamjena za benzin. Sve se više koristi kao alternativno gorivo. Proizvodnja bioetanola iz biomase je jedan od načina kako smanjiti potrošnju nafte i zagađenje atmosfere. Moguća je njegova uporaba u suvremenim automobilima bilo u obliku čistog bioetanola ili kao primjese s benzinom. **Biodizel** je alternativno gorivo za dizelske motore čija je proizvodnja i primjena značajna s ekološkog aspekta. Biodizelsko gorivo se proizvodi iz biljnih ulja, životinjskih masti te rabljenog ulja esterifikacijom metanolom. Fizikalna svojstva biodizela su vrlo slična svojstvima mineralnih goriva. Biodizel se može koristiti kao čisto gorivo ili kao primjesa s dizelom bez potrebe za modifikacijom motora. [4]

Sirovine za prvu generaciju biogoriva su na bazi škroba i saharoze. Zbog visoke cijene usjeva i činjenice da se te sirovine koriste za ljudsku i životinjsku prehranu, prva generacija goriva nije isplativa. Bioetanol dobiven iz lignocelulozne biomase predstavlja gorivo druge generacije. [5] Nakon uvođenja biogoriva prve generacije koja se dobivaju od jestivih sirovina, danas se razvoj okreće prema biogorivima druge i treće generacije koja se dobivaju od korištenih sirovina i otpada. Ulazne sirovine kod razvoja druge generacije biogoriva su drveni i organski otpad, vodena vegetacija, poljoprivredna biomasa i ostaci, gnojiva životinjskog podrijetla. U te se sirovine ubrajaju i određene energetske lignocelulozne kulture pr. *Miscanthus x giganteus*. One se mogu uzgajati na zemljištu slabije kvalitete, degradiranom zemljištu te se tako izbjegne korištenje usjeva za ljudsku prehranu i korištenje kvalitetnog tla. Proizvodnjom biogoriva iz biomase smanjuje se eksploatacija nafte i zagađenje životne sredine. Biljna biomasa omogućuje smanjenje global-



Slika 1. Lignocelulozni materijali

nog zagrijavanja na način da koristi CO_2 u procesu fotosinteze te daje čistije produkte sagorijevanja od fosilnih goriva. Komponente lignocelulozne biomase, celuloza i hemiceluloza, hidroliziraju se u šećere koji se dalje fermentiraju u bioetanol. Lignocelulozna biomasa je kompleksna struktura te se njeno prevođenje u bioetanol sastoji od nekoliko koraka i zahtjeva detaljnu optimizaciju kako bi se postiglo maksimalno iskorištenje ulaznih sirovina.

Sagorijevanjem fosilnih goriva nafte, zemnog plina, ugljena značajno se povećane koncentracije CO_2 u atmosferi. Posljedica toga je nastanak efekt staklenika te globalnog zagrijavanja zemljine površine čime je direktno ugrožen opstanak ljudi. Na globalnom tržištu u sektoru transporta fosilna goriva čine velikih 95 %. Također, zbog smanjenja prirodnih izvora energije eksploatacija nafte postaje skuplja te je i to razlog što dolazi do sve intenzivnijeg istraživanja alternativnih izvora energije.

Razvojem alternativnih izvora energije i alternativnih goriva omogućen je manji opseg ovisnosti zemalja o uvozu nafte i naftnih derivata, dok se u isto vrijeme smanjuje emisija stakleničkih plinova, ali i toksičnih plinova u atmosferu.

Politike Europske unije vezano za infrastrukturu ističu promet kao jedan od ključnih čimbenika za europsko gospodarstvo budući da je dobra prometna povezanost osnovni preduvjet za rast i razvoj. Diversifi-

kacija energetskih izvora prometnih vozila postaje nužnost, a vezano uz to i uspostave i jačanja infrastrukture za alternativna goriva, koja se između ostaloga smatraju prihvatljivijima za okoliš u usporedbi sa konvencionalnim gorivima (benzin i dizel). Takva mogućnost prepoznata je na razini Europske unije te je donesena Direktiva 2014/94/EU Europskog parlamenta i Vijeća od 22. listopada 2014. o uspostavi infrastrukture za alternativna goriva. Alternativna goriva u smislu Direktive definiraju se kao goriva ili izvori energije koji služe, barem djelomično, kao nadomjestak za izvore fosilnih goriva u opskrbi prometa energijom i koji imaju potencijal doprinijeti dekarbonizaciji prometnog sustava te poboljšati okolišnu učinkovitost prometnog sektora. Alternativna goriva između ostalog uključuju:

- Biogoriva
- Sintetička i parafinska goriva
- Električnu energiju
- Vodik
- Sintetička i parafinska goriva
- Prirodni plin (stlačeni – SPP i ukapljeni – UPP)
- Ukapljeni naftni plin (UNP)

Uporabom alternativnih goriva u sektoru prometa očekuju se mnogi pozitivni učinci među kojima su smanjenje efekta staklenika i povećanja globalnog zagrijavanja, smanjenje emisija CO₂ ali i ostalih štetnih plinova, stvaranje novih radnih mjesta u proizvodnji i postavljanju infrastrukture za alternativna goriva na području cijele EU, povećanje investicija u materijale i usluge za građenje i održavanje infrastrukture te povećanje razvoja i konkurentnosti europskog gospodarstva. Nisu sva alternativna goriva proizvedena iz obnovljivih izvora energije OIE). Električna struja se proizvodi samo jednim dijelom iz OIE (pr. hidroenergija i vjetroelektrane), dok su biogoriva u cijelosti proizvedena iz OIE. Prirodni plin kao alternativno gorivo nije u kategoriji OIE, već je fosilno gorivo kao i derivati nafte, ali ima znatno manje posljedice na okoliš, manju emisiju stakleničkih plinova. U praksi se pokazalo da većina vozača nema povjerenja u plinska goriva, što znači da će prirodni plin u cestovnom prometu (UPP i SPP) najvjerojatnije biti ograničen na brodski i kamionski promet, te vozila javnog prijevoza. Vodik se proizvodi u cijelosti iz OIE.

2. Spektroskopija

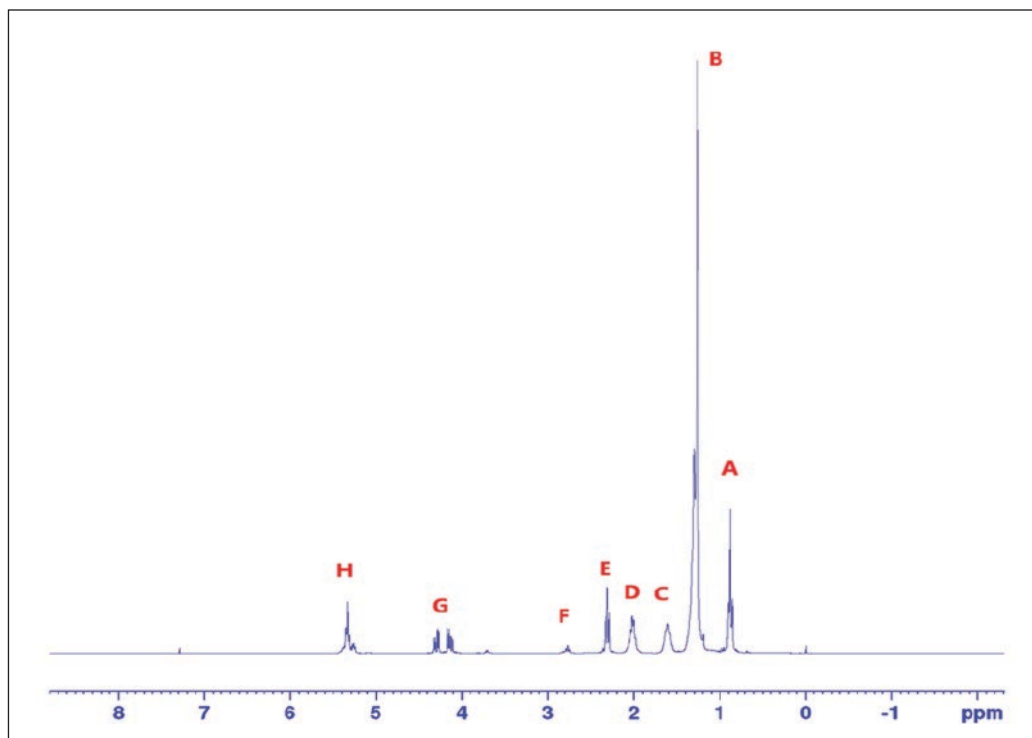
Spektroskopske metode temelje se na interakciji tvari i elektromagnetskog zračenja te sudjeluju u istraživanju različitih organskih i anorganskih molekula. [6]

U analizi biogoriva i sirovina za njihovu proizvodnju spektroskopske metode, nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i infracrvena spektroskopija (IR) imaju velike mogućnosti i široku primjenu. Primjenjuju se u analizi lignina, celuloze, hemiceluloze, životinjskih masti, biljnih ulja, otpadnih ulja i masti, bioetanola, biodizela i praćenje namiješavanja biogoriva i fosilnih goriva. U tu svrhu koriste se različite 1D i 2D NMR tehnike ovisno o tome želimo li dobiti kvalitativni ili kvantitativni podatak. Danas je biodizel najčešće raobljen obnovljivi izvor energije te njegovim izgaranjem smanjuju se emisije većine **štetnih plinova**. Povećanje proizvodnje biodizela smanjiti će ovisnost sektora prometa o fosilnim gorivima. Biodizel se sastoji od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina. Ekološki je prihvatljivo alternativno gorivo za dizelske motore s fizikalnim svojstvima vrlo sličnim mineralnim gorivima te upotreba biodizela uglavnom ne zahtijeva modifikaciju dizelskog motora. [7–8] U industrijskoj proizvodnji biodizelskoga goriva razvijene su i primjenjuju se različite tehnologije, a najčešće se primjenjuje transesterifikacija s alkalnim katalizatorom. Ovim procesom ostvaruju se visoke konverzije masti, odnosno ulja u odgovarajuće estere u kratkom vremenu. Kvalitativna i kvantitativna analiza biodizela i sirovina pomoću spektroskopije NMR obuhvaća određivanje sadržaja metilnih estera masnih kiselina (eng. *fatty acid methyl ester*, FAME), glicerida, raspodjele masnih kiselina, slobodnih masnih kiselina, sterola, fosfolipida i produkata oksidacije. Također, spektroskopija ¹H i ¹³C NMR pokazala se prikladnom za praćenje procesa esterifikacije.

Na slici 3. je prikazan tipični spektar ¹H NMR životinjskih masti, sirovine za dobivanje biodizela.



Slika 2. Instrument spektrometar NMR

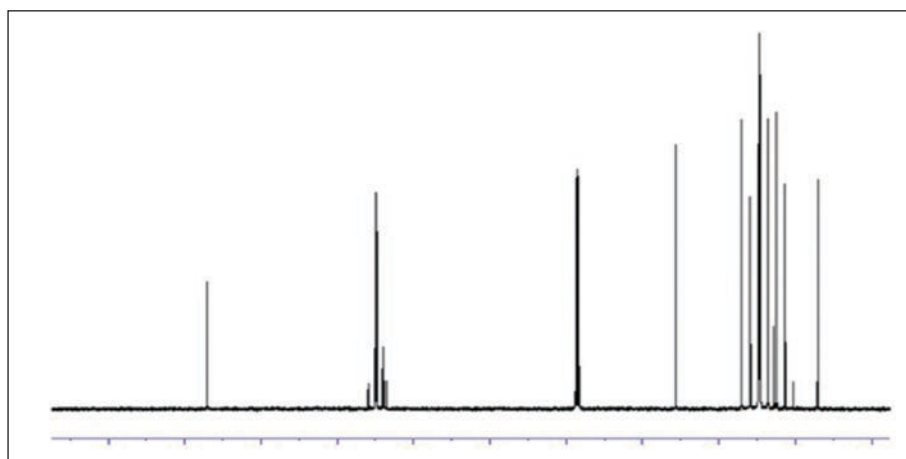


Slika 3. Tipični spektar ^1H NMR životinjskih masti

^1H NMR je jednodimenzijaska kvantitativna tehnika, a jednodimenzijanski spektri NMR bilježe ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku. Na temelju položaja i intenziteta signala može se utvrditi prisutnost određenih funkcijskih skupina u spoju. Priprema uzorka za snimanje spektara NMR je vrlo često jednostavna što predstavlja jednu od glavnih prednosti ove tehnike u odnosu na druge instrumentalne tehnike. U većini slučajeva uzorak ne treba nikakvu prethodnu pripremu osim otapanja u pogodnom otapalu. U prikazanom spektru se vidi 8 jasno odvojenih signala. Asignacija ovog spektra prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Asignacija spektra ^1H NMR uzorka životinjskih masti

δ / ppm	H-atom
0,88	$-\text{CH}_3$ (T)
1,29	$(\text{CH}_2)_n$
1,65	(CH_2) – do $-\text{COO}$
2,01	(CH_2) - ado $-\text{HC}=\text{CH}-$
2,31	(CH_2) - ado $-\text{COO}$
2,78	$\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HC}=\text{CH}$
4,1-4,3	glycerides
5,35	$-\text{HC}=\text{HC}-$



Slika 4. Tipični spektar ^{13}C NMR uzorka biodizela

Korištenjem podataka dobivenih integracijom mogu se izračunati udjeli metilnih estera masnih kiselina, mono- i polizasićenih te nezasićenih masnih kiselina te pojedinačna raspodjela više različitih masnih kiselina koje se nalaze u sirovini kao što su stearinska, palmitinska, oleinska, linoleinska i linolenska.

Sirovine za dobivanje biodizela obično sadrže slobodne masne kiseline (*eng. free fatty acid*, FFA). Sadržaj FFA je parametar koji utječe na kvalitetu sirovina i biodizela. Utječe na gubitak pri rafinaciji, slabijoj kvaliteti i stabilnosti ulja. Veći sadržaj FFA može potaknuti saponifikaciju što utječe na smanjenje aktivnosti katalizatora. FFA mogu nastati hidrolizom, za vrijeme proizvodnje, pri skladištenju i manipuliranju, a dodatni izvor slobodnih masnih kiselina je sekundarna oksidacija masti, ulja i biodizela pri nastajanju aldehida. Veći udio slobodnih masnih kiselina sadrže otpadna jestiva ulja i masti zbog visoke temperature i izloženosti zraku za vrijeme pečenja. [9-11] Određivanje sadržaja slobodnih masnih kiselina pomoću NMR je jednostavno i brzo. Primjenjivo je na sve vrste sirovina i biodizela. Za izračun se koriste samo dva signala α - CH₂ od slobodnih masnih kiselina i α - CH₂ estera. Određivanje se temelji na činjenici da se α - CH₂ signal od FFA se pojavljuje na spektru na nešto višem pomaku od signala α - CH₂ estera (1).

$$\% \text{ FFA} = \frac{4 \times \text{područje signala } \alpha\text{-CH}_2}{\text{ukupno područje } \alpha\text{-CH}_2 \text{ FFA i estera}} \quad (1)$$

Vrlo važno svojstvo biodizela je ukupna količina nezasićenih masnih kiselina u uljima ili mastima koja se prikazuje jednim brojem. Praćenje sadržaj nezasićenja korisno je za prevenciju problema koji se javljaju na motoru pri visokim vrijednostima jednog broja. Povećana vrijednost jednog broja biodizela indicira mogućnost pojave stvaranja različitih degradacijskih produkata pa može doći do nastajanja polimera i taloga na mlaznicama, klipnim prstenima i utorima, koji negativno utječu na rad motora. Za određivanje sadržaja jednog broja NMR je široko prihvaćena, brza i točna metoda sa 1,4 dioksanom kao unutarnjim standardom. [12-13]

Kombinacijom tehnika ³¹P i ¹H NMR moguće je identificirati i kvantificirati steril glikozide i fosfolipide.

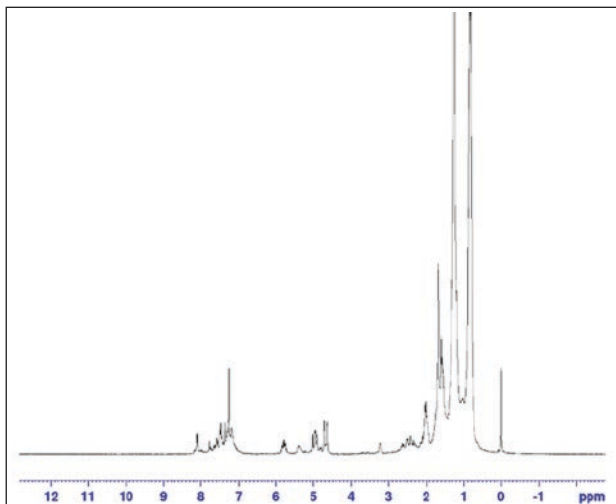
U analizi sirovina i biodizela koriste se različite tehnike ¹³C i 2D NMR. Na slici 4. prikazan je tipični kvantitativni spektar ¹³C NMR biodizela. Asignacija spektra prikazana je u tablici 2.

Tablica 2. Asignacija spektra ¹³C NMR uzorka biodizela

H-atom	δ / ppm
-COOH	172,00-180,00
=C-H-	127,00-131,00
-COO-CH ₃ region	62,00-72,10
-CH ₂ -COOH	34,00-34,20
-CH-	31,50-32,00
-CH ₂ -	29,00-29,75
=CH-CH ₂ -	27,17
=HC-CH ₂ -HC=	25,60
-CH ₂ CH ₂ COOH	24,84
-CH ₂ CH ₃	22,65-22,58
-CH ₃	14,04-14,09

Pomoću spektroskopije ¹³C NMR u uzorcima sirovina i biodizela moguće je dobiti gotovo sve parametre kao i pomoću spektroskopije ¹H NMR, ali u praktične svrhe mnogo češće se koristi ¹H NMR metoda zbog brzine snimanja protonskih spektara. U zadnje vrijeme mnogo pažnje se posvećuje praćenju oksidacijske stabilnosti biodizela i sirovina. Do oksidacije može doći prilikom nepravilnog skladištenja i manipulacije. Oksidacija se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju nastaju hidroksidi i peroksidi, a u drugom stupnju ketoni i aldehidi. Spektroskopija ¹H NMR se vrlo često koristi za identifikaciju i kvantifikaciju zbog niskog sadržaja produkata oksidacije. Oksidaciji lakše podliježu sirovine i biodizel koji sadrže veću količinu nezasićenja, veći broj bisatilnih skupina. U analizi aldehida u uljima i mastima, a posebice u istraživačke svrhe koriste se i različite 2D tehnike kao što su HSQC, NOESY i TOCSY kojom možemo asignirati 4 različite strukturne grupe (aldehida).

Nakon transesterifikacije biodizel dobiven od korištenih životinjskih masti i biljnih ulja obično sadrži sedimente i ima veću kiselost od fosilnog dizela pa ga je potrebno predobraditi. Razvijeni su različiti postupci predobrade, ali najčešće se koriste neutralizacija ili ekstrakcija sa kiselim katalizatorom u svrhu smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina. Za separaciju neke komponente potrebno je odabrati odgovarajuće selektivno otapalo. Kao alternativa hlapljivim organskim otapalima danas pojavljuju se eutektička otapala. To su smjese dvije ili tri ekonomski i ekološki prihvatljive komponente. Jednostavno se pripremaju iz ekološki prihvatljivih sirovina. Pomoću tehnika NMR i FTIR može se pratiti dolazi li do otapanja eutektičkog otapala u otpadnom jestivom ulju za vrijeme ekstrakcije. [11]



Slika 5. Tipični spektar ^1H NMR pirolitičkog ulja proizvedenog iz plastike

Zadnjih godina sve više se istražuju mogućnosti primjene spektroskopije NMR u analizi pirolitičkih ulja, bio i nebio porijekla. [14,15] Pirolitičko ulje upotrebljava se kao komponenta za preradu u naftnoj industriji i komponenta za namješanje u transportna goriva. Na slici 5. prikazan je tipični spektar ^1H NMR pirolitičkog ulja proizvedenog iz plastike.

3. Kromatografija

Kromatografija omogućuje dobivanje detaljnog uvida u kemijski sastav i sastav onečišćenja u tragovima za hlapljive i nehlapljive uzorke, dok se spektroskopija može koristiti za dobivanje brzih informacija o kvaliteti konačnih produkata. Pri analizi alternativnih i biogoriva široku primjenu imaju plinska i tekućinska kromatografija.

Plinska kromatografija primjenjuje se pri analiza-ma od jednostavnih do složenih uzoraka.



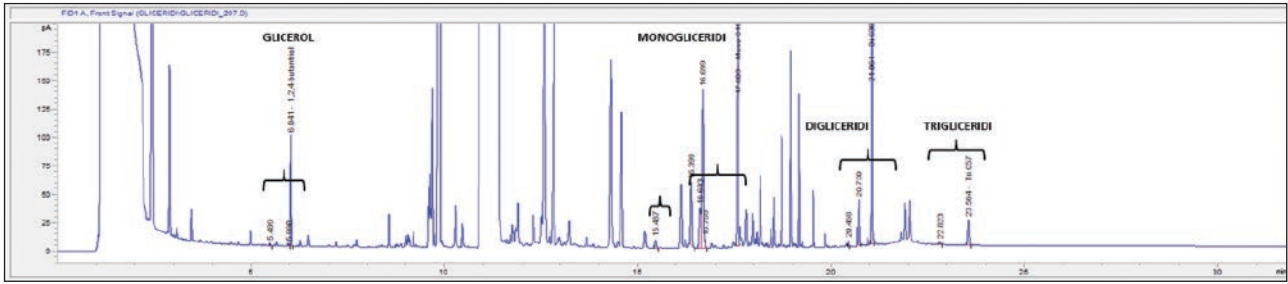
Slika 6. Plinski kromatograf

Značajna je za analizu masti i ulja. Kako slobodne masne kiseline na plinsko kromatografskoj koloni pokazuju razvlačenje pikova, one se prevode u metilne ester. Lipidi se dobivaju ekstrakcijom uzorka pomoću nepolarnog otapala kao što je eter i saponifikacijom se prevode u soli slobodnih masnih kiselina. Postupak derivatizacije ne mijenja sastav masnih kiselina u sirovini, pretpostavlja se da je sastav FAME jednak sastavu masnih kiselina u početnom uzorku.

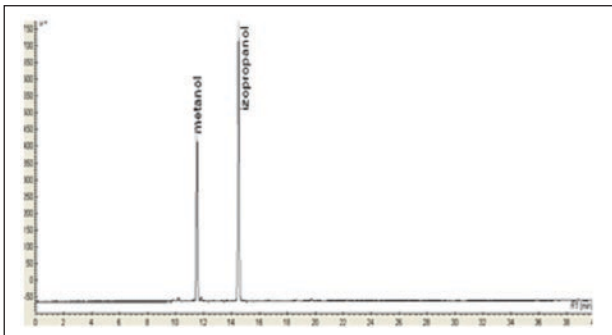
Lipidi se mogu odrediti kao i FAME nakon izravne, in situ transesterifikacije biomase algi pomoći kiselog katalizatora – klorovodične kiseline u metanolu. [16] Lipidi kao ukupni FAME računaju se iz sume koncentracija FAME određenih plinskom kromatografijom. Značajke sastava biodizela poput sadržaja mono-alkil estera, masnih kiselina, glicerola i njegovih acil derivata često se određuju plinskom kromatografijom zbog velike točnosti pri kvantifikaciji manjih sastavnih dijelova. Plameno ionizacijski detektor (FID) najčešće je korišten detektor u plinskoj kromatografiji uz porast upotrebe spektrometra masa.

Relativni udjeli metilni estera u biodizelu mogu dosta varirati i imati različite učinke na svojstva goriva.[17] Analiza udjela FAME provodi se plinskom kromatografijom uz separaciju na kapilarnoj koloni s polarnom stacionarnom fazom i detekcijom na plameno ionizacijskim detektorom. Analiza se bazira na pripremi uzorka s unutarnjim standardom poznate mase, metil nonadekanoatom. Glicerol je glavni nusproizvod pri proizvodnji biodizela. Njegovo uklanjanje je poželjno jer može dovesti do oštećenja motora i opasnih emisija. Kao rezultat toga, nožno je pratiti sadržaja ove komponente. [18] Europski standard definira granične vrijednosti slobodnog i ukupnog glicerola. [19] Budući da su granice ukupnog i slobodnog glicerola vrlo niske, postoji potreba za preciznim i pouzdanim analitičkim metodama za oba određivanja.[22] Jedino plinska kromatografija ispunjava sve zahtjeve za određivanje niskih udjela mono-, di- i triglicerida u biodizelu. Određivanje svih vrsta spojeva postignuto je sililiranjem slobodnih hidroksilnih grupa korištenjem N-metil-N-trimetilsililfluoroacetamida (MSTFA). Upotreba unutarnjih standarda, 1,2,4-butantriola za određivanje glicerola i 1-gliceril mononadekanoata, 1-3-gliceril dinonadekanoat i gliceril trinonadekanoata za određivanje glicerida omogućuje pouzdanu kvantitativnu plinsku kromatografsku analizu u trajanju od približno 30 min.

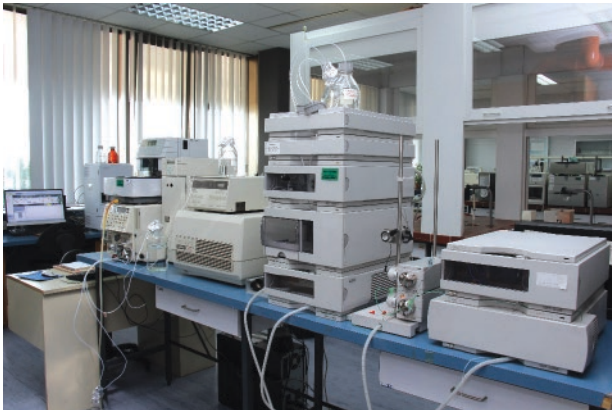
Preostali metanol u biodizelu može uzorkovati koroziju metala, uglavnom od aluminija te može smanjiti plamište. Osim toga, utječe na smanjenje



Slika 7. Kromatogram analize biodizela za određivanje mono-, di- triglicerida i ukupnog i slobodnog glicerola



Slika 8. Kromatogram analize biodizela za određivanje sadržaja metanola



Slika 9. Tekućinski kromatograf

cetanskog broja i mazivosti. Plinsko kromatografska analiza određivanja sadržaja metanola u biodizelu bazira se na headspace pripremi uzorka s unutarnjim standardom poznate mase, izopropanolom.

Bioetanol je alkohol koji se dobiva fermentacijom i može se koristiti u čistom obliku kao gorivo, no uobičajeno se upotrebljava kao komponenta motornog benzina koja utječe na povećanje oktanskog broja i poboljšanje emisije. Prisutnost nusproizvoda u bioetanolu može smanjiti čistoću samog bioetanola. Neke nečistoće nisu dozvoljene u proizvodu kao npr. metanol. Kvalitativna i kvantitativna analiza organskih nečistoća provodi se pomoću plinske kromatografije i plameno ionizacijskog detektora na prikladnoj

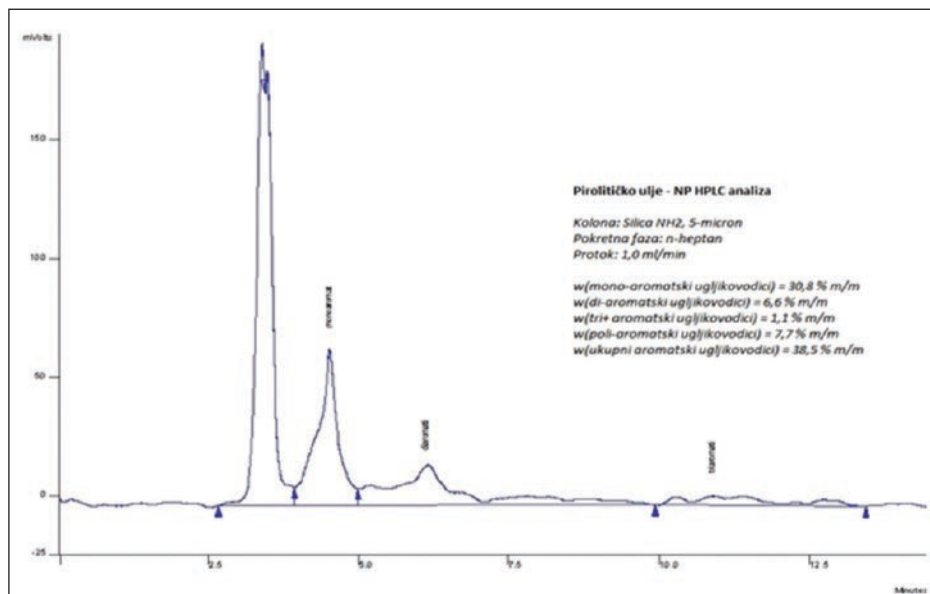
kapilarnoj koloni. Nečistoće koje se mogu kvantificirati su: metanol, butanol, propanol, izobutanol, 3-metilbutanol, 2-metilbutanol, acetal, acetaldehid i etil acetat. Tehnika također omogućuje i podatak o sadržaju etanola.

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti u širokoj je primjeni pri analizi sirovih nafti, naftnih destilata i tekućih komercijalnih naftnih proizvoda. Tekućinsko kromatografska analiza naftnih proizvoda uključuje separaciju i identifikaciju prema grupnom ugljikovodičnom sastavu, jednako kao i separaciju, identifikaciju i kvantifikaciju ciljanih komponenata. Različite vrste HPLC koje uključuju upotrebu kromatografskih kolona s polarnim ili nepolarnim stacionarnim fazama te ionskim izmjenjivačima, različite sastave mobilnih faza i detekcijskih sustava omogućuju analizu uzoraka različitih fizikalno kemijskih svojstava, topljivosti, gustoće, polarnosti.

Tekućinska kromatografija normalnih faza (NP-HPLC) koja se koristi pri analizi organskih uzoraka našla je svoju primjenu pri određivanju sadržaja aromatskih ugljikovodika u dizelskim gorivima.[20] Dodavanjem bio-komponenta različitog porijekla u dizelska goriva, značajno pada sadržaj aromatskih ugljikovodika u njima.

Posebno je značajno praćenje sadržaja poli-aromatskih ugljikovodika (PAH) čije je sadržaj zakonski ograničen na maksimalnih 8 %m/m. U literaturi je obrađeno praćenje hidroobrađenog biljnog ulja (HVO) kao bio komponente u dizelskom gorivu, a sadržaj aromata praćen je kod ulaznih sirovina te nakon namješavanja.[21] Također, NP-HPLC tehnikom može se pratiti ugljikovodični sastav smjesa nastalih namješavanjem pirolitičkog ulja dobivenog iz rabljenih motornih guma u dizelskog gorivo.[22] Na slici 10. je prikazan HPC kromatogram pirolitičkog ulja.

Tekućinska kromatografija reverznih faza (RP-HPLC) koristi se pri analizi vodotopivih uzoraka, a primjenjuje se pri analizi biomase koja se koristi pri dobivanju biogoriva.[23] Tri su glavna konstituenta



Slika 10. NP-HPLC analiza pirolitičkog ulja

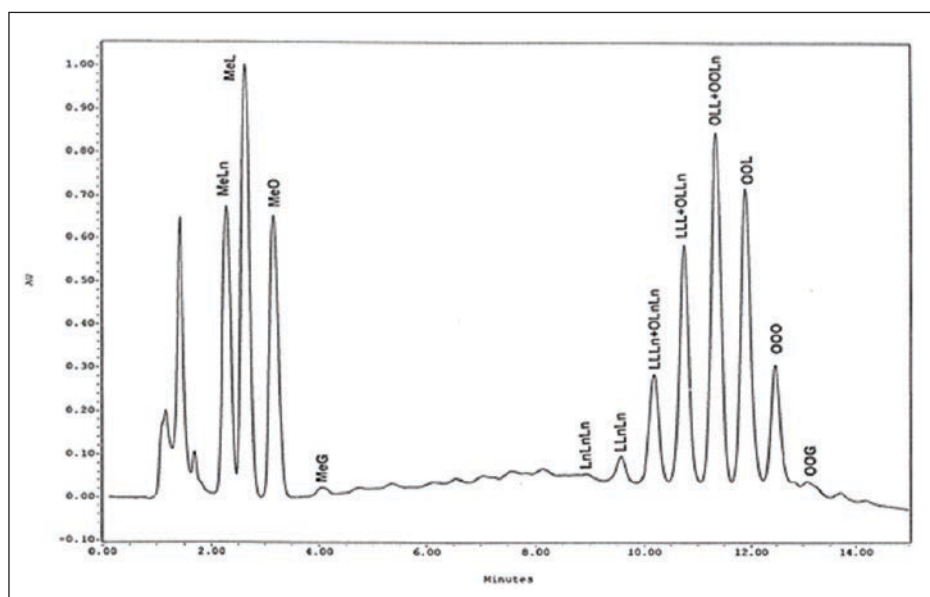
biljne biomase celuloza, hemiceluloza i lignin, a hidrolizom biomase polimerni ugljikohidrati se hidroliziraju u monomerne forme koje su topive u vodenim otopinama te se kao takvi analiziraju na HPLC s vezanim detektorom indeksa loma (RI).

RP-HPLC uz gradijentno eluiranje primjenjena je kod određivanja spojeva koji se pojavljuju tijekom proizvodnje biodizela iz uljane repice.[24] Slika 11. prikazuje kromatografsku separaciju smjese repičinog ulja i biodizela.

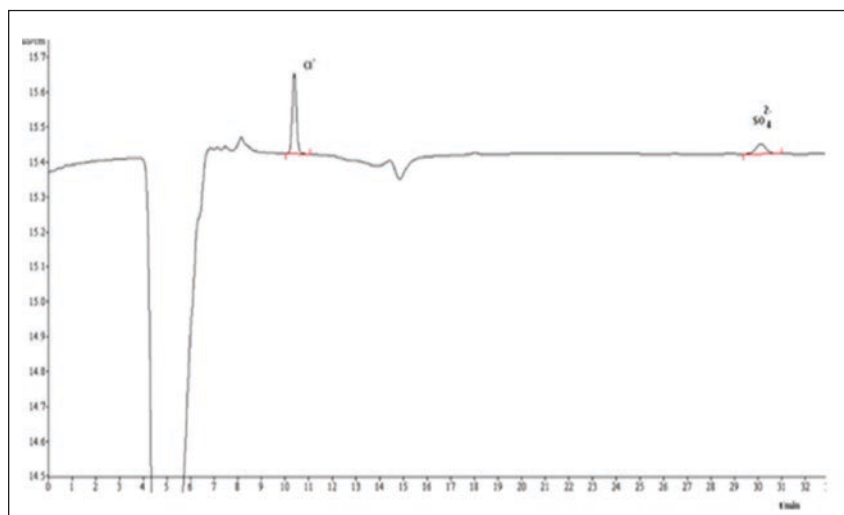
Ionska kromatografija koristi se za određivanje ionskih specija u vodenima uzorcima. Ionsko kromto-

grafska analiza je normirana metoda određivanja klorida i sulfata u bio-etanolu dobivenom iz bio-mase ili bio-degradiranog otpada, a koji se koristi kao komponenta za namješavanje u komercijalni benzin. [28] Sadržaj klorida i sulfata u etanolu prati se zbog njihovog utjecaja na nastajanje korozije i taloga.

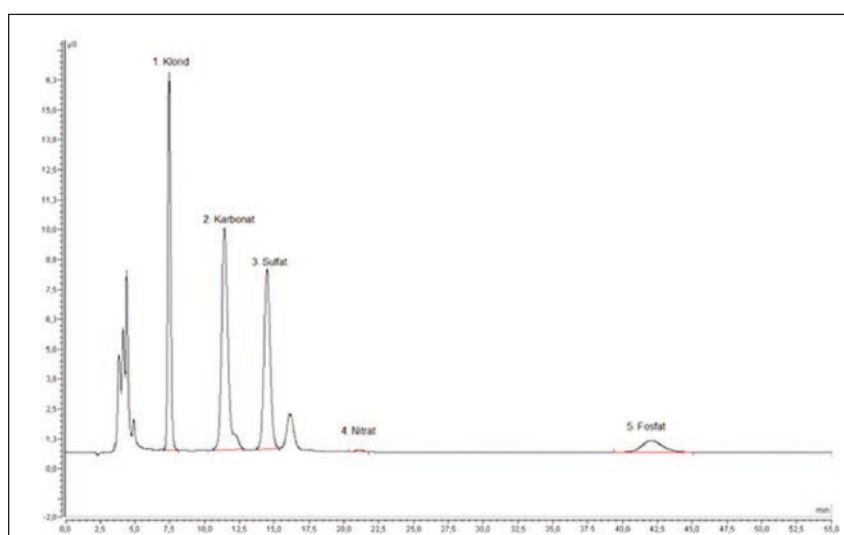
Ionska kromatografija koristi se pri određivanju vodotopivog sadržaja klorida, natrija i kalija u krutim bio-gorivima. Izgaranjem biomase dolazi do stvaranja pepela čiji su sastojci između ostalih klorid, natrij i kalij. Taljenjem pepela može doći do nastanka taloga i onečišćenja motora.



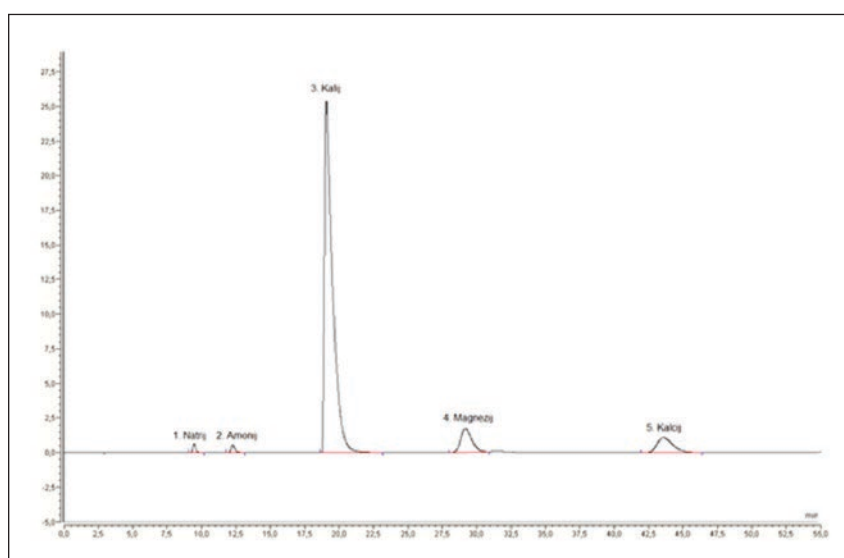
Slika 11. HPLC separacija smjese repičinog ulja i biodizela



Slika 12. Ionsko kromatografska analiza bio-etanola



Slika 13. Ionsko kromatografska analiza vodene otopine Miscanthusa, separacija aniona



Slika 14. Ionsko kromatografska analiza vodene otopine Miscanthusa, separacija kationa

4. Zaključak

Metode opisane u ovom preglednom radu pogodne su za analizu svih vrsta biogoriva i alternativnih goriva te sirovina iz kojih se dobivaju. Navedeni primjeri

pokazuju veliki potencijal kako spektroskopskih tako i kromatografskih tehnika. Budući da su ove tehnike u stalnom razvoju, teoretski i instrumentalno u budućnosti se predviđa njihova još veća primjena u analizi biomase i biogoriva.

Bibliografski navodi (reference)

- [1] FLORES I. S., GODINHO M. S., OLIVERIA A. E., ALCANTARA G. B., MONTEIRO M. R., MENEZES S. M. C., LIAO L. M., *Fuel* 99 (2012) 40-45.
- [2] STAUFFER E., BYRON D., *J. Forensic Sci.* 52 (2007)2, 371-379.
- [3] PARLOV VUKOVIĆ J., Primjena spektroskopije NMR u analizi biodizela, *Kem. Ind.* 65 (1-2) (2016) 17–24.
- [4] STOJANOVIĆ M., Uporaba biodizela kao pogonskog goriva u cestovnom prometu, *Pomorski zbornik*, 47-48 (1) (2013) 133-143.
- [5] BABOVIĆ N. V., DRAŽIĆ G. D., ĐORĐEVIĆ A. M., Mogućnosti korištenja biomase poreklom od brzorastuće trske *Miscanthus x giganteus*, *Hem. Ind.* 66 (2) (2012) 223-233.
- [6] PARLOV VUKOVIĆ J., SRIĆA V., NOVAK P.: Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda *Kem. Ind.*, 61 (2012) 513-522
- [7] MONTEIRO M. R., AMBROZIN A. R. P., LIAO L. M., FERREIRA A. G., Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR, *Fuel* 88 (2009) 691–696.
- [8] KNOTHE G., Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel Proces. Teh.* 88 (2007) 669–677.
- [9] SATYARTHI J. K., SRINIVAS D., RATNASAMY P., Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ¹H-NMR spectroscopy, *Energy Fuels* 23 (2009) 2273–2277.
- [10] KNOTE G., KENAR J. A., Determination of the fatty acid profile by ¹H NMR spectroscopy, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 106 (2004) 88–96.
- [11] PETRAČIĆ A., SANDER A., PARLOV VUKOVIĆ J., Deep eutectic solvents for deacidification of waste biodiesel feedstocks: an experimental study, *Biomass conversion and biorefinery* (2021) 1-22.
- [12] FARRUS M. O., VILLORBINA G., ERAS J., GATIUS F., TORRES M., CANELA R., Determination of the iodine value of biodiesel using ¹H NMR with 1,4-dioxane as an internal standard, *Fuel* 89 (2010) 3489–3492.
- [13] DOUDIN K. I., Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods, *Fuel* 284 (2021) 119114.
- [14] KREMER I., TOMIĆ T., KATANČIĆ Z., ERCEG M., PAPUGA S., PARLOV VUKOVIĆ J., SCHNEIDER D. R., Catalytic pyrolysis of mechanically non- recyclable waste plastics mixture: Kinetics and pyrolysis in laboratory-scale reactor, *Journal of environmental management*, 296 (2021), 113145,
- [15] KREMER I., TOMIĆ T., KATANČIĆ Z., ERCEG M., PAPUGA S., PARLOV VUKOVIĆ J., SCHNEIDER D. R., Catalytic pyrolysis and kinetic study of real-world waste plastics: multi-layered and mixed resin types of plastics, *Clean technologies and environmental policy*, 23 (2021), 1-17.
- [16] SHAINÉ TYSON K. S., „Biodiesel Handling and Use Guidelines“, National Renewable Laboratory, NREL/TP-580-30004, 2001.
- [17] PLANK C., LORBEER E., *J. Chromatogr. A*, 697, 461.-468., 1995.
- [18] MITTELBACH M., *Bioresour. Technol.*, 56, 7.-11., 1996.
- [19] HRN EN 14214:2019 Tekući naftni proizvodi -- Metilni esteri masnih kiselina (FAME) za dizelske motore i grijanje -- Zahtjevi i metode ispitivanja
- [20] FABULIĆ RUSZKOWSKI M., TELEN S., KUČAN POLAK V., ČOVIĆ KNEZOVIĆ I., ERCEG A., TOMIĆ T., RUKAVINA V., *Goriva i maziva*, 53 (4), 315.-328., 2014.
- [21] BROWN J. M., WISE S. A., MAY W. E., *J Environ Sci Health*, 15 (6), 613.-623., 1980.
- [22] SLUITER A., HAMES B., RUIZ R., SCARLATA C., SLUITER J., TEMPLETON D., CROCKER D., „Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass“, National Renewable Laboratory, NREL/TP-510-42618
- [23] HOLCAPEK M., JANDERA P., FISCHER J., PROKES B., *J. Chromatography A*, 858, 13.-31., 1999.
- [24] HRN EN 15492:2012 – Etanol kao komponenta koja se namješava u benzin – Određivanje količine anorganskog klorida i sulfata- Metoda ionske kromatografije