

Ekstrakcija glicerola iz biodizela u kolonskom ekstraktoru s pulzirajućim pliticama

Petračić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:739313>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Petračić

EKSTRAKCIJA GLICEROLA IZ BIODIZELA
U KOLONSKOM EKSTRAKTORU S PULZIRAJUĆIM PLITICAMA

EXTRACTION OF GLYCEROL FROM BIODIESEL
WITH RECIPROCATING-PLATE EXTRACTOR

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je eutektičkim otapalom kolin-klorid/etilen-glikol (molarnog omjera 1:2,5) ekstrahirati slobodni glicerol iz sintetiziranog biodizela u koloni s pulzirajućim pliticama. Pripremljenom eutektičkom otapalu izmjerena su svojstva (indeks loma, pH, električna vodljivost te viskoznost) u ovisnosti o temperaturi i sadržaju vode. Za sintezu biodizela korišteno je suncokretovo ulje marke „Zvijezda“, kao čisto ulje te kao otpadno ulje nakon prženja krumpirića. Korištena je također i manja količina otpadnog ulja nakon pripreme krafni te nakon prženja krumpirića s paprikom, kako bi se usporedila svojstva produkata dobivenih iz različitih otpadnih ulja za prženje.

Tijekom šaržne ekstrakcije ispitan je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, omjera otapala i biodizela te duljine trajanja ekstrakcije na učinkovitost uklanjanja glicerola, a tijekom kontinuirane ekstrakcije pri konstantnim protocima otapala i biodizela ispitan je utjecaj broja pulzacija u minuti. Svi uzorci kao i sirovine kvalitativno su analizirani FTIR spektrometrijom, a sastav glicerola i glicerida u odabranim uzorcima biodizela kvantitativno je određen plinskom kromatografijom.

Rezultati pokazuju da je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, omjera otapala i biodizela te vremena trajanja ekstrakcije u ispitanom rasponu relativno zanemariv, odnosno da je ekstrakcija razmjerno uspješna pri svim ispitanim uvjetima. Učinkovitost uklanjanja slobodnog glicerola pri istim uvjetima ekstrakcije najniža je bila kod biodizela dobivenog iz čistog ulja (oko 87 %), dok je kod tri biodizela iz otpadnih ulja bila otprilike podjednaka (oko 97 %). Tijekom kontinuirane ekstrakcije učinkovitost uklanjanja glicerola bila je nešto niža. Udio slobodnog glicerola u biodizelu bio je ispod granice, no sadržaj ukupnog glicerola te glicerida nije zadovoljio propisanu normu.

Eutektičko otapalo ChCl-EG (1:2,5) se pokazalo uspješnim za ekstrakciju slobodnog glicerola iz biodizela, no za potpuno zadovoljavanje norme potrebno je doraditi procese obrade sirovine i sintetiziranog biodizela.

Ključne riječi:

Eutektička otapala, biodizel, glicerol, ekstrakcija, kolona

SUMMARY

The goal of this work was to extract free glycerol from produced biodiesel in a reciprocating plate extractor using deep eutectic solvent choline-chloride/ethylen-glycol (molar ratio 1:2,5). The properties of prepared deep eutectic solvent, such as refractive indeks, pH value, electrical conductivity and viscosity were measured as the function of temperature and water content. Biodiesel was produced from „Zvijezda“ sunflower oil, both fresh and the one used to fry pommes frites. A small amount of biodiesel from oil used to make donuts and paprika flavoured pommes frites was also produced, in order to compare the products made from different kinds of waste frying oil.

The effect of hydrodynamic conditions, solvent to biodiesel ratio and duration of extraction on its efficiency were tested during batch experiments. Continuous experiments were conducted under constant solvent and biodiesel flowrates with different number of pulsations per minute. All raw materials and biodiesel samples were qualitatively analysed using FTIR spectroscopy. Glycerol and glycerides content of selected biodiesel samples were quantitatively determined using gas chromatography.

The results have demonstrated that hydrodynamic conditions, solvent to biodiesel ratio and extraction duration have a largely negligible impact on the efficiency of free glycerol removal in the tested range of conditions and that the efficiency is relatively high for all conducted experiments. The efficiency of free glycerol removal under the same batch extraction conditions was the lowest (cca 87 %) for biodiesel produced from fresh oil, while the efficiency of all three waste oil biodiesels was almost equal (around 97 %). The efficiency was only slightly lower during continuous extraction. Free glycerol content was below the limit, but the total glycerol and glycerides content was too high to comply with the standard.

ChCl-EG (1:2,5) deep eutectic solvent has proved to be succesfull for free glycerol extraction, but further modification of methods for raw material and biodiesel processing will be needed to fully comply with the standard.

Keywords:

Deep eutectic solvents, biodiesel, glycerol, extraction, column

Zahvaljujem svojoj mentorici, profesorici Aleksandri Sander na vodstvu, uputama i savjetima tijekom izrade i pisanja mog diplomskog rada.

Također bih htjela zahvaliti tehničaru Željku Pavlinu na strpljenju i pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala i svim ostalim djelatnicima Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo jer su mi uvelike pomogli da se snađem u labosu tijekom izrade rada.

Također zahvaljujem asistentici Ivi Mingi sa Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale za pomoć sa snimanjem FTIR-ića.

Posebne zahvale dugujem svojoj obitelji na ljubavi, strpljenju, neupitnoj podršci i lekturi u sitne sate.

I za kraj, najveće hvala Leonardu Baueru što me hrabrio kad sam posustajala, što me junački podnosio kad sam bila neispavana i što me nagovarao da krenem više pisati tu teoriju...

Je voudrais remercier Professeur Pierre-Yves Pontalier pour m'avoir aidé à organiser mes analyses en chromatographie en phase gazeuse, au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle.

Ensuite je voudrais également remercier Madame Muriel Cerny pour son implication. En effet, elle m'a accompagné tout le long de mes analyses, de la réalisation de la méthode jusqu'à l'exploitation des résultats.

Pour finir je souhaite remercier l'ingénieur de recherche Laure Candy pour son soutien technique, notamment dans les analyses RMN, mais aussi pour ses conseils pertinents qui m'ont permis d'acquérir de nouvelles connaissances à ce sujet.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. BIODIZEL.....	3
2.1.1. SIROVINE	4
2.1.2. SINTEZA BIODIZELA	5
2.1.3. METODE PROČIŠĆAVANJA BIODIZELA.....	6
2.2. EUTEKTIČKA OTAPALA	7
2.2.1. SVOJSTVA I PRIMJENA	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
3.1. CILJ RADA	11
3.2. PRIPREMA OTAPALA	12
3.3. ISPITIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA OTAPALA TE UTJECAJ DODATKA VODE.....	13
3.3. SINTEZA BIODIZELA	14
3.4. ŠARŽNA EKSTRAKCIJA.....	15
3.5. KOLONSKA EKSTRAKCIJA.....	16
3.6. ANALITIČKE TEHNIKE	17
3.6.1. FTIR ANALIZA	17
3.6.2. PLINSKA KROMATOGRAFIJA.....	17
3.6.3. NMR ANALIZA.....	18
4. REZULTATI.....	19
4.1. FIZIKALNA SVOJSTVA OTAPALA TE UTJECAJ DODATKA VODE	19
4.2. ANALIZA SASTAVA BIODIZELA	21
4.2.1. FTIR.....	21
4.2.2. PLINSKA KROMATOGRAFIJA.....	26
4.2.3. NMR	32
5. RASPRAVA.....	34
6. ZAKLJUČAK	39
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA	40
8. LITERATURA.....	41
9. ŽIVOTOPIS.....	43
10. PRILOZI.....	44

Globalni porast potrošnje energije u svijetu predstavlja vrlo zabrinjavajući trend s obzirom na učinke koje ima na okoliš. Porast potrošnje goriva u prometnom sektoru jedan je od trendova sa značajnim učincima, kako na okoliš, tako i na ekonomiju. Velika većina goriva danas dolazi iz neobnovljivih izvora. Iako postoje nastojanja da se to promijeni, alternative poput električnih automobila još uvijek su nedovoljno rasprostranjene i zauzimaju vrlo mali udio na tržištu. Ovisnost o fosilnim gorivima i njihov utjecaj na okoliš prepoznati su od strane nadležnih institucija kao problem i već godinama se radi na strategijama za njihovo smanjenje i komercijalizaciju alternativnih rješenja. Kao potencijalna rješenja smanjenja utjecaja prometnog sektora na okoliš spominju se biogoriva, a kao jedan od najizglednijih kandidata za masovnu upotrebu istaknuo se biodizel.

Biodizel se komercijalno najčešće proizvodi iz čistih ulja, odnosno za njegovu sintezu uzgajaju se uljane biljke koje su vrlo kvalitetna, ali i skupa sirovina. Takav biodizel smatra se biogorivom prve generacije, a njegov ekološki i ekonomski utjecaj na okoliš i gospodarstvo predmet je diskusija i njegova sinteza se sve manje podupire. U fokusu strategija za očuvanje okoliša sve više se nalaze biogoriva druge i treće generacije, odnosno ona dobivena iz otpadnih ulja i masnoća te ona dobivena iz algi. Problematika sinteze biodizela iz otpadnih ulja vezana je uz neujednačenost kvalitete sirovine, čestu potrebu za predobradom, kao i pročišćavanje dobivenog produkta kako bi zadovoljio propisane norme. Biodizel se najčešće sintetizira transesterifikacijom triglicerida metanolom uz prisutnost katalizatora, a sporedni produkt reakcije je glicerol. On se odvaja kao zasebna faza i moguće ga je odstraniti dekantacijom, ali jedan određeni dio uvijek zaostane u biodizelu i potrebno ga je ukloniti prije korištenja. Trenutno aktualna metoda uklanjanja glicerola iz biodizela u industriji je ekstrakcija vodom koja, osim potrebe za naknadnim sušenjem, stvara i velike količine otpadnih voda čije se nastajanje želi smanjiti ili potpuno izbjeći.

Zadnjih godina provode se istraživanja s ciljem razvoja novih metoda za pročišćavanje biodizela i kao obećavajuća za tu svrhu pokazala su se eutektička otapala. Ta otapala su ekološki prihvatljiva, stabilna, jeftina i pokazuju se učinkovitima u procesu ekstrakcije glicerola. Prije početka njihove upotrebe u industrijskim procesima potrebno je provesti brojna testiranja s ciljem utvrđivanja utjecaja procesnih uvjeta na provedbu ekstrakcije. Počevši od šaržnih pa do kontinuiranih eksperimenata, potrebno je pronaći optimalne uvjete kako bi proces bio ekonomski i ekološki opravdan, odnosno kako bi se uz što manji trošak i što manje opterećenje na okoliš dobio proizvod koji zadovoljava propisane norme.

U ovom je radu istražen utjecaj uvjeta provedbe procesa na učinkovitost ekstrakcije glicerola iz biodizela pomoću ekološki prihvatljivog eutektičkog otapala kolin-klorid/etilen-glikol (molarnog omjera 1:2,5). Istraživanja obuhvaćaju sintezu i karakterizaciju otapala i biodizela, te provedbu šaržne i kontinuirane kolonske ekstrakcije u laboratorijskom mjerilu.

2.1. BIODIZEL

Biodizel se sastoji od monoalkilnih estera dugolačnanih masnih kiselina dobivenih iz biljnih ulja ili životinjskih masti. Izraz biodizel odnosi se na čisti biodizel, poznat pod imenom B100, prepoznat kao alternativno gorivo od strane nadležnih administrativnih službi. Može se koristiti kao takav ali je mnogo češće korišten kao dodatak konvencionalnom dizelskom gorivu u određenom postotku, kao što je npr. B20 - mješavina 20 % biodizela i 80 % fosilnog dizelskog goriva. Velika prednost biodizela jest što njegova upotreba ne zahtijeva nikakve preinake na klasičnom dizelskom motoru. [1] Dapače, prvi dizelski motor konstruirao je 1890. godine Rudolf Diesel i bio je pogonjen biljnim uljem. Biljna ulja kao takva imaju visoku viskoznost i ne utječu dobro na dugoročni rad motora. S druge strane, preradom biljnih ulja dobiva se gorivo manje viskoznosti, dobrih energetske svojstava te izvrsnih mazivih sposobnosti koje produljuju životni vijek motora. U usporedbi s klasičnim dizelskim gorivom biodizel je biorazgradiv, neotrovan te ima znatno povoljniju bilancu ugljičnog dioksida - smatra se da proizvodi oko 60 % manje emisija CO₂ gledano kroz cijeli životni vijek ukoliko je dobiven iz biljnih izvora – budući da biljke u procesu fotosinteze troše CO₂. Energetska vrijednost mu je oko 37,2 MJ/L što predstavlja oko 90 % vrijednosti običnog mineralnog dizelskog goriva i samim time znači nešto veću potrošnju goriva. [2]

DIREKTIVA 2009/28/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 23. travnja 2009. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora, točka 9 kaže: „*Europsko vijeće na sjednici u ožujku 2007. ponovno je potvrdilo predanost Zajednice razvoju energije iz obnovljivih izvora na razini cjelokupne Zajednice nakon 2010. Potvrdilo je obvezni cilj 20 %-tnog udjela energije iz obnovljivih izvora u potrošnji energije cjelokupne Zajednice do 2020. i obvezni minimalni 10 %-tni cilj koji trebaju ostvariti sve države članice u udjelu biogoriva u uporabi benzina i dizelskog goriva u prometu do 2020. koje se uvodi na financijski isplativ način. Vijeće je naglasilo da je obvezujuća priroda cilja za biogoriva odgovarajuća, ako proizvodnja bude održiva i ako druga generacija biogoriva postane na tržištu komercijalno dostupna te ako se Direktiva 98/70/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 13. listopada 1998. o kakvoći benzina i dizelskog goriva (4) izmijeni tako da se uzmu u obzir odgovarajuće razine miješanja.*“ [3]

Točke 3 i 4 iz iste direktive govore o pozitivnim utjecajima razvoja proizvodnje alternativnih goriva na lokalnoj razini u vidu povećanja zaposlenosti, decentralizacije proizvodnje energije, smanjenja trošarina na uvoz te povećanja izvoznog potencijala. [3]

Iz navedenih preporuka može se zaključiti kako bi biodizel kao alternativno gorivo mogao imati najveću ulogu u ispunjenju cilja minimalnog 10 %-tnog udjela biogoriva u prometu.

Njegove prednosti su maziva svojstva koja utječu na produljenje životnog vijeka motora, neotrovnost, biorazgradivost, nedostatak sumpora te smanjenje emisije ugljičnih oksida.

Među nedostacima su mu još uvijek viša cijena od klasičnog dizelskog goriva, no to se može regulirati državnim poticajima za korištenje biogoriva, što jest jedan od prijedloga gore spomenute direktive. [3] Također, biodizel može na starije automobile djelovati kao otapalo te oštetiti brtve i boju. [4] Neispravna upotreba te biodizel lošije kvalitete mogu dovesti do začepljenja filtara u sustavu dovoda goriva u motor. Jedan od bitnih nedostataka odnosi se na sirovine za dobivanje biogoriva – potrebne količine biljnih sirovina su velike te se strahuje od toga da će, zbog isplativosti, poljoprivrednici početi uzgajati isključivo monokulture koje su potrebne za proizvodnju te će s ekonomskog aspekta istisnuti uzgajivače hrane što će posljedično dovesti do poskupljenja hrane. Kao jedan od primjera slične prakse spominje se kukuruz koji je u SAD-u postizao višu cijenu kao sirovina za bioetanol nego za hranu. [5]

2.1.1. SIROVINE

Biodizel se može dobiti transesterifikacijom sirovina koje sadrže trigliceride, prvenstveno iz ulja tzv. uljnih biljaka, životinjskih masnoća te lipida iz algi. Trenutno najzastupljenije sirovine su sojino ulje u SAD-u, repičino ulje u Europi te palmino ulje u Aziji. [4]



Slika 1 Sirovine za proizvodnju biodizela: a) sojino, b) repičino, c) palmino i d) suncokretovo ulje

Osim iz svježeg ulja biodizel se može proizvoditi i iz otpadnog ulja, što je svakako ekonomski i ekološki najisplativije budući da se time rješava problem odlaganja otpadnog ulja pretvorbom u vrlo koristan produkt.

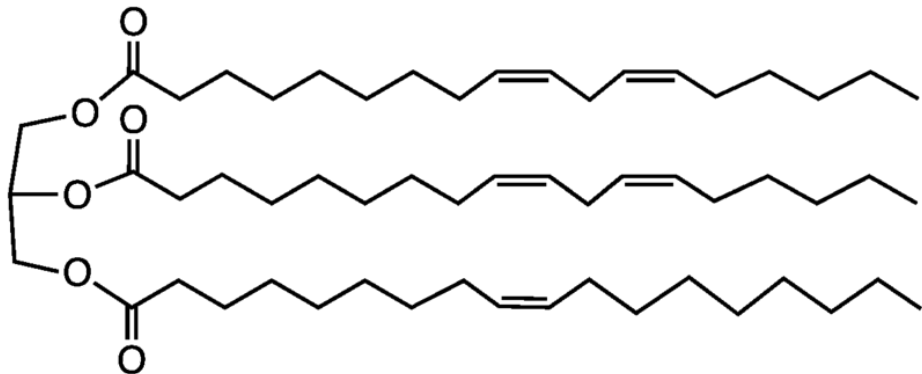
Ovisno o sirovini iz koje je dobiven, kemijska svojstva biodizela mogu se razlikovati. Svojstva konačnog produkta direktno su povezana s vrstom sirovine. Biodizel se općenito sastoji od metilnih estera različitih masnih kiselina. Ovisno o sirovini to će biti esteri oleinske, linolne, linolenske, palmitinske te

stearinske kiseline. Oko 11 % kisika znači i manji sadržaj ugljikovodika, što direktno utječe na kalorijsku vrijednost koja je oko 10 % niža nego kod klasičnog dizelskog goriva. [4]

U ovom radu korišteno je svježe te otpadno suncokretovo ulje marke *Zvijezda* (Slika 2). Suncokretovo ulje uglavnom se sastoji od triglicerida (Slika 3). Prema navodu proizvođača u pogledu sastava masnih kiselina čine ga 63 % polinezasićenih kiselina, uglavnom linolne, te 24 % mononezasićenih tj. oleinske kiseline. [6]



Slika 2 Korišteno suncokretovo ulje



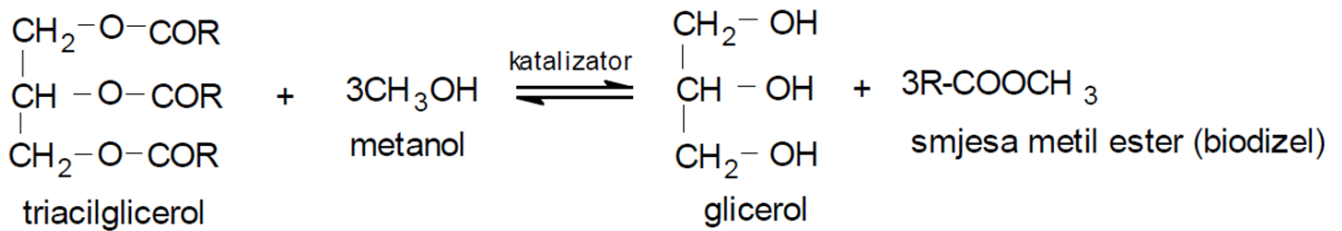
Slika 3 Tipičan triglicerid u suncokretovom ulju[7]

Biogoriva dobivena iz uljnih biljaka smatraju se biogorivima prve generacije. Biogoriva druge generacije po definiciji se dobivaju iz održivih sirovina kao što su otpadna ulja za prženje i otpadne životinjske masti. Jedna od takvih sirovina je i celulozni otpad čija je zahtjevna prerada predstavljala pravi izazov u procesu proizvodnje. Otkrićem gljivice *Gliocladium roseum* omogućena je proizvodnja tzv. myco diesela – gljivica svojim metabolizmom razgrađuje celulozu na niže ugljikohidrate kakvi se mogu naći u dizelskim gorivima. [8] Biogorivima treće generacije smatraju se goriva dobivena iz algi. Alge mogu po kvadratnom metru površine proizvesti i do tri puta više energije od žitarica tipa soje. Neki znanstvenici predviđaju kako će upravo alge kroz desetljeće ili dva biti glavni izvor energije. [9]

2.1.2. SINTEZA BIODIZELA

Postoji više načina pripreme biodizela: direktno korištenje i namješavanje ulja, mikroemulgiranje, piroliza i transesterifikacija. Od svih metoda najčešće se koristi transesterifikacija biljnih ulja i životinjskih masnoća. [10] Proces transesterifikacije je reakcija između triglicerida i alkohola (najčešće metanola) u prisustvu katalizatora, tijekom koje dolazi do pucanja veza između masnih kiselina i osnovnog lanca triglicerida te na mjesto estera masnih kiselina dolaze hidroksilne skupine dajući glicerol. Esteri masnih kiselina reagiraju s metilnom skupinom dajući metilne estere masnih kiselina (FAME; Slika 4). Sama reakcija je višestupnjevita, a međuprodukti su mono- i digliceridi. Na reakciju transesterifikacije utječu molarni odnosi masnih kiselina i alkohola, katalizator, reakcijska

temperatura, trajanje reakcije te sadržaj masnih kiselina i vode u uljima odnosno masnoćama. Zbog prisutnosti vode u početnoj smjesi također može doći do reakcije saponifikacije budući da su u smjesi prisutni i natrijevi ioni.



Slika 4 Reakcija triglicerida i metanola – sinteza biodizela i glicerola

Katalizatori koji se mogu koristiti dijele se u homogene i heterogene. Od homogenih katalizatora koriste se lužnati (NaOH ili KOH) ili kiseli (H₂SO₄). Kiselinom katalizirana reakcija nije osjetljiva na kvalitetu sirovine, ali je vrijeme trajanja reakcije vrlo dugo a kiselina nagriza opremu i opasna je za rad. Heterogeni katalizatori, kao što su CaO, MgO, ZnO, TiO₂, CeO₂ ili enzimi, omogućuju transesterifikaciju sirovina lošije kvalitete uz visok stupanj konverzije. U industriji se biodizel uglavnom dobiva kemijskom transesterifikacijom kataliziranom lužnatim katalizatorom. Ova metoda zahtijeva sirovinu visoke kvalitete, što se uglavnom odnosi na koncentraciju slobodnih masnih kiselina (FFA) i vode. Ukoliko je koncentracija slobodnih masnih kiselina veća od 1 %, potrebno je sirovinu predobraditi ili promijeniti katalizator.

U ovom radu korištena su čista i otpadna biljna ulja, metanol i NaOH kao katalizator.

2.1.3. METODE PROČIŠĆAVANJA BIODIZELA

Produkti transesterifikacije su biodizel i glicerol. Kad se smjesu ostavi da odstoji, glicerol se odvoji kao donja faza i može ga se ispustiti iz lijevka. Jedan manji dio glicerola uvijek zaostane u biodizelu i potrebno ga je odvojiti kako bi se biodizel mogao koristiti. Trenutno se za odvajanje glicerola u industriji koristi višestupnjevita ekstrakcija vodom. Ekstrakcija se odvija kontinuirano u tri reaktora – miješalice s taložnikom. U prvoj fazi koristi se prilično koncentrirana vodena emulzija sapuna iz druge faze ekstrakcije, čija je pH vrijednost između 5,5 i 6,5 te koja je postepeno zagrijana na 60-65 °C. U drugoj fazi ekstrakcije koristi se vodena emulzija sapuna iz treće faze ekstrakcije iste pH vrijednosti i temperature, a u trećoj fazi koristi se čista deionizirana voda iste temperature. Tim procesom iz biodizela se ekstrahiraju sapuni te ostale tvari bolje topive u vodi nego u biodizelu – poput glicerola. Iz procesa ekstrakcije izlazi čisti biodizel koji zadovoljava normu u pogledu sadržaja glicerola. Takav

biodizel potrebno je nakon ekstrakcije osušiti, ponajviše zbog previsokog sadržaja vode i metanola. U industriji se sušenje najčešće obavlja u vakuumskoj isparnoj stanici s tekućim filmom. [11]

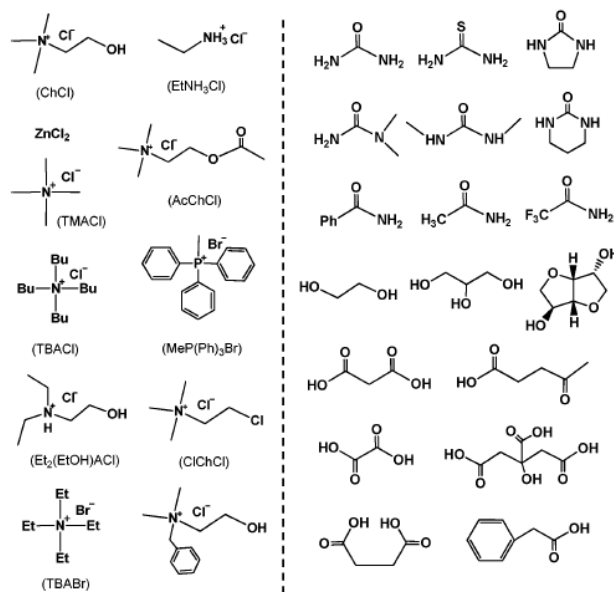
Osim ispiranja vodom, sirovi se biodizel može ispirati smjesom vode i organskog otapala. Ove metode mokrog ispiranja omogućavaju dobivanje biodizela velike čistoće, no koriste se velike količine deionizirane vode što rezultira stvaranjem otpadnih voda. Vrijeme trajanja procesa je dugo i postoji mogućnost stvaranja emulzija kao i reakcije hidrolize estera čime nastaju slobodne masne kiseline. Metode suhog ispiranja, kao što su adsorpcija i ionska izmjena, znatno su jednostavnije za provedbu - smanjuje se količina otpadnih voda te zauzimaju manje prostora. Međutim, iako je uklanjanje sapuna učinkovitije, pročišćeni biodizel je lošije kvalitete od onoga obrađenog metodama mokrog ispiranja jer se ne osigurava zadovoljavajuće uklanjanje glicerola i/ili metanola. Metode zahtijevaju dodatnu opremu te se stvara čvrsti otpad. Kako bi se uklonili nedostaci metoda mokrog i suhog ispiranja, predložene su alternativne metode pročišćavanja biodizela, odnosno membranski procesi te ekstrakcija pomoću ionskih kapljevina ili eutektičkih smjesa. Membranski procesi ne zahtijevaju vodu tako da ne nastaju otpadne vode, a istovremeno je izbjegnuta i emulzifikacija. Međutim, membranski procesi znatno su skuplji od komercijalnih. Ionske su se kapljevine pokazale kao dobra selektivna otapala za uklanjanje lipida, slobodnih masnih kiselina, glicerola, ali i estera masnih kiselina. Eutektička su otapala korištena za uklanjanje glicerola, di- i monoglicerida, vode, katalizatora (KOH) i estera masnih kiselina. Nedostatak korištenja ionskih kapljevina su visoki proizvodni troškovi. Eutektička otapala mogu se višestruko koristiti, ali još nije razvijena učinkovita metoda njihove regeneracije. U prilog im svakako ide velik kapacitet otapanja upravo povezan s višestrukim korištenjem.

U novije vrijeme, pojavom eutektičkih otapala koja pokazuju jako dobra svojstva za ekstrakciju, počelo se razmišljati o tome da se voda zamjeni eutektičkim otapalom. Time bi se smanjio trošak energije potrebne za sušenje odnosno isparavanje vode na kraju. U dosadašnjim istraživanjima najčešće su se koristila eutektička otapala kolin-klorid i etilen-glikol, kolin-klorid i 2,2,2-trifluoracetilamid [12] te kolin-klorid i glicerol [13] i ta otapala dala su zadovoljavajuće rezultate u pogledu uklanjanja slobodnog glicerola iz biodizela te smanjenja ukupnog glicerola.

2.2. EUTEKTIČKA OTAPALA

Eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES) su po definiciji otopine koje karakterizira niža točka tališta od tališta polazišnih komponenata. To sniženje točke tališta povezuje se s interakcijama između tvari koje čine otopinu. Glavne interakcije između molekula upravo su vodikove veze.

Eutektička otapala pripremaju se koristeći dvije do tri komponente koje moraju biti jeftine i sigurne za rukovanje. Sadrže sol te otapalo koje je donor vodikove veze (eng. *Hydrogen bond donor*, HBD). Najčešće korištena sol je kolin-klorid. To je kvarterna amonijeva sol kojoj je glavna odlika neotrovnost te niska cijena. Koristi se kao aditiv pilećoj hrani te se proizvodi u vrlo velikim količinama. [14] Jedini nedostatak vezan za korištenje kolin-klorida jest velika higroskopnost zbog čega je sol prije upotrebe potrebno sušiti. Najčešće korišteni HBD su glicerol i etilen-glikol. Ukoliko se koriste u molarnim omjerima 1:2 s kolin-kloridom komercijalna imena su im glicelin i etalin. [15] Također se koriste fruktoza, glukoza, maleinska kiselina, urea i dr. Slika 5 prikazuje strukture često korištenih soli (lijevo) i donora vodikove veze (desno).



Slika 5 Najčešće korištene soli (lijevo) i donori vodikove veze (desno) za pripremu eutektičkog otapala

2.2.1. SVOJSTVA I PRIMJENA

Eutektička otapala su zauzela značajno mjesto u procesima koji se odvijaju u prisustvu otapala, s obzirom da se smatraju ekološki prihvatljivim otapalima. Da bi se otapalo smatralo ekološkim, ono mora zadovoljiti više kriterija – mora biti lako dostupno, neotrovno, biorazgradivo, mora se moći reciklirati i biti jeftino. Izbor takvih otapala u kemiji prilično je ograničen. Eutektička otapala najčešće su u kapljevitom stanju između sobne temperature i 70 °C. Njihova fizikalno-kemijska svojstva slična su onima klasičnih ionskih kapljevina, ali su za razliku od njih znatno jeftinija i ekološki prihvatljivija. U usporedbi s tradicionalnim organskim otapalima, eutektička otapala nisu lako hlapiva niti zapaljiva što im je velika prednost pri skladištenju.

Budući da se eutektička otapala dobivaju jednostavnim miješanjem najčešće kvarternih amonijevih soli i donora vodikovih veza, vrlo lako se mogu kreirati otapala poželjnih svojstava za točno određenu svrhu.

Jedno od čestih svojstava eutektičkih otopina je visoka viskoznost. Ona ovisi o omjeru soli i HBD-a ali i o samom HBD-u. Izuzev ChCl-EG otapala, većina eutektičkih otapala ima izuzetno visoku viskoznost pri sobnoj temperaturi. Visoka viskoznost posljedica je snažnih vodikovih veza između molekula koje predstavljaju velik otpor gibanju unutar otapala. Eutektička otapala pripremljena s glukozom i fruktozom imaju toliko visoku viskoznost da su skoro neupotrebljiva za bilo kakvu praktičnu upotrebu.

Zbog prilično visokih viskoznosti eutektička otapala često pokazuju vrlo lošu ionsku vodljivost pri sobnoj temperaturi, ali povećanjem temperature ona značajno raste, kao i povećanjem udjela soli u otapalu.

Gustoće eutektičkih otapala više su od gustoća donora vodikovih veza. Ta pojava može se objasniti teorijom šupljina (eng. *hole theory*). Unutar strukture HBD-a postoje šupljine koje se miješanjem sa soli popune i konačna struktura rezultira većom gustoćom otapala. Omjer soli i HBD-a također ima učinak na gustoću – povećanjem udjela soli gustoća otapala se smanjuje.

Bitno svojstvo je također i pH vrijednost, jer otopine visoke pH vrijednosti ne mogu biti smatrane ekološki prihvatljivima, jer zahtijevaju posebne uvjete skladištenja i rukovanja.

Površinska napetost prati isti trend kao i viskoznost, s obzirom na to da ovisi o snazi međumolekularnih djelovanja odnosno vodikovih veza.

Primijećeno je da eutektička otapala imaju vrlo dobru sposobnost otapanja CO₂ što im omogućuje primjenu u separaciji i pročišćavanju plinova, katalizi i sl. Sposobnost vezivanja CO₂ ovisi o tlaku, temperaturi i udjelu soli u otapalu. Također je primijećena dobra sposobnost otapanja metalnih oksida što im otvara mogućnost primijene u procesima recikliranja metala. Što se topljivosti tiče, u literaturi se spominju pokušaji otapanja nekih lijekova poput griseofulvina, danazola, itraconazola i dr. u ChCl-urea i ChCl-maleinska kiselina i topljivosti su bile veće u otapalima nego u vodi. Također se navodi da je nedavno otkriveno kako su i obećavajuća otapala za nukleinske kiseline. [16]

Zbog visoke polarnosti eutektička otapala primjenu nalaze i u ekstrakciji preostalog glicerola iz biodizela. Osim toga, eutektička su otapala korištena kao katalizator u procesu predobrade sirovine za sintezu biodizela, kao pomoćno otapalo te za uklanjanje ostalih nečistoća iz biodizela. [17] Ovaj rad bavi se ekstrakcijom glicerola upotrebom eutektičkog otapala ChCl-EG (1:2,5).

Zbog vrlo sličnih svojstava s ionskim kapljevina, eutektička otapala istražuju se kao potencijalna otapala u katalitičkim reakcijama kako bi zamijenila tradicionalna otapala poput kloroforma ili metanola. Također je zanimljiva njihova potencijalna primjena u organskim sintezama.

Prva istraživanja povezana s ionskim kapljevina bila su upravo u elektrokemiji pa je logično da je primjena eutektičkih otapala u toj grani vrlo zanimljiva znanstvenicima. Potencijalne primjene sežu od elektrolita za elektrodepoziciju metala do otapala za elektrokemijske reakcije i za elektropoliranje (otapanje metala).

Eutektička otapala također nalaze primjenu u sintezi materijala. Tu mogu poslužiti i kao otapalo i kao „predložak“ (eng. *template*). U literaturi se navodi primjena u sintezi metalnih fosfata i fosfita otvorenih razgranatih struktura, metal-organskih mreža te različitih nano-čestica. [16]

3.1. CILJ RADA

Cilj eksperimentalnog dijela bio je:

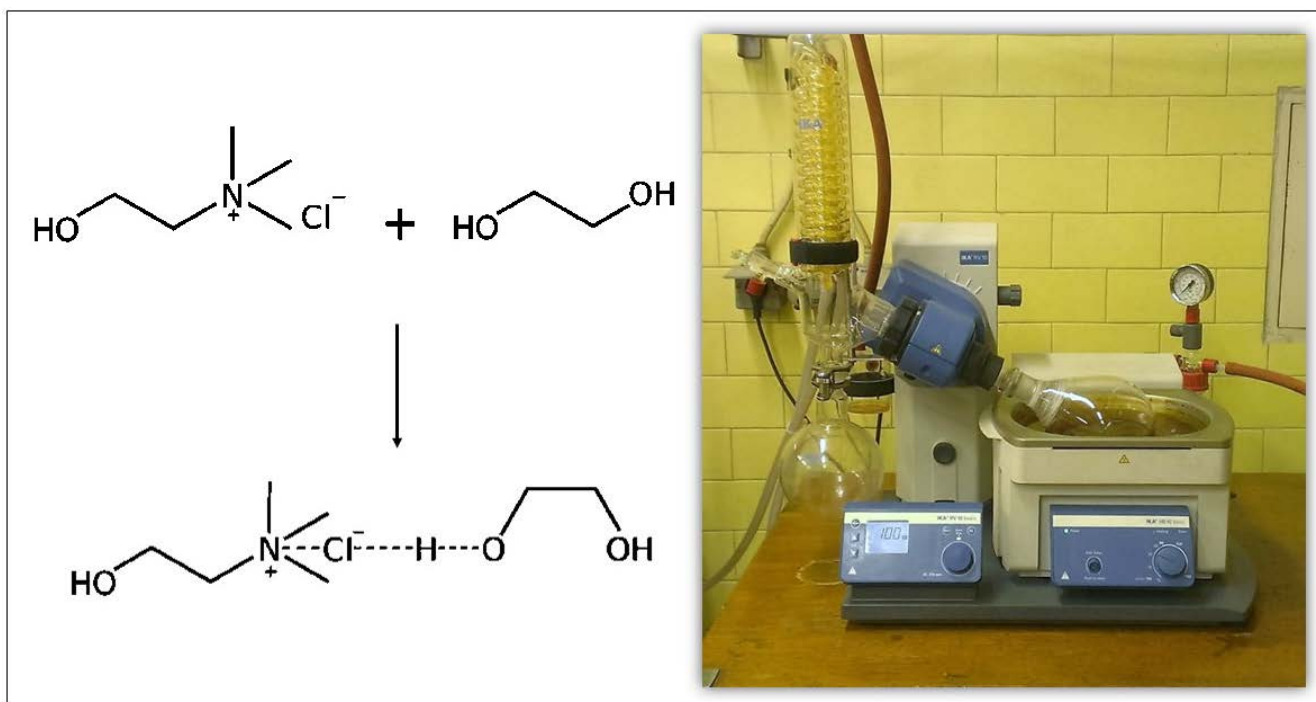
- Pripremiti eutektičko otapalo kolin-klorid/etilen-glikol u molarnom omjeru 1:2,5
- Izmjeriti svojstva otapala u funkciji temperature i udjela vode

- Sintetizirati biodizel iz četiri različite sirovine
 - Sirovina 1: čisto ulje
 - Sirovina 2: ulje korišteno za prženje krumpirića
 - Sirovina 3: ulje korišteno za pripremu krafni
 - Sirovina 4: ulje korišteno za prženje krumpirića s paprikom

- Provesti šaržnu ekstrakciju pri različitim hidrodinamičkim uvjetima, omjerima otapala i biodizela te različitim vremenima trajanja procesa
- Provesti kontinuiranu ekstrakciju pri konstantnim protocima otapala i biodizela uz različit broj pulzacija u minuti

- Analizirati uzorke te odrediti utjecaj sirovina i uvjeta provedbe ekstrakcije na uspješnost uklanjanja glicerola

3.2. PRIPREMA OTAPALA



Slika 6 Shema pripreme otapala (lijevo); rotavapor u kojem se priprema otapalo (desno)

Eutektičko otapalo sastoji se od kolin-klorida i etilen-glikola u molarnom omjeru 1:2,5.

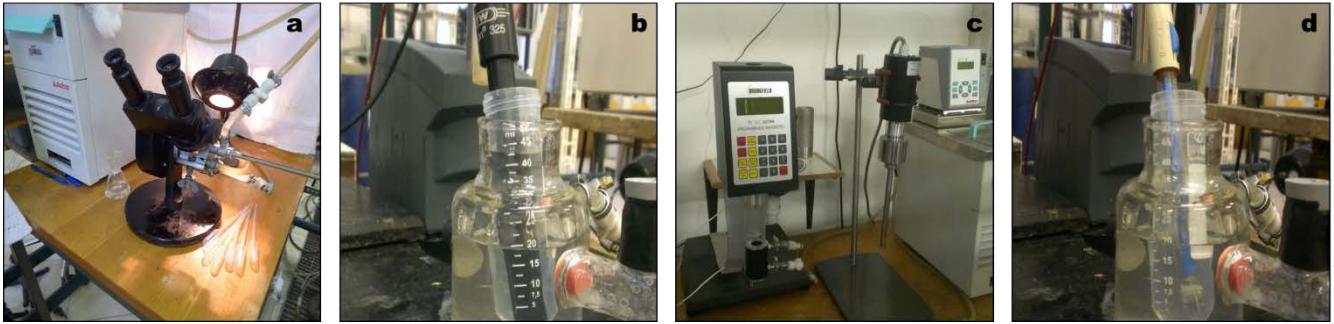
Prije pripreme otapala kolin-klorid i etilen-glikol bilo je potrebno 8 sati sušiti u sušioniku pri 60 °C pod vakuumom jer su obje kemikalije prilično higroskopne, odnosno vežu na sebe vlagu iz zraka. Nakon sušenja i hlađenja na sobnu temperaturu kemikalije su odvagane u tikvicu s okruglim dnom zapremnine 1L.

Tikvica je postavljena na rotavapor (Slika 6, desno) gdje se pri 60 °C dva i pol sata vrtila pod vakuumom. Nakon toga otapalo je ostavljeno da se ohladi na sobnu temperaturu i potom prebačeno u spremnik koji je dobro zatvoren kako bi spriječio kontaminaciju vlagom.



Slika 7 Pripremljeno otapalo

3.3. ISPITIVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA OTAPALA TE UTJECAJ DODATKA VODE



Slika 8 a) Refraktometar Abbé, Carl Zeiss Jena; b) inoLab pH/cond 740 WTW – sonda za određivanje vodljivosti; c) Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer; d) inoLab pH/cond 740 WTW – sonda za određivanje pH

Nakon pripreve otapala izmjerena su mu svojstva. Budući da otapalo ChCl-EG omjera 1:2,5 nije često korišteno u literaturi (popularnije je otapalo omjera 1:2 komercijalnog naziva etalin), ispitana su i svojstva nakon dodatka vode kako bi ti podaci ostali zabilježeni za buduće uporabe otapala.

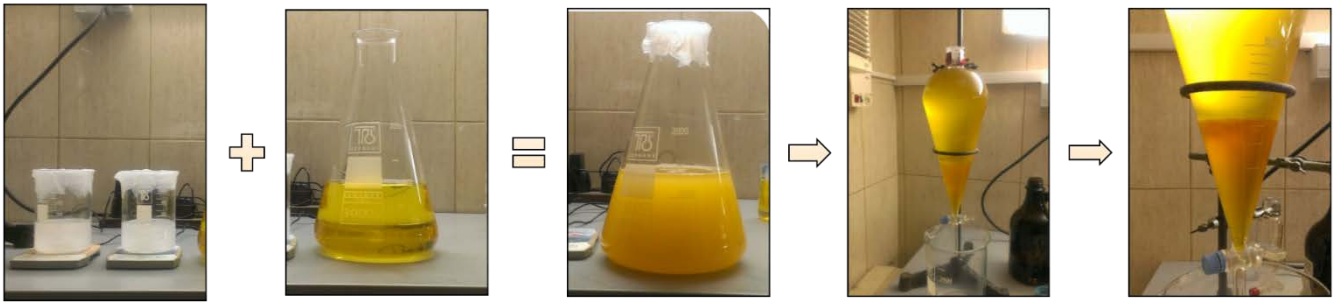
Pripremljene su otopine s 10 %, 30 % te 50 %(mas) vode. Svojstva su izmjerena u rasponu temperatura od 15 do 55 °C.

Uzorci otapala prebačeni su u plastičnu kivetu, termostatirani na određenu temperaturu te su im određena svojstva, redom: indeks loma (Slika 8 a), električna provodnost (Slika 8 b) te pH vrijednost (Slika 8 d).

Paralelno s tim mjerenjima mjerena je viskoznost na viskozimetru (Slika 8 c). 8mL uzorka otpipetirano je u kivetu viskozimetra i termostatirano na traženu temperaturu.

Budući da je u laboratoriju uočeno da otapalo ChCl-EG u omjeru 1:2 počinje kristalizirati pri 15 °C, provjerena je postojanost otapala korištenog u radu tako što je uzorak otapala ostavljen preko noći u frižderu na približno 4 °C.

3.3. SINTEZA BIODIZELA



Slika 9 Sinteza biodizela iz čistog suncokretovog ulja



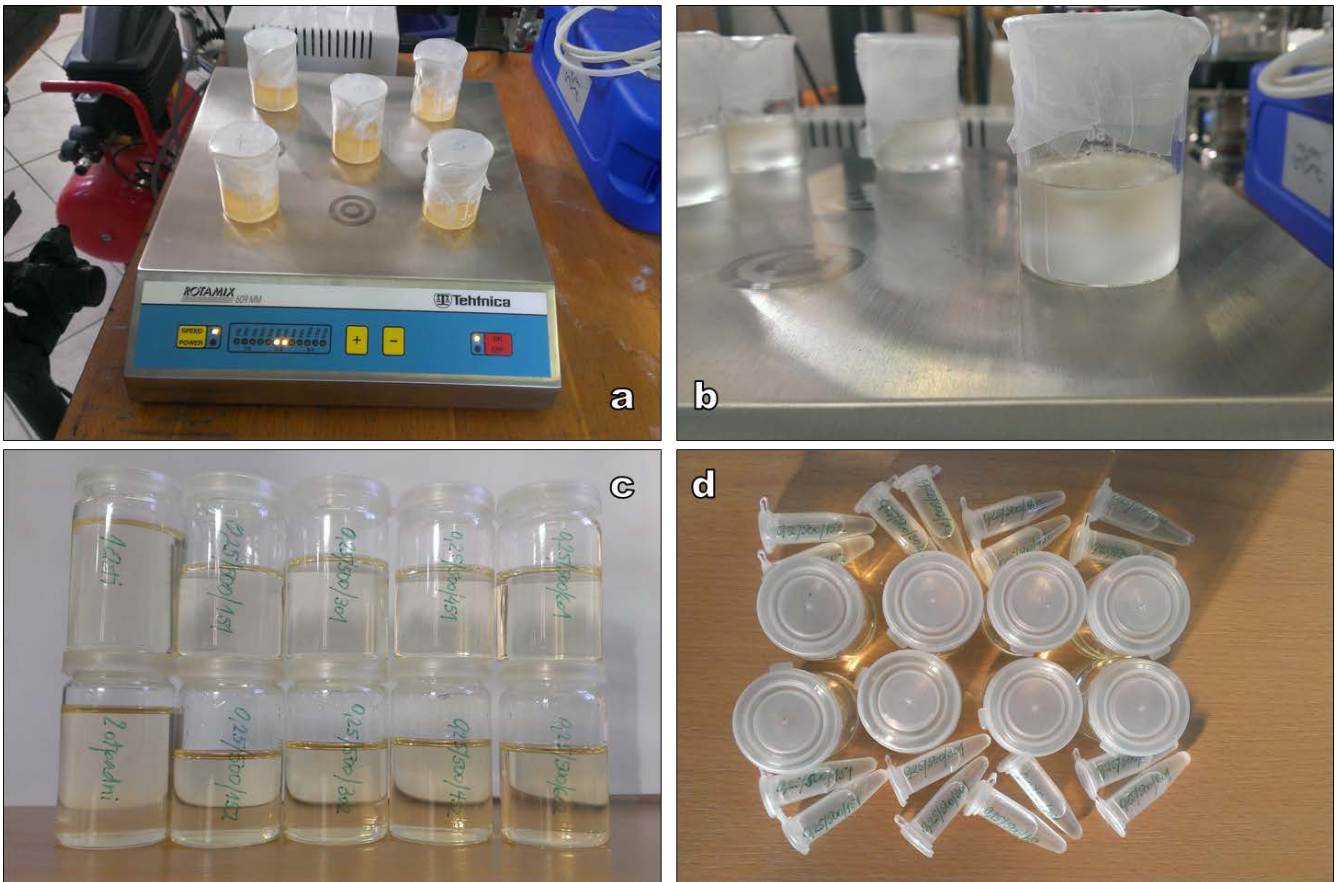
Slika 10 Sinteza biodizela iz otpadnog suncokretovog ulja: a) Reakcijska smjesa u čaši; b) Reakcijska smjesa u lijevku; c) biodizel nakon separacije (gornja faza)

Za sintezu biodizela korišteno je suncokretovo ulje marke Zvijezda, odnosno četiri varijacije toga ulja: čisto ulje, ulje korišteno za pripremu krumpirića, ulje korišteno za pripremu krafni te ulje korišteno za pripremu krumpirića s paprikom.

Pripremljena je otopina 0,6 g NaOH u 20 mL metanola. Dodan je magnetič te je otopina 2 sata miješana na magnetskoj miješalici. Ulje je profiltrirano kroz nekoliko slojeva gaze kako bi se uklonile potencijalne krute čestice koje su mogle zaostati od pripreme hrane. Uzorak od 100 mL ulja zagrijan je u vodenoj kupelji na 55-60 °C te nakon toga prebačen u Erlenmeyerovu tikvicu. Dodana je otopina NaOH u metanolu te je sve skupa nekoliko minuta snažno miješano i zatim prebačeno u lijevak za odjeljivanje gdje je ostavljeno da odstoji preko noći. Iz lijevka za odjeljivanje ispušten je glicerol (donja faza) te je zatim uzet biodizel kao gornja faza. Biodizel je potom dobro zatvoren kako bi se osiguralo da ne dođe do kontaminacije tvarima iz okoliša.

Sinteza biodizela za kontinuirani eksperiment rađena je prema istom receptu u 20 puta većem omjeru (Slika 9). Sinteza biodizela iz ulja od krafni te od krumpirića s paprikom (Slika 10) rađena je samo za potrebe šaržne ekstrakcije kako bi se vidjela razlika između produkata iz različitih sirovina.

3.4. ŠARŽNA EKSTRAKCIJA



Slika 11 a) i b) različiti uzorci tijekom šaržne ekstrakcije na miješalici; c) uzorci nakon ekstrakcije u staklenim bočicama d) uzorci nakon ekstrakcije u plastičnim kivetama, spremni za daljnje analize

Biodizel iz čistog te biodizel iz ulja korištenog za pripremu krumpirića (dalje u tekstu biodizel 1 i biodizel 2) korišteni su u ekstrakciji pri različitim uvjetima. Biodizeli iz ulja za pripremu krafni te krumpirića s paprikom (biodizel 3 te biodizel 4) korišteni su samo pri jednoj ekstrakciji kako bi se napravila usporedba s biodizelom 2.

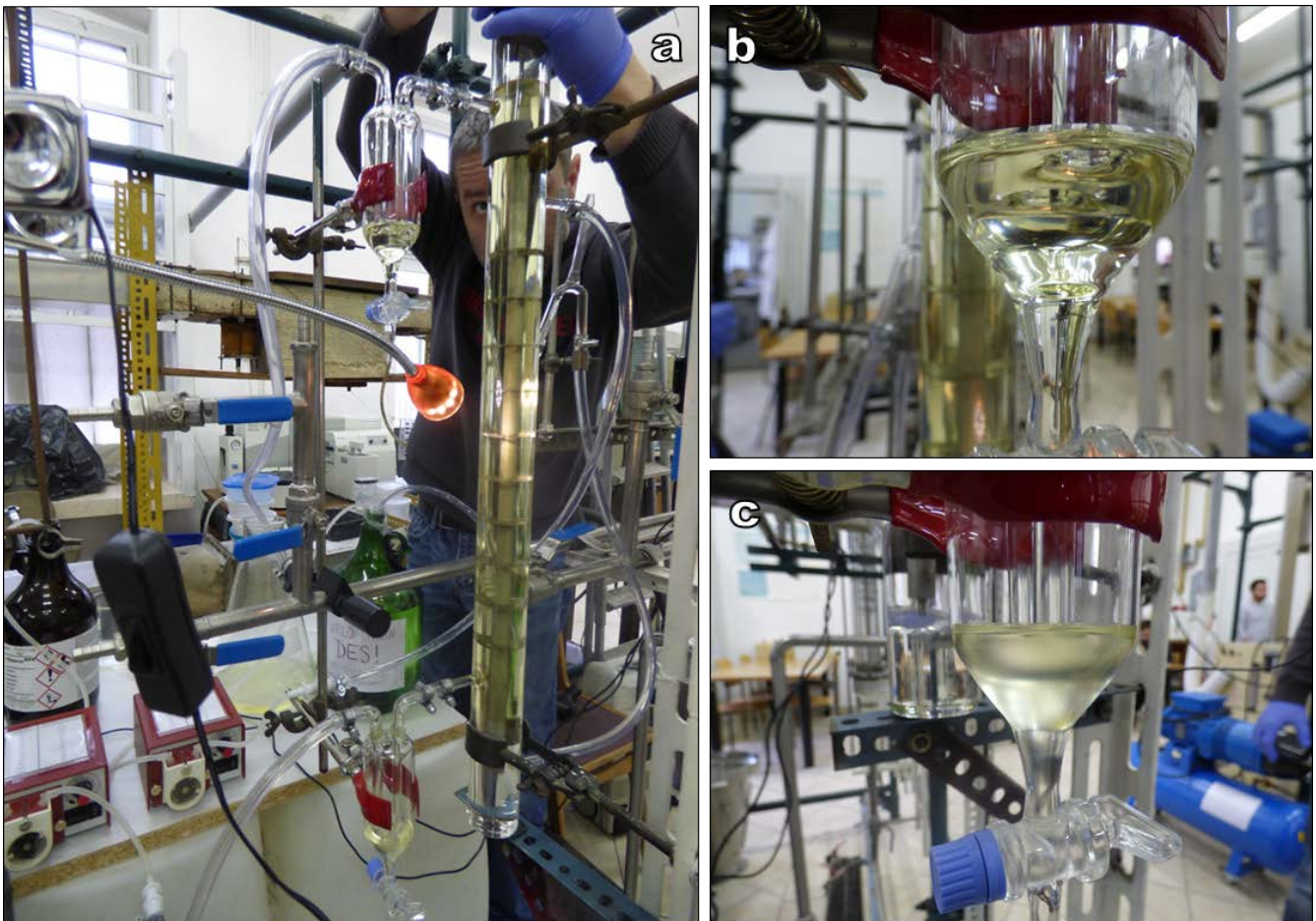
Odvagani su uzorci biodizela i otapala u čaši, dodan im je magnetič, čaša je dobro pokrivena parafilmom te je ekstrakcija provedena na miješalici pri točno određenim uvjetima.

Ekstrakcija se odvijala pri različitim uvjetima provedbe procesa(Slika 11, a i b):

- 30 minuta pri različitim hidrodinamičkim uvjetima odnosno različitim brzinama vrtnje magnetiča na miješalici: 150, 300, 500 te 700 okretaja u minuti, pri masenom omjeru otapalo:biodizel 0,25:1.
- 30 minuta na 500 okretaja u minuti pri različitim masenim omjerima otapalo:biodizel: 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1 te 1,00:1.
- u omjeru 0,25:1 na 500 okretaja po minuti u trajanju od: 15, 30, 45 i 60 minuta.

Uzorci su nakon ekstrakcije prebačeni u staklene bočice i plastične kivete (Slika 11, c i d).

3.5. KOLONSKA EKSTRAKCIJA



Slika 12 a) Kolona za kontinuiranu ekstrakciju; b) Gornji separator (izlaz biodizela iz kolone); c) Donji separator (ulaz biodizela u kolonu)

Slika 12 a) prikazuje kolonu za ekstrakciju s dva separatora (gornji – b; donji – c). Kroz kolonu protustrujno struje biodizel i otapalo. Kao lakša faza biodizel se uvodi na dnu kroz donji separator, a izlazi na vrhu – prolazeći kroz gornji separator. Otapalo se uvodi na vrhu te izlazi na dnu. Kolona je opremljena pulzirajućim pliticama koje osiguravaju dobar međufazni kontakt, odnosno povećavaju međufaznu površinu između biodizela i otapala. Na gornju odvodnu cijev (gdje izlazi otapalo) spojena je Y-cijev kojom se regulira visina ukupne kapljevine u koloni, odnosno aktivna visina kolone. Protok biodizela i otapala iz njihovih spremnika osiguravaju dvije pumpe. Broj pulzacija u minuti regulira se otpornikom na elektromotoru.

Kontinuirani eksperimenti provedeni su s dvije litre biodizela 1 i jednom litrom biodizela 2 te s pet litara otapala.

Protoci biodizela i otapala držani su konstantnima dok je broj pulzacija u minuti bio promjenjiva varijabla. Uzorci su uzimani svakih 5 minuta a ukupno je uzeto 6 uzoraka za svaki eksperiment (0 – 25 minuta).

3.6. ANALITIČKE TEHNIKE

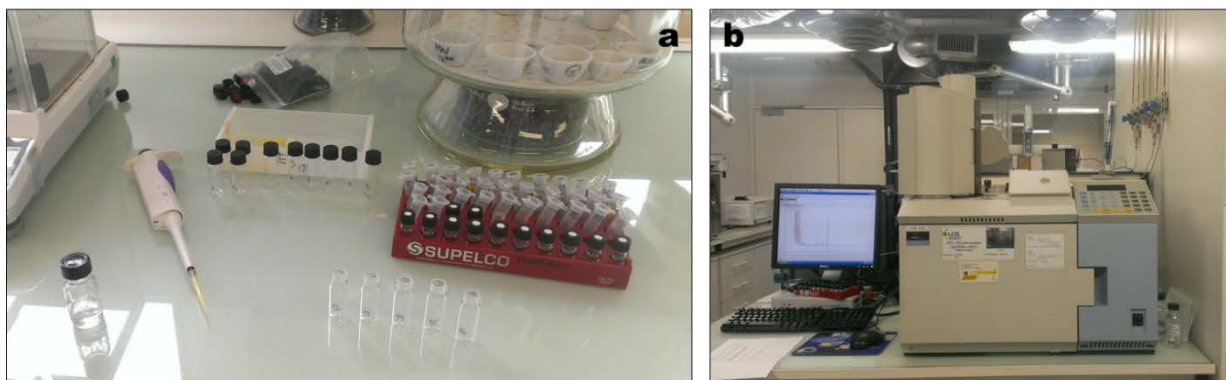
3.6.1. FTIR ANALIZA



Slika 13 Spektrometar Bruker VERTEX 70

Kvalitativna analiza biodizela provodi se pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourirerovom transformacijom signala povezanog na toplinske metode za simultanu plinsku analizu ili skraćeno FTIR-TG- DSC/ DTA- EGA analiza. Analize uzoraka provedene su na spektrometru Bruker VERTEX 70 na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Uređaj je povezan s računalom koje pomoću programa upravlja sustavom. Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira.

3.6.2. PLINSKA KROMATOGRAFIJA



Slika 14 a) Priprema uzoraka; b) Kromatograf Perkin Elmer

Analiza koncentracije glicerola i glicerida provedena je na plinskom kromatografu Perkin Elmer u laboratoriju LCA na INP-Toulouse (Slika 14 b) uz heptadekan kao standard. Standardna otopina pripremljena je od 50 mg heptadekana i 5 mL kloroforma. Uzorci su pripremljeni na sljedeći način: na 6 mg uzorka dodano je 40 μ L standardne otopine te 4 mL kloroforma. Bočica je dobro promiješana.

Zatim je u malu bočicu (Slika 14 a) otpipetirano 160 μL pripremljene otopine te 40 μL N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida.

Plin nosioc je helij ($P=15$ psi), a korištena je kolona CP Sil 8 CB low bleed MS (Varian) duljine 15 m, unutarnjeg promjera 0,32 mm, debljine filma 25 μm . Injektor je prvih pola minute na 55 $^{\circ}\text{C}$, a zatim brzinom od 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ postiže temperaturu od 340 $^{\circ}\text{C}$ na kojoj se zadržava sljedećih 40 minuta. Peć je prvih pola minute na 55 $^{\circ}\text{C}$, nakon čega se brzinom od 80 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zagrijava do 360 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura plameno-ionizacijskog detektora je 365 $^{\circ}\text{C}$. Volumen uzorka za analizu je 1 μL (uzima ga *autosampler*).

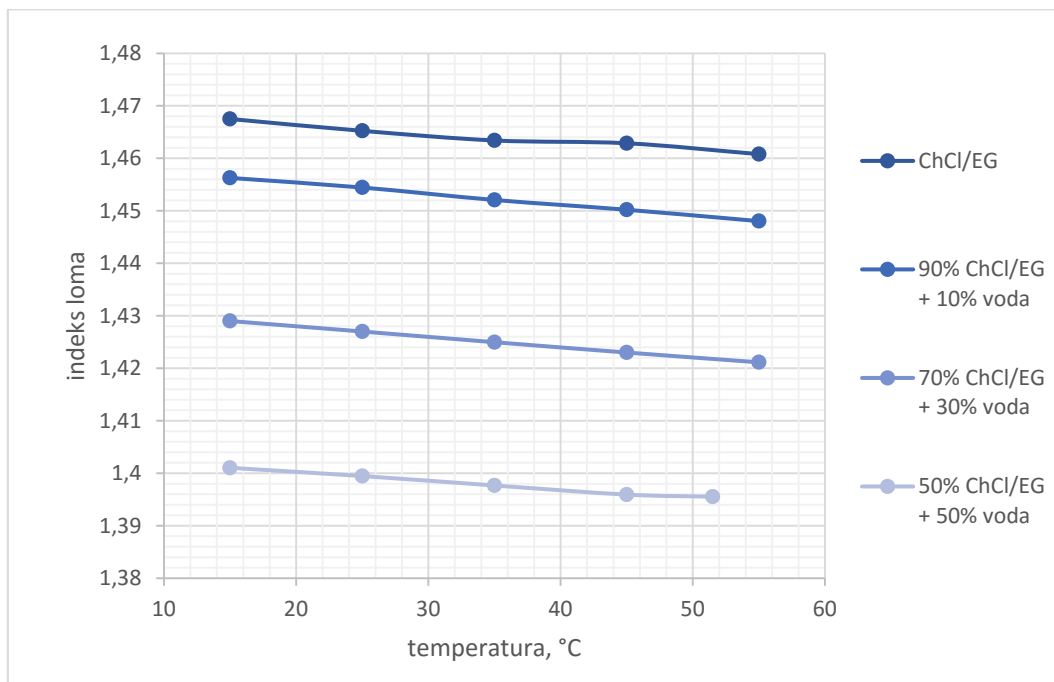
3.6.3. NMR ANALIZA

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (spektroskopija NMR) je analitička metoda koja koristi magnetska svojstva jezgri pojedinih atoma za analizu fizičkih i kemijskih svojstava molekule u kojoj se atomi nalaze. Bazira se na fenomenu nuklearne magnetske rezonancije i omogućuje detaljnu informaciju o strukturi, dinamici i kemijskom okolišu molekule. Uređaj korišten za NMR spektroskopiju analizira uzorke eutektičke smjese prije i poslije ekstrakcije jednodimenzionalnom tehnikom H-1. NMR Spektrometar *Bruker Avance 300*, prikazan je na slici 15. Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31 s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznosi 32768, a digitalna rezolucija 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10 s.

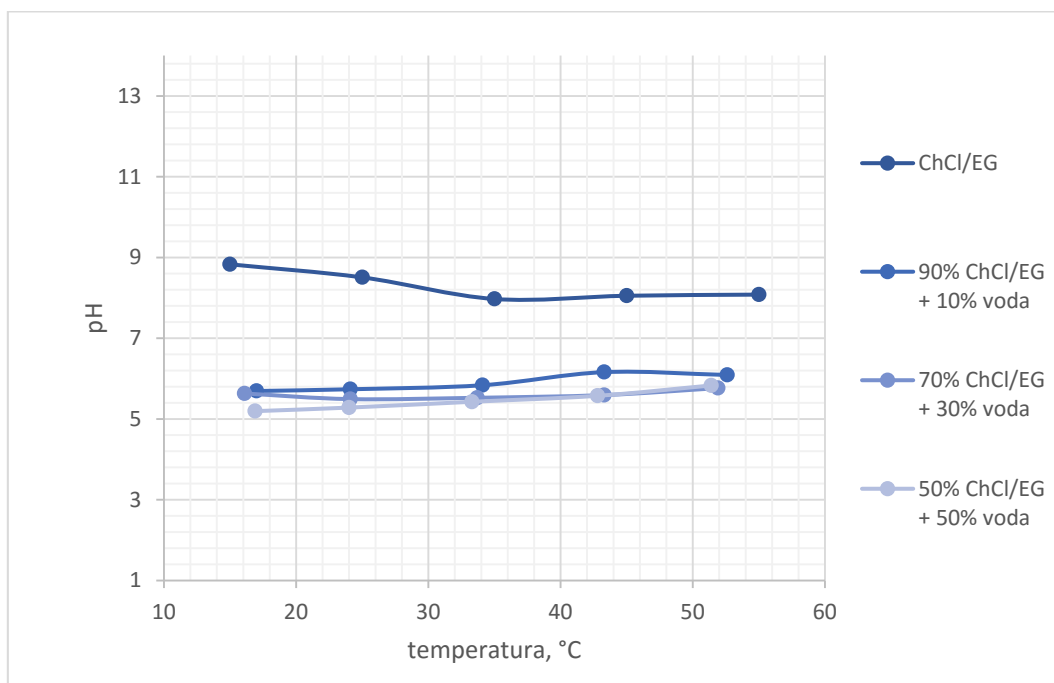


Slika 15 ^1H NMR Spektrometar *Bruker Avance 300*

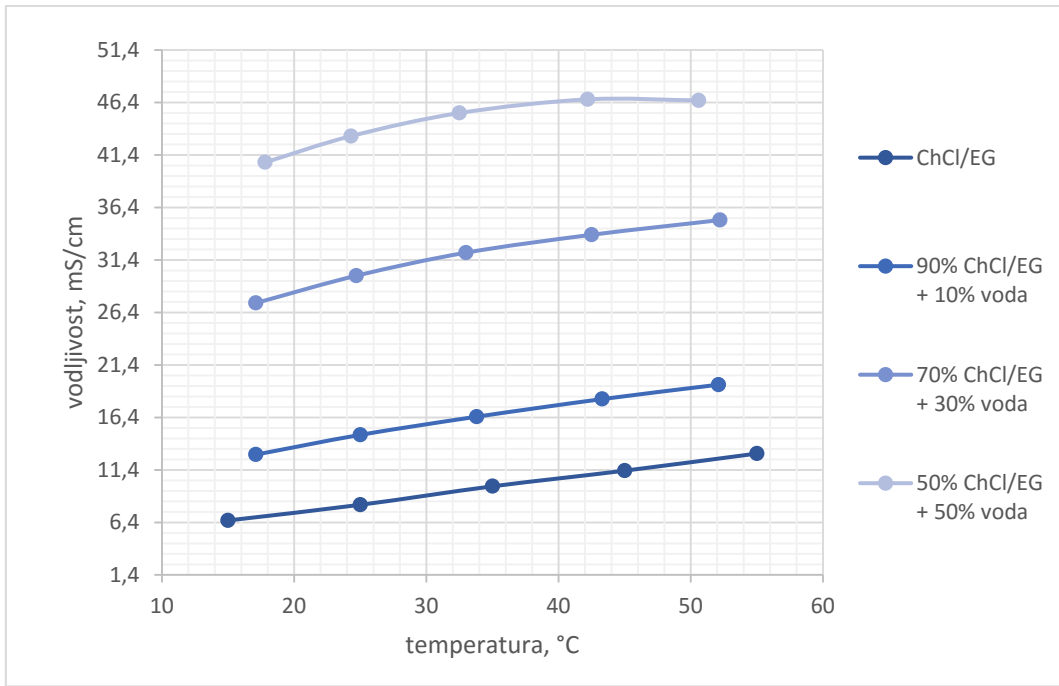
4.1. FIZIKALNA SVOJSTVA OTAPALA TE UTJECAJ DODATKA VODE



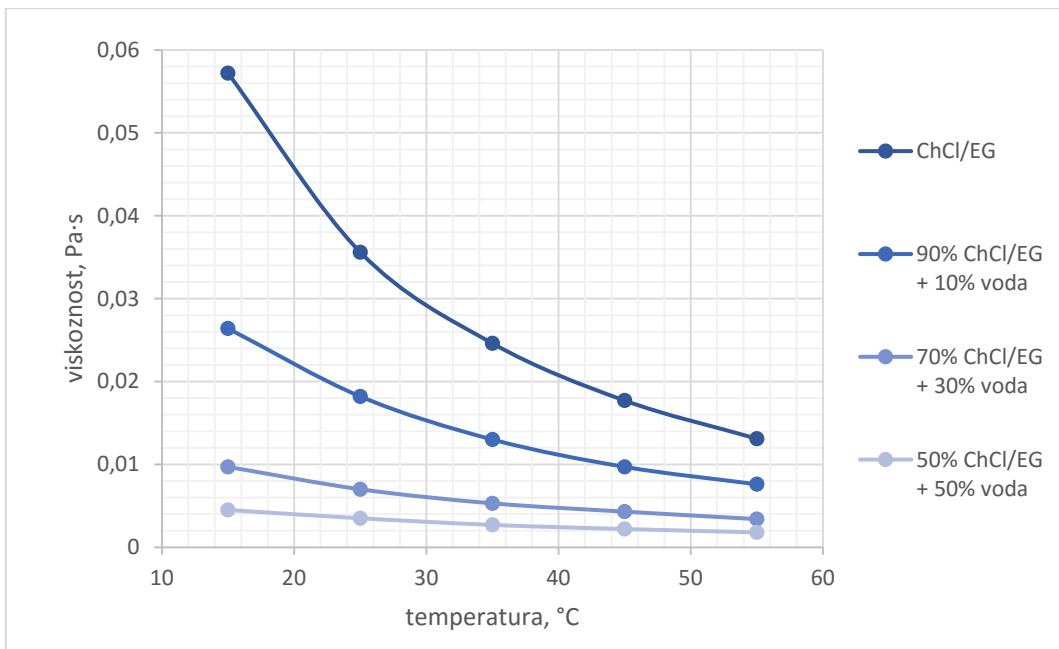
Slika 16 Utjecaj temperature i udjela vode na indeks loma eutektičkog otapala ChCl-EG



Slika 17 Utjecaj temperature i udjela vode na pH vrijednost eutektičkog otapala ChCl-EG



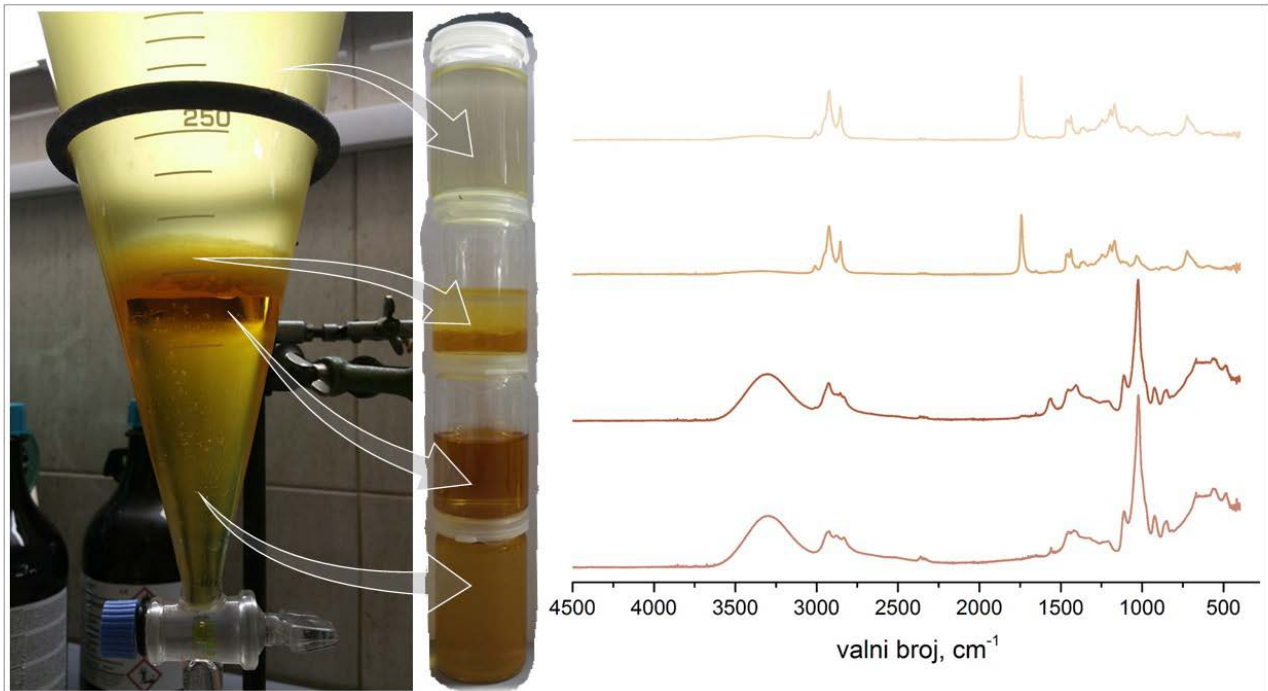
Slika 18 Utjecaj temperature i udjela vode na vodljivost eutektičkog otapala ChC-EG



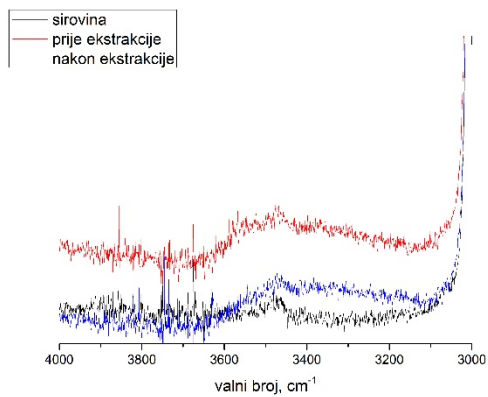
Slika 19 Utjecaj temperature i udjela vode na viskoznost eutektičkog otapala ChC-EG

4.2. ANALIZA SASTAVA BIODIZELA

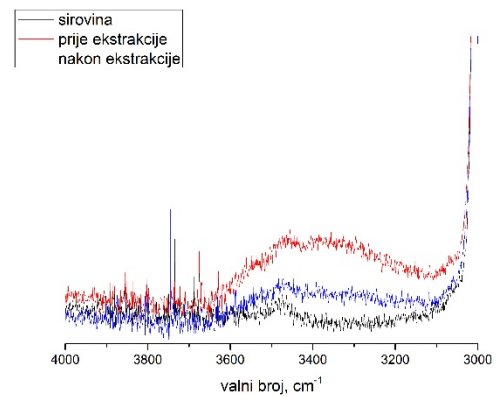
4.2.1. FTIR



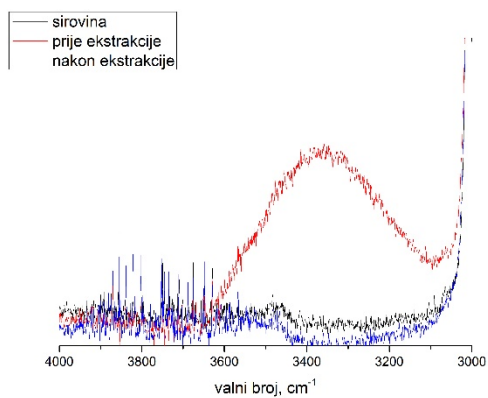
Slika 20 Slojevi u lijevku nakon sinteze biodizela te njihov FTIR spektar



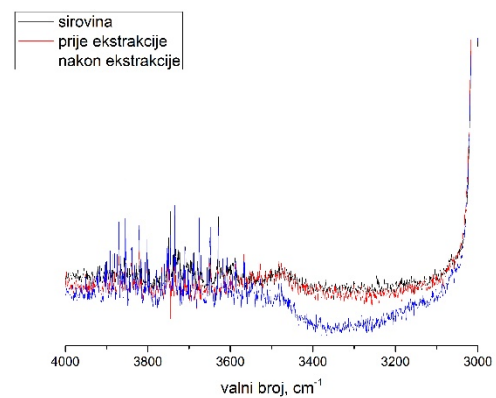
Slika 21 Dio FTIR spektra za biodizel 1



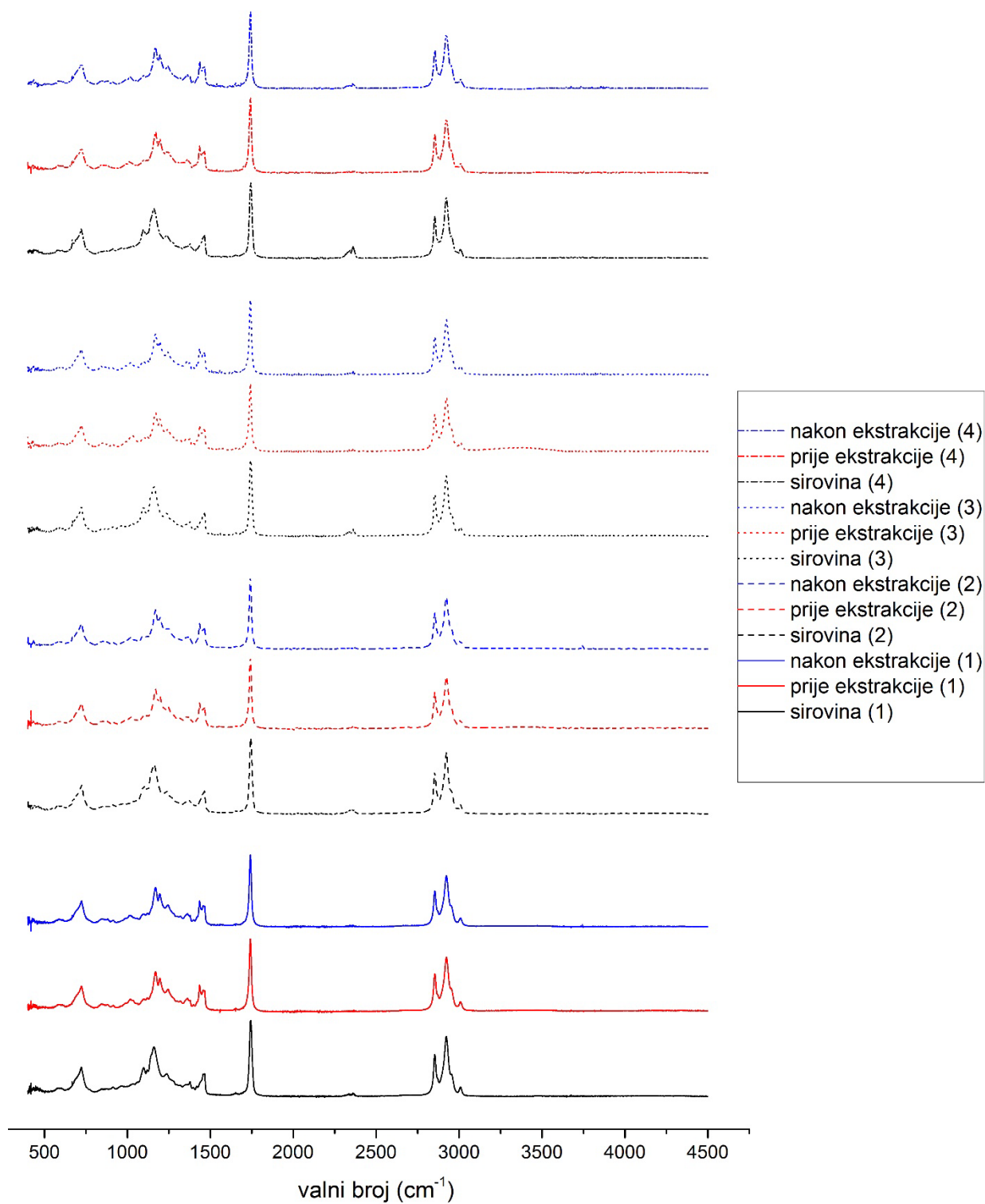
Slika 22 Dio FTIR spektra za biodizel 2



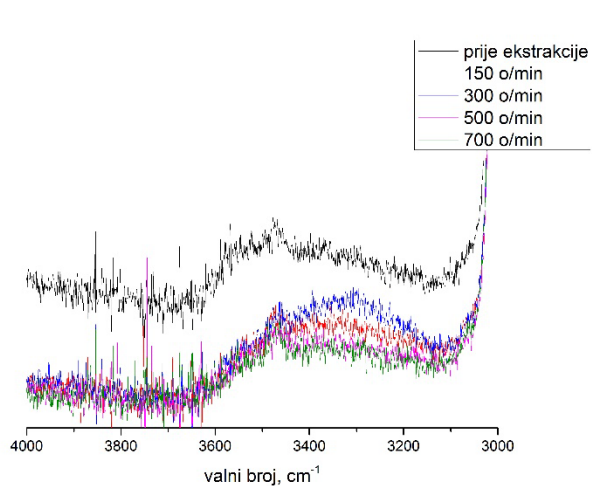
Slika 23 Dio FTIR spektra za biodizel 3



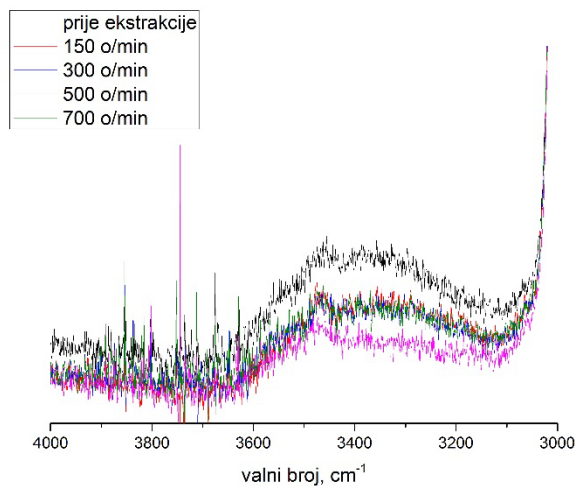
Slika 24 Dio FTIR spektra za biodizel 4



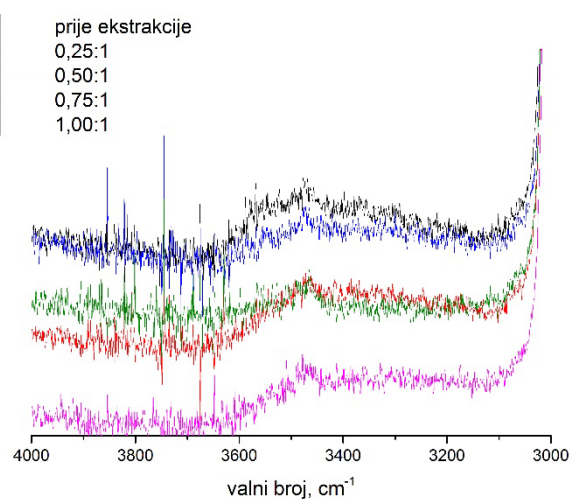
Slika 25 FTIR spektri za sve četiri vrste sirovine (crno), biodizela nakon sinteze (crveno) i biodizela nakon ekstrakcije (plavo)



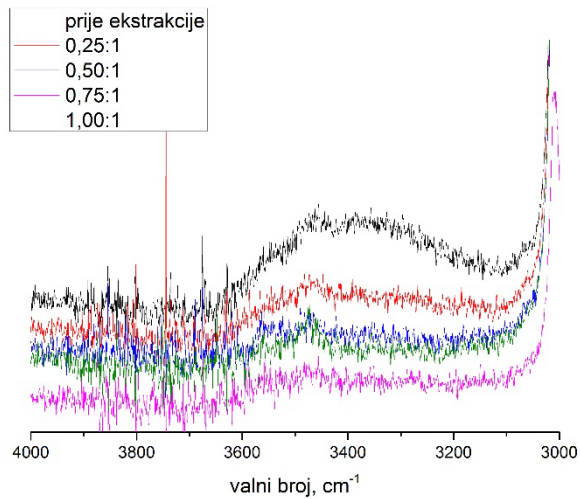
Slika 26 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri različitim brzinama vrtnje miješala



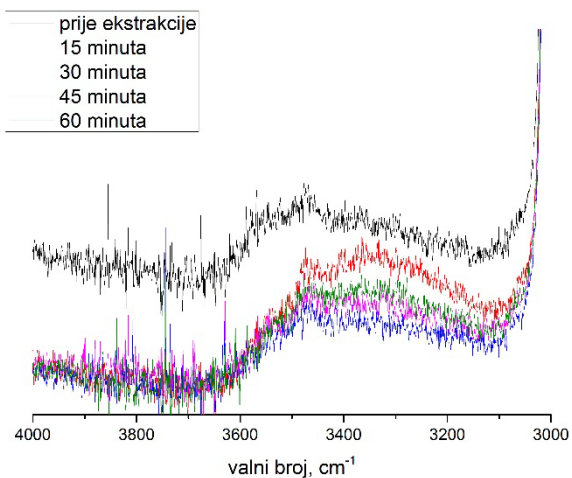
Slika 27 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri različitim brzinama vrtnje miješala



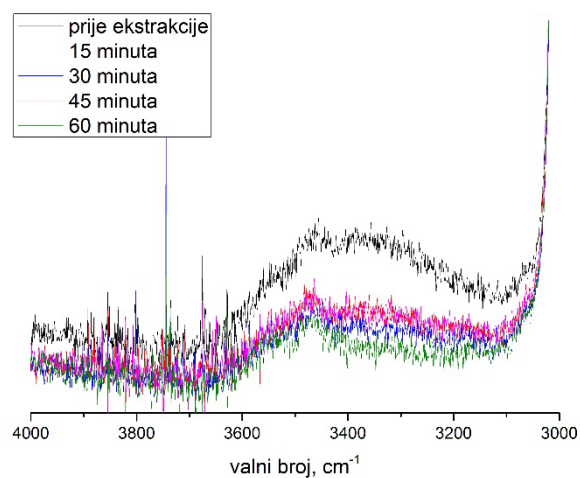
Slika 28 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri različitim omjerima otapala i biodizela



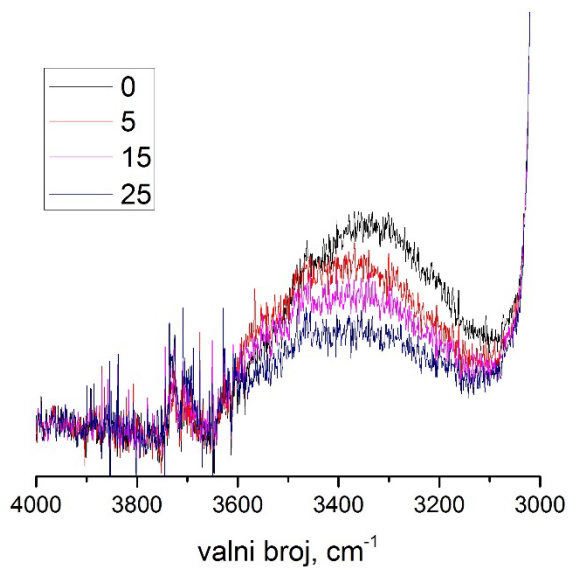
Slika 29 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri različitim omjerima otapala i biodizela



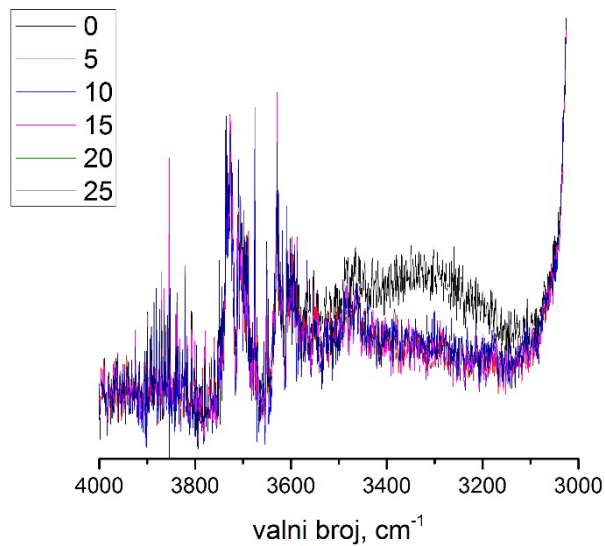
Slika 30 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri različitim vremenima provedbe ekstrakcije



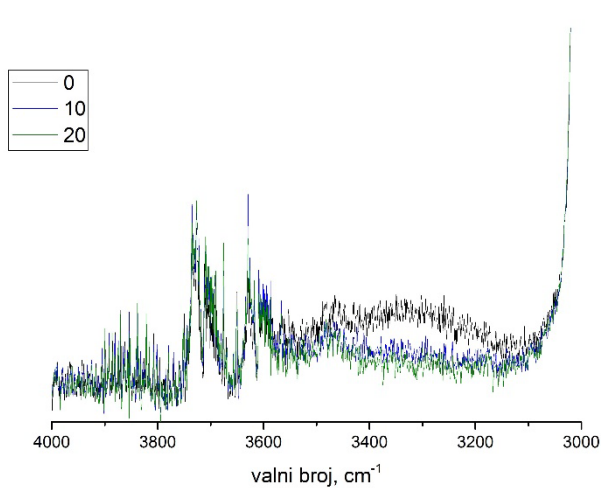
Slika 31 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri različitim vremenima provedbe ekstrakcije



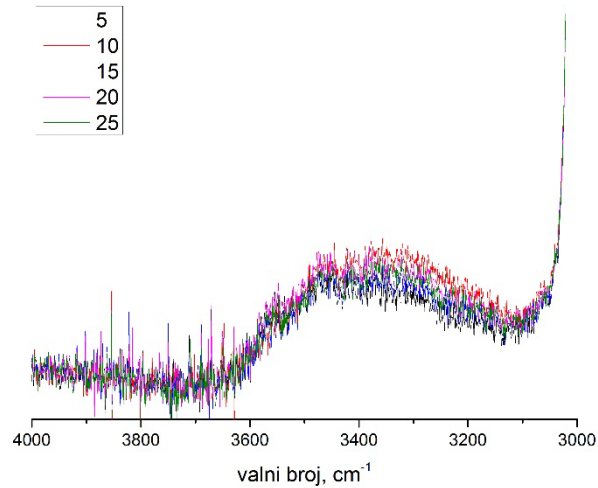
Slika 32 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri 32 pulzacije u minuti



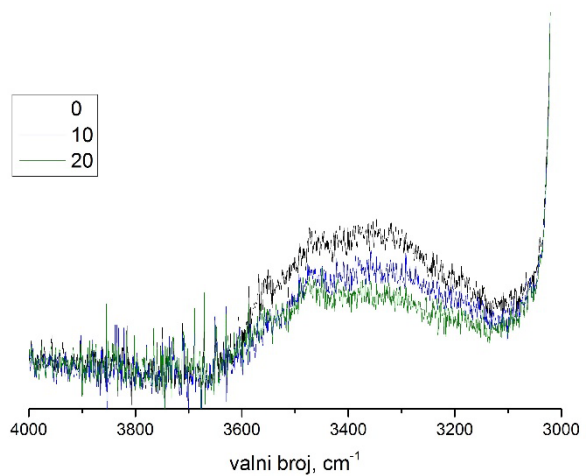
Slika 33 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri 48 pulzacija u minuti



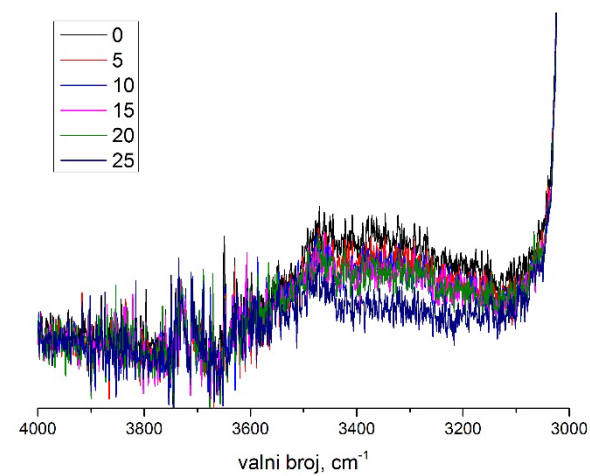
Slika 34 FTIR spektri za biodizel 1 nakon ekstrakcije pri 30 pulzacija u minuti



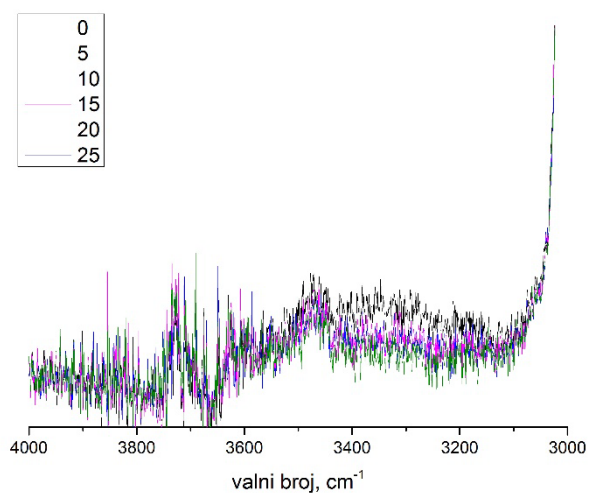
Slika 35 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri 27 pulzacija u minuti



Slika 36 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri 34 pulzacije u minuti

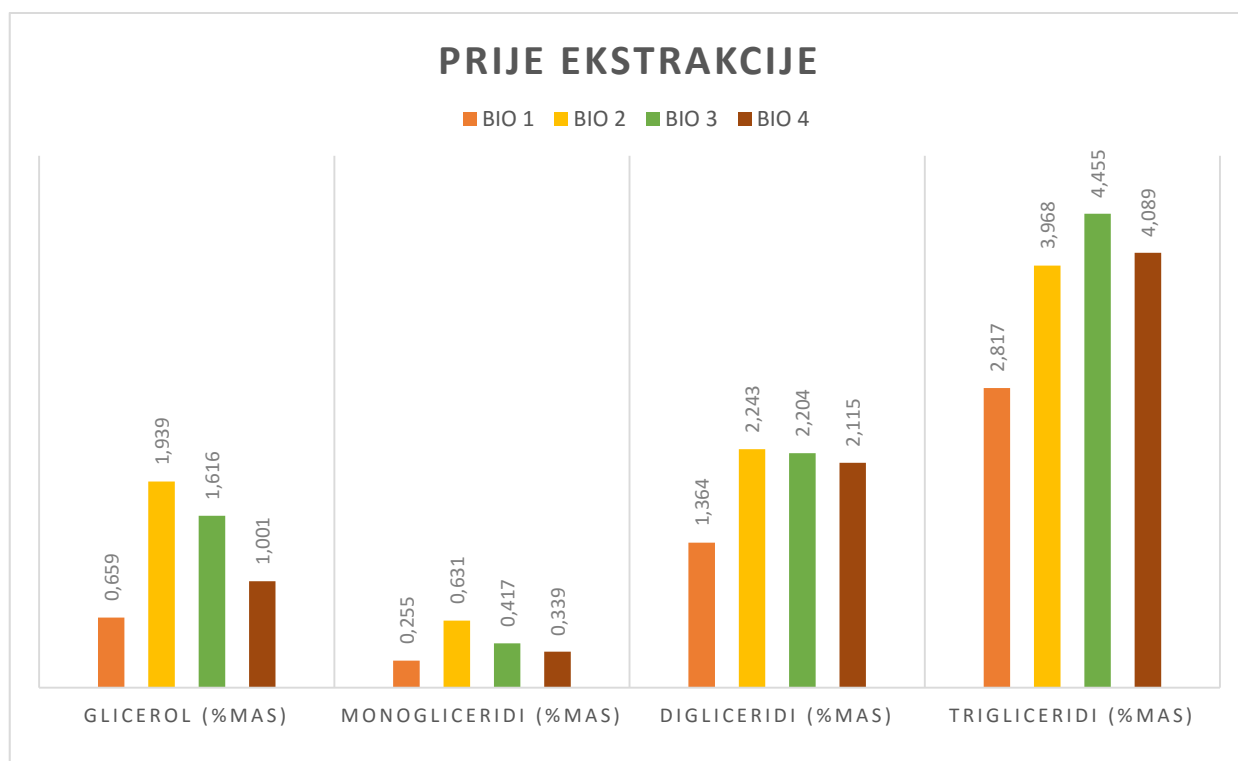


Slika 37 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri 54 pulzacije u minuti

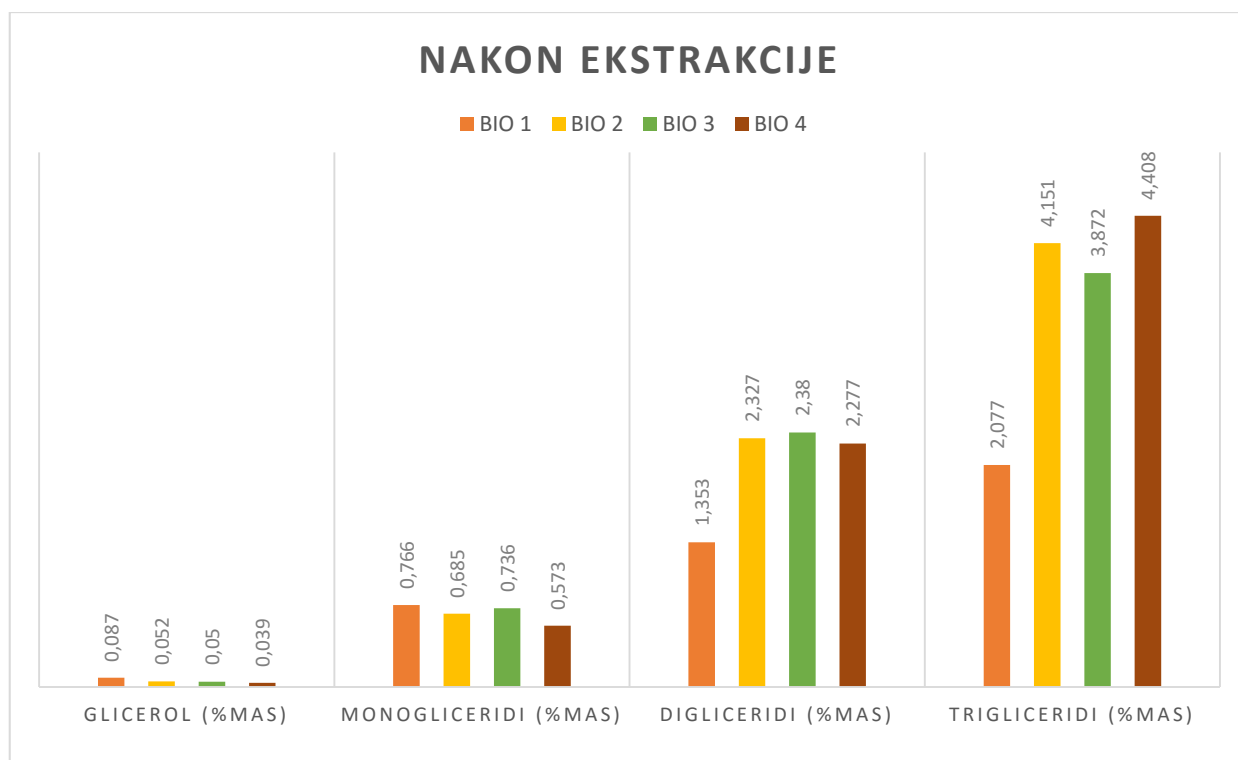


Slika 38 FTIR spektri za biodizel 2 nakon ekstrakcije pri 63 pulzacije u minuti

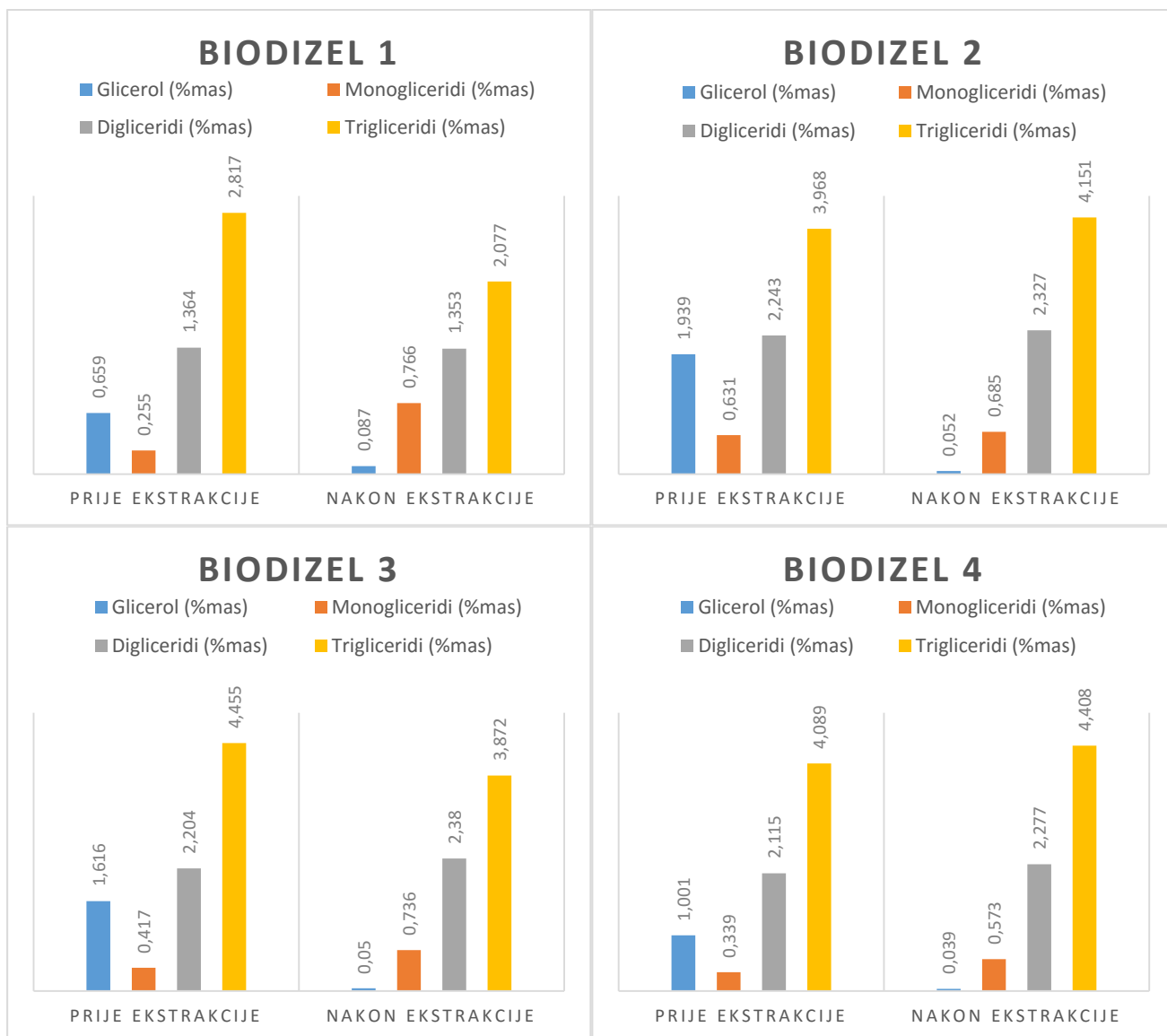
4.2.2. PLINSKA KROMATOGRAFIJA



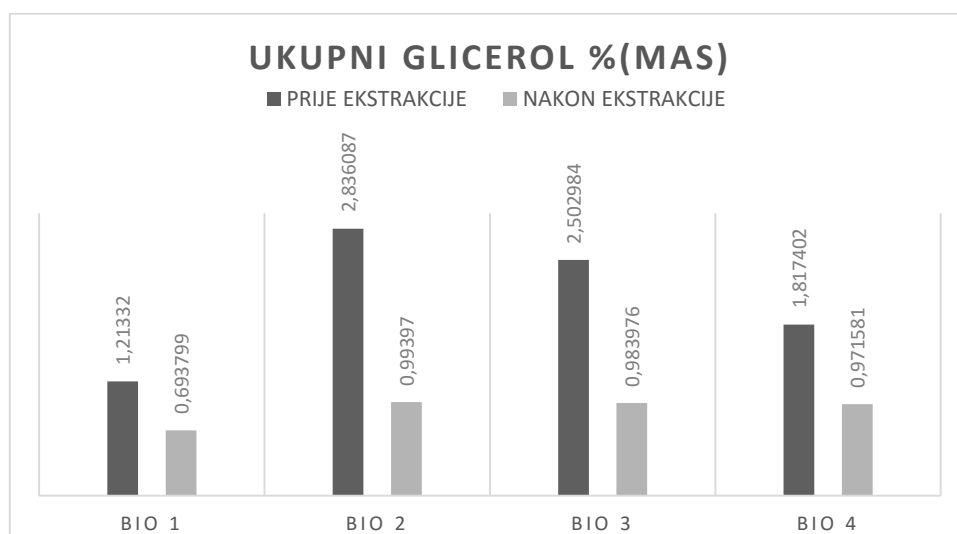
Slika 39 Koncentracija glicerola i glicerida u biodizelima prije ekstrakcije



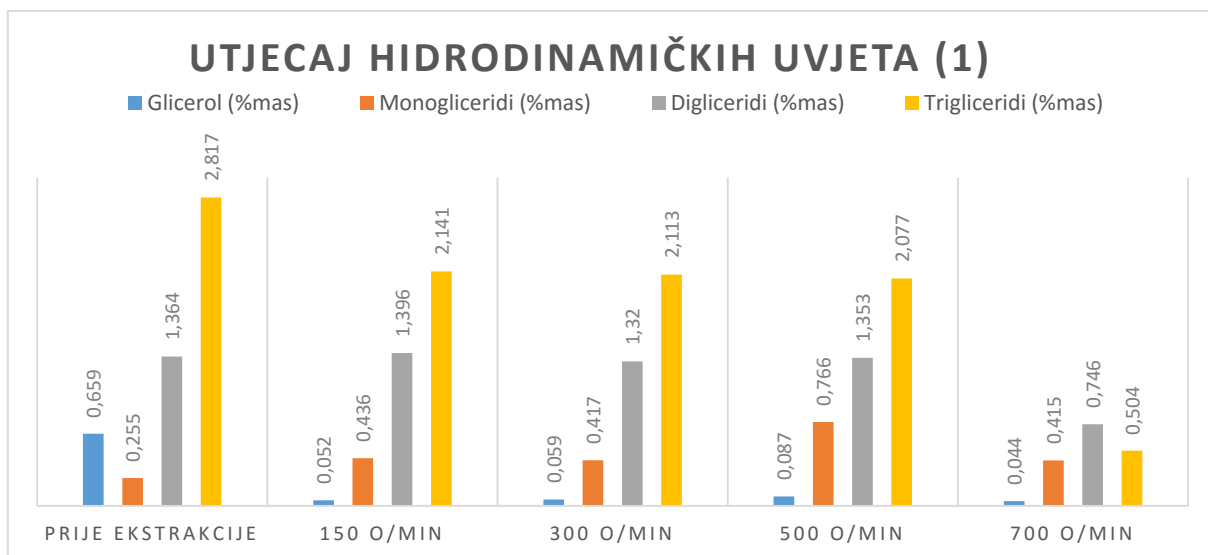
Slika 40 Koncentracija glicerola i glicerida u biodizelima nakon šaržne ekstrakcije (pri omjeru 0,25:1, 500 o/min u trajanju 30 minuta)



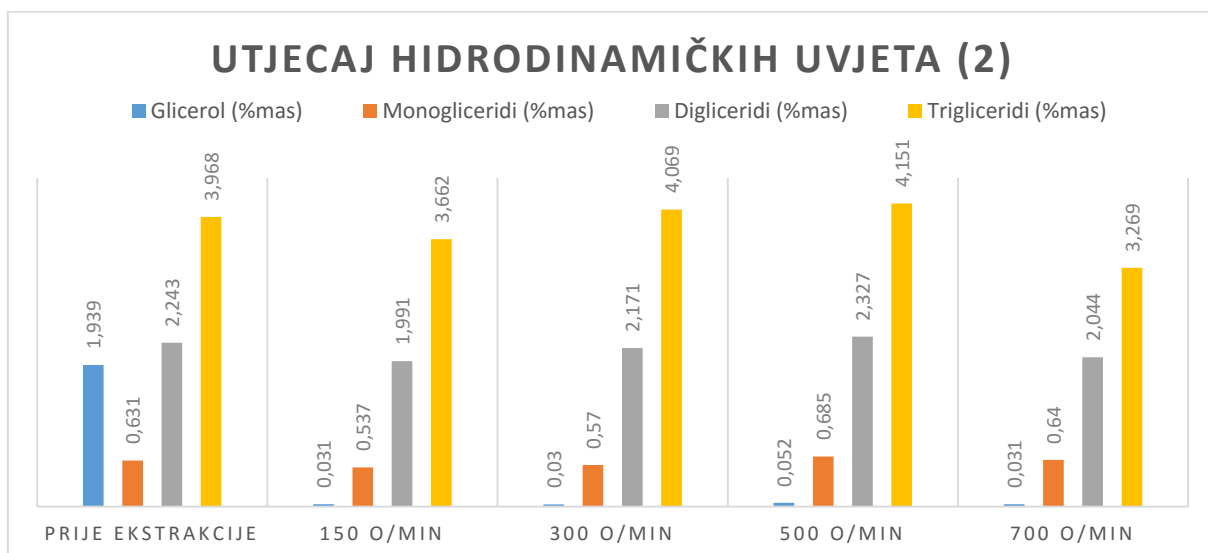
Slika 41 Usporedba koncentracija glicerola i glicerida prije i nakon šaržne ekstrakcije za biodizele sintetizirane iz svježeg i otpadnih suncokretovih ulja (pri omjeru 0,25:1, 500 o/min u trajanju od 30 minuta)



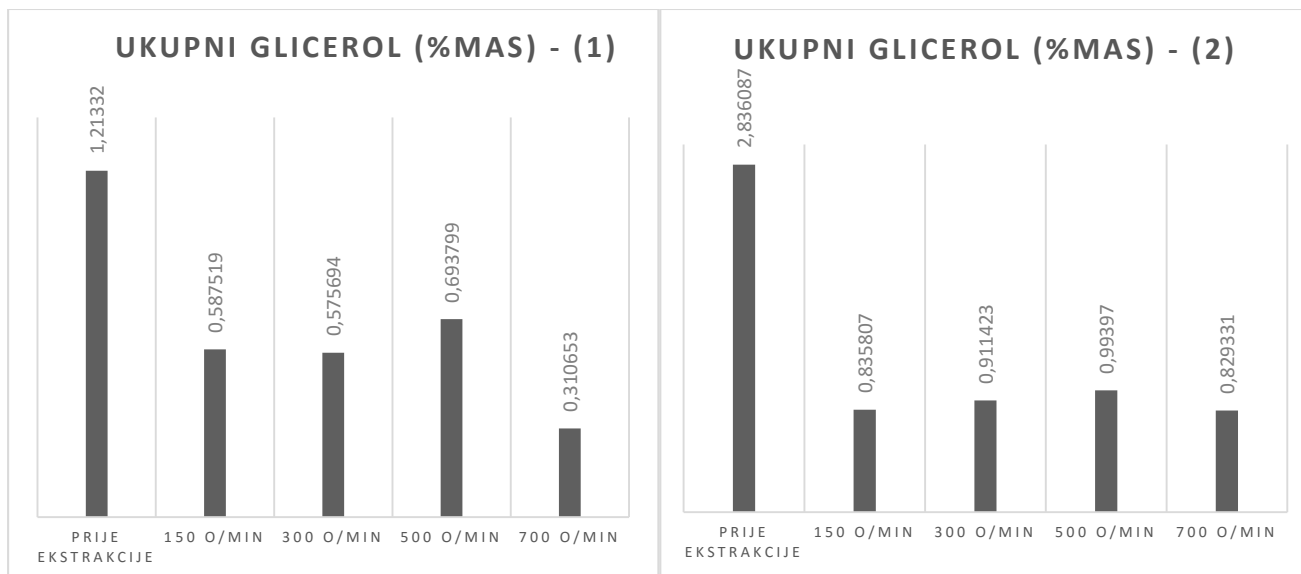
Slika 42 Izračunate koncentracije ukupnog glicerola u biodizelima 1-4 prije i nakon šaržne ekstrakcije (pri omjeru 0,25:1, 500 o/min u trajanju 30 minuta)



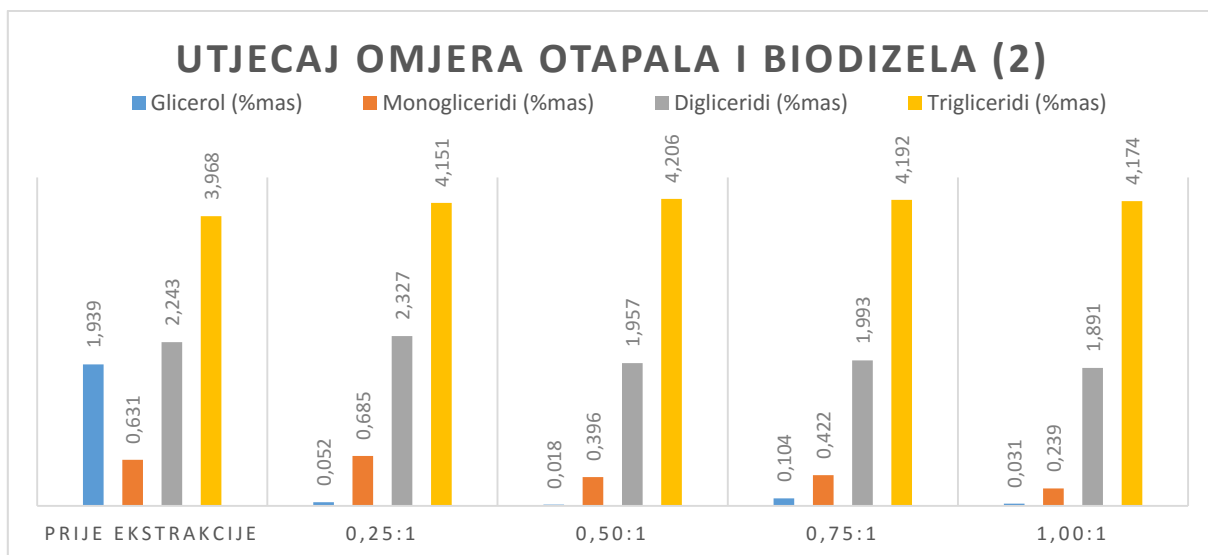
Slika 43 Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelu 1 nakon šaržne ekstrakcije pri omjeru 0,25:1 u trajanju od 30 minuta



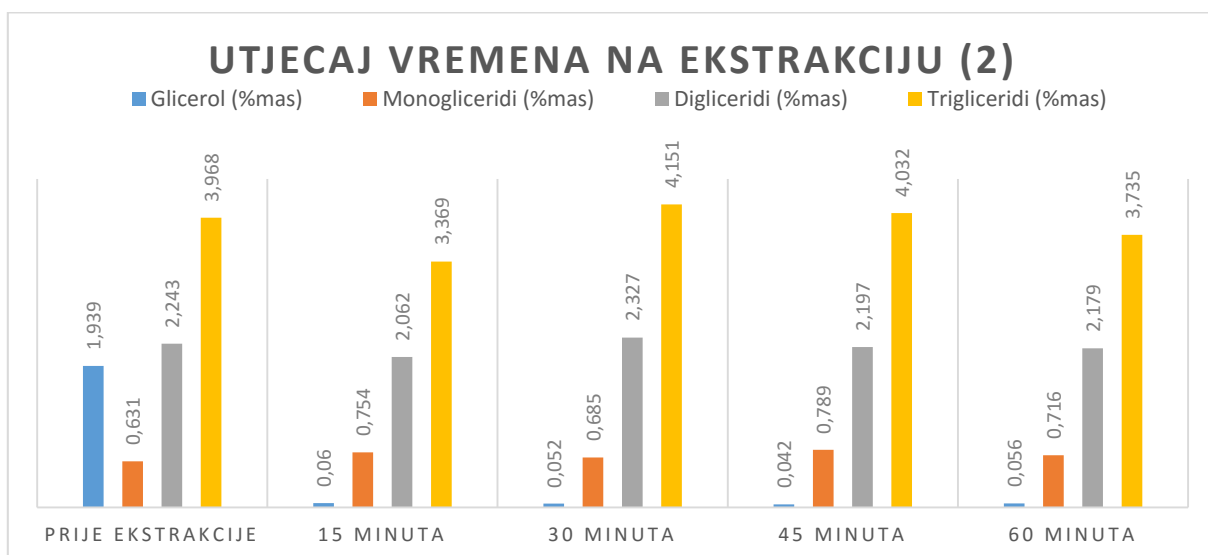
Slika 44 Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelu 2 nakon šaržne ekstrakcije pri omjeru 0,25:1 u trajanju od 30 minuta



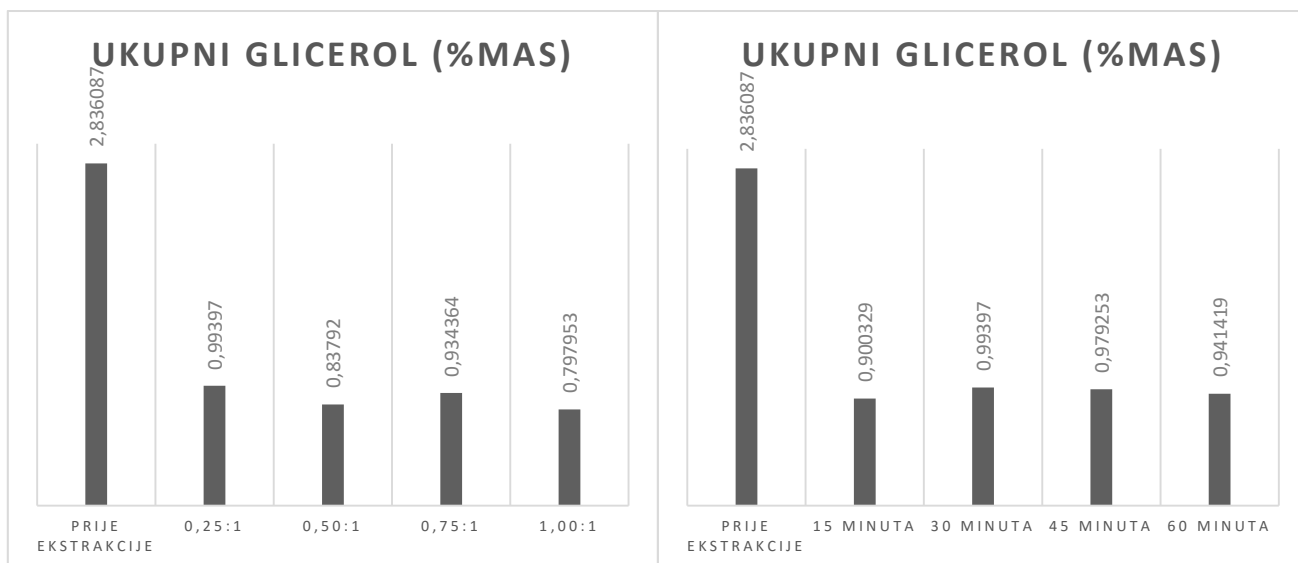
Slika 45 Izračunate koncentracije ukupnog glicerola u biodizelima 1 i 2 nakon šaržne ekstrakcije pri različitim brzinama vrtnje miješala



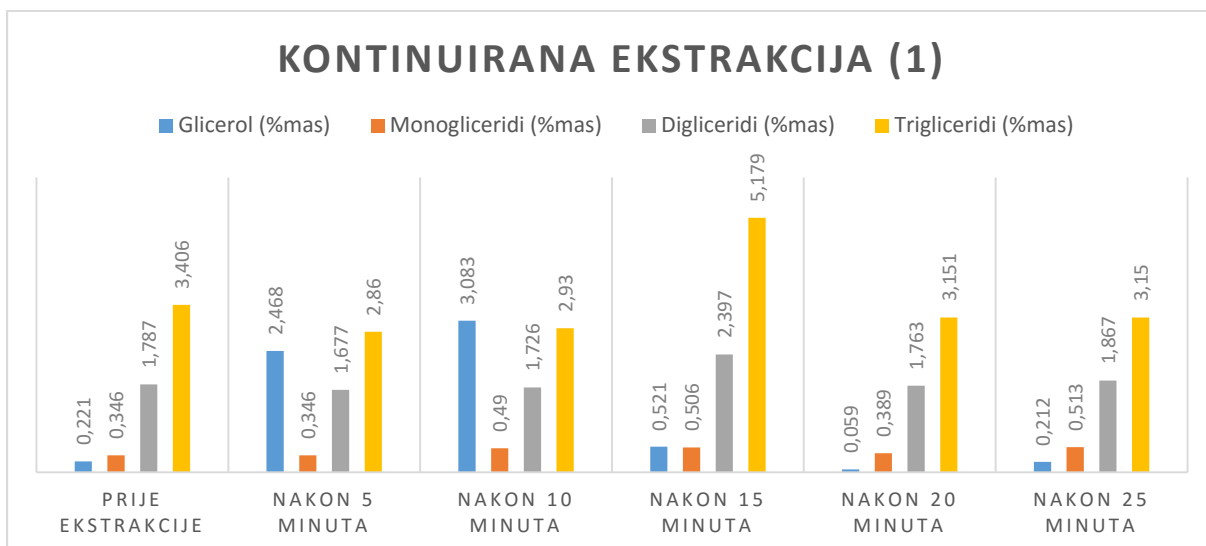
Slika 46 Utjecaj masenog omjera otapala i biodizela 2 na koncentraciju glicerola i glicerida nakon šaržne ekstrakcije pri 500 o/min u trajanju od 30 minuta



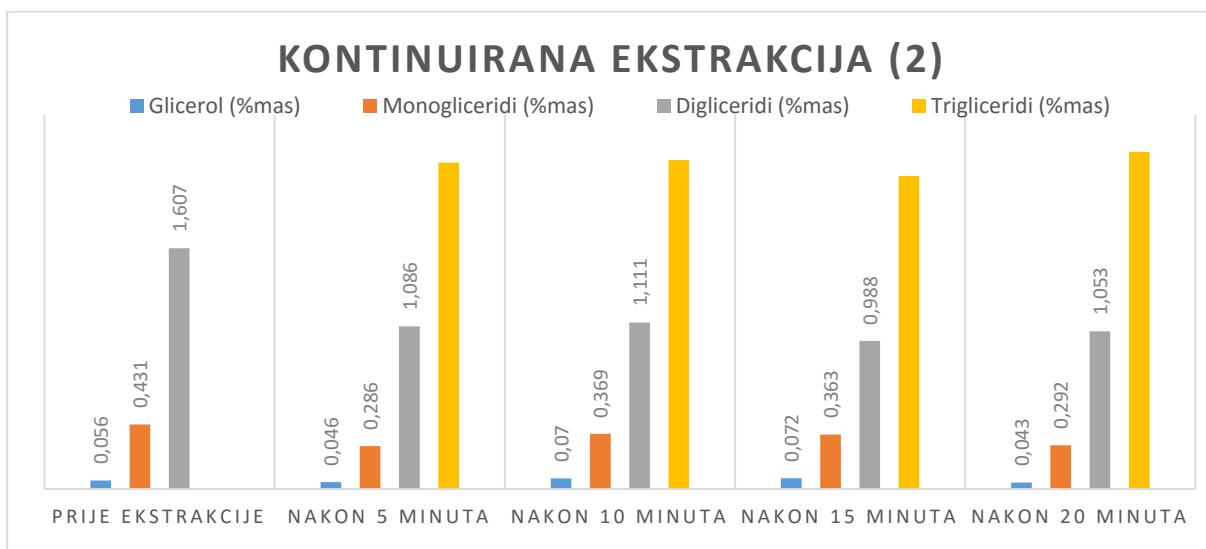
Slika 47 Utjecaj vremena trajanja procesa na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelu 2 nakon šaržne ekstrakcije pri omjeru 0,25:1 i 500 o/min



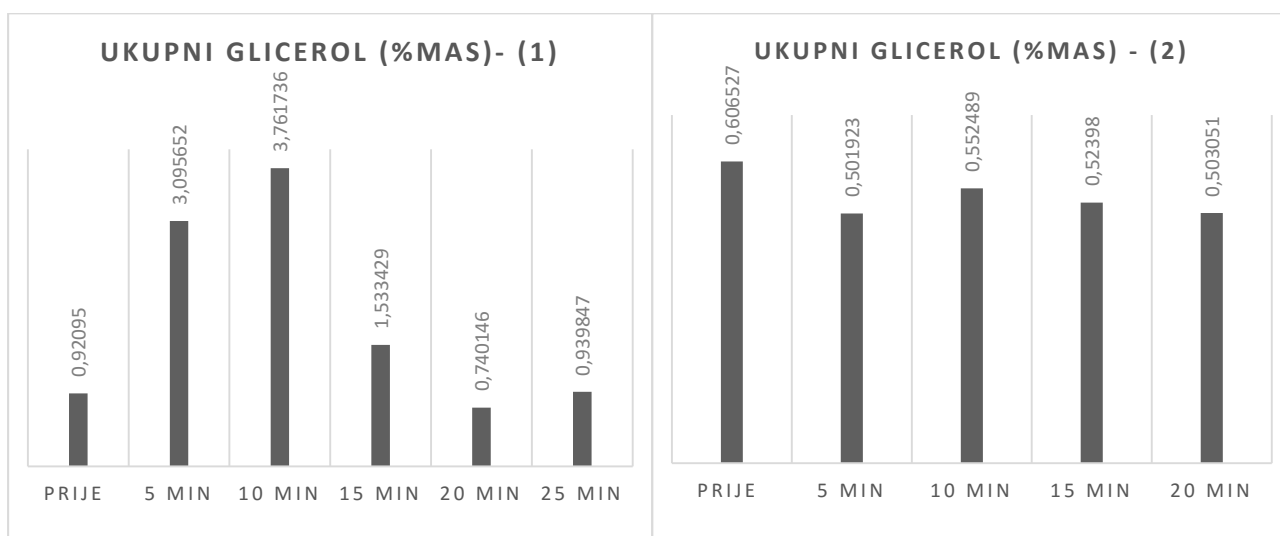
Slika 48 Izračunate koncentracije ukupnog glicerola u biodizelu 2 nakon šaržne ekstrakcije za različite masene omjere otapala i biodizela te vremena trajanja procesa



Slika 49 Utjecaj vremena trajanja procesa na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelu 1 nakon kontinuirane ekstrakcije pri 32 pulzacije u minuti



Slika 50 Utjecaj vremena trajanja procesa na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelu 2 nakon kontinuirane ekstrakcije pri 54 pulzacije u minuti

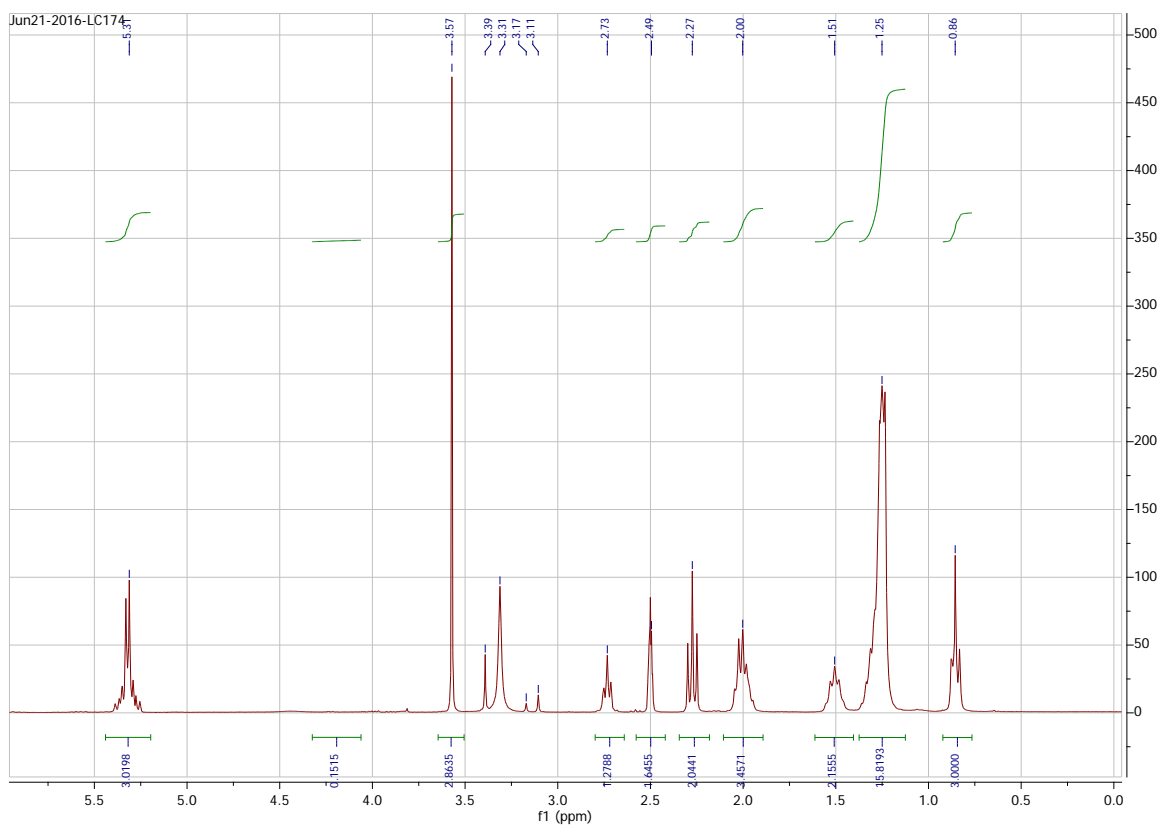


Slika 51 Izračunate koncentracije ukupnog glicerola u biodizelima 1 i 2 nakon kontinuirane ekstrakcije za različita vremena trajanja procesa

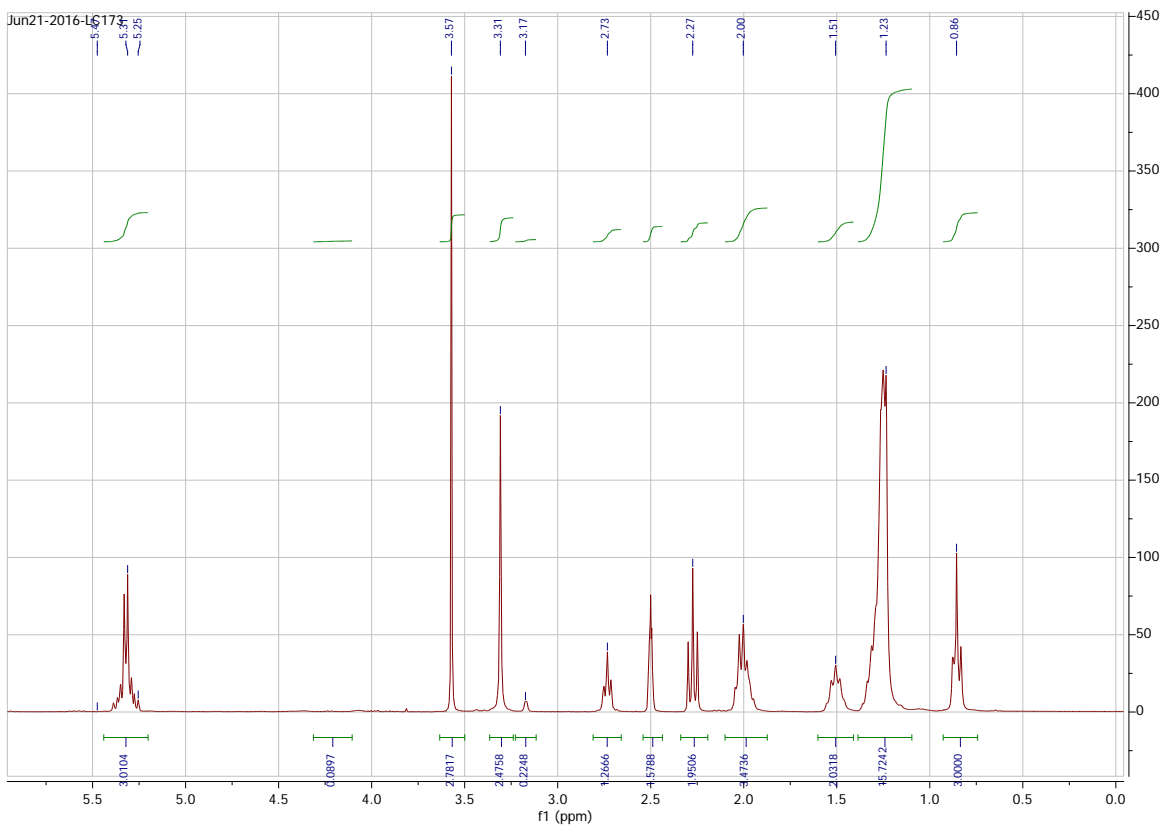
Tablica 1 Učinkovitost ekstrakcije slobodnog i ukupnog glicerola pri istraživanim uvjetima provedbe procesa

Uvjeti provedbe procesa		Šaržna ekstrakcija			
		Maseni udio			
		Slobodni glicerol	Ukupni glicerol	Slobodni glicerol	Ukupni glicerol
		Biodizel 1		Biodizel 2	
Hidrodinamički uvjeti, o/min	150	92,11	95,16	98,40	70,53
	300	91,05	52,55	98,45	67,86
	500	86,79	42,82	97,32	64,95
	700	93,32	97,44	98,40	70,76
Maseni omjer otapalo/biodizel, kg/kg	0,25			97,32	64,95
	0,50			99,07	70,46
	0,75			46,36	67,05
	1,00			98,40	71,86
Vrijeme trajanja procesa, min	15			96,91	68,25
	30			97,32	64,95
	45			97,83	65,47
	60			97,11	66,81
		Kontinuirana ekstrakcija			
Vrijeme trajanja procesa, min	5	-	-	17,86	17,25
	10	-	-	96,39	80,52
	15	-	-	96,29	81,52
	20	73,30	19,63	97,78	82,26
	25	4,07	-		

4.2.3. NMR



Slika 52 ^1H NMR spektar za uzorak biodizela 2 prije ekstrakcije (93,39 % FAME)



Slika 53 ^1H NMR spektar za uzorak biodizela 2 nakon ekstrakcije (pri omjeru 0,25:1, 500 o/min u trajanju 30 minuta) (95,07 % FAME)

Tablica 2 Specifikacija biodizela nakon kolonske ekstrakcije (CIL INA d.d.)

Značajke	Jedinice	Biodizel 1	Biodizel 2	std
Pepeo sulfatni	%m/m	0,011	0,012	< 0,2
Sumpor-UV fluorescencija	%m/m	< 3	< 3	< 10
Metilni esteri masnih kiselina (FAME)				
Ukupni sadržaj metilnih estera masnih kiselina	%m/m	94,6	96,1	>96,5
C18:3- određivanje sadržaja metilnog estera linolenske kiseline	%m/m	0,2	0,3	<12
Jodni broj	g J ₂ /100g	126,2	125,0	120
Metilni esteri masnih kiselina (FAME- određivanje sadržaja metanola	%m/m	0,53	0,52	<0,2
Određivanje slobodnog i ukupnog glicerola, mono, di i triglicerida (FAME)				
Glicerol ukupni	%m/m	0,677	0,521	<0,25
Slobodni glicerol	%m/m	< 0,005	< 0,005	<0,02
Monogliceridi	%m/m	0,67	0,56	<0,7
Digliceridi	%m/m	1,27	0,91	<0,2
Trigliceridi	%m/m	3,11	2,36	<0,2

5. RASPRAVA

U ovom je radu istražen utjecaj kvalitete polazne sirovine, načina provedbe ekstrakcije, masenog omjera otapalo/biodizel, hidrodinamičkih uvjeta i vremena trajanja procesa na kvalitetu pročišćenog biodizela. Kao selektivno otapalo korišteno je eutektičko otapalo kolin-klorid – etilen-glikol u molnom omjeru 1:2,5. S obzirom da svojstva otapala u velikoj mjeri utječu na mogućnost korištenja otapala u procesu ekstrakcije, eksperimentalno su, pri različitim temperaturama i udjelima vode, određena sljedeća fizikalna svojstva: indeks loma, gustoća, vodljivost i viskoznost. Rezultati mjerenja indeksa loma potpuno su u skladu s teorijskim očekivanjima; indeks loma smanjuje se s porastom temperature te porastom udjela vode (Slika 16). Trend smanjenja i jednog i drugog prilično je linearan. Smanjenje indeksa loma s porastom temperature uglavnom je povezano sa smanjenjem gustoće medija odnosno povećanjem brzine svjetlosti u tom mediju što za posljedicu ima pad indeksa loma. [18]

pH čistog otapala ne mijenja se s porastom temperature, a pri ispitanim temperaturama nalazi se u području između 8 i 9, odnosno otapalo je blago lužnato (Slika 17). Dodatkom vode pH se smanjuje i prelazi u blago kiselo područje te i dalje ne pokazuje neki značajni trend – s porastom temperature tek blago raste i zadržava se u rasponu između 5 i 6. Vrlo je bitan podatak da promjena pH s povećanjem udjela vode nije jako izražena, jer je primijećeno da kod nekih eutektičkih otapala pH može pasti i ispod 3 kada ih se više nikako ne može smatrati ekološki prihvatljivim otapalima, jer zahtijevaju posebne uvjete skladištenja i rukovanja i nisu nimalo bezopasni za okoliš.

Slika 18 prikazuje ovisnost električne vodljivosti o temperaturi i udjelu vode. Očekivano, električna vodljivost otapala raste s porastom temperature zbog veće pokretljivosti iona pri višoj temperaturi. [19] Dodatkom vode električna vodljivost također raste, a trend rasta je prilično linearan. Električna vodljivost eutektičkih otapala mjeri se zbog njihove potencijalne primjene kao elektrolita u elektrokemijskim ćelijama.

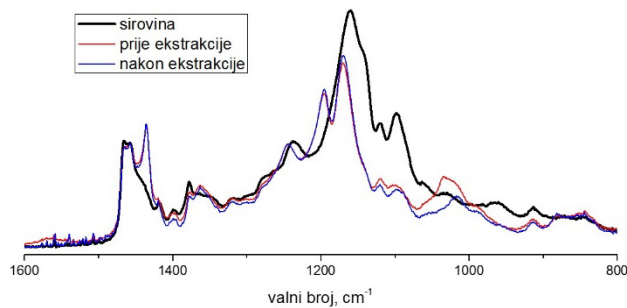
Viskoznost je zapravo mjera unutarnjeg trenja otopine i mjeri se iz praktičnih razloga, kako bi se znalo koliko je određeno otapalo upotrebljivo u praksi. Otopine velike viskoznosti nisu primjenjive za industrijske procese, jer je njihov protok kroz cijevi prilično otežan. Slika 19 prikazuje kako se viskoznost smanjuje s povećanjem temperature, što je i očekivano jer se pri višim temperaturama smanjuju međumolekulske sile zbog sve većeg gibanja molekula. [20] Dodatkom vode viskoznost također opada jer voda ima manju viskoznost od ispitivanog otapala ($\eta(\text{H}_2\text{O}, 20\text{ }^\circ\text{C}) = 0,001\text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Tijekom mjerenja svojstava raznih eutektičkih otapala u laboratoriju je primijećeno kako otapalo ChCl-EG molarnog omjera 1:2 počinje kristalizirati pri 15 °C. Iz tog razloga uzorak otapala ChCl-EG (1:2,5) ostavljen je preko noći u frižderu na cca. 4 °C te niti nakon 14 sati nije primijećen početak kristalizacije. S obzirom na očekivanje da se otapalo u praksi neće primjenjivati pri ekstremnim vanjskim temperaturama, zaključeno je kako je otapalo sigurno za upotrebu u očekivanom temperaturnom rasponu.

Slika 20 prikazuje dobiveni biodizel u lijevku za odjeljivanje. Očekivana su bila dva sloja – biodizel kao lakša faza na vrhu te glicerol kao teža faza na dnu. Na granici tih faza pojavila su se dva sloja – odmah ispod biodizela nalazi se tanki sloj žuto bijele boje koji je moguć produkt saponifikacije, a ispod njega se nalazi tamnožuti uljasti sloj koji pluta na sloju nešto svjetlijeg glicerola. Slojevi su pažljivo odvojeni u staklene bočice i analizirani na FTIR-u. Analiza je pokazala da su dva gornja sloja zapravo biodizel, a dva donja glicerol – unatoč razlici u boji analiza ih je okarakterizirala kao gotovo identične. Iz lijevka su ispuštena donja tri sloja te je na kraju ostao samo biodizel koji je prebačen u spremnik i kasnije pročišćavan otapalom.

Slike 21 – 24 prikazuju dijelove FTIR spektara uzoraka 1 – 4 gdje se očekuje pik koji karakterizira alkohole poput glicerola. Crnom linijom prikazana je sirovina odnosno ulje, crvenom biodizel prije ekstrakcije, a plavom bojom biodizel nakon ekstrakcije (pri omjeru otapalo:biodizel 0,25:1 i brzini vrtnje miješala 500 o/min tijekom 30 minuta). Može se uočiti kako je površina ispod plave linije nešto niža od one ispod crvene linije što bi moglo ukazivati na smanjenje udjela glicerola u biodizelu. Ovo ne može biti definitivni dokaz jer se na tom istom dijelu spektra nalaze i ostali alkoholi tipa metanol koji je korišten pri sintezi biodizela i postoji mogućnost da je zaostao u uzorku. Također, visina pika je prilično mala što implicira da se radi o izuzetno malim koncentracijama glicerola, kao i da FTIR analiza nije pouzdana metoda za određivanje prisutnosti glicerola u uzorcima biodizela. Na Slici 23 promjena koncentracije glicerola nakon ekstrakcije je najuočljivija, no tek Slika 25 pokazuje o koliko malim koncentracijama je riječ – na cijelom spektru taj pik nije niti vidljiv.

Na Slici 25 nalaze se kompletni spektri uzoraka 1 – 4 (odozdo prema gore). Budući da sastav biodizela uvelike ovisi o sastavu sirovine, ne čudi što se njihovi spektri na prvi pogled jedva razlikuju – razlika se može uočiti između 1500 i 1000 cm^{-1} . Glavna razlika koja je uočljiva na spektru (Slika 4 – dio spektra uzorka 3) jest vibracija dužih estera ($\text{R}_1\text{-C(OR)=O}$) u čistom ulju u odnosu na vibraciju metilnih estera ($\text{R}_1\text{-C(OCH}_3\text{)=O}$) u biodizelu, pri oko 1450 cm^{-1} . Sljedeća razlika nalazi se pri oko 1150 cm^{-1} , a riječ je o (piku) vibraciji triglicerida u čistom ulju u odnosu na vibraciju metilnih estera u biodizelu. [21]



Slika 54 Dio FTIR spektra uzorka 3 – sirovina, prije i nakon ekstrakcije

Tijekom šaržne ekstrakcije ispitan je utjecaj različitih uvjeta na uspješnost uklanjanja glicerola.

Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta tijekom ekstrakcije prikazan je na Slikama 26 i 27. Ekstrakcija se provodila 30 minuta pri omjerima otapala i biodizela 0,25:1 pri 150, 300, 500 te 700 okretaja u minuti s uzorcima biodizela 1 i 2. Za očekivati je bilo kako će učinkovitost biti nešto manja pri nižim okretajima jer se pri većim brzinama, odnosno povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima, smanjuju otpori prijenosu tvari, ali rezultati FTIR analize nisu pokazali nikakav jasan trend, pokazujući kako je ekstrakcija pri 500 o/min bila relativno najuspješnija.

Utjecaj omjera otapala i biodizela tijekom ekstrakcije prikazan je na Slikama 28 i 29. Ekstrakcija je provedena pri 500 o/min tijekom 30 minuta pri različitim masenim omjerima otapala i biodizela: 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1 te 1,00:1 za biodizele 1 i 2. Na spektrima nije vidljiva relevantna razlika u visini pikova između pojedinih slučajeva, iz čega se može zaključiti kako je i minimalni ispitani omjer otapala naspram biodizela dovoljan za provođenje ekstrakcije, što je s ekonomskog aspekta vrlo povoljno.

Slike 30 i 31 prikazuju utjecaj vremena trajanja ekstrakcije. Eksperimenti su provedeni za biodizele 1 i 2 pri 500 o/min u omjeru 0,25:1 u trajanju od 15, 30, 45 i 60 minuta. Rezultati ne prikazuju veliku razliku u uspješnosti uklanjanja glicerola s obzirom na vrijeme trajanja procesa – uočljivo je jedino da je 15 minuta možda nedovoljno te da produljenje trajanja na 30 minuta daje nešto bolje rezultate.

Važno je ponoviti da je na FTIR spektru iznimno teško identificirati glicerol u ovako malim koncentracijama, pogotovo s obzirom na to da može biti „maskiran“ iza metanola koji također može biti prisutan u uzorcima, jer je sudjelovao kao reaktant u sintezi biodizela. Iz tog razloga dio uzoraka (iz tehničkih razloga samo dio) analiziran je plinskom kromatografijom (GC). Rezultati su prikazani grafički kao maseni udjeli glicerola, mono-, di- i triglicerida u biodizelu, a dva primjera kromatograma dana su u prilogu (Prilog 1 i 2).

Slika 39 prikazuje rezultate GC analize za uzorke biodizela 1 – 4 prije ekstrakcije, a Slika 40 prikazuje rezultate nakon ekstrakcije pri 500 o/min, omjeru 0,25:1 u trajanju od 30 minuta. Jasno je vidljivo kako se maseni udio glicerola nakon ekstrakcije smanjio, dok su se preostali udjeli tek neznatno promijenili – udio monoglicerida je ponešto narasao, a preostali udjeli su se uglavnom neznatno smanjili. Na Slici 41 prikazani su usporedbeni rezultati dobiveni za biodizele 1 – 4 prije i nakon ekstrakcije. Najmanji udio glicerola prije ekstrakcije detektiran je u biodizelu 1 (0,659 %) ali je učinkovitost ekstrakcije najmanja.

Nakon kromatografske analize iz dobivenih je rezultata izračunat ukupni glicerol za svaki uzorak prema formuli:

$UG = G + 0,255 \cdot MG + 0,146 \cdot DG + 0,103 \cdot TG$, gdje je G glicerol, a MG, DG i TG mono-, di- i trigliceridi. [17]

Slika 42 prikazuje koncentraciju ukupnog glicerola za biodizele prije i nakon ekstrakcije. Vidljivo je značajno smanjanje ukupnog glicerola u biodizelima nakon ekstrakcije.

Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na koncentraciju glicerola i glicerida u biodizelima 1 i 2 prije i nakon ekstrakcije prikazan je na Slikama 43 i 44. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako hidrodinamički uvjeti ne utječu u velikoj mjeri na učinkovitost ekstrakcije glicerola, a konačni udio glicerola bitno je niži od početnog u svim slučajevima. Isti trend može se uočiti i na Slici 45 koja prikazuje utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na konačnu koncentraciju ukupnog glicerola.

Utjecaj omjera otapala i biodizela 2 na koncentraciju glicerola i glicerida prikazan je na Slici 46, utjecaj vremena trajanja procesa na Slici 47, dok su navedeni utjecaji na izračunatu koncentraciju ukupnog glicerola prikazani na Slici 48. Kao i u prethodnom slučaju, razlika između konačnih koncentracija je vrlo mala te rezultati ne pokazuju nikakav određen trend.

Jedino što je jasno vidljivo jest da se udio glicerola nakon ekstrakcije značajno smanjio.

Nakon šaržne, provedena je kontinuirana kolonska ekstrakcija. Ekstrakcija je provedena pri različitim hidrodinamičkim uvjetima, odnosno pri različitom broju pulzacija u minuti za biodizele 1 i 2. Rezultati FTIR analize prikazani su na Slikama 32-38, a rezultati GC analize na Slikama 49-51.

Kao i kod šaržne ekstrakcije analizom FTIR spektara ne može se utvrditi kod svih uzoraka trend smanjenja koncentracije glicerola s porastom vremena trajanja procesa. Utjecaj vremena trajanja procesa trebao je ukazati na vrijeme potrebno da se postignu stacionarni uvjeti, što bi se pokazalo ustaljenom izlaznom koncentracijom glicerola.

Zbog toga su uzorci uzimani tijekom provođenja dva eksperimenta analizirani plinskom kromatografijom. Slika 49 prikazuje rezultate eksperimenta s biodizelom 1 pri 32 pulzacije u minuti, a Slika 50 rezultate eksperimenta s biodizelom 2 pri 54 pulzacije u minuti. Za biodizel 1 pri slabijem intenzitetu miješanja bilo je potrebno 20 minuta da se postigne stacionarno stanje, dok je za biodizel 2 pri intenzivnijem miješanju stacionarno stanje postignuto već nakon 5 minuta. Učinkovitost ekstrakcije glicerola je kao i kod šaržne ekstrakcije veća za biodizel sintetiziran iz otpadnog ulja. Imajući u vidu tu činjenicu kao i povoljnije hidrodinamičke uvjete moguće je da je i znatno kraće vrijeme potrebno za postizanje stacionarnog stanja. Sadržaji ukupnog glicerola prikazani su na Slici 51 i podudaraju se s rezultatima prikazanim na slikama 49 i 50.

U Tablici 1 prikazana je učinkovitost ekstrakcije slobodnog i ukupnog glicerola pri različitim uvjetima provedbe procesa. Učinkovitost ekstrakcije slobodnog glicerola nalazi se u intervalu od 96,29 do 99,07 %, a ukupnog od 64,95 do 97,44 %. Vrijednosti koje odstupaju posljedica su pogreške mjerenja plinskom kromatografijom. Na temelju izračunatih vrijednosti učinkovitosti ekstrakcije može se zaključiti da je odabrano otapalo pogodno za ekstrakciju slobodnog i ukupnog glicerola iz biodizela sintetiziranog iz svježeg i otpadnog suncokretovog ulja.

Učinkovitost ekstrakcije slobodnog glicerola pri istim uvjetima (30 minuta pri omjeru 1:25 i 500 o/min) najniža je za biodizel 1 - 86,80 % dok je za biodizele 2-4 iznosila redom 97,32, 96,91 i 96,10 %.

Na slikama 52 i 53 prikazani su ^1H NMR spektri uzoraka biodizela 2 prije i nakon ekstrakcije. Spektri biodizela pokazuju karakteristične pikove za estere na 2 te 2,2 i 3,6 ppm. Na spektru biodizela prije ekstrakcije uočljiv je pik koji odgovara alkoholima na 3,4 ppm, u ovom slučaju glicerolu i eventualno zaostalom metanolu. Na temelju spektara procijenjena je i kvaliteta biodizela izražena u masenom udjelu FAME, koja je nešto veća za biodizel nakon ekstrakcije.

Nakon kolonske ekstrakcije skupljeno je 1 L biodizela 1 te 1 L biodizela 2 i uzorci su poslani u Centralni ispitni laboratorij INA d.d. na analizu. Rezultati su prikazani u tablici 2. Ovdje je potrebno naglasiti da su uzorci za tu analizu skupni uzorci nakon više eksperimenata ekstrakcije, odnosno kako to nije samo jedan uzorak u npr. petoj minuti ekstrakcije. Ukupni sadržaj FAME nešto je niži od definiranog standardom kvalitete, što je posljedica previsoke koncentracije neizreagiranih di- i triglicerida. Zbog toga je i previsoka koncentracija ukupnog glicerola. Jodni je broj također nešto viši od propisanog. Međutim, udio slobodnog glicerola manji je od propisanog, pa se može zaključiti da je odabrano otapalo pogodno za uklanjanje suviška slobodnog glicerola iz biodizela. Podešavanjem uvjeta sinteze biodizela ostvarila bi se veća konverzija glicerida te bi biodizel sigurno zadovoljio sve uvjete kvalitete.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je sintetizirani biodizel pročistiti od slobodnog glicerola kontinuiranom ekstrakcijom pomoću eutektičkog otapala u koloni s pulzirajućim pliticama kako bi zadovoljio norme propisane za biodizel.

Biodizel je sintetiziran kemijskom transesterifikacijom, uz NaOH kao katalizator.

Za ekstrakciju glicerola korišteno je eutektičko otapalo ChCl-EG u omjeru 1:2,5 koje se pokazalo kao otapalo dobrih svojstava za primjenu u praksi, jer je stabilno u širokom rasponu temperatura, nije toksično, pokazuje solidnu učinkovitost pri ekstrakciji glicerola čak i u razmjerno malom omjeru naspram biodizela.

Na temelju rezultata eksperimenata provedenih u šaržnom ekstraktoru može se zaključiti da istraživani uvjeti provedbe procesa ne utječu u velikoj mjeri na učinkovitost ekstrakcije glicerola, tako da se i pri ekonomski najpovoljnijim uvjetima (najmanji omjer otapalo/biodizel, najkraće vrijeme trajanja ekstrakcije) postižu relativno zadovoljavajući rezultati.

Iz ukupnih rezultata kontinuirane reakcije može se zaključiti da bi vrijeme trajanja ekstrakcije trebalo biti dulje, što bi se moglo postići povećanjem aktivne visine kolone ili smanjenjem protoka. Broj pulzacija u minuti od oko 50 mogao bi biti primjeren za ekstrakciju, s obzirom da je pri većim intenzitetima miješanja bilo teško održavati uvjete strujanja u koloni.

Na temelju izračunatih vrijednosti učinkovitosti ekstrakcije može se zaključiti da je odabrano otapalo pogodno za ekstrakciju slobodnog i ukupnog glicerola iz biodizela sintetiziranog iz svježeg i otpadnog suncokretovog ulja.

Promjenom reakcijskih uvjeta sinteze biodizela dobio bi se biodizel s manjim udjelom neizreagiranih glicerida te bi se u konačnici dobio biodizel koji kvalitetom zadovoljava propisani standard.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

DES – eng. *deep eutectic solvent*; eutektičko otapalo

HBD – eng. *hydrogen bond donor*; donor vodikove veze

ChCl – kolin-klorid

EG – etilen-glikol

Biodizel 1 – biodizel dobiven iz čistog suncokretovog ulja

Biodizel 2 – biodizel dobiven iz suncokretovog ulja korištenog za prženje krumpirića

Biodizel 3 – biodizel dobiven iz suncokretovog ulja korištenog za pripremu krafni

Biodizel 4 – biodizel dobiven iz suncokretovog ulja korištenog za prženje krumpirića s paprikom

8. LITERATURA

- [1] http://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [2] Stojanović M: Upotreba biodizela kao pogonskog goriva u cestovnom prometu. Pomorski zbornik, 47-48: 133-149, 2013.
- [3] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&qid=1466936651940&from=HR> (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [4] Ljupković RB: Sinteza biodizela na aktiviranom katalizatoru na bazi CaO: Optimizacija procesnih parametara i efekti korišćenja biodizela. Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Odjel za kemiju, Niš, 2014.
- [5] http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [6] <http://www.zvijezda.com/istine-i-zablude/suncokretovo-ulje> (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [7] <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16336680> (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [8] G. A. Strobel, B. Knighton, K. Kluck, Y. Ren, T. Livinghouse, M. Griffin, D. Spakowicz, J. Sears: The production of myco-diesel hydrocarbons and their derivatives by the endophytic fungus *Gliocladium roseum* (NRRL 50072). *Microbiology*. 2008, 154, 3319–3328.
- [9] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Biogoriva> (pristup: 27. lipnja 2016.)
- [10] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 1999;70:1–15
- [11] Jurac Z. (2011) Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete. Doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet.
- [12] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, and E. Raven, (2007) Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chemistry*, 9(8), 868-872.
- [13] Ho, K. C., Shahbaz, K., Rashmi, W., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & Alnashef, I. M. (2015). Removal of glycerol from palm oil-based biodiesel using new ionic liquids analogues. *Journal of Engineering Science and Technology*, 10 (Special Issue: EURECA 2014), 98-111.
- [14] <https://wet.kuleuven.be/english/summerschools/ionicliquids/lectures/abbott.pdf> (pristup: 24. lipnja 2016.)

- [15] Leron RB, Soriano AN, Li M-H. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15k. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2012); 43: 551–557
- [16] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jerome. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, (2012) 41(21), 7108-7146
- [17] Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M.: Elimination of All Free Glycerol and Reduction of Total Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel Using Non-Glycerol Based Deep Eutectic Solvents. *Separation Science and Technology*, (2013) 48 (8), 1184-1193
- [18] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan & E. V. Stryland (Eds.), *Handbook of Optics, Third Edition, Volume II: Part 4. Optical and Physical Properties of Materials*, New York: McGraw-Hill, (2009) 33.28
- [19] [https://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_\(electrolytic\)#Conductivity_Versus_Temperature](https://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_(electrolytic)#Conductivity_Versus_Temperature) (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [20] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Viskoznost> (pristup: 24. lipnja 2016.)
- [21] (Application Note, Shimadzu: Infrared Spectroscopy differences between biodiesel prepared from rapeseed and the edible rapeseed oil)
<https://www.shimadzu.hr/sites/default/files/Infrared%20Spectroscopy%20differences%20between%20biodiesel%20prepared%20from%20rapeseed%20and%20the%20edible%20rapeseed%20oil.pdf>
(pristup: 24. lipnja 2016.)

Ana Petračić rođena je 23. prosinca 1992. godine u Sisku.

2007. godine završila je Osnovnu školu Dragutina Tadijanovića u Petrinji i upisala XV. gimnaziju u Zagrebu.

Fakultet kemijskog inženjerstva, smjer Kemijsko inženjerstvo, upisala je 2011. godine.

Tijekom druge godine fakulteta bila je demonstrator na kolegijima „Opća i anorganska kemija“ te „Opća kemija“. Na trećoj godini fakulteta postala je demonstrator na kolegijima „Fizikalna kemija“, „Fizikalna kemija I“ i „Fizikalna kemija II“.

Preddiplomski studij završila je u rujnu 2014. sa završnim radom na temu „Suvremeni trendovi primjene dvojnih goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem“ na Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod mentorstvom prof.dr.sc. Veljka Filipana.

Školovanje je nastavila na diplomskom studiju Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko-procesno inženjerstvo. Nastavila je s demonstraturama iz fizikalne kemije.

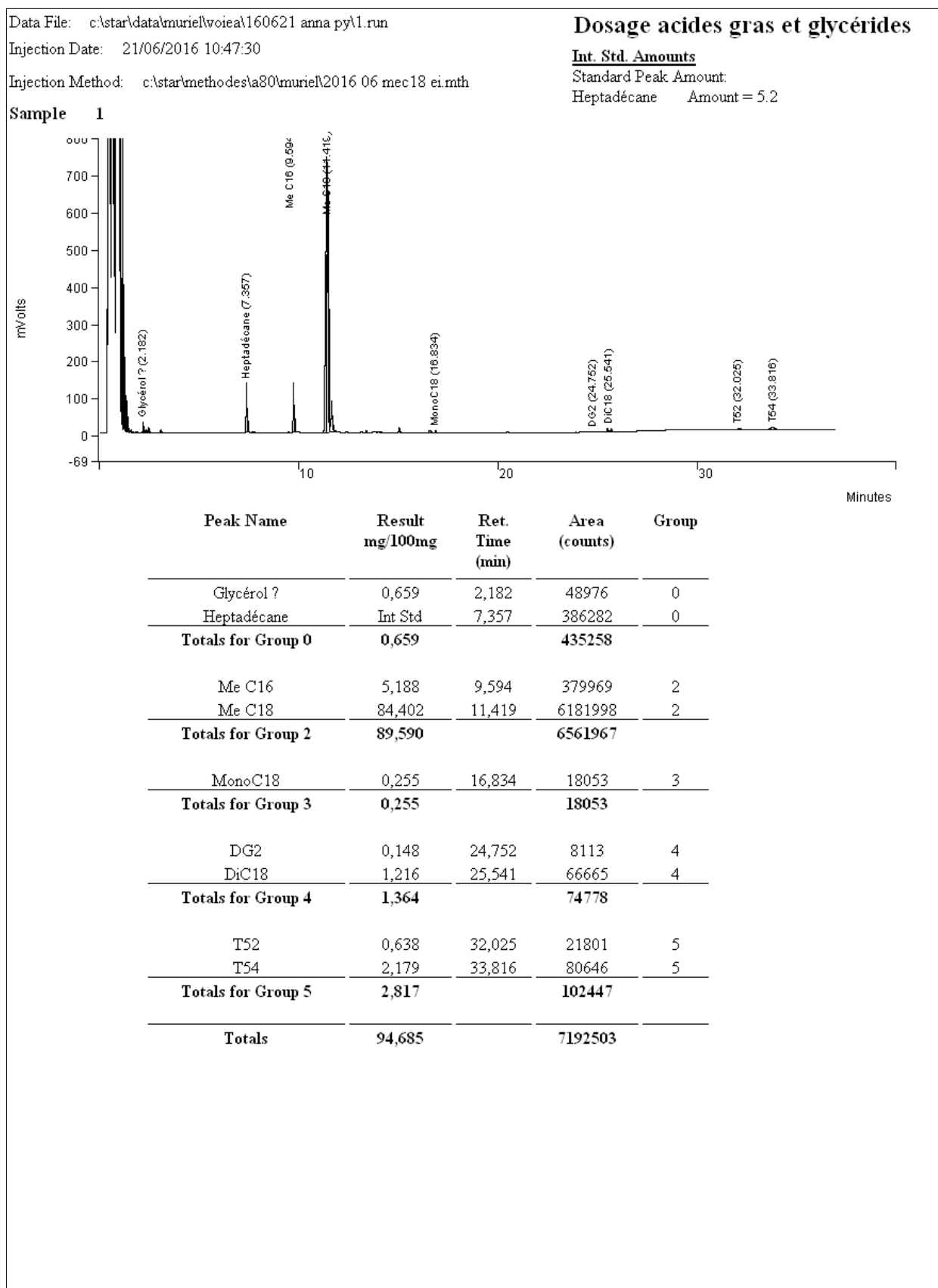
Tijekom diplomskog studija bavila se znanstvenim radom na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo i sudjelovala je na raznim znanstvenim i neznanstvenim skupovima s posterskim priopćenjima i usmenim prezentacijama:

- Postersko priopćenje na 24. Skupu kemičara i kemijskih inženjera 2015. za projekt "Uvećanje konusnog sušionika s fluidiziranim slojem" (Nagrada za najbolji poster u kategoriji kemijskog inženjerstva)
- Usmena prezentacija znanstvenog rada na Tehnologijadi 2015. (sportsko-znanstveno natjecanje studenata tehnoloških fakulteta)
- Postersko priopćenje na XI Skupu mladih kemijskih inženjera 2016. pod naslovom: "Utjecaj količine vode na fizikalna svojstva eutektičkih otapala"
- Usmena prezentacija rada na 7. međunarodnom studentskom seminaru "Practice in Renewable Carbon Chemistry" 18. svibnja 2016. u organizaciji INP ENSIACET, Toulouse

U listopadu 2015. dobila je Dekanovu nagradu za zapažen znanstveni rad.

Od 1. ožujka do 30. lipnja 2016. odrađivala je praksu u laboratoriju LCA na INP ENSIACET u Toulouseu u Francuskoj, u sklopu Erasmus+ programa mobilnosti.

10.1. Prilog 1: Izvještaj generiran nakon plinske kromatografije za biodizel 1 prije ekstrakcije



10.2. Prilog 2: Izveštaj generiran nakon plinske kromatografije za biodizel 1 nakon ekstrakcije

