

Biogoriva treće generacije

Vučko, Viktorija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:955961>

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 PREDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Vučko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Vučko

BIOGORIVA TREĆE GENERACIJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitivanog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

zamjena: prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2017.

Završni rad je izrađen u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, pod nadzorom mentorice prof. dr. sc. Aleksandre Sander u vremenu od ožujka do srpnja 2017. godine.

Najveću zahvalnost upućujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na odabranoj temi, pomoći i stručnim savjetima pri izradi ovog rada.

Također, zahvaljujem asistentici, mag. ing. cheming. Ani Petračić, na savjetima i stručnoj pomoći tijekom provođenja eksperimentalnog dijela.

Puno hvala i svima ostalima sa Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo na veseloj i ugodnoj radnoj atmosferi.

SAŽETAK

Biogoriva treće generacije

Suvremeni stil života podrazumijeva sve veću upotrebu energije u svrhu povećanja učinkovitosti i komfora, što rezultira povećanom potrošnjom energije. U drugoj polovici 20. stoljeća dolazi do tehnološkog razvoja što rezultira i porastom potrošnje energije. Ubrzani tehnološki razvoj dovodi do razvoja industrije i povećane uporabe fosilnih goriva. To je dovelo do povećane emisije štetnih plinova u okoliš, te do ozbiljnih ekoloških problema kao što su onečišćenje tla, vode, zraka i globalnih klimatskih promjena. Ekološki problemi i ograničenost fosilnih goriva rezultiralo je povećanom potrebom za obnovljivim izvorima energije koji u jednom dijelu trebaju zamijeniti energiju iz fosilnih izvora. Time su se počela razvijati biogoriva među kojima se najviše ističe biodizel. Najčešće sirovine za proizvodnju biodizela su biljna ulja, no danas se počinju koristiti i druge sirovine kao što su otpadne masti i ulja.

Cilj ovog rada je istražiti mogućnosti dobivanja biodizela iz ulja morskih algi, otpadnih životinjskih masti i otpadnog taloga kave. Procesom ekstrakcije ili otapanjem se dobije ulje ili mast koja se koristi kao sirovina za dobivanje biodizela. Biodizel se dobiva procesom transesterifikacije uz lužnati odnosno kiseli katalizator, a zatim se pročišćuje procesom ekstrakcije kojim se uklanja sav zaostali glicerol u biodizelu. Dobiveni biodizel karakterizira se analitičkim metodama (FTIR i NMR analiza).

Ključne riječi: biodizel, biogoriva, energija, štetni plinovi, transesterifikacija

SUMMARY

Third generation biofuels

Modern lifestyle implies increased use of energy in order to achieve high efficiency and comfort. Technological development during the second half of the 20th century resulted with increased consumption of energy. Fast technological development leads to development of the industry and increased use of fossil fuels. That led to increased emissions of harmful gasses into the environment and serious ecological problems such as contamination of soil, water, air and global climate changes. Ecological problems and a limited amount of fossil fuels results with increased need for renewable energy sources which need to replace current energy sources obtained from fossil fuels. That leads to development of biofuels and biodiesel which is most important of them. Biodiesel is most commonly produced from vegetable oils, but today same other raw materials are used.

The aim of this work was to examine the possibility of biodiesel production from marine microalgae oils, waste animal fats and waste coffee residue. Oil used for the production of biodiesel was obtained by leaching from coffee residue and microalgae or by rendering the waste animal fats. Biodiesel is obtained through transesterification with a base or acid catalyst. Biodiesel is then purified by means of extraction, resulting with removal of almost all of the residual glycerol. Final purified biodiesel is then characterized by means of FTIR and ^1H NMR analysis.

Key words: biodiesel, biofuels, energy, harmful gases, transesterification

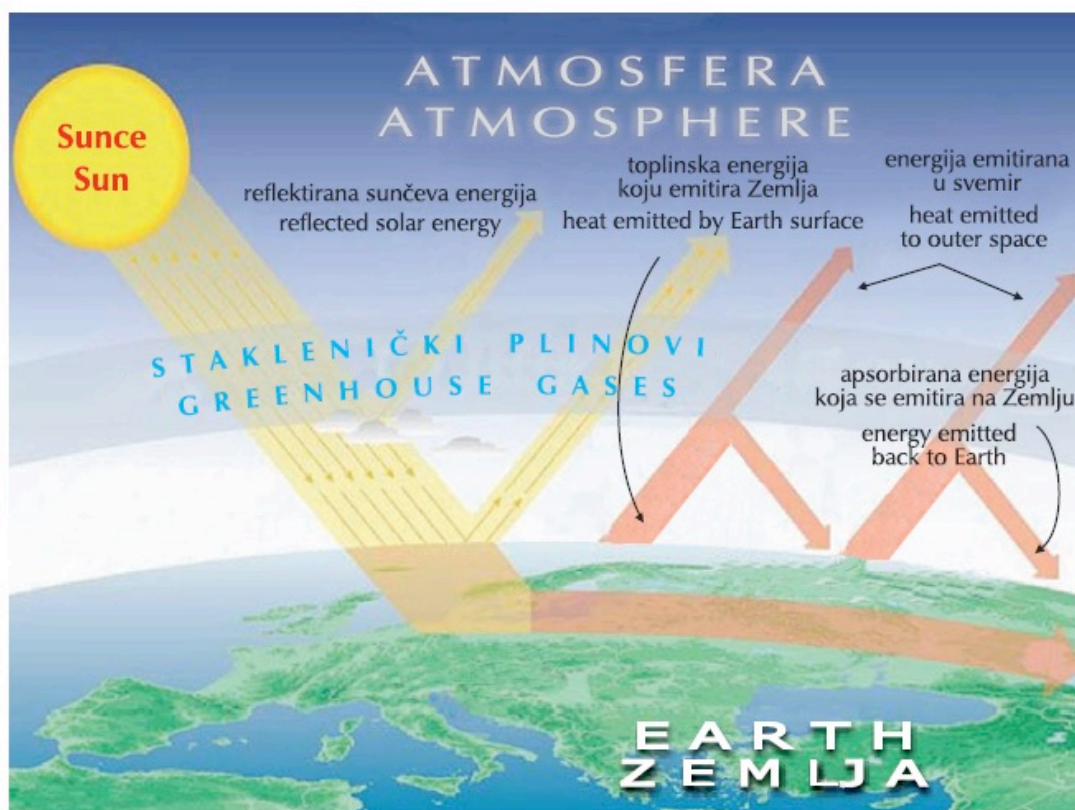
SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	6
2.1 BIOMASA.....	6
2.2 BIOGORIVO.....	8
2.2.1 PRVA GENERACIJA BIOGORIVA.....	9
2.2.2 DRUGA GENERACIJA BIOGORIVA	10
2.2.3 TREĆA GENERACIJA BIOGORIVA	10
2.3 BIODIZEL.....	11
2.4 BIODIZEL IZ TALOGA KAVE	14
2.5 BIODIZEL IZ ALGI	16
2.6 BIODIZEL IZ ŽIVOTINJSKIH MASTI	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1 BIODIZEL IZ TALOGA KAVE	21
3.1.1 PRIPREMA SIROVINE.....	21
3.1.2 EKSTRAKCIJA ULJA.....	21
3.1.3 ODREĐIVANJE KISELINSKOG BROJA.....	23
3.1.4 SMANJENJE KISELINSKOG BROJA.....	23
3.1.5 TRANSESTERIFIKACIJA	25
3.1.6 EKSTRAKCIJA.....	26
3.1.7 ANALITIČKE METODE.....	27
3.2 BIODIZEL IZ ŽIVOTINJSKIH MASTI	29
3.2.1 PRIPREMA MASTI.....	29
3.2.2 TRANSESTERIFIKACIJA	30

3.2.3	EKSTRAKCIJA.....	31
3.3	BIODIZEL IZ ALGI	32
3.3.1	PRIPREMA SIROVINE.....	32
3.3.2	EKSTRAKCIJA ULJA.....	34
3.3.3	KISELA TRANSESTERIFIKACIJA.....	34
4.	REZULTATI	36
4.1	BIODIZEL IZ TALOGA KAVE	36
4.2	BIODIZEL IZ ŽIVOTINSJKIH MASTI	41
4.3	BIODIZEL IZ ALGI	44
5.	RASPRAVA.....	46
6.	ZAKLJUČAK.....	49
7.	LITERATURA.....	50
8.	ŽIVOTOPIS.....	52

1. UVOD

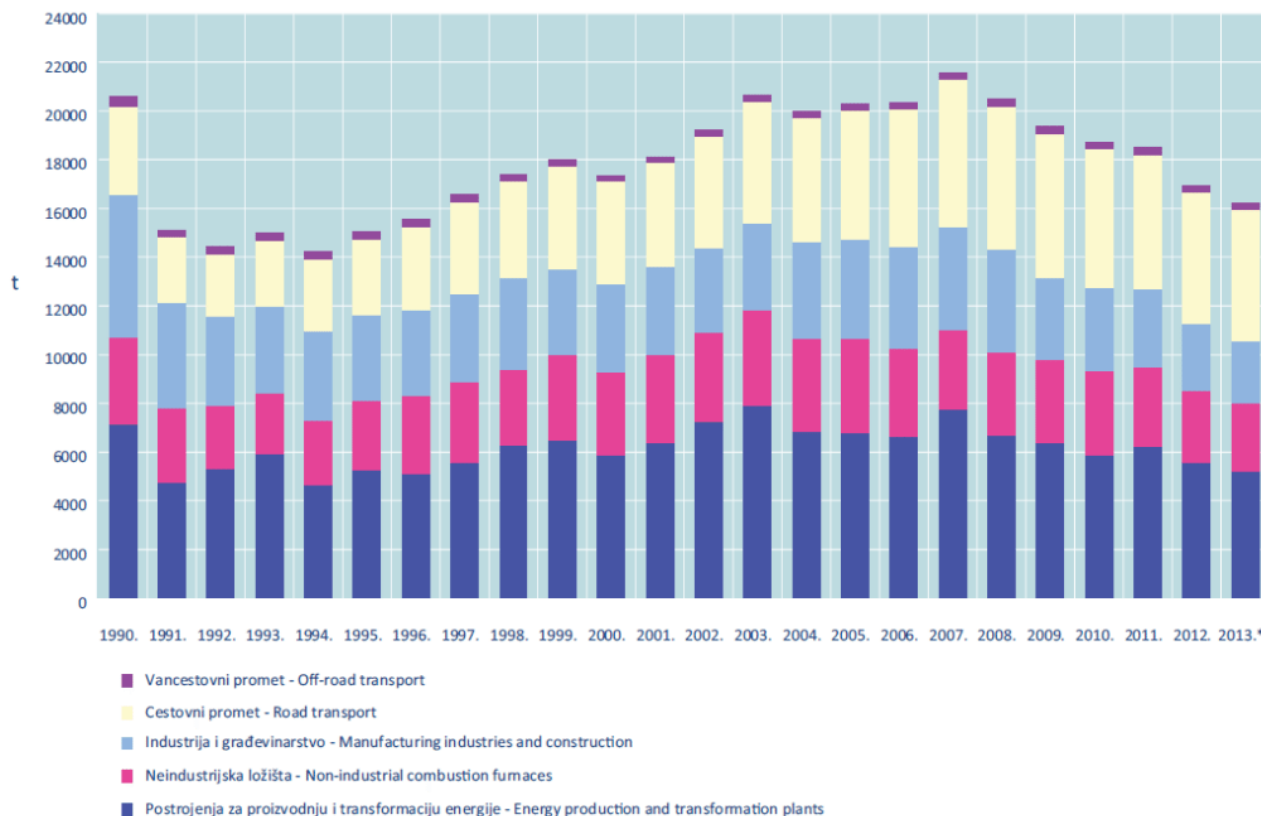
Posljednjih je desetljeća potrošnja energije značajno porasla. Najveći dio te energije dobiva se sagorijevanjem fosilnih goriva pri čemu nastaje ugljikov dioksid. Sagorijevanjem fosilnih goriva (nafta, ugljen plin) dobiva se danas oko 87 % svjetske energije. Tim procesom nastaje „novi“ ugljikov dioksid, do tada zakopan u Zemljinoj kori (uz nešto SO₂, NO_x, i dr.), što rezultira stalnim povećanjem njegova udjela u atmosferi. Keelingova krivulja, koja prikazuje mjerenje udjela CO₂ u atmosferi već od 1958. godine, najbolje ilustrira tu pojavu. CO₂ je slabo reaktivan i teško se razgrađuje, pa zajedno s ostalim plinovima dospijeva u više dijelove atmosfere i stvara sloj koji dio topline koju emitira Zemlja vraća nazad (slika 1.1). Događa se dakle proces sličan onom u stakleniku, toplinska energija koja stiže na Zemlju sunčevim zračenjem najvećim se dijelom tu i zadržava. Posljedica je pojava koja se naziva globalno zatopljenje koje uzrokuje klimatske promjene.¹



Slika 1.1: Djelovanje stakleničkih plinova¹

Hrvatska je u travnju 2007. godine ratificirala Protokol iz Kyota i time preuzela obvezu smanjenja emisije stakleničkih plinova iz antropogenih izvora za 5 % u razdoblju od 2008 do 2012. godine, u odnosu na referentnu 1990. godinu. Ulaskom u EU, Republika Hrvatska je

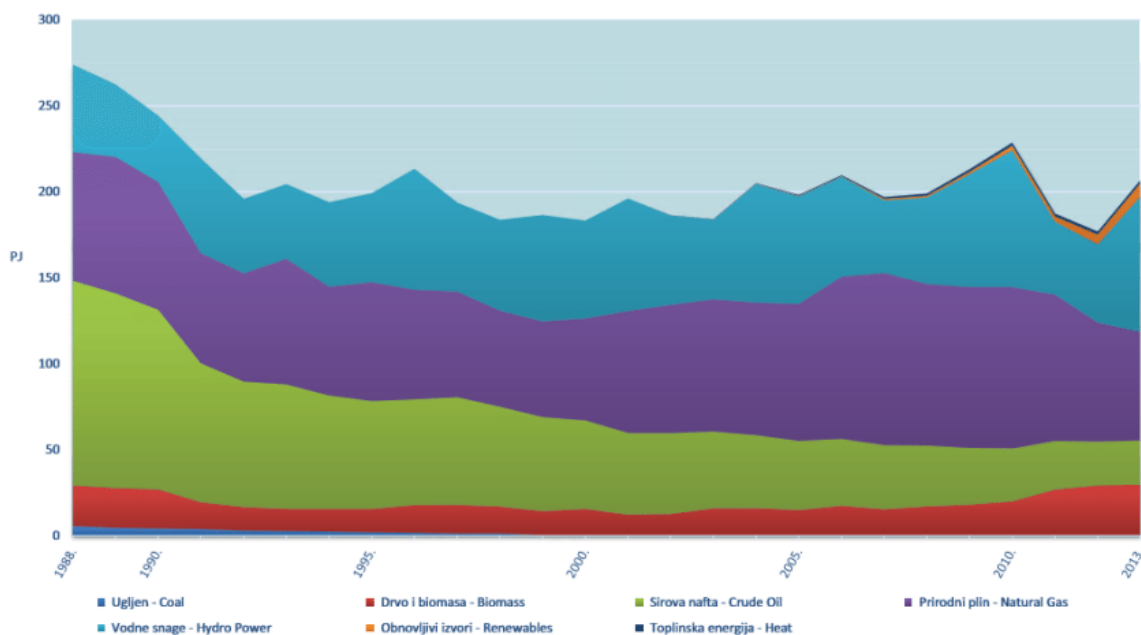
preuzela zajednički europski cilj smanjena emisija stakleničkih plinova za 20 % do 2020 godine u odnosu na 1990. godinu. Prema preliminarnim rezultatima proračuna za 2013. godinu, emisija CO₂ iz pokretnih i nepokretnih energetske izvora iznosila je 16,2 milijuna tona, što je 4 % niže od emisije iz prethodne godine i za 21 % niže u odnosu na razinu emisije iz referentne 1990. godine (slika 1.2).²



Slika 1.2: Trend emisija CO₂ uslijed izgaranja goriva²

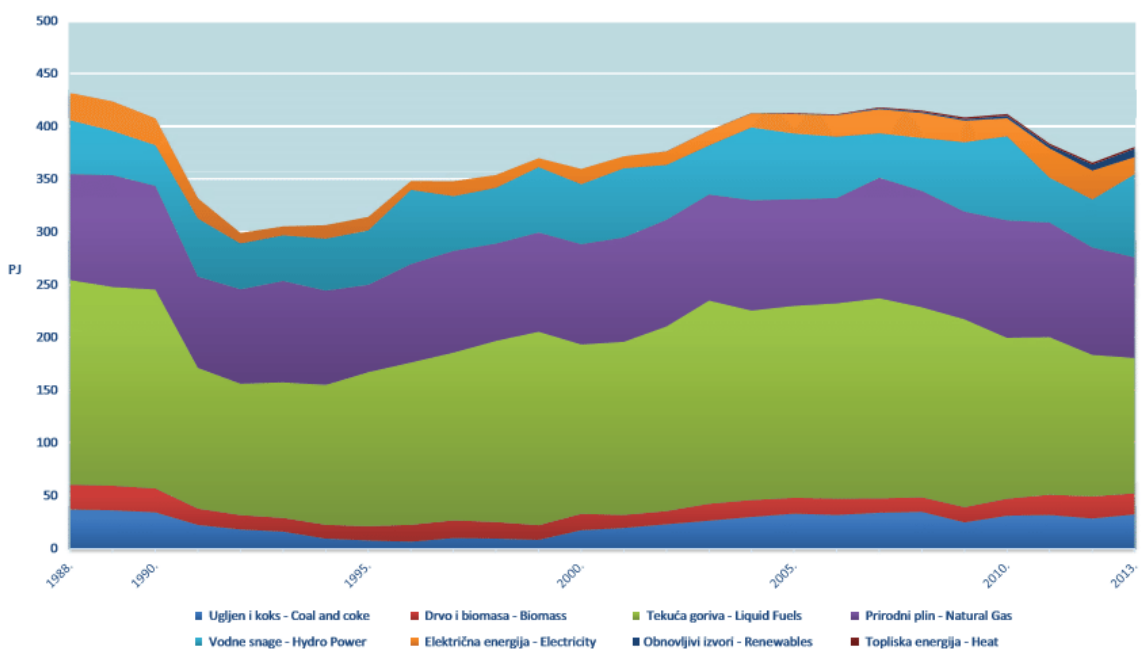
Na temelju godišnjeg energetske izvješća 2013. godine, izrađenog od strane Ministarstva gospodarstva, vidljivo je kako se ukupna proizvodnja energije u Hrvatskoj u 2013. godini povećala za 17 % u odnosu na prethodnu godinu. Vlastita opskrbljenost energijom u 2013. godini iznosila je 54,3 %, što je za 12,4 % više u odnosu na prethodnu godinu.³

Ukupna proizvodnja električne energije u Republici Hrvatskoj iznosila je 13 431,1 GWh u 2013. godini, pri čemu je iz obnovljivih izvora energije proizvedeno oko 65,2 %. U tome postotku su velike hidroelektrane sudjelovale sa 60,3 %, a 4,9 % je proizvedeno iz ostalih obnovljivih izvora (male hidroelektrane, energija vjetra, biomasa...). (slika 1.3)³



Slika 1.3: Ukupna proizvodnja energije u Hrvatskoj³

Ukupna potrošnja energije u Hrvatskoj u 2013. godini povećana je 4,1 % u odnosu na prethodnu godinu. Tijekom 2013. godine smanjena je potrošnja većine oblika energije, a porast je ostvaren u potrošnji ugljena i koksa, ostalih obnovljivih izvora, mlaznog goriva, dizelskog goriva i naftnog koksa. Udio biogoriva u motornim gorivima iznosio je oko 1,6 % (slika 1.4)³



Slika 1.4: Ukupna potrošnja energije u Hrvatskoj³

Visoke cijene energije, povećani uvoz energenata, zabrinutost zbog ograničenih rezervi nafte i sve veća svijest o negativnim popratnim pojavama korištenja fosilnih goriva dovelo je do sve intenzivnije potrebe za pronalaženjem obnovljivih izvora energije. Neobnovljivi izvori energije koji uključuju fosilna goriva su danas još uvijek primarni izvori energije moderne civilizacije. Oni su doveli do društvenog razvoja i napretka, povećanja kvalitete života ali istovremeno do velike ovisnosti o njima i ekoloških problema.⁴

Obnovljive izvore energije možemo podijeliti u dvije glavne kategorije: tradicionalne obnovljive izvore energije poput biomase i velikih hidroelektrana, te na takozvane „nove obnovljive izvore energije“ poput energije sunca, energije vjetra i geotermalne energije (slika 1.5). Iz obnovljivih izvora energije dobiva se 18% ukupne svjetske energije, ali je većina od toga energija dobivena tradicionalnim iskorištenjem biomase za kuhanje i grijanje- 13 od 18%. Velike hidroelektrane daju dodatno tri posto energije. Prema tome, kad izuzmemo tradicionalne obnovljive izvore energije jednostavno je uračunati da takozvani „novi izvori energije“ proizvode samo 2,4 % ukupne svjetske energije. 1,3 % otpada na instalacije za grijanje vode, 0,8 % na proizvodnju električne energije i 0,3 % na biogoriva. Obnovljivi izvori energije ne zagađuju okoliš u tolikoj mjeri kao neobnovljivi, ali nisu ni oni svi potpuno čisti. To se poglavito odnosi na energiju dobivenu iz biomase koja kao i fosilna goriva prilikom izgaranja ispušta CO₂. Potencijali obnovljivih izvora energije su golemi, ali trenutna tehnološka razvijenost nije dovoljna da se oslonimo samo na njih.⁴



Slika 1.5: Obnovljivi izvori energije

Zbog ekoloških problema i manjih zaliha fosilnih goriva dolazi do potražnje za novim gorivima uz manje zagađenje te korištenje obnovljivih izvora energije.⁴ Od tih obnovljivih izvora energije, biogorivo (bioetanol i biodizel) se pokazalo kao jedan od povoljnijih izvora energije zbog opće kompatibilnosti s trenutnom tehnologijom motora s unutarnjim izgaranjem.⁵

Javlja se etička dilema oko proizvodnje biogoriva iz izvora hrane, a kako bi se spriječio taj problem došlo je do razvoja druge i treće generacije biogoriva. Također se danas traže još neki novi izvori koji uzimaju u obzir pretvorbe otpada u energiju korištenjem otpadne biomase.⁵

U nastavku rada biti će obrađena biogoriva kao i sama biomasa koja je izvor biogoriva. U radu će biti opisane i generacije biogoriva te biodizel kao najčešće biogorivo. Također će biti riječi i o nekoliko različitih sirovina za dobivanje biodizela te same metode proizvodnje biodizela.

Cilj ovog rada je istražiti mogućnosti dobivanja biodizela iz ulja morskih algi, otpadnih životinjskih masti i otpadnog taloga od kave.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 BIOMASA

Biomasa je obnovljiv izvor energije kojeg čine brojni proizvodi biljnog i životinjskog svijeta. Koristi se za proizvodnju električne i toplinske energije te tekućih pogonskih goriva za vozila. Može se izravno pretvarati u energiju izgaranjem te tako proizvesti vodenu paru za grijanje u industriji i kućanstvima te dobivati električnu energiju u malim elektranama.⁶

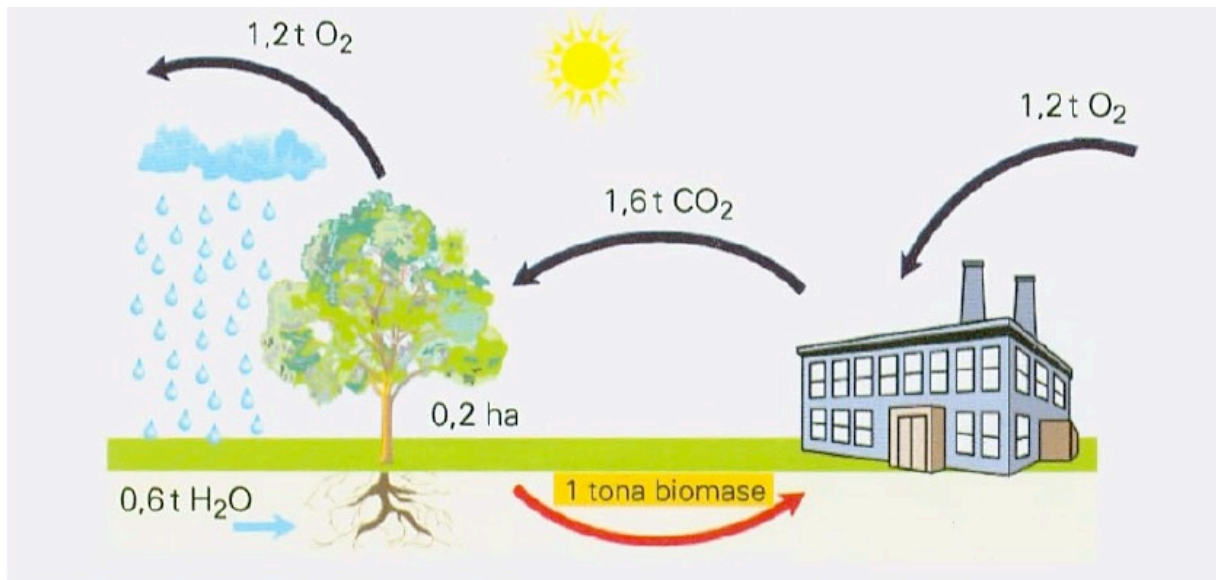
Biomasa se općenito može podijeliti na drvnu, nedrvnu i životinjski otpad, unutar čega se mogu razlikovati: (slika 2.1)

- Drvna biomasa → ostaci iz šumarstva, otpadno drvo, otpad nastao pri piljenju
- Drvna uzgojena biomasa → brzorastuće drvo
- Nedrvna uzgojena biomasa → trave i alge
- Ostaci i otpaci iz poljoprivrede → slama, koštice, ljuske
- Životinjski otpad i ostaci⁴



Slika 2.1: Različiti izvori biomase⁴

Biomasa je obnovljiv izvor koji se temelji na procesu fotosinteze. Proces fotosinteze nastaje djelovanjem sunčeve svjetlosti u kojem se od ugljikova dioksida i vode dobivaju organski spojevi uz oslobađanje kisika. Za biomasu je karakteristično to da je emisija CO₂ neutralna, tj. koliko se ugljikovog dioksida oslobodi izgaranjem, upravo toliko pod utjecajem Sunčeve svjetlosti i vode biva ponovno vezano za organsku tvar (biomasu) uz oslobađanje one količine kisika koja je potrebna i pri procesu izgaranja. (slika 2.2)⁴



Slika 2.2: Proces kruženja CO₂, nastajanje i izgaranje biomase⁴

Prednosti uporabe biomase su:

- Zaštita okoliša → dolazi do reducirane ovisnosti o fosilnim gorivima i petrokemijskim proizvodima, smanjena je emisija stakleničkih plinova, smanjena je količina smoga i emisija toksičnih kemikalija, upotreba otpadnog materijala rješava problem njegovog odlaganja
- Upotreba organskih nusproizvoda i otpada → smanjuje se količina otpadnih tekućina i krutina, smanjeno je zagađenje zraka, vode i tla, i smanjena je briga oko odlagališta otpada
- Napredak ruralnih sredina → iskorištavanje šumskih resursa, razvoj stočarstva i ratarstva, otvaranje novih radnih mjesta u ruralnim sredinama
- Razvoj ekonomije → energija je dostupna svima, prilika za izvoz tehnologija za obradu biomase i proizvodnju bioenergije.⁶

Iako postoje mnoge prednosti, biomasa ima i nekoliko nedostataka:

- Opasnost za okoliš → povećana upotreba gnojiva, pesticida i herbicida što dovodi do povećanog zagađenja okoliša, upotreba genetski modificiranih usjeva i mikroorganizama može utjecati na ekosustav, brzorastuće monokulture stabala sklonije su bolestima i mogu potrošiti lokalne zalihe vode, uzgoj usjeva i stabla za biomasu smanjuje bioraznolikost, upotreba zemlje koja bi se mogla koristiti za uzgoj hrane.⁶

2.2 BIOGORIVO

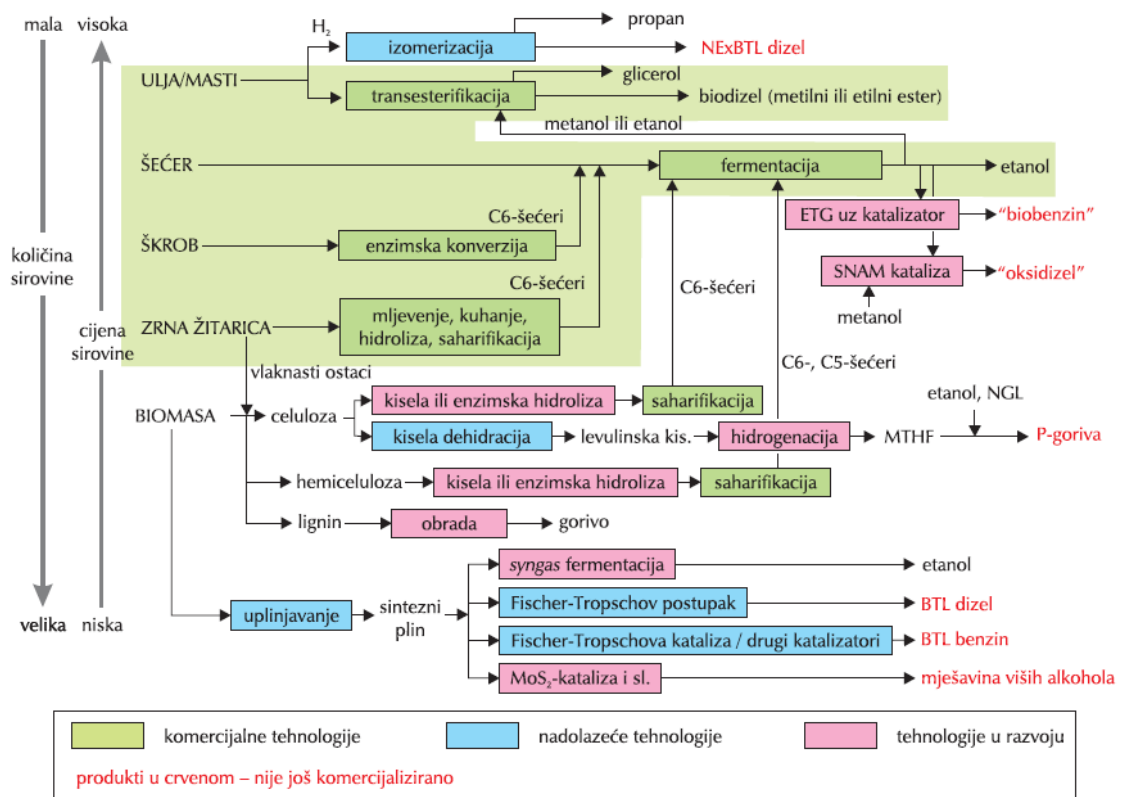
Biogoriva su kapljevita ili plinska goriva za potrebe prijevoza proizvedena iz biomase. Biogoriva mogu biti proizvedena neposredno iz biljaka ili posredno iz industrijskog, poljoprivrednog otpada te otpada iz kućanstva. Cilj proizvodnje biogoriva je smanjene emisije CO₂. Biogoriva u usporedbi s fosilnim gorivima stvaraju znatno manje količine štetnih stakleničkih plinova.⁶

Postoje tri osnovne metode proizvodnje biogoriva. Prva se temelji na spaljivanju suhog organskog otpada (kućanskog otpada, industrijskog i poljoprivrednog otpada, slame, drva i treseta). Zatim je tu fermentacija mokrog otpada (gnojiva životinjskog podrijetla) bez prisutnosti kisika kako bi se proizvelo biogorivo s čak 60 % metana te fermentacija šećerne trske ili kukuruza kako bi se proizveo alkohol i esteri. Konačno, tu je i energija koja je dobivena uzgojem brzorastućeg drveća za proizvodnju goriva.⁷

Biogoriva imaju potencijal usmjeren smanjenju produkcije CO₂. To se prvenstveno temelji na činjenici da biljke, iz kojih se proizvode biogoriva, apsorbiraju CO₂ prilikom svog rasta, koji se pak oslobađa prilikom sagorijevanja biogoriva. Međutim, budući da je energija potrebna za rast i uzgoj biljaka te njihovu pretvorbu u biogoriva i zatim distribuciju, posve je jasno kako se oslobađa dodatna količina CO₂. Postoje različite vrste biogoriva koje se dijele na prvu, drugu i treću generaciju ovisno o izvoru materijala za proizvodnju, troškove proizvodnje, cijeni i emisiji CO₂.⁷

U posljednjih nekoliko godina proizvodnja i potrošnja biogoriva raste i sve više zamjenjuje fosilna goriva. Ekološki su prihvatljivija od fosilnih goriva. Najintenzivnija im je proizvodnja u Brazilu iz šećerne trske, u SAD-u iz kukuruza, te Europi iz uljane repice.⁴

Tehnološki procesi dobivanja biogoriva iz različitih sirovina (ulje, šećer, škrob, zrna žitarica i biomasa) složeni su procesi čija je shema prikazana na slici 2.3.¹



Slika 2.3: Tehnološki postupci dobivanja biogoriva¹

2.2.1 Prva generacija biogoriva

Prva generacija biogoriva temelji se na proizvodnji konvencionalnim tehnologijama iz šećerne trske, uljane repice, biljnih ulja i životinjskih masnoća. Najpoznatije vrste su: bioetanol, biodizel i biopljin.⁴

Bioetanol je prozirna, bezbojna tekućina, specifičnog okusa i karakteristično ugodnog mirisa. Najstariji način proizvodnje jest fermentacija šećera. Škrob, koji se nalazi u krumpiru, kukuruzu i ostalih žitarica, se uz pomoć enzima kvasca i drugih enzima pretvara u etanol i CO₂. Tekućina dobivena na ovaj način, koja sadrži 7 do 12 % etanola biva nizom destilacija pretvorena u 95 %-tni etanol. Zbog niske temperature leđišta korišten je kao tekućina u termometrima ispod -40 °C, te kao antifriz u automobilima.⁷ Bioetanol predstavlja alternativu benzinu, a biodizel dizelskom gorivu.⁴

Biodizel je prvi od alternativnih goriva koje je postalo poznato. Proizvodi se od ulja ili masti procesom transesterifikacije.⁴

Bioplin nastaje procesom anaerobne pretvorbe organskih materijala (biorazgradljiv otpad, energetske tvari) uz pomoć anaerobnih organizama, a proizvod sadrži metan i CO₂. Može se koristiti kao izvor struje te za zagrijavanje prostorija i vode ili kao gorivo u motorima s unutarnjim izgaranjem.⁷

2.2.2 Druga generacija biogoriva

Druga generacija biogoriva dobiva se preradom poljoprivrednog i šumskog otpada. Za razliku od prve generacije, biogoriva ove generacije znatno bi mogla reducirati emisiju CO₂, a uz to ne koriste izvor hrane kao temelj proizvodnje i neke vrste osiguravaju bolji rad motora.⁷

Najpoznatije vrste su: biovodik, biodimetileter, biometanol, dimetilformamid, HTU dizel, Fischer-Tropsch dizel i mješavine alkohola.⁷

Biovodik je obnovljiv i ne uzrokuje emisiju stakleničkih plinova pri sagorijevanju već oslobađa energiju te se lako pretvara u električnu energiju pomoću ćelija za gorivo. Kod proizvodnje biovodika uz pomoć fotosintetskih mikroorganizama, potreban je jednostavni solarni reaktor, kao prozirna zatvorena kutija i neznatni energijski izvor.⁷

Biodimetieleter je jako sličan bioetanolu. Može se proizvesti neposredno iz sintetičkog plina. Međutim, u kemijskoj industriji se proizvodi iz čistog metanola procesom katalitičke dehidracije kojom se kemijski razdvaja voda od metanola.⁷

Biometanol može biti proizveden iz sintetičkog plina koji se dobiva iz biomase i može se koristiti kao zamjena nafte u paljenju motora na iskru zbog visokog oktanskog broja.⁷

2.2.3 Treća generacija biogoriva

U treću generaciju biogoriva spadaju biovodik dobiven iz biomase, sirovog glicerola ili biorazgradljivih otpadaka, te biodizel iz mikroalgi i otpada. Pod pojmom mikroalgi podrazumijeva se skupni naziv za sve niže biljke koje u svom tijelu imaju klorofil. Mikro-alge mogu doprinijeti znatnom smanjenju emisija stakleničkih plinova, osobito ugljičnog dioksida (CO₂) jer je on uz sunčevu energiju, vodu i hranjive sastojke koje dolaze sa vodom potreban za rast mikro-algi.⁴

2.3 BIODIZEL

Povijest biodizela moguće je smjestiti u vrijeme nastanka dizelskog motora kojeg je 1893. godine patentirao Rudolph Diesel. Naime, 1990. godine na svjetskoj izložbi u Parizu pojavio se dizelski motor pogonjen na ulje kikirikija (slika 2.4). Slijedi razdoblje u kojem su razna biljna ulja testirana kao gorivo za dizelski motor pa i sam R. Diesel 1912. godine izjavljuje da biljna ulja u budućnosti mogu postati jednako važna kao i nafta. S vremenom su se pokazali i neki nedostaci biljnih ulja, pa G. Chavane, belgijski izumitelj, 1937. godine predlaže i patentira postupak transesterifikacije za konverziju biljnih ulja u alkilestere i njihovu uporabu kao pogonskog goriva za dizelske motore. Patent je opisao alkoholizu ulja s etanolom, ali je navedeno da se i metanol može koristiti u tu svrhu. Samu reakciju triglicerida i nižih alkohola, transesterifikaciju, prvi su put opisali E. Duffy i J. Patrick 1852. godine.¹

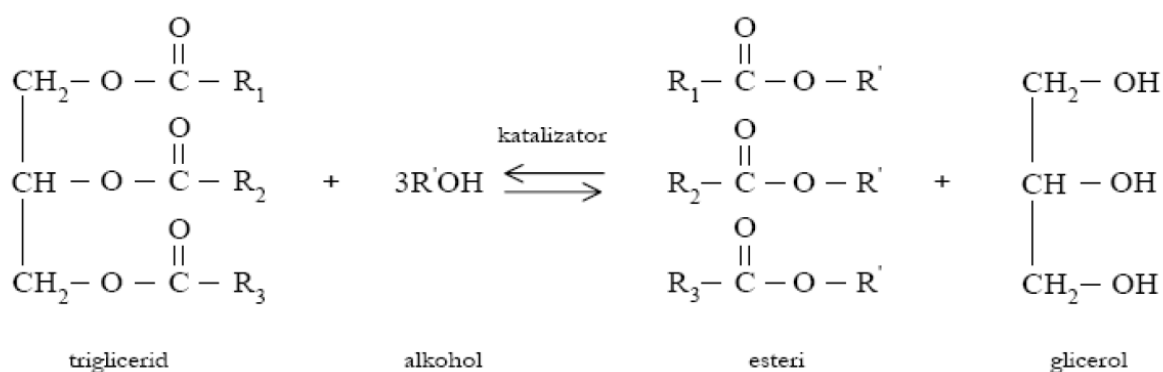


Slika 2.4: Dieselov motor pogonjen na ulje kikirikija

Biodizel je komercijalni naziv pod kojim se metil ester, bez dodanog mineralnog dizelskog goriva, nalazi na tržištu. Metil ester je kemijski spoj dobiven reakcijom esterifikacije biljnog ulja ili životinjske masti s metanolom u prisutnosti katalizatora (slika 2.5). Biodizelska goriva ne sadrže sumpor ni teške metale, koji su glavni onečišćivači zraka prilikom uporabe dizela dobivenog iz nafte.⁶

Proizvodnja biodizela 2011. godine u Europi iznosila je 9,075 milijuna tona, a bioetanola 3,35 milijuna tona. U SAD-u je proizvodnja bioetanola 2011. iznosila 41,77 milijuna tona

(potrošnja 38,7 milijuna tona), a biodizela 3,23 milijuna tona (potrošnja 2,93 milijuna tona), što znači da je bioetanolom zamijenjeno već 9,7% obujma benzina, ali samo 1,5% dizela biodizelom. U Hrvatskoj je 2011. godine potrošeno 1 446 100 tona dizela i 635 500 tona benzina. Ako se zadrži ta razina potrošnje, udovoljavanje postavljenom cilju 2020. godine traži da gorivo sadrži 166 880 tona biodizela odnosno 85 411 tona bioetanola. Za njihovu proizvodnju trebalo bi osigurati oko 170 000 tona repičinih ulja (potrebno oko 170 000 hektara obradive površine) i oko 250 000 tona kukuruza (potrebno je oko 50 000 hektara obradive površine). Podaci o nekorištenim poljoprivrednim površinama pokazuju da Hrvatska može biti ozbiljan izvoznik, a ne samo proizvođač za domaće potrebe.¹



Slika 2.5.: Transesterifikacija triglicerida s alkoholom⁴

Biodizel ima niz prednosti u odnosu na fosilno gorivo (dizel) ali i neke nedostatke.

Kao prednosti biodizela obično se navode sljedeća svojstva:

- Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga ugljikova dioksida
- Ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje ugljikova monoksida, neizgorenih ugljikovodika, čvrstih čestica, a posebice policikličkih aromata i tvari koje imaju mutageno djelovanje, nego u slučaju fosilnog goriva
- Dodatak 1-2% biodizela fosilnom dizelu poboljšava njegovu mazivost, što je nedostatak današnjeg goriva s veoma malim udjelom sumpora
- Biodizel ima bolju biorazgradljivost od ulja iz kojih je napravljen. Također je nešto bolja razgradljivost metilnih u odnosu na etilne estere. Sve te supstancije imaju znatno bolju biorazgradljivost od fosilnog dizela

- Više plamište biodizela je daljnja njegova prednost, koja ima praktičnu važnost jer omogućava sigurniji rad i skladištenje. Plamište je biodizela iznad 100°C, dok je kod fosilnog dizela iznad 55°C
- Kao prednost biodizela obično se navodi i novo tržište za višak proizvedenih ulja i masti
- Biodizel može smanjiti ovisnost o uvozu nafte, što je zanimljivo mnogim zemljama jer je broj onih koje proizvode naftu relativno malo¹

Nedostaci biodizela mogu se navesti ovim redom:

- Biodizel u odnosu na fosilni dizel ima manji sadržaj energije
- Dušikovi oksidi, opće formule NO_x u ispušnim se plinovima pojavljuju u većoj koncentraciji pri sagorijevanju biodizela nego fosilnog dizela
- Biodizel ima višu temperaturu tečenja i stinjanja od petrodizela, posebno ako je podrijetlom iz biljnog ulja koje sadrži zasićene masne kiseline
- Tijekom skladištenja biodizela može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje mogu ometati ubrizgavanje goriva
- Biodizel može uzrokovati začepljenje različitih filtara zbog izlučivanja kristalića estera zasićenih masnih kiselina pri nižim temperaturama ili zbog produkata nastalih otapanjem taloga u spremnicima goriva
- Cijena i raspoloživost sirovina postaje problem
- Biodizel ima redukcijiska svojstva zbog kojih treba izbjegavati kontakt s metalima kao što su: bronca, olovo, bakar, kositar i cink
- Dobra svojstva biodizela kao otapala uzrok su mogućeg nepovoljnog utjecaja na gumu ili lakove odnosno materijal od kojeg su napravljene brtve i cijevi¹

Sinteza biodizela može se provesti različitim postupcima. Osnovna je podjela na nekatalitičke i katalitičke postupke.¹

Nekatalitički postupci su oni gdje se proces transesterifikacije odvija neposrednom reakcijom između ulja/masti i alkohola. Povišenjem temperature znatne konverzije pojavljuju se tek iznad 200 °C i to nakon nekoliko sati.¹

Katalitički postupci odvijaju se uz prisutnost homogenih ili heterogenih katalizatora. Prednost homogenih katalizatora je dobar doticaj s reaktantima tj. veća efektivna koncentracija nego u slučaju heterogenih katalizatora što obično rezultira blažim reakcijskim uvjetima, bržom

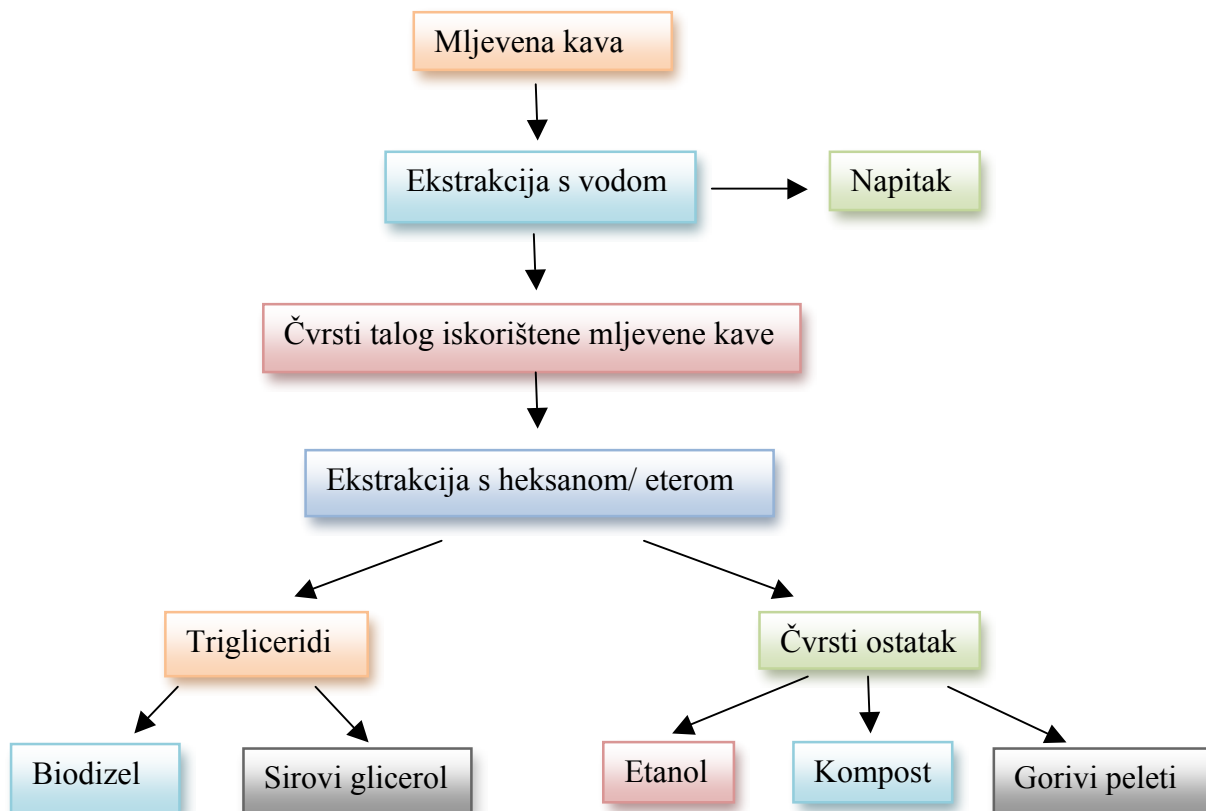
reakcijom i boljom selektivnošću. Nedostatak im je nužnost odjeljivanja neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata reakcije. Heterogeni reakcijski transesterifikacijski sustavi odlikuju se čvrstim katalizatorom te reaktantima i produktima u kapljevitom stanju.¹

Udio sumpora u biodizelu je zanemariv (<00001%) i pošto je biorazgradljiv ne predstavlja opasnost u vidu onečišćenja. Energetska vrijednost biodizela je oko 90% energetske vrijednosti običnog dizela. Biodizel se još koristi kao otapalo, te za odstranjivanje boja.⁸

2.4 BIODIZEL IZ TALOGA KAVE

Kava je jedna od najvećih svjetskih industrijski uzgajanih biljaka korištena pretežno za proizvodnju napitaka. *United States Department of Agriculture* procjenjuje svjetsku proizvodnju kave u 2011. godini na 8,1 milijun tona, s prosječnim udjelom lipida od iskorištene mljevene kave koji iznosi 15%. Teoretski, moguće je proizvesti oko 1,2 milijuna tona biodizela iz ovog potencijalnog izvora goriva. Međutim, direktna transesterifikacija nije najbolja opcija za pretvaranje lipida iz iskorištene kave u biodizel zbog visokog udjela slobodnih masnih kiselina.⁵

Za esterifikaciju ulja iz iskorištene mljevene kave koriste se određena organska otapala ili njihove mješavine kao što su: heksan, etanol, izopropanol, heptan, mješavina heksana i izopropanola u raznim omjerima. Sastav iskorištene mljevene kave je vrlo kompleksan te se time sugerira da se može koristiti u razne svrhe. Zbog udjela dušika može se koristiti izravno kao gnojivo, ali zbog visokog lignoceluloznog sadržaja postoji mogućnost proizvodnje šećera za fermentaciju do biodizela. Shematski prikaz dobivanja biodizela iz iskorištene mljevene kave kao i ostali produkti koji pritom nastaju prikazani su na slici 2.6.⁹



Slika 2.6: Shematski prikaz dobivanja biodizela iz taloga kave¹⁰

Iskorištena mljevena kava ima 10-20% masenog udjela ulja koja se mogu ekstrahirati i koristiti za proizvodnju biodizela.⁹

Sjemenke kave sadrže 20% triglicerida (slika 2.7). Iskorištena mljevena kava tj. talog kave sadrži 15% triglicerida koje se može prevesti u biodizel transesterifikacijom. Otprilike za 15% triglicerida iz taloga kave može se dobiti 340 milijuna galona biodizela godišnje (1 galon=3,785 l).¹¹

Sadržaj ulja u kavi ne opada značajno ni nakon njene upotrebe za spravljanje napitaka tako da se čvrsti materijal koji zaostane nakon toga može upotrijebiti kao sirovina za sintezu biodizela. Biodizel iz ulja kave ima mnogo bolju stabilnost nego biodizel sintetiziran iz drugih izvora zbog antioksidansa u ovom ulju. Oni su u kavi prisutni u količinama koje variraju od 0,5% pa sve do 20%. Ulje dobiveno iz taloga iskorištene mljevene kave je dobra sirovina zbog činjenice da se tijekom spravljanja napitka (ekstrakcija pomoću vrele vode) iz kave uklanja kofein, dušikovi spojevi i drugi sastojci koji bi mogli negativno utjecati na svojstva biodizela.¹⁰



Slika 2.7: Zrna pržene kave i mljevena kava¹⁰

Sam proces sinteze biodizela iz taloga iskorištene mljevene kave sastoji se od procesa ekstrakcije ulja iz iskorištene mljevene kave i sinteze biodizela iz tog ulja.¹¹

Za ekstrakciju ulja iskorištena mljevena kava se suši i onda se refluksira s otapalom kako bi se ekstrahiralo ulje iz čestica kave.¹¹ Najveća učinkovitost ekstrakcije ulja dobiva se kada je otapalo heksan, izopropanol i mješavina ta dva otapala u različitim omjerima. Kako bi se odvojilo otapalo od ulja koristi se vakuum destilacija pri konstantnoj temperaturi koristeći rotacijski isparivač i vakuum pumpu. Ulje se zatim karakterizira. Određuju se saponifikacijski, kiselinski i jodni broj.⁹

Saponifikacijski broj je broj miligrama KOH (kalijev hidroksid) koji su potrebni za saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih kiselina u jednom gramu masti. Kiselinski broj predstavlja broj miligrama KOH koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu masti. Jodni broj označava broj grama joda koji se adira na dvostruke veze u 100 g masti ili ulja.

Ako kiselinski broj iznosi više od 2 miligrama KOH po gramu masti ili ulja, mora se smanjiti kako bi se povećao prinos reakcije, a smanjiti se može neutralizacijom s alkalnim spojem ili esterifikacijom s metanolom u prisutnosti kiselog katalizatora.⁹

2.5 BIODIZEL IZ ALGI

Mikroalge kao izvor energije otkrivene su 1970. godine za vrijeme uljne krize od strane *US Department of Energy*.¹² Mikroalge su dugo već poznate kao dobar izvor za dobivanje

biogoriva zbog visokog sadržaja ulja (više od 20%) i brze proizvodnje biomase. Zbog njihove visoke viskoznosti (otprilike 10-20 puta više nego dizelsko gorivo) i nestalnosti, mikroalge ne gore potpuno i stvaraju naslage u injektoru dizelskog motora.¹³

Mikroalge su organizmi koji upijaju sunčevu svjetlost i pretvaraju CO₂ u hranu.¹¹ Mikroalge su akvakultura za proizvodnju velike količine hrane i kemikalija. Određene vrste mikroalgi omogućuju održivu i nisku emisiju stakleničkih plinova sirovina za proizvodnju biogoriva jer: brzo rastu, daju više biogoriva po hektaru nego uljne biljke, mogu prevesti CO₂ u CH₄, ne sadrže sumpor, vrlo su razgradljive, ne natječu se s hranom, tkaninom i drugom svrhom i ne uništavaju prirodu. Mikroalge sadrže lipide i masne kiseline kao komponente membrane. Mikroalge koje proizvode najviše fosilnih goriva trebaju svjetlo, nutrijenete i toplinu za rast.¹²

Alge mogu biti uzgajane na 2 načina: u otvorenim bazenima ili zatvorenim sustavima.

Otvoreni sustavse sastoji od plitkih bazena u koji je potrebno dovesti CO₂ iz industrije pomoću kojeg se alge hrane (slika 2.8). Bazeni su plitki jer alge moraju biti izložene dovoljnoj količini sunčeve svjetlosti. Bazeni stalno rade što znači da se voda i hrana kontinuirano dovode u bazen. Rotor tj. miješalo osigurava adekvatan protok i zadržavanje algi u vodi. Farma algi se nastoji izgraditi što bliže postrojenjima ugljena kako bi reciklirali otpušteni CO₂ iz pogona u biodizel (slika 2.9). Korištenje vode je minimalno jer sistem radi na kružnom procesu. Voda se koristi samo za fotosintezu i proizvodnju određenih proizvoda iz algi.¹⁴



Slika 2.8: Princip otvorenog sustava proizvodnje algi¹⁴



Slika 2.9: Farma algi¹⁴

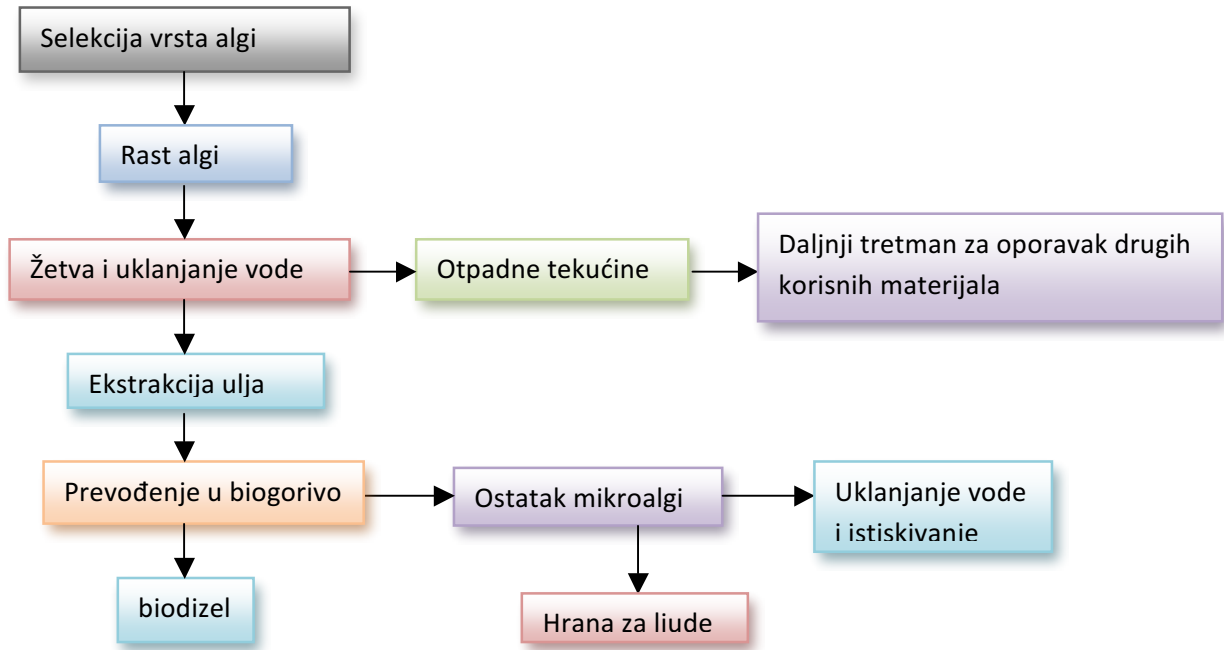
U zatvorenim sustavima koriste se fotobioreaktori koji su najčešće izvedeni u obliku cijevi (slika 2.10). Plinovi emitirani iz tvornica i postrojenja se skupljaju i zajedno sa vodom se uvode u fotobioreaktor. Pumpe dovode medij u fotobioreaktor gdje se miješa s mikroalgama, izlaže svjetlu i onda se vraća u spremnik, a dio mikroalgi se skuplja nakon prolaska kroz cijev što čini taj sustav kontinuiranim. U zatvorenim sustavima može se uzgajati samo specifična vrsta algi što smanjuje produktivnost.¹⁴



Slika 2.10: Fotobioreaktor¹⁴

Pogodnosti zatvorenog sustava su: sprječavanje kontaminacije, pružaju bolju kontrolu uvjeta, sprječava isparavanje vode, smanjuje emisiju CO₂, dozvoljava veću koncentraciju stanica, dozvoljava proizvodnju kompleksnih stanica u određenim uvjetima.¹⁴

Proizvodnja biodizela iz algi se sastoji od tri koraka: sakupljanje algi, ekstrakcija ulja iz algi i proizvodnja biodizela iz dobivenog ulja (slika 2.10).¹⁴



Slika 2.11: Shematski prikaz dobivanja biodizela iz algi¹²

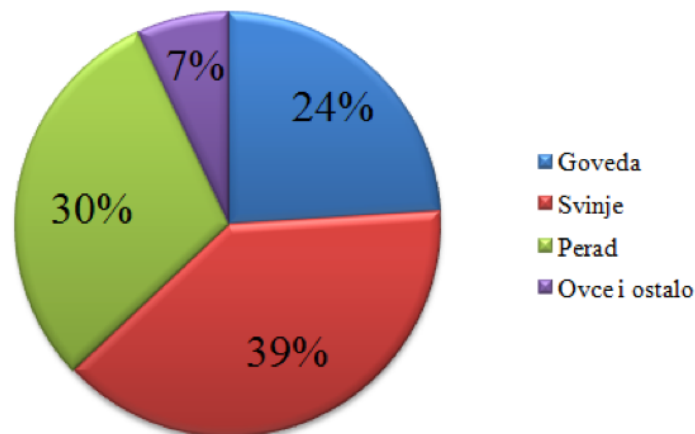
Prvi korak je odvajanje biomase, a poslije se koriste tehnike skupljanja kako bi se povećala koncentracija algi. Sakupljanje se izvodi filtracijom, centrifugom, flotacijom i flokulacijom. Ekstrakcija ulja uz korištenje heksana ima učinkovitost od 70 %. Nedostatak je što se otapalo mora destilirati i može sadržavati ulje.¹⁴

U proizvodnji biodizela ulje se prevodi u metilni ester iz masnih kiselina procesom transesterifikacije.¹⁴ Trigliceridi reagiraju s metanolom u reakciji transesterifikacije čime se dobije metilni ester tj. biodizel i glicerol. Reakcija je višestupnjevita jer trigliceridi se prvo provedu u digliceride, onda u monogliceride i na kraju u glicerol.¹⁵ Potrebno je otprilike 45 kg ulja da reagira s 4,5 kg metanola ili etanola u prisustvu katalizatora da se proizvede 45 kg biodizela i pri tome ostaje 1 kg glicerina kao sekundarni produkt koji može biti iskorišten za dobivanje sapuna i sl.¹⁴

2.6 BIODIZEL IZ ŽIVOTINJSKIH MASTI

Zadnjih par godina je naglo porasla proizvodnja mesa u svijetu. Na globalnoj razini, proizvodnja mesa će se i više nego udvostručiti u narednih 45 godina.¹⁶

Najviše proizvedenog mesa otpada na meso svinja zatim peradi pa goveda kao što je prikazano na slici 2.12.



Slika 2.12: Prikaz proizvodnje mesa

Nakon procesa obrade mesa ostane 55 117 tona klaoničkog mesa uz 40 402 tone uginulih životinja godišnje.¹⁷ Životinjski otpad potrebno je toplinski preraditi u kafileriji (utilizacijskom objektu) otvorenog ili zatvorenog tipa. Toplinska prerada podrazumijeva sterilizaciju na 133 °C pri tlaku od najmanje 3 bara kroz 20 minuta. Kao produkt se dobiju životinjski proteini i životinjska odnosno tehnička mast.¹⁸

Životinjske masti korištene za proizvodnju biodizela uključuju loj, bijelu mast ili salo, riblju mast i pileću mast.¹³

Životinjske masti su podcijenjena sirovina za proizvodnju goriva ako se u obzir uzme konstantan porast proizvodnje mesa, a time i sve više otpadnih životinjskih masti.¹⁶

Životinjska mast je vrlo viskozna i uglavnom u krutom stanju na sobnoj temperaturi zbog visokog zasićenja masnim kiselinama. Visoka viskoznost goriva dovodi do slabe atomizacije i nepotpunog izgaranja, a posljedice toga je povećanje emisije zagađivača. Biodizel dobiven iz iskorištenog ulja za kuhanje i životinjske masti je manje otporan na hladnoću nego biodizel dobiven iz sojinih sjemenki.¹⁹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada je bio sintetizirati biodizel iz tri različite sirovine: taloga kave, algi i životinjske masti, te usporedba sirovina u svrhu pronalaska najbolje sirovine koja daje najveću konverziju ulja u biodizel.

3.1 BIODIZEL IZ TALOGA KAVE

3.1.1 Priprema sirovine

Mljevena kava se ekstrahirala s vodom i pritom se dobio napitak i čvrsti talog. Talog je sakupljen u kafiću Tin, Zagreb. Čvrsti talog se sušio u sušioniku jedan dan kako bi se dobila suha sirovina za proizvodnju biodizela.

3.1.2 Ekstrakcija ulja

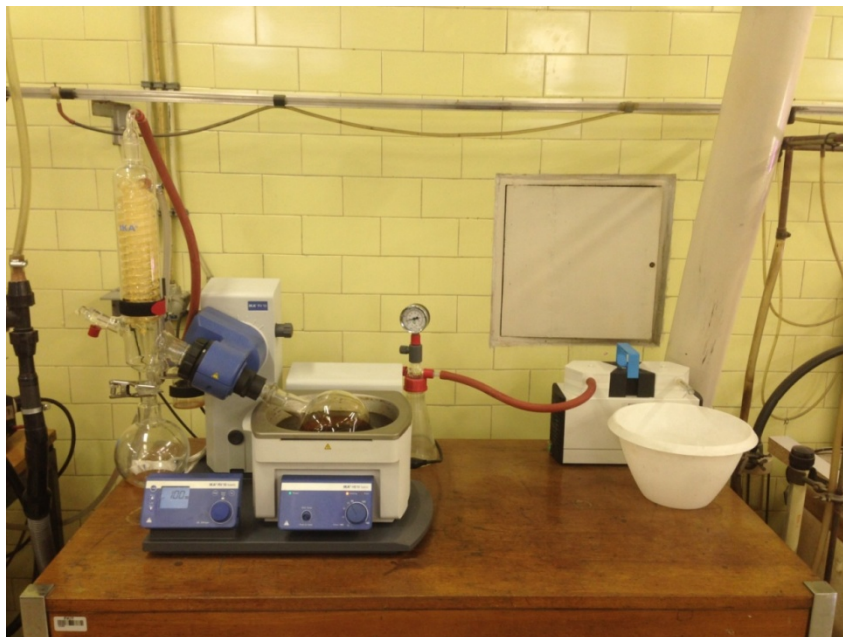
Ekstrakcija je ravnotežno odvajanje jedne ili više komponenata iz krute ili kapljevite smjese, s pomoću drugog otapala, koje se s otapalom ishodišne smjese ne miješa ili se ograničeno miješa, a ostale komponente smjese nisu topljive ili su manje topljive u njemu.²⁰

Ekstrakcija se provodi u Soxhlet ekstraktoru (slika 3.1). Prethodno osušen talog kave se stavlja u tuljac od filter papira. Uloga tuljca je da sprječava prodiranje taloga kave u organsko otapalo zajedno sa uljem. Otapalo koje se koristi kod ekstrakcije je *n*-heksan. Otapalo se dodaje u suvišku kako bi ekstrakcija bila što učinkovitija. Otapala je potrebno staviti barem tri puta više nego sirovine kako bi reakcija dobro tekla i kako bi se ekstrahirala dovoljna količina ulja. Ekstrakcija se provodi dva i pol sata pri određenoj temperaturi. Na kraju procesa u tikvici se nalazi ekstrahirano ulje i otapalo koje je potrebno ispariti.



Slika 3.1: Aparatura za ekstrakciju ulja iz kave

Isparavanje otapala se vrši pomoću rotacijskog isparivača pod vakuumom (slika 3.2). Na taj način se dobije čisto ekstrahirano ulje.



Slika 3.2: Rotacijski isparivač s vakuum pumpom

3.1.3 Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj predstavlja broj mg KOH koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g masti.

Titracija se provodi tako da se u Erlenmayerovu tikvicu doda određena količina ekstrahiranog ulja i pomiješa s 3 kapi fenolftaleina i 25 ml etanol dietiletera. Fenolftalein se stavlja kao indikator. Titrira se kalijevim hidroksidom u etanolu. Titracija se provodi dokapavanjem malog volumena titranta analitu uz stalno miješanje do promjene boje u ružičastu boju. Promjena boje označava zasićenje tj. kraj titracije. Očita se volumen titranta iskorištenog za titraciju, koji se kasnije koristi u računu za kiselinski broj.

Iz volumena titranta i mase uzorka se izračuna kiselinski broj prema jednadžbi:

$$\text{kiselinski broj} = \frac{V(\text{titranta}) * c(\text{titranta}) * M(\text{titranta})}{m(\text{uzorka})} = \frac{V(\text{KOH}) * 5,61}{m(\text{uzorka})}$$

Ukoliko je kiselinski broj veći od 2, ne mogu se dobiti dobra svojstva biodizela jer ima previše slobodnih masnih kiselina te ekstrahirano ulje treba podvrgnuti procesu snižavanja kiselinskog broja.

3.1.4 Smanjenje kiselinskog broja

Kiselinski broj se može smanjiti na nekoliko načina.

Jedan od načina je da se ekstrahirano ulje odmah nakon isparavanja otapala ispere s istom količinom destilirane vode koja se ispari na rotacijskom isparivaču pod vakuumom (eksperiment 1 je tretiran ovim postupkom).

Drugi način je ekstrakcija dobivenog ekstrahiranog ulja (eksperiment 2).

Treći način je da se ekstrahirano ulje pomiješa s istom količinom vruće destilirane vode i pusti da stoji kako bi se odijelili slojevi. Taj postupak se ponovi četiri puta i onda se odredi kiselinski broj (eksperiment 3).

Četvrti eksperiment je kisela esterifikacija. Provodi se u reaktoru koji je priključen na termostat. U reaktor se doda određena količina ekstrahiranog ulja, te određena količina metanola i koncentrirane sumporne kiseline. Količina sumporne kiseline koja se dodaje je 1 % s obzirom na masu ulja, a metanol se dodaje 40 % s obzirom na masu ulja. Masu metanola koja se treba dodati može se izračunati prema jednadžbi:

$$\frac{m(\text{metanol})}{m(\text{metanol}) + m(\text{ulje})} = 0,4$$

Kisela esterifikacija se provodi dva sata na konstantnoj temperaturi, 60 °C i pri brzini miješanja od 500 okretaja u minuti (slika 3.3).



Slika 3.3: Aparatura za kiselu esterifikaciju

Nakon dva sata se otopina iz reaktora prelije u lijevak za odjeljivanje i pričekava se da se odjele slojevi. Uzima se uzorak za određivanje kiselinskog broja. Ako se kiselinski broj nije dovoljno smanjio, a mora biti manji od 2 mg KOH/g masti ili ulja, kreće se u drugi korak kisele esterifikacije. Drugi korak kisele esterifikacije se provodi tako da se odjele faze metanola i ulja. Uljna faza vraća se u reaktor i dodaje se nova količina sumporne kiseline, opet 1 %, i metanola, 40 %. Kisela esterifikacija se sada provodi jedan sat na temperaturi od 60 °C i brzini miješanja 500 okretaja po minuti. Sadržaj iz reaktora se prelije u lijevak za odjeljivanje kako je prikazano na slici 3.4 i ponovo se odredi kiselinski broj.



Slika 3.4: Ekstrahirano ulje kave nakon drugog koraka kisele esterifikacije

3.1.5 Transesterifikacija

Transesterifikacija je proces zamjene organske grupe estera s organskom grupom alkohola pri čemu nastaje novi ester i novi alkohol. To je kemijska reakcija pomoću koje se iz jestivih ili otpadnih ulja uz pomoć alkohola i katalizatora dobiva biodizel i glicerol kao nusprodukt.

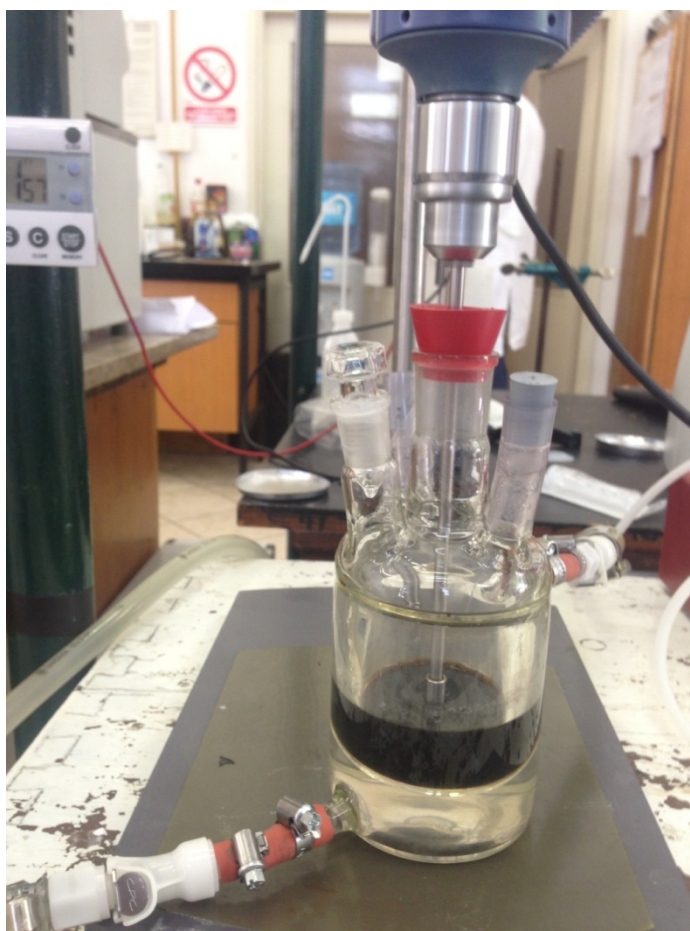
Transesterifikacija se provodi u reaktoru. U reaktor se doda ulje i metanol s prije otopljenim NaOH (natrijev hidroksid) koji je katalizator. Masa natrijeva hidroksida i metanola koju je potrebno dodati se može izračunati prema jednadžbi:

$$\frac{m(\text{metanol})}{m(\text{metanol}) + m(\text{ulja})} = 0,4$$

$$\frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{NaOH}) + m(\text{ulje})} = 0,01$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{metanol})}{66}$$

Pomoću gore navedenih jednađbi se izračuna potrebna količina natrijeva hidroksida i metanola. Natrijev hidroksid se otopi u metanolu na magnetskoj miješalici. U reaktor se stavi ulje i izračunata količina metanola u kojem je otopljen katalizator, natrijev hidroksid. Reaktor se priključi na termostat i grije na 60 °C, uz miješanje od 500 okretaja u minuti kako je prikazano na slici 3.5. Transesterifikacija se provodi dva sata, a zatim se smjesa prelije u lijevak za odjeljivanje.



Slika 3.5: Transesterifikacija ulja iz kave

3.1.6 Ekstrakcija

Zadnji korak dobivanja biodizela je ekstrakcija glicerola odgovarajućim otapalom. Ekstrakcija se provodi jedan sat kako bi se odvojio sav glicerol koji je ostao otopljen u biodizelu. U ovom je radu kao selektivno otapalo korišteno niskotemperaturno eutektičko otapalo (DES), kolin klorid – etilen glikol (1:2,5; molni odnos).

Iz lijevka za odjeljivanje se izdvoji gornji sloj koji predstavlja biodizel i doda u reaktor. U reaktor se doda i ista količina selektivnog otapala. Reaktor se spoji na termostat i zagrijava na 60 °C uz 500 okretaja u minuti. Nakon jedan sat, termostat i miješalica se ugase a sadržaj iz reaktora se prelije u lijevak za odjeljivanje (slika 3.6).



Slika 3.6: Biodizel nakon ekstrakcije, gornji sloj u lijevku je biodizel.

3.1.7 Analitičke metode

Kvalitativna analiza biodizela provodi se pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourirerovom transformacijom signala ili skraćeno FTIR te ^1H NMR analizom.

FTIR analiza

Mjerenja su provedena na uređaju Bruker Vertex 70 (slika 3.7). 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.



Slika 3.7: Uređaj za FTIR analizu- Bruker Vertex 70

^1H NMR analiza

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonance 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 daje 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 3.8.



Slika 3.8: ^1H NMR Spektrometar Bruker Avance 300

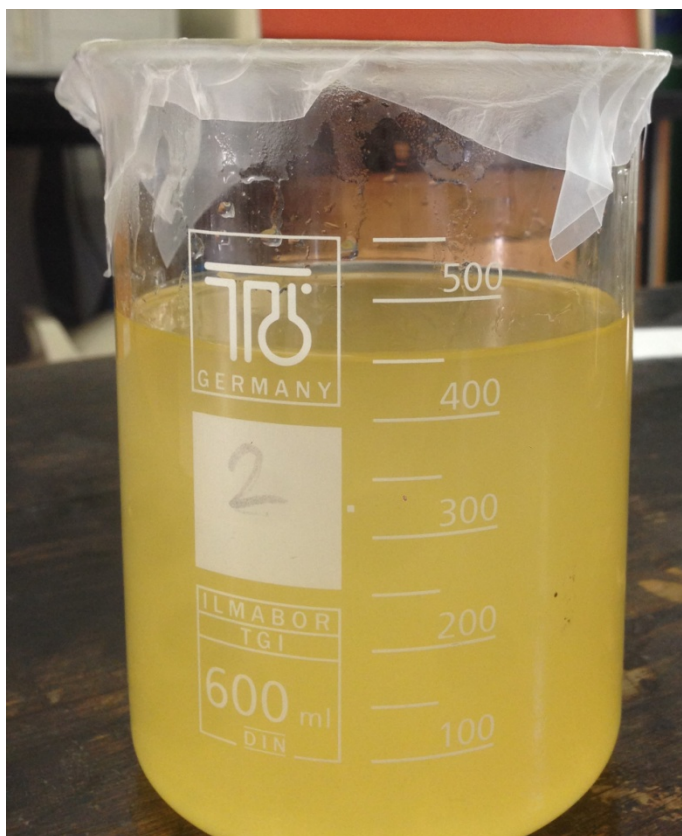
3.2 BIODIZEL IZ ŽIVOTINJSKIH MASTI

3.2.1 Priprema masti

Životinjska mast je prikupljena od tri vrste životinja (teleći loj, mast guske i patke) i pomiješana. Životinjska mast se nalazi u krutom stanju te ju je potrebno usitniti i otopiti. Usitnjena mast se dodaje u reaktor koji se priključi na termostat i zagrijava na 70 °C uz miješanje pri 500 okretaja u minutim (slika 3.9). Životinjska mast se otapa sve dok se ne dobije potpuno tekuća, bistra otopljena masnoća (slika 3.10). Usitnjeni ostatak masti se procijedi kroz gazu kako bi se dobila što veća količina tekuće masti.



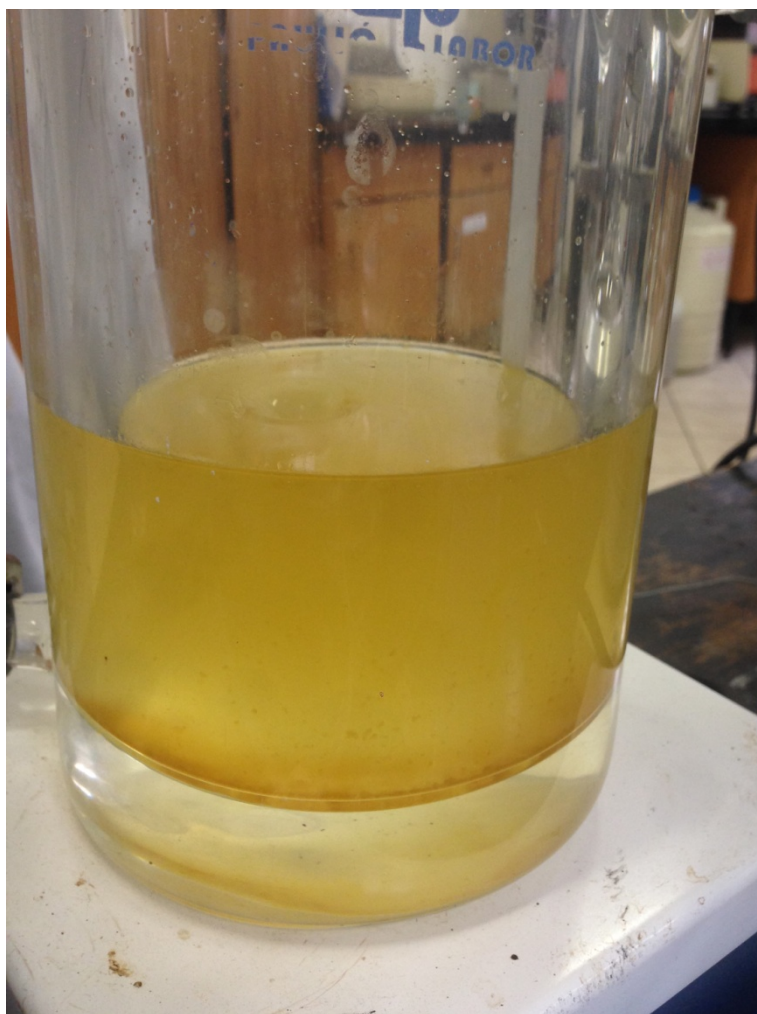
Slika 3.9: Proces usitnjavanja životinjske masti



Slika 3.10: Otopljena životinjska mast

3.2.2 Transesterifikacija

Da se proizvede biodizel, mast se podvrgava procesu transesterifikacije. To je proces u kojem se mast ulije u reaktor. Reaktor se uključi na termostat i zagrijava na 60 °C uz miješanje na miješalici. Kada se mast zagrije na traženu temperaturu, u reaktor se dodaje određena količina metanola u kojem je prije otopljen kalijev hidroksid u zncima (slika 3.11). Nakon dva sata se reaktor isključi sa termostata i ostavi da se ohladi. Tako ohlađeno se prelije u lijevku za odjeljivanje kako bi se odvojio biodizel od glicerola. Glicerol je donji sloj u lijevku, a biodizel gornji jer je glicerol veće gustoće pa pada na dno.



Slika 3.11: Biodizel i glicerol (narančasto na dnu reaktora) dobiveni procesom transesterifikacije

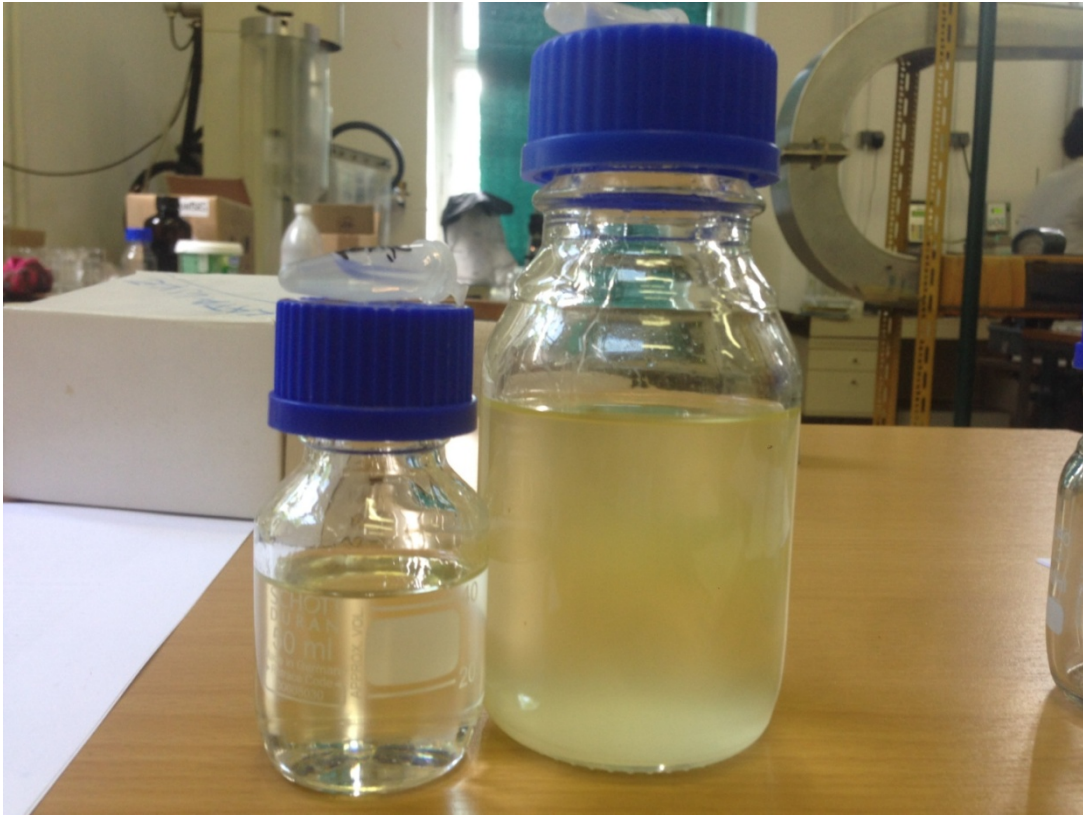
3.2.3 Ekstrakcija

Dobiveni biodizel postupkom transesterifikacije podliježe postupku ekstrakcije kako bi se u potpunosti uklonio glicerol koji zaostaje otopljen u ulju.

Ekstrakcija se provodi u omjeru životinjska mast:otapalo: 1:1.

Ekstrakcija se provodi u rektoru u kojem se pomiješa životinjska mast i ista količina selektivnog otapalo. Korišteno selektivno otapalo je nisko temperaturno eutektičko otapalo (DES), kolin klorid – etilen glikol (1:2,5; molni odnos). Reaktor se priključi na termostat na 60 °C i miješalicu koja miješa brzinom od 500 okretaja u minuti. Reakcija se provodi sat vremena. Nakon sat vremena se smjesa iz reaktora prelije u lijevak za odjeljivanje da se

odjele slojevi i da se dobije čisti biodizel što je vidljivo po vrlo prozirnijoj i čistoj boji biodizela (slika 3.12). Biodizel je karakteriziran FTIR analizom i NMR analizom.



Slika 3.12: Biodizel nakon ekstrakcije u maloj bočici i biodizel prije ekstrakcije u velikoj bočici

3.3 BIODIZEL IZ ALGI

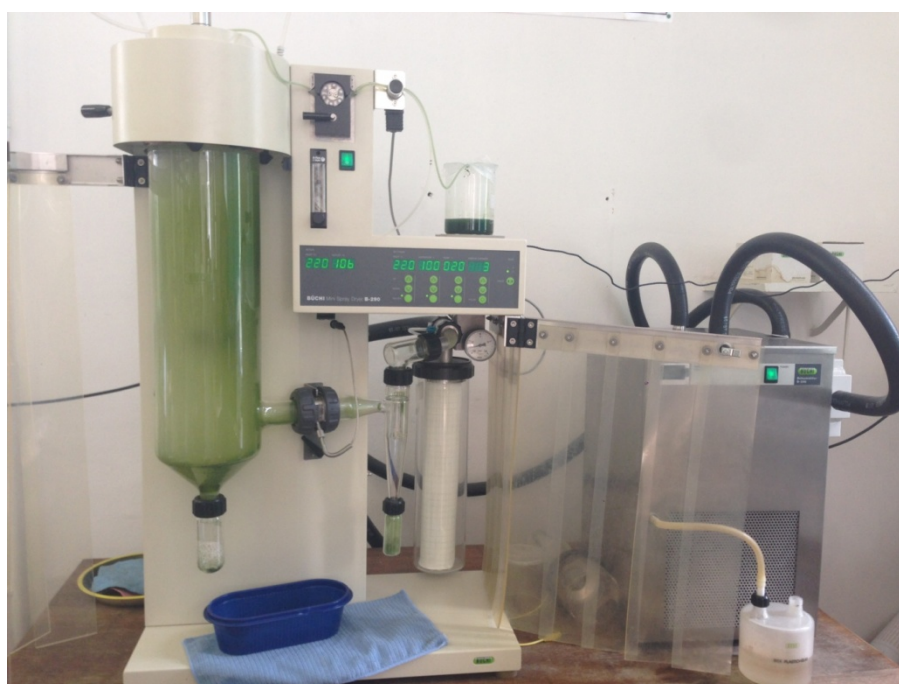
3.3.1 Priprema sirovine

Morske mikroalge (*nannochloropsis sp.*), slika 3.13, uzgajane su u morskoj vodi kojoj su autoklaviranjem uklonjeni štetni mikroorganizmi. Suspenzija mikroalgi je aerirana i miješana tijekom četiri mjeseca. Kao hrana se koristio medij "Guillard's (F/2)".



Slika 3.13: Mikroalge *nannochloropsis sp.*

Nakon uzgoja, mikroalge su mehanički separirane centrifugiranjem i isprane destiliranom vodom tri puta kako tijekom sušenja nebi došlo do kristalizacije zaostale hrane i soli iz morske vode. Za sušenje je pripravljena suspenzija morskih algi u destiliranoj vodi koncentracije od 32 % mikroalgi. Sušenje je provedeno u sušioniku s raspršivanjem prikazanom na slici 3.14. Sušenje je provedeno pri temperaturi od 220 °C, uz volumni protok suspenzije 6 mL/min, volumni protok zraka za sušenje 38 m³/h i volumni protok zraka za raspršivanje 0,185 dm³/s.



Slika 3.14: Sušionik s raspršivanjem

3.3.2 Ekstrakcija ulja

Ekstrakcija ulja je provedena u Soxhlet ekstraktoru (slika 3.15). Alge su stavljene u tuljac od filtera papira kako bi se spriječilo njihovo odnošenje u masu otapala.



Slika 3.15: Soxhlet aparatura

Otapalo koje se koristi za ekstrakciju je *n*-heksan. Ekstrakcija se provodi 4 sata pri određenoj temperaturi. Nakon 4 sata otapalo se ispari na rotacijskom isparivaču s vakuum pumpom. Nakon što je *n*-heksan ispario, u tikvici ostaje ulje koje se dalje koristi u proizvodnji biodizela.

3.3.3 Kisela transesterifikacija

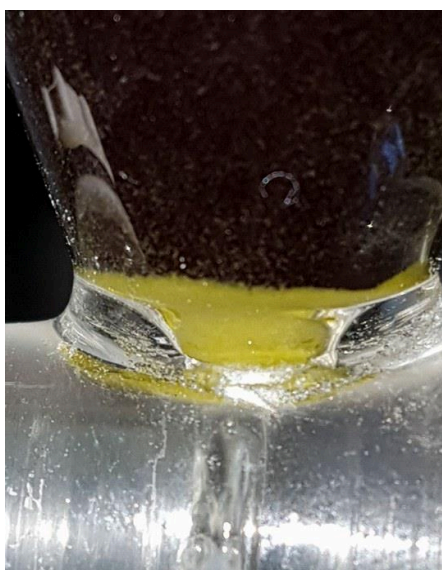
Za kiselu transesterifikaciju se priprema medij tako da se na 400 mg ulja dobivenog ekstrakcijom iz algi dodaje 15 ml otopine pripravljene otapanjem sumporne kiseline u metanolu (2% sumporne kiseline po masi metanola).

Kisela transesterifikacija se provodi pri temperaturi od 60 °C unošenjem medija za kiselu transesterifikaciju i ulja u okruglu tikvicu. Sve skupa se miješa na magnetskoj miješalici 4 sata.

Tijekom reakcije u otopini se mogao uočiti dispergirani glicerol. Nakon provedene reakcije nastali glicerol i biodizel se odvoje u lijevku za odjeljivanje (slika 3.16 i 3.17). Gornji sloj predstavlja biodizel dobiven iz ulja algi te suvišak metanola, a donji sloj je glicerol. Biodizel je analiziran FTIR analizom.



Slika 3.16: Dobiveni biodizel i glicerol procesom transesterifikacije



Slika 3.17: Glicerol dobiven transesterifikacijom (žuto)

4. REZULTATI

Poglavlje rezultati podijeljeno je u tri cjeline ovisno o sirovini iz koje je sintetiziran biodizel: talog od kave, otpadne životinjske masti i ulje mikroalgi.

4.1 BIODIZEL IZ TALOGA KAVE

Provedena su četiri eksperimenta ekstrakcije ulja iz otpadnog taloga od kave prikupljenog u kućanstvu i ugostiteljskom objektu iz Zagreba. Udio ulja u talogu računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$w = \frac{m(\text{ekstrahirano ulje})}{m(\text{talog kave})} * 100\%$$

Tablica 1: Vrijednosti dobivenih masa ulja ekstrakcijom iz taloga kave

Eksperiment	Masa sirovine, g	Masa ekstrahiranog ulja, g	w(ulja), %
1	55,05	10,64	19,33
2	168,27	30,19	17,94
3	110,15	21,34	19,37
4	337,6	43,78	12,97

Ekstrahiranim uljima određen je kiselinski broj i rezultati su prikazani u tablici 2.

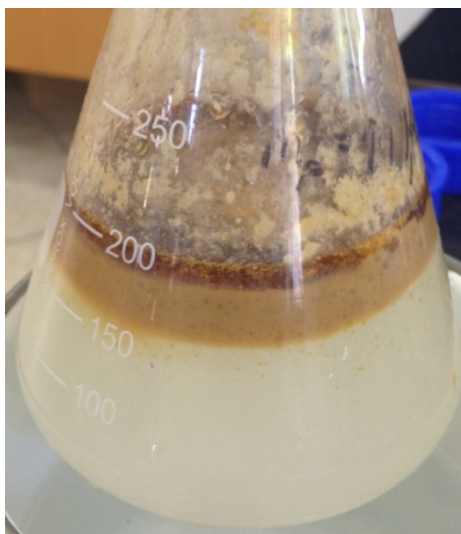
Tablica 2: Vrijednosti kiselinskog broja za dobivene mase ekstrahiranog ulja

Eksperiment	Masa ulja, g	Volumen titranta, ml	Kiselinski broj, mgKOH/g
1	0,54	0,2	2,08
2	0,51	0,6	6,60
3	0,52	0,5	5,39
4	1,02	1,0	5,50

S obzirom na previsoke vrijednosti kiselinskog broja (KB), ekstrahirana su ulja podvrgnuta različitim metodama predobrade sa svrhom smanjenja vrijednosti KB.

Tablica 3: Vrijednosti kiselinskog broja nakon predobrade

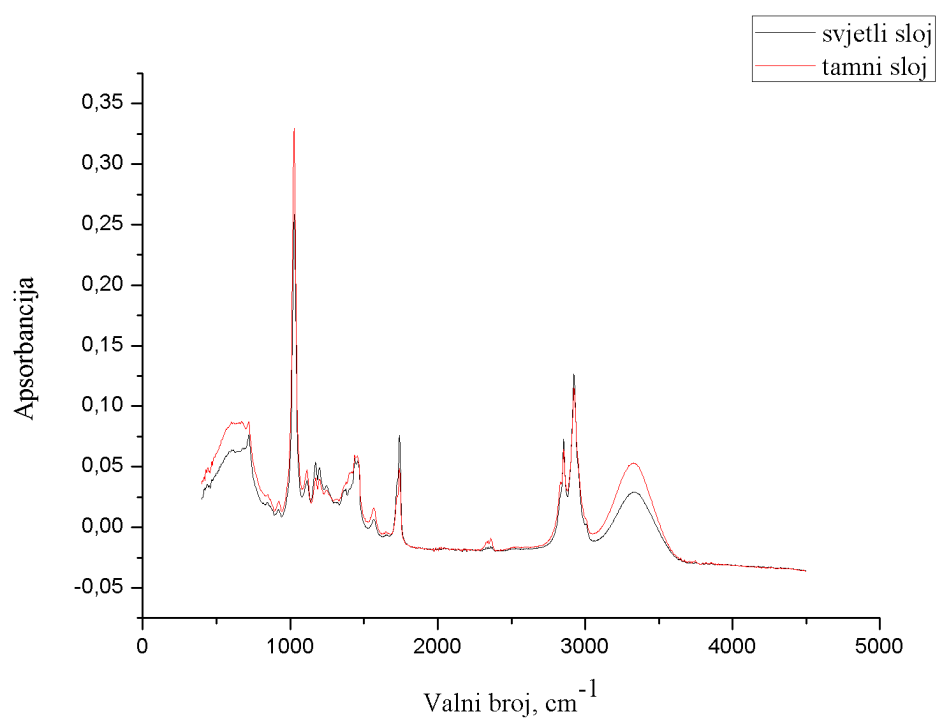
Eksperiment	Metoda obrade ulja	KB ₀ , mgKOH/g	KB ₁ , mgKOH/g
1	Ispiranje destiliranom vodom	2,08	2,08
2	Ekstrakcija pomoću DES-a	6,60	5,82
3	Ispiranje vrućom destiliranom vodom	5,39	5,8
4	Kisela esterifikacija	5,50	2,69
		2,69	0,73



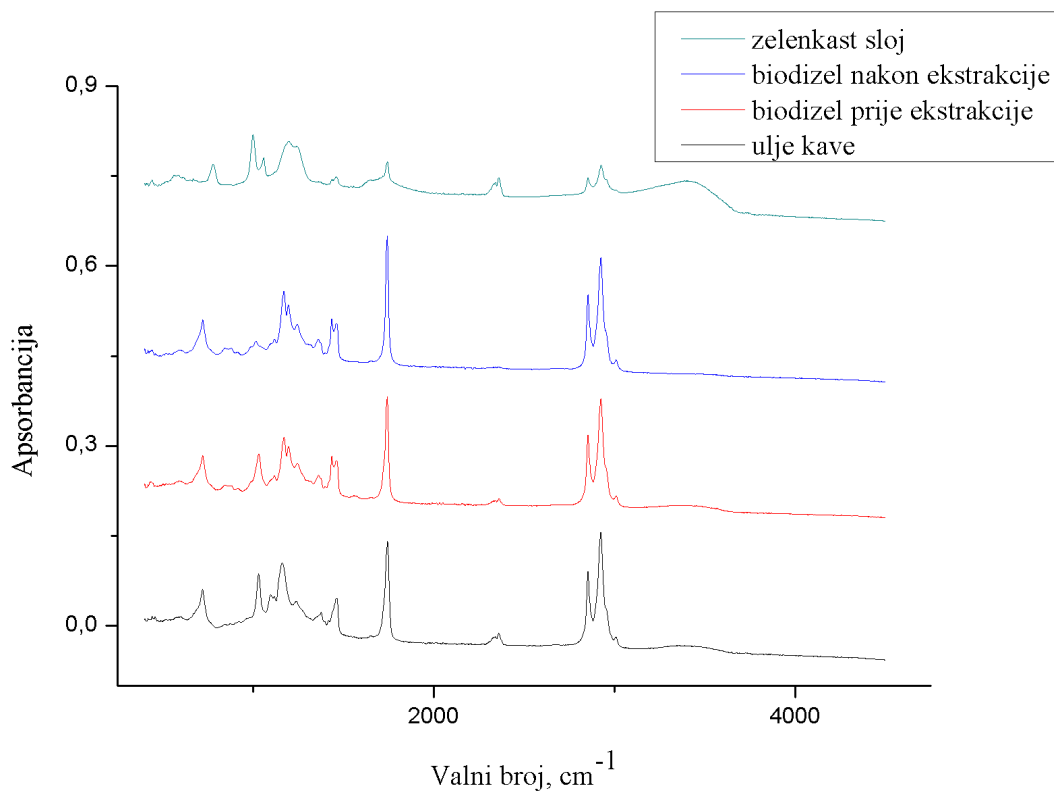
Slika 4.1: Emulzija nastala ispiranjem ekstrahiranog ulja vrućom vodom



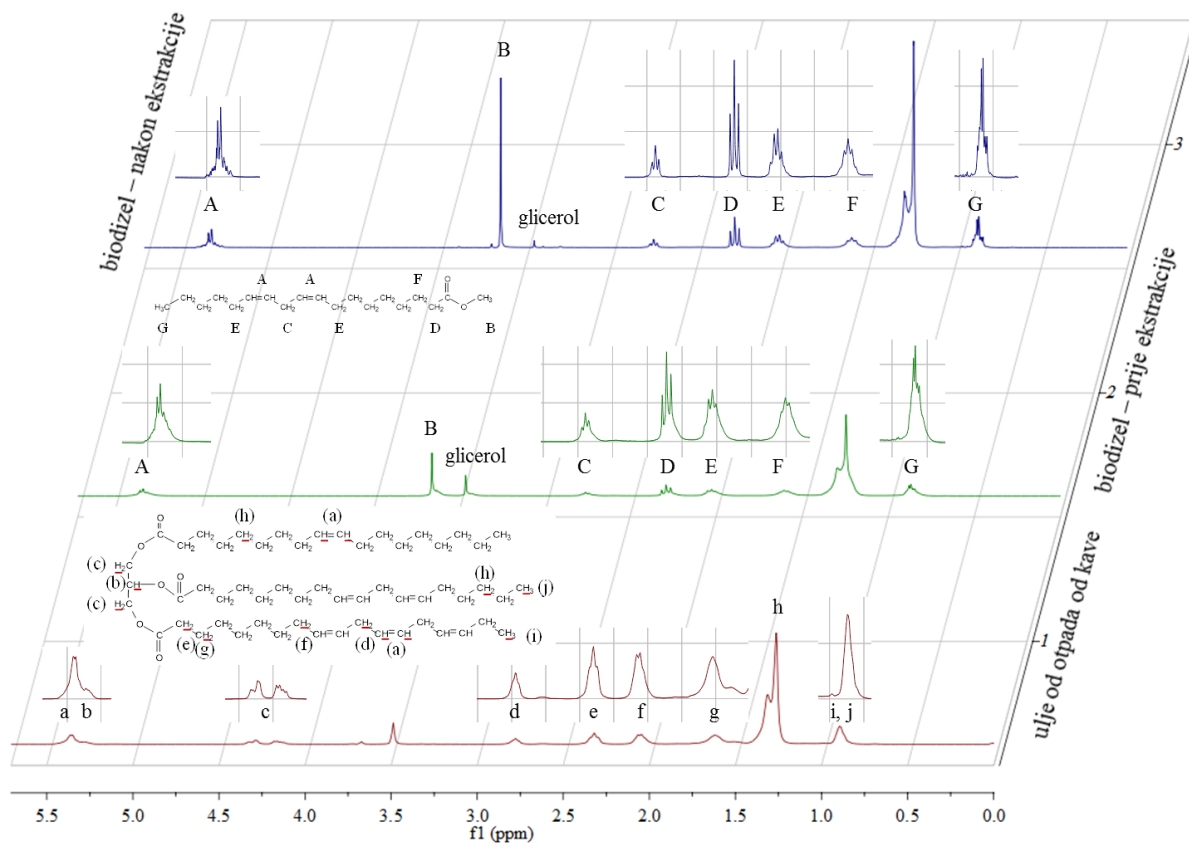
Slika 4.2: Zelenkast talog nastao kiselom esterifikacijom



Slika 4.3: FTIR spektar za svjetliji i tamniji sloj dobiven transesterifikacijom



Slika 4.4: FTIR spektar za ulje kave, biodizel prije i nakon ekstrakcije te zelenkast sloj



Slika 4.5: ¹H NMR spektar za ulje od otpada kave, biodizel prije i nakon ekstrakcije

Tablica 4: Sastav glicerida i glicerola prisutnog u ulju od taloga kave, biodizelu prije i nakon ekstrakcije

Sastav	Ulje	Biodizel prije ekstrakcije	Biodizel nakon ekstrakcije
	mas. %	mas. %	mas. %
Glicerol ukupni	2,047	0,878	0,209
Monogliceridi	0,140	0,490	0,690
Digliceridi	1,170	0,030	0,040
Trigliceridi	17,760	0,020	0,020
Slobodni glicerol	0,011	0,747	0,025

Tablica 5. Koncentracije metilnih estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz ulja taloga od kave prije i nakon ekstrakcije

Struktura FAME	w/%	
	Prije ekstrakcije	Nakon ekstrakcije
C6:0	0	0
C8:0	0,01	0,01
C10:0	0	0,09
C11:0	0,02	0,01
C12:0	0,02	0,03
C13:0	0	0
C14:0	0	0,07
C14:1	0	0,01
C15:0	0,03	0,04
C16:0	29,48	30,92
C16:1	0,07	0,01
C17:0	0,13	0,12
C18:0	6,59	7,05
C18:1	8,41	8,86

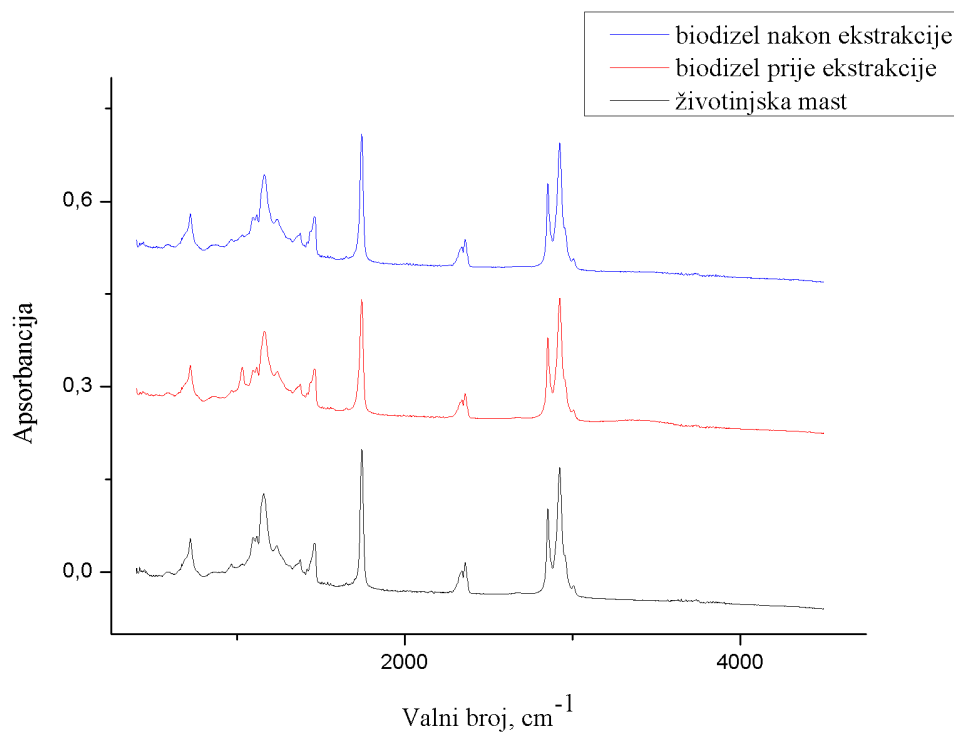
C18:2	38,83	39,94
C18:3	1,18	1,18
C20:0	2,39	2,61
C20:1	0,31	0,32
C20:5	0,09	0,10
C22:0	0,01	0,01
C22:1	0,57	0,64
C23:0	0,05	0,06
C24:0	0	0,25
C24:1	0,22	0
C22:6	0,01	0,01
Zasićene	38,70	41,30
Mononezasićene	9,58	9,84
Polinezasićene	40,11	41,23

4.2 BIODIZEL IZ ŽIVOTINSJKIH MASTI

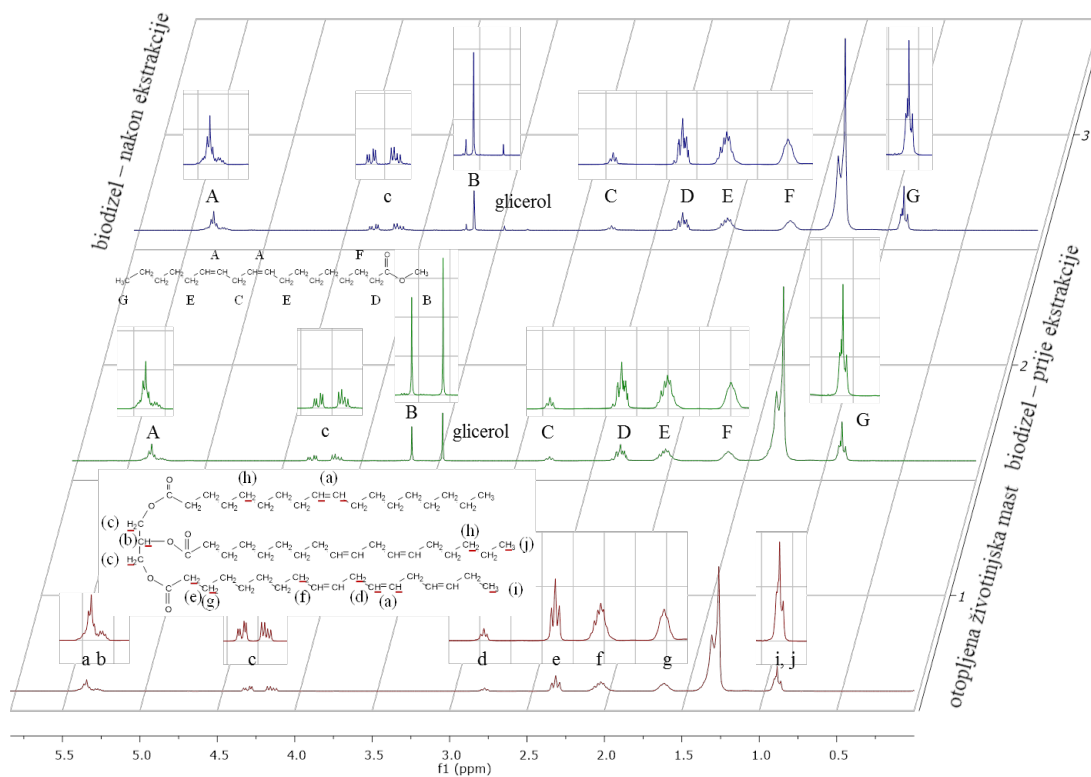
Istraživane su dvije vrste sirovina: otopljena i profiltrirana smjesa telećeg loja te gušće i pačje masti te mješavina životinjskih masti i otpadnog biljnog ulja.

Tablica 6: Vrijednosti kiselinskog broja

	Masa uzeta za određivanje kiselinskog broja, g	Volumen titranta, ml	Kiselinski broj, ml/g
Životinjska mast	5,03	2,1	2,34
Životinjska mast+ otpadno biljno ulje	5,00	1,3	1,56



Slika 4.6: FTIR spektar za otopljenu životinjsku mast, biodizel prije ekstrakcije i nakon ekstrakcije



Slika 4.7: ¹H NMR spektar otopljene životinjske masti, biodizela dobivenog iz životinjske masti prije ekstrakcije i nakon ekstrakcije

Tablica 7: Sastav glicerola i glicerida u mješavini životinjske masti i otpadnog biljnog ulja te biodizela prije i nakon ekstrakcije

Sastav	Životinjska mast	Biodizel prije ekstrakcije	Biodizel nakon ekstrakcije
	Mas. %	Mas. %	Mas. %
Glicerol ukupni	3,820	3,780	3,532
Monogliceridi	<0,010	0,630	0,570
Digliceridi	0,240	5,340	4,920
Trigliceridi	36,750	25,490	25,650
Slobodni glicerol	<0,005	0,214	0,026

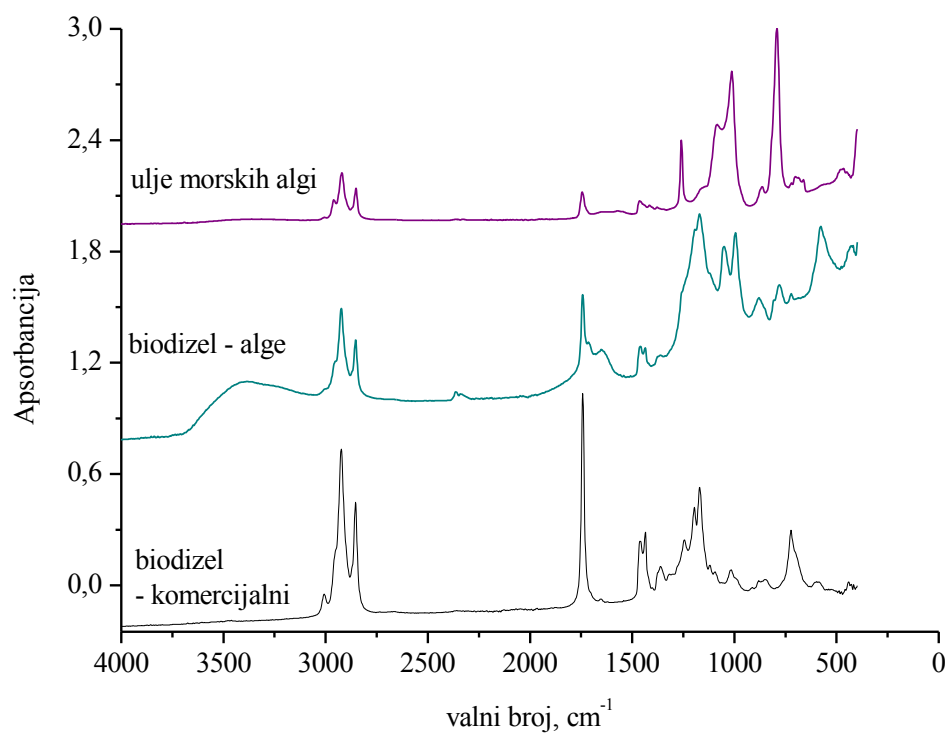
Tablica 8. Koncentracije metilnih estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz otpadnih životinjskih masti prije i nakon ekstrakcije

Struktura FAME	w/%	
	Prije ekstrakcije	Nakon ekstrakcije
C6:0	0	0
C8:0	0,01	0,02
C10:0	0	0
C11:0	0,01	0,01
C12:0	0,14	0,09
C13:0	0	0
C14:0	0,62	0,57
C14:1	0,10	0,09
C15:0	0,04	0,04
C16:0	4,10	3,77
C16:1	0,48	0,43
C17:0	0,20	0,09

C18:0	1,60	1,46
C18:1	7,28	6,60
C18:2	3,50	3,04
C18:3	0,11	0,09
C20:0	0,08	0,07
C20:1	0,07	0,06
C20:5	0,01	0,01
C22:0	0,03	0,03
C22:1	0,07	0,06
C23:0	0,01	0,01
C24:0	0	0,01
C24:1	0,10	0
C22:6	0,05	0,03
Zasićene	6,80	6,20
Mononezasićene	8,09	7,24
Polinezasićene	3,66	3,16

4.3 BIODIZEL IZ ALGI

Sušenjem 442,56 g suspenzije dobiveno je 1,4118 g suhih mikroalgi, konačnog sadržaja vlage od 0,196 kg/kg. Pomoću *n*-heksana iz mikroalgi je izdvojeno 0,098 g ulja koje je podvrgnuto kiseloj transesterifikaciji. Ulje i biodizel dobiveni iz algianalizirani su FTIR analizom (slika 4.9).



Slika 4.9: Usporedba FTIR spektara ulja morskih algi te biodizela dobivenog iz algi u odnosu na komercijalni biodizel

5. RASPRAVA

Posljednjih dvadeset godina povećala se potražnja za novim gorivima iz obnovljivih izvora. Biodizel je gorivo budućnosti pomoću kojeg se želi postići manje zagađenje okoliša korištenjem fosilnih goriva tj. dizela. Najčešće sirovine za dobivanje biodizela su biljna ulja ali danas se sve više istražuju i drugi izvori. Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnosti dobivanja biodizela iz ulja morskih algi, otpadnih životinjskih masti i otpadnog taloga kave.

BIODIZEL IZ TALOGA KAVE

Talog kave je prikupljen i osušen, te je procesom ekstrakcije čvrsto – kapljevito dobiveno ulje kave. Udio ulja u otpadnoj kavi iznosi je između 12,97 i 19,37 %. Prije procesa transesterifikacije određen je kiselinski broj kako je prikazano u tablici 2. Pošto kiselinski broj mora biti manji od 2 mg KOH/g ulja, ulje se podvrgava procesu smanjenja kiselinskog broja. Od četiri opisana načina smanjenja kiselinskog broja u odlomku 3.1.4 samo kisela esterifikacija daje željene rezultate. Ispiranje vodom tvori emulziju iz koje se ne može izdvojiti biodizel kao što je vidljivo na slici 4.1. Procesom kisele esterifikacije u reaktoru ostaje zelenkast talog, a otopina postaje tamno zelene boje kako je prikazano na slici 4.2. Do takvog obojenja je najvjerojatnije došlo zbog reakcije ulja kave s metanolom i koncentriranom sumpornom kiselinom.

Procesom transesterifikacije ulja dobivene su dvije faze (svjetliji i tamniji sloj biodizela) koje su analizirane FTIR analizom. Na slici 4.3 prikazan je FTIR spektar svjetlijeg i tamnijeg sloja. FTIR spektri obje faze se preklapaju i odgovaraju spektru biodizela. S obzirom da je tamnije faze bilo više ona je odabrana za daljnji stupanj pročišćavanja pomoću DES-a.

Ulje od otpada kave, biodizel prije ekstrakcije i biodizel nakon ekstrakcije su analizirani FTIR analizom i ^1H NMR analizom. Na FTIR spektrima svih uzoraka može se uočiti pik na 1750 cm^{-1} koji je karakterističan za estersku skupinu i njegov je intenzitet najveći za biodizel nakon ekstrakcije. Također se vidi kako se smanjuje intenzitet pika na $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ koji je karakterističan za monogliceride, digliceride i trigliceride. Pik između $3200\text{ i }3600\text{ cm}^{-1}$ karakterističan je za glicerol i vidi se kako se taj pik smanjuje, tj. skoro u potpunosti nestaje kod biodizela nakon ekstrakcije.

¹H NMR analizom dobiveni spektri prikazani su na slici 4.5. Spektri ulja i biodizela razlikuju se u najvećoj mjeri u signalima prisutnim između 4,1 i 4,4 ppm-a koji odgovaraju gliceridima te u signalu na 3,6 ppm-a koji je karakterističan za metoksi protone metilnih estera. ¹H NMR se također može koristiti za procjenu konverzije ulja u biodizel. Signali odabrani za integraciju su onaj koji odgovara metoksi grupi metilnih estera (AMe) te signal α-karbonilnih metilenskih protona na 2,28 ppm (ACH₂). Za procjenu se koristi slijedeća jednadžba:

$$\%FAME = 100 \cdot \frac{2 \cdot A_{Me}}{3 \cdot A_{CH_2}}$$

Tako je udio metilnih estera masnih kiselina u biodizelu prije ekstrakcije iznosio 93,58 %, a nakon ekstrakcije 99,67 %.

Prisutnost pikova slabog intenziteta koji odgovaraju esterima i alkoholima u ulju vjerojatno je posljedica reakcije esterifikacije masnih kiselina te zaostalog metanola u ulju.

Uzorci ulja od otpada kave, biodizela prije i nakon ekstrakcije analizirani su u tvrtci INA d.o.o. i dobiven je sastav glicerida i glicerola prisutnog u uzorcima (tablica 4) kao i sam sastav FAME (tablica 5). Udio mono-, di- i triglicerida u biodizelu prije i nakon ekstrakcije u dozvoljenim je granicama. Slobodni i ukupni glicerol u pročišćenom biodizelu odgovaraju propisanoj kvaliteti biodizela. Koncentracije pojedinih metilnih estera u maloj se mjeri razlikuju u uzorcima prije i nakon ekstrakcije. Biodizel dobiven iz ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave sadrži oko 50 % nezasićenih metilnih estera masnih kiselina i oko 41 % zasićenih.

BIODIZEL IZ ŽIVOTINJSKIH MASTI

Prikupljena sirovina se sastojala od telećeg loja, guščje i pačje masti koje su otopljene u reaktoru i profiltrirane kako bi se dobila čista životinjska mast. Prije procesa transesterifikacije određen je kiselinski broj čije se vrijednosti nalaze u tablici 6. Kiselinski broj je veći od 2 mg KOH/g masti pa se životinjska mast miješa s otpadnim biljnim uljem poznatog kiselinskog broja kako bi se kiselinski broj životinjske masti smanjio.

Procesom transesterifikacije mješavine životinjske masti i otpadnog biljnog ulja dobiva se biodizel koji je analiziran FTIR analizom i ¹H NMR analizom. Na slici 4.6 prikazan je FTIR spektar životinjske masti te biodizela prije i nakon ekstrakcije. Pikovi karakteristični za estersku skupinu (1750 cm⁻¹) i glicerol (3200 - 3600 cm⁻¹) skoro su istog intenziteta za sva tri

uzorka što nam ukazuje na to da je konverzija životinjske masti u biodizel mala. Za veću konverziju bilo bi potrebno podesiti reakcijske uvjete transesterifikacije.

^1H NMR analizom dobiven je spektar prikazan na slici 4.7. Kako i kod $^1\text{HNMR}$ spektra za biodizel iz taloga kave tako i ovdje postoji pik na 3,6 ppm-a koji je karakterističan za metoksi skupinu i sam biodizel. Taj pik, je znatno manjeg intenzitetanog pik kod $^1\text{HNMR}$ spektra za biodizel iz taloga kave. To nam ukazuje da je konverzija ulja u biodizel mala (20,56 % prije ekstrakcije te 22,91 % nakon ekstrakcije), tj puno manja nego kod biodizela iz taloga kave. U prilog maloj konverziji govori i prisutnost signala između 4,1 i 4,4 ppm koji su karakteristični za gliceride a uočljivi su u svim uzorcima.

U tablici 7 su prikazane vrijednosti za sastav glicerola i glicerida u mješavini životinjske masti i otpadnog biljnog ulja te biodizelu prije i nakon ekstrakcije. Udio triglicerida izuzetno je visok u uzorcima biodizela. Koncentracije mono- i diglicerida te ukupnog i slobodnog glicerola manje su u biodizelu nakon ekstrakcije. U tablici 8 prikazan je sastav FAME u biodizelima prije i nakon ekstrakcije. Zbog male konverzije ne mogu se izvesti odgovarajući zaključci o sastavu biodizela.

BIODIZEL IZ ALGI

Morske alge su uzgajane u morskoj vodi tijekom četiri mjeseca. Nakon uzgoja, mikroalge su mehanički separirane centrifugiranjem, isprane destiliranom vodom i sušene u sušioniku. Procesom sušenja je dobiveno vrlo malo suhih mikroalgi, samo 1,4118 g mikroalgi. Ekstrakcijom iz 1,4118 g mikroalgi dobiveno je 0,098 g ulja. Zbog premale količine ulja nije određivan kiselinski broj već je odmah započet proces transesterifikacije.

Procesom transesterifikacije dobiven je biodizel iz morskih mikroalgi koji je karakteriziran FTIR analizom. FTIR spektri ulja i biodizela prikazani su na slici 4.9. Pik na 1750 cm^{-1} karakterističan je za metoksi protone koje sadrži biodizel i on je prisutan u svim uzorcima. Taj pik za biodizel dobiven iz ulja morskih mikroalgi vrlo mali što označava malu konverziju ulja u biodizel. Pik karakterističan za glicerol ($3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$) jako je velik jer zbog premale količine sirovine a time i biodizela nije bilo moguće provesti stupanj pročišćavanja.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je mogućnost dobivanja biodizela iz ulja morskih algi, otpadnih životinjskih masti i otpadnog taloga kave.

Biodizel je sintetiziran kemijskom reakcijom transesterifikacije uz katalizator, NaOH ili KOH.

Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave moguće je zaključiti slijedeće:

- Iz sve tri sirovine je uspješno dobiven biodizel
- Proces kisele esterifikacije je učinkovit proces za smanjenje kiselinskog broja
- Najveća konverzija ulja u biodizel postignuta je kod otpadnog talog kave

Usporedbom korištene tri sirovine možemo zaključiti da je talog kave najbolja sirovina za dobivanje biodizela jer daje najveću konverziju ulja u biodizel. Najnepovoljnija sirovina su morske alge zbog malog udjela ulja a time i biodizela.

7. LITERATURA

1. Sinčić, D., Kemijsko- inženjerski aspekti proizvodnje biodizela: Biogoriva, svojstva biodiela i osnove proizvodne tehnologije, Kem. Ind., **63(1-2)** (2014) 9-31.
2. <https://www.enu.hr/ee-u-hrvatskoj/20-20-20-i-dalje/rezultati/smanjenje-emisija-co2/> (pristup 15. svibnja 2017.)
3. <https://www.enu.hr/ee-u-hrvatskoj/20-20-20-i-dalje/rezultati/energija-hr/>(pristup 15. svibnja 2017.)
4. Vlah, I., Biogoriva za pogon cestovnih motornih vozila, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009
5. Eilhann, E. K., Haakrho, Y., Young, J. J., Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds, Bioresource Technol., **136** (2013) 475-480.
6. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/biogorivo3_2012.pdf (pristup 18. svibnja 2017.)
7. <http://www.izvorienergije.com/biogoriva.html> (pristup 18. svibnja 2017.)
8. http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html (pristup 18. svibnja 2017.)
9. Caetano, N. S., Silva, V. F. M., Mata, T. M., Valorization of coffee grounds for biodiesel production, Chem. Engineer. Trans., **26** (2012) 267-272.
10. Iličković, Z., Đonlagić, M., Redžić, E., Sekundarne sirovine u proizvodnji biodizela-ostatak (toz) od kave, Tehnol. Acta, **2 (1)** (2009) 19-24.
11. Misra, M., Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., John, E., High quality biodiesel from spent coffee grounds, NSTI, Boston, 2008., str.39.
12. Beer, T., Batten, D., Volkman, J., Dunstan, G., Blackburn, S., Biodiesel from algae, Regional forum on bioenergy sector development: challenges, opportunities, and way forward, Bangkok, Tajland, 2008, str. 4.
13. Ahmia, A. C., Danane, F., Bessah, R., Boumesbah, I., Raw materials for biodiesel production: Valorization of used edible oil, Rev. Energ. Renouvelables, **17(2)**(2014) 335-343.
14. Bošnjaković, M., Biodiesel from algae, J. Mech. Eng. Automat., **3** (2013) 179-188.
15. Chisti, Y., Biodiesel from microalgae, Biotechnol. Adv., **25** (2007) 294-306.
16. <http://www.farmecon.com/Documents/Projections%20of%20Global%20Meat%20Production%20Through%202050.pdf> (pristup 22. kolovoza 2017.)
17. Vučemilo, M., Zbrinjavanje životinjskih leševa i konfiskata, Stručni rad, Meso, **6(4)** (2004) str. 52.

18. Tonković, V., Zbrinjavanje otpada životinjskog podrijetla u okolnostima nakon pojave GSE-a i zabrane upotrebe mesno-koštanog brašna za ishranu životinja od kojih se proizvodi ljudska hrana, Zbornik Veterinarski dani, Opatija, Hrvatska, 2001, str. 125.
19. Feddern, V., Cunha, A. J., Celant De Pra, M., Giovanni de Abreu, P., Irineu dos Santos Filho, J., Mayumi Higrarashi, M., Sulenta, M., Coldebella, A., Animal fat wastes for biodiesel production, Biodiesel- Feedstocks and Processing Technologies, Rijeka, Hrvatska, 2011, str. 45.
20. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Ekstrakcija>(pristup 26. svibnja 2017.)

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

- **Ime i prezime:** Viktorija Vučko

█ [REDACTED]

█ [REDACTED]

█ [REDACTED]

Obrazovanje

- Osnovna škola Medvedgrad, Zagreb, Hrvatska, 2001. – 2009.
- X. Gimnazija Ivan Supek, Zagreb, Hrvatska, 2009. – 2013.
- Sveučilišni prvostupnik kemijskog inženjerstva (Studij: Kemija i inženjerstvo materijala) – Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, 2013. – 2017.

Radno iskustvo

- Studentska stručna praksa – pilot postrojenje, Pliva d.o.o, Zagreb, Hrvatska, rujan 2016.

Matrica računalnih vještina

- **Operacijski sustavi:** Windows (XP, 7, 8, 8.1, 10)
- **Uredski alati:** MS Office (Word, Powerpoint, Excel)
- **Programski paketi:** MATLAB

Strani jezici

- **Engleski**–B2