

In situ transesterifikacija taloga kave

Carek, Nina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:214296>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Carek

***IN SITU* TRANSESTERIFIKACIJA TALOGA KAVE**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Juraj Šipušić, prof. dr. sc.

Krunoslav Žižek, izv. prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2020.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof.dr.sc Aleksandre Sander.

Ovaj studentski rad izrađen je unutar projekta Razvoj sustava za ispitivanje višefaznih strujanja i izgaranja s ciljem povećanja istraživačkih aktivnosti znanstvenog i poslovnog sektora, KK.01.1.1.04.0070., sufinanciranog od strane Europske unije, sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Aleksandri Sander na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici za izradu završnog rada na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo te na stručnom vodstvu, velikoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju.

Također se zahvaljujem Ani Petračić, mag. ing. cheming., na iznimnoj susretljivosti, ljubaznosti i stručnim savjetima.

Posebnu zahvalu upućujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na velikoj podršci i pomoći prilikom studiranja.

SAŽETAK

Ozbiljna briga za okoliš vezana uz korištenje goriva fosilnog podrijetla podigla je svijest o potrebi za alternativnim čistim gorivima. Biodizelsko gorivo smatra se čistom, biorazgradivom i netoksičnom alternativom za dizelsko gorivo. Obzirom na veliku globalnu proizvodnju i potrošnju kave, otpad od kave predstavlja potencijalnu nejestivu sirovinu za proizvodnju biodizela zbog visokog udjela ulja te dostupnosti u cijelom svijetu. U ovom radu istražena je izravna, takozvana *in situ* transesterifikacija kojom se proizvodi biodizel iz taloga kave bez potrebe za prethodnom ekstrakcijom ulja i postupcima esterifikacije. *In situ* transesterifikacija provedena je posredstvom metanola i lužnatog konvencionalnog homogenog te nekonvencionalnog heterogenog katalizatora u magnetskoj miješalici i Soxhlet aparaturi. Nadalje, ovaj rad omogućuje uvid u usporedbu nekonvencionalne i konvencionalne reakcije transesterifikacije. Prilikom provedbe konvencionalne metode ulje je ekstrahirano Soxhlet metodom pomoću *n*-heksana te zatim pročišćeno niskotemperaturnim eutektičkim otapalom na bazi kalijevog karbonata. Sinteza je provedena uz kalijev hidroksid kao katalizator, a dobiveni sirovi biodizel pročišćen je niskotemperaturnim eutektičkim otapalom na bazi kolin klorida.

Ključne riječi:

biodizel, *in situ* transesterifikacija, niskotemperaturna eutektička otapala, otpadni talog kave

ABSTRACT

Serious environmental concerns regarding the use of fossil-based fuels have raised awareness about necessity of alternative clean fuels. Biodiesel fuel is considered a clean, biodegradable and non-toxic alternative for diesel fuel. Given the large global production and consumption of coffee, coffee waste is a potential non-edible feedstock for biodiesel production due to its high oil content and availability worldwide. In this paper, direct, so-called *in situ* transesterification by which biodiesel is produced from coffee grounds without the need for prior oil extraction and esterification processes was investigated. *In situ* transesterification was performed using methanol and an alkaline conventional homogeneous and unconventional heterogeneous catalyst in a magnetic stirrer and Soxhlet apparatus. Furthermore, this paper provides insight into the comparison of unconventional and conventional transesterification reactions. When carrying out the conventional method, the oil was extracted by the Soxhlet method using *n*-hexane and then purified with a potassium carbonate-based deep eutectic solvent. The synthesis was carried out with potassium hydroxide as a catalyst and the obtained crude biodiesel was purified with a choline chloride based deep eutectic solvent.

Key words:

biodiesel, coffee waste, deep eutectic solvents, *in situ* transesterification

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Otpad	3
2.1.1. Prehrambeni otpad.....	3
2.1.2. Iskorištavanje prehrambenog otpada.....	4
2.2. Biogoriva.....	4
2.3. Biodizel	5
2.3.1. Svojstva biodizela	6
2.3.1.1. Kalorijska vrijednost	6
2.3.1.2. Svojstva pri niskim temperaturnim uvjetima	6
2.3.1.3. Cetanski broj	7
2.3.1.4. Kinematička viskoznost i gustoća.....	7
2.3.1.5. Jodni broj i oksidacijska stabilnost	7
2.3.1.6. Vrijednost saponifikacije	8
2.3.1.7. Kiselinski broj	8
2.4. Sirovine za sintezu biodizela.....	8
2.5. Proizvodnja biodizela	10
2.5.1. Predobrada sirovine.....	10
2.5.2. Metode sinteze biodizela.....	11
2.5.2.1. Izravna upotreba i miješanje s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla	11
2.5.2.2. Mikroemulzifikacija.....	12
2.5.2.3. Piroliza	12
2.5.2.4. Transesterifikacija	13
2.5.2.4.1. Nekatalizirana transesterifikacija	16
2.5.2.4.2. Katalizirana transesterifikacija	16
2.5.3. Pročišćavanje biodizela	18
2.5.3.1. Procesi pročišćavanja temeljeni na ravnoteži	19
2.5.3.1.1. Destilacija	19
2.5.3.1.2. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina.....	19
2.5.3.1.3. Ekstrakcija pri superkričnim uvjetima	21
2.5.3.2. Pročišćavanje temeljeno na afinitetu	21
2.5.3.3. Pročišćavanje pomoću membrana.....	21

3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1.	Cilj rada.....	22
3.2.	Materijali i kemikalije.....	22
3.3.	Ekstrakcija ulja iz taloga kave.....	23
3.4.	Određivanje kiselinskog broja.....	24
3.5.	Priprava nekonvencionalnog heterogenog katalizatora.....	24
3.6.	Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala.....	24
3.7.	Metode sinteze biodizela.....	25
3.7.1.	Nekonvencionalna <i>in situ</i> transesterifikacija.....	26
3.7.1.1.	In situ transesterifikacija u magnetskoj miješalici.....	26
3.7.1.2.	In situ transesterifikacija u Soxhlet aparaturi.....	27
3.7.2.	Konvencionalna transesterifikacija.....	27
3.7.2.1.	Deacidifikacija.....	27
3.7.2.2.	Pročišćavanje sirovog biodizela.....	28
3.8.	Karakterizacija biodizela.....	28
3.8.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FTIR.....	28
3.8.2.	Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije, ¹ H-NMR.....	29
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	30
4.1.	Karakterizacija nekonvencionalnog heterogenog katalizatora.....	31
4.2.	Karakterizacija biodizela.....	32
4.2.1.	Karakterizacija biodizela sintetiziranog nekonvencionalnom transesterifikacijom	32
4.2.2.	Karakterizacija biodizela sintetiziranog konvencionalnom transesterifikacijom	35
5.	ZAKLJUČAK.....	37
6.	POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	38
7.	LITERATURA.....	39

1. UVOD

Svjetska ekonomija uvelike ovisi o prijevozu robe i usluga, dok prijevoz uglavnom ovisi o energiji iz naftnih goriva. Upotreba fosilnih goriva znatno doprinosi nepovoljnim klimatskim uvjetima, stoga je potrebno razmatrati zamjenu fosilnih goriva kao izvora energije s obnovljivim i čistim izvorima energije kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova. Globalne klimatske promjene, rast cijena sirove nafte, brzo iscrpljivanje rezervi fosilnih goriva, zabrinutost za energetske sigurnost, degradacija zemlje i vode samo su neki od razloga zbog kojih su mnoga znanstvena istraživanja usmjerena na pronalaženje alternativnih izvora energije [41]. Razvoj biogoriva, osobito biodizela, smatra se važnim oblikom tehnološkog napretka u smanjenju zagađenja okoliša te pogoduje održivom razvoju. Biodizel se smatra obnovljivim izvorom energije s brojnim boljim svojstvima u odnosu na dizel fosilnog podrijetla te kalorijskom vrijednošću sličnom fosilnim gorivima. Uglavnom se proizvodio iz ulja jestivih sirovina što, osim što povećava cijenu biodizela, potencijalno može uzrokovati nedostatak jestivih sirovina za ljudsku upotrebu. Iz tih se razloga u posljednje vrijeme za proizvodnju biodizela razmatra upotreba nejestivih sirovina, odnosno nusprodukata ili otpada prehrambenih industrija [4]. Otpad od kave, nusprodukt industrija kave i ugostiteljskih objekata, ima visok maseni udio ulja. Iz godine u godinu proizvodnja i potrošnja kave sve se više povećava što uzrokuje porast nusprodukata i otpada te daje veliki potencijal za korištenje te vrste otpada u svrhu proizvodnje biodizela. Konvencionalan postupak pretvorbe otpada od kave u biodizel provodi se procesom transesterifikacije s prethodnom ekstrakcijom ulja kave pomoću otapala. Također, početni sadržaj vode u otpadu od kave iznosi $> 70 \%$ što nepovoljno utječe na kvalitetu ekstrahiranog ulja. Uz to, javljaju se problemi prilikom transporta i skladištenja [6]. S druge strane, provedba direktne transesterifikacije, odnosno *in situ* metode, uključuje istovremenu ekstrakciju ulja i sintezu biodizela čime se smanjuje složenost postupka proizvodnje biodizela [28]. Nakon provedbe konvencionalne transesterifikacije vrlo je važno uklanjanje glicerola i ostalih nusprodukata iz biodizela jer kvaliteta biodizela ovisi o koncentraciji glicerola. Za većinu metoda pročišćavanja potrebno je korištenje otapala koja također stvaraju velike količine otpada, a obzirom na njihovo, uglavnom organsko podrijetlo, njihovo odlaganje također ima nepovoljan utjecaj na okoliš. Stoga se teži pronalasku i upotrebi zelenih otapala kao što su niskotemperaturna eutektička otapala. Upotreba eutektičkih otapala nudi brojne prednosti kao što su mogućnost ponovne upotrebe, stabilnost te visoka katalitička aktivnost zbog čega se mogu koristiti i kao katalizatori. Odabir katalizatora u procesu sinteze biodizela ključan je korak. Većina postupaka odvija se posredstvom homogenih katalizatora. Bez obzira na njihovu prednost poput veće brzine reakcije pri umjerenim uvjetima, nedostatak je složen postupak razdvajanja ovih katalizatora od konačnog produkta. Za razliku od homogenih katalizatora, heterogeni se katalizatori mogu relativno jednostavno odvojiti o reakcijske smjese. Pored toga, upotreba heterogenih katalizatora omogućuje njihovo ponovno korištenje [40]. Sve to potaklo je razmatranje nejestivih sirovina u obliku upotrebe u katalitičke svrhe. Primjerice, kalcijev oksid dobiven iz ljuski jaja predstavlja potencijalan

heterogeni katalizator zbog dobrih katalitičkih osobina, lužnatosti, niske cijene, jednostavnosti pripreme te dostupnosti.

Cilj ovog rada primjena je ekološki prihvatljivih materijala u svrhu sinteze biodizelskog goriva te usporedba konvencionalne i nekonvencionalne provedbe metode transesterifikacije posredstvom konvencionalnih i nekonvencionalnih katalizatora. Na temelju njihove usporedbe teži se pronalasku najefikasnijeg i ekološki najprihvatljivijeg načina proizvodnje biodizela.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Otpad

Od 2011. godine procjenjuje se da je u svijetu stvoreno 2 milijarde tona čvrstog komunalnog otpada. Obzirom na brzu urbanizaciju, industrijalizaciju i porast broja stanovništva, Organizacija za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih Naroda do 2050. godine predviđa porast tog broja na 9,5 milijardi tona čvrstog komunalnog otpada. Prema Međuvladinom panelu o klimatskim promjenama, prehrambeni otpad daje dominantan doprinos komunalnom otpadu koji se još sastoji od metala, stakla, plastike, tekstila, drveta, gume, kože, papira te drugih, s izuzetkom industrijskog otpada.

2.1.1. Prehrambeni otpad

Prema podacima već spomenute Organizacije za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih Naroda iz 2011. godine, godišnje se odbacuje jedna trećina proizvedene hrane za ljudsku potrošnju u lancu opskrbe od proizvodnje do potrošnje [1]. To predstavlja gubitak mnogobrojnih resursa koji se konzumiraju u lancu opskrbe hranom što također ima nepovoljan utjecaj na okoliš te predstavlja velik ekonomski i gospodarski gubitak. Promjenom načina života te porastom broja svjetskog stanovništva očekuje se da će potražnja za hranom i energijom u narednih nekoliko desetljeća predstavljati veliko opterećenje na prirodne resurse. Stoga je globalno pokrenuto nekoliko inicijativa čiji je cilj reduciranje gubitaka hrane te veće iskorištavanje prehrambenog otpada što bi uvelike pridonijelo smanjenju, ne samo prehrambenog, već i sveukupne količine čvrstog komunalnog otpada [2].

Prehrambenim otpadom, osim što se vizualno narušava ljepota okoliša, također se stvaraju i neugodni mirisi te dolazi do ispuštanja plinova koji imaju štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Većina prehrambenog otpada reciklira se kao hrana za životinje ili kompost, a preostale količine odlažu se u otpadne vode ili se spaljuju prilikom čega dolazi do povećanja emisija ugljikovog dioksida i metana kao glavnih stakleničkih plinova koji nepovoljno utječu na klimatske promjene [1]. Pored spaljivanja i uplinjavanja, razvijene su brojne tehnologije poput pirolize te razvrstavanja i odlaganja otpada na za njih primjerena odlagališta koja, osim što zauzimaju puno prostora te predstavljaju velik problem za urbanizirana područja, također predstavljaju i potencijalne izvore procijednih voda koje narušavaju zdravlje ljudi te uzrokuju gubitak biološke raznolikosti i plodnosti tla. Shodno navedenim socijalnim, ekološkim i ekonomskim čimbenicima propisi vezani uz očuvanje okoliša ograničavaju i onemogućuju primjenu takvih tehnologija [3-5]. Stoga je potrebno razmatrati nova rješenja koja će istodobno ispunjavati zahtjeve te promicati održivu potrošnju i proizvodnju.

Kategoriji prehrambenog otpada pripadaju: trulo voće i povrće te njihovi ostaci, životinjski i biljni ostaci, prehrambene masti, ljuške jaja, mliječni proizvodi, žitarice svih

vrsta, hrana za kućne ljubimce, kuhana hrana te ostaci različitih napitaka poput čajeva i kave [4].

2.1.2. Iskorištavanje prehrambenog otpada

Prehrambeni otpad izvor je mnogobrojnih spojeva kao što su ugljikohidrati, proteini, aminokiseline, bioaktivne molekule, fosfati i lipidi koji omogućuju sintezu enzima, raznih antioksidacijskih ekstrakata, novih biorazgradivih materijala te mnogih drugih derivata s komercijalnom vrijednošću. Drugim riječima, prehrambeni otpad predstavlja mogućnost rješenja problema gospodarenja otpadom na temelju izravnog iskorištavanja otpada ili na iskorištavanju otpada s prethodnom obradom s ciljem postizanja najveće moguće vrijednosti i maksimalne iskoristivosti njegovih svojstava [8].

S vremenom se uviđa sve veći potencijal prehrambenog otpada u svrhu proizvodnje energije. Ta spoznaja omogućila je usmjeravanje istraživanja prema pretvorbi prehrambenog otpada u obnovljive izvore energije, a takva istraživanja temelje se na modifikaciji već postojećih goriva kako bi se izbjeglo prekomjerno odlaganje otpada, iscrpljivanje fosilnih goriva i također minimizirao štetni utjecaj na zdravlje ljudi te u konačnici održala ravnoteža u ekosustavu [1]. Izuzev modifikacije već postojećih goriva, istraživanja su, zbog sve veće potražnje i potrošnje tekućih goriva, usmjerena pronalasku novih alternativnih biogoriva koja bi, osim prethodno navedenih razloga, također omogućila manju ovisnost o politički nestabilnim zemljama koje imaju najveće zalihe neobnovljivih izvora energije [4].

2.2. Biogoriva

„Biogoriva su kapljevita ili plinovita goriva podrijetlom iz biomase koja se definira kao biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkoga podrijetla iz poljoprivrede, uključujući biljne i životinjske supstancije, šumarstva i s njima povezanih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu te biorazgradiv dio industrijskog i komunalnog otpada“ (Direktiva 2009/28/EC10)

Do sada su se biogoriva uglavnom proizvodila iz jestivih sirovina što je izazvalo brojne polemike. Mnogi kritičari tvrde da će povećana upotreba zemljišta za rast usjeva namijenjenih proizvodnji biogoriva uzrokovati nedostatak bioraznolikosti, plodnog tla i ostalih potrebnih resursa za uzgoj prehrambenih kultura što će u konačnici pridonijeti nedostatku hrane. Sirovine koje se koriste u proizvodnji doprinose 80-90% ukupne cijene biogoriva. Stoga, upotreba jestivih sirovina čini cijenu biogoriva vrlo visokom.

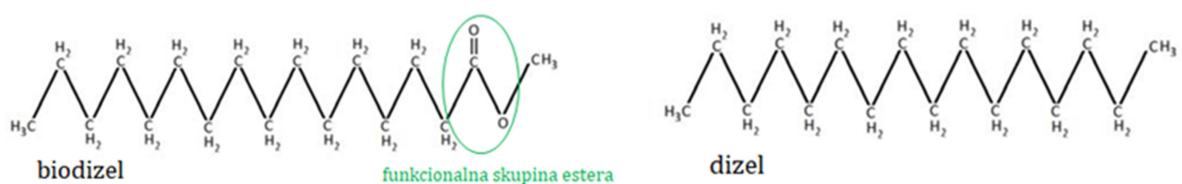
U posljednje vrijeme u znanstvenim i industrijskim područjima sve se više istraživanja temelji na detaljnom ispitivanju nejestivih sirovina u svrhu proizvodnje biogoriva. U tom kontekstu, prehrambeni otpad može se koristiti za proizvodnju biogoriva, a da se pritom izbjegne prekomjerno iskorištavanje zemljišta i resursa potrebnih za uzgoj prehrambenih kultura za ljudsku upotrebu [4].

Kvaliteta biogoriva utvrđuje se prema njihovoj sposobnosti za miješanje s gorivom fosilnog podrijetla, primjenom u vozilima s motorima s unutarnjim izgaranjem te primjenom u vozilima koja koriste prirodni plin ili neko drugo alternativno gorivo. Naime, Svjetsko energetske vijeće za 2050. godinu predviđa da će oko 40% nafte koja se trenutno koristi u transportu biti zamijenjeno biogorivima proizvedenim iz biomase [9].

2.3. Biodizel

U posljednje vrijeme velika pažnja posvećuje se proizvodnji biodizela obzirom na sličnost u svojstvima sa konvencionalnim dizelskim gorivom fosilnog podrijetla. Stoga je biodizelsko gorivo jedno od najcjenjenijih biogoriva u svijetu [10]. Ovo gorivo je biorazgradivo, netoksično i pokazuje niske profile emisija štetnih plinova u odnosu na dizelsko gorivo fosilnog podrijetla [11]. Uz to, mnogi faktori poput mogućnosti uzgoja sirovina na sušnim i polusušnim zemljištima, utjecaja na opskrbu hranom, doprinosa redukciji količine otpada za odlaganje, energetskog sadržaja biodizela, postizanja neutralne bilance ugljika, lake dostupnosti te ekonomske i ekološke održivosti, doprinijeli su razvoju četiri generacije biodizela [13].

Biodizel je monoalkilni ester nižih alkohola, odnosno alkohola koji u sastavu sadrže do četiri ugljikova atoma, i dugolančanih masnih kiselina. U prirodi je najrašireniji spoj masnih kiselina s glicerolom. Radi se o uljima i mastima biljnog ili životinjskog podrijetla koji su po kemijskom sastavu triacilgliceroli, tj. trigliceridi, odnosno esteri dugolančanih kiselina i glicerola [13]. Tri su glavne vrste masnih kiselina koje mogu biti prisutne u sastavu molekule triglicerida pri čemu one mogu sadržavati različit broj međusobno različito povezanih ugljikovih atoma. To su zasićena, monozasićena s jednom dvostrukom vezom te polinezasićena s dvije ili tri dvostruke veze između ugljikovih atoma. Sastav tih masnih kiselina određene sirovine ne mijenja se značajno tijekom reakcije transesterifikacije koja je temeljna reakcija za sintezu biodizelskog goriva. Stoga većina kritičnih svojstava biogoriva kao što su kiselinski udio, temperatura vrelišta, kalorijska vrijednost, cetanski broj, svojstva pri niskim temperaturnim uvjetima, gustoća, jodna vrijednost, kinematička viskoznost, mazivost, oksidacijska stabilnost, vrijednost saponifikacije te sadržaj sumpora ovise upravo o sadržaju masnih kiselina u sirovini iz koje se biodizel proizvodi [11]. Budući da svaka sirovina biodizela ima svoju karakterističnu strukturu masnih kiselina potrebno je detaljno istražiti sastave masnih kiselina iz različitih sirovina.



Slika 1. Usporedba karakterističnih molekula biodizelskog goriva i dizelskog goriva na bazi nafte [12]

2.3.1. Svojstva biodizela

Budući da se za proizvodnju biodizela koriste različite sirovine koje imaju različit sastav masnih kiselina, svojstva biodizela variraju ovisno o korištenoj sirovini. Također, sirovine za proizvodnju biodizela specifične su za određene regije te željena svojstva ovise i o klimatskim uvjetima tih regija. Stoga različite države i regije imaju različite standarde koji utvrđuju smjernice za vođenje ispitivanja biodizelskog goriva te opisuju odgovarajuće vrijednosti za različita kemijska i fizikalna svojstva ulja koja se koriste u motoru [14].

2.3.1.1. Kalorijska vrijednost

Kalorijska, odnosno ogrjevna, vrijednost goriva (CV, eng. *calorific value*) ukazuje na količinu energije koja se oslobađa prilikom izgaranja jedinične količine goriva. Dizelsko gorivo općenito ima veću kalorijsku vrijednost u odnosu na biodizelsko gorivo jer biodizelsko gorivo sadrži visok udio kisika te stoga ima za oko 10 % manju količinu energije u odnosu na dizelsko gorivo na bazi nafte. Za konstantnu razinu nezasićenosti, duljina lanaca masnih kiselina se povećava, dok se maseni udio kisika smanjuje, a kalorijska vrijednost raste.

2.3.1.2. Svojstva pri niskim temperaturnim uvjetima

Svojstva biodizelskog goriva pri niskim temperaturnim uvjetima karakterizirana su vrijednostima točke zamućenja (CP, eng. *cloud point*), točke filtrabilnosti (CFPP, eng. *cold filter plugging point*) te točkom izlivanja (PP, eng. *pour point*). Ona se mogu poboljšati miješanjem sa dizelskim gorivom fosilnog podrijetla ili dodavanjem posebnih aditiva. Točka zamućenja je temperatura pri kojoj vosak prisutan u dizelskom gorivu počinje kristalizirati te gorivo počinje izgledati zamućeno. Za biodizelsko gorivo točka zamućenja određuje se unutar granica -3 do 12 °C. Točka filtrabilnosti definirana je kao najniža temperatura pri kojoj gorivo prolazi kroz filter. Drugim riječima, radi se o minimalnoj temperaturi na kojoj gorivo ima adekvatne karakteristike protoka, dok ispod te temperature ono prestaje teći te se počinje smrzavati. Točka izlivanja odnosi se na najmanju temperaturu tekućeg goriva pri kojoj ono gubi svojstva protoka te njena vrijednost predstavlja kritično svojstvo hladnog protoka. Dizelsko gorivo uobičajeno ima nižu vrijednost točke izlivanja u odnosu na biodizelsko. Biodizelsko gorivo s zasićenim esterima masnih kiselina i dugolančanim masnim kiselinama ima loše karakteristike hladnog protoka jer zasićeni metilni esteri koji sadržavaju više od 12 ugljikovih atoma povećavaju točku izlivanja i točku zamućenja. Općenito veća duljina lanca međusobno povezanih ugljikovih atoma uzrokuje veću temperaturu vrelišta i lošiji rad motora pri niskim temperaturnim uvjetima [14].

2.3.1.3. Cetanski broj

Cetanski broj je svojstvo koje izravno utječe na kašnjenje u zapaljenju goriva nakon ubrizgavanja. Visoka vrijednost cetanskog broja (CN, eng. *cetane number*) ukazuje na sposobnost goriva da se brzo zapali. S druge strane, gorivo s niskom vrijednošću cetanskog broja emitirati će veće količine ispušnih plinova te će nastati više taloga zbog nepotpunog izgaranja. U slučaju biodizelskog goriva, cetanski broj se povećava sa stupnjem zasićenosti i duljinom lanaca masnih kiselina. Općenito, biodizelsko gorivo ima viši cetanski broj jer sadrži veći udio kisika, a samim time i bolju učinkovitost izgaranja. Prema europskim standardima minimalna vrijednost cetanskog broja dizelskog goriva fosilnog podrijetla iznosi 51, za čisti biodizel, B100, iznosi 47, dok za mješavinu biodizela, B20, minimalna vrijednost iznosi 40 [14].

2.3.1.4. Kinematička viskoznost i gustoća

Za definiranje sposobnosti protoka goriva viskoznost je vrlo važan parametar. O njoj ovisi prodiranje goriva kroz injektor te raspršivanje goriva. Obzirom na veću molekulsku masu i složeniju kemijsku strukturu, biodizelsko gorivo ima veću viskoznost u usporedbi s dizelom na bazi nafte. Viša vrijednost viskoznosti uzrokuje neadekvatnu atomizaciju goriva što uzrokuje taloženje prljavštine, slabije sagorijevanje te povišene emisije ispušnih plinova. Niže vrijednosti formiraju sitnije kapljice što omogućuje lak dovod goriva u cilindar. Viskoznost je u korelaciji sa stupnjem nezasićenosti. Povišena nezasićenost uzrokuje manju viskoznost te upućuje na veću gustoću, što je jedan od glavnih razloga koji ograničavaju upotrebu biodizelskog goriva za široku primjenu. Također, raspored dvostrukih veza utječe na viskoznost. *Trans*-konfiguracija uzrokuje veću viskoznost od *cis*-konfiguracije. Prema europskim standardima, vrijednost kinematičke viskoznosti biodizelskog goriva iznosi 3,5 – 5 mm^2/s [14].

2.3.1.5. Jodni broj i oksidacijska stabilnost

Jodni broj (IN, eng. *iodine number*) pokazatelj je količine joda koju su apsorbirali metilni esteri masnih kiselina u količini goriva od 100g. Koristi se za procjenu stupnja nezasićenosti i tendenciju oksidacije goriva u kontaktu sa zrakom. Prema europskim standardima propisana granica iznosi 120 g $I_2/100$ g [16]. Jodni broj također ovisi o nezasićenosti molekula metilnih estera masnih kiselina te je u izravnoj vezi sa svojstvima pri niskim temperaturama te viskoznošću biodizelskog goriva. Izračunava se mjerenjem količine joda koji reagira s dvostrukim vezama metilnih estera masnih kiselina. Njegova se vrijednost također koristi kako bi se osigurala optimalna oksidacijska stabilnost biodizelskog goriva o čijoj vrijednosti ovisi dugotrajnost upotrebe goriva te mogućnost skladištenja. Povišena nezasićenost uzrokuje manju oksidativnu stabilnost. Kao i na kinematičku viskoznost, na oksidacijsku stabilnost također utječe raspored dvostrukih veza. Tako *trans*-konfiguracija uzrokuje veću oksidacijsku stabilnost u odnosu na *cis*-

konfiguraciju. Stabilnost biodizelskog goriva može se poboljšati dodavanjem antioksidativnih aditiva te miješanjem biodizelskih goriva sintetiziranih od raznih sirovina [14].

2.3.1.6. Vrijednost saponifikacije

Vrijednost saponifikacije (SV, eng. *saponification value*) opisuje ukupnu količinu ulja koja se mogu saponificirati u jedinici mase te se izražava u miligramima *KOH* potrebnim za saponifikaciju 1 g masti. Povišena vrijednost ukazuje na postojanje visokog udjela masnih kiselina što uzrokuje nastajanje sapuna prilikom procesa transesterifikacije [14].

2.3.1.7. Kiselinski broj

Kiselinski broj (AN, eng. *acid number*) definiran je udjelom slobodnih masnih kiselina, a izražava se u mg *KOH*/g ulja ili masti. Visoka vrijednost kiselinskog broja, odnosno visok udio slobodnih masnih kiselina, može uzrokovati nastajanje korozije u sustavu za dovod goriva u motor. Vrijednost kiselinskog broja također upućuje na količinu podmazivanja sustava za dovod goriva [14].

2.4. Sirovine za sintezu biodizela

Jedna od najznačajnijih karakteristika biodizelskog goriva je što se za njegovu sintezu može koristiti širok spektar sirovina. Biodizel sintetiziran iz sirovina može se koristiti pojedinačno ili miješati s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla kako bi se proizveo biodizel sa specifičnim karakteristikama. Tako se čisto biodizelsko gorivo označava s B100, dok se mješavina biodizelskog goriva sa dizelskim gorivom na bazi nafte označava sa BXX, gdje „XX“ predstavlja volumni postotak biodizelskog goriva u mješavini [14]. Upravo sposobnost miješanja biodizela s dizelom u bilo kojem postotku od B1 do B99 čini biodizel vrlo fleksibilnim gorivom koje može zadovoljiti širok spektar različitih potreba. Mogućnost prilagodbe proizvodnog procesa lokalno dostupnim sirovinama i potrebama krajnjeg korisnika jedna je od najatraktivnijih prednosti biodizela. Na temelju tehnologija i sirovina koje se koriste u proizvodnji, biodizelska goriva su razvrstana u različite skupine i nazivaju se biodizelskim gorivima prve, druge, treće i četvrte generacije [15].

Upotreba jestivih sirovina poput škroba, šećera, raznih vrsta ulja i slično za proizvodnju biodizela bila je prilično popularna u počecima razvoja biodizela. Raspoloživost usjeva i relativno jednostavan postupak pretvorbe, glavne su prednosti prve generacije sirovina. Međutim, pojavljuje se rizik od ograničenja u opskrbi hranom jer upotreba ovih sirovina povećava troškove prehrambenih proizvoda zbog sve veće potrebe za uzgojem. Klimatski i okolišni uvjeti, povećanje troškova proizvodnje, kao i ograničena površina uzgoja uzrokuju neučinkovito korištenje resursa i energije potrebne za uzgoj usjeva za ljudsku

upotrebu te predstavljaju prepreku proizvodnji biodizela iz jestivih sirovina. Ovi nedostaci ograničili su upotrebu jestivih sirovina te usmjerili korisnike na daljnje alternativne sirovine za proizvodnju biodizela [15].

Biodizel druge generacije proizvodi se od nejestivih sirovina te se uglavnom temelji na iskorištavanju komunalnog otpada i agrarnih nusproizvoda. Niži troškovi proizvodnje, manje opterećenje poljoprivrednih zemljišta, smanjen utjecaj na opskrbu hranom te manja potreba za odlaganjem otpada glavne su prednosti biodizela druge generacije koja nadilazi nedostatke prve generacije oslanjajući se pritom na učinkovitije obnovljive alternative korištenjem nejestive biomase [15].

Biomasa algi koristi se u trećoj generaciji biodizela. Alge su fotosintetske biljke koje vežu velike količine ugljikovog dioksida te stvaraju kisik i naftu [15]. Izgaranjem biogoriva ugljikov dioksid kojeg je biljka iskoristila u procesu fotosinteze vraća se u atmosferu te pritom ne nastaju nove količine ugljikovog dioksida. Odnosno, za razliku od fosilnih goriva kod kojih prilikom izgaranja dolazi do povećanja emisije ugljikovog dioksida, upotrebom ove vrste biogoriva ne dolazi do povećanja ugljikovog dioksida [13]. S druge strane, ova vrsta biomase ima i određene nedostatke. Izuzev visokih troškova i potrebe za sunčevom svjetlosti, biodizel proizveden iz biomase algi manje je stabilan u usporedbi s biodizelom proizvedenim iz drugih sirovina. Uzrok tome je izrazita nezasićenost ulja koje stvaraju alge što ukazuje na veću hlapivost, osobito pri visokim temperaturama, a samim time i veću vjerojatnost za degradaciju [15].

U biodizelskim gorivima četvrte generacije koriste se genetski modificirani mikroorganizmi poput mikroalgi, kvasca, gljivica i cijanobakterija. Temelje se na sposobnosti mikroorganizama da procesom fotosinteze pretvaraju ugljikov dioksid u gorivo. Primarni cilj njihove primjene je dodatno smanjenje emisije ugljikovog dioksida prilikom izgaranja goriva u okoliš. Uz genetske modifikacije, četvrta generacija biodizela obuhvaća i proizvodnju fotobioloških solarnih goriva koja se temelje na korištenju sunčeve svjetlosti. Ove tehnologije još su uvijek u ranoj fazi razvoja [15, 17].

U svrhu rješavanja socioekonomskih pitanja jestive i nejestive biomase, teži se pronalasku novih alternativnih rješenja koja su ekonomski isplativa te dostupna u većoj mjeri. U posljednje se vrijeme sve veća pažnja posvećuje ispitivanju otpada od kave kao jednom od mogućih i pouzdanih izvora za sintezu biodizelskog goriva.

Kava se konzumira više od 1000 godina, a od sredine 17. stoljeća njena popularnost širi se po Europi i cijelom svijetu. Kava danas čini jedno od najpopularnijih i najraširenije konzumiranih napitaka te ima vrlo važnu ulogu u svjetskom gospodarstvu budući da, nakon nafte, zauzima drugo mjesto među najtrgovanim robom. Obzirom da je konzumacija kave svakodnevna navika te, u nekim zemljama, čak i kulturološki običaj, trgovina i potrošnja kave neprestano raste uzrokujući pritom velike količine krutog otpada. Tvrtke koje proizvode kavu godišnje proizvedu više od 2 milijarde tona nusproizvoda od kojih se većina odlaže na odlagališta [5, 6]. Stoga bi upotreba te vrste otpada kao sirovine za proizvodnju biogoriva uvelike smanjila opterećenje postrojenja i odlagališta za zbrinjavanje otpada. Osim toga, otpad od kave sadrži veću kalorijsku vrijednost u usporedbi s mnogim organskim otpadom. Procjenjuje se da sadržava 20% lipida i lignoceluloznog materijala koji se mogu iskoristiti u svrhu dobivanja bioenergije. Također područje primjene otpada od kave ne ograničava se samo u svrhu sinteze

biogoriva, već se može koristiti i za druge namjene kao što su apsorbenti, aktivni ugljen, antioksidanti te pelete za biogoriva. Vrlo važan korak za uspješnu upotrebu otpada od kave za sintezu biodizela je ekstrakcija ulja [18]. Sadržaj ulja u otpadu od kave varira u rasponu 15-28 % masenog udjela ovisno o vrstama kave, postupcima pečenja zrnaca, kuhanja kave te metodama ekstrakcije [19]. Upravo to ulje smatra se visokokvalitetnom i isplativom sirovinom za proizvodnju biodizela zbog velike dostupnosti, niske cijene, veće stabilnosti koja proizlazi iz visokog sadržaja antioksidanata te ugodnog mirisa u usporedbi s drugim izvorima otpada. Proces proizvodnje biodizela iz otpada od kave uglavnom obuhvaća prikupljanje ostataka kave, sušenje, ekstrahiranje ulja te primjenu neke od metoda sinteze biodizela [20].

2.5. Proizvodnja biodizela

Proizvodnja biodizela uglavnom uključuje nekoliko koraka. Prvi korak obuhvaća ekstrakciju i pročišćavanje ulja u svrhu postizanja produkta optimalne kvalitete i čistoće. Zatim slijedi konverzija ulja u biodizel putem neke od metoda sinteze te naposljetku pročišćavanje dobivenog produkta. Predobrada osigurava da je sirovina pogodna za obradu, poboljšava učinkovitost ekstrakcije kasnije u procesu proizvodnje te u konačnici povećava prinos biodizela.

2.5.1. Predobrada sirovine

Ekstrakcija ulja odnosi se na izdvajanje ulja iz određene sirovine te postoje različite metode ovisno o infrastrukturi i količini proizvodnje. U slučaju proizvodnje manjih razmjera kao ključna komponenta koja izdvaja ulje koristi se određeno otapalo koje se u konačnici uklanja i reciklira iz smjese. Nakon ovog postupka dobiveno ulje dalje se obrađuje pročišćavanjem koje podrazumijeva mehaničko i kemijsko čišćenje. Pročišćavanjem se uklanjaju neželjene komponente poput krutih nečistoća, ostataka hrane, bojila, slobodnih masnih kiselina i slično. Ove komponente utječu na daljnje korake prerade te također na rok trajanja ulja prilikom skladištenja. Krute nečistoće i ostaci hrane uglavnom se uklanjanju mehaničkim čišćenjem filtracijom te ispiranjem s vodom u kojoj zaostaju nečistoće koje su u njoj topive, a uljna i vodena faza se zatim razdvajaju na temelju različitih gustoća [17]. Kemijsko, odnosno lužnato, čišćenje najčešće je korištena metoda za deacidifikaciju ulja i masti. Ono omogućava uklanjanje sluznih tvari, fosfolipida, pigmenta te slobodnih masnih kiselina o čijem udjelu ovisi daljnji odabir metode sinteze biodizela. Mali udio slobodnih masnih kiselina (<1%) ne zahtjeva njihovo uklanjanje, dok je u slučaju prevelikog udjela slobodnih masnih kiselina potrebno provesti deacidifikaciju. Deacidifikacija se provodi dodavanjem lužine u ulje ili mast čime dolazi do taloženja slobodnih masnih kiselina, no prilikom toga dolazi do saponifikacije što uzrokuje gubitke prirodnog ulja kao posljedica hidrolize ili stvaranja okluzije unutar nastalog sapuna. Sapuni mogu sadržavati do 50% neutralnog ulja što značajno smanjuje iskorištenje masti ili ulja. Deacidifikacija se u slučaju proizvodnje biodizela također može

provesti procesom esterifikacije prilikom čega se slobodne masne kiseline prevode, posredstvom alkohola, u estere koji potom podliježu procesu transesterifikacije [21].

2.5.2. Metode sinteze biodizela

Ključnu ulogu prilikom odabira metode sinteze ima vrsta sirovine te fizikalno-kemijska svojstva ulja ili masti. Učinkovitost iskorištenja sirovine može varirati ovisno o sadržaju suhe tvari, čistoći sirovine te količini sadržane energije što osobito dolazi do izražaja nakon prerade ili dugotrajnog skladištenja. Nadalje, važnu ulogu ima vremenski period trajanja procesa te uvjeti provedbe procesa [22]. U konačnici, o kojem se god procesu provedbe sinteze radilo cilj je da krajnji proizvod odlikuje najpovoljniji omjer cijene i kvalitete. Konvencionalne metode uključuju izravnu upotrebu i miješanje s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla, mikroemulzifikaciju, pirolizu te transesterifikaciju.

2.5.2.1. Izravna upotreba i miješanje s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla

Već 1980-ih godina započele su ozbiljnije rasprave vezane uz zamjenu neobnovljivih izvora energije s nekim oblikom obnovljivih resursa. Tada se smatralo kako bi nafta trebala imati ulogu alternativnog goriva, dok bi se kao primarni resurs za gorivo koristila hrana, odnosno biljna ulja [23].

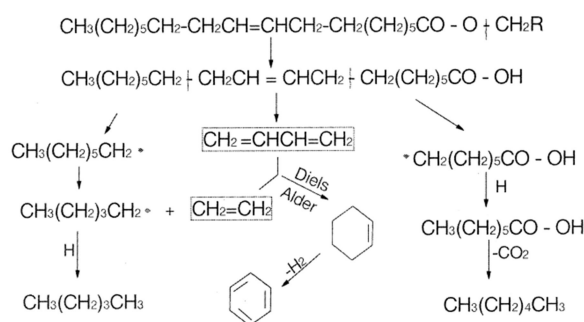
Prednosti biljnih ulja kao dizelskog goriva su kapljevita priroda, sadržaj energije u vrijednosti 80% dizelskog goriva, laka dostupnost i obnovljivost. S druge strane postoje i određeni nedostaci kao što su veća viskoznost, manja hlapivost te izrazita reaktivnost nezasićenih lanaca ugljikovodika. Problemi kod motora s direktnim ubrizgavanjem pojavljuju se tek nakon što motor dulje vrijeme radi na biljnim uljima. Oni uključuju prijanjanje kemijski degradiranih komponenata goriva i produkata izgaranja s unutarnje strane površine injektora do te mjere da dolazi do nepotpunog izgaranja goriva ili je izgaranje spriječeno kao posljedica začepljenih otvora, sljepljivanja uljnog prstena te zgušnjavanja ulja za podmazivanje kao posljedica onečišćenja biljnim uljima. Osim toga, pojavljuje se i problem propadanja ulja. Polinezasićene masne kiseline podložne su polimerizaciji i stvaranju naslaga uzrokovanih oksidacijom tijekom skladištenja ili složenom oksidacijskom i termalnom polimerizacijom prilikom izgaranja na višoj temperaturi i tlaku. Ti problemi nastojali su se riješiti primjenom mješavina biljnih ulja s dizelskim gorivom fosilnog podrijetla, no niti to rješenje nije se pokazalo praktičnim i učinkovitim za dugotrajnu upotrebu. Iz navedenih razloga pojavljuje se ideja predobrade biljnih ulja kako bi se učinkovitost ulja, kao i motora, maksimalno iskoristila.

2.5.2.2. Mikroemulzifikacija

S ciljem rješavanja problema viskoznosti biljnih ulja proučava se tehnika mikroemulzifikacije. Radi se o stvaranju mikroemulzije s otapalima poput metanola, etanola i butan-1-ola koje karakteriziraju vrlo niske vrijednosti viskoznosti. Prisutnost alkohola smanjuje sadržaj energije, no pomaže reduciranju stvaranja naslaga s unutarnje strane površine injektora te smanjuje viskoznost takvih smjesa. Mikroemulzija je definirana kao koloidna ravnotežna disperzija optički izotropnih mikrostrukture s dimenzijama u rasponu 1-150 nm koje se spontano formiraju iz dvije, inače nemješljive kapljevine i jednog ili više ionskog ili neionskog amfipatskog spoja. Kako ne bi došlo do smanjenja cetanskog broja u mikroemulzije se dodaju alkil nitrati. Osim toga mikroemulzije također sadržavaju i dizelsko gorivo te površinski aktivne tvari čija je uloga snižavanje površinske napetosti. Tehnika mikroemulzifikacije omogućuje poboljšanje ubrizgavanja goriva eksplozivnim isparavanjem sastojaka micela sa niskom temperaturom tališta, međutim biodizel sintetiziran tom metodom nije pogodan za dugotrajnu upotrebu u dizelskim motorima jer ne rješava problem nepotpunog izgaranja goriva, stvaranja naslaga ugljika te onečišćenja mazivog ulja [23].

2.5.2.3. Piroliza

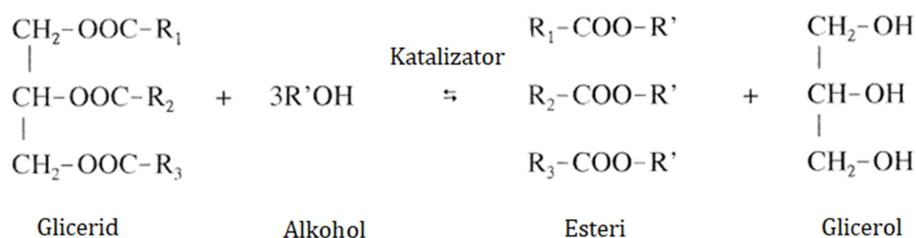
Proces pirolize se teško karakterizira zbog raznolikosti reakcijskih puteva te mnoštva reakcija koje se odvijaju i produkata koji nastaju. Piroliza se definira kao transformacija jedne tvari u drugu posredstvom topline ili posredstvom topline uz primjenu katalizatora. To obuhvaća toplinski raspad sirovine u uvjetima povišene temperature te odsutnosti zraka, odnosno kisika. Zbog vrlo visoke temperature dolazi do cijepanja kemijskih veza te se velike molekule razgrađuju na manje molekule drugačijih kemijskih svojstava. Procesom pirolize omogućeno je dobivanje biodizelskog goriva s višom vrijednosti cetanskog broja, većim sadržajem energije te nižom vrijednosti viskoznosti. S druge strane, oprema za termičko krekiranje i pirolizu vrlo je skupa za proizvodnju manjih razmjera. Pored toga, iako su proizvodi kemijski slični benzinu i dizelu na bazi nafte, procesom pirolize proizvodi se više bioplina, nego biodizela, dok uklanjanje kisika tijekom termičke obrade umanjuje prednosti za okoliš koje pruža korištenje oksigeniranih goriva [23]. Također, vrijednosti točke začepjenja hladnog filtra koje ukazuju na operabilnost pri niskim temperaturama, nisu bile u prikladnom rasponu za područja hladne klime gdje se temperatura okoline spusti ispod temperature smrzavanja. Piroliza uzrokuje uklanjanje nezasićenih veza te se, s ciljem poboljšanja operabilnosti pri niskim temperaturama, kao rješenje predlaže provedba pirolize uz zaštitu nezasićenih veza [24].



Slika 1. Mehanizam toplinskog raspada triglicerida [24]

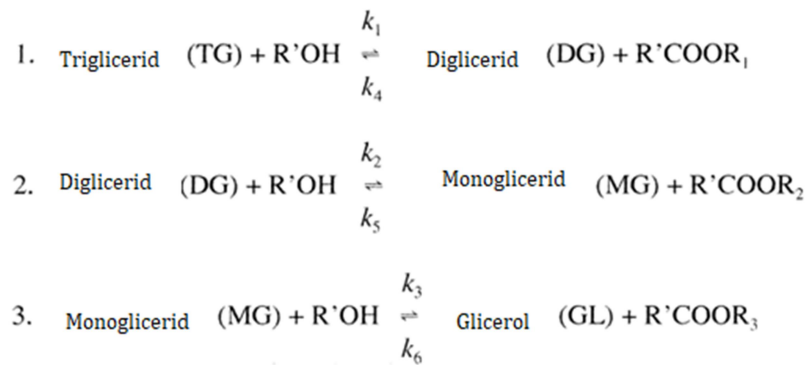
2.5.2.4. Transesterifikacija

Od dostupnih metoda za proizvodnju biodizela, transesterifikacija je trenutno najpogodnija zbog blagih temperaturnih uvjeta i tlakova te relativno visokog iskorištenja. Transesterifikacija je reakcija masti ili ulja s alkoholom prilikom čega nastaju esteri i glicerol. Općenito, kako bi reakcija transesterifikacije bila uspješna molarni omjer alkohola u odnosu na trigliceride mora biti minimalno 3:1. U praksi omjer mora biti veći kako bi se postigla ravnoteža koja bi omogućila maksimalno iskorištenje estera, odnosno što je veći omjer veća je konverzija estera u kraćem vremenu. Ovisno o korištenom ulju, reakcija se može odvijati pri različitim temperaturama. Iskustveno je dokazano što je temperatura veća, veće je iskorištenje estera.



Slika 2. Transesterifikacija triglicerida alkoholom

Transesterifikacija se sastoji od niza uzastopnih, reverzibilnih reakcija bez obzira što ravnoteža teži prema proizvodnji estera masnih kiselina i glicerola. Triglicerid se postupno reducira u diglicerid, zatim monoglicerid te u konačnici u glicerol. Tijekom svakog koraka oslobađa se mol estera. Obzirom da se u reakciji koriste primarni i sekundarni alifatski alkoholi s jednim do osam ugljikovih atoma poput metanola, etanola, propanola, butanola te amilnih alkohola, reakcija transesterifikacije često se naziva alkoholiza.



Slika 3. Reakcije transesterifikacije biljnog ulja s alkoholom do estera i glicerola

U većini slučajeva upotrebljavaju se metanol i etanol [23]. Zbog niže cijene češće se koristi metanol, a svojstva metilnih estera masnih kiselina (FAME, eng. *fatty acid methyl esters*) dobivenih procesom transesterifikacije slična su svojstvima dizelskog goriva. Međutim, biodizel proizveden posredstvom metanola nije u potpunosti obnovljiv jer se metanol uglavnom dobiva iz fosilnih goriva, uključujući prirodni plin, naftu i ugljen.

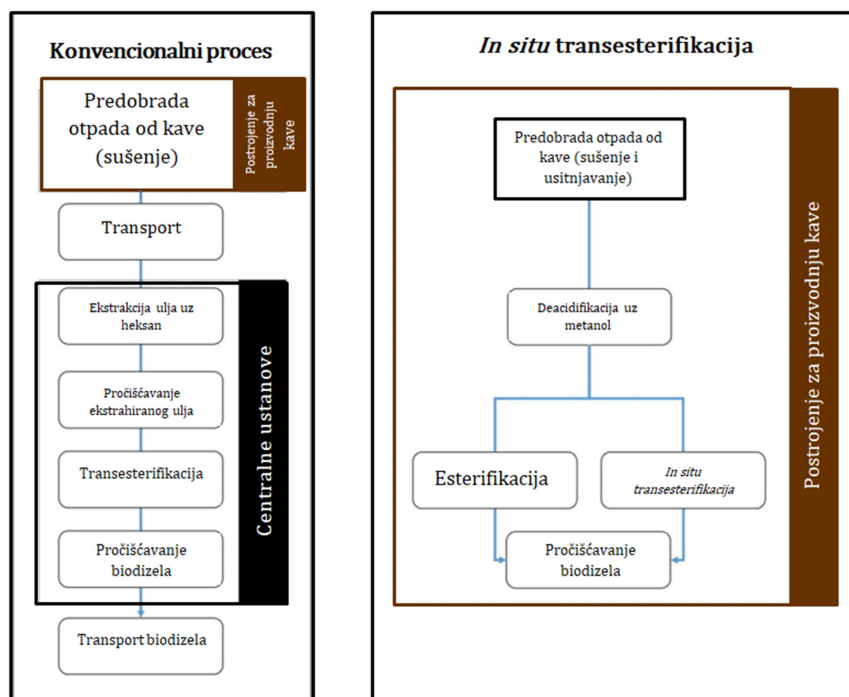
U slučaju korištenja etanola, proces se može nazvati etanolizom, a produkti su etilni esteri masnih kiselina (FAEE, eng. *fatty acid ethyl esters*). Iako je etanol skuplji od metanola, odlikuje ga veća mješljivost u biljnim uljima te niža toksičnost. U usporedbi s metilnim esterima, etilni esteri imaju veću oksidacijsku stabilnost, nižu jodnu vrijednost te poboljšana svojstva mazivosti. Između ostalog etilni esteri imaju nižu točku zamućenja i nižu točku izlivanja koje omogućuju lakše pokretanje motora pri niskim temperaturama, a dodatni atom ugljika unutar molekule etanola povećava toplinu izgaranja i cetanski broj.

Procjena emisija ispušnih plinova poput dušikovih oksida, ugljikovog dioksida i čađe pokazuje da etilni esteri imaju manje negativan utjecaj na okoliš u usporedbi s metilnim esterima. Međutim, upotreba etanola također ima svoje nedostatke. Stvaranje etilnog estera posredstvom lužnatog katalizatora zahtjevnije je od stvaranja metilnih estera. Obzirom da metanol i etanol pri sobnoj temperaturi nisu mješljivi s trigliceridima, reakcijska se smjesa obično mehanički miješa čime se poboljšava prijenos tvari te prilikom alkoholize dolazi do stvaranja stabilne emulzije. U slučaju metanolize, emulzije se brzo i lako razgrađuju. Kod etanolize, emulzije su stabilnije te otežavaju separaciju i pročišćavanje estera [25, 26].

Provođenjem bilo koje metode sinteze biodizela, troškovi prerade za svaku metodu predstavljaju inhibirajući faktor te se moraju smanjiti kako bi bili konkurentni konvencionalnim fosilnim gorivima. Jedno od mogućih rješenja je integriranje reakcije ekstrakcije i reakcije transesterifikacije u jedan korak, a potencijal za to ima *in situ* transesterifikacija [18].

In situ transesterifikacija jedna je od nekonvencionalnih metoda sinteze biodizela. Terminologija riječi *in situ* implicira da se nešto odvija izravno na licu mjesta, a transesterifikacija, kao što je rečeno, odnosi se na reakciju masti ili ulja s alkoholom u prisutstvu katalizatora čiji su produkti esteri i glicerol. Osnovna razlika između *in situ* i konvencionalne transesterifikacije je što se konvencionalnom metodom ulje najprije

ekstrahira iz određene sirovine te zatim podvrgava transesterifikaciji, dok se kod *in situ* metode sirovina neposredno koristi te je ona u direktnom kontaktu s alkoholom pomiješanim s katalizatorom [27]. Zapravo, *in situ* metoda omogućuje izravno korištenje vlažne biomase što je od velike važnosti obzirom da je sušenje energetski zahtjevan proces [28]. Procesi ekstrakcije, esterifikacije i transesterifikacije ulja odvijaju se istovremeno u jednom koraku prilikom čega alkohol djeluje kao otapalo za ekstrakciju i sredstvo za esterifikaciju [20]. Budući da se izbjegava odvojeni korak ekstrakcije lipida, a masne kiseline se istovremeno ekstrahiraju i transesterificiraju, vrijeme trajanja cijelog postupka znatno je skraćeno te je također omogućena upotreba minimalne količine uzorka. Potrebne količine reagensa i otapala također su smanjene što sintezu čini jednostavnijom i jeftinijom. Nadalje, uklanjanje zasebnog koraka ekstrakcije lipida ne zahtjeva provedbu reakcije pri većoj temperaturi niti dulje reakcijsko vrijeme kao što je slučaj u konvencionalnim metodama [29]. Shodno tome, *in situ* transesterifikacija podrazumijeva niža početna ulaganja te manje troškove proizvodnje uz veću učinkovitost za razliku od konvencionalnih metoda. Osim toga, ova metoda predstavlja ekološki prihvatljiv način recikliranja komunalnog otpada i njegova iskorištavanja u kontekstu obnovljivih izvora energije [30].



Slika 4. Usporedba konvencionalne transesterifikacije sa *in situ* transesterifikacijom na primjeru korištenja otpada od kave kao sirovine za sintezu biodizela [31]

U pravilu se konvencionalna i nekonvencionalna transesterifikacija mogu odvijati nekataliziranim ili kataliziranim postupcima.

2.5.2.4.1. Nekatalizirana transesterifikacija

Nekatalizirana transesterifikacija odvija se neposrednom reakcijom ulja, odnosno masti, i alkohola. Ustanovljeno je da se značajne konverzije primjećuju nakon određenog duljeg trajanja provedbe procesa u uvjetima povišene temperature iznad 200 °C. Iz tog razloga razvila se ideja o unaprjeđenju nekatalizirane sinteze biodizela. Kao jedno od rješenja predlaže se primjena posebnih svojstava metanola u superkritičnom stanju. U slučaju metanola, radi se o temperaturi 239 °C, tj. 512 K i tlaku 8,09 MPa. Budući da se dielektrička konstanta metanola smanjuje, dolazi do nastajanja jednofaznog sustava ulja i alkohola što pri superkritičnim uvjetima omogućuje brzu pretvorbu reaktanata. Međutim, zbog provedbe procesa pri superkritičnim uvjetima i potrebe za velikom količinom metanola troškovi proizvodnje vrlo su visoki te se primjena ovog postupka još uvijek ne smatra komercijalno konkurentnim [13].

2.5.2.4.2. Katalizirana transesterifikacija

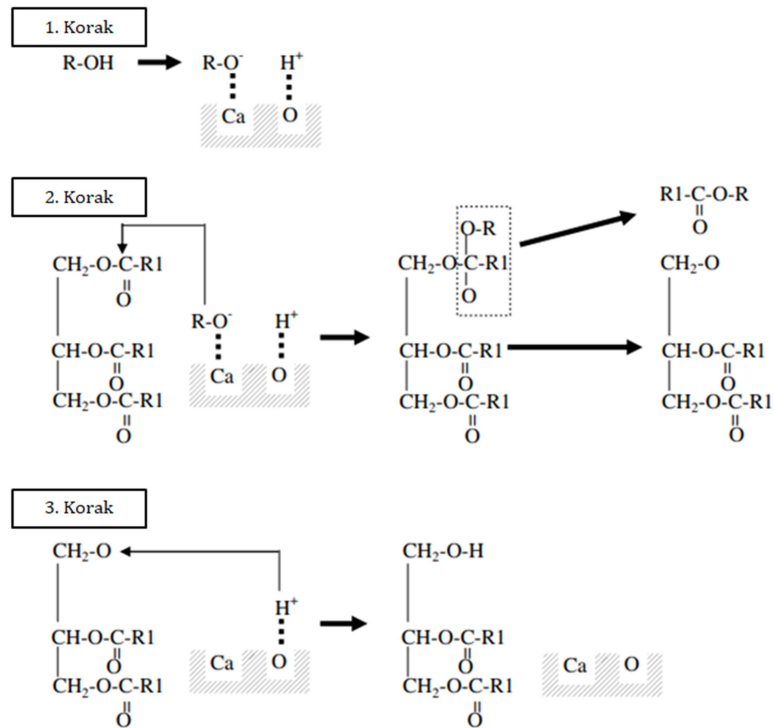
Primjena različitih vrsta katalizatora povećava brzinu reakcije te pospješuje prinos biodizela. Katalizatori sudjeluju u kemijskim reakcijama tvoreći pritom aktivirani kompleks koji će, bez potrebe za visokom temperaturom ili visokim tlakom, prijeći u konačni produkt u vrlo kratkom vremenu. Postoji nekoliko vrsta katalizatora koji se mogu svrstati u tri glavne kategorije, a radi se o homogenim, heterogenim te biokatalizatorima [20].

Homogeno katalizirana reakcija je ona u kojoj se reaktanti, produkti i sam katalizator nalaze u istom agregatnom stanju. Homogeni katalizatori uključuju kiseline i lužine. Kiseli katalizatori uključuju sumpornu (H_2SO_4), sulfonsku te klorovodičnu kiselinu (HCl). Njihova prednost je što su neosjetljivi na prisutnost vode i slobodnih masnih kiselina, ali se reakcije moraju odvijati pri višim temperaturnim uvjetima i višem tlaku. Uz to, sumporna kiselina je vrlo korozivna te može uništiti opremu što će dodatno uvećati troškove proizvodnje. Lužnati katalizatori su aktivniji te rezultiraju visokim prinosom u vrlo kratkom vremenu u odnosu na kisele katalizatore. Najčešće su korišteni natrijev hidroksid ($NaOH$), kalijev hidroksid (KOH), natrijev metoksid (CH_3ONa) i kalijev metoksid (CH_3KO). U većini slučajeva kalijev hidroksid se pokazao kao učinkovitiji katalizator usporedbi s natrijevim hidroksidom. Prednosti homogenih katalizatora su blagi reakcijski uvjeti, nisu korozivni, veća efektivna koncentracija i bolja selektivnost u odnosu na heterogene katalizatore. S druge strane, u slučaju prisutnosti vode te visokog udjela slobodnih masnih kiselina u homogeno kataliziranoj reakciji dolazi do pojave saponifikacije koja formira stabilnu emulziju što dovodi do problema prilikom razdvajanja neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata nakon reakcije te u konačnici uzrokuje povećane troškove proizvodnje [19, 32]. Također lužnati katalizatori povećavaju pH biodizela zbog čega je potrebno temeljno ispiranje vodom kako bi se uklonio ostatak katalizatora, što rezultira stvaranjem otpadnih voda i gubitkom metilnih estera te, posljedično, gubitkom prinosa biodizela [33].

Heterogeno kataliziranu reakciju transesterifikacije odlikuje sustav sa katalizatorom u čvrstom stanju te reaktantima i produktima u kapljevitom stanju što omogućuje jednostavno odvajanje i pročišćavanje konačnog produkta. Za razliku od homogenih, heterogeni se katalizatori mogu ponovno upotrijebiti, regenerirati te koristiti u kontinuiranim procesima. Ekološka prihvatljivost, veća selektivnost, duži vijek trajanja katalizatora, mogućnost recikliranja, time i smanjeni problemi s odlaganjem, lako odvajanje produkata i nekorozivnost glavne su prednosti upotrebe heterogenih katalizatora u svrhu sinteze biodizela. Međutim, bez obzira na mnogobrojne prednosti, heterogeni katalizatori manje su učinkoviti u odnosu na homogene lužnate katalizatore zbog zahtjeva za velikim molarnim omjerom alkohola i ulja te zbog ograničenja vezana uz višefazne reakcijske sustave [31]. Kao heterogeni kiseli katalizatori koriste se cirkonijev oksid (ZrO_2), titanijev oksid (TiO_2), kositrov oksid (SnO_2), zeoliti, heteropoli kiseline, sulfonirani katalizator na bazi ugljika, smola te sulfonska ionska izmjena. Dok se kao lužnati katalizatori koriste lužnati zeoliti, zemnoalkalijski metalni oksidi te hidrotalciti (Mg/Al). Heterogene lužnate katalizatore odlikuju visok stupanj pretvorbe, mogućnost istovremene katalize reakcije esterifikacije i transesterifikacije, mala osjetljivost na slobodne masne kiseline i sadržaj vode te visoka čistoća glicerola na kraju reakcije koji se može upotrijebiti u druge svrhe. No, poput kiselih katalizatora, vrijeme reakcije također je dugo te su troškovi rada visoki. Osim toga, zahtijevaju i rad pri visokim temperaturama [19].

Kako bi se nadvladala navedena ograničenja, istraživanja su usredotočena na pronalaženje prikladnog heterogenog katalizatora koji se može jednostavno odvojiti te dati visok prinos i konverziju bez kompromisa. Naime, mnoga istraživanja usmjerena su upotrebi nekonvencionalnog katalizatora dobivenog od ljuske jaja. To je nusproizvod prehrambene industrije koji se obično odlaže na odlagališta otpada. Ljuske od jaja sastoje se od 85-95 % kalcijevog karbonata ($CaCO_3$), 1,4 % magnezijevog karbonata ($MgCO_3$), 0,76 % fosfata, 4 % organskog materijala te u tragovima natrija, kalija, cinka, mangana, željeza i bakra. Pri visokim temperaturama iznad 600 °C dolazi do razgradnje kalcijevog karbonata na kalcijev oksid. Oslobođanje ugljikovog dioksida (CO_2) prilikom reakcije razgradnje potvrđuje nastajanje kalcijevog oksida (CaO) koji se koristi kao katalizator u sintezi biodizela. Upotreba kalcijevog oksida pogodna je zbog velike lužnatosti, male topljivosti u metanolu, jednostavne pripreme te dostupnosti iz prirodnih sirovina. Osim reakcija sa čistim kalcijevim oksidom, s ciljem poboljšanja katalitičkih karakteristika ispituju se oksidi drugih metala, mješoviti kalcijevi oksidi te impregnacija kalcijevog oksida na nosaču [33].

Potencijal biokatalizatora, odnosno enzimskih katalizatora, u proizvodnji biodizela neprekidno privlači pažnju budući da oni imaju jednako dobro djelovanje poput kemijskih katalizatora, ali i veću selektivnost. Vrsta enzima koja se upotrebljava u sintezi biodizela je lipaza te je njegoza upotreba ekološki prihvatljivija u odnosu na kemijske katalizatore. Ali, i biokatalizatori imaju određene nedostatke. Usporedbom s lužnatim katalizatorima, trajanje reakcije te konverzija nisu u potpunosti zadovoljavajući [33].



Slika 5. Reakcijski put transesterifikacije triglicerida s metanolom posredstvom kalcijevog oksida kao katalizatora [34]

2.5.3. Pročišćavanje biodizela

Bez obzira na izbor katalizatora, postoje problemi s nuspojavama njihove primjene poput stvaranja sapuna i glicerola. Složeni i skupi procesi pročišćavanja jedan su od glavnih razloga zašto biodizelsko gorivo još uvijek nije konkurentno dizelskom gorivu. Procjenjuje se da je 70-80 % ukupnih troškova proizvodnje biodizela povezano s postupcima pročišćavanja. Ti postupci uključuju odvajanje glicerola i sirovog biodizela nakon čega slijedi uklanjanje alkohola pomoću isparivača. Nakon navedenih koraka, sirovi biodizel i dalje nije prikladan za primjenu u dizelskim motorima jer sadržava slobodne molekule glicerola, sapun, tragove katalizatora, suvišak alkohola, metale, vodu, ulje i gliceride. Sve te nečistoće moraju se ukloniti kako bi se postigli i zadovoljili standardi za kvalitetu biodizela.

Za pročišćavanje biodizela mogu se primijeniti različiti procesi od kojih će u ovom radu biti ukratko objašnjeni procesi temeljeni na ravnoteži, afinitetu te pročišćavanje pomoću membrana. Najčešće primijenjena metoda je ekstrakcija kapljevin-kapljevin koja uključuje ispiranje vodom. Glavni nedostatak korištenja vode je stvaranje velikih količina onečišćujućih otpadnih voda koje uzrokuju probleme s zbrinjavanjem. Procjenjuje se da je za 1 dm³ biodizela potrebno čak 10 dm³ vode kako bi se ispunili zahtjevi normi [35].

2.5.3.1. Procesi pročišćavanja temeljeni na ravnoteži

Apsorpcija, destilacija, ekstrakcija kapljevina-kapljevina i superkrična ekstrakcija neki su od najčešćih procesa pročišćavanja temeljeni na ravnoteži. Apsorpcija se obično koristi za odvajanje čestica i nečistoća iz plinovite smjese, stoga nema veliku primjenu u odvajanju biodizela [36].

2.5.3.1.1. Destilacija

Destilacija je najčešće primjenjivana metoda za separaciju hlapivih spojeva iz kapljevite smjese. U svrhu uklanjanja preostalog alkohola ili vode iz sirovog biodizela najčešće je primjenjivana kombinacija konvencionalne destilacije i isparavanja [36].

2.5.3.1.2. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces izdvajanja određenih komponenata iz smjese temeljen na različitoj topljivosti komponenata tvari u određenim otapalima. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina obuhvaća provedbu intenzivnog miješanja kapljevite smjese sa selektivnim otapalom nakon čega slijedi separacija heterogene smjese u dvije faze te regeneracija selektivnog otapala. Ovaj postupak je najčešća metoda koja se koristi za pročišćavanje biodizela, a obuhvaća sve tehnike razvijene za mokro pranje. Mokro pranje provodi se destiliranom ili zakiseljenom vodom, odnosno vodenom otopinom mineralne kiseline. Voda se koristi ili pri sobnoj temperaturi ili vruća, a suvišak alkohola ponekad se odvaja isparavanjem ili destilacijom. Prednosti mokrog pranja su jednostavna i učinkovita metoda pročišćavanja biodizela te vrlo učinkovito uklanjanje glicerola i metanola. No, za provedbu procesa potrebna je velika količina vode, nakon provedenog ispiranja potrebno je sušenje produkta kako bi se uklonila zaostala voda što sve utječe na povećane troškove. Iz tog razloga češće su primjenjivana organska otapala. Međutim, njihova primjena pokazuje izrazitu toksičnost te visoku hlapivost što posljedično dovodi do isparavanja hlapivih organskih spojeva u atmosferu što nepovoljno utječe na okoliš. Također se javljaju problemi s odlaganjem organskog otpada. Obzirom na navedeno, mnoga istraživanja usmjerena su pronalasku novih, tzv. zelenih otapala, s ciljem zamjene klasičnih organskih otapala [36].

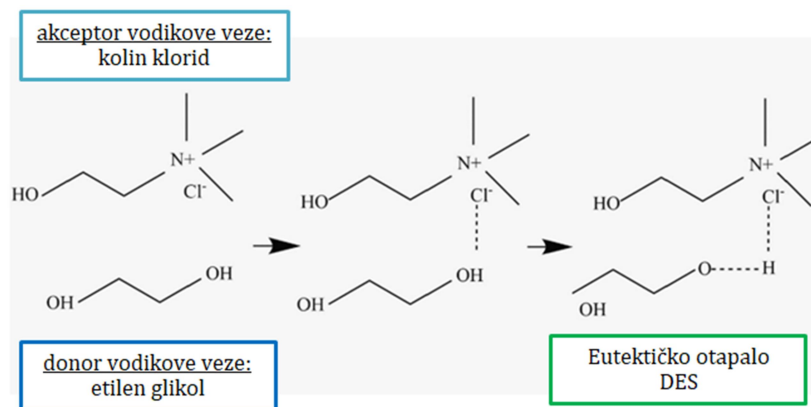
2.5.3.1.2.1. Ionske kapljevine

Tijekom posljednjih godina veliku pozornost privukle su ionske kapljevine (ILS, eng. *ionic liquids*). Kao nova generacija otapala, ionske kapljevine imaju mnoga svojstva pogodna za upotrebu kao što su nizak tlak pare, širok raspon temperatura pri kojima se i dalje nalaze u tekućem agregatnom stanju, niska zapaljivost, visoka ionska vodljivost, visoka toplinska vodljivost, velika sposobnost otapanja mnogih tvari te visoka termička i

kemijska stabilnost [36]. Zapravo, to su organske otopljene soli čiji značajan potencijal proizlazi iz njihovih jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava. Naime, njihova svojstva poput viskoznosti, gustoće, hidrofilnosti i topljivosti mogu se prilagoditi kombinacijom različitih kationa i aniona. Stoga su ionske kapljevine primjenjive na vrlo različitim područjima i koriste se u vrlo različite svrhe. Primjerice mogu se koristiti kao kiseli ili lužnati katalizatori, kao ekstrakcijska otapala te za elektrokemijsku i biomedicinsku primjenu. Ipak, pripadnost zelenim otapalima dovodi se u pitanje zbog slabe biorazgradivosti, biokompatibilnosti, održivosti te toksičnosti određenih ionskih kapljevine. Također, njihova industrijska upotreba ograničena je zbog visokih troškova [37].

2.5.3.1.2.2. Eutektička otapala

Alternativu ionskim kapljevinama predstavljaju niskotemperaturna eutektička otapala (DES, eng. *deep eutectic solvents*) koja također posjeduju ionski karakter, ali nisu definiranog kemijskog sastava. Sastoje od mješavine organskih spojeva s vrijednošću temperature tališta znatno nižom od temperature tališta pojedinih komponenata. Eutektička otapala su, za razliku od ionskih kapljevine, biorazgradiva, netoksična te se pripremaju jednostavno uz niske troškove. Nastaju miješanjem dviju ili više komponenti kao što su razne kvaterne amonijeve soli i karboksilne kiseline. Na fizikalna svojstva eutektičkih otapala značajno utječe struktura karboksilne kiseline, no fazno ponašanje ovih smjesa može se jednostavno kontrolirati s udjelom karboksilne kiseline u smjesi.



Slika 6. Interakcija kolin klorida i etilen glikola u svrhu pripreme eutektičkog otapala primijenjenog u ovom radu [39]

Eutektička otapala čine najmanje dvije komponente s mogućnošću formiranja vodikove veze, odnosno donor vodikove veze (HBD, eng. *hydrogen bond donor*) i akceptor vodikove veze (HBA, eng. *hydrogen bond acceptor*) čime je osigurana delokalizacija naboja. Također mogu nastati iz organskih soli halogenida s organskim spojevima koji imaju ulogu donora vodikove veze. Iako se mnoge metalne soli koriste za pripremu eutektičkih otapala, najraširenija je primjena eutektičkih otapala koja se sastoje od kolin-klorida (ChCl). Ovakva kapljevine ima zanimljiva svojstva slična ionskim kapljevinama.

Na temelju te karakteristike predlaže se upotreba eutektičkih otapala kao katalizatora u sintezi biodizela. Općenito se eutektička otapala koriste i za uklanjanje glicerola iz biodizela zbog njihove visoke polarnosti [38].

2.5.3.1.3. Ekstrakcija pri superkritičnim uvjetima

Ekstrakcija pri superkritičnim uvjetima proces je koji se odvija pri uvjetima tlaka i temperature iznad kritične točke otapala. Superkritični ugljikov dioksid smatra se sigurnim i zelenim otapalom u obradi biomase [40].

2.5.3.2. Pročišćavanje temeljeno na afinitetu

Adsorpcija i ionska izmjena najčešći su postupci pročišćavanja temeljeni na afinitetima te su također poznati kao metode suhog ispiranja. U tim se postupcima koristi odgovarajući adsorbent za selektivno adsorbiranje određenih nečistoća iz kapljevite faze na njegovu površinu. Suho ispiranje nudi određene prednosti u odnosu na mokro ispiranje uključujući kraće vrijeme pročišćavanja bez potrošnje vode i proizvodnje otpadnih voda te omogućuje kontinuirani rad. Ne korištenje vode prilikom pročišćavanja biodizela rezultira biodizelom s prihvatljivim sadržajem vode [40]. Bez obzira na navedeno, istraživanja su pokazala da je veći prinos biodizela postignut ispiranjem s vodom jer velik dio sirovog biodizela zaostaje na stjenkama kolone za pročišćavanje prilikom suhog ispiranja. Tijekom ovog procesa određeni protoni funkcionalnih skupina na adsorbentu izmjenjuju se sa odgovarajućim kationima sapuna, gliceroksidima, metoksidima te hidroksidima za koje se smatra da čine ostatke katalizatora. Međutim, u ovom slučaju dolazi samo do izmjene iona, dok se metanol ne uklanja. Također je potrebna dodatna oprema te su troškovi rada veći [32].

2.5.3.3. Pročišćavanje pomoću membrana

Za razliku od primjene velikih količina vode u tipičnim procesima mokrog ispiranja, membranska tehnologija pojavila se kao alternativa s niskim sadržajem vode ili bez sadržaja vode za pročišćavanje sirovog biodizela [40]. Membrana može biti organske ili anorganske prirode. Keramičke membrane najpogodnije su za upotrebu s organskim otapalima zbog svoje kemijske i toplinske stabilnosti. Odlikuje ih visoki potencijal za odvajanje natrijevih sapuna i alkohola, jednostavnost i fleksibilnost primjene, niski zahtjevi za energijom te jednostavan *scale-up*. Nedostatci su potreba za čišćenjem membrane, manja propusnost zbog onečišćenja te povećanje troškova proizvodnje biodizela [32].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

U ovom radu provedena je sinteza biodizela posredstvom homogenih i heterogenih katalizatora uz primjenu niskotemperaturnih eutektičkih otapala prilikom deacidifikacije i pročišćavanja sirovog biodizela. Osim konvencionalnom transesterifikacijom, sinteza je provedena *in situ* transesterifikacijom u svrhu izravne proizvodnje biodizela iz taloga kave. Nadalje, cilj rada bila je usporedba upotrijebljenih katalizatora te usporedba nekonvencionalne i konvencionalne provedbe reakcije transesterifikacije te je istražena mogućnost sinteze biodizela provedbom istovremene reakcije ekstrakcije i transesterifikacije pomoću Soxhlet aparature.

3.2. Materijali i kemikalije

Za sintezu biodizela korišten je talog kave Franck Stretto. Franck Stretto kava mješavina je različitih arabica zrna uz manji dodatak probranih robusta zrna. Za pripremu heterogenog katalizatora, kalcijevog oksida (CaO), korištene su ljuške jaja.

U Tablici 1. nalazi se popis kemikalija korištenih prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

Tablica 1. Popis kemikalija

Naziv	Molekulska formula	Čistoća (maseni %)	Molarna masa ($g\ mol^{-1}$)	Proizvođač	CAS broj
<i>n</i> -heksan	C_6H_{14}	> 98,5	86	Carlo Erba Reagensi	110-54-3
metanol	CH_3OH	> 99,9	32,04	J.T.Baker	67-56-1
kalijev hidroksid	KOH	> 85	56,11	EMSURE	1310-58-3
kolin klorid	$C_5H_{14}ClNO$	99	139,62	Acros Organics	67-48-1
etilen glikol	$C_2H_6O_2$	p.a.	62,07	T.T.T.d.o.o.	107-21-1
kalijev karbonat	K_2CO_3	99,6	138,21	lach:ner	584-08-7

3.3. Ekstrakcija ulja iz taloga kave

Talog kave prikupljen iz lokalnog kafića osušen je u atmosferskom sušioniku pri temperaturi od 100 °C. Prethodno je dio svježeg taloga izvagan (m_1) te zatim stavljen na sušenje nakon čega je izvagan suh talog (m_2). Na temelju dobivenih masa određen je sadržaj vlage unutar vlažnog taloga kave prema jednadžbi 1.

$$\text{sadržaj vlage \%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \% \quad (1)$$

Za ekstrakciju ulja iz taloga kave u svrhu određivanja kiselinskog broja, korištena je Soxhlet metoda posredstvom *n*-heksana kao otapala. Prilikom Soxhlet ekstrakcije *n*-heksan se uparuje, kondenzira te zatim propušta kroz prethodno izvagani, osušeni i usitnjeni talog kave smješten u celuloznom tuljcu. Nakon toga slijedi vraćanje *n*-heksana u tikvicu zajedno s ekstraktom. Ekstrakcija ulja u Soxhlet ekstraktoru, prikazanom na slici 7, odvijala se sa 600 ml *n*-heksana u trajanju od 3 sata. Obzirom na temperaturu vrelišta *n*-heksana, temperatura Soxhlet aparature držala se na 67-70 °C. Nakon ekstrakcije, *n*-heksan je uklonjen pomoću vakuum isparivača.



Slika 7. Soxhlet ekstraktor

3.4. Određivanje kiselinskog broja

Kvaliteta ulja provjerava se određivanjem kiselinskog broja koji pokazuje koliki je udio slobodnih masnih kiselina u ulju. Metoda se provodi neutralizacijom slobodnih masnih kiselina volumetrijskom titracijom s otopinom kalijeva hidroksida prema standardnoj metodi ISO 660:2009. U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ izvaže se oko 1 g ulja. U tikvicu se zatim dodaje 30 cm³ smjese etanola i etera u molarnom omjeru 1:1 te nekoliko kapi indikatora fenolftaleina koji će u lužnatoj sredini obojiti otopinu u ružičastu boju. Dobivena smjesa titrira se sa 0,1 M otopinom *KOH* u etanolu do završne točke titracije, odnosno pojave ružičastog obojenja. Vrijednost kiselinskog broja izražena u mg *KOH*/g računa se iz koncentracije, molarne mase i volumena utrošenog *KOH* te mase ulja na temelju jednadžbe 2.

$$KB \text{ mg } KOH/g = \frac{c(KOH) * M(KOH) * V(KOH)}{m(\text{ulja})} \quad (2)$$

3.5. Priprava nekonvencionalnog heterogenog katalizatora

Ljuske od jaja prikupljene su iz domaćinstva. Kako bi se uklonio jestivi dio i druge nečistoće zaostale na ljuskama, ljuske su temeljito isprane vodom iz slavine dok se ne ukloni sva zaostala organska tvar. Oprane i osušene ljuske ručno su mljevene u tarioniku na što sitniju veličinu nakon čega su kalcinirane na 1000 °C tijekom 4 sata. Kako bi se osigurala što veća specifična površina, dio usitnjenih ljusaka dodatno je usitnjen u planetarnom mlinu pri 300 okretaja u minuti u trajanju od 15 minuta te potom dodatno kalciniran na 450 °C tijekom 1 sata. Kalcinirani prah čuvan je u čvrsto zatvorenoj staklenoj bočici.

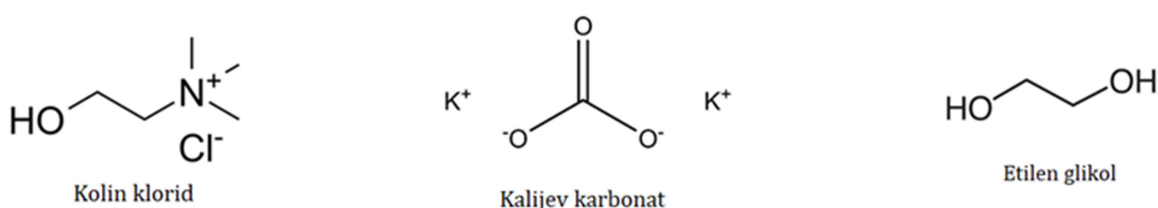
3.6. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Prethodno osušeni akceptori vodikove veze, odnosno kolin klorid i kalijev karbonat, te donor vodikove veze, etilen glikol, pomiješaju se u definiranim omjerima u rotacijskom vakuum isparivaču pri 60 °C i 40 mbar do dobivanja bistre homogene kapljevine u trajanju od 8 sati. Pripravljena su dva eutektička otapala, DES1 koji je korišten u svrhu ekstrakcijske deacidifikacije te DES2 korišten za pročišćavanje sirovog biodizela.

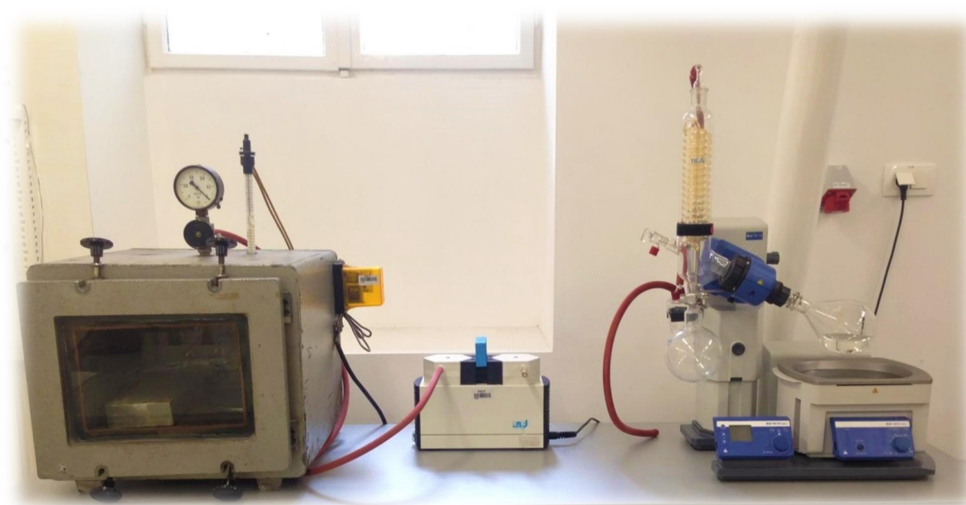
Tablica 2. Primijenjena niskotemperaturna eutektička otapala

Eutektičko otapalo	Akceptor vodikove veze	Donor vodikove veze	Molarni omjer
DES1	kalijev karbonat	etilen glikol	1:10
DES2	kolin klorid	etilen glikol	1:2,5

Na slici 8 prikazane su kemijske strukture kolin klorida, kalijevog karbonata te etilen glikola, a na slici 9 prikazan je vakuum sušionik u kojem su sušene kemikalije i rotacijski vakuum isparivač u kojem su pripravljena otapala.



Slika 8. Kemijske strukture kolin klorida, kalijevog karbonata te etilen glikola



Slika 9. Vakuum sušionik i rotacijski vakuum isparivač

3.7. Metode sinteze biodizela

Provedena je nekonvencionalna i konvencionalna metoda transesterifikacije te mogućnost istovremene provedbe reakcije ekstrakcije i transesterifikacije u Soxhlet aparaturi.

3.7.1. Nekonvencionalna *in situ* transesterifikacija

Postupak provedbe izravne ekstrakcije ulja i sinteze biodizela primjenom *in situ* transesterifikacije. Kao otapalo i reagens korišten je metanol, a kao katalizator, ovisno o eksperimentu, korišteni su kalijev hidroksid i kalcijev oksid. Za provedbu reakcije potrebna je magnetska miješalica te stakleni reaktor, a od ostale opreme i pribora korišteni su digitalna vaga, staklena menzura i čaše.

3.7.1.1. *In situ* transesterifikacija u magnetskoj miješalici

S ciljem usporedbe djelotvornosti metoda, *in situ* transesterifikacija u magnetskoj miješalici također je provedena posredstvom kalijevog hidroksida i kalcijevog oksida. Proces započinje miješanjem *MeOH* i katalizatora *KOH*, odnosno *CaO*, u staklenom reaktoru u koji se zatim suspendira 100 g osušenog taloga kave. Suspenzija se zatim miješa na magnetskoj miješalici u vremenskom periodu od 3 sata, brzinom 400 okretaja u minuti pri 60 °C. Nakon 3 sata mješavina se filtrira kroz filter papir te se dobiva kapljevita frakcija koja sadržava metil ester masne kiseline, odnosno biodizel, suvišak metanola i katalizatora, glicerol te vodu. Kako bi se osiguralo lakše odvajanje faza filtrat se centrifugira 5 minuta na 3500 okretaja u minuti nakon čega slijedi dekantiranje te isparavanje otapala čime se dobiva sirovi biodizel.

U jednom od eksperimenata uz metanol i kalcijev oksid kao katalizator, upotrijebljen je i DES1 u ulozi pomoćnog otapala za koje se smatralo da će smanjiti udio slobodnih masnih kiselina, odnosno pročititi sirovinu.



Slika 10. *In situ* transesterifikacija u magnetskoj miješalici primjenom *CaO* kao katalizatora

3.7.1.2. *In situ* transesterifikacija u Soxhlet aparaturi

Pokušaj provedbe *in situ* transesterifikacije izveden je pomoću Soxhlet aparature. Umjesto klasične ekstrakcije ulja pomoću *n*-heksana, u ovom je slučaju istraženo djelovanje metanola kao otapala u svrhu ekstrakcije ulja. Određena količina usitnjenog taloga kave smještena je u celulozni tuljac. U prvom je slučaju reakcija istovremene esterifikacije i transesterifikacije provedena posredstvom smjese *MeOH* i *KOH* kao katalizatora, dok je u drugom slučaju kao katalizator korišten *CaO*. Nakon isteka 3 sata, smjesa je filtrirana kako bi se uklonili zaostali kruti ostatci kave i zaostali *CaO*, nakon čega je uslijedilo isparavanje u svrhu uklanjanja otapala i dobivanja sirovog biodizela.

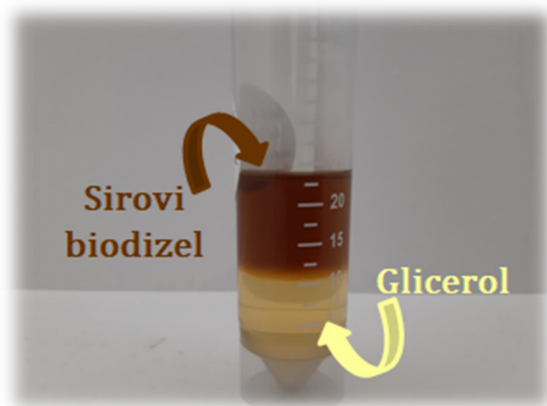
3.7.2. Konvencionalna transesterifikacija

Ekstrakcija ulja provedena je u Soxhlet aparaturi uz *n*-heksan nakon čega je određen kiselinski broj. Kako bi se postigla željena vrijednost kiselinskog broja provedena je deacidifikacija nakon koje je uslijedila sinteza. Biodizel je sintetiziran lužno kataliziranom transesterifikacijom pomoću metanola u omjeru mase katalizatora *KOH*, *MeOH* i ulja u iznosu 1:40:100 u magnetskoj miješalici pri 500 o/min na 60 °C tijekom 1 sata. Heterogena smjesa zatim je odvojena centrifugiranjem pri 3500 o/min, a pročišćavanje sirovog biodizela provedeno je uz DES2.

3.7.2.1. Deacidifikacija

Obzirom na primarno dobivenu visoku vrijednost kiselinskog broja potrebno je smanjiti koncentraciju slobodnih masnih kiselina. U svrhu deacidifikacije korišten je DES1 u omjeru masa i ulja u iznosu 1:10. DES1 je selektivno otapalo koje može izdvojiti slobodne masne kiseline, ali ipak zadržati količinu ulja, odnosno trigliceride, zbog hidrofilnog svojstva. Smjesa je stavljena u magnetsku miješalicu na 1 sat u uvjetima vrtnje 600 o/min pri temperaturi 50-60 °C. Budući da je vrijednost kiselinskog broja ekstrahiranih ulja i dalje bila viša od 2 mg *KOH*/g ulja, postupak pročišćavanja je ponovljen s istim masenim omjerima čime se dobila željena vrijednost kiselinskog broja.

3.7.2.2. Pročišćavanje sirovog biodizela



Slika 11. Separacija sirovog biodizela i glicerola

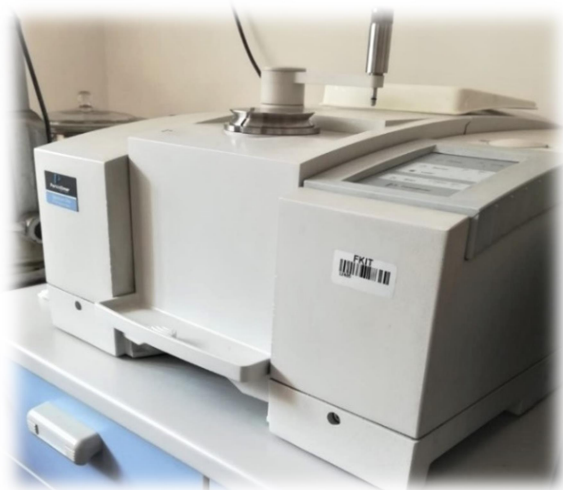
Glicerol i gliceridi, otopljeni u sirovom biodizelu, uklonjeni su ekstrakcijom pomoću DES2. Maseni omjer DES2 i ulja iznosio je 1:1, a postupak pročišćavanja proveden je na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi i uvjetima vrtnje 500 o/min u trajanju 1 sat.

3.8. Karakterizacija biodizela

Analiza kvalitete sintetiziranog biodizela te uspješnost provedbe sinteze određuju se analitičkim metodama. Za karakterizaciju uzoraka korištene su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR, eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) i spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije ($^1\text{H-NMR}$, eng. *proton nuclear magnetic resonance spectroscopy*).

3.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FTIR

Bez posebne prethodne pripreme, FTIR spektri uzoraka snimljeni su u području valnih duljina brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} na ATR komori (eng. *Attenuated Total Reflectance*). Analiza je provedena na spektrofotometru *Spectrum One*, *Perkin Elmer* prikazanom na slici 11 Princip rada metode zasniva se na interakciji infracrvenog zračenja s uzorkom prilikom čega se kao rezultat analize dobiva infracrveni spektar karakterističan za svaku pojedinu molekulu.



Slika 12. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala *Spectrum One*, Perkin Elmer, ZPIOKT, FKIT

3.8.2. Spektroskopija protonske nuklearne magnetske rezonancije, ^1H -NMR

^1H NMR spektri snimljeni su za uzorke biodizela u INI-nom laboratoriju na spektrometru Bruker Avance 300 prikazanom na slici 12. ^1H NMR spektri uzoraka snimani su u deuteriranom kloroformu uz tetrametil silan (TMS) kao unutarnji standard. Ova metoda temelji se na apsorpciji energije jezgre koja stvara magnetsko polje omogućujući pritom određivanje strukture i svojstva molekula.



Slika 13. ^1H NMR spektrometar Bruker Avance 300, (CIL, INA d.d.)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon sakupljanja taloga kave, voda je uklonjena iz vlažnog taloga te je određen maseni udio vlage koji je iznosio 4,71 %. Niski sadržaj vode vrlo je poželjan prilikom sinteze biodizela jer se time posljedično smanjuje potrošnja energije i skraćuje vrijeme zagrijavanja prilikom procesa sušenja taloga. Osim toga, prisutnost velike količine vode u sirovini zajedno sa visokim udjelom slobodnih masnih kiselina može uzrokovati saponifikaciju. Stoga je za sintezu biodizela vrlo važna kvaliteta sirovine, odnosno nizak udio vode i slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina iskazuje se masom kalijevog hidroksida potrebnom za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g ulja ili masti. Polazna sirovina imala je visoki udio slobodnih masnih kiselina, odnosno vrijednost kiselinskog broja iznosila je 14,37 mg *KOH*/g ulja. Uzrok veće vrijednosti kiselinskog broja vjerojatno proizlazi iz uvjeta skladištenja taloga kave te se zbog toga morala smanjiti na vrijednost manju od 2 mg *KOH*/g kako bi se mogli koristiti lužnati katalizatori. Vrijednost kiselinskog broja u konačnici je smanjena na 0,15 mg *KOH*/g ulja.

Tablica 3. Popis eksperimenata, primijenjenih metoda, katalizatora i otapala

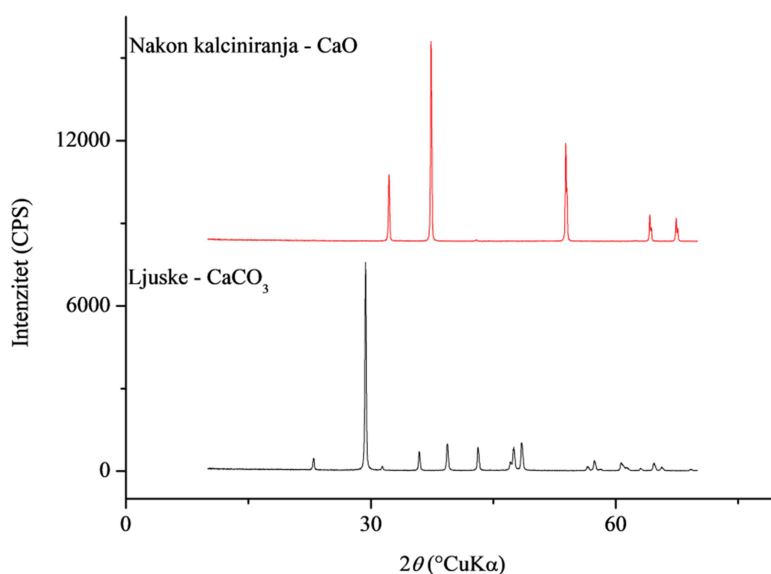
EKSPERIMENT	METODA	APARATURA	KATALIZATOR	OTAPALO
1.	<i>in situ</i>	magnetska miješalica	<i>KOH</i>	<i>MeOH</i>
2.	<i>in situ</i>	Soxhlet	<i>KOH</i>	<i>MeOH</i>
3.	<i>in situ</i>	magnetska miješalica	<i>CaO</i>	<i>MeOH</i>
4.	<i>in situ</i>	magnetska miješalica	<i>CaO</i>	<i>MeOH</i> <i>DES1</i>
5.	<i>in situ</i>	Soxhlet	<i>CaO</i>	<i>MeOH</i>
6.	lužnata transesterifikacija	Soxhlet i magnetska miješalica	<i>KOH</i>	<i>MeOH</i>

Tablica 4. Sinteza biodizela – reakcijski uvjeti

EKSPERIMENT	MASENI OMJERI
	$m(\text{katalizatora}):m(\text{kave}), V(\text{otapala})$
1.	1:100, 250 mL <i>MeOH</i>
2.	0,1:100, 600 mL <i>MeOH</i>
3.	4:100, 250 mL <i>MeOH</i>
4.	4:100, 250 mL <i>MeOH</i> + 10,05 mL DES1
5.	4:100, 600 mL <i>MeOH</i>
6.	$m(\text{katalizatora}):m(\text{MeOH}):m(\text{ulja})$ 1:40:100

4.1. Karakterizacija nekonvencionalnog heterogenog katalizatora

Kvalitativna analiza pripravljenog nekonvencionalnog heterogenog katalizatora izvršena je primjenom rendgenske difrakcije (XRD, eng. *X-ray diffraction*) na uređaju Shimadzu D6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Dobiveni XRD spektri prije i nakon kalciniranja ljuski od jaja prikazani su slikom 14. Analizom rendgenskog difraktograma usitnjenih ljuski od jaja prije kalciniranja mogu se uočiti difrakcijski maksimumi karakteristični za CaCO_3 , dok su u slučaju kalciniranih ljuski od jaja izraženi difrakcijski maksimumi karakteristični za CaO [33].

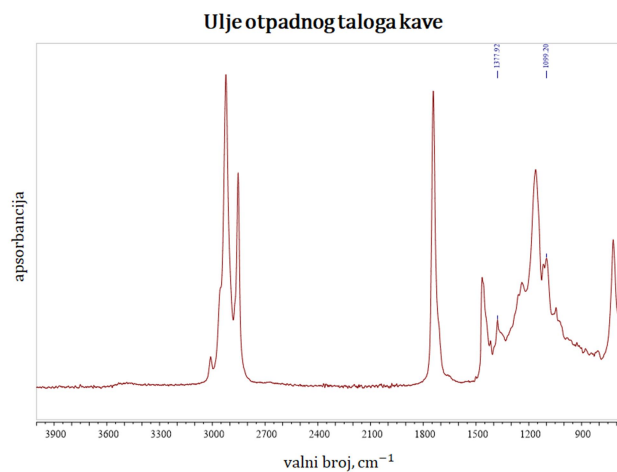


Slika 14. XRD spektri ljuski od jaja prije i nakon kalciniranja

4.2. Karakterizacija biodizela

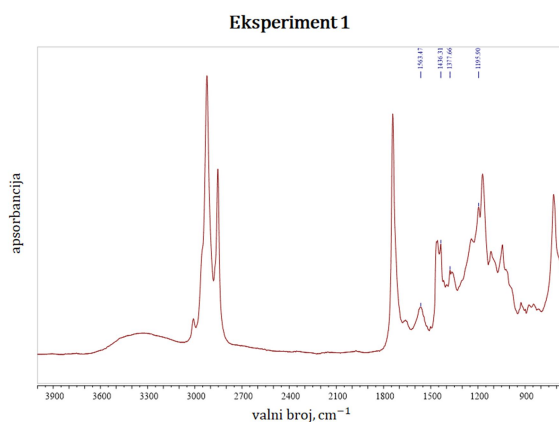
4.2.1. Karakterizacija biodizela sintetiziranog nekonvencionalnom transesterifikacijom

Na slici 15 prikazan je FTIR spektar ulja otpadnog taloga kave. Mogu se uočiti karakteristični maksimumi od kojih se pikovi između 3000 i 2800 cm^{-1} pripisuju alifatskoj CH_2 skupini, zatim pik pri vrijednosti 1743 cm^{-1} odgovara esterskim karbonilnim skupinama te pik na 1377 cm^{-1} odgovara glicerolnoj skupini O-CH₂ mono-, di- i triglicerida [42].

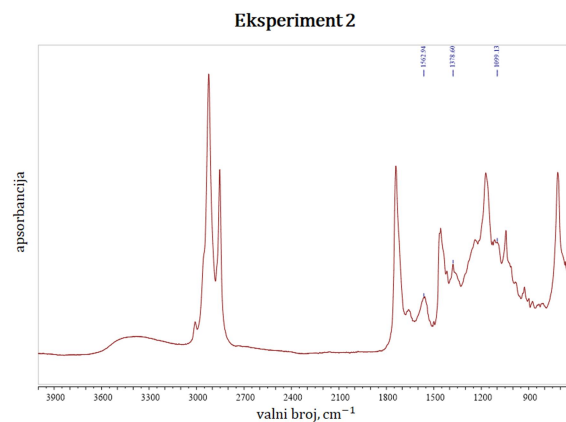


Slika15. FTIR spektar ulja otpadnog taloga kave

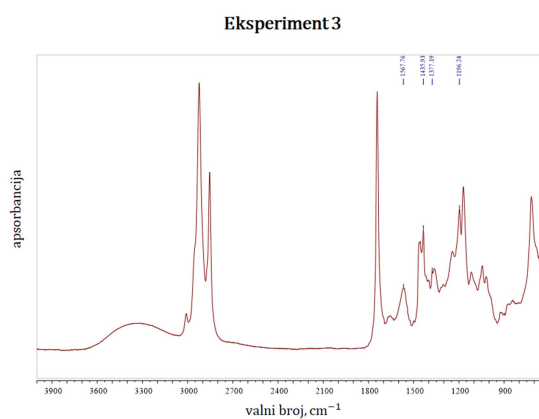
Za prva četiri eksperimenta dobiveni FTIR spektri produkata *in situ* transesterifikacije prikazani su slikama 16-19.



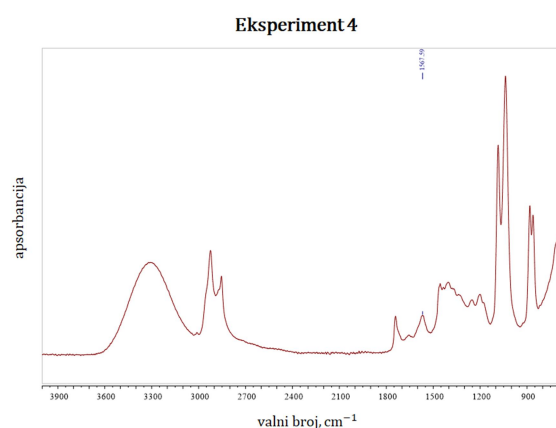
Slika 16. FTIR spektar produkta eksperimenta 1



Slika 17. FTIR spektar produkta eksperimenta 2



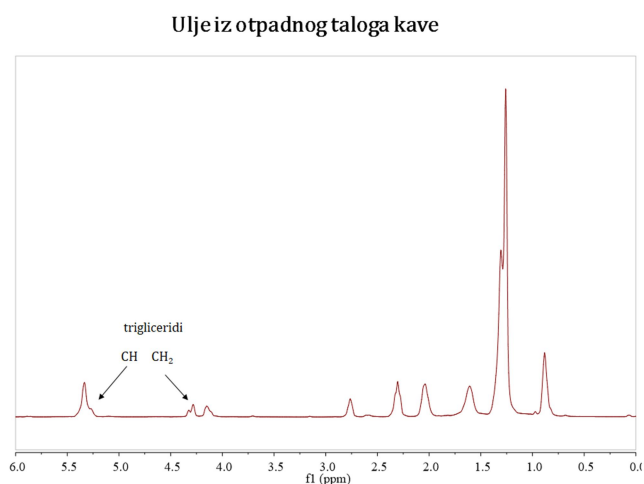
Slika 18. FTIR spektar produkta eksperimenta 3



Slika 19. FTIR spektar produkta eksperimenta 4

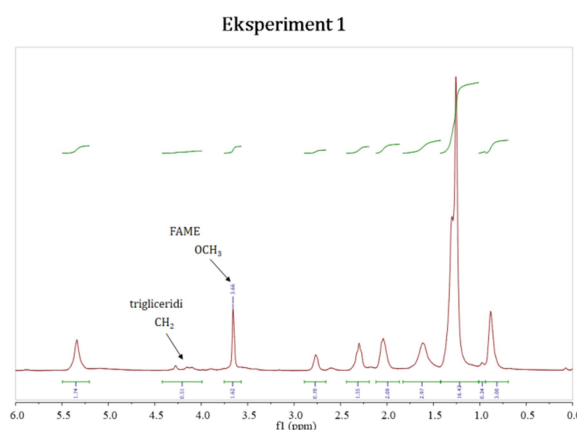
Na svim FTIR spektrima produkata *in situ* transesterifikacije vidljiva je prisutnost alkohola, odnosno glicerola i metanola, što potvrđuje široki brijeg u intervalu od oko 3000 do 3600 cm^{-1} koji odgovara rastezanju O-H skupine. Uz to, pik na oko 1033 cm^{-1} odgovara C-O rastezanju zaostalog metanola za alkoholnu OH skupinu. Pik pri oko 1743 cm^{-1} karakterističan je za estersku skupinu te ukazuje na prisutnost biodizela. Najveći intenzitet pri 1743 cm^{-1} može se uočiti kod eksperimenta 3, dok se u slučaju eksperimenta 4 ne može govoriti o prisutnosti biodizela. U slučaju eksperimenata 1 i 3 prisutno je i asimetrično savijanje CH_3 pri 1436 cm^{-1} te rastezanje OCH_3 pri 1196 cm^{-1} što je također karakterističan pokazatelj za prisutnost biodizela [42].

Slika 20 prikazuje ^1H NMR spektar ulja iz otpadnog taloga kave na kojem se mogu uočiti pikovi karakteristični za trigliceride.

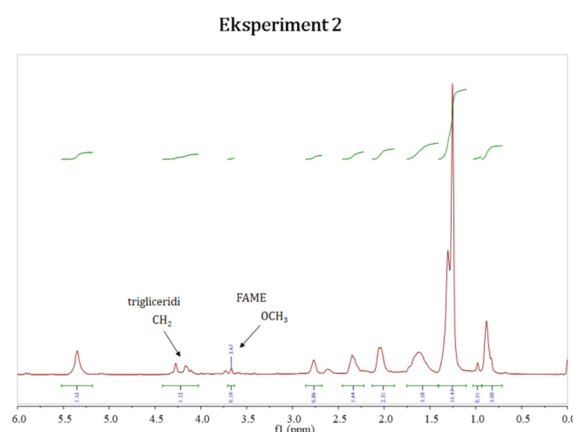


Slika 20. ^1H NMR spektar ulja iz otpadnog taloga kave

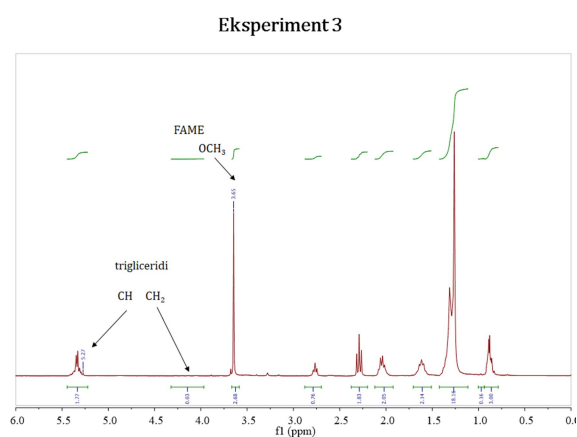
Na slikama 21-24 prikazani su ^1H NMR spektri produkata *in situ* transesterifikacije.



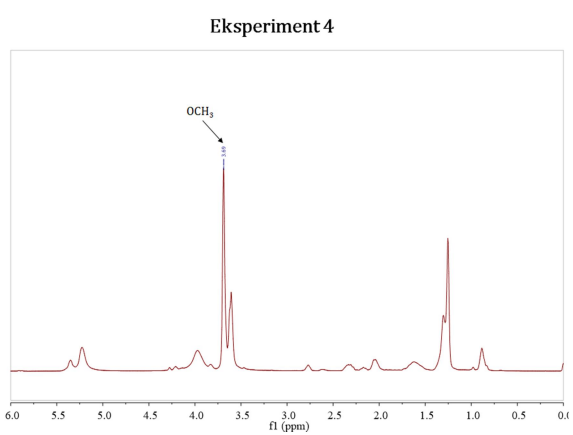
Slika 21. ^1H NMR spektar produkta eksperimenta 1



Slika 22. ^1H NMR spektar produkta eksperimenta 2



Slika 21. ^1H NMR spektar produkta eksperimenta 3



Slika 22. ^1H NMR spektar produkta eksperimenta 4

^1H NMR spektri prva tri eksperimenta prikazuju pik karakterističan za biodizel pri 3,65 ppm. U slučaju četvrtog eksperimenta može se uočiti pik koji ukazuje na prisutnost esterske skupine, no ne može se sa sigurnošću tvrditi da se radi o biodizelu. U ovom slučaju moguće je da pik predstavlja zaostalo otapalo ulja. Na spektrima se također mogu uočiti pikovi karakteristični za trigliceride (TG) oko 5,27 ppm te pikovi u rasponu od 3,75 do 4,35 koji ukazuju na digliceride (DG) i monogliceride (MG). Pikovi karakteristični za alkohole vidljivi su pri 3,17 ppm i 4,05 ppm te ukazuju na zaostali metanol [33]. Budući da se kao polazna sirovina za sintezu koristio otpadni talog kave, ^1H NMR spektri sadržavaju i pikove koji prikazuju kofein na oko 3,50 ppm [43].

Na temelju ^1H NMR spektara izračunat je udio metilnih estera masnih kiselina (FAME) u biodizelu primjenom jednadžbe 3 u kojoj su sadržane vrijednosti integrala pikova koji

odgovaraju metoksi grupi estera (-CO(CH₃)O) pri 3,66 ppm (AMe) i α-metilenskoj grupi estera (-CH₂COOR) pri 2,30 ppm (ACH₂) [44].

$$\% FAME = 100 * \frac{2 * AMe}{3 * ACH_2} \quad (3)$$

U tablici 5 prikazani su prinosi biodizela te udjeli FAME u biodizelu procijenjeni na temelju ¹H NMR spektara i jednadžbe 3.

Tablica 5. Prinosi biodizela i udjeli FAME u biodizelu procijenjeni na temelju ¹H NMR spektara i jednadžbe 3

EKSPERIMENT	PRINOS BIODIZELA, g	% FAME
1.	1,59	69,68
2.	1,26	7,72
3.	3,66	97,63
4.	4,33	/
5.	/	/

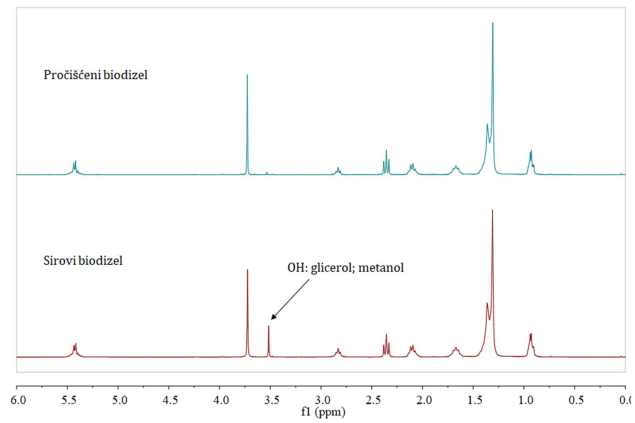
Uvjeti u kojima su provedeni 4. i 5. eksperiment nisu se pokazali zadovoljavajući za sintezu biodizela.

4.2.2. Karakterizacija biodizela sintetiziranog konvencionalnom transesterifikacijom

¹H NMR spektar biodizela sintetiziranog konvencionalnom transesterifikacijom prije i nakon pročišćavanja prikazan je na slici 23. Sinteza biodizela provedena konvencionalnom metodom transesterifikacije, posredstvom kalijeveg hidroksida kao katalizatora, rezultirala je sa postotnim udjelom FAME u iznosu 97,60 %.

U slučaju pročišćenog biodizela može se uočiti znatno smanjenje intenziteta pika karakterističnog za alkoholnu skupinu na 3,5 ppm.

Konvencionalna transesterifikacija ulja



Slika 23. ^1H NMR spektar produkta konvencionalne transesterifikacije

5. ZAKLJUČAK

Prema Protokolu osiguranja kvalitete ¹ minimalna vrijednost sadržaja estera koja upućuje na kvalitetno tekuće dizelsko gorivo iznosi 96,5 % mase. Na temelju rezultata FTIR i ¹H NMR analize može se zaključiti da od eksperimenta provedenih *in situ* metodom, jedini eksperiment koji zadovoljava taj kriterij je eksperiment u kojem je biodizel sintetiziran u magnetskoj miješalici posredstvom nekonvencionalnog heterogenog katalizatora, odnosno kalcijeva oksida. Time se pokazuje da je kalcijev oksid dobiven iz otpadnih ljuski od jaja pogodan katalizator za provedbu transesterifikacije prilikom čega nije potrebna prethodna predobrada sirovine u svrhu smanjenja udjela slobodnih masnih kiselina. Učinkovitost kalcijevog oksida je veća, što je veći udio slobodnih masnih kiselina te se otpadni talog kave pokazao kao pogodna niskokvalitetna sirovina za sintezu biodizela. Usporedbom postotnih udjela FAME dobivenih provedbom *in situ* transesterifikacije, može se zaključiti da je kalcijev oksid učinkovitiji katalizator u odnosu na konvencionalni homogeni katalizator, kalijev hidroksid. Uz to, provedba sinteze u magnetskoj miješalici rezultirala je većim postotnim udjelom FAME u usporedbi s provedbom sinteze primjenom Soxhlet aparature. U slučaju provedbe konvencionalne transesterifikacije niskotemperaturno eutektičko otapalo na bazi kolin klorida pokazalo se kao pogodno sredstvo za pročišćavanje sirovog biodizela. Također, niskotemperaturno eutektičko otapalo na bazi kalijeva karbonata pogodno je za deacidifikaciju otpadnog taloga kave. Međutim, primjena navedenog otapala u ulozi pomoćnog otapala pri *in situ* transesterifikaciji s ciljem dodatnog pročišćavanja sirovine, odnosno smanjenja udjela slobodnih masnih kiselina, nije ispunila očekivanja. Nadalje, pri istim procesnim uvjetima provedbe nekonvencionalne transesterifikacije u magnetskoj miješalici i konvencionalne transesterifikacije, posredstvom kalijevog hidroksida kao katalizatora, konvencionalna transesterifikacija pokazala je veću konverziju u odnosu na *in situ* metodu.

¹ Utvrđuje kriterije za proizvodnju i korištenje biodizela dobivenog iz otpadnog ulja za kuhanje i topljene životinjske masti (kvalitetni biodizel). Razvile su ga Agencija za zaštitu okoliša i WRAP (Akcijski program za otpad i resurse) uz savjetovanje Defre, velške Vlade, industrijskih i drugih regulatornih dionika.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

<i>B100</i>	čisti biodizel
<i>B20</i>	mješavina dizelskog goriva sa 20 % biodizela i 80 % dizela
<i>m</i>	masa, g
<i>M</i>	molarna masa, g mol ⁻¹
<i>V</i>	volumen, dm ³

KRATICE

¹ H-NMR	protonska nuklearna magnetska rezonancija
DES	niskotemperaturno eutektičko otapalo
DG	diglicerid
FAEE	etilni ester masnih kiselina
FAME	metilni ester masnih kiselina
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
HBA	akceptor vodikove veze
HBD	donor vodikove veze
KB	kiselinski broj, mg KOH/g
MG	monoglicerid
TG	triglicerid

7. LITERATURA

- [1] Pham, T. P. T., Kaushik, R., Parshetti, G. K., Mahmood, R., Balasubramanian, R., Food waste to energy conversion technologies: Current status and future directions, *Waste Management*, **38** (2015) 399-408.
- [2] De Laurentiis, V., Caldeira, C., Sala, S., No time to waste: assessing the performance of food waste prevention actions *Resources, Conservation and Recycling*, **161** (2020)
- [3] Mohammed, M., Ozbay, I., Karademir, A., Isleyen, M., Pre-treatment and utilization of food waste as energy source by bio-drying process, *Energy Procedia*, **128** (2017) 100-107.
- [4] Karmee, S. K., Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53** (2016) 945-953.
- [5] Zabaniotou, A., Kamaterou, P., Food Waste valorization advocating Circular Bioeconomy - A critical review of potentialities and perspectives of Spent Coffee Grounds Biorefinery, *Journal of Cleaner Production*, **211** (2019) 1553-1566.
- [6] Fernandes, A. S., Mello, F. V. C., Thode Filho, Carpesa, R. M., Honório, J. G., Marques, M. R. C., Felzenszwalb, I., Ferraz, E. R. A., Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **141** (2017) 30-36.
- [7] Kourmentza, C., Economou, C. N., Tsafraikidou, P., Kornaros, M., Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream, *Journal of Cleaner Production*, **172** (2018) 980-992.
- [8] Plazzotta, S., Manzocco, L., Food waste valorization, *Saving Food, Production, Supply Chain, Food Waste and Food Consumption*, **10** (2019), 279-313.
- [9] Duan, Y., Pandey, A., Zhang, Z., Awasthia, M. K., Bhatia, S. K., Taherzadeh, M. K., Organic solid waste biorefinery: Sustainable strategy for emerging circular bioeconomy in China, *Industrial Crops and Products*, **153** (2020)
- [10] Aydin, S., Comprehensive analysis of combustion, performance and emissions of power generator diesel engine fueled with different source of biodiesel blends, *Energy*, **205** (2020)
- [11] Yaşar, F., Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type, *Fuel*, **264** (2020)

- [12] https://www.researchgate.net/figure/Typical-biodiesel-molecule-vs-petroleum-molecule-diesel-adapted-from-6_fig1_325553209
(pristup 2.kolovoza 2020.)
- [13] Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela I, **63** (2014) 19–31.
- [14] Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumari, D., Chemical compositions, properties and standards for different generation biodiesels, *Fuel*, **253** (2019) 60-71.
- [15] Alalwan, H. A., Alminshid, A. H., Aljaafari, H. A. S., Promising evolution of biofuel generations, *Renewable Energy Focus*, **28** (2019) 127-139.
- [16] Gouveia, L., Oliveira, A. C, Congestri, R., Bruno, L., Soares, A. T., Menezes, R. S., Tzovenis, I., Filho, N. R. A., Biodiesel from microalgae, *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts, From Feedstock Cultivation to End-products*, Woodhead Publishing Series in Energy, **10** (2017) 235-258.
- [17] Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., Jhalani, A., A review on feedstocks, production processes and yield for different generations of biodiesel, *Fuel*, **262** (2020)
- [18] Najdanovic-Visak, V., Lee, F. Y. -L., Tavares, M. T., Armstrong, A., Kinetics of extraction and in situ transesterification of oils from spent coffee grounds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017) 2611-2616.
- [19] Win, S. S., Trabold, T. A., Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Transesterification, *Sustainable Food Waste-To-energy Systems*, **6** (2018) 89-109.
- [20] Blinová, L., Bartošová, A., Sirotiak, M., Biodiesel production from spent coffee grounds, *Research Papers, Faculty of Materials Science and Technology, Slovak University of Technology*, **25** (2017) 113-121.
- [21] Šánek, L., Pecha, J., Kolomazník, K., Bařinová, M., Biodiesel production from tannery fleshings: Feedstock pretreatment and process modeling, *Fuel*, **148** (2015) 16-24.
- [22] Mahlia, T. M. I., Syazmi, Z. A. H. S., Mofijur, M., Pg Abas, A. E., Bilad, M. R., Ong, H. C., Silitonga, A. S., Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **118** (2020)
- [23] Maa, F., Hannab, M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, **70** (1999) 1-15.

- [24] Ito, T., Sakurai, Y., Kakuta, Y., Sugano, M., Hirano, K., Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method, *Fuel Processing Technology*, **94** (2012) 47-52.
- [25] Manurung, R., Winarta, A., Taslim, Indra, L., Biodiesel production from ethanolysis of palm oil using deep eutectic solvent (DES) as co-solvent, *Conf. Series: Materials Science and Engineering* **206** (2017)
- [26] <https://hr.mort-sure.com/blog/difference-between-cloud-point-and-pour-point/> (pristup 1. kolovoza 2020.)
- [27] Sastry, S. V. A. R., Murthy, C. V. R., Synthesis of biodiesel by In-situ transesterification of Karanja oil, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **49** (2014) 211-218.
- [28] Park, J., Kim, B., Son, J., Lee, J. W., Solvo-thermal *in-situ* transesterification of wet spent coffee grounds for the production of biodiesel, *Bioresource Technology*, **249** (2018) 494-500.
- [29] Carrapiso, A. I., García, C., Development in Lipid Analysis: Some New Extraction Techniques and in situ Transesterification, *Lipids*, **35** (2000) 1167-1177.
- [30] Pascoal, C. V. P., Oliveira, A. L. L., Figueiredo, D. D., Assunção, J. C. C., Optimization and kinetic study of ultrasonic-mediated in situ transesterification for biodiesel production from the almonds of *Syagrus cearensis*, *Renewable Energy*, **147** (2020) 1815-1824.
- [31] Tuntiwiwattanapun, N., Usapein, P., Tongcumpou, C., The energy usage and environmental impact assessment of spent coffee grounds biodiesel production by an in-situ transesterification process, *Energy for Sustainable Development*, **40** (2017) 50-58.
- [32] Chozhavendhan, S., Singh, M. V. P., Fransila, B., R. Praveen Kumar, Devi, G. K., A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, **1–2** (2020) 1-6.
- [33] Sharma, Y. C., Singh, B., Korstad, J., Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia pinnata* Oil, *Energy & Fuels*, **24** (2010) 3223-3231.
- [34] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, **87** (2008) 2798-2806.

- [35] Šalić, A., Jurinjak Tušek, A., Gojun, M., Zelić, B., Biodiesel purification in microextractors: Choline chloride based deep eutectic solvents vs water, *Separation and Purification Technology*, **242** (2020)
- [36] Zhao, H., Baker, G. A., Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **88** (2012) 3-12.
- [37] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., Duarte A. R. C., Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2** (2014) 1063-1071.
- [38] Lee, Y. R., Lee, Y. J., Ma, W., Row, K. H., Determination of deep eutectic solvents as eco-friendly catalysts for biodiesel esterification from an alcohol-palmitic acid mixture, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33** (2016) 2337-2341.
- [39] Chandran, D., Khalid, M., Walvekar, R., Walvekar, Mubarak, N. M., Dharaskar, S., Wong, W.Y., Gupta, T.C.S.M., Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization, *Journal of Molecular Liquids*, **275** (2019) 312-322.
- [40] Bateni, H., Saracian, A., Able, C., A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading, *Biofuel*, **4** (2017) 668-690.
- [41] Uddin M., Techato K., Rasul M., Hassan N., Mofijur M., Waste coffee oil: A promising source for biodiesel production, *Energy Procedia*, **160** (2019) 677-682.
- [42] Atabani, A.E, Shobana, S., Mohammed, M. N., Uğuz, G., Kumar, G., Arvindnarayan, S., Aslam, M., Al-Muhtaseb, A. H., Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations, *Fuel*, **244** (2019) 419-430.
- [43] Defernez, M., Wren, E., Watson, A. D., Gunning, Y., Colquhoun, I. J., Gall, G., L., Williamson, D., Kemsley, E. K., Low-field ¹H NMR spectroscopy for distinguishing between arabica and robusta ground roast coffees, *Food Chemistry*, **216** (2017) 106-113.
- [44] Thangarasu, V., Anand, R., Comparative evaluation of corrosion behavior of Aegle Marmelos Correa diesel, biodiesel and their blends on aluminum and mild steel metals, *Advanced Biofuels Applications, Technologies and Environmental Sustainability Woodhead Publishing Series in Energy*, (2019) 443-471.