

Karakterizacija i pročišćavanje sirovog glicerola nakon transesterifikacije

Šipek, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:446134>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PRIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

Antonela Šipek

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Antonela Šipek

Predala je izrađen završni rad dana: 9. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Ana Petračić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Katarina Mužina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 12. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PRIJEDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

Antonela Šipek

KARAKTERIZACIJA I PROČIŠĆAVANJE SIROVOG GLICEROLA
NAKON TRANSESTERIFIKACIJE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Ana Petračić

Članovi povjerenstva: Dr. sc. Ana Petračić
Prof. dr. sc. Aleksandra Sander
Dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, srpanj 2024.

SAŽETAK

Transesterifikacija ili reakcija nastajanja biodizela je proces u kojem trigliceridi iz ulja ili masti reagiraju s metanolom ili etanolom uz dodatak katalizatora i tvore biodizel kao glavni produkt. Kao nusprodukt transesterifikacije dobiva se sirovi glicerol koji se sastoji od mnogih nečistoća te se tretira kao otpad. Iz navedenog razloga ekonomska konkurentnost biodizela, kao i glicerola opada. Kako bi biodizel dobio prednost nad tradicionalnim dizelom potrebno je povisiti globalnu vrijednost biodizela.

Cilj ovog rada je ispitati može li se ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala pročistiti glicerol na jednostavan i povoljan način. Pripremljeni su uzorci sirovog glicerola transesterifikacijom otpadnog ulja kave i suncokretovog ulja. Provedena je fizikalna karakterizacija te ispitivanje mješljivosti sirovog glicerola s različitim eutektičkim otapalima i pokazalo se kako su eutektička otapala neprikladna za proces ekstrakcije nečistoća iz sirovog glicerola jer dolazi do potpunog miješanja otapala i sirovog glicerola. Glicerol je u konačnici uspješno pročišćen komercijalnom metodom koja uključuje neutralizaciju, acidifikaciju, isparavanje, ekstrakciju te mikrofiltraciju.

Ključne riječi: transesterifikacija, biodizel, sirovi glicerol, pročišćavanje, niskotemperaturna eutektička otapala.

SUMMARY

Transesterification or the biodiesel formation reaction is a process in which triglycerides from vegetable oils or fats react with methanol or ethanol in the presence of a catalyst, resulting in biodiesel as the main product. As a byproduct of transesterification, crude glycerol is obtained, which contains many impurities and is treated as waste. Due to these reasons, the economic competitiveness of biodiesel, as well as glycerol, decreases. To give biodiesel an advantage over traditional diesel, it is necessary to increase the global value of biodiesel.

The aim of this study is to investigate whether extraction using deep eutectic solvents can purify glycerol in a simple and affordable way. Samples of crude glycerol were prepared by transesterification of waste coffee oil and sunflower oil. Physical characterization and miscibility testing of crude glycerol with different eutectic solvents was carried out and it was shown that eutectic solvents are unsuitable for the process of extraction of impurities from crude glycerol because a complete mixing of solvents and crude glycerol occurs. Glycerol was ultimately successfully purified by a commercial method that includes neutralization, acidification, evaporation, extraction and microfiltration.

Key words: transesterification, biodiesel, crude glycerol, purification, deep eutectic solvent.

SADRŽAJ

SADRŽAJ	4
<u>1. UVOD</u>	<u>1</u>
<u>2. TEORIJSKI DIO.....</u>	<u>3</u>
2.1 FOSILNI IZVORI ENERGIJE.....	3
2.2 BIOGORIVA I BIOMASA	5
2.2.1 DOBIVANJE ULJA.....	6
2.3 TRANSESTERIFIKACIJA.....	7
2.4 BIODIZEL.....	8
2.5 GLICEROL.....	9
2.5.1 POVIJEST GLICEROLA	9
2.5.2 SVOJSTVA GLICEROLA	9
2.5.3 PODJELA GLICEROLA	10
2.6 SIROVI GLICEROL	11
2.6.1 SIROVI GLICEROL KAO PRODUKT TRANSESTERIFIKACIJE BIODIZELA.....	11
2.6.2 SASTAV SIROVOG GLICEROLA.....	11
2.7 PROČIŠĆAVANJE SIROVOG GLICEROLA	12
2.7.1 KOMERCIJALNE METODE PROČIŠĆAVANJA	14
2.8 NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA	15
<u>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</u>	<u>17</u>
3.1 SVRHA RADA	17
3.2 MATERIJALI.....	17
3.3 PRIPREMA DES-OVA	18
3.4 DOBIVANJE ULJA IZ OTPADNE KAVE	18
3.5 TRANSESTERIFIKACIJA.....	18
3.6 KARAKTERIZACIJA SIROVOG GLICEROLA.....	21
3.7 TESTIRANJE MJEŠLJIVOSTI	22
3.8 KOMERCIJALNO PROČIŠĆAVANJE SIROVOG GLICEROLA	23
<u>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</u>	<u>25</u>
<u>5. ZAKLJUČAK.....</u>	<u>32</u>
<u>6. LITERATURA.....</u>	<u>33</u>

1. UVOD

Osnovni izvori energije prošlosti i sadašnjosti bazirani su na fosilnim gorivima koja su u potpunosti štetna za globalni opstanak. S obzirom na konstantni tehnološki napredak postavlja se pitanje postoje li neki drugi izvori koji bi mogli zamijeniti dosadašnje toksične izvore energije. Ovaj rad fokusiran je na sferu biogoriva koja se mogu koristiti kao zamjena za tradicionalna goriva.

Kao dobro alternativa za tradicionalni dizel može se koristiti biodizel koji se dobiva transesterifikacijom biljnog ulja i alkohola uz dodatak katalizatora. Transesterifikacija, kemijski postupak kojim se prirodna ulja pretvaraju u biodizel i sporedni produkt glicerol, ključan je korak u proizvodnji alternativnih goriva. Sirovi glicerol, nusproizvod ovog postupka, zahtijeva temeljnu karakterizaciju i pročišćavanje kako bi se pretvorio u korisne materijale, tj. u čisti glicerol. Čisti glicerol ima široku primjenu i koristi se u raznim industrijama kao što su kemijska, prehrambena i kozmetička industrija. Kako bi biodizel postao dostatna zamjena tradicionalnom dizelu potrebno je pronaći način, koji je jednako efikasan, brz i jeftin, pomoću kojeg će se glicerol pročititi.

Cilj ovog preddiplomskog rada je istražiti metode karakterizacije i postupke pročišćavanja sirovog glicerola nakon transesterifikacije te razumjeti kako taj popratni produkt može biti učinkovito preobražen u resurs s dodanom vrijednošću.

Temeljita karakterizacija sirovog glicerola ključna je za razumijevanje njegovih fizikalnih, kemijskih i reoloških svojstava. Analitičke tehnike kao što su spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) omogućavaju identifikaciju i kvantifikaciju različitih spojeva prisutnih u sirovom glicerolu. Kroz ove tehnike moguće je detektirati tragove neželjenih tvari poput masnih kiselina i ostalih spojeva koji mogu utjecati na kvalitetu krajnjeg proizvoda.

Također, važno je odrediti sadržaj vode, metanola i nečistoća u sirovom glicerolu s obzirom da visok sadržaj vode može uzrokovati probleme tijekom kasnijih koraka proizvodnje. Prisutnost nečistoća može smanjiti kvalitetu i iskoristivost glicerola. Precizna karakterizacija omogućava optimizaciju postupaka pročišćavanja i smanjenje gubitaka tijekom procesa.

Nakon karakterizacije, sirovi glicerol mora proći kroz postupke pročišćavanja kako bi se uklonile nečistoće i nusproizvodi koji se stvaraju tijekom transesterifikacije. Razne tehnike pročišćavanja kao što su destilacija, ekstrakcija, filtracija i neutralizacija mogu se koristiti kako bi se postigla željena čistoća i koncentracija glicerola.

Destilacija je čest postupak koji se temelji na razdvajanju komponenata na temelju različitih temperatura vrelišta. Iako je učinkovita u razdvajanju komponenata s većim razlikama u vrelištu, može biti izazovna za komponente s bliskim vrelištima. Ekstrakcija koristi selektivna otapala za odvajanje nečistoća od glicerola te je korisna za uklanjanje tvari koje se teško razdvajaju destilacijom.

Rad je usmjeren na fizikalne postupke pročišćavanja glicerola zato što je cilj pronaći jeftin, a učinkovit način pročišćavanja sirovog glicerola.

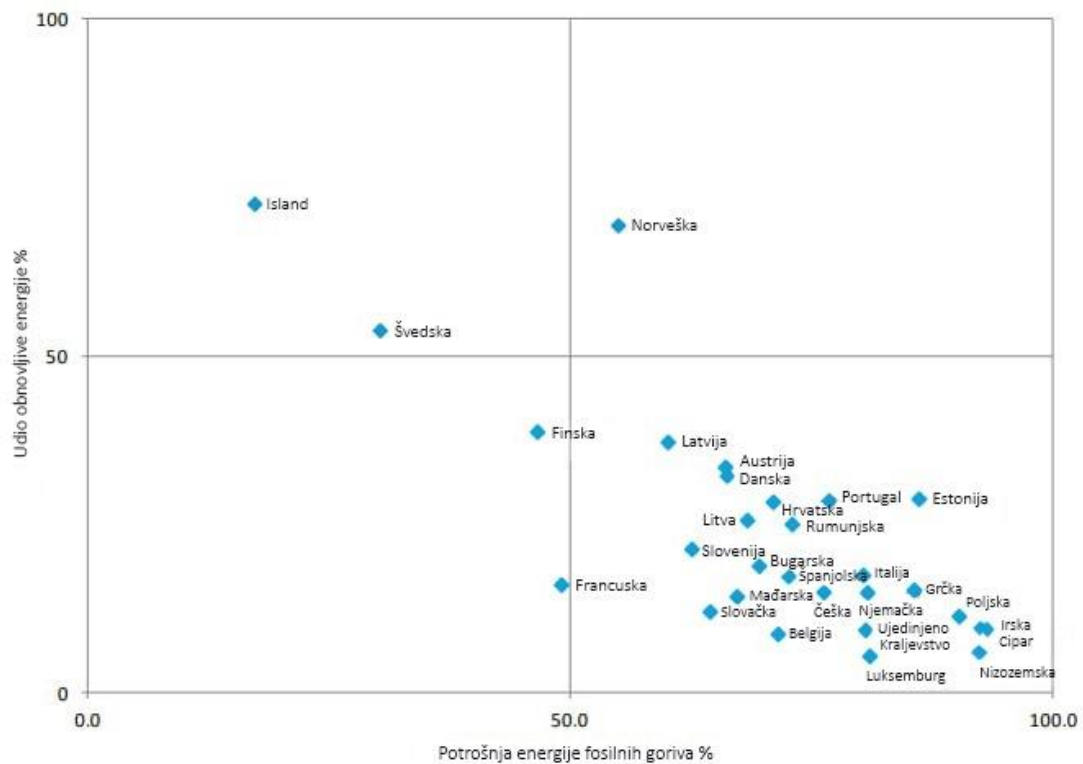
2. TEORIJSKI DIO

2.1 Fosilni izvori energije

Većina svjetskih energetske potreba zadovoljena je upotrebom fosilnih goriva. Fosilni izvori energije poput ugljena, nafte i zemnog plina nastaju prilikom anaerobnog raspada mrtvih organizama u Zemljinoj kori. Teorijski gledano fosilni izvori energije su obnovljivi, no potrebni su im milijuni godina za ponovno formiranje što je predug period obnavljanja s obzirom na količine koje se konzumiraju. Uz trenutne stope potrošnje fosilna goriva će ubrzo postati nedostupna.

Najveći problem ovakvih goriva jest toksična emisija ugljikovog dioksida koja uvelike zagađuje ekosustav i utječe na globalno zatopljenje. Visoka potražnja za energijom u industrijaliziranom svijetu te problemi onečišćenja uzrokovani širokom upotrebom fosilnih goriva dovode do razvijanja obnovljivih izvora energije koji će imati neograničeno trajanje i bolji učinak na okoliš od onih tradicionalnih. [1]

Na Slici 1. prikazani su udjeli potrošnje obnovljivih izvora energije i fosilnih goriva po zemljama Europske unije. Izuzetak lošem trendu čine Švedska i Island koje najviše koriste obnovljive izvore energije te Norveška koja pokazuje visoki udio u oba područja. U Islandu su još u 2016. godini hidro/geotermalna energija bile glavni izvor proizvodnje električne energije i zagrijavanja kućanstva. Bez obzira na veliko korištenje obnovljivih izvora, Island je i dalje ovisan o fosilnim gorivima u području transporta i ribarenja. Švedska, kao drugi izniman primjer, za proizvodnju električne energije koristi nuklearnu i hidroelektričnu energiju te ima najviši udio obnovljivih izvora energije u Europskoj uniji. Razlog zašto Norveška ima visoke udjele u oba područja je taj što je opskrbljivač nafte i plina te ima značajne izvore ugljikovodika.[1]



Slika 1. Udio obnovljivih izvora energije i potrošnje fosilnih goriva[1]

Automobilska industrija pripada u skupinu najvećih korisnika nafte te promjena njezinih izvora čini ključan korak u ekološkom napretku. Moguća zamjena za tradicionalni dizel mora biti tehnički izvediva, ekonomski konkurentna, ekološki prihvatljiva te lako dostupna i obnovljiva. Navedena problematika potaknula je zainteresiranost za alternativna biogoriva na bazi prirodnih resursa.

2.2 Biogoriva i biomasa

Prema Članku 3. iz „Uredbe o kakvoći biogoriva“: „Biogoriva su tekuća ili plinska goriva za potrebe prijevoza, proizvedena iz biomase“. Biomasa se naziva biorazgradivi dio proizvoda ili otpada/ostataka koji je proizveden u poljoprivredi, šumarstvu i srodnim industrijama te biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada kao što je prikazano na Slici 2. Biomasa uključuje drvo i poljoprivredne usjeve, biljke za energetske svrhe, kao i komunalni organski otpad i stajsko gnojivo. Koristi se za dobivanje struje, termalne energije i biogoriva. Tijekom rasta biomasa apsorbira ugljik koji se kasnije zbog prerađivanja oslobađa te tako nema učinak na stakleničke plinove. [2]



Slika 2. Biomasa [3]

Biogoriva nastala iz biomase su etanol i biodizel koji ujedno predstavljaju i prvu generaciju tehnologije biogoriva. Etanol je alkohol koji se koristi kao agent za miješanje s benzinom kako bi se povećao udio oktana i posljedično smanjio udio ugljičnog monoksida koji izaziva stvaranje smoga. Etanol kao takav nastaje fermentacijom iz biomase. Najčešća mješavina je E10 koja se sastoji od 10% etanola i 90% benzina. Biodizel je ne toksično tekuće biogorivo. Jedan od potencijalnih izbora za proizvodnju biodizela je uporaba biljnih ulja ili životinjskih masti. Biljna ulja koja se mogu koristiti za proizvodnju biodizela dobivaju se iz jestivih i nejestivih sjemenki biljaka putem mnoštva različitih metoda preradbe sjemenki biljaka. [4]

2.2.1 Dobivanje ulja

Sjemenke koje su dostupne u prirodi su u čvrstom obliku i ne mogu se izravno koristiti u motorima kao gorivo te je zato neophodno pretvoriti sjemenke iz čvrstog u kapljevitost. Ulje se izdvaja drobljenjem sjemenki uz pomoć različitih metoda kao što su: ekstrakcija otapalom, mehanička ekstrakcija i enzimatska ekstrakcija. Ulje se ne može ekstrahirati iz sjemenki kada su one vlažne pa se one prije ekstrakcije ulja moraju osušiti u pećnici ili na suncu što obično traje 3 do 4 tjedna. Ulje dobiveno iz sjemenki biljaka je viskozno te iz tog razloga nije moguća izravna uporaba u motorima kao gorivo. [5]

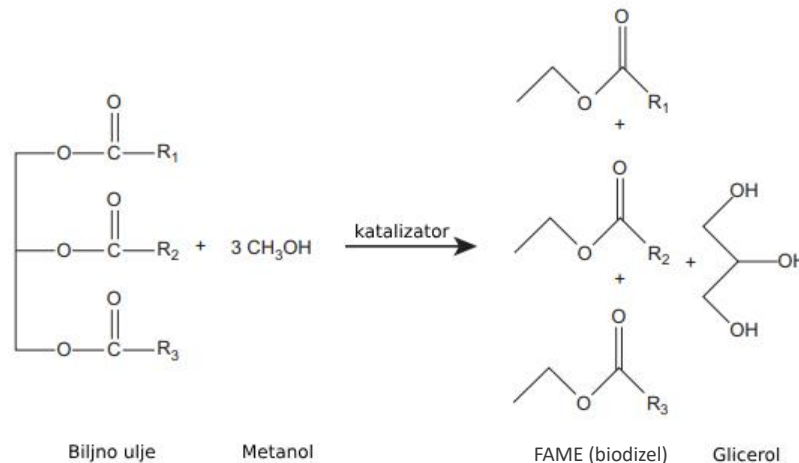
Cijeli kružni proces, od preradbe sjemenki i dobivanja ulja pa do korištenja dobivenih sirovina te emitiranja ugljičnog dioksida koji koriste biljke, prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Kružni ciklus dobivanja, proizvodnje i primjene biodizela.[6]

2.3 Transesterifikacija

Transesterifikacija je reakcija u kojoj trigliceridi reagiraju s alkoholom uz moguću prisutnost kiselnih ili baznih katalizatora. Na Slici 4. prikazan je proces transesterifikacije ili dobivanja biodizela, tj metilnog estera masnih kiselina i glicerola kao nusprodukta. Najčešće korišteni alkohol u procesu transesterifikacije je metanol zbog niske cijene, iako se mogu koristiti i etanol i iso-propanol. [7]



Slika 4. Postupak transesterifikacije[8]

Prikazane reakcije često su katalizirane pomoću kiselih ili bazičnih katalizatora. Katalizatori, od kojih su najučestaliji kalijev i natrijev hidroksid, služe kako bi ubrzali reakciju nastajanja produkata.[7]

Sam mehanizam procesa transesterifikacije djeluje na način da karbonilni ugljik iz estera biljnog ulja podliježe nukleofilnom napadu dolaznog alkoksida iz katalizatora. Nukleofilni napad rezultirati će tetraedarskim međuproizvodom koji se može vratiti u prvobitno stanje ili pretvoriti u biodizel i glicerol.[7]

Transesterifikaciju je moguće provesti na dva načina: katalitička transesterifikacija (natrijev/kalijev hidroksid) i nekatalitička transesterifikacija. Temeljni problem katalitičke transesterifikacije je to što je proces relativno dugotrajan i zahtijeva odvajanje mješavine biljnog ulja, alkohola, katalizatora i saponificiranih nečistoća od biodizela. Također, otpadne vode nastale prilikom pročišćavanja biodizela su štetne i zagađuju okoliš. [7] [9]

2.4 Biodizel

Na Slici 5. prikazan je biodizel dobiven transesterifikacijom iz kupovnog suncokretovog ulja koje može služiti kao sirovina za navedenu reakciju. Biodizel je viskozna kapljevina smeđe boje karakterističnog intenzivnog mirisa.



Slika 5. Biodizel kao produkt transesterifikacije iz kupovnog suncokretovog ulja

Proces transesterifikacije provodi se kako bi se dobio čišći oblik goriva zbog postojanja slobodnih masnih kiselina (FFA), fosfolipida, sterola, vode, aditiva te ostalih nečistoća. Biodizel u usporedbi s tradicionalnim dizelom ima niske emisijske profile te je biorazgradivo i netoksično. Ono se može koristiti izravno kao gorivo u nemodificiranim dizelskim motorima ili se može miješati. Biodizel umiješan u visokom postotku u tekuće gorivo mora udovoljavati propisanim graničnim vrijednostima značajki kakvoće prema zahtjevu norme HRN EN 14214. [2]

Komercijalizacija biogoriva donosi puno dobroga no bitno je spomenuti i loše stavke koje koče konačnu zamjenu s fosilnim gorivima. Prvo je potrebno naglasiti uzročnu posljedičnu vezu cijene biogoriva i troškova proizvodnje. Naime, proizvodnja biogoriva vrlo je skupa te je i shodno tome i cijena biogoriva visoka. Zbog visokih izdataka provedbe projekata i razvoja infrastrukture, privatni sektor možda neće moći financirati cijeli projekt te je za pospješjenje ekonomije neophodno financiranje drugih sektora.

Vlada mora uspostaviti standardne politike koje će služiti kao okvir za druge sudionike, poput industrije, privatnih investitora, istraživačkih instituta i drugih srodnih strana.

Sklonost javnosti da prijeđe s fosilnih goriva (benzina i dizela) na biogoriva u sektoru cestovnog prijevoza ključna je za uspjeh provedbe.

Također, kao nusprodukt transesterifikacije biodizela nastaje sirovi glicerol. Glicerol danas ima široku primjenu u mnogim industrijama, ali s obzirom da se dobiva sirovi produkt zasićen nečistoćama tretira se kao otpad. Sirovi glicerol jedan je od glavnih razloga zašto distribucija biodizela još nije isplativa.

2.5 Glicerol

2.5.1 Povijest glicerola

Glicerol davne 1779. slučajno otkriva Švedski kemičar C. W. Scheele zagrijavajući smjesu maslinovog ulja i olovovog monoksida te ga naziva „sweet principle of fat“.

U 19. stoljeću počinje se iskorištavati taj veliki potencijal glicerola. 1811. godine francuski istraživač masti i ulja M. E. Chevreul daje ime glicerol po grčkoj riječi „glykys“ što u prijevodu znači slatko. Nedugo kasnije, T. J. Pelouze objavljuje empirijsku formulu $C_3H_8O_3$.

Najznačajniji patent koji je glicerolu dao ekonomsku i vojnu važnost je dinamit kojeg je izumio Alfred Nobel nakon 20 godina eksperimentiranja. Dinamit je plasirao glicerol na globalnu razinu što je reperkusijsko imalo iznimno veliki utjecaj na industrijski razvoj. Zbog spomenutog eksploziva bilo je moguće doći do mnogih minerala i goriva iz čega proizlazi veliki kemijski i tehnički napredak. [10]

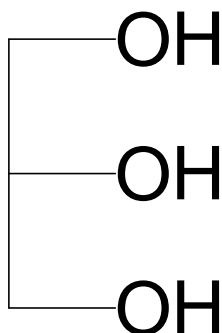
2.5.2 Svojstva glicerola

Glicerol je najjednostavniji triol. Smatra se derivatom propana pod nazivom 1,2,3 – propantriol. Empirijska formula je $C_3H_8O_3$, a molekulska formula spoja iznosi 92,09 g/mol. Iz strukturne formule prikazane na Slici 6., jasno se vidi kako glicerol ima dvije primarne i jednu sekundarnu hidroksilnu skupinu. Temperatura vrelišta glicerola iznosi $290^{\circ}C$, a tališta $18,17^{\circ}C$. To je s fizikalne strane u vodi topiva, bistra, gotovo bezbojna, bez mirisa, viskozna kapljevina. Glicerol pokazuje neutralna svojstva prema indikatorima. Kemijska priroda glicerola je alkoholna, no zbog višestrukih hidroksilnih skupina vjerojatno je kako postoji više od uobičajenog broja derivata i reakcija. [10]

Jedna od najbitnijih karakteristika glicerola je higroskopnost. Higroskopnost je svojstvo kapljevine ili čvrste tvari koje omogućava zadržavanje ili upijanje vode iz okoline.

Niski tlak para još jedna je od karakteristika koja je svojstvena alkoholima, vodi i ostalim polarnim spojevima, no glicerol ima niži tlak para od onog očekivanog s obzirom na molekulski masu. Topljivost glicerola slična je topljivosti vode ili određenih alifatskih alkohola što ga čini jednim od najznačajnijih otapala u farmaceutskoj industriji. Zbog svoje viskoznosti služi kao sredstvo za zgušnjavanje npr. sirupa ili gelova. Ponaša se kao antifriz te je korišten kao prvo sredstvo protiv zamrzavanja u rashladnim sustavima automobila, a danas se koristi i u hladnjacima.

[10]



Slika 6. Strukturna formula glicerola

2.5.3 Podjela glicerola

Glicerol se dijeli u tri osnovne kategorije. Postoji sirovi glicerol koji sadrži 70 – 90% čistog glicerola te se on smatra otpadom dobivenim iz proizvodnje biodizela. Za industrijske potrebe zahtjevana vrijednost tehničke kvalitete iznosi 96,0- 99,5%. U pogonima koji se bave proizvodnjom proizvoda koji su u direktnom odnosu s ljudima glicerol mora biti visoke čistoće te ona iznosi 99,5 – 99,7%. [11]

Glicerol ima široku primjenu u različitim područjima kao što su prehrambena, kozmetička, farmaceutska i polimerna industrija. U prehrambenoj industriji glicerol se dodaje hrani jer djeluje kao otapalo za razne aditive te se također može koristiti kao zaslađivač u hrani i pićima. Glicerol u kozmetičkoj industriji predstavlja protuupalni agens te služi kao sredstvo za ublažavanje iritacija. Svojstva glicerola, točnije higroskopnost i hidrofilnost te topljivost u vodi čine ovaj svestrani spoj ovlaživačem u kozmetičkim proizvodima. Zubne paste sastoje se od glicerola zato što održava zubnu pastu mokrom, tj. ovlažuje ju tijekom pranja zuba.

U farmaceutskoj industriji se glicerol visoke čistoće koristi za podmazivanje i vlaženje te je koristan u proizvodnji krema, gelova i sirupa. Glicerol je moguće naći i u lijekovima protiv

infekcije uha, plastifikatorima te u medicinskim kapsulama i kao nosač za antibiotike i antiseptike. [12]

2.6 Sirovi glicerol

2.6.1 *Sirovi glicerol kao produkt transesterifikacije biodizela*

Sirovi glicerol se proizvodi kao nusprodukt reakcije transesterifikacije te se njegova cijena određuje prema zahtjevima tržišta. Znanstvena istraživanja dovela su do podatka da po bilo kojoj količini biodizela nastaje 10% glicerola [13]

2009. godine industrija biodizela premašuje industriju masnih kiselina po količini proizvedenog sirovog glicerola što navodi znanstvenike na istraživanje inovativnih načina iskorištavanja sirovog glicerola. [14]

Sirovi glicerol danas se koristi u nekoliko industrija, no njegova prekomjerna proizvodnja predstavlja problem te je potrebno pronaći način zbrinjavanja ili upotrebe. Suvišna produkcija sirovog glicerol posljednjeg desetljeća uvelike smanjuje njegovu vrijednost te ona iz tog razloga konstantno opada, a cijena pročišćavanja za mnoge industrije je previsoka. Međutim, sirovi glicerol uvelike konkurira skupim šećerima te ga je moguće koristiti prilikom produkcije biomase i mikrobnih proizvoda što pruža alternativu za zbrinjavanje i eksploataciju sirovog glicerola. Mikrobnii lipidi mogu se primjenjivati za transesterifikaciju biodizela čineći tako kružni ciklus koji povezuje biodizel i sirovi glicerol. [14]

Vrijednost pH sirovog glicerola nakon procesa transesterifikacije iznosi iznad 7 zbog korištenja alkalnih katalizatora poput natrijevog ili kalijevog hidroksida. Ukoliko se provodi neutralizacija sirovog glicerola pH može biti i u kiselom području. [14]

2.6.2 *Sastav sirovog glicerola*

Sastav sirovog glicerola ovisi o industriji iz koje je proizveden. U industriji biodizela pojavljuju se varijacije sastava na temelju katalizatora koji sudjeluju u reakciji, izvornom ulju te samom procesu transesterifikacije. Utjecaj transesterifikacije vidljiv je na primjeru alkohola koji se koristi u samom procesu koji se prilikom ekstrakcije može nalaziti u oba sloja, i sloju biodizela i sloju sirovog glicerola.

Istraživanja su pokazala kako je bitno koje se ulje koristi za produkciju biodizela. Ukoliko je korišteno otpadno ulje za kuhanje dobivena je smjesa s visokim udjelom ugljika i masti što je posljedica prisutnosti sapuna.[14]

Sapuni mogu nastati zbog prisutnosti vode koja uzrokuje hidrolizu triglicerida u slobodne masne kiseline. Pepeo koji također može biti česta nečistoća većinom potječe od korištenih katalizatora i nečistoća ulja ili masti.[14]

Sirovi glicerol dakle sadrži mnoge nečistoće poput metanola, sapuna, viška vode, slobodnih masnih kiselina, soli i kemijskih elemenata koji su sudjelovali u reakciji kao katalizatori. U Tablici 1. prikazan je udio glicerola i pojedinih nečistoća u industriji sapuna i biodizela. Iz tablice je jasno vidljivo kako drugačije metode pripreme i proizvodnje uzrokuju dobivanje produkata različitog sastava. Nečistoće nastale prilikom dobivanja sirovog glicerola transesterifikacijom biodizela variraju zbog različite koncentracije katalizatora, ulja koje se koristi na početku te ovise o samom procesu transesterifikacije. [11] [14]

Tablica 1. Sastav glicerola (%) dobiven iz različitih industrija [14]

	1. Industrija sapuna	2. Industrija biodizela
Glicerol (%) w/w	80	14 - 87
Voda (%) w/w	3,6	8,16 – 43,42
N (%) w/w	0,041	0,014 – 0,078
Pepeo (%) w/w	8,76	0,93 – 6,34
NaCl (%) w/w	7,59	0,2 – 5,47

2.7 Pročišćavanje sirovog glicerola

Pročišćavanje sirovog glicerola u čisti dugotrajan je i iscrpan proces. Trenutno najbolji procesi uklanjanja nečistoća uključuju neutralizaciju, acidifikaciju, mikrofiltraciju i vakuumsku destilaciju. No, navedeni postupci dostupni su samo određenim značajnijim pogonima zbog velikog utroška vremena i novaca potrebnih za izvođenje ovakvih postupaka

Acidifikacija je najčešći proces pripreme uzorka za daljnje pročišćavanje. Ona uključuje kemijsku reakciju s jakom kiselinom kao što je npr. sumporna kiselina.

Reakcija jake kiseline sa sapunom rezultirat će pojavom slobodnih masnih kiselina, a s baznim katalizatorom stvaraju se soli i voda. Prilikom reakcije acidifikacije, netopljive slobodne masne kiseline i neke soli uzdižu se na vrh otopine te se mogu lako ukloniti.

Prvi korak kroz proces acidifikacije razdvaja sirovi glicerol u tri sloja: slobodne masne kiseline na vrhu, sloj bogat glicerolom u sredini i anorganske soli na dnu. [15]

Neutralizacijom se pH otopine pomiče u neutralno područje. Kada je je smjesa u neutralnom području moguće je ukloniti soli. [15]

Vakuumskom destilacijom preventira se raspadanje glicerola. Proces služi za uklanjanje vode i alkohola. Razlog zašto je nužno da je baš vakuum destilacija je taj što se pH, temperatura i tlak moraju moći kontrolirati zbog već navedene mogućnosti raspadanja glicerola. Vakuumska destilacija koja uključuje sirovi glicerol skup je proces zato što uključuje veliku količinu utrošene energije za zagrijavanje, no pokazala se kao prikladna metoda pročišćavanja sirovog glicerola u manjim količinama. Može se koristiti kao zasebna metoda ili kao jedan od koraka u pročišćavanju. U praksi vakuumska destilacija radi pri vrlo visokom vakuumu (10 – 30 mbar). [15] [16]

Mikrofiltracija se provodi kako bi se uklonile komponente u čvrstom stanju kroz mikrofilter s porama, u većini slučajeva, veličine 0,45 μm . [14]

Kao što je već navedeno glavni problem sirovog glicerola je značajna količina sadržanih nečistoća kao što su alkohol, soli, visok sadržaj organskih tvari poput sapuna, slobodnih masnih kiselina i estera. Ovisno o sastavu sirovog glicerola i kvantiteti nečistoća provodi se kombinacija različitih metoda pročišćavanja. Sam proces zasad nije standardiziran iz razloga što sastav sirovog glicerola uvelike fluktuiraju. Slika 7. prikazuje kako prisutnost nečistoća u glicerolu može rezultirati vrlo viskoznom kapljevnom smeđe boje umjesto bistre kapljevine čistog glicerola.



Slika 7. Prikaz sirovog glicerola. [17]

2.7.1 *Komercijalne metode pročišćavanja*

Da bi se dobio čisti, tehnički kvalitetniji glicerol koji se može koristiti u mnogim industrijama koriste se razne fizikalno – kemijske metode. Takve metode uključuju tretmane poput saponifikacije, acidifikacije, ekstrakcije te tretman antiotapala s otapalom. Također se primjenjuju i napredne tehnologije rafiniranja kao što su ionska izmjena, adsorpcija, vakuumsko destiliranje, elektrodijaliza, membranska destilacija i membranska separacija.

Četiri su ključna koraka pročišćavanja sirovog glicerola:

1. saponifikacija, acidifikacija i naknadna neutralizacija kako bi se uklonile organske tvari koje nisu glicerol i soli
2. Tretman antiotapala s otapalom
3. Isparavanje ili evaporacija otapala i vode
4. Adsorpcija pomoću aktivnog ugljena za uklanjanje boje i mirisa. [16]

Ionska izmjena uglavnom se koristi kao dodatni korak za rafiniranje tijekom pročišćavanja. Smole u ionskoj izmjeni služe za uklanjanje malih količina soli iz vodenih otopina. Funkcionira na način da se kationi i anioni iz otopine sirovog glicerola zamjenjuju s kationima i anionima u smoli što rezultira stvaranjem molekula vode koja se mora naknadno ukloniti iz otopine pročišćenog glicerola. Prednost procesa je to što se smole mogu regenerirati.

Adsorpcija je poželjna kao posljednji korak nakon niza drugih tehnika uklanjanja nečistoća. Koristi se porozni materijal te iako je u većini slučajeva to komercijalni aktivni ugljen, fokus mnogih istraživanja posljednjih godina prebacio se na otpadne adsorbense kao što su bentonit ili čajni otpad.

Koagulacija i flokulacija mogu poslužiti kao metode pročišćavanja za destabilizaciju i agregaciju (nabijenih) koloidnih čestica u suspenziji kroz interakciju između koagulansa i koloida (koagulacija) te njihovo naknadno taloženje flokulacijom. Ovaj korak uspješno može zamijeniti acidifikaciju.

Membranska destilacija relativno je nova tehnika. Pokretačka sila procesa je tlak pare nastao razlikom u temperaturama na različitim stranama membrane.

Elektrodijaliza je elektrokemijski proces na bazi membrane koja se sastoji od mnoštva različitih, naizmjeničnih kationskih i anionskih membrana na kojima se odvija izmjena. Membrane razdvajaju anione i katione dolazne sirove ili prethodno obrađene otopine glicerola zbog primijenjenog vanjskog izvora napajanja. To dovodi do izmjeničnih komora koje se sastoje od desaliniziranog glicerola i koncentriranih komora koje sadrže anione ili katione. Cilj

elektrodijalize je uklanjanje iona koji bi mogli naštetiti katalizatoru prilikom daljnje obrade, no postoje određena ograničenja isto kao i kod procesa kojima je tlak para pokretačka sila, a to je onečišćenje. [16]

2.8 Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala (*eng.* Deep eutectic solvents; DES) su zelena otapala koja se pripremaju jednostavnim miješanjem dviju ili više komponenata. Glavna odlika DES-ova je niže talište smjese od tališta pojedinačnih komponenata. Jedan od najranijih primjera DES-ova je smjesa kolin klorida i uree, koja se miješanjem pri lagano povišenoj temperaturi pretvara u kapljevitom smjesu. Općenito, DES-ovi se sastoje od donora i akceptora vodikovih veza. [11]

DES-ovi pokazuju sličnost s ionskim kapljevinama te posjeduju vrlo zanimljive karakteristike. DES otapala slabo isparavaju i imaju mogućnost ponovne upotrebe. Signifikantna prednost takvih otapala je to što su jeftina, biorazgradiva i jednostavno se pripremaju iz lako dostupnih i jeftinih izvora. [11]

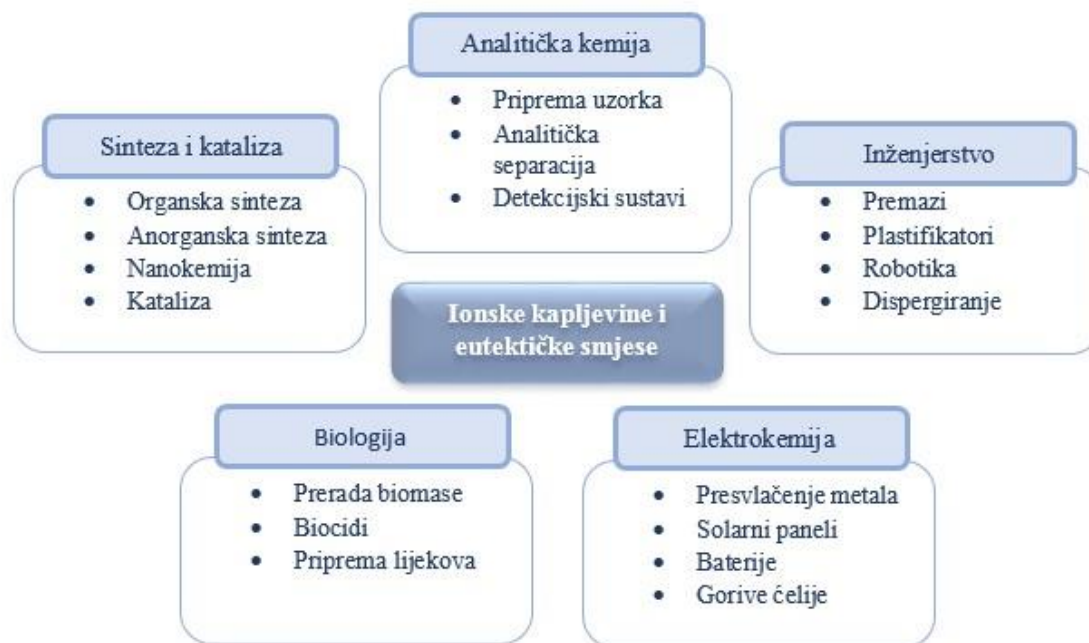
Jedan od načina pripreme koji se koristi u praksi je zagrijavanje smjese do postignuća fazne promjene, iz krutog u kapljevitom stanje, te hlađenje do sobne temperature. Također, moguća je priprema jednostavnim dodatkom vode u smjesu. Krajnji produkt, DES, je prozirna kapljevitina. Najučestaliji DES-ovi sastoje se od kolin klorida, prirodnih aminokiselina i karboksilnih kiselina te polialkohola.[11]

Najveća mana ovih otapala je izražena viskoznost, znatno veća od viskoznosti organskih otapala. Viskoznost DES-ova obrnuto je proporcionalna temperaturi pa se tako povećanjem temperature smanjuje viskoznost otapala. [18] [19]

DES-ovi pronalaze primjenu u proizvodnji biogoriva, bio-ulja, katalizi, ekstrakciji i drugim postupcima odvajanja. Posljednjih godina DES-ovi se uvelike koriste kao aktivni katalizatori u valorizaciji i nadogradnji biomase u raznim reakcijama gdje integriraju prednosti homogenih i heterogenih katalizatora. DES-ovi koji se koriste kao katalizatori mogu otopiti široki spektar reaktanata i posljedično promijeniti heterogeni katalitički mehanizam u homogeni. DES-ovi za primjenu u katalizi se mogu kategorizirati kao Lewisove ili Brønstedove kiseline. Lewisov tip DES-a sastoji se obično od klorida prijelaznih metala kao što su cink, željezo i krom u kombinaciji s kolin – kloridom (ChCl) u različitim molarnim omjerima. Brønstedov tip DES-a sadrži uglavnom kolin – klorid u kombinaciji s organskim kiselinama

poput limunske, oksalne, octene, malonske i mravlje kiseline. Također česte kombinacije su i s alkoholima poput etilen glikola ili s glicerolom te s amidima kao što je urea. [20]

Zahvaljujući svojim prilagodljivim svojstvima, mogu se koristiti u mnogim aspektima, što je i prikazano na Slici 8. Industrije koje najviše koriste DES-ove su farmaceutska i prehrambena.



Slika 8. Prikaz primjene DES -a i ionskih kapljevine. [21]

S obzirom na sklonost miješanju s vodom, DES-ovi se mogu podijeliti na hidrofilne i hidrofobne.

Hidrofobni DES-ovi počeli su se istraživati relativno nedavno, no pokazali su se kao vrlo dobre potencijalne otopine za ekstrakciju metala i prirodnih spojeva iz vodenih otopina. Sastoje se od dugolančanih masnih kiselina i kvaternih amonijevih soli s dugačkim alkilnim lancima ili malim organskim molekulama (mentol, timol, ibuprofen). Zanimljiva činjenica za hidrofobne DES – ove je to što te otopine upijaju vodu u obliku pare iz okoline, no s vodom u kapljevitoj fazi nisu mješljive. [22]

Kolin klorid je najčešće korišten pri pripremi hidrofilnih DES-ova. S obzirom da je akceptor vodikove veze, može sudjelovati u interakcijama povezivanja vodika s drugim komponentama u smjesi. Mliječna i malična kiselina su organske kiseline koje služe kao donatori vodikove veze u DES otopinama te na taj način doprinose solventnosti sustava.[23]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Svrha rada

U radu su istražene metode pročišćavanja sirovog glicerola. Cilj je bio služiti se fizikalnim procesima pročišćavanja te dobiti glicerol što veće čistoće.

3.2 Materijali

U radu je korišteno suncokretovo ulje marke Zvijezda, te otpadna kava prikupljena iz ugostiteljskog objekta.

U Tablici 2. prikazane su kemikalije koje su se koristile u svrhu eksperimentalnog dijela završnog rada.

Tablica 2. Korištene kemikalije

Naziv	Dobavljač	Čistoća
Kalijev hidroksid	Kemika	p.a.
Metanol	J. T. Baker	HPLC grade; 99,8 %
Etanol, apsolutni	Lach-Ner	p.a.
Sumporna kiselina	Carlo Erba	96 %
Natrijev hidroksid	T. T. T.	> 98 %
Etilen glikol	Lach-Ner	> 99 %
<i>n</i> -heksan	Carlo Erba	95 %
Etanol	Gram-Mol d.o.o.	99,98 %
Kolin klorid	Acros Organics	99 %
Glicerol bezvodni	Lach-Ner	> 99 %
Kalijev karbonat	Lach-Ner	p.a.
Limunska kiselina monohidrat	T. T. T.	p.a.
DL-Mentol	Thermo Scientific	>98 %
L(+) mliječna kiselina	Lach-Ner	80%
DL-Malična kiselina	Acros Organics	> 99 %
Dekanska kiselina	T.C.I.	> 98 %

3.3 Priprema DES-ova

Kemikalije su prethodno osušene u vakuum sušioniku pri 60 °C. Zatim su vagane u točno određenim omjerima te miješane pri temperaturi 60 °C do postizanja homogene otopine. DES-ovi 1 i 2 su pripremani pri sniženom tlaku, a preostali DES-ovi pri atmosferskom tlaku. DES-ovi 5, 6 i 7 pripremani su uz dodatak vode.

Tablica 3 prikazuje DES-ove koji su korišteni u radu

Tablica 3. DES-ovi korišteni u ispitivanjima topljivosti

	Komponente	Množinski omjer
DES 1	kolin klorid : etilen glikol	1 : 2,5
DES 2	kolin klorid : glicerol	1 : 2
DES 3	dekanska kiselina : mentol	1:2
DES 4	kalijev karbonat : etilen glikol	1 : 10
DES 5	mliječna kiselina : glicerol	2 : 1 + 10 % vode
DES 6	kolin klorid : limunska kiselina	2:1 + 30 % vode
DES 7	kolin klorid : malična kiselina	1:1 + 30 % vode

3.4 Dobivanje ulja iz otpadne kave

Otpadna kava je prikupljena iz ugostiteljskog objekta te je osušena pri atmosferskom tlaku i 100 °C. Zatim je Soxhlet ekstrakcijom uz pomoć *n*-heksana kao otapala ekstrahirano ulje. Otapalo je ispareno pri sniženom tlaku na vakuumskom rotacijskom isparivaču. Dobiveno ulje je zatim pročišćeno te je iz njega transesterifikacijom dobiven biodizel.

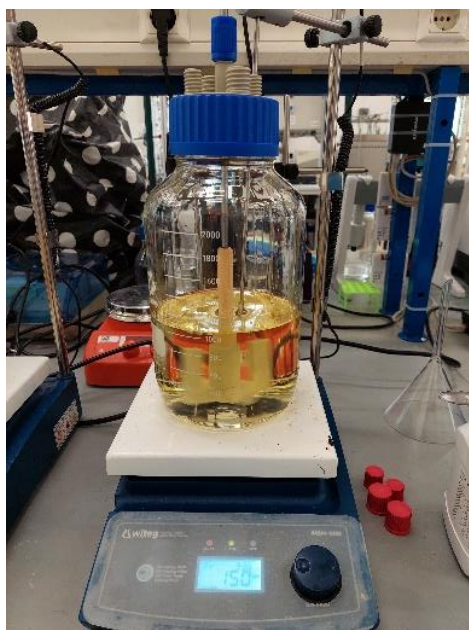
3.5 Transesterifikacija

Proces transesterifikacije započinje na način da se određuju stvarne mase i volumeni ulja, alkohola i katalizatora koji sudjeluju u reakciji. Korišten je bazični katalizator kalijev hidroksid koji dolazi u bijelim granulama.

Dani omjer po kojem se radilo je:

$$ULJE: METANOL: KOH = 100: 40: 1$$

Ulje se ulijeva u staklenu bocu i zatim, kako je prikazano na slici 9., stavlja na miješalicu na kojoj se namještaju okretaji (150 o/min) i temperatura (60°C).



Slika 9. Boca s uljem na miješalici

Kalijev hidroksid, vagan na digitalnoj vagi, miješa se s metanolom određenog volumena. Smjesa se miješa u ultrazvučnoj miješalici kako bi se kalijev hidroksid otopio u metanolu. Nakon što se KOH otopio u metanolu smjesa se ulijeva u čašu sa zagrijanim uljem te se nastavlja miješanje smjese što je prikazano na Slici 10 (lijevo). Nakon dodatka KOH otopljenog u metanolu dolazi do promjene boje smjese iz prozirne žute u mutnu smeđu što se može vidjeti na Slici 10 (desno).



Slika 10. Izgled smjese nakon dodatka KOH i metanola



Slika 11. Smjesa nakon završetka procesa transesterifikacije

Proces transesterifikacije je završen, a smjesa ostavljena da se ohladi do drugog dana. Na Slici 11. prikazano je odvajanje faza koje se sastoje od gornje s biodizelom i donje sa sirovim glicerolom. Provodi se ekstrakcija u lijevku za odjeljivanje prikazanom na Slici 12. Gornji sloj sastoji se od biodizela, a donji od sirovog glicerola.



Slika 12. Lijevak za odjeljivanje u kojem se provodi razdvajanje biodizela i glicerola

Slika 12. prikazuje jasno vidljivu granicu faza. Iz lijevka za odjeljivanje ispušta se sirovi glicerol za daljnju analizu i testiranje.

3.6 Karakterizacija sirovog glicerola

Provodi se fizikalna karakterizacija sirovog glicerola dobivenog kao nusproizvod transesterifikacije biodizela gdje je korištena kava kao izvorno ulje. Određuju se viskoznost, gustoća te površinska napetost pri 25°C.

Pri ispitivanju viskoznosti uzet je određeni volumen otopine (8 mL). Postupak se ponavlja 3 puta te se kao rezultat dobiva pravac.

Površinska napetost i gustoća određuju se pomoću tenziometra. Oba mjerenja ponavljaju se 3 puta. Za ispitivanje površinske napetosti koristi se Wilhelmy pločica.

Pripremljena je određena količina sirovog glicerola koja potom podliježe mjerenju pH pomoću pH – metra kao što je prikazano na Slici 13.



Slika 13. pH – metar i izvedba mjerenja pH

Uzorak 0. je početni uzorak kojeg čini samo sirovi glicerol dobiven iz kave. Uzorak 0. stavljen je u infracrveni sušionik na 105°C. Infracrveni sušionik prikazan je na Slici 14. Prati se promjena mase i pretpostavlja se isparavanje metanola i vode prilikom sušenja.



Slika 14. Infracrveni sušionik

3.7 Testiranje mješljivosti

Provode se testovi mješljivosti zbog pretpostavke kako će DES izlučiti iz sirovog glicerola nepoželjne nečistoće.

Provodi se test mješljivosti sirovog glicerola i eutektičkog otapala DES3 u omjeru: glicerol:DES = 3:1. Uzorak u kojem se nalaze sirovi glicerol i DES3 predstavljaju uzorak 1. Pretpostavka na kojoj je baziran ovaj test je bila ta da će doći do odvajanja faza. Uzorak 1. dalje je podijeljen u 4 manja uzorka te je svaki od njih pomiješan s nekim otapalom različite prirode i polarnosti. Uzorak 2. sadrži sirovi glicerol na kojem je provedena mikrofiltracija pomoću PET filtera s porama veličine 0,45 μm . Mikrofiltracija se izvodi kako bi se uzorak pročistio od nečistoća koje su veće od 0,45 μm .

Određena količina uzorka 0. podijeljena je u dvije tikvice te stavljena u sušionik. Iz tikvice 1. uzet je uzorak (uzorak 1.1.) te mu je dodan DES3 kako bi se ispitala mješljivost. Uzorak je podlegnut i zagrijavanju. Također, iz tikvica 1. i 2. uzeti su uzorci 1.,w i 2.,w kojemu je dodana voda.

Uzorak 11. sastoji se od osušenog sirovog glicerola dobivenog transesterifikacijom biodizela iz kave. Uzorci su također podlegli testiranju (ne) mješljivosti s otapalima različite prirode i polarnosti što je prikazano na Slici 15.



Slika 15. Bočice sa smjesama osušenog sirovog glicerola dobivenog iz kave i otapala različite prirode i polarnosti

Uzorak 12. izdvojen je iz uzorka 1.1. (osušeni sirovi glicerol iz tikvice 1. + DES3) te su mu u 3 različite bočice dodane voda, heksan i cikloheksan.



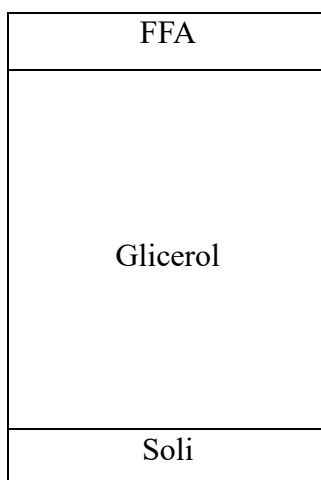
Slika 16. Prikaz smjesa sirovog glicerola s hidrofilnim DES-ovima 5, 6 i 7

Na Slici 16. prikazane su tikvice u kojima je provedeno miješanje smjesa sirovog glicerola dobivenog iz suncokretovog ulja i hidrofilnih DES otapala.

3.8 Komercijalno pročišćavanje sirovog glicerola

U svrhu rada provedeni su postupci za dobivanje pročišćenog glicerola što veće čistoće. Komercijalni postupak pročišćavanja sastoji se od acidifikacije, neutralizacije, filtracije, ekstrakcije te destilacije.

Na početku je provedena acidifiakcija s 1,19 M sumpornom kiselinom do postizanja pH vrijednosti 1,5 čime se smjesa sirovog glicerola odjeljuje u 3 sloja nakon 12 sati. Kao što je prikazano na Slici 17., gornji sloj sastoji se od slobodnih masnih kiselina, srednji od glicerola te donji od soli. Gornji sloj odvaja se polaganom dekantacijom, a glicerol i soli separiraju se pomoću mikrofiltra.

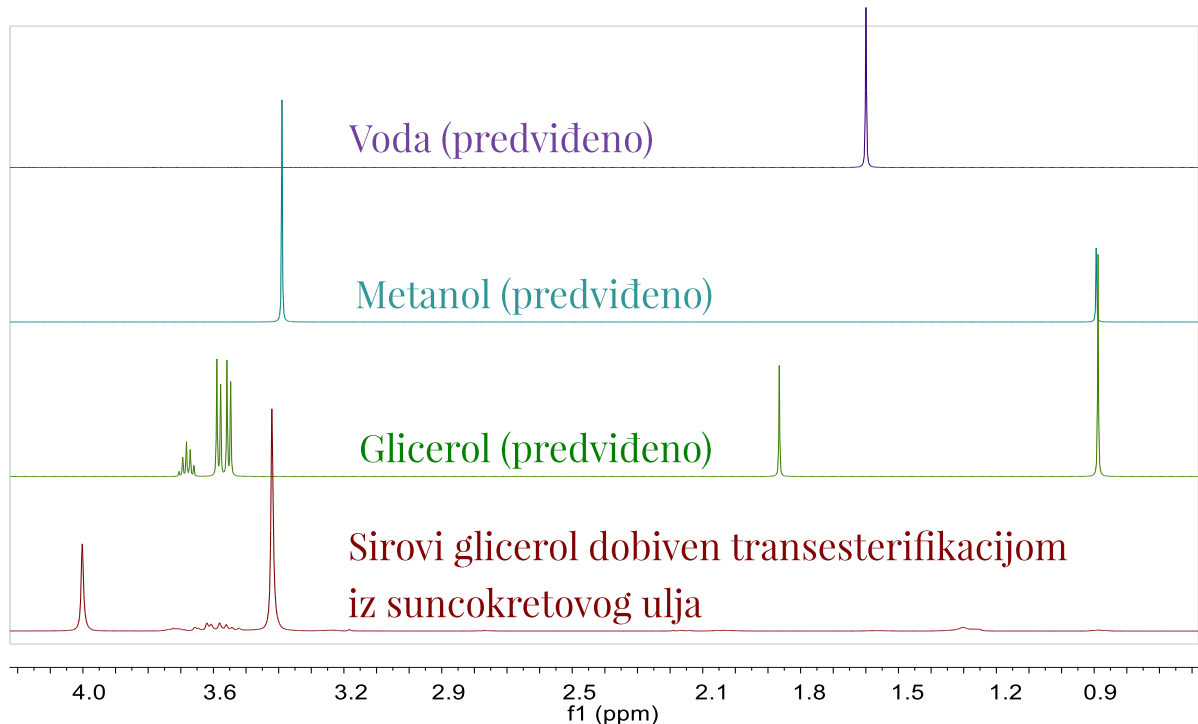


Slika 17. Prikaz slojeva

Smjesa se neutralizira s 12,5 M natrijevim hidroksidom i dovodi do neutralnog područja pH. Provodi se isparavanje na rotacijskom vakuumskom isparivaču pri 105°C kako bi se uklonila voda. Zatim se vrši ekstrakcija sa suviškom etanola (99,9%) kako bi potaknuli precipitaciju soli. Smjesa se ostavlja u stanju mirovanja u trajanju od 10 minuta. Iz lijevka za odjeljivanje ispusta se sloj koji sadrži glicerol i etanol. Ispušteni sloj mikrofiltrira se kroz mikrofilter s porama veličine 0,45 μm. Ponovno se provodi isparavanje na rotacijskom vakuumskom isparivaču kako bi se uklonio etanol pri 80°C. Isparavanje traje 20 minuta. Dobiveno je vrlo malo produkta te daljnja karakterizacija nije bila moguća osim ¹H NMR i FTIR spektroskopijom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj rada bio je pročistiti sirovi glicerol dobiven tranesterifikacijom iz suncokretovog i otpadnog kavinog ulja.



Slika 18. ^1H NMR spektar sirovog glicerola te predviđeni spektri glicerola, vode i metanola

Na Slici 18. nalazi se prikaz ^1H NMR spektara. Analiza daje uvid u sastav sirovog glicerola dobivenog iz suncokretovog ulja. Predviđeni su pikovi vode, metanola i glicerola te se može uočiti podudaranje pikova s pojedinim nečistoćama. Glavna komponenta prisutna u sirovom glicerolu je metanol, što se može uočiti na NMR spektru pri 3,4 ppm.

Tablica 4. Rezultati karakterizacije glicerola dobivenih iz različitih izvora

	Sirovi glicerol dobiven iz suncokretovog ulja	Sirovi glicerol dobiven iz ulja od kave	Čisti glicerol
<i>pH</i>	13,03	12,9	~7
Gustoća (25 °C), kg/m ³	969,4	974,3	1258
Površinska napetost (25 °C), mN/m	21	22	64
Udio metanola i vode	63,03 %	49,85 %	-

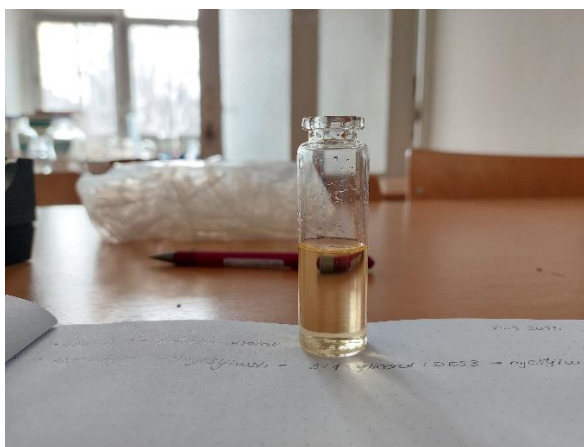
Provedena je i fizikalna karakterizacija sirovog glicerola iz suncokretovog ulja, otpadnog ulja kave te čistog glicerola. Iz Tablice 4. vidljivo je kako čisti glicerol ima veće vrijednosti površinske napetosti i gustoće od sirovog glicerola dobivenog iz otpadnog ulja kave. Pretpostavlja se da su razlog tome mnoge nečistoće poput sapuna, vode, višak alkohola i prisutnost soli. Zbog prisutnosti zaostalog bazičnog katalizatora, pH vrijednost sirovog glicerola je znatno veća od one čistog glicerola, koji je neutralan.

U Tablici 5. prikazane su mase prije i nakon sušenja sirovog glicerola. Iz dobivenih masa može se zaključiti kako je određena količina vode i metanola isparila te kako se smanjio udio vode i metanola u uzorku sirovog glicerola. U tikvici 2. se uzorak izrazito pjenio te je uzorak odbačen i uzet je novi, tj. uzorak u tikvici 3. Mogući razlog izraženog pjenjenja je taj da se uzeo uzorak u kojem je prisutnost sapuna bila veća. Dobiveni uzorci nakon sušenja izražene se viskoznosti i mogu se usporediti s onom od meda.

Tablica 5. Mase sirovog glicerola prije i nakon sušenja u vakuumskom sušioniku

1. $m_{\text{(prije sušenja)}}$, g	2. $m_{\text{(poslije sušenja)}}$, g
50,00	21,69
50,00	22,31
50,00	29,71

Rezultat miješanja sirovog glicerola i DES3 – a je u potpunosti mješljiva smjesa žuto prozirne boje što je vidljivo na Slici 19.



Slika 19. Smjesa sirovog glicerola i DES3-a

Kao rezultat miješanja DES3 – a s uzorkom 1.1. vidljiva je i prikazana na Slici 20., granica faza. Na gornjoj granici nalazi se sapunica, u središtu mutna kapljevina, a na donjoj granici bistra kapljevina. Kako bi se ubrzalo odvajanje faza bočica je stavljena u toplu vodu. Zagrijavanje je rezultiralo potpunim miješanjem faza.



Slika 20. Uzorak 1.1. i vidljive granice faza

Pretpostavka na kojoj su bazirani testovi (ne) mješljivosti je ta da se DES3 i sirovi glicerol neće pomiješati. Pretpostavka je temeljena na činjenici da je DES3 hidrofoban. Dobiveni rezultati, prikazani u Tablicama 6., 7. i 8. se ne slažu s početnom pretpostavkom te se teza odbacuje. Dodatak vode uzorcima 1., 11. i 12. uzrokuju ili zamućenje ili pjenjenje, što je vidljivo na Slici 21. Moguće objašnjenje tog fenomena je prisutnost sapuna u uzorcima. Dodatak acetona, kao što je i pretpostavljeno, rezultirao je potpunom mješljivosti, a razlog tome može biti sličnost u polarnosti. Naime, i aceton i glicerol su polarni. Miješanje s heksanom i cikloheksanom ishodilo je zanimljivijim rezultatom. Posljedica miješanja uzoraka s heksanom je ta da smjesa nije mješljiva. Vjerojatni razlog ne mješljivosti je polarnost. Heksan nije polaran te zato dolazi do razdvajanja faza. U slučaju dodavanja cikloheksana, koji je također nepolaran, dolazi do odvajanja faza. Jedini uzorak koji daje drugačije rezultate i za heksan i za cikloheksan je uzorak 11. Hidrofobni DES3 u reakciji sa sirovim glicerolom daje u potpunosti mješljivu smjesu. Pretpostavka na kojoj se temelji mogući razlog ne miješanja je taj da u molekuli sirovog glicerola vladaju jake vodikove veze.

Tablica 6. Test (ne) mješljivosti 1.

Uzorak	Dodaje se	Rezultat
1., w	voda	zamućenje
1., ac	aceton	potpuno mješljivo, nema reakcije
1., hex	heksan	odvajanje faza, smanjenje volumena uzorka 1.
1., chex	cikloheksan	odvajanje faza



Slika 21. Rezultat miješanja osušenog sirovog glicerola iz tikvica 1. i 2. s vodom

Tablica 7. Test (ne) mješljivosti 2.

Uzorak	Dodaje se	Rezultat
11., w	voda	najjače se pjenu, teže se miješa
11., d	DES3	potpuno mješljivo
11., ac	aceton	potpuno mješljivo
11., hex	heksan	nije mješljivo
11., chex	cikloheksan	miješa se, nastaje smjesa sluzave prirode

Tablica 8. Test (ne) mješljivosti 3.

Uzorak	Dodaje se	Rezultat
12., w	voda	pjenu se
12., hex	heksan	odvajanje faza
12., chex	cikloheksan	odvajanje faza



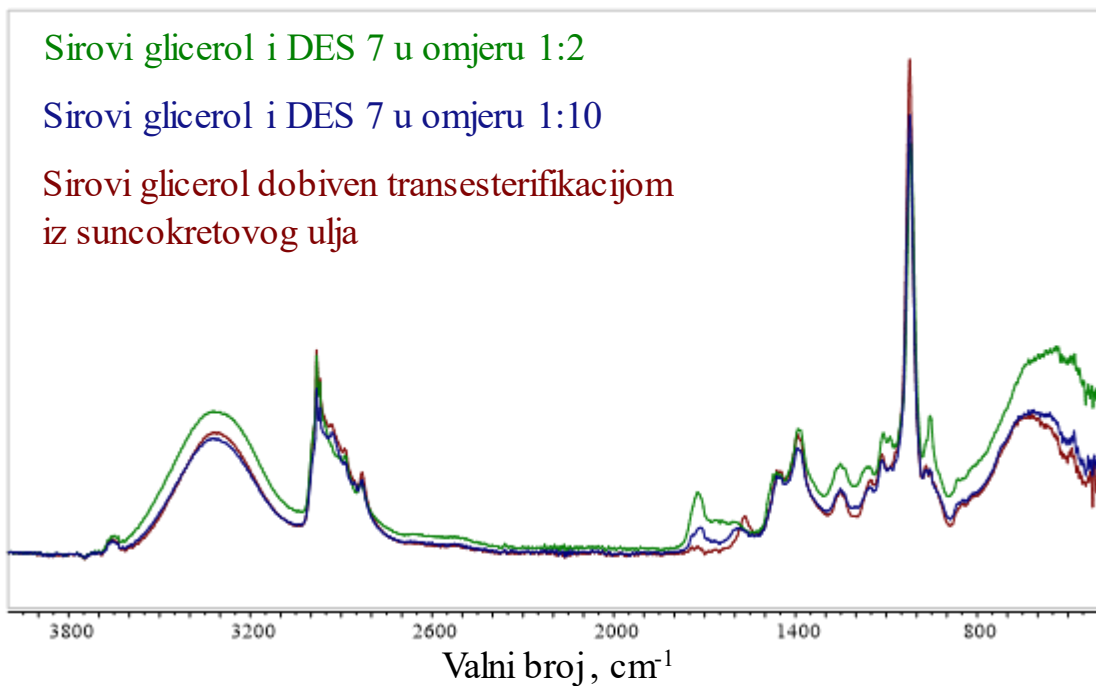
Slika 22. Rezultat miješanja uzorka 12. s heksanom i cikloheksanom



Slika 23. Rezultat miješanja uzorka 12. s vodom

Miješanje uzoraka sirovog glicerola s hidrofilnim DES-ovima s etilen glikolom i glicerolom rezultiralo je potpuno mješljivim sustavima zbog uspostavljanja vodikovih veza između molekula, neovisno o omjeru DES-a i sirovog glicerola.

Iznimka su tri kisela DES-a, DES-ovi 5, 6 i 7, od kojih su neki pri miješanju pri masenim omjerima 1:10, 1:5 i 1:2 dali dvije faze, koje su zatim razdvojene i analizirane FTIR spektroskopijom. Rezultati FTIR analize, prikazani na Slici 24., pokazali su da je došlo do otapanja DES-ova u sirovom glicerolu, unatoč tome što su pri nekim omjerima postojale dvije faze. DES s maličnom kiselinom davao je dvije faze pri svim omjerima, a DES-ovi s mliječnom i limunskom pri većim omjerima, što je vidljivo na Slici 25.

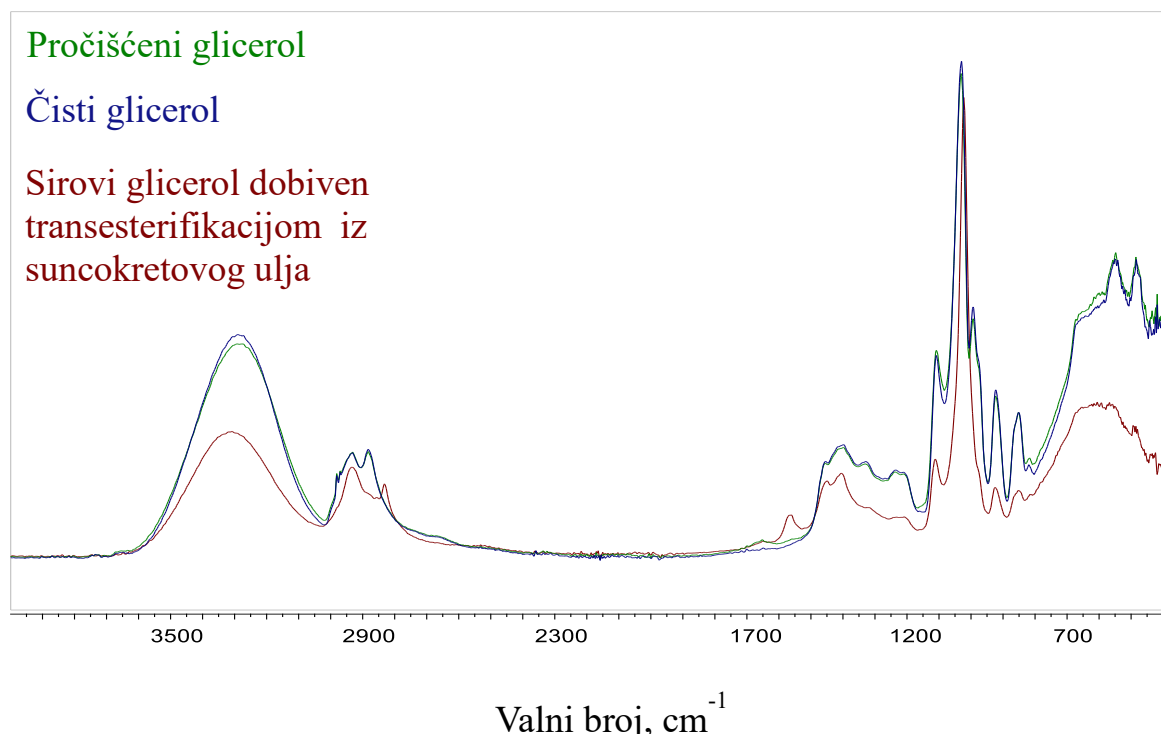


Slika 24. FTIR spektri sirovog glicerola dobivenog iz suncokretovog ulja te uzoraka nakon miješanja s DES 7 u dva različita masena omjera



Slika 25. Prikaz odvojenih faza smjesa sirovog glicerola i hidrofilnih DES – ova

Sirovi glicerol dobiven iz suncokretovog ulja podvrgnut je komercijalnoj metodi pročišćavanja glicerola koja uključuje neutralizaciju, acidifikaciju, isparavanje, ekstrakciju te mikrofiltraciju. Konačni produkt analiziran je FTIR spektroskopijom i uspoređen s čistim glicerolom, što je prikazano na Slici 26.



Slika 26. FTIR spektri čistog, pročišćenog te sirovog glicerola dobivenog iz suncokretovog ulja

Gledajući spektre, vidljiv je karakteristični široki pik između 3000 i 3600 cm⁻¹ koji odgovara alkoholima, konkretno glicerolu i metanolu. Na spektru sirovog glicerola ističu se pikovi pri cca 1550 cm⁻¹ koji odgovara karboksilatnom ionu u solima masnih kiselina, koji je vjerojatno posljedica prisutnosti sapuna nastalih reakcijom između lužnatog katalizatora i zaostalih masnih kiselina u ulju te izražen karakterističan pik za metanol pri cca 1030 cm⁻¹. Nakon pročišćavanja, vidljivo je kako se FTIR spektar pročišćenog glicerola gotovo u potpunosti preklapa sa spektrom čistog glicerola, što dovodi do zaključka kako je pročišćavanje komercijalnom metodom bilo uspješno.

5. ZAKLJUČAK

Sirovi glicerol nastaje kao nusprodukt transesterifikacije, tj. reakcije kojom se iz biljnih ili otpadnih ulja u smjesi s alkoholom dobije biodizel i sirovi glicerol. Kako bi biodizel dobio veću ekonomsku vrijednost potrebno je pročistiti sirovi glicerol od sadržanih nečistoća kao što su soli, sapuni, slobodne masne kiseline, voda i suvišak alkohola koji sudjeluje u reakciji. Čisti glicerol koristi se u mnogim industrijama poput farmaceutske, prehrambene i kozmetičke, no dobiven transesterifikacijom iz biljnih ulja ne zadovoljava propisane norme čistoće.

U ovom radu ispitana je mogućnost pročišćavanja sirovog glicerola s hidrofobnim i hidrofilnim eutektičkim otapalima te je provedena komercijalna metoda pročišćavanja.

Hidrofilna i hidrofobna eutektička otapala miješaju se sa sirovim glicerolom zbog čega je onemogućena ekstrakcija nečistoća. Polarna otapala u reakciji sa sirovim glicerolom daju u potpunosti mješljivu smjesu, dok nepolarna rezultiraju odvajanjem faza.

Komercijalna metoda pročišćavanja koja uključuje neutralizaciju, acidifikaciju, isparavanje, ekstrakciju te mikrofiltraciju uspješna je i daje čisti glicerol zadovoljavajuće čistoće.

Komercijalno pročišćavanje sirovog glicerola, iako uspješno, daje vrlo malo produkta što sprječava daljnju fizikalnu karakterizaciju. FTIR analize pokazuju podudaranje u spektrima čistog i pročišćenog glicerola što potvrđuje uspješnost komercijalne metode pročišćavanja.

6. LITERATURA

- [1] 'Fossil fuel energy consumption in European countries. *Energy Procedia*, 153, 107–111 | 10.1016/j.egypro.2018.10.050'. Accessed: Apr. 25, 2024. [Online]. Available: https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610218308622?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=879fdb172fecc20a
- [2] 'Uredba o kakvoći biogoriva'. Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_141_2651.html
- [3] 'Biomass Energy'. Accessed: Apr. 25, 2024. [Online]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/biomass-energy/>
- [4] 'Biofuel Basics | Department of Energy'. Accessed: Apr. 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/biofuel-basics>
- [5] N. K. Patel and S. N. Shah, 'Biodiesel from Plant Oils', in *Food, Energy, and Water*, Elsevier, 2015, pp. 277–307. doi: 10.1016/B978-0-12-800211-7.00011-9.
- [6] 'Biodiesel | WTS Energy'. Accessed: Sep. 09, 2023. [Online]. Available: <https://www.wtsenergy.com/glossary/biodiesel/>
- [7] 'The Biodiesel Handbook', *The Biodiesel Handbook*, pp. 401–403, 2010, Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781893997622500140>
- [8] N. K. Patel and S. N. Shah, 'Biodiesel from Plant Oils', *Food, Energy, and Water: The Chemistry Connection*, pp. 277–307, Jan. 2015, doi: 10.1016/B978-0-12-800211-7.00011-9.
- [9] 'Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268 | 10.1016/j.rser.2004.09.002'. Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- [10] 'Glycerine: an overview terms technical data properties performance', 1990.
- [11] B. R. Bewley, A. Berkaliev, H. Henriksen, D. B. Ball, and L. S. Ott, 'Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents', *Fuel Processing Technology*, vol. 138, pp. 419–423, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.FUPROC.2015.05.025.
- [12] N. Izyan *et al.*, 'Glycerol In Food, Cosmetics And Pharmaceutical Industries: Basics And New Applications', *INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENTIFIC & TECHNOLOGY RESEARCH*, vol. 8, 2019, Accessed: Apr. 25, 2024. [Online]. Available: www.ijstr.org
- [13] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, 'Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 3, pp. 987–1000, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.11.010.
- [14] L. R. Kumar, S. K. Yellapu, R. D. Tyagi, and X. Zhang, 'A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production', *Bioresource Technology*, vol. 293. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122155.

- [15] 'Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164–1173 | 10.1016/j.rser.2014.10.091'. Accessed: Sep. 08, 2023. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114009162>
- [16] T. Attarbach, M. D. Kingsley, and V. Spallina, 'New trends on crude glycerol purification: A review', 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127485.
- [17] 'Leading Supplier Crude Glycerine 85% Min (Palm) - Chemtradeasia'. Accessed: May 03, 2024. [Online]. Available: <https://www.palm-chemicals.com/en/crude-glycerine-85-min-palm>
- [18] D. J. Ramon and G. Guillena, 'Deep eutectic solvents : synthesis, properties, and applications', p. 370.
- [19] 'Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(10), 2469–2477 | 10.1021/acssuschemeng.5b00532'. Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.5b00532>
- [20] P. Kalhor, K. Ghandi, B. Elorriaga, I. Hita, D. Olmo, and P. J. Deuss, 'catalysts Deep Eutectic Solvents as Catalysts for Upgrading Biomass', 2021, doi: 10.3390/catal11020178.
- [21] L. Kuzmanovski, 'Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa', Accessed: May 05, 2024. [Online]. Available: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:456928>
- [22] H. Kivelä *et al.*, 'Effect of Water on a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent', *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 126, no. 2, pp. 513–527, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACS.JPCB.1C08170/ASSET/IMAGES/LARGE/JP1C08170_0011.JPEG.
- [23] 'V. Jančíková and M. Jablonský, 'The acidity values of ternary DES-like mixtures based on choline chloride, lactic acid, and dihydric alcohols', *J Mol Liq*, vol. 389, p. 122846, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2023.122846.