

Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u predobradi otpadnih životinjskih masti i pročišćavanju sintetiziranog biodizela

A. Petračić,^a A. Sander,^{a*} M. Ćurić,^a D. Furač,^a
A. Šimičević^a i J. Parlov-Vuković^b

^aFakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

^bINA – Industrija nafte d. d., Lovinčićeva bb, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

U ovom je radu istražena mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala za ekstrakcijsku deacidifikaciju otpadnih životinjskih masti te uklanjanje glicerola i glicerida iz sirovog biodizela. Istraživanje je uključilo odabir povoljnog katalizatora te masenog omjera katalizatora, metanola i masti koji bi rezultirali najvećom konverzijom triglicerida u metilne estere masnih kiselina. Definirano je potrebno vrijeme pročišćavanja sirovog biodizela te optimalan maseni omjer otapala i sirovog biodizela. Ekstrakcijskom deacidifikacijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kalijeva karbonata uspješno je reducirana kiselost sirovine uz relativno mali utrošak otapala (maseni omjer otapala i masti: 0,25 : 1,00) i kratko vrijeme trajanja procesa (30 min). Kalijev hidroksid pokazao se kao učinkovitiji katalizator. Udio katalizatora u reakcijskoj smjesi utječe više na konverziju masti od udjela metanola. Udio glicerola i glicerida reduciran je ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kolin klorida na vrijednosti manje od standardom propisane vrijednosti (EN 14214:2019). Odabrano se otapalo pokazalo selektivnim zbog toga što nije došlo do redukcije udjela metilnih estera. Pri masenom omjeru otapala i biodizela 1 : 1 i 90 min trajanja ekstrakcije postignuti su najbolji rezultati. Pročišćeni biodizel također zadovoljava standard kvalitete s obzirom na udio estera, gustoću i viskoznost.

Ključne riječi

Biodizel, deacidifikacija, ekstrakcija, niskotemperaturna eutektička otapala, otpadne životinjske masti

1. Uvod

Tijekom posljednjeg desetljeća velika je pažnja usmjerena razvoju alternativnih goriva koja bi djelomično ili u potpunosti zamijenila postojeća fosilna goriva.¹ Najveći potencijal uočen je u biodizelu jer su dosadašnja istraživanja pokazala da se izgaranjem biodizela u velikoj mjeri smanjuju emisije štetnih plinova, tako da je danas biodizel najčešće rabljen obnovljivi izvor energije.² Osim smanjenih štetnih emisija, proizvodnja biodizela u velikoj će mjeri rasteretiti sektor prometa, odnosno njegovu ovisnost o fosilnim gorivima te potaknuti ekonomski razvoj, jer su sirovine dostupne, obnovljive i ekološki prihvatljive.³

Porast globalnih zahtjeva za proizvodnjom biodizela rezultira porastom interesa za uporabom otpadnih sirovina biljnog i životinjskog porijekla ili nejestivih ulja.⁴ U prilog primjene otpadnih ulja za prženje i otpadnih životinjskih masti ide i činjenica da se radi o sirovini koja je dostupna. Naime, stalni porast proizvodnje mesa i mesnih prerađevina rezultira i porastom količine otpada pogodnog za proizvodnju biodizela. S druge strane, velik broj restorana te industrijska proizvodnja prehrambenih proizvoda kontinuirano generiraju otpadno ulje za prženje, također jeftinu sirovinu, lako dostupnu u velikim količinama za proizvodnju biodizela.⁵ Ranije provedena istraživanja pokazala su da su otpadna jestiva ulja i životinjske masti pouzdane, dostupne i ekološki prihvatljive sirovine za proizvodnju biodizela.¹ Uporaba životinjskih masti kao sirovine za pro-

izvodnju biodizela ima ekonomske i ekološke prednosti u odnosu na dosad uglavnom uporabljena biljna ulja te ne dolazi u konflikt s proizvodnjom prehrambenih proizvoda.^{3,6} Glavni je nedostatak tih naprednih sirovina za proizvodnju biodizela previsok udio slobodnih masnih kiselina koje onemogućavaju jednostavnu konverziju triglicerida u estere masnih kiselina te česta prisutnost vode.^{4,7} Danas se na tržištu nalaze različite tehnologije za predobradu biljnih ulja i životinjskih masti koje su dostupne za komercijalnu proizvodnju. Udio slobodnih masnih kiselina, osim ekonomskog aspekta, utječe na odabir odgovarajuće metode predobrade.⁸ Najčešće primijenjene metode predobrade sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina su neutralizacija kiselina ili njihova esterifikacija s kiselim katalizatorima, iako se u maloj mjeri primjenjuje i vakuumska destilacija vodenom parom. Istražene su i neke alternativne metode predobrade sirovina kao što su transesterifikacija glicerolom, biološka predobrada mikroorganizmima ili enzimima, adsorpcija, ekstrakcija kapljevina-kapljevina ili ekstrakcija superkritičnim fluidima.⁹ Svaka od metoda ima svojih prednosti i nedostataka, a u većini slučajeva ekonomski aspekt diktira konačnu odluku vezanu za odabir metode predobrade.

Za separaciju neželjenih komponenata iz sirovine ekstrakcijom nužno je odabrati pogodno selektivno otapalo. Zakonska regulativa, propisi i EU direktive koje zahtijevaju da industrijski procesi generiraju minimalne količine otpadnih i toksičnih tvari, omogućile su razvoj novih ekološki prihvatljivih procesa i tehnologija. U posljednje je vrijeme razvoj zelenih tehnologija koje se zasnivaju na principima zelene kemije od posebnog značenja jer je izravno vezan

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Aleksandra Sander,
e-pošta: asander@fkit.hr

za zaštitu okoliša i smanjenje negativnog ljudskog utjecaja na okoliš.¹⁰ Zelene tehnologije omogućavaju upotrebu ekološki prihvatljivih otapala u različitim područjima gdje ona zamjenjuju komercijalno upotrebljavana hlapljiva organska otapala. Kao alternativa pojavljuju se eutektička otapala, odnosno smjese dvije ili tri ekonomski i ekološki prihvatljive komponente s temperaturom taljenja nižom od temperature taljenja pojedinačnih komponenata.¹¹ Primjena eutektičkih otapala istraživana je u različitim procesima zbog njihovih iznimnih svojstava od kojih su najvažnija: jednostavna priprava iz ekološki prihvatljivih sirovina, nehlapljivost, toplinska i kemijska stabilnost, netoksičnost, biorazgradljivost i nezapaljivost te sposobnost otapanja različitih vrsta organskih, anorganskih i polimernih spojeva.¹¹⁻¹³ Tu je potrebno naglasiti i mogućnost podešavanja svojstava jednostavnom kombinacijom različitih soli i donora vodikove veze. Zbog zanemarivog utjecaja na okoliš i jednostavne i jeftine pripreve, eutektička otapala zanimljiva su i na istraživačkoj i na industrijskoj razini.¹⁴ Vezano za primjenu eutektičkih otapala u procesu predobrade sirovina, prema dostupnim literaturnim podatcima eutektičke smjese nisu upotrebljavane kao selektivna otapala u procesu ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz sirovina različitog porijekla. Međutim, istražena je njihova upotreba u procesu predobrade sirovine s povišenim udjelom slobodnih masnih kiselina esterifikacijom, pri čemu su eutektička otapala imala ulogu katalizatora. Eutektičke su smjese uglavnom upotrebljavane kao katalizatori u procesu esterifikacije palmitinske kiseline¹⁵ te esterifikacije palmina ulja.^{16,17}

U okviru ovog rada istražiti će se mogućnost primjene prethodno pripremljenih niskotemperaturnih eutektičkih otapala kao selektivnih otapala za ekstrakciju suviška slobodnih masnih kiselina iz otpadnih životinjskih masti te pročišćavanje sirovog biodizela.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Otpadna životinjska mast nabavljena je u Agroproteinki d. d. S obzirom na to da je mast u čvrstom stanju, prije predobrade je otopljena uz miješanje na 60 °C. Nakon sat vremena, tijekom kojeg je uklonjena i eventualno prisutna voda, mast je profiltrirana sa svrhom uklanjanja zaostalih čvrstih čestica. Kemikalije upotrijebljene za pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala (kalijev karbonat, kolin klorid i etilen glikol) te oba katalizatora (KOH i NaOH) sušene su 8 sati pod vakuumom pri 60 °C. Ostale kemikalije upotrijebljene su bez prethodne obrade.

2.2. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Za ekstrakcijsku deacidifikaciju upotrijebljeno je niskotemperaturno eutektičko otapalo kalijev karbonat : etilen glikol (molni omjer, 1 : 10) a za pročišćavanje sirovog biodizela kolin klorid : etilen glikol (molni omjer, 1 : 2,5). Osušene komponente otapala izvagane su u definiranom omjeru te zagrijavane (40 mbar i 60 °C) na rotacijskom isparivaču (IKA RV 10, rotary evaporator, basic) opremljenom vaku-

umskom pumpom (KNF LAB LABOPORT) do dobivanja homogene kapljevine.

2.3. Sinteza biodizela

Na početku je ispitano koji je katalizator (KOH ili NaOH) učinkovitiji za sintezu biodizela iz otpadne životinjske masti pa je sinteza provedena pri masenom omjeru katalizator : metanol : mast = 1 : 40 : 100. Nakon toga su eksperimenti provedeni pri različitim masenim omjerima katalizatora, metanola i masti sa svrhom odabira optimalnog uvjeta sinteze biodizela. Reakcija transesterifikacije provodi se 3 sata uz miješanje na magnetskoj miješalici uz kontrolu temperature (LLG-uniSTIRRER 3, LLG-Labware) pri temperaturi od 60 °C. Biodizel i glicerol separirani su u centrifugi (Tehtnica Centric 322 A) 4 min pri 3000 o min⁻¹.

2.4. Pročišćavanje otpadne životinjske masti i sirovog biodizela

Otpadna životinjska mast pročišćena je procesom ekstrakcijske deacidifikacije pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kalijeva karbonata u masenim omjerima otapala i sirovine 0,1 : 1 i 1 : 4 pri temperaturi od 60 °C. Sirovi biodizel pročišćen je pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kolin klorida pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su provedena pri različitim masenim omjerima otapala i biodizela te različitim vremenima ekstrakcije. Pročišćavanje sirovine i biodizela provedeno je uz miješanje na magnetskoj miješalici a faze su separirane centrifugiranjem.

Efikasnost ekstrakcije, ε , izračunata je primjenom jedn. (1).

$$\varepsilon = \frac{KB_0 - KB_1}{KB_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je ε efikasnost u % a KB_0 i KB_1 kiselinski broj masti prije i nakon ekstrakcije u mg KOH/g masti.

2.5. Određivanje kiselinskog broja

Otpadnoj životinjskoj masti prije i nakon ekstrakcijske deacidifikacije eksperimentalno je određen kiselinski broj titracijom s 0,1 M otopinom KOH u etanolu uz fenolftalein kao indikator prema metodi ISO 660:2009.

2.6. Karakterizacija masti i biodizela

Gustoća biodizela mjerena je pri 15 i 40 °C i pri atmosferskom tlaku pomoću densitometra (METTLER TOLEDO Densito 30PX). Viskoznost biodizela mjerena je pri 40 °C i pri atmosferskom tlaku pomoću viskozimetra (BROOKFIELD DV-III ULTRA). FTIR analiza masti i biodizela provedena je na uređaju Bruker VERTEX 70. ¹H NMR spektri snimljeni su na uređaju Bruker Avance 300. Uzorci su snimani u deuteriranom kloroformu uz tetrametil silan (TMS) kao unutarnji standard. Udio slobodnog i ukupnog glicerola te zaostalih glicerida određen je plinskom kromatografijom na

uređaju Scion 436-GC uz softverski sustav Compass CDS. Plinski kromatograf opremljen je plameno-ionizacijskim detektorom, autosamplerom, temperaturno programabilnim injektorom te kolonom MXT Biodiesel TG. Kalibracija i analize provedene su u skladu s normom HRN EN 14105.

3. Rezultati i rasprava

U ovom je radu istražena mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala za pročišćavanje otpadne životinjske masti i sirovog biodizela te je istražen utjecaj masenog omjera katalizatora, metanola i masti na konverziju triglicerida u metilne estere masnih kiselina.

3.1. Ekstrakcijska deacidifikacija

Kako bi se utvrdilo je li sirovina pogodna za transesterifikaciju u prisutnosti bazičnih katalizatora, određen je kiselinski broj sirovine. Kiselinski broj otpadne životinjske masti iznosio je 26,63 mg KOH/g masti, što je znatno više od dopuštenih 2 mg KOH/g masti te je sirovina povrgnuta ekstrakcijskoj deacidifikaciji. U tu je svrhu upotrijebljeno niskotemperaturno eutektičko otapalo kalijev karbonat : etilen glikol (1 : 10) s obzirom na to da se to otapalo pokazalo pogodnim za deacidifikaciju već pri malom utrošku otapala.¹⁸ Pri masenom omjeru otapala i masti, 0,1 : 1 kiselinski broj smanjen na 0,37 mg KOH/g masti no vrijeme trajanja ekstrakcije bilo je 5 sati. Porastom masenog omjera otapala i masti na 1 : 4 kiselinski broj se smanjio na 1,1 mg KOH/g masti tijekom 30 min. Nakon deacidifikacije, pomiješana su dva uzorka pročišćene životinjske masti a kiselinski broj smjese bio je 0,59 mg KOH/g masti.

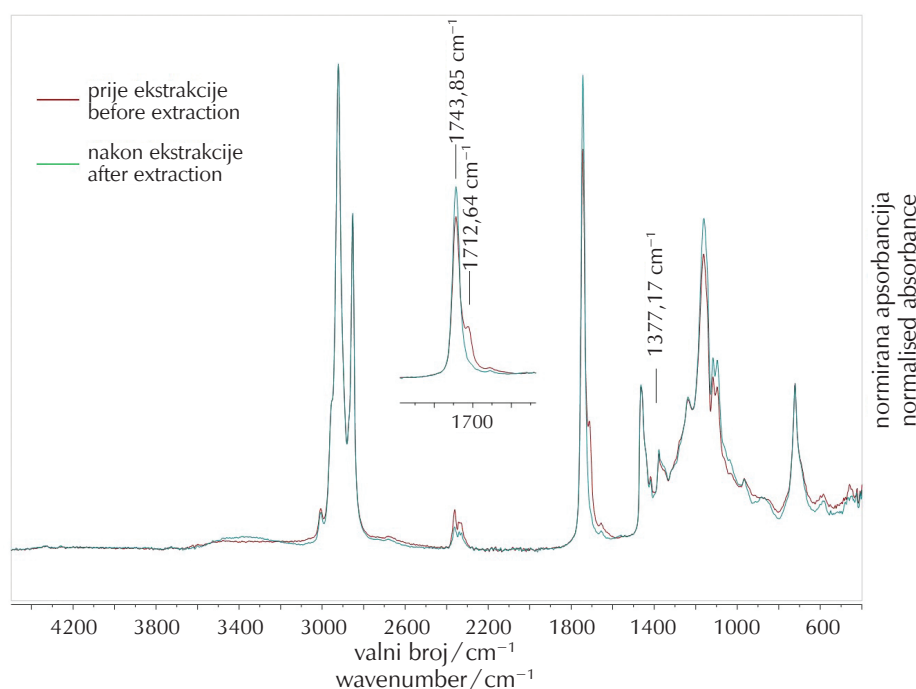
FTIR spektri masti prije i nakon deacidifikacije prikazani su na slici 1. Na oba se spektra mogu uočiti pikovi karakteristični za alkoholnu OH skupinu (široki brijeg u intervalu od oko 3000 do 3600 cm^{-1}), te estersku skupinu na 1743,85 cm^{-1} te pik na 1377,17 cm^{-1} koji odgovarala glicerolnoj skupini O-CH₂ (mono-, di- i triglicerida).¹⁹ Na spektru otpadne životinjske masti prije deacidifikacije može se uočiti pik na valnom broju 1712,64 cm^{-1} koji pripada slobodnim masnim kiselinama a jasnije je uočljiv na uvećanom dijelu spektra. Na spektru pročišćene masti pika na navedenoj valnoj duljini nema, što znači da je udio slobodnih masnih kiselina reduciran u velikoj mjeri. Osim toga, na FTIR spektru pročišćenog ulja ne nalazi se pik na oko 1569 cm^{-1} koji bi upućivao na neutralizaciju slobodnih masnih kiselina i nastajanje njihovih soli,²⁰ što potvrđuje da je redukcija koncentracije slobodnih masnih kiselina posljedica međufaznog prijenosa tvari tijekom ekstrakcije.

3.2. Sinteza biodizela

Kako bi se utvrdilo koji je katalizator učinkovitiji, transesterifikacija je provedena pri istim masenim omjerima katalizatora, metanola i masti (1 : 40 : 100) uz KOH i NaOH. Nakon uklanjanja glicerola biodizelima su snimljeni ¹H NMR spektri, na temelju kojih je procijenjen udio FAME u biodizelu primjenom jedn. (2).²¹

$$\% \text{FAME} = 100 \cdot \frac{2 \cdot \text{AMe}}{3 \cdot \text{ACH}_2} \quad (2)$$

Naime, vrijednosti integrala pikova koji odgovaraju metoksi grupi estera (-CO(CH₃)O) na 3,66 ppm (AMe) i α -me-

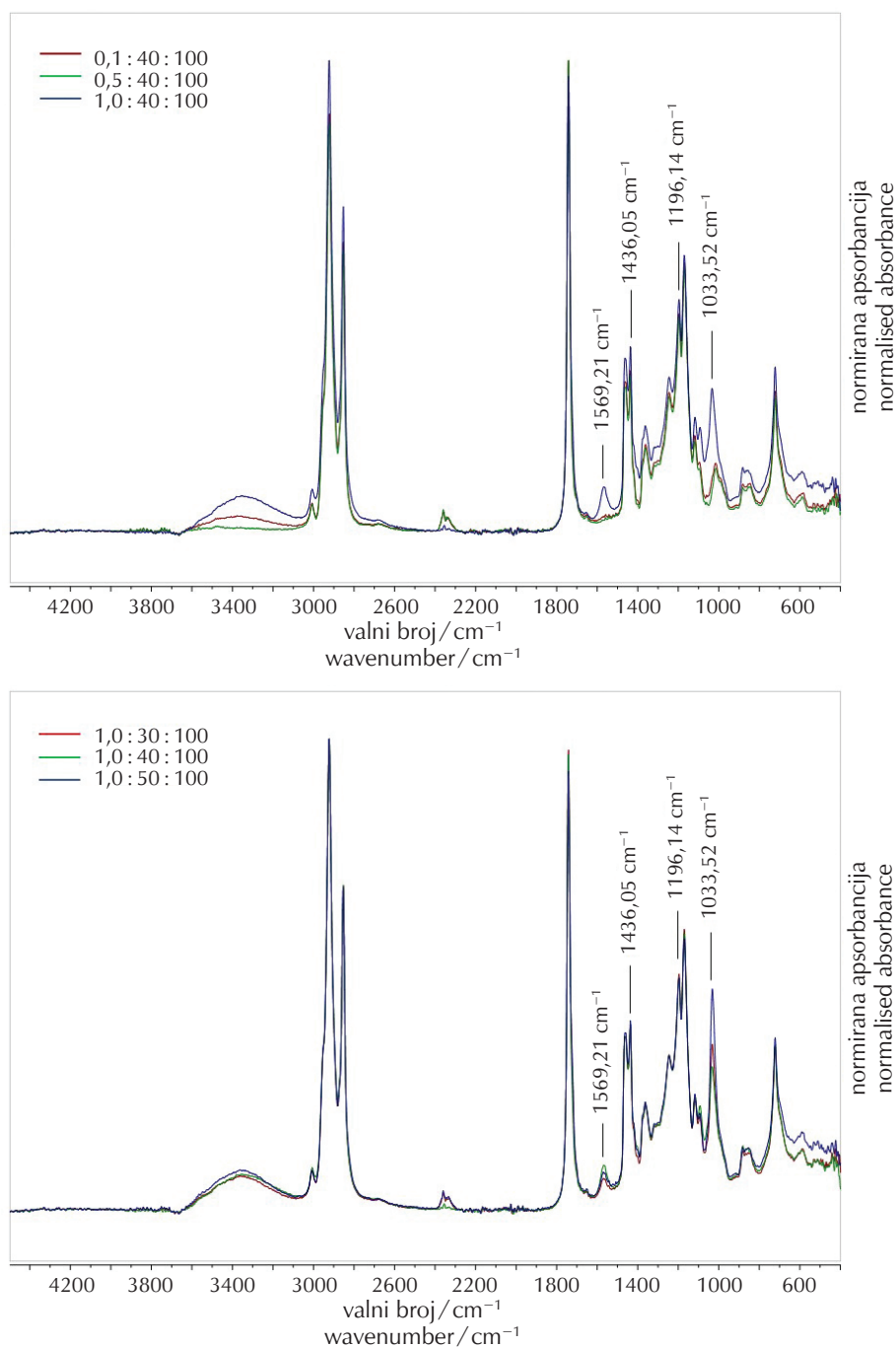


Slika 1 – FTIR spektri otpadne životinjske masti prije i nakon ekstrakcije
Fig. 1 – FTIR spectra of waste animal fat before and after extraction

tilenskoj grupi estera ($-\text{CH}_2\text{COOR}$) na 2,30 ppm (ACH_2) omogućavaju procjenu udjela FAME u biodizelu.

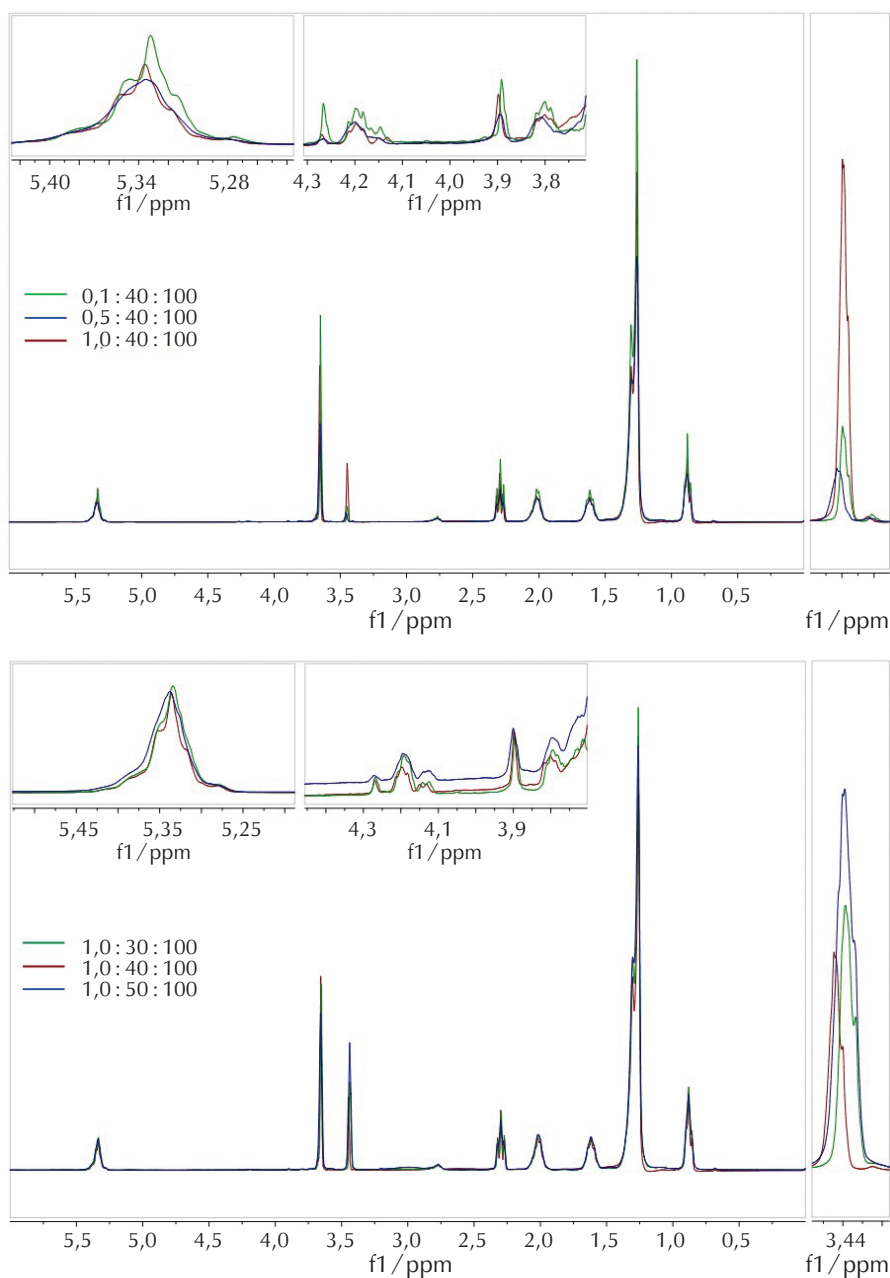
U navedenim reakcijskim uvjetima upotrebom oba katalizatora sintetiziran je biodizel sadržaja FAME većeg od minimalne propisane vrijednosti ($> 96,5\%$). Udio FAME u biodizelu uz KOH odnosno NaOH iznosio je 98,38 % odnosno 97,14 %. S obzirom na to da je brzina otapanja KOH u metanolu znatno veća od brzine otapanja NaOH, za daljnje istraživanje odabran je KOH kao katalizator.

Odabir optimalnog masenog omjera katalizatora, metanola i masti uključio je istraživanje utjecaja masenog omjera na udio FAME u sintetiziranom biodizelu. U prvom setu eksperimenata istražen je utjecaj masenog udjela katalizatora a u drugom masenog udjela metanola, a FTIR i ^1H NMR spektri nepročišćenih biodizela prikazani su na slikama 2 i 3. Ne uočavaju se nikakve znatne razlike u spektrima biodizela sintetiziranim pri različitim reakcijskim uvjetima. Dobiveni FTIR spektri karakteristični su



Slika 2 – FTIR spektri biodizela sintetiziranog pri različitim masenim omjerima katalizatora, metanola i otpadne životinjske masti

Fig. 2 – FTIR spectra of biodiesels synthesised at different mass ratios of catalyst, methanol, and waste animal fat



Slika 3 – ^1H NMR spektri biodizela sintetiziranog pri različitim masenim omjerima katalizatora, metanola i otpadne životinjske masti

Fig. 3 – ^1H NMR spectra of biodiesels synthesised at different mass ratios of catalyst, methanol, and waste animal fat

za biodizel s pikom esterske skupine pri valnom broju od $1743,85\text{ cm}^{-1}$, pikom na $1436,05\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara asimetričnom rastezanju $-\text{CH}_3$ skupine te pikom na $1196,14\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara rastezanju $\text{O}-\text{CH}_3$ skupine. Prisutnost alkohola (glicerol i metanola) potvrđena je pikom karakterističnim za rastezanje $\text{O}-\text{H}$ skupine (široki brijeg u intervalu od oko 3000 do 3600 cm^{-1}) te pikom na $1033,52\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara $\text{C}-\text{O}$ rastezanju zaostalog metanola,²² što ukazuje na potrebu pročišćavanja biodizela. Osim toga, pri najvećoj masi dodanog katalizatora i svim istraživanim udjelima metanola uočava se pik na $1569,21\text{ cm}^{-1}$ koji odgovara karboksilatnom ionu u solima masnih kiselina.²⁰ To znači da u prisustvu suviška katali-

zatora dolazi do neutralizacije zaostalih slobodnih masnih kiselina u otpadnoj životinjskoj masti. Usporede li se FTIR spektri otpadne životinjske masti (slika 1) sa spektrima sintetiziranih biodizela jasno je uočljivo da se spektri razlikuju u intervalu valnih duljina između 1500 do 900 cm^{-1} . Na spektrima masti izostaju pikovi karakteristični za biodizel ($1436,05\text{ cm}^{-1}$, $1196,14\text{ cm}^{-1}$) te pik karakterističan za metanol, dok se na spektrima biodizela ne uočavaju pikovi karakteristični za mast ($1377,17\text{ cm}^{-1}$) i slobodne masne kiseline ($1712,64\text{ cm}^{-1}$). Na ^1H NMR spektrima biodizela može se uočiti pik karakterističan za estersku skupinu (pri $3,64\text{ ppm}$) te pik karakterističan za alkohole, odnosno glicerol i metanol, pri $3,45\text{ ppm}$. Na znatno uvećanim di-

jelovima spektra nalaze se pikovi karakteristični za trigliceride (TG) oko 5,27 ppm, trigliceride (TG), digliceride (DG) i monogliceride (MG) u intervalu od 3,75 do 4,35 ppm i već spomenuti pik karakterističan za alkohole.^{23,24} Procijenjeni udjeli FAME u biodizelu prikazani su u tablici 1. Za sve provedene eksperimente, osim pri najmanjem udjelu katalizatora, dobiven je biodizel s udjelom FAME većim od minimalne propisane vrijednosti. Porastom udjela katalizatora i metanola u reakcijskoj smjesi raste udio FAME u biodizelu, pri čemu je utjecaj katalizatora izraženiji od utjecaja metanola.

Tablica 1 – Udio FAME u biodizelu procijenjen na temelju ¹H NMR spektara i jed. (3)

Table 1 – FAME content in biodiesels evaluated from ¹H NMR spectra and Eq. (3)

Maseni omjer KOH : metanol : mast Mass ratio KOH : methanol : fat	% FAME
0,1 : 40 : 100	95,75
0,5 : 40 : 100	97,03
1,0 : 40 : 100	98,38
1,0 : 30 : 100	97,87
1,0 : 50 : 100	98,84

3.4. Pročišćavanje sirovog biodizela

S obzirom na to da su ¹H NMR i FTIR spektri dokazali da se u sirovom biodizelu nalaze neizreagirani gliceridi (TG, DG i MG) kao i zaostali alkoholi (glicerol i eventualno metanol), bilo ga je potrebno pročititi. Uklanjanje zaostalih neželjenih komponenata provedeno je ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kolin klorida koje se prethodno pokazalo kao pogodno otapalo za uklanjanje glicerola i glicerida iz sirovog biodizela.²⁵ Biodizel je sintetiziran pri masenom omjeru KOH : metanol : mast = 1 : 40 : 100. Kako je biodizel ostao u kapljevitom stanju, ekstrakcija je provedena pri sobnoj temperaturi. Istražen je utjecaj masenog omjera otapala i biodizela

uz vrijeme trajanja ekstrakcije od 60 min te utjecaj vremena trajanja ekstrakcije pri masenom omjeru otapala i biodizela 1 : 1, a rezultati su prikazani u tablici 2. Početni udio FAME u sirovom biodizelu bio je 97,06 %. Porastom masenog omjera otapala i biodizela te vremena trajanja procesa uočava se blag porast udjela FAME u biodizelu, što ukazuje na uklanjanje nečistoća iz sirovog biodizela.

Tablica 2 – Utjecaj masenog omjera otapala i biodizela te vremena trajanja ekstrakcije na udio FAME u pročišćenim biodizelima

Table 2 – Influence of solvent and biodiesel mass ratio and extraction time on FAME content in purified biodiesels

Uvjet provedbe procesa Process condition		% FAME
Maseni omjer otapalo : biodizel Mass ratio solvent : biodiesel	0,10 : 1,00	97,35
	0,25 : 1,00	97,51
	0,50 : 1,00	98,46
	1,00 : 1,00	98,89
Vrijeme trajanja ekstrakcije / min Extraction time / min	45	98,66
	60	98,89
	75	98,92
	90	98,99

Kako bi se potvrdila ekstrakcija glicerola i eventualno glicerida, odabrani su uzorci analizirani plinskom kromatografijom. Analiziran je jedan uzorak prije ekstrakcije te tri uzorka nakon ekstrakcije. Odabrani su uzorci pri najmanjem i najvećem masenom omjeru DES : BD uz vrijeme trajanja ekstrakcije od 60 min te uzorak nakon ekstrakcije koja je trajala 90 min. Efikasnost ekstrakcije glicerola i glicerida računata je primjenom jedn. (1) s time da su u jednadžbu umjesto kiselinških brojeva sirovine prije i nakon deacidifikacije uvrštene koncentracije istraživanih komponenti. Dobiveni su rezultati prikazani u tablici 3. Sirovi biodizel sadrži previsoku koncentraciju slobodnog i ukupnog glicerola. Nakon ekstrakcije, pri svim odabranim uvjetima koncentracija slobodnog glicerola smanjila se ispod propisane granice, čime je zadovoljen uvjet kvalitete vezan za sadržaj

Tablica 3 – Koncentracija glicerola i glicerida u biodizelu prije i nakon ekstrakcije (maseni udio)

Table 3 – Concentration of glycerol and glycerides before and after extraction (mass fraction)

Uzorak Sample	Slobodni glicerol Free glycerol %/m/m	MG %/m/m	DG %/m/m	TG %/m/m	Ukupni glicerol Total glycerol %/m/m
Prije ekstrakcije Before extraction	0,0672	0,5624	0,1850	0,1304	0,2510
DES:BD = 0,1 : 1 t = 60 min	0,0072	0,6410	0,1610	0,1388	0,2086
DES:BD = 1 : 1 t = 60 min	0,0076	0,6164	0,1740	0,1250	0,2030
DES:BD = 1 : 1 t = 90 min	0,0062	0,6080	0,1606	0,1168	0,1968
EN 14214:2019	0,02	0,80	0,20	0,20	0,25

glicerola i glicerida u biodizela (EN 14214:2019). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da odabrano otapalo učinkovito reducira koncentraciju di- i triglicerida i slobodnog glicerola. Mali porast koncentracije monoglicerida posljedica je promjene sastava biodizela zbog ekstrakcije di- i triglicerida i slobodnog glicerola. Pri masenom omjeru otapala i biodizela 1 : 1 i 90 min trajanja ekstrakcije postignuti su najbolji rezultati. Tako je efikasnost ekstrakcije slobodnog glicerola, di- i triglicerida te ukupnog glicerola 90,77 %, 13,19 %, 10,43 % i 21,59 %.

Tablica 4 – Gustoća i viskoznost pročišćenog biodizela (DES:BD = 1 : 1; t = 90 min)

Table 4 – Density and viscosity of purified biodiesel (DES:BD = 1 : 1; t = 90 min)

Svojstvo Property	Pročišćeni biodizel Purified biodiesel
gustoća pri 15 °C/g cm ⁻³ density at 15 °C/g cm ⁻³	0,8757
gustoća pri 40 °C/g cm ⁻³ density at 40 °C/g cm ⁻³	0,8673
dinamička viskoznost/Pa s dynamic viscosity/Pa s	0,0042
kinematička viskoznost/mm ² s ⁻¹ kinematic viscosity/mm ² s ⁻¹	4,8

Kako bi se utvrdilo zadovoljava li biodizel kvalitetu s obzirom na gustoću, viskoznost i kiselinski broj, eksperimentalno su određene gustoća pri 15 °C i viskoznost pri 40 °C pročišćenog biodizela a rezultati su prikazani u tablici 4. Gustoća pri 40 °C dodatno je izmjerena kako bi se mogla izračunati kinematička viskoznost biodizela. Prema europskoj normi EN 14214, propisane gustoće biodizela moraju biti unutar granica 0,8600 – 0,9000 g cm⁻³, a kinematička viskoznost mora biti u granicama 3,50 – 5,00 mm² s⁻¹. Gustoća i viskoznost pročišćenog biodizela zadovoljavaju standard kvalitete. Veća vrijednost viskoznosti prije pročišćavanja potvrđuje snižavanje koncentracije glicerola i glicerida. Naime, viskoznosti glicerola i glicerida znatno su veće od viskoznosti biodizela. Na primjer, viskoznost glicerola pri 40 °C je 0,401 Pa s, a biodizela 0,0042 Pa s.

Komercijalne metode deacidifikacije ulja i masti iako imaju niz prednosti od kojih je najznačajnija dobivanje visokokvalitetnih ulja, limitirane su često gubitkom neutralnih ulja i nastajanjem sapuna (kemijska neutralizacija) te kvašenjem kvalitete ulja osjetljivih na povišene temperature (fizikalna neutralizacija).⁸ Što se tiče komercijalnih metoda pročišćavanja biodizela, najčešće se primjenjuju metode mokrog i suhog ispiranja. Mokrim ispiranjem vodom ili smjesom vode i organskog otapala troše se velike količine deionizirane vode, što poskupljuje proces proizvodnje biodizela jer zahtijeva sušenje te rezultira nastajanjem velike količine otpadnih voda koje je potrebno tretirati. Osim toga postoji mogućnost stvaranja FFA hidrolizom estera te emulzija. Metode suhog ispiranja (adsorpcija ili ionska izmjena) zahtijevaju dodatnu opremu i predobradu sirovine te rezultiraju nastajanjem čvrstog otpada a pročišćeni bio-

dizel često ne zadovoljava standard kvalitete.²⁶ S obzirom na to da se niskotemperaturna eutektička otapala mogu dizajnirati za željenu svrhu, mogućnost višestruke upotrebe otapala bez prethodne regeneracije, potrebu za malim utroškom otapala te mogućnost provođenja procesa pri niskoj temperaturi i atmosferskom tlaku, njihova primjena u procesima pročišćavanja sirovine i biodizela je opravdana. Problem predstavlja nepostojanje adekvatne metode regeneracije, što se djelomično može riješiti višestrukou upotrebom otapala. Dodatkom opreme za ekstrakciju postojeća industrijska postrojenja mogla bi se nadograditi i omogućiti primjenu navedene metode.

4. Zaključak

Niskotemperaturno eutektičko otapalo na bazi kalijeva karbonata pogodno je za deacidifikaciju niskokvalitetnih otpadnih životinjskih masti. KOH se pokazao kao bolji katalizator zbog nešto veće efikasnosti i znatno veće brzine otapanja u metanolu. Biodizel je uspješno sintetiziran iz otpadnih životinjskih masti i na sobnoj temperaturi nalazi se u kapljevitom agregatnom stanju. Udio katalizatora više utječe od udjela metanola u reakcijskoj smjesi na konverziju masti u biodizel. Niskotemperaturno eutektičko otapalo na bazi kolin klorida učinkovito je za pročišćavanje sirovog biodizela. Pročišćeni biodizel zadovoljava kvalitetom s obzirom na gustoću, viskoznost, udio estera te glicerida, slobodnog i ukupnog glicerola.

Literatura References

1. J. Dufour, D. Iribarren, Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich wastes, *Renew. Energ.* **38** (1) (2012) 155–162, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.07.016>.
2. M. Guru, A. Koca, O. Can, C. Çınar, F. Şahin, Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine, *Renew. Energ.* **35** (3) (2010) 637–643, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.011>.
3. R. Chakraborty, A. K. Gupta, R. Chowdhury, Conversion of slaughterhouse and poultry farm animal fats and wastes to biodiesel: Parametric sensitivity and fuel quality assessment, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **29** (2014) 120–134, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.082>.
4. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, D. Gaetano, A. Garcia Agreda, Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (15) (2007) 5113–5121, doi: <https://doi.org/10.1021/ie061642j>.
5. P. Adewale, M.-J. Dumont, M. Ngadi, Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **45** (2015) 574–588, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.039>.
6. R. Behçet, H. Oktay, A. Çakmak, H. Aydın, Comparison of exhaust emissions of biodiesel–diesel fuel blends, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **46** (2015) 157–165, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.015>.

7. M. Chai, Q. Tu, M. Lu, Y. J. Yang, Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry, *Fuel Process. Technol.* **125** (2014) 106–113, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.025>.
8. B. M. Bhosle, R. Subramanian, New approaches in deacidification of edible oils – a review, *J. Food. Eng.* **69** (4) (2005) 481–494, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfood-eng.2004.09.003>.
9. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljković, Y.-T. Hung, Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **32** (2014) 238–254, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.
10. M. Hayyan, M. A. Hashim, A. Hayyan, M. A. Al-Saadi, I. M. AlNashef, M. E. S. Mirghani, O. K. Sahee, Are deep eutectic solvents benign or toxic?, *Chemosphere* **90** (7) (2013) 2193–2195, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.004>.
11. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, M. D. Mantle, Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chem.* **13** (82) (2011) 82–90, doi: <https://doi.org/10.1039/C0GC00395F>.
12. A. Pandey, S. Pandey, Solvatochromic Probe Behavior within Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Effect of Temperature and Water, *J. Phys. Chem. B* **118** (50) (2014) 14652–14661, doi: <https://doi.org/10.1021/jp510420h>.
13. S. P. Verevkin, A. Y. Sazonova, A. K. Frolkova, D. H. Zaitsau, I. V. Prikhodko, C. Held, Separation Performance of BioRenewable Deep Eutectic Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** (13) (2015) 3498–3504, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00357>.
14. S. Tang, G. A. Baker, H. Zhao, Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 4030–4066, doi: <https://doi.org/10.1039/C2CS15362A>.
15. B. Tang, Y. J. Lee, H. E. Park, K. H. Row, Pretreatment of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid in Brønsted–Lowry Acid Based Deep Eutectic Solvents, *Anal. Lett.* **47** (14) (2014) 2443–2450, doi: <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.908386>.
16. A. Hayyan, M. A. Hashim, F. S. Mjalli, M. Hayyan M., I. M. Al Nashef, A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil, *Chem. Eng. Sci.* **92** (2013) 81–88, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.024>.
17. A. Hayyan, M. A. Hashim, M. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. Al-Nashef, A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent, *J. Clean. Prod.* **65** (2014) 246–251, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.031>.
18. A. Petračić, A. Sander, N. Nascimento Mrakovčić, T. Posedi, D. Židanić, (2018, January). Extractive deacidification of coffee oil with deep eutectic solvents. *Proceedings of Natural Resources, Green Technology & Sustainable Development/3*. Zagreb, Hrvatska, 5. – 9. 6. 2018.
19. S. N. Rabelo, V. P. Ferraz, L. S. Oliveira, A. S. Franca, FTIR analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **6** (12) (2015) 964–969, doi: <https://doi.org/964-969.10.7763/IJESD.2015.V6.730>.
20. A. A. Ismail, F. R. Van de Voort, G. Emo, J. Sedman, Rapid quantitative determination of free fatty acids in fats and oils by Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70** (4) (1993) 335–341, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02552703>.
21. D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Q. B. Reiznautt, D. D. Martini, F. M. Dalcin, A transesterification double step process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides, *Fuel Process. Technol.* **90** (4) (2009) 599–605, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.12.011>.
22. P. Deepayan, P. K. Karar, Utilising FTIR and gas chromatograph for optimizing lipid extraction for biodiesel production from domestic sewage sludge and food waste, *Res. J. Chem. Environ.* **21** (8) (2017) 26–36.
23. J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ¹H NMR spectroscopy, *Energy Fuels* **23** (4) (2009) 2273–2277, doi: <https://doi.org/10.1021/ef801011v>.
24. B. Nieva-Echevarría, E. Goicoechea, M. J. Manzanos, M. D. Guillén, A method based on ¹H NMR spectral data useful to evaluate the hydrolysis level in complex lipid mixtures, *Food Res. Int.* **66** (2014) 379–387, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.031>.
25. A. Petračić, A. Sander, L. Magić, Separation of Free Glycerol and Glycerides from Biodiesel by Means of Liquid-Liquid Extraction, *Sci. J. Energy Eng.* **5** (4) (2017) 87–94, doi: <https://doi.org/10.11648/j.sjee.20170504.12>.
26. I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, N. M. N. Sulaiman, Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Appl. Energy* **88** (2011) 4239–4251, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>.

EXTENDED ABSTRACT

Deep Eutectic Solvents for Purification of Waste Animal Fats and Crude Biodiesel

Ana Petračić,^a Aleksandra Sander,^{a*} Marija Ćurić,^a Dora Furač,^a
Albina Šimičević,^a and Jelena Parlov-Vuković^b

Given the fact that biodiesel produced from oil used in the food industry is not competitive with fossil-based diesel, it is necessary to use cheaper raw materials for its production. Thereby, waste edible oil, by-products of the manufacturing process of edible oils, inedible oils, and waste animal fat are considered the economically acceptable raw materials.

The goal of this work was to investigate the applicability of deep eutectic solvents for extractive deacidification of waste animal fats and removal of glycerol and glycerides from crude biodiesel. Extractive deacidification of waste animal fat was conducted using deep eutectic solvent potassium carbonate – ethylene glycol (1 : 10, mol.), and it was used in mass ratio 1 : 4 (solvent : fat), at 60 °C for 30 min. Total acid number was reduced from 26.63 to 1.1 mg KOH/g fat. After purification of the feedstock, biodiesel was synthesised with different catalysts (KOH and NaOH), and KOH exhibited better conversion; therefore it was chosen for further experiments. In order to define the optimal reaction conditions, the influence of mass ratio catalyst : methanol : fat on the conversion of triglycerides into fatty acid methyl esters was investigated. At all reaction conditions, high quality biodiesel was obtained, *i.e.*, the ester content was above the EN 14214 limit (96.5 %). The influence of catalyst load was greater than of methanol. At the highest concentration of catalyst, neutralisation of free fatty acids occurred.

Biodiesel synthesised at 1 : 40 : 100 (KOH : methanol : fat) was chosen as the best, and was used for further experiments – extraction of glycerol and glycerides from crude biodiesel. For that purpose, deep eutectic solvent choline chloride – ethylene glycol (1 : 2.5, mol.) was used. The influence of mass ratio solvent : biodiesel and extraction duration was investigated. Increase in mass ratio and extraction duration resulted in a slight increase in ester content. To confirm the removal of glycerol and unreacted glycerides, samples of biodiesel before and after extraction were analysed by gas chromatography. Three samples after extraction were chosen – one at the lowest and one at the highest mass ratio of solvent to biodiesel, and one at the highest duration of extraction. Crude biodiesel contained too high concentrations of free and total glycerol. After extraction for 90 min, a significant reduction was observed – the extraction efficiencies for free glycerol, diglycerides, triglycerides, and total glycerol were: 90.77 %, 13.19 %, 10.43 %, and 21.59 %, respectively. The content of glycerol and glycerides after extraction was well below the EN 14214 limit. Density and viscosity of biodiesel were within the range defined by the European standard EN 14214.

Keywords

Biodiesel, deacidification, deep eutectic solvents, extraction, waste animal fats

^a Faculty of Chemical Engineering and
Technology
University of Zagreb
Marulićev trg 19
10000 Zagreb, Croatia

^b INA – Industrija nafte d. d.
Lovinčićeva bb
10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper
Received July 19, 2019
Accepted September 4, 2019