

Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavima s butilnim esterima masnih kiselina sintetiziranih iz suncokretovog, repičinog i kokosovog ulja

Grahovac, Patrik

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:874143>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Patrik Grahovac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

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

Kandidat **Patrik Grahovac**

Predao je izrađen završni rad dana: 4. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, znanstvena suradnica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Kristina Tolić Čop, viša asistentica, 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: 9. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Patrik Grahovac

**RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA U SUSTAVIMA S
BUTILNIM ESTERIMA MASNIH KISELINA SINTETIZIRANIH IZ
SUNCOKRETOVOG, REPIČINO I KOKOSOVOG ULJA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Kristina Zagajski Kučan

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, viša asistentica
2. izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna
3. doc. dr. sc. Anita Šalić

Zagreb, srpanj 2024.

SAŽETAK RADA

Zadatak ovog rada je eksperimentalno odrediti ravnotežu kapljevina-kapljevina u dvokomponentnim i pseudotrokomponentnim sustavima s butilnim esterima masnih kiselina (eng. *fatty acid butyl ester*, FABE) sintetiziranih iz suncokretovog, kokosovog i repičinog ulja u svrhu ispitivanja utjecanja sastava biodizela na fazno ponašanje. U sustavima glicerol – voda – FABE, butanol – voda – FABE i voda – glicerol – FABE eksperimentalno je određeno fazno ponašanje koje je prikazano u trokutnim dijagramima odgovarajućim binodalnim krivuljama, ravnotežnim sastavima i veznim linijama. Ravnoteža je određena pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Također su izmjerena fizikalno-kemijska svojstva biodizela, viskoznost, gustoća, površinska napetost i tečište. Uz navedena mjerenja, biodizel je ispitan i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC), te termogravimetrijom (eng. *thermogravimetry*, TGA). Metodom plinske kromatografije ispitan je sastav biodizela te prisutnost nečistoća i neizreagiranih reaktanata reakcije sinteze. Utvrđena je potpuna mješljivost u dvokomponentnim sustavima voda – glicerol i glicerol – butanol te djelomična mješljivost u sustavu voda – butanol. Također je potvrđena potpuna nemješljivost biodizela s vodom i glicerolom. Sastav biodizela nema utjecaj na fazno ponašanje, već samo na fizikalna svojstva biodizela.

Ključne riječi: transesterifikacija, butilni ester masnih kiselina, ravnoteža kapljevina-kapljevina, binodalna krivulja, ravnotežni sastavi, trokutni dijagram

ABSTRACT

The main goal of this work was experimental determination of the liquid-liquid equilibrium in binary and pseudo ternary systems with fatty acid butyl esters (FABE) synthesized from sunflower, coconut and rapeseed oils in order to investigate the influence of biodiesel composition on phase behaviour. In the systems water – butanol – FABE, glycerol – butanol – FABE and water – glycerol – FABE, the phase behaviour was experimentally determined and presented in ternary plots with corresponding binodal curves, equilibrium compositions and tie lines. The equilibrium was determined at 25°C and atmospheric pressure. Additionally, physical and chemical properties of biodiesel, such as viscosity, density, surface tension and pour point were measured. Beside these measurements, biodiesel was also examined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). The composition of biodiesel, as well as the presence of impurities and unreacted synthesis reactants, were analysed using gas chromatography. Complete miscibility was found in the binary systems water – glycerol and glycerol – butanol, while partial miscibility was found in the system water – butanol. Complete immiscibility of biodiesel with water and glycerol was also confirmed. The composition of biodiesel does not affect phase behaviour, only the physical properties of biodiesel.

Key words: transesterification, fatty acid butyl ester, liquid-liquid equilibrium, binodal curve, equilibrium compositions, ternary plot

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 Dizelsko gorivo	2
2.2 Proizvodnja biodizela	2
2.3 Ravnoteža kapljevina-kapljevina	4
2.4 Ravnoteža kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima.....	5
3. EKSPERIMENTALNI DIO	8
3.1 Kemikalije	8
3.2 Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina	8
3.2.1 Određivanje mješljivosti dvokomponentnih i pseudodvokomponentnih sustava ..	8
3.2.2 Određivanje binodalne krivulje	9
3.2.3 Određivanje kalibracijske krivulje	9
3.2.4 Određivanje ravnotežnih sastava i veznih linija.....	10
3.3 Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava biodizela	11
3.3.1 Određivanje gustoće	11
3.3.2 Određivanje dinamičke viskoznosti	11
3.3.3 Određivanje kinematičke viskoznosti	11
3.3.4 Određivanje površinske napetosti	12
3.3.5 Određivanje tecišta	12
3.3.6 Termogravimetrija analiza	12
3.3.7 Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom	13
3.3.8 Analiza plinskom kromatografijom.....	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1 Ravnoteža kapljevina-kapljevina	15
4.1.1 Mješljivost dvokomponentnih i pseudodvokomponentnih sustava.....	15
4.1.2 Binodalna krivulja	15
4.1.3 Kalibracijska krivulja	23
4.1.4 Ravnotežni sastavi i vezne linije	23
4.1.4.1 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu voda – butanol – FABE	23
4.1.4.2 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu glicerol – butanol – FABE	26
4.1.4.3 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu voda – glicerol – FABE	28

4.2	Fizikalno-kemijska svojstva biodizela.....	36
4.2.1	Gustoća.....	36
4.2.2	Dinamička viskoznost	38
4.2.3	Kinematička viskoznost	39
4.2.4	Površinska napetost	40
4.2.5	Tecište	41
4.2.6	Termogravimetrija.....	42
4.2.7	Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	43
4.2.8	Plinska kromatografija	45
5.	ZAKLJUČCI.....	47
6.	POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	49
6.1	Simboli	49
6.2	Kratice	50
7.	LITERATURA	51

1. UVOD

U najnovije vrijeme, zbog poskupljenja nafte i naftnih prerađevina, strožih zakona o emisijama ispušnih plinova i ograničenjima koja se donose kako bi se smanjila upotreba goriva iz neobnovljivih izvora, teži se pronalasku i razvoju alternativnih goriva. Kao ekološki prihvatljiva alternativa dizelskom gorivu je biodizel. [1] Prema kemijskom sastavu biodizel je smjesa alkilnih estera masnih kiselina, a nastaje u reakciji transesterifikacije iz biljnih ulja ili životinjskih masti i alkohola uz prisutnost kiselog ili baznog katalizatora. [2] Budući da je u svijetu glavna sirovina za proizvodnju biodizela uljana repica, veća upotreba biodizela kao goriva zahtijevala bi intenzivniju poljoprivrednu proizvodnju koja bi značajno utjecala na ekonomiju, primjerice osiguravanjem novih radnih mjesta. Najveća prednost biodizela je da se može sintetizirati iz različitih sirovina koje mogu biti iz jestivih i nejestivih izvora, otpadnih ulja za kuhanje ili otpadnih produkata pri rafiniranju biljnih ulja te algi. [3] Trenutačno se najviše koriste biodizeli sintetizirani iz alkohola metanola i etanola, [4, 5] međutim u cilju poboljšanja mazivih svojstava i cetanskog broja ispituju se svojstva biodizela sintetiziranih iz alkohola s više ugljikovih atoma i drugih sirovina. [6] U usporedbi s naftnim dizelom, biodizel ima veći cetanski broj, odnosno veću brzinu zapaljenja u odnosu na naftni dizel te bolja maziva svojstva. [7] Upotreba čistog biodizela zahtijevala bi preinake postojećih motora s unutarnjim izgaranjem zbog negativnog utjecaja na crijeva i brtve zbog čega se miješa u različitim omjerima s naftnim dizelom, a najčešća goriva su B20 koji sadrži 20 % biodizela i 80 % naftnog dizela, zatim B5 s 5 % te B2 s 2 % biodizela. Omjeri miješanja s naftnim dizelom, pa tako i fizikalno-kemijska svojstva proizvedenih biodizela propisana su normama. [8] Normirana fizikalno-kemijska svojstva među kojima su gustoća, viskoznost i težište ispitana su u ovom radu. Uz navedena fizikalno-kemijska svojstva, u radu su ispitana fazna ponašanja u dvokomponentnim, pseudodvokomponentnim i pseudotrokomponentnim sustavima biodizela s glicerolom, vodom i butanolom kao reaktantima i produktima reakcije sinteze biodizela. Cilj rada bio je ispitati utjecaj različitih sirovina korištenih u sintezi biodizela na sastav biodizela i posljedično njegov utjecaj na fazno ponašanje. U tu svrhu biodizeli su sintetizirani iz suncokretovog, kokosovog i repičinog ulja.

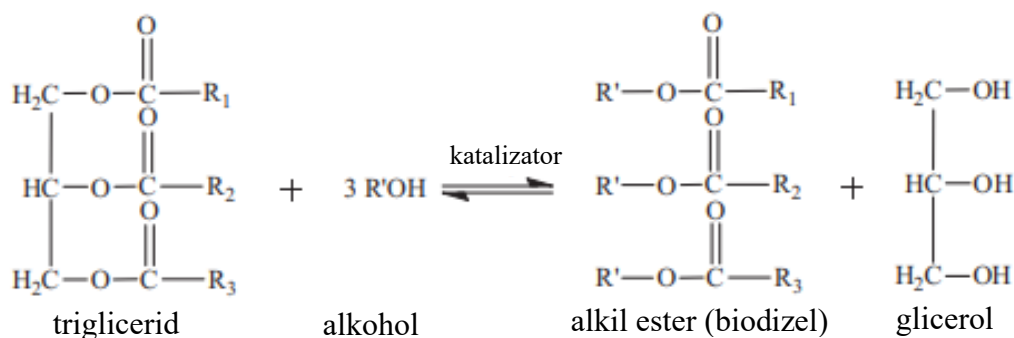
2. OPĆI DIO

2.1 Dizelsko gorivo

Dizelska goriva kapljevita su goriva koja služe za pogon dizelskog motora s unutarnjim izgaranjem. Uglavnom se sastoje od parafinskih ugljikovodika, a mogu sadržavati naftene i aromatske ugljikovodike koji ometaju izgaranje u motoru te utječu na emisiju štetnih ispušnih plinova. [9] Ispušni plinovi nastali izgaranjem dizelskog goriva sastoje se od ugljikovog monoksida (CO), ugljikovodika (HC), dušikovih oksida (NO_x), lebdećih čestica (PM), nemetanskih ugljikovodika (NMHC) te hlapljivih organskih spojeva (VOC). Europska Unija propisivanjem normi (EURO norme) nastoji smanjiti emisije štetnih sastojaka ispušnih plinova. [10, 11] Ispitivanjem sastava ispušnih plinova čistog dizela te mješavine dizelskog goriva i biodizela utvrđeno je da povećanjem udjela biodizela dolazi do smanjenja emisije CO i HC. Mješavina dizelskog i biodizelskog goriva povećala je emisiju NO_x i emisiju čestica manjih od 100 nm koje su štetne za ljudski organizam. Broj čestica svih promjera smanjio se korištenjem dizel oksidacijskog katalizatora (eng. *diesel oxidation catalyst*, DOC) i smjesa dizelskog goriva i biodizela. [12] Uloga DOC-a je naknadna obrada ispušnih plinova. Sastoji se od čeličnog kućišta ispunjenog strukturama u obliku saća koje su obložene plemenitim metalom. Prolaskom ispušnih plinova kroz katalizator, plemeniti metali potiču katalitičku reakciju kojom se spojevi ispušnih plinova razgrađuju na manje štetne komponente. [13] Zbog geografske ograničenosti fosilnih goriva i želje za smanjenjem ispušnih plinova teži se pronalasku alternativnog goriva koje se može sintetizirati iz raznih izvora.

2.2 Proizvodnja biodizela

Biodizel se dobiva reakcijom transesterifikacije (**slika 1.**) koja započinje miješanjem alkohola i viših nezasićenih masnih kiselina (triglicerida) uz prisutnost katalizatora. Svaka molekula triglicerida tijekom reakcije otpušta tri molekule masnih kiselina koje reagiraju s alkoholom pri čemu nastaju tri molekule alkilnih estera masnih kiselina. Ukoliko u reakciji koristimo butanol, nastali produkt bit će butilni ester masnih kiselina (eng. *fatty acid butyl ester*, FABE). Uz biodizel, u reakciji nastaje i glicerol.[14]



Slika 1. Prikaz reakcije transesterifikacije [15]

Kod odabira sirovina za sintezu biodizela potrebno je uzeti u obzir prednosti i nedostatke pojedinih sirovina, njihovu dostupnost i cijenu te cijenu i kompleksnost opreme za sintezu. Sirovine mogu biti iz jestivih i nejestivih izvora te mikroalgi i otpadnih biosirovina. Sirovine iz jestivih izvora su lako dostupne te je njihova prerada jednostavna, međutim veće su cijene i uzgoj ovisi o ekološkim čimbenicima. Korištenjem sirovina iz nejestivih izvora smanjuje se potrošnja prehrambenih namirnica. [3] Upotrebom otpadnih sirovina smanjuje se onečišćenje okoliša, nema potrebe za obradivim površinama te nema utjecaja okolišnih čimbenika. Prerada sirovina iz nejestivih i otpadnih izvora zahtijeva kompleksnu opremu i veću količinu utrošenog alkohola. [16, 17]

Da bi se ubrzala kemijska reakcija i dobilo veće iskorištenje, reakcija se provodi uz prisutnost katalizatora. Reakcija sinteze može biti bazično, kiselo i enzimatski katalizirana. Bazično katalizirani proces najčešće je primijenjen zbog dostupnosti, cijene, mogućnosti postizanja visokih konverzija u kratkom vremenu te manje korozivnosti. [18] Od bazičnih katalizatora najčešće korišteni su kalijev hidroksid (KOH) te natrijev hidroksid (NaOH). Lako dostupna biljna ulja i masti mogu sadržavati slobodne masne kiseline, a ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalazi i voda, dolazi do reakcije hidrolize triglicerida i nastalih alkilnih estera pri čemu nastaje dodatna količina slobodnih masnih kiselina. Reakcijom slobodne masne kiseline i bazičnog katalizatora nastaju sapun i voda, uslijed čega dolazi do stvaranja emulzija koje otežavaju odvajanje glicerola iz biodizela. U kiselo kataliziranom procesu, kao katalizator koristi se Brønstedova kiselina. [19] Najčešće se primjenjuju sumporna (H_2SO_4), klorovodična (HCl) i fosforna kiselina (H_3PO_4). Prednost kiselo kataliziranog procesa je neosjetljivost na prisutnost slobodnih masnih kiselina. Ukoliko reakcijska smjesa sadrži vodu, dolazi do nastanka karboksilnih kiselina što rezultira smanjenjem konverzije. Kod enzimatski kataliziranog procesa, gliceridi se najprije prevode u slobodne masne kiseline koje reakcijom s alkoholom daju biodizel i glicerol kao produkte reakcije. Prednost enzimatske katalize je ekološka prihvatljivost i jednostavnost postupaka pročišćavanja produkta dok je nedostatak visoka cijena

i osjetljivost na povišene koncentracije alkohola. [18] U ovome radu biodizel je sintetiziran uz prisutnost bazičnog katalizatora KOH.

Proizvodnja biodizela visoke čistoće zahtijeva provođenje procesa pročišćavanja. Smjesa nastala kemijskom reakcijom, uz biodizel i glicerol sadrži i manji udio neizreagiranog ulja ili masti te alkohol. Proces pročišćavanja provodi se nekom od metoda kao što su ispiranje vodom, adsorpcija, gravitacijsko taloženje, centrifugiranje te destilacija. Najjednostavniji proces pročišćavanja reakcijske smjese je ispiranje vodom, no taj proces zahtijeva velike količine vode. Da bi se smanjili troškovi, teži se metodama koje zahtijevaju manje resursa i energije. [20]

Obzirom da je biodizel sintetiziran iz metilnog alkohola najviše korišten i ispitan, da bi ušao u upotrebu mora sadržavati određenu količinu pojedinih spojeva i zadovoljavati određena fizikalno-kemijska svojstva propisana normom HR EN 14214. [21]

2.3 Ravnoteža kapljevine-kapljevine

Uvjet ravnoteže između kapljevitih faza je zadovoljenje nultog, prvog odnosno drugog zakona termodinamike. Nulti zakon termodinamike govori o jednakosti temperatura dviju kapljevitih faza u stanju ravnoteže:

$$T^I = T^{II}. \quad (1)$$

Prvi zakon termodinamike daje skup bilančnih uvjeta za tvari i energiju. U izoliranom ili zatvorenom sustavu sva tvar se raspodjeljuje između dvije faze u ravnoteži ukoliko nema kemijske reakcije među komponentama:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}. \quad (2)$$

Ukupna količina energije u izoliranom sustavu raspodjeljuje se između dvije faze:

$$H^F = H^I + H^{II} \quad (3)$$

dok je u zatvorenom sustavu potrebno uzeti u obzir i energiju Q koja se izmjenjuje s okolinom:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q. \quad (4)$$

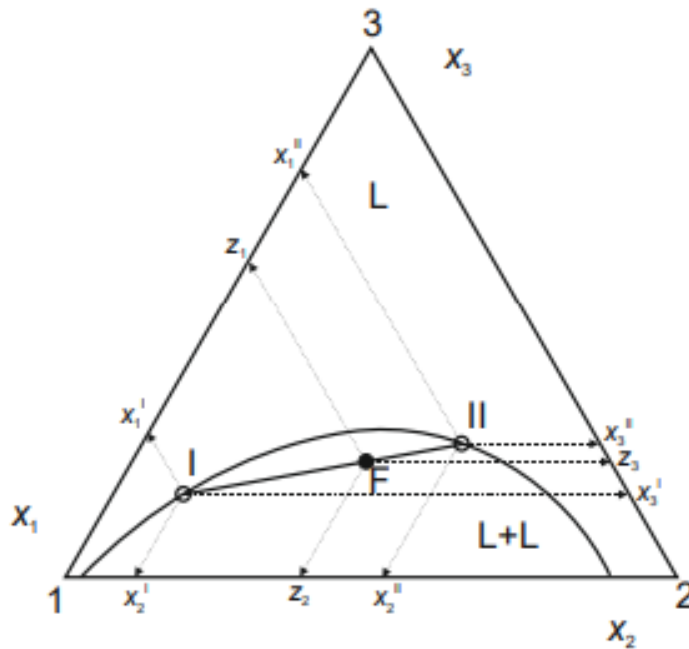
Drugi zakon termodinamike ravnotežu izoliranog sustava definira maksimumom entropije:

$$S = \max \quad (5)$$

$$dS = 0. \quad (6)$$

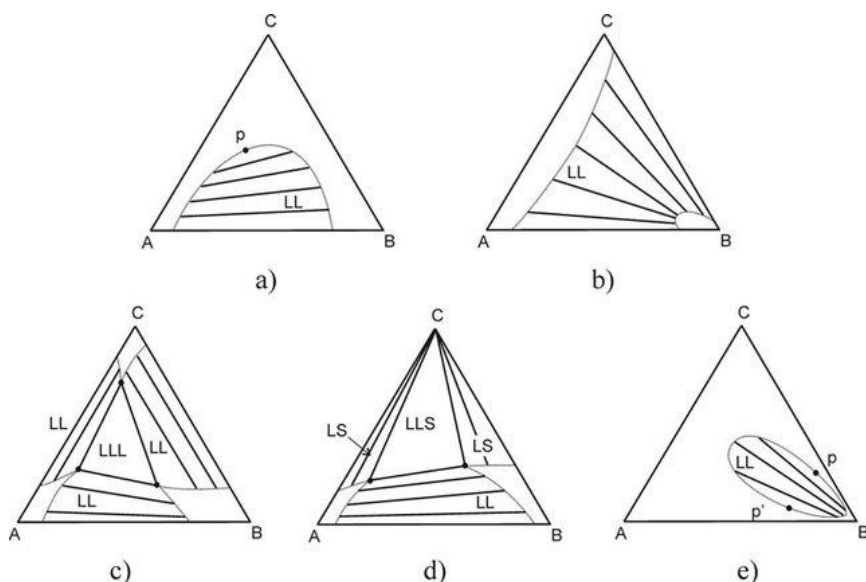
2.4 Ravnoteža kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima

Ravnoteža kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima opisuje se trokutnim (ternarnim) dijagramom (slika 2.) u kojem se za promatrani sustav mogu vidjeti područja potpune (izvan binodalne krivulje) i područja djelomične mješljivosti (unutar binodalne krivulje). U trokutnom dijagramu, ravnoteža se opisuje binodalnom krivuljom i veznim linijama. Binodalna krivulja odvaja jednofazno područje odnosno područje u kojem su sve tri komponente mješljive od dvofaznog područja gdje komponente nisu mješljive. Trokomponentna smjesa F karakterizirana udjelima komponenata z_1 , z_2 i z_3 razdvaja se na faze I i II među kojima je raspodjeljena komponenta 3. Udjeli komponenata u fazama I i II predstavljaju točke na binodalnoj krivulji s koordinatama (x_1^I, x_2^I, x_3^I) te $(x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II})$. Vezna linija spaja ravnotežne sastave odnosno povezuje sastave dviju kapljevitih faza koje su u međusobnoj ravnoteži. [22]



Slika 2. Prikaz trokomponentnog sustava u trokutnom dijagramu [22]

Ovisno o mješljivosti komponenata u sustavu, trokomponentni sustavi dijele se prema Treybalovoj klasifikaciji na četiri tipa (slika 3.).



Slika 3. Trejbalova klasifikacija ternarnih sustava: a) tip 1, b) tip 2, c) tip 3, d) tip 4, e) tip 0
[23]

U sustavima tipa 1 dvije komponente su djelomično mješljive. Komponente A i B su djelomično mješljive. Ispod binodalne krivulje nalazi se nestabilno područje u kojem se trokomponentna smjesa razdvaja na dva nemješljiva sloja čiji su sastavi jednaki točkama na binodalnoj krivulji, a linija koja ih spaja je vezna linija.

U sustavima tipa 2 dva para komponenata je djelomično mješljivo dok je jedan par mješljiv u svim omjerima. Komponente A i B te B i C su djelomično mješljive, a komponente A i C su mješljive u svim omjerima.

U sustavima tipa 3, tri para komponenata je djelomično mješljivo. Komponente A i B, B i C te A i C su djelomično mješljive. Pri određenoj temperaturi binodalne krivulje se spajaju i tvore područje mješljivosti sve tri komponente.

U sustavima tipa 4 opisana je ravnoteža između dvije kapljevite komponente i jedne krute komponente. Komponente A i B su djelomično mješljive, a komponenta C je krutina. U trokomponentnoj smjesi komponenta C se raspodjeljuje između dvije faze od kojih je jedna većinski komponenta A, a druga većinski B. Područje omeđeno binodalnim krivuljama je područje mješljivosti sve tri komponente.

U sustavima tipa 0 sve tri komponente su međusobno mješljive. Određeni sastavi trokomponentne smjese tvore nestabilno područje u kojem dolazi do razdvajanja faza. [24]

U sustavima u kojima su komponente A i B djelomično mješljive, a komponenta C potpuno mješljiva u A i B, komponenta C se raspodjeljuje između dvije faze. Jedna je faza komponenta A, a druga faza komponenta B. Komponenta C raspodjeljuje se između dvije faze do postizanja ravnotežne koncentracije. Tada jednadžbu fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina možemo pisati:

$$K_{\gamma C} = \frac{x_C^I}{x_C^{II}} = \frac{\gamma_C^{II}}{\gamma_C^I}. \quad (7)$$

Koeficijent raspodjele K_{γ} je u određenom području sastava otopine stalan, odnosno omjer koeficijenata aktivnosti komponente C u obje faze je u konstantnom omjeru. Takvi sustavi u kojima se jedna komponenta raspodjeljuje u stalnom omjeru u fazama slijede Nernstov zakon razdjeljenja.

$$K_{\gamma i} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = konst. \quad (8) [22]$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Kemikalije

Tablica 1. Kemikalije korištene u istraživanim sustava

komponenta	proizvođač	čistoća	ρ (g cm ⁻³)	M (g mol ⁻¹)	CAS BROJ
voda Millipore	FKIT	n/a	0,9970	18,02	-
glicerol bezvodni	Lach - Ner	0,996	1,2600	92,10	56-81-5
1-butanol	Lach - Ner	0,998	0,8100	74,12	77-36-3
FABE 1	FKIT	0,936	0,8782	-	-
FABE 2	FKIT	0,923	0,8611	-	-
FABE 3	FKIT	0,927	0,8721	-	-

n/a – nije dostupno, eng. *not available*

FABE 1 je biodizel sintetiziran iz suncokretovog ulja, FABE 2 je sintetiziran iz kokosovog, a FABE 3 iz repičinog ulja.

Sinteza biodizela provedena je na Sveučilištu u Zagrebu, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju.

3.2 Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina

Određivanje miješljivosti komponenata, binodalnih krivulja, ravnotežnih sastava i veznih linija provedeni su na Sveučilištu u Zagrebu, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, u Laboratoriju za termodinamiku realnih sustava Zavoda za fizikalnu kemiju. Eksperimenti su provedeni pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 25 °C što je postignuto klimatizacijom laboratorija.

3.2.1 Određivanje mješljivosti dvokomponentnih i pseudodvokomponentnih sustava

Mješljivost komponenata određena je u dvokomponentnim sustavima voda – butanol, voda – glicerol, butanol – glicerol te pseudodvokomponentnim sustavima FABE 1 – voda, FABE 2 – voda, FABE 3 – voda, FABE 1 – glicerol, FABE 2 – glicerol i FABE 3 – glicerol.

U prethodno izvaganu staklenu bocu od 10 mL dodana je određena količina prve komponente te je boca ponovo izvagana (analitička vaga Radwag AS 220.RS s preciznošću $\pm 0,0001$). Prva komponenta titrirana je drugom komponentom do pojave zamućenja koje predstavlja prestanak međusobne mješljivosti komponentata. Nakon pojave zamućenja, sustav je izvagan. Iz razlika odvaga prve komponente i prazne boce, te sustava nakon titracije i prve komponente izračunati su maseni udjeli obiju komponentata što predstavlja točku maksimalne mješljivosti komponentata.

3.2.2 Određivanje binodalne krivulje

Binodalna krivulja određena je za sustav butanol – glicerol – FABE, butanol – voda – FABE, glicerol – voda – FABE. Isti postupak ponavlja se za sve istraživane biodizele, sintetizirane iz suncokretovog (FABE 1), kokosovog (FABE 2) i repičinog ulja (FABE 3).

U prethodno izvaganu staklenu bocu od 10 mL s čepom i magnetom pipetom je dodan određeni volumen prve komponente te je boca opet izvagana. U bocu je pipetom dodan određeni volumen druge komponente te je opet izvagana. Tako pripremljen pseudodvokomponentni sustav stavljen je na magnetsku miješalicu i titriran trećom komponentom do pojave zamućenja, odnosno do prestanka međusobnog miješanja komponentata. Boca s pseudotrokomponentnim sustavom je izvagana te su iz razlika masa dobiveni maseni udjeli pojedinih komponentata u pseudotrokomponentnom sustavu. Kod daljnje pripreme pseudodvokomponentnih sustava, u bocu je dodan isti volumen prve komponente, a volumen druge komponente postepeno je povećavan.

3.2.3 Određivanje kalibracijske krivulje

Kalibracijska krivulja određena je za sustav glicerol – voda. Formulom (9) izračunati su volumeni vode i glicerola potrebnih za pripravu 1 g otopine.

$$V = \frac{w \cdot m_{ot}}{\rho} \quad (9)$$

Pripremljeno je 5 otopina različitih omjera volumena vode i glicerola (**tablica 2.**). U izvaganu staklenu bocu s čepom od 10 mL dodan je izračunati volumen glicerola te je boca opet izvagana. U istu bocu dodan je izračunati volumen vode i sustav je izvagan. Iz razlika masa izračunati su maseni udjeli komponentata dvokomponentnog sustava. Tako pripremljenom dvokomponentnom sustavu određen je indeks loma na Abbeovu refraktometru (Kern ORT 1RS, mjerni raspon 1,3000 – 1,7000 s točnošću $\pm 0,0002$). Konstantna temperatura od 25 °C održavana je termostatom (tip NBE WEB MLW). Prizma refraktometra dobro je očišćena

vatom natopljenom acetonom (p.a). Na prizmu je kapalicom nanesen uzorak pripremljenog dvokomponentnog sustava. Gledanjem kroz okular te pomicanjem donjeg desnog vijka tražena je linija između svijetlog i tamnog polja i dovedena na sjecište dijagonala, dok je gornjim desnim vijkom izoštravana. Vrijednost indeksa loma očitana je na četiri decimale, prve tri decimale su očitane sa skale dok je četvrta decimala procijenjena. Mjerenje indeksa loma provedeno je tri puta za svaki uzorak te je izračunata srednja vrijednost indeksa loma $n_{D,25}$. Pomoću dobivenih vrijednosti indeksa loma i masenog udjela glicerola u otopini, grafički je prikazana kalibracijska krivulja ovisnosti indeksa loma o masenom udjelu glicerola.

Tablica 2. Sastavi dvokomponentnih sustava glicerol – voda za određivanje kalibracijske krivulje

w(glicerol)	0,12	0,29	0,42	0,63	0,73
w(voda)	0,88	0,71	0,58	0,37	0,27

3.2.4 Određivanje ravnotežnih sastava i veznih linija

Za određivanje ravnotežnih sastava voda – butanol – FABE 1, voda – butanol – FABE 2, voda – butanol – FABE 3, glicerol – butanol – FABE 1, glicerol – butanol – FABE 2, glicerol – butanol – FABE 3 pripremljene su pseudotrokomponentne smjese u nestabilnom području prema proizvoljno odabranom sastavu. Volumeni komponenata za pripremu otopina izračunati su prema formuli 9. Proračun je izrađen na bazi 5 g otopine, a vrijednosti gustoća komponenata dane su u **tablici 1**. U izvaganu staklenu bocu s čepom od 10 ml pipetom je dodan izračunati volumen prve komponente te je boca opet izvagana. Pipetom je zatim dodan izračunati volumen druge i treće komponente uz vaganje boce nakon dodavanja pojedine komponente. Smjese su miješane na magnetskoj miješalici (magnetska miješalica LLG uniSTIRRER 3 s grijanjem) 30 minuta na 1500 o/min. Nakon miješanja, smjese su ostavljene da se odvoje slojevi. Slojevi su razdvojeni u prethodno izvagane staklene boce s čepom te ostavljeni u pećnici na 75 °C da ispari komponenta s nižim vrelištem. U sustavima voda – butanol – FABE uparavan je uzorak gornje faze, a u sustavima glicerol – butanol – FABE uparavani su uzorci obje faze. Vaganjem je praćena masa slojeva, a uparavanje je gotovo nakon postizanja konstantne mase. Iz razlika masa izračunati su udjeli komponenata u slojevima te određeni ravnotežni sastavi primjenom trokutnog dijagrama. Vezne linije dobivene su provlačenjem pravca kroz točku ravnotežnog i početnog sastava.

Za određivanje ravnotežnih sastava glicerol – voda – FABE 1, glicerol – voda – FABE 2, glicerol – voda – FABE 3 pripremljene su pseudotrokomponentne smjese proizvoljnih sastava. Smjese su pripremljene i miješane istim postupkom kao i za prethodne sustave. Nakon raslojavanja izmjeren je indeks loma za sloj glicerol – voda. Indeks loma izmjeren je triput te su za srednju vrijednost indeksa loma, korištenjem baždarnog dijagrama, izračunati maseni udjeli vode i glicerola u sloju. Vezne linije dobivene su provlačenjem pravca kroz točku sastava sloja glicerol – voda i točku početnog sastava pseudotrokomponentne smjese.

3.3 Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava biodizela

Prilikom dizajniranja procesa prerade i sinteze biodizela potrebno je, uz fazno ponašanje, poznavanje i fizikalno-kemijskih svojstava. Da bi biodizel ušao u komercijalnu proizvodnju potrebno je da fizikalno-kemijska svojstva budu u granicama određenim normama. U ovom radu ispitana su sljedeća fizikalno-kemijska svojstva: gustoća, kinematička i dinamička viskoznost, težište te površinska napetost. Kako bi se utvrdio točan sastav biodizela i odredile moguće nečistoće, biodizel je analiziran plinskim kromatografom.

3.3.1 Određivanje gustoće

Mjerenje gustoća biodizela provedeno je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Gustoće biodizela mjerene su pri temperaturi od 0, 15 i 40 °C viskozimetrom Anton Paar Stabinger Viscosimeter SVM 3001. Određeni volumen biodizela špricom je unesen u otvor instrumenta. Namještena je temperatura, a nakon postizanja željene temperature započeto je mjerenje. Gustoća biodizela očitana je sa zaslona instrumenta.

3.3.2 Određivanje dinamičke viskoznosti

Mjerenje dinamičke viskoznosti biodizela provedeno je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Dinamičke viskoznosti biodizela mjerene su pri temperaturi od 0, 15 i 40 °C viskozimetrom Anton Paar Stabinger Viscosimeter SVM 3001. Određeni volumen biodizela špricom je unesen u otvor instrumenta. Namještena je temperatura, a nakon postizanja željene temperature započeto je mjerenje. Dinamička viskoznost biodizela očitana je sa zaslona instrumenta.

3.3.3 Određivanje kinematičke viskoznosti

Mjerenje kinematičke viskoznosti biodizela provedeno je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Kinematičke viskoznosti biodizela mjerene su pri temperaturi od 0, 15 i 40 °C viskozimetrom Anton Paar Stabinger Viscosimeter SVM 3001. Određeni volumen biodizela špricom je unesen u otvor instrumenta. Namještena je

temperatura, a nakon postizanja ženjene temperature započeto je mjerenje. Kinematička viskoznost biodizela očitana je sa zaslona instrumenta.

3.3.4 Određivanje površinske napetosti

Mjerenje površinske napetosti biodizela provedeno je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Površinske napetosti biodizela mjerene su goniometrom DataPhysics OCA 20 Instruments sa softverski upravljanom kamerom. Primijenjena je metoda viseće kapi. U programu su namješteni promjer igle (1,06 mm) i gustoća biodizela pri temperaturi na zaslonu goniometra (19 °C). Nakon namještanja podataka ručnim upravljanjem su ispuštene prve kapi koje su sadržavale mjehuriće. Zatim je računalnim upravljanjem pokrenuto ispuštanje kapi, a u trenutku prije otkidanja kapi uključeno snimanje. Analizom slike određen je trenutak otkidanja kapi i izračunata vrijednost površinske napetosti. Mjerenja su provedena 10 puta za svaki biodizel uz brisanje vrha igle nakon svakog mjerenja. Kao konačna vrijednost površinske napetosti uzeta je srednja vrijednost i izračunata standardna devijacija.

3.3.5 Određivanje tećišta

Mjerenje tećišta biodizela provedeno je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Kiveta s uzorkom stavljena je u instrument K70000 Automatic Pour Point Analyzer Koehler, odabrana metoda i pokrenuta je analiza. Nakon postizanja postavljene temperature, instrument nakon svakih 3 °C naginje kivetu. Mjerenje se temelji na promjeni intenziteta zrake emitirane sa sonde i zrake odbijene s površine uzorka. Kada je uzorak kapljeviti, naginje se zajedno s kivetom prilikom čega se smanjuje intenzitet emitirane i odbijene zrake. Kada uzorak prijeđe u čvrsto stanje, ne naginje se zajedno s kivetom, pa nema smanjenja intenziteta emitirane i odbijene zrake. Temperatura u tom trenutku odgovara tećištu biodizela.

3.3.6 Termogravimetrija analiza

Termogravimetrijska analiza biodizela provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju. Mala količina uzorka biodizela (10 – 15 mg) dodana je u čistu posudicu i stavljena u komoru za grijanje. Mjerenja su provedena instrumentom Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Na računaru namješten je program i analiza je pokrenuta. Program mjerenja: u struji dušika zagrijavanje od sobne temperature do 650 °C brzinom 10 °C min⁻¹, zatim zagrijavanje u struji zraka do 800 °C brzinom 10 °C min⁻¹.

3.3.7 Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Analiza biodizela diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kontinuirano je praćena razlika temperatura uzoraka i referentnog materijala u vremenu prilikom programiranog zagrijavanja. Mjerenja su provedena instrumentom Mettler Toledo DSC 3. Mala količina uzorka (10 – 15 mg) dodana je na čistu posudicu i stavljena u komoru za grijanje. Mjerenje je provedeno u atmosferi dušika po programu: 1 minuta izotermno pri 40 °C, hlađenje od 40 °C do -80 °C brzinom 10 °C min⁻¹, zatim 1 minuta izotermno pri -80 °C, grijanje od -80 °C do 100 °C brzinom 10 °C min⁻¹ te hlađenje do 40 °C.

3.3.8 Analiza plinskom kromatografijom

Analiza biodizela plinskim kromatografom provedena je na Sveučilištu u Zagrebu, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, u laboratoriju tvrtke Comprehensive Water Technology. Parametri analize plinskom kromatografijom navedeni su u **tablici 3**.

Tablica 3. Parametri analize plinskom kromatografijom

Instrument	GC-2010-Shimadzu, programski paket GC Solution
Kolona	ZB – WAX, Zebron
Unutarnji promjer kolone	0,32 mm
Duljina kolone	30 m
Debljina filma nepokretne faze	0,50 μm
Injektirani volumen	1 μL
Tehnika injektiranja	Izravno unošenje
Pokretna faza	dušik, N_2
Detektor	Plameni ionizacijski detektor (FID)
Uzorak biodizela	50 μL FABE 1 u 1050 μL piridina 50 μL FABE 2 u 1500 μL piridina 50 μL FABE 3 u 1250 μL piridina

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Ravnoteža kapljevina-kapljevina

4.1.1 Mješljivost dvokomponentnih i pseudodvokomponentnih sustava

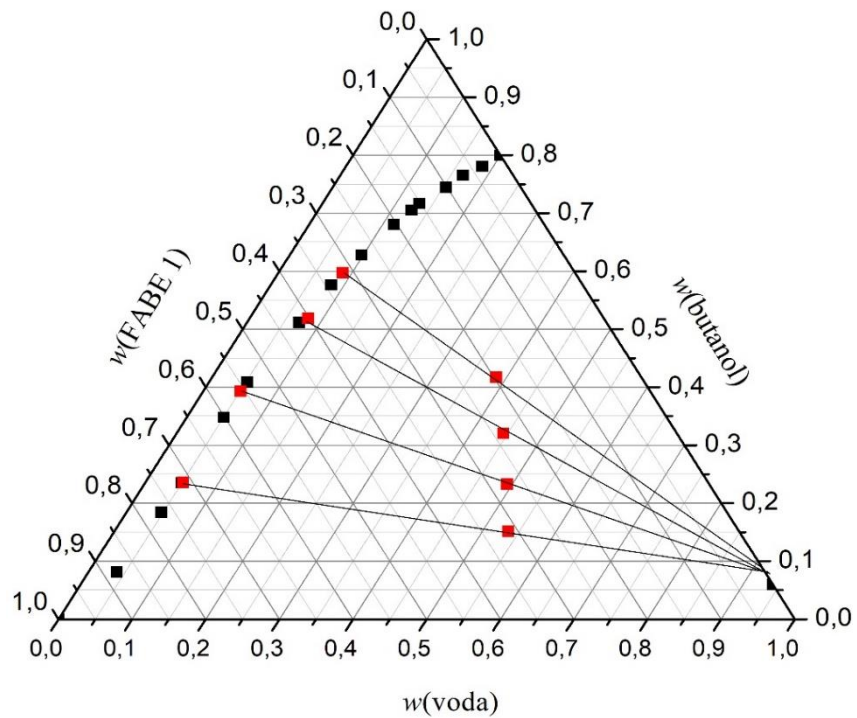
U sustavu voda – glicerol i glicerol – butanol uočena je potpuna mješljivost komponenata. U sustavu FABE – voda te FABE – glicerol za biodizel sintetiziran iz suncokretovog, kokosovog i repičinog ulja uočena je potpuna nemješljivost komponenata. Titracijom biodizela vodom odnosno glicerolom te obratno uočeno je zamućenje nakon dodavanja prve kapi. Utvrđena je djelomična mješljivost u sustavu butanol – voda. Titracijom butanola vodom uočeno je zamućenje kod masenog udjela butanola $w(\text{butanol})$ od 79,90 %, a titracijom vode butanolom uočen je prestanak mješanja komponenata kod $w(\text{butanol})$ od 6 %.

4.1.2 Binodalna krivulja

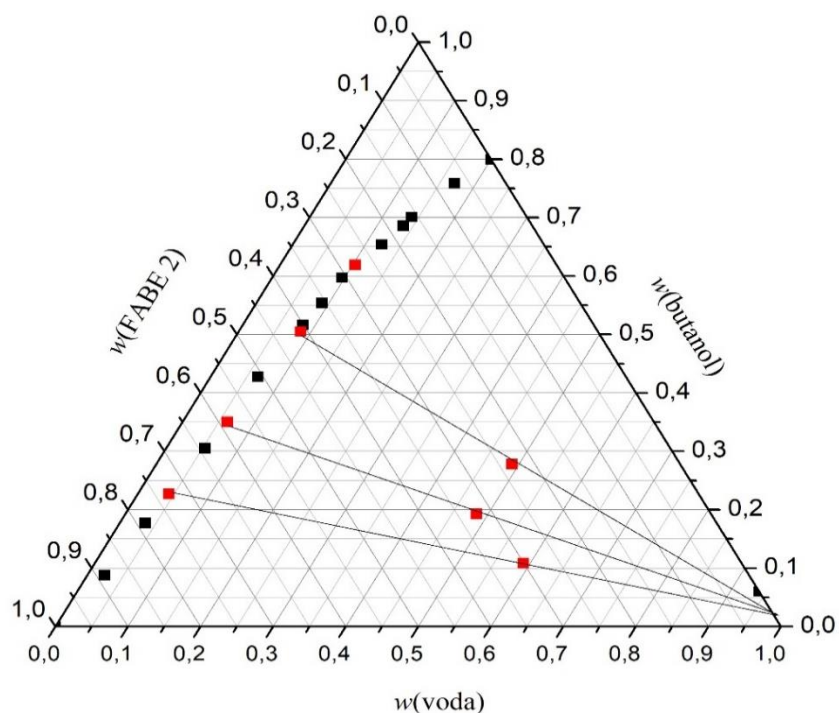
Eksperimentalno određene točke binodalne krivulje za pseudotrokomponentni sustav voda – butanol – FABE prikazane su u **tablicama 4., 6. i 8.** Trokutni dijagrami pseudotrokomponentnih sustava voda – butanol – FABE prikazani su na **slikama 4., 5. i 6.** Binodalna krivulja razdvaja područje međusobne mješljivosti sve tri komponente od područja u kojem se pseudotrokomponentna smjesa razdvaja na dvije faze. Binodalne krivulje za sva tri biodizela pripadaju tipu II Treybalove podjele. Jedan kraj binodalne krivulje je u vrhu trokuta koji odgovara čistom biodizelu zbog potpune nemješljivosti biodizela s vodom dok je drugi kraj binodalne krivulje točka međusobne mješljivosti butanola i vode koja se nalazi na 79,90 % butanola. Pseudotrokomponentne smjese sastava ispod binodalne krivulje razdvajati će se na dvije faze između kojih se butanol raspodjeljuje u određenom omjeru. Sastavi smjese iznad binodalne krivulje tvore homogeno područje u kojem su sve tri komponente međusobno mješljive.

Za sustave glicerol – butanol – FABE eksperimentalno određene točke binodalne krivulje prikazane su u **tablicama 5., 7. i 9.,** a trokutni dijagrami prikazani su na **slikama 7., 8. i 9.** Binodalne krivulje pripadaju tipu I Treybalove podjele. Kod biodizela iz suncokretovog ulja (FABE 1) područje nemješljivosti (područje ispod binodalne krivulje) je do udjela butanola od oko 57 %. Kod biodizela sintetiziranog iz kokosovog ulja (FABE 2) to je područje do udjela butanola od oko 57 %, a kod biodizela sintetiziranog iz repičinog ulja (FABE 3) do udjela butanola oko 56 %. Zbog potpune nemješljivosti biodizela s vodom i glicerolom krajevi binodalne krivulje su u vrhovima trokuta koji odgovaraju čistom glicerolu i biodizelu. Iznad navedenog dvofaznog područja (područja potpune nemješljivosti) sve tri komponente su

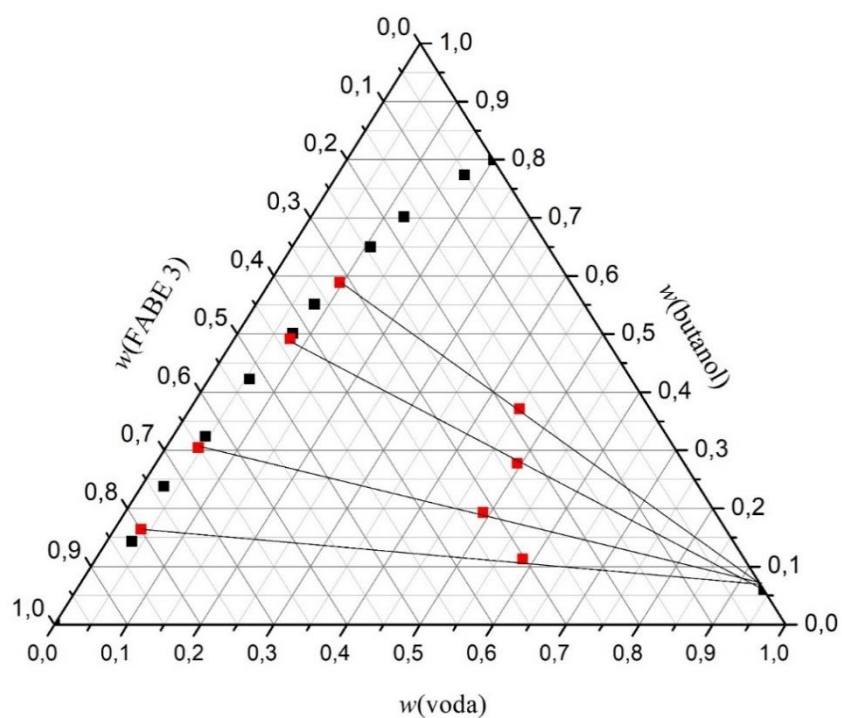
međusobno mješljive i tvore homogenu smjesu. Područje nemješljivosti manje je nego u sustavima s metilnim (do 79 % metanola) [25] i etilnim esterima masnih kiselina (do 65 % etanola). [26]



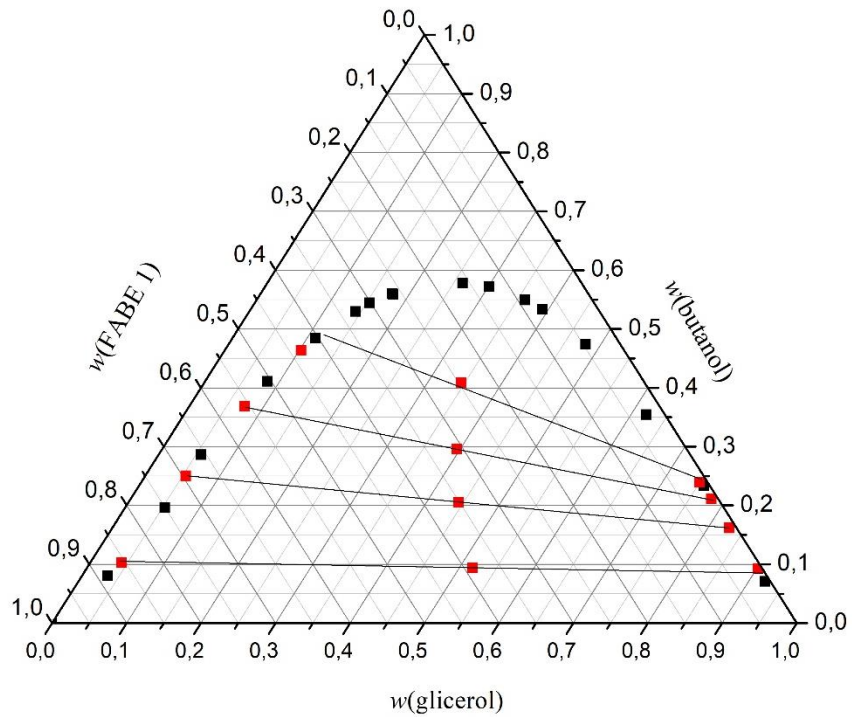
Slika 4. Fazni dijagram sustava voda – butanol – FABE 1. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



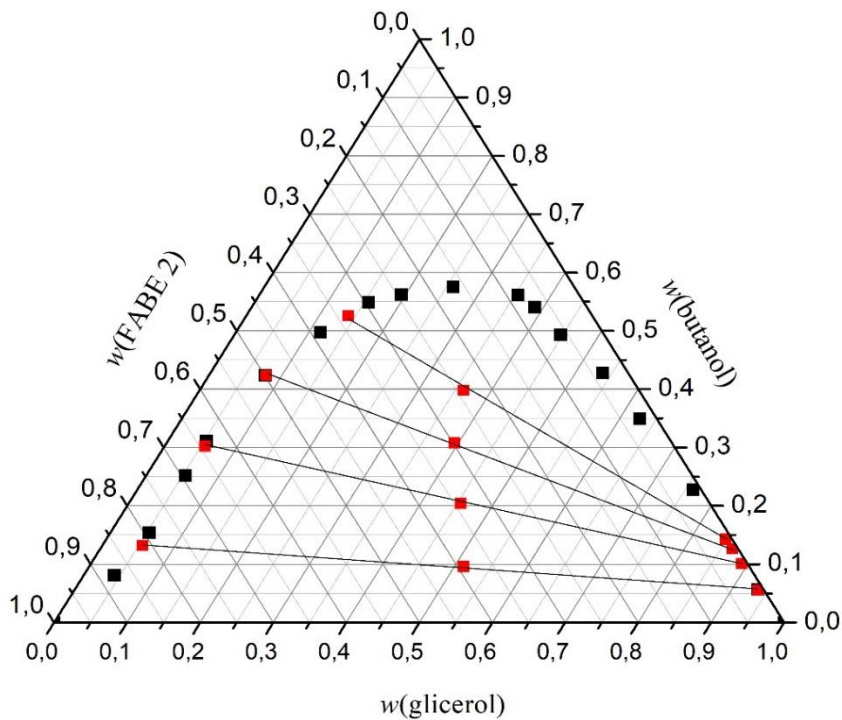
Slika 5. Fazni dijagram sustava voda – butanol – FABE 2. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



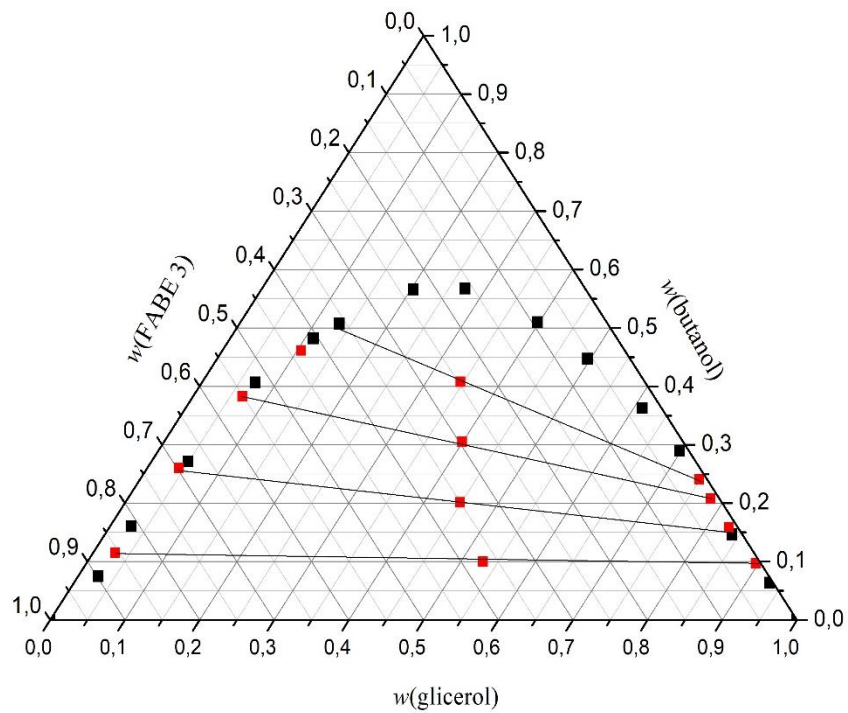
Slika 6. Fazni dijagram sustava voda – butanol – FABE 3. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 7. Fazni dijagram sustava glicerol – butanol – FABE 1. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 8. Fazni dijagram sustava glicerol – butanol – FABE 2. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 9. Fazni dijagram sustava glicerol – butanol – FABE 3. Crne točke – točke binodalne krivulje; crvene točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na binodalnoj krivulji – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije

Tablica 4. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu voda – butanol – FABE 1

w(voda)	w(butanol)	w(FABE 1)
0,2005	0,7995	0,0000
0,1852	0,7809	0,0339
0,1669	0,7652	0,0680
0,1536	0,7447	0,1017
0,1314	0,7168	0,1517
0,1269	0,7051	0,1680
0,1152	0,6808	0,2041
0,0979	0,6280	0,2741
0,0826	0,5761	0,3413
0,0708	0,5116	0,4177
0,0522	0,4085	0,5393
0,0508	0,3477	0,6015
0,0498	0,2349	0,7152
0,0476	0,1844	0,7680
0,0391	0,0809	0,8800
0,0000	0,0000	1,0000

Tablica 5. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu glicerol – butanol – FABE 1

w(glicerol)	w(butanol)	w(FABE 1)
1,0000	0,0000	0,0000
0,9224	0,0708	0,0068
0,7585	0,2334	0,0082
0,6206	0,3542	0,0252
0,4794	0,4741	0,0465
0,3918	0,5334	0,0748
0,3609	0,5493	0,0898
0,3011	0,5719	0,1270
0,2623	0,5778	0,1599
0,1781	0,5594	0,2625
0,1763	0,5599	0,2638
0,1545	0,5444	0,3011
0,1422	0,5297	0,3281
0,1108	0,4849	0,4043
0,0834	0,4110	0,5056
0,0566	0,2864	0,6571
0,0534	0,1963	0,7504
0,0347	0,0803	0,8850
0,0000	0,0000	1,0000

Tablica 6. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu voda – butanol – FABE 2

$w(\text{voda})$	$w(\text{butanol})$	$w(\text{FABE 2})$
0,2005	0,7995	0,0000
0,1707	0,7588	0,0705
0,1405	0,7011	0,1584
0,1365	0,6863	0,1773
0,1229	0,6538	0,2233
0,0968	0,5975	0,3057
0,0904	0,5535	0,3562
0,0831	0,5166	0,4003
0,0650	0,4278	0,5072
0,0535	0,3050	0,6415
0,0351	0,1774	0,7875
0,0239	0,0878	0,8883
0,0000	0,0000	1,0000

Tablica 7. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu glicerol – butanol – FABE 2

$w(\text{glicerol})$	$w(\text{butanol})$	$w(\text{FABE 2})$
1,0000	0,0000	0,0000
0,9351	0,0573	0,0076
0,7614	0,2278	0,0109
0,6276	0,3489	0,0235
0,5377	0,4277	0,0347
0,4475	0,4930	0,0595
0,3880	0,5408	0,0712
0,3547	0,5616	0,0837
0,2591	0,5749	0,1660
0,1944	0,5620	0,2436
0,1560	0,5491	0,2949
0,1156	0,4979	0,3865
0,0770	0,4239	0,4991
0,0536	0,2523	0,6941
0,0535	0,3106	0,6359
0,0534	0,1541	0,7925
0,0419	0,0815	0,8766
1,0000	0,0000	0,0000

Tablica 8. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu voda – butanol – FABE 3

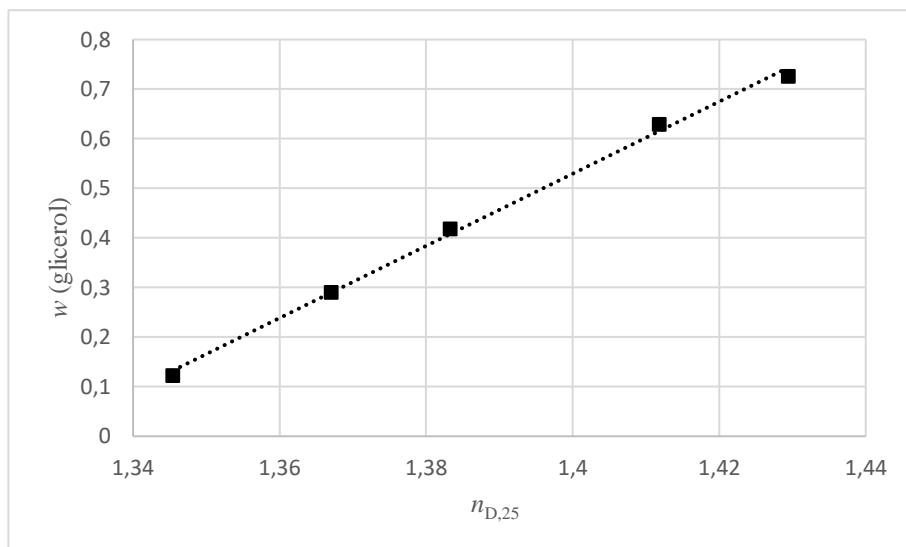
$w(\text{voda})$	$w(\text{butanol})$	$w(\text{FABE 3})$
0,2005	0,7995	0,0000
0,1739	0,7740	0,0521
0,1269	0,7018	0,1713
0,1071	0,6500	0,2430
0,0798	0,5515	0,3687
0,0752	0,5010	0,4238
0,0553	0,4227	0,5220
0,0445	0,3238	0,6317
0,0343	0,1435	0,8223
0,0309	0,2378	0,7314
0,0000	0,0000	1,0000

Tablica 9. Sastavi točaka binodalne krivulje u sustavu glicerol – butanol – FABE 3

$w(\text{glicerol})$	$w(\text{butanol})$	$w(\text{FABE 3})$
1,0000	0,0000	0,0000
0,9316	0,0639	0,0045
0,8397	0,1468	0,0136
0,6978	0,2897	0,0125
0,6113	0,3632	0,0255
0,4963	0,4470	0,0567
0,3975	0,5101	0,0925
0,2716	0,5675	0,1609
0,2031	0,5659	0,2310
0,1335	0,5073	0,3592
0,1114	0,4820	0,4066
0,0713	0,4065	0,5222
0,0490	0,2713	0,6797
0,0282	0,1608	0,8110
0,0272	0,0749	0,8979
0,0000	0,0000	1,0000

4.1.3 Kalibracijska krivulja

Regresijskom analizom eksperimentalnih podataka, odnosno indeksa loma u ovisnosti o sastavu pripremljenih dvokomponentnih sustava dobivena je kalibracijska krivulja (**slika 10.**).



Slika 10. Kalibracijska krivulja ovisnosti w (glicerol) o indeksu loma $n_{D,25}$

Povećanje udjela glicerola u smjesi rezultira većim indeksom loma. Ovisnost udjela glicerola o indeksu loma je linearna, a metodom linearne regresije određena je kalibracijska krivulja koja glasi:

$$w(\text{glicerol}) = 7,5062 \cdot n_{D,25} - 9,9716. \quad (10)$$

Koeficijent determinacije R^2 iznosi 0,9995.

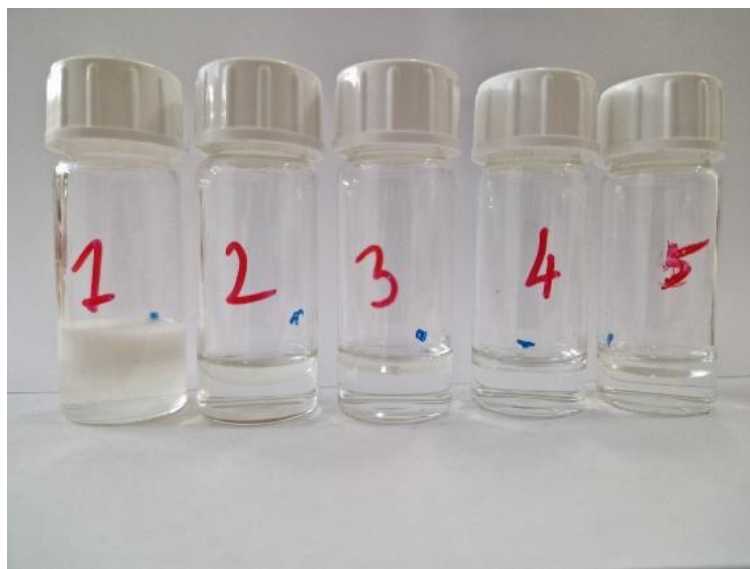
4.1.4 Ravnotežni sastavi i vezne linije

4.1.4.1 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu voda – butanol – FABE

U sustavima voda – butanol – FABE (**slika 4., 5. i 6.**) uslijed potpune nemješljivosti vode i biodizela, butanol se raspodjeljuje u dvije faze, fazu bogatu biodizelom te fazu bogatu vodom. Nakon uklanjanja lakše hlapljive komponente (butanol) iz esterskog sloja, iz razlika masa određen je udio teže hlapljive komponente u sloju. Ravnotežni sastavi, odnosno udjeli teže hlapljive komponente u esterskom sloju prikazani su crvenim točkama na binodalnoj krivulji. Ravnotežni sastavi prikazani su u tablicama (**tablica 10., 11. i 12.**). Iz negativnog nagiba veznih linija uočavamo da je butanol topljiviji u biodizelu nego u vodi. Povećanjem udjela butanola u pseudotrokomponentnoj smjesi raste nagib veznih linija, odnosno povećava se topljivost butanola u biodizelu. Uslijed postojanja područja mješljivosti butanola i vode, dio butanola iz smjese otapa se u vodenom sloju, pa vezne linije završavaju u području mješljivosti tih dviju

komponentata. Za sustav voda – butanol – FABE 2 vezne linije završavaju u području mješljivosti butanola i vode. U sustavima voda – butanol – FABE 1 i FABE 3 vezne linije završavaju u točki iznad područja mješljivosti butanola i vode. Pretpostavka je da do odstupanja dolazi zbog prisutnosti nečistoća koje utječu na ravnotežu i smanjuju topljivost butanola u sloju biodizela čime se smanjuje nagib veznih linija i one završavaju iznad područja međusobne mješljivosti sustava voda – butanol. Na temelju dobivenih trokutnih dijagrama utvrđeno je da odabir sirovine za sintezu biodizela ne utječe na fazno ponašanje u sustavima voda – butanol – FABE. U sustavima s metilnim i etilnim esterima masnih kiselina vezne linije su pozitivnog nagiba, odnosno veća je topljivost metanola i etanola u vodi nego u biodizelu. [25]

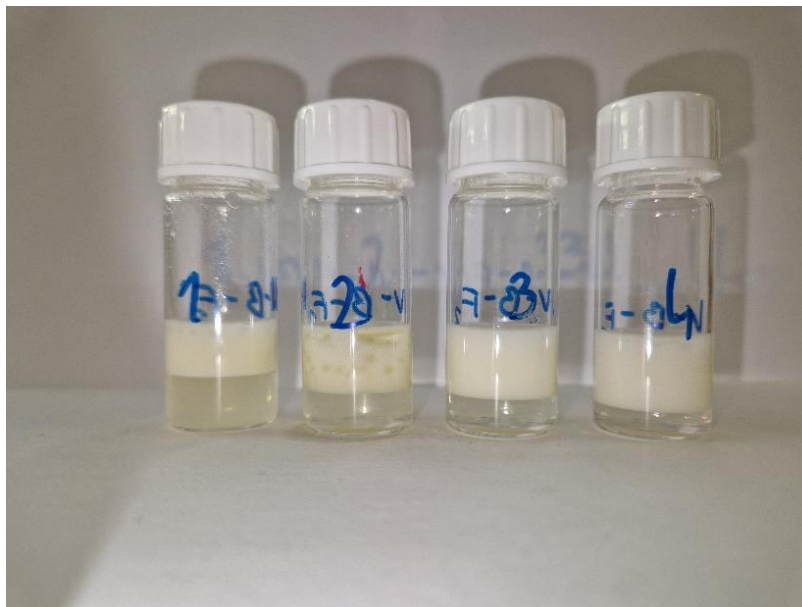
U pripremljenim pseudotrokomponentnim sustavima, nakon razdvajanja faza gornji je sloj bio bijel i neproziran što ukazuje da je u gornjem sloju zbog nečistoća u biodizelu i zaostalog katalizatora potaknuta kemijska reakcija saponifikacije čiji su produkti potaknuli stvaranje stabilne emulzije u gornjem sloju koja se nije razdvojila gravitacijskim taloženjem (**slika 11., 12. i 13.**). Zagrijavanjem izdvojenog uzorka gornjeg sloja uočeno je bistrenje te razdvajanje na dva sloja. Uparavanjem lakše hlapljive komponente izračunat je udio teže hlapljive komponente (biodizel) u uzorku gornjeg sloja. Umjesto u području međusobne mješljivosti butanola i vode, dobivene vezne linije završavale su u točki na stranici trokutnog dijagrama koja spaja čisti biodizel i vodu. Kako bi se razdvojila emulzija u gornjem sloju, pseudotrokomponentna smjesa je centrifugirana. Centrifugiranjem smjese dobivena su dva bistra sloja te je iz gornjeg sloja uzet uzorak za uparavanje. Nakon uparavanja izračunat je udio biodizela u sloju, a dobivene vezne linije završavale su na stranici dvokomponentnog sustava butanol – voda.



Slika 11. Pseudotrokomponentni sustavi voda – butanol – FABE 1



Slika 12. Pseudotrokomponentni sustavi voda – butanol – FABE 2



Slika 13. Pseudotrokomponentni sustavi voda – butanol – FABE 3

Tablica 10. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – butanol (2) – FABE 1 (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5349	0,1513	0,3138	0,0512	0,2357	0,7131
0,4929	0,2327	0,2745	0,0512	0,3929	0,5559
0,4438	0,3204	0,2358	0,0875	0,5972	0,3153
0,3858	0,4170	0,1972	0,0798	0,5187	0,4017

Tablica 11. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – butanol (2) – FABE 2 (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5905	0,1088	0,3007	0,0427	0,2275	0,7299
0,4844	0,1926	0,3230	0,0622	0,3503	0,5875
0,4902	0,2783	0,2316	0,0856	0,5053	0,4091
0,4539	0,3557	0,1904	0,1039	0,6188	0,2773

Tablica 12. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – butanol (2) – FABE 3 (3)

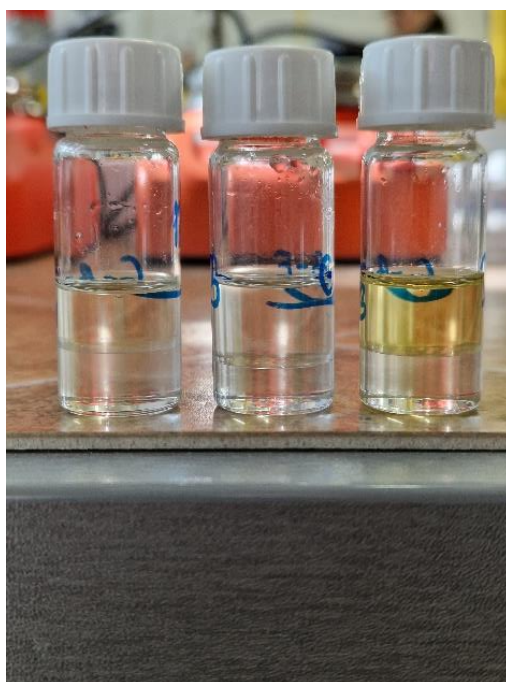
Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5841	0,1132	0,3027	0,0364	0,1644	0,7992
0,4896	0,1930	0,3174	0,0447	0,3044	0,6509
0,4943	0,2776	0,2281	0,0766	0,4919	0,4315
0,4507	0,3712	0,1782	0,0955	0,5890	0,3155

4.1.4.2 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu glicerol – butanol – FABE

U sustavima glicerol – butanol – FABE (**slika 7.**, **8.** i **9.**) uslijed potpune nemješljivosti glicerola i biodizela, butanol se raspodjeljuje između dvije faze od kojih je jedna biodizel, a druga glicerol. Iz dva potpuno razdvojena, bistra sloja (**slika 14.**), uzeti su uzorci za uparavanje

tijekom kojeg je iz slojeva isparena lakše hlapljiva komponenta, odnosno butanol. Uparavanjem uzorka gornje faze dobiven je udio biodizela, dok je uparavanjem uzorka donje faze dobiven udio glicerola u sloju. Ravnotežni sastavi prikazani su crvenim točkama na binodalnoj krivulji. Iz negativnog nagiba veznih linija uočena je veća topljivost butanola u sloju biodizela. Ravnotežni sastavi prikazani su u tablicama (**tablica 13.**, **14.** i **15.**). Na temelju dobivenih trokutnih dijagrama utvrđeno je da odabir sirovine za sintezu biodizela ne utječe na fazno ponašanje u sustavima glicerol – butanol – FABE. Vezne linije u sustavima s metilnim i etilnim esterima masnih kiselina su pozitivnog nagiba, odnosno veća je topljivost metanola i etanola u glicerolu nego u biodizelu. [25]

Ravnotežni sastavi kod sustava s FABE 1 i FABE 3 s više od 40 % masenog udjela glicerola u početnoj smjesi nisu povezani veznom linijom. Kako bi otklonili mogućnost slučajne pogreške, uzorci gornjeg sloja navedenih sustava ponovno su uparavani, a dobiveni ravnotežni sastavi jednaki su prethodno dobivenim. Pretpostavka je da u biodizelu postoje nečistoće koje utječu na ravnotežu i topljivost butanola, a do tog utjecaja dolazi pri većim udjelima biodizela u pseudotrokomponentnoj smjesi. Čistoća glicerola i butanola veća je od čistoće biodizela te je pretpostavljeno da će na ravnotežne sastave faze glicerola manje utjecati nečistoće nego na ravnotežne sastave faze biodizela zbog čega su vezne linije provučene kroz poznati sastav pseudotrokomponentne smjese i ravnotežni sastav donje faze.



Slika 14. Pseudotrokomponentni sustavi glicerol – butanol – FABE

Tablica 13. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav glicerol (1) – butanol (2) – FABE 1 (3)

Početna smjesa			Faza glicerola			Faza biodizela		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5179	0,0935	0,3886	0,9022	0,0918	0,0060	0,0417	0,1027	0,8556
0,4430	0,2057	0,3512	0,8287	0,1617	0,0095	0,0542	0,2505	0,6953
0,3953	0,2965	0,3081	0,7801	0,2108	0,0091	0,0742	0,3688	0,5570
0,3454	0,4083	0,2463	0,7497	0,2396	0,0107	0,1026	0,4636	0,4338

Tablica 14. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav glicerol (1) – butanol (2) – FABE 2 (3)

Početna smjesa			Faza glicerola			Faza biodizela		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5132	0,0959	0,3909	0,9366	0,0551	0,0083	0,0553	0,1319	0,8128
0,4546	0,2042	0,3412	0,8914	0,1010	0,0076	0,0558	0,3023	0,6419
0,3938	0,3077	0,2984	0,8657	0,1264	0,0079	0,0786	0,4235	0,4979
0,3618	0,3982	0,2400	0,8483	0,1425	0,0093	0,1398	0,5258	0,3346

Tablica 15. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav glicerol (1) – butanol (2) – FABE 3 (3)

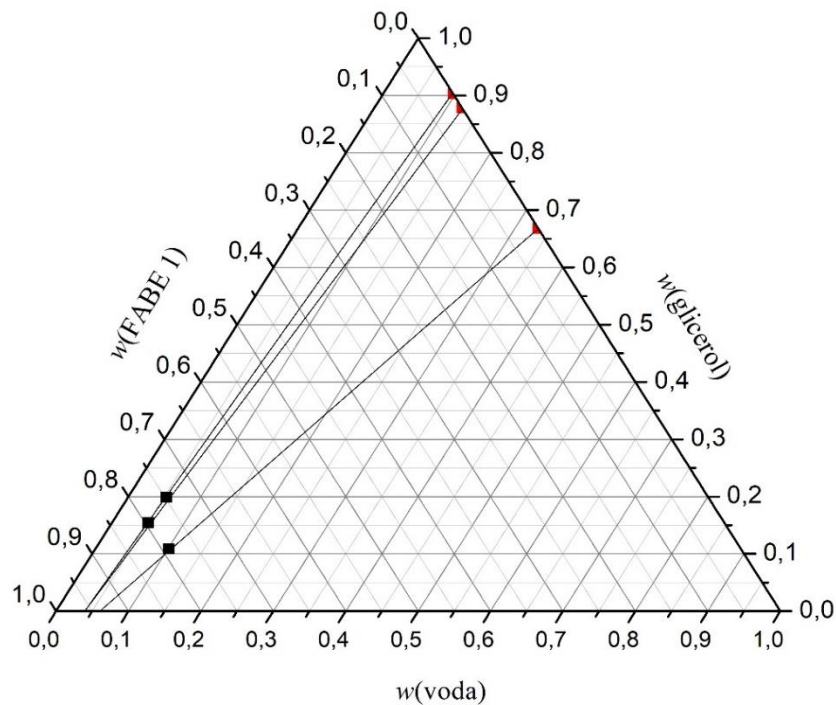
Početna smjesa			Faza glicerola			Faza biodizela		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,5298	0,0999	0,3704	0,8963	0,0971	0,0066	0,0296	0,1151	0,8553
0,4481	0,2014	0,3505	0,8293	0,1585	0,0122	0,0428	0,2599	0,6974
0,3990	0,3056	0,2955	0,7803	0,2078	0,0120	0,0659	0,3830	0,5510
0,3453	0,4079	0,2469	0,7483	0,2406	0,0110	0,1052	0,4615	0,4333

4.1.4.3 Ravnotežni sastavi i vezne linije u sustavu voda – glicerol – FABE

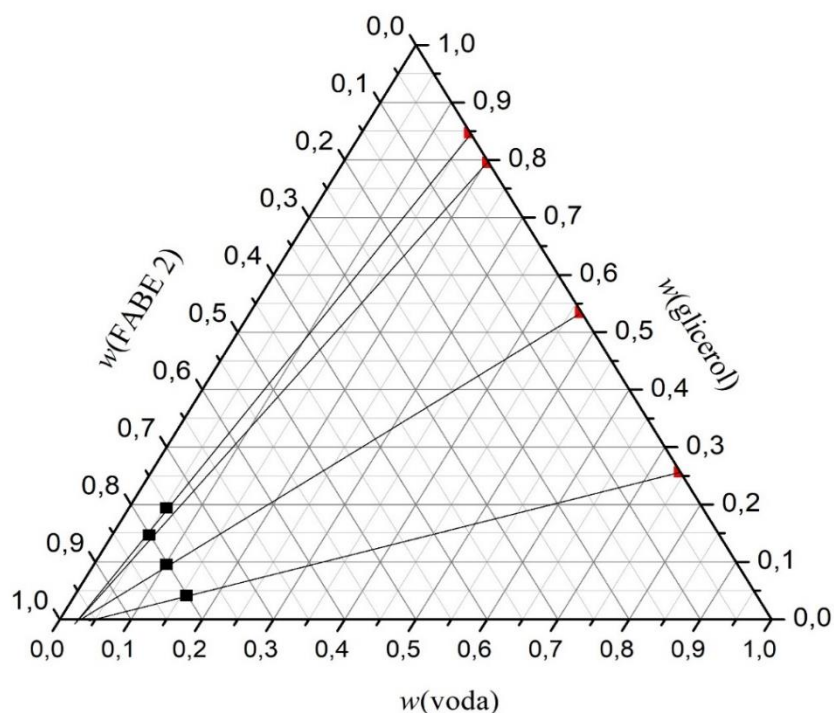
U pseudotrokomponentnim sustavima voda – glicerol – FABE, uslijed nemješljivosti biodizela s glicerolom i vodom, pripremljeni pseudotrokomponentni sustavi razdvojeni su na dva sloja od kojih je gornji sloj biodizel, a donji sloj voda i glicerol. Refraktometrijom je određen indeks

loma donjeg sloja te pomoću kalibracijske jednadžbe izračunat udio glicerola u sloju. Ravnotežni sastavi (**tablica 16., 17. i 18.**) i vezne linije prikazani su na **slikama 15., 16. i 17.**

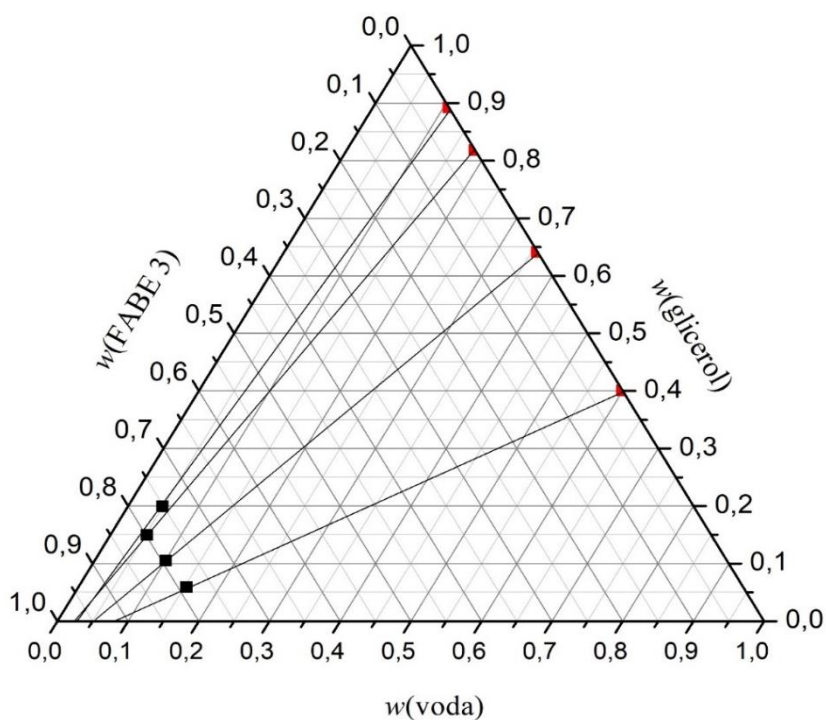
Zbog nemješljivosti biodizela s vodom i glicerolom, vezne linije bi trebale završavati u vrhu trokuta koji odgovara čistom biodizelu. Dobivene vezne linije završavaju na stranici dijagrama koja odgovara pseudodvokomponentnom sustavu voda – FABE. Dio prisutnih nečistoća i neizreagiranih ulja u biodizelu topljiv je u vodi i prelazi iz esterske u vodenu fazu što rezultira većim indeksom loma vodene faze. Kako smo na temelju utvrđene nemješljivosti biodizela s vodom i glicerolom pretpostavili da na indeks loma utječe samo glicerol u vodenoj fazi, nagib veznih linija je veći i one ne završavaju u vrhu trokuta. Nagib veznih linija kod sustava voda – glicerol – FABE, za sva tri biodizela je jednak, čime je potvrđeno da odabir početne sirovine ne utječe na fazno ponašanje u sustavima voda – glicerol – FABE. U sustavima s metilnim i etilnim esterima masnih kiselina vezne linije su jednakog nagiba kao i u sustavima s FABE. [25]



Slika 15. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 1. Crne točke - početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 16. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 2. Crne točke - početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 17. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 3. Crne točke - početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije

Tablica 16. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABA 1 (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1014	0,1091	0,7895	0,3316	0,6684	0,0000
0,0501	0,1546	0,7953	0,1221	0,8779	0,0000
0,0530	0,1991	0,7480	0,0974	0,9026	0,0000
0,4123	0,2072	0,3805	0,6288	0,3712	0,0000
0,3550	0,3011	0,3439	0,5008	0,4992	0,0000

Tablica 17. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABA 2 (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1577	0,0411	0,8012	0,7432	0,2569	0,0000
0,1021	0,0957	0,8023	0,4652	0,5348	0,0000
0,0520	0,1470	0,8010	0,2042	0,7958	0,0000
0,0530	0,1940	0,7530	0,1527	0,8473	0,0000

Tablica 18. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABA 3 (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1532	0,0593	0,7876	0,5993	0,4007	0,0000
0,1007	0,1053	0,7941	0,3588	0,6412	0,0000
0,0521	0,1494	0,7985	0,1817	0,8183	0,0000
0,0495	0,1992	0,7513	0,1079	0,8921	0,0000

U pseudotrokomponentnom sustavu voda – glicerol – FABA 1, u sustavima s udjelom glicerola nižim od 10 % i udjelom vode višim od 10 % uočeno je nastajanje taloga u donjem sloju. U sustavu voda – glicerol – FABA 3, nastajanje taloga uočeno je pri udjelima glicerola manjim

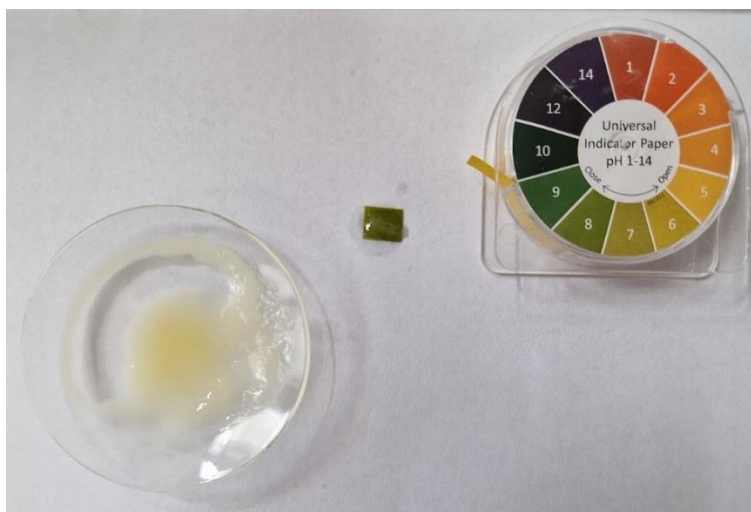
od 5 % i udjelima vode većim od 15 %. (**slika 18.**). Nastalom talogu nije bilo moguće izmjeriti indeks loma. Univerzalnim indikatorskim papirom ispitan je pH sloja te je utvrđeno da je sloj lužnat (**slika 19. i 20.**) (pH-vrijednost 8-9) što ukazuje da je u biodizelu zaostao katalizator (KOH). Od pripremljenih pseudotrokomponentnih smjesa, navedene smjese sadrže najveći udio vode čime je reakcije hidrolize estera i saponifikacije izraženija i brža. [18] Kako bi spriječili saponifikaciju, biodizel je potrebno dodatno pročititi i ukloniti preostali katalizator.



Slika 18. Pripremljeni pseudotrokomponentni sustav voda – glicerol – FABE. Lijevo FABE 1, desno FABE 2. Talog u donjem sloju.



Slika 19. Izdvojeni donji sloj iz sustava voda – glicerol – FABE 1. Desno je univerzalni indikatorski papir.

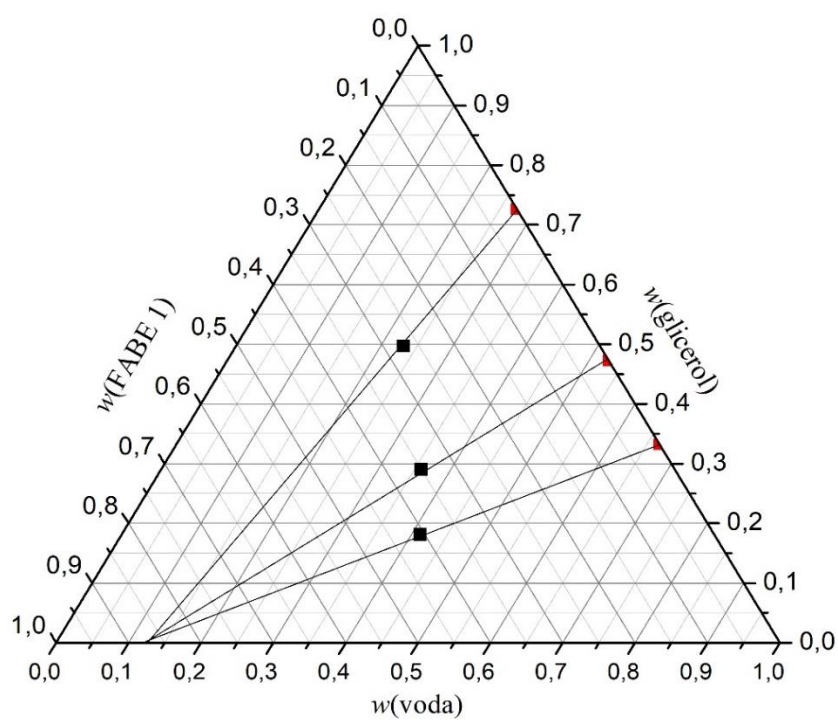


Slika 20. Izdvojeni donji sloj iz sustava voda – glicerol – FABE 3. Desno je univerzalni indikatorski papir.

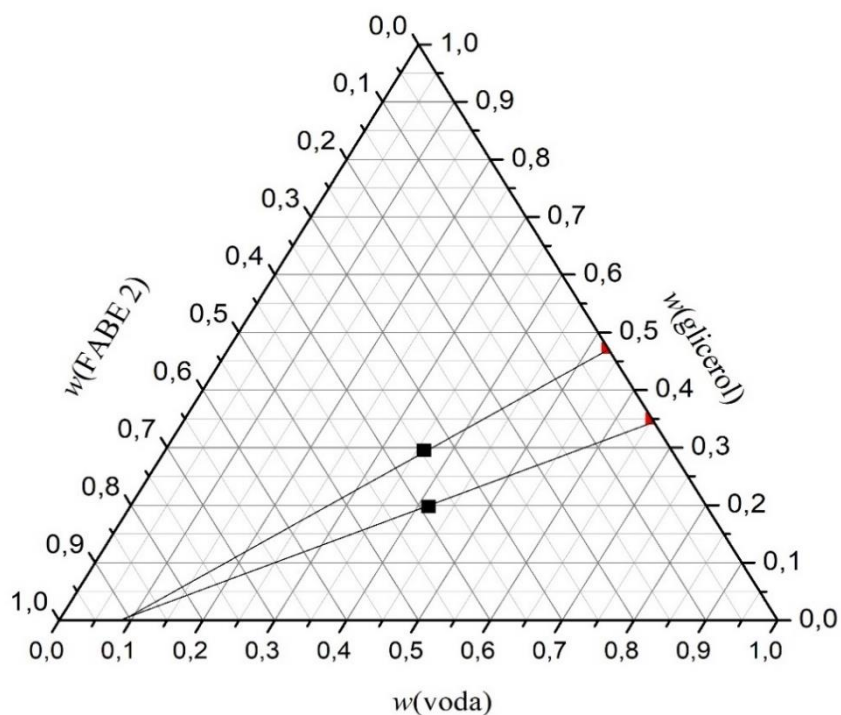
Dodatnim pročišćavanjem biodizela uklonjen je preostali katalizator iz biodizela. Pročišćeni biodizel neutralnog je pH (**Slika 21.**). U pripremljenim preudotrokomponentnim sustavima s pročišćenim biodizelom nije došlo do stvaranja taloga. Nakon separacije faza, uzorku donjeg sloja određen je indeks loma i izračunat udio glicerola u sloju. Dobiveni ravnotežni sastavi i vezne linije prikazani su na slikama **22.**, **23.** i **24.**, a sastavi faza prikazani su u tablicama **19.**, **20.** i **21.** Dobivene vezne linije ni nakon pročišćavanja biodizela ne završavaju u vrhu trokuta, već na stranici dvokomponentnog sustava FABE – voda. Za sustav s pročišćenim FABE 1 dobivene su nekonzistentne vezne linije pri udjelima glicerola u početnoj smjesi većim od 50 %, a za sustave s pročišćenim FABE 2 i FABE 3 pri udjelima većim od 30 %. Dodatnim pročišćavanjem biodizela uklonjen je preostali katalizator i spriječena saponifikacija u donjem sloju, ali, pretpostavlja se, da nisu uklonjene nečistoće topljive u vodi zbog kojih vezne linije ne završavaju u vrhu trokuta koji odgovara čistom biodizelu. Dodatnim pročišćavanjem biodizela dobivene su vezne linije koje završavaju na stranici trokuta koja spaja biodizel i vodu, kao i kod primarnog biodizela.



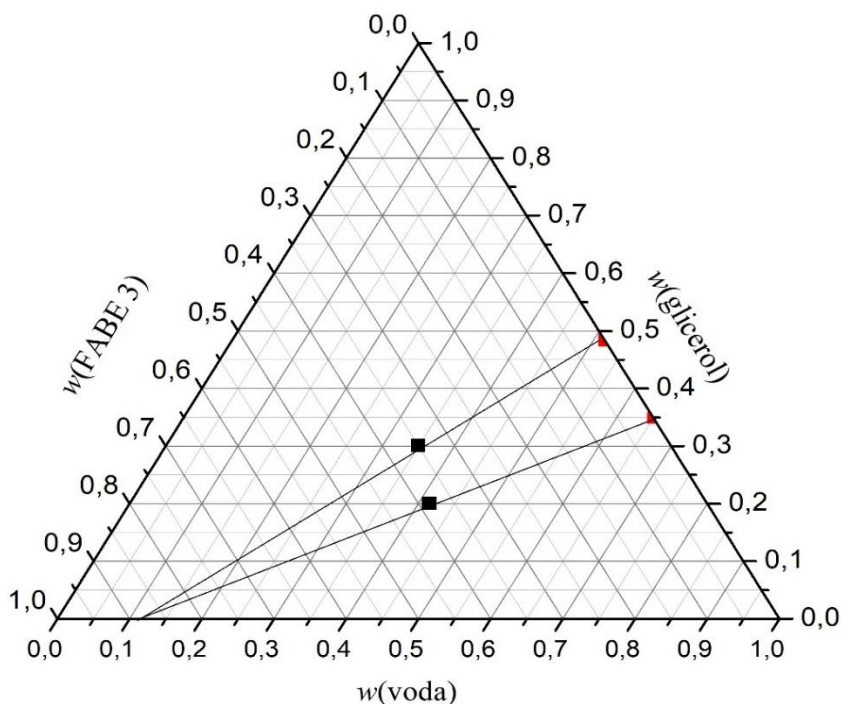
Slika 21. pH biodizela; gornji red – ispitivani biodizeli; donji red – pročišćeni biodizeli



Slika 22. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 1 (pročišćeni). Crne točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 23. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 2 (pročišćeni). Crne točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije



Slika 24. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FABE 3 (pročišćeni). Crne točke – početni pseudotrokomponentni sastavi; crvene točke na stranici trokuta – ravnotežni sastavi; crne linije – vezne linije

Tablica 19. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABE 1 (pročišćeni) (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4122	0,1814	0,4064	0,6678	0,3322	0,0000
0,3589	0,2906	0,3506	0,5271	0,4729	0,0000
0,2311	0,4975	0,2714	0,2734	0,7266	0,0000

Tablica 20. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABE 2 (pročišćeni) (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4153	0,1979	0,3869	0,6496	0,3504	0,0000
0,3599	0,2954	0,3447	0,5271	0,4729	0,0000

Tablica 21. Sastavi početnih smjesa i ravnotežni sastavi za sustav voda (1) – glicerol (2) – FABE 3 (pročišćeni) (3)

Početna smjesa			Vodena faza		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4146	0,2006	0,3848	0,6513	0,3487	0,0000
0,3492	0,3009	0,3499	0,5162	0,4838	0,0000

4.2 Fizikalno-kemijska svojstava biodizela

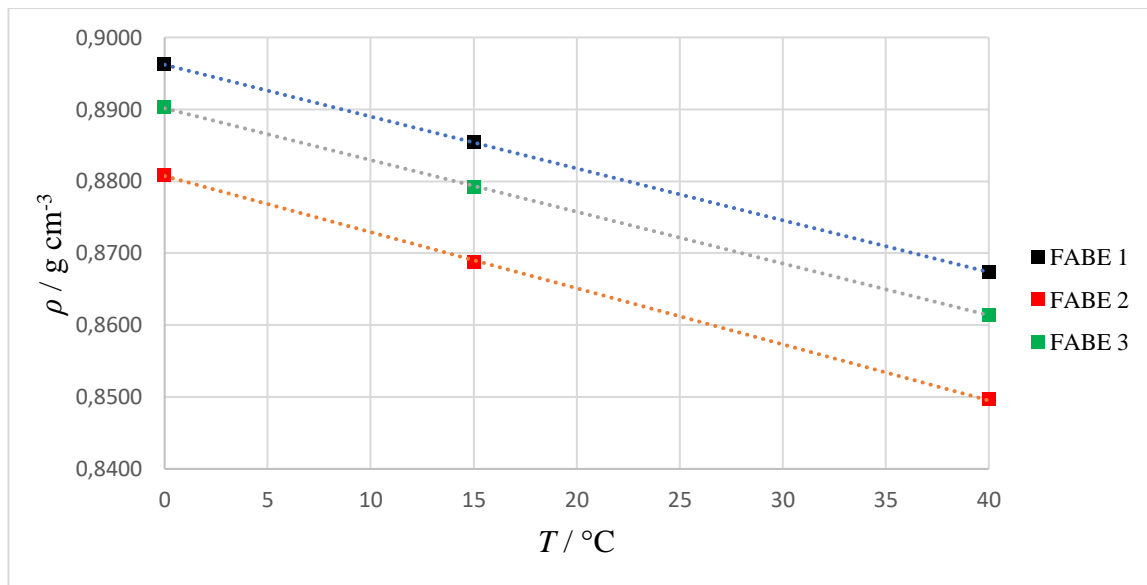
4.2.1 Gustoća

Gustoća biodizela utječe na injektiranu količinu goriva u svakom radnom ciklusu. U dizel motoru, ciklus započinje adijabatskom kompresijom čime se temperatura povisuje na temperaturu zapaljena goriva. Nakon kompresije slijedi izobarna ekspanzija gdje se injektira gorivo u komoru za izgaranje. Zapaljenjem goriva provodi se adijabatska ekspanzija nakon koje slijedi ispuhivanje plinova izgaranja. [27] Ukoliko je gustoća biodizela veća, veći će biti i injektirani volumen. [28] Podatak o gustoći bitan je kod određivanja ravnoteže kapljevina-kapljevina. [29] Gustoća je bitan parametar koji utječe na brzinu međufaznog prijenosa tvari.

Za postizanje zadovoljavajućeg stupnja prijenosa tvari potrebno je osigurati duže vrijeme miješanja ako su kapljevine veće gustoće. [30] Gustoća također utječe i na brzinu razdvajanja slojeva nakon ekstrakcije. Izmjerene vrijednosti gustoće (**tablica 22.**) grafički su prikazane na **slici 25.**

Tablica 22. Gustoće FABE pri 0, 15 i 40 °C

$T / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$		
	0	15	40
FABE 1	0,8962	0,8854	0,8674
FABE 2	0,8809	0,8688	0,8496
FABE 3	0,8903	0,8791	0,8615



Slika 25. Ovisnost gustoće FABE, ρ o temperaturi, T

Gustoća biodizela linearno pada s porastom temperature, a podaci su aproksimirani jednadžbama pravca:

$$\rho (\text{FABE 1}) = -0,0007 \cdot T + 0,8962$$

$$\rho (\text{FABE 2}) = -0,0008 \cdot T + 0,8807$$

$$\rho (\text{FABE 3}) = -0,0007 \cdot T + 0,8901$$

Koeficijent determinacije, R^2 za FABE 1 i FABE 3 iznosi 0,9998, a za FABE 2 iznosi 1.

U usporedbi s dizelom (0,830 g cm⁻³ pri 15 °C), [31] sva tri biodizela imaju veću gustoću. Normirana vrijednost gustoće (EN 14214) biodizela pri 15 °C iznosi 0,872 – 0,878 g cm⁻³, [32]

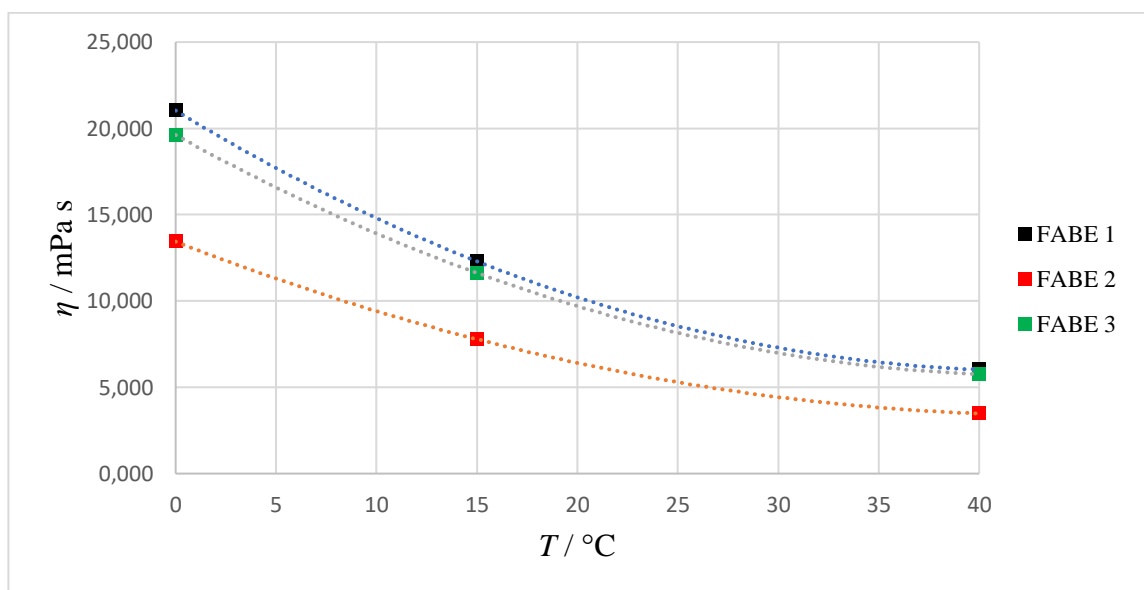
prema tome sva tri biodizela ne zadovoljavaju propisanu normu. FABE 1 i FABE 3 su biodizeli bogati esterima nezasićenih masnih kiselina, a FABE 2 je bogat esterima zasićenih masnih kiselina. Utvrđeno je da prisutnost estera zasićenih masnih kiselina u biodizelu smanjuje gustoću biodizela.

4.2.2 Dinamička viskoznost

Prije primjene biodizela kao goriva potrebno je poznavati njegovu viskoznost kako bi se izbjegli kvarovi motora. Utvrđeno je da goriva s visokom viskoznošću uzrokuju kvar injektora zbog otežanog raspršivanja. Goriva velike viskoznošću uzrokuju smanjenje efikasnosti motora zbog nepotpunog izgaranja. Goriva male viskoznošću nedovoljno podmazuju pumpu i injektor što rezultira curenjem. [33] Izmjerene vrijednosti dinamičke viskoznošću biodizela prikazane su u **tablici 23.** i na **slici 26.**

Tablica 23. Dinamičke viskoznošću FABE pri 0, 15 i 40 °C

$T / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa s}$		
	0	15	40
FABE 1	21,032	12,299	6,026
FABE 2	13,439	7,786	3,476
FABE 3	19,619	11,621	5,759



Slika 26. Ovisnost dinamičke viskoznošću FABE, η o temperaturi, T

Dinamička viskoznost biodizela opada s povećanjem temperature, a podaci su aproksimirani polinomom drugog stupnja:

$$\eta(\text{FABE 1}) = 0,0083 \cdot T^2 - 0,7064 \cdot T + 21,032$$

$$\eta(\text{FABE 2}) = 0,0083 \cdot T^2 - 0,7064 \cdot T + 21,032$$

$$\eta(\text{FABE 3}) = 0,0075 \cdot T^2 - 0,6452 \cdot T + 19,619$$

Koeficijenti determinacije, R^2 za sva tri biodizela iznose 1.

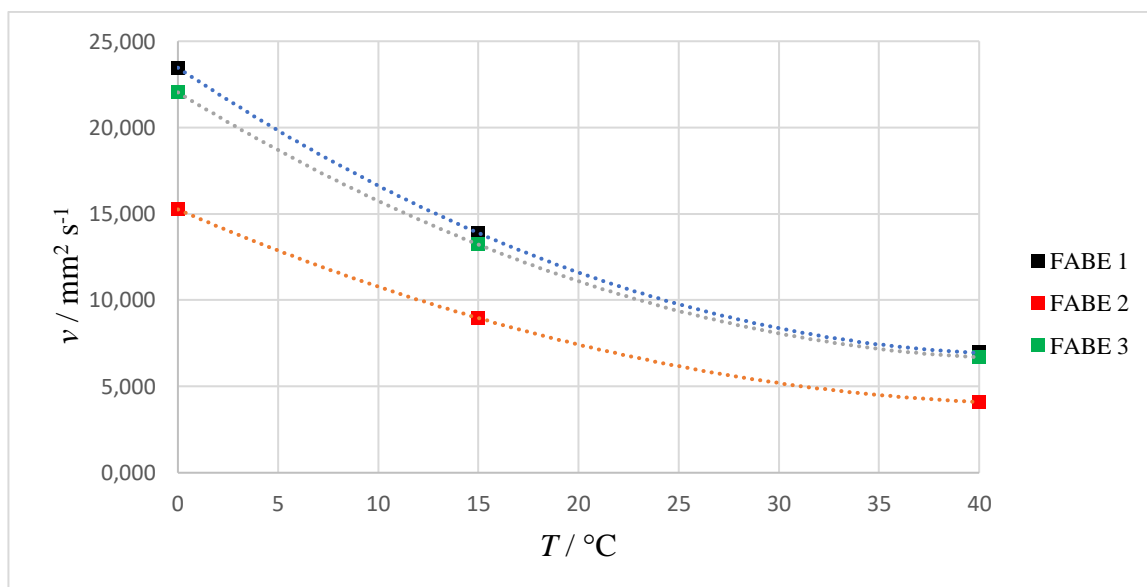
U usporedbi s dizelom (6,7785 mPa s pri 0 °C; 4,2290 mPa s pri 15 °C; 2,2687 mPa s pri 40 °C) [34] sva tri biodizela imaju veću dinamičku viskoznost. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka vidljivo je da prisutnost estera zasićenih masnih kiselina smanjuje viskoznost biodizela, pa je dinamička viskoznost FABE 2 manja od viskoznosti FABE 1 i FABE 3.

4.2.3 Kinematička viskoznost

Izmjerene vrijednosti kinematičke viskoznosti biodizela (**tablica 24.**) prikazane su na **slici 27.**

Tablica 24. Kinematičke viskoznosti FABE pri 0, 15 i 40 °C

	$\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$		
$T / ^\circ\text{C}$	0	15	40
FABE 1	23,467	13,892	6,947
FABE 2	15,257	8,962	4,091
FABE 3	22,037	13,218	6,685



Slika 27. Ovisnost kinematičke viskoznosti FABE, ν o temperaturi, T

Kinematička viskoznost biodizela opada s povećanjem temperature, a podaci su aproksimirani polinomom drugog reda:

$$\nu(\text{FABE 1}) = 0,009 \cdot T^2 - 0,7735 \cdot T + 23,467$$

$$\nu(\text{FABE 1}) = 0,0056 \cdot T^2 - 0,504 \cdot T + 15,257$$

$$\nu(\text{FABE 1}) = 0,0082 \cdot T^2 - 0,7104 \cdot T + 22,037$$

Koeficijent determinacije, R^2 za sva tri biodizela iznosi 1.

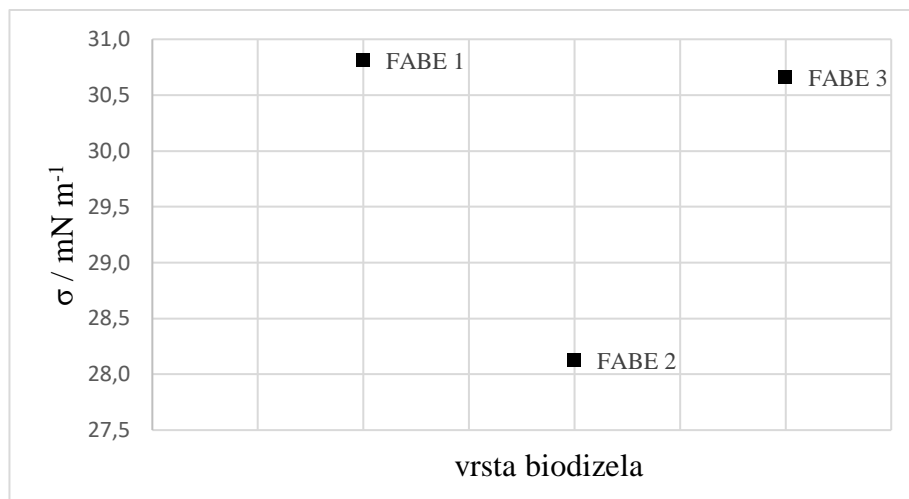
U usporedbi s kinematičkom viskoznosti dizela koja iznosi $3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$, [31] sva tri biodizela imaju veću kinematičku viskoznost. Normirana vrijednost kinematičke viskoznosti (EN 14214) iznosi $3,5 - 5,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, [32] prema tome FABE 2 zadovoljava normu, a FABE 1 i FABE 3 ne. Kinematička viskoznost FABE 1 i FABE 3 je veća od FABE 2 što ukazuje da prisutnost estera zasićenih masnih kiselina smanjuje kinematičku viskoznost.

4.2.4 Površinska napetost

Površinska napetost, zajedno s viskoznosti i gustoćom utječe na pravilan proces raspršivanja u injektoru dizelskog motora. Veća površinska napetost povećava sile kohezije što otežava nastajanje sitnijih kapljica. [35] Vrijednosti površinske napetosti biodizela (**tablica 25.**) grafički su prikazane na **slici 28.**

Tablica 25. Površinske napetosti biodizela i standardna devijacija

	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	standardna devijacija
FABE 1	30,81	0,09
FABE 2	28,13	0,10
FABE 3	30,68	0,07



Slika 28. Graf usporedbe površinskih napetosti biodizela

FABE 1 najveće je površinske napetosti, zatim FABE 3 i FABE 2. Površinske napetosti FABE 1 i FABE 3 su slične dok FABE 2 pokazuje nižu površinsku napetost. Površinska napetost dizela, σ pri 20 °C iznosi 30,9 mN m^{-1} . [36] Sva tri biodizela imaju sličnu površinsku napetost kao i čisti dizel. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka vidljivo je da sastav biodizela utječe na površinsku napetost. Biodizeli bogati esterima nezasićenih masnih kiselina (FABE 1 i FABE 3) imaju veću površinsku napetost od biodizela sintetiziranih iz zasićenih masnih kiselina (FABE 2).

4.2.5 Tecište

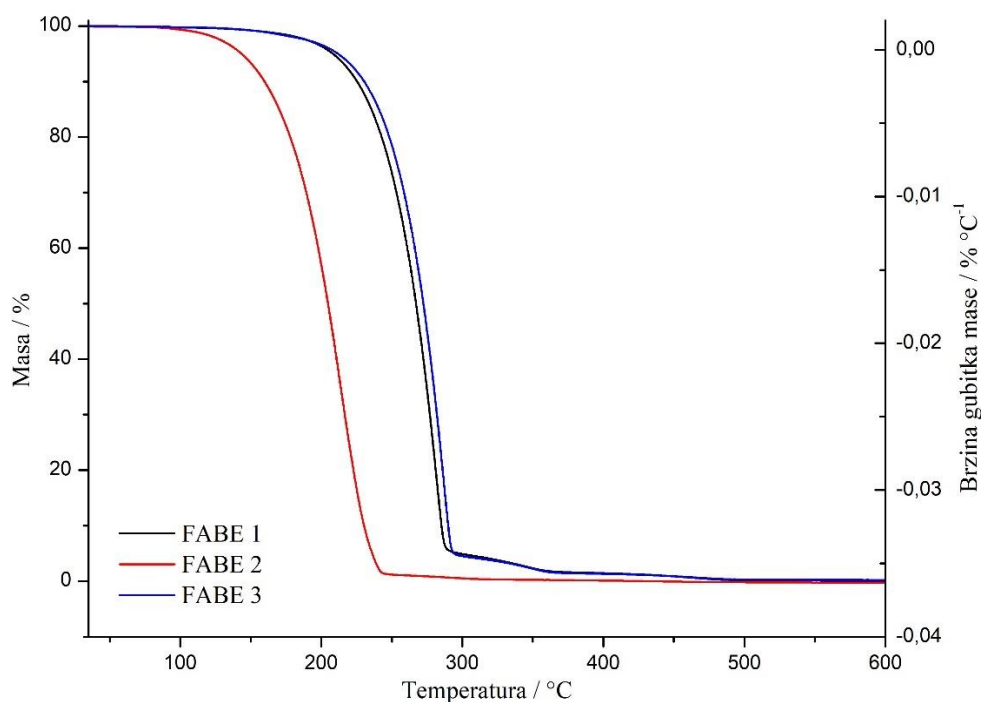
Tecište je najniža temperatura pri kojoj biodizel teče, a spada u kategoriju niskotemperaturnih svojstava. [37] Određivanje tecišta bitno je kako bi se spriječili kvarovi motornih vozila uslijed začepljena injektora, smanjenog i nepravilnog raspršivanja biodizela u komoru za izgaranje. [38] Izmjerene vrijednosti tecišta biodizela prikazana su u **tablici 26**. U usporedbi s dizelom (-18 °C) [39], FABE 1 i FABE 2 imaju više tecište, dok FABE 3 ima niže. Sastav biodizela utječe na niskotemperaturna svojstva biodizela. Biodizel bogat esterima zasićenih masnih kiselina (FABE 2) više tecište od biodizela bogatih esterima nezasićenih masnih kiselina (FABE 1 i FABE 3).

Tablica 26. Tecišta biodizela

	FABE 1	FABE2	FABE 3
$T / ^\circ\text{C}$	-9	-6	-24

4.2.6 Termogravimetrija

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska postojanost biodizela mjerenjem mase tijekom zagrijavanja. [40] Termogravimetrijska krivulja prikazana je na **slici 29.**, a temperature gubitaka masa u **tablici 27.**



Slika 29. Termogravimetrijske krivulje biodizela

Tablica 27. Temperature gubitka masa biodizela

	$T / ^\circ\text{C}$	$T / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$
uzorak	5 % gubitka mase	50 % gubitka mase	brzina raspada
FABE 1	207,6	268,4	282,4
FABE 2	142,4	205,3	213,2
FABE 3	211,5	272,2	287,6

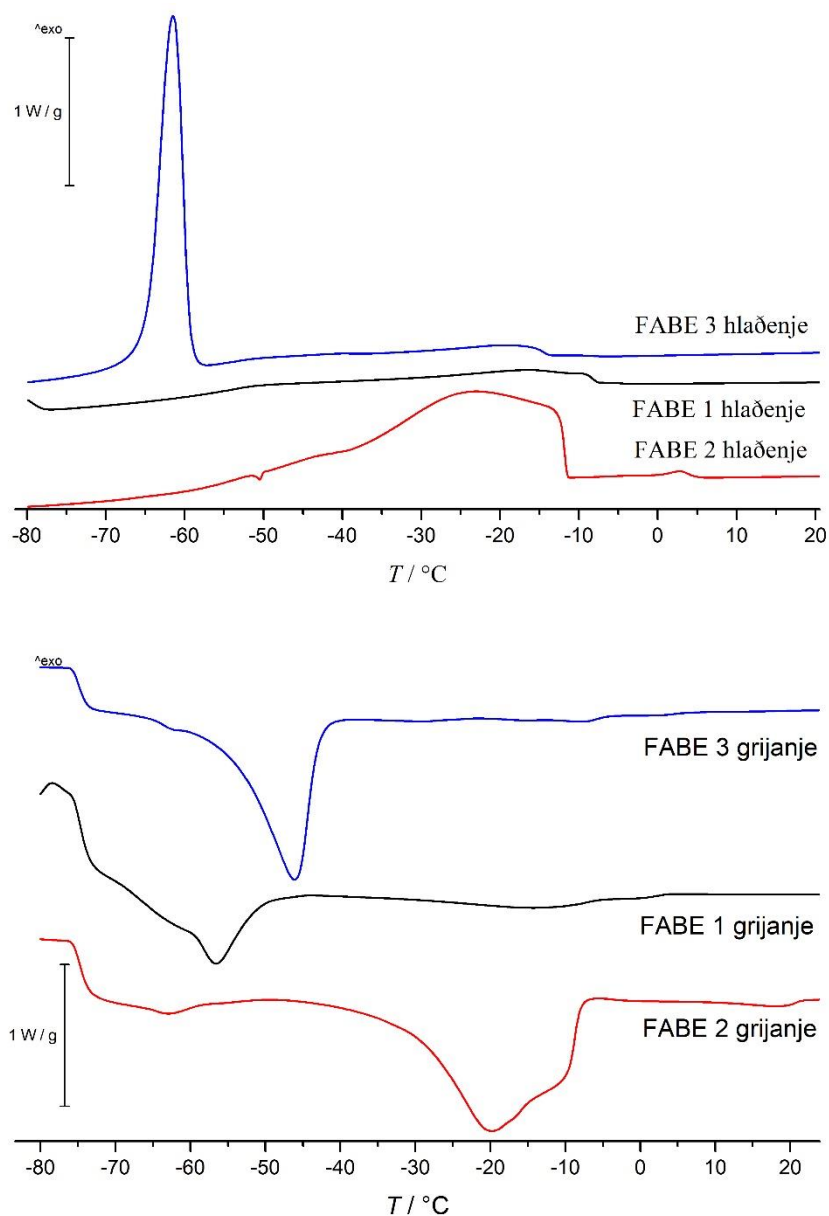
Kod FABE 2 gubitak mase započinje prije i karakterizira ga manja brzina raspada u odnosu na FABE 1 i FABE 3. Potpuno smanjenje mase (0 % početne mase) nastupa najprije kod FABE 2, zatim kod FABE 1 i FABE 3. Kod biodizela bogatog esterima zasićenih masnih kiselina (FABE 2) prije započinje gubitak mase, raspada se manjom brzinom i prije dolazi do potpunog gubitka mase. Kod biodizela bogatih esterima nezasićenih masnih kiselina (FABE 1 i FABE 3) gubitak mase započinje pri višoj temperaturi, raspadaju se većom brzinom i kasnije dolazi do potpunog gubitka mase.

4.2.7 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiveni su podaci o temperaturama i toplotinama faznih prijelaza. Toplinska svojstva su važna kako bi se očuvala toplinska postojanost biodizela u procesima proizvodnje, transporta, skladištenja i u konačnici korištenja kao pogonskog goriva. [40]

Tablica 28. Mjerni podaci dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

uzorak	T početak / °C	T maks / °C	Entalpija / J g ⁻¹
FABE 1 hlađenje	-3,83	-17,75	31,65
FABE 2 hlađenje	5,48	-23,32	112,43
FABE 3 hlađenje	-12,64	-61,13	76,04
FABE 1 grijanje	/	-56,79	-75,27
FABE 2 grijanje	/	-20,09	-148,68
FABE 3 grijanje	/	-46,40	-140,17



Slika 30. Grafiki prikaz rezultata dobivenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Primjenom DSC-a izmjerene su temperature i topline faznih prijelaza biodizela te su podaci prikazani u **tablici 28.** i na **slici 30.**

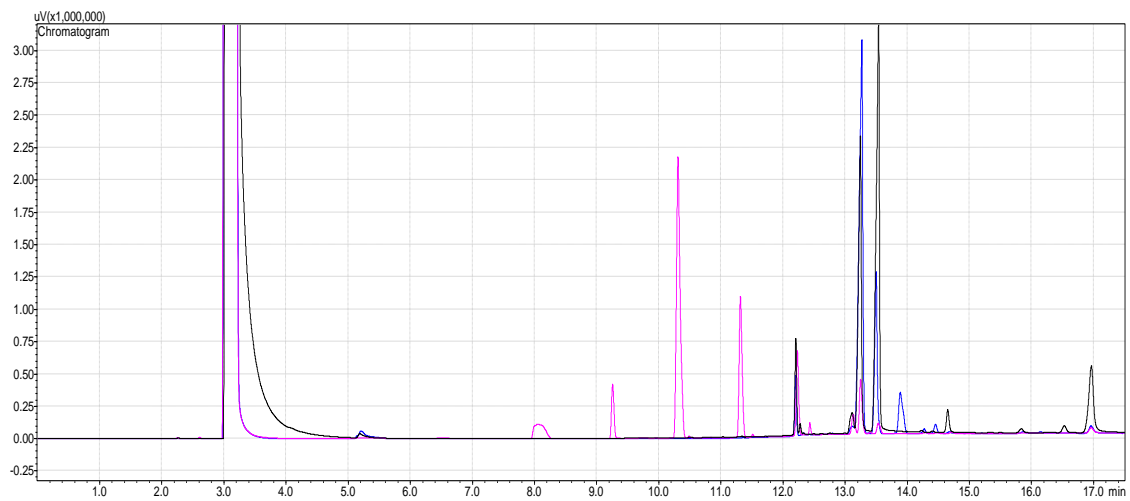
Kod hlađenja, pik predstavlja egzotermni pik. Hlađenjem je utvrđeno da pik faznog prijelaza kristalizacije započinje najprije kod FABI 2, zatim kod FABI 1 i FABI 3. FABI 1 je prvi potpuno kristalizirao, zatim FABI 2 i FABI 3. Entalpija faznog prijelaza je najveća kod FABI 2, zatim FABI 3 i FABI 1. Kod zagrijavanja, signal predstavlja endotermni pik. Fazni prijelaz taljenja utvrđen je najprije kod FABI 1, zatim FABI 3 i FABI 2. Vrijednost entalpija taljenja povećava se redom od FABI 1 do FABI 3.

4.2.8 Plinska kromatografija

Biodizeli su smjesa butilnih estera zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Esteri zasićenih masnih kiselina su butil-kaprilat, butil-kaprat, butil-laurat, butil-miristat, butil-palmitat, butil-stearat i butil-behorat. Esteri nezasićenih masnih kiselina su butil-palmitoleat, butil-oleat, butil-linolat i butil-linolenat. FABE 1 i FABE 3 sastoje se pretežno od estera nezasićenih masnih kiselina, a FABE 2 pretežno od estera zasićenih masnih kiselina. Uz navedene estere, biodizeli sadrže i ulja. Sastavi biodizela određeni iz površine pikova kromatograma (**slika 31.**) navedeni su u **tablici 29.**

Tablica 29. Sastav biodizela

biodizel	FABE 1	FABE 2	FABE 3
butil-kaprilat	-	7,17	-
butil-kaprat	-	5,87	-
butil-laurat	-	46,61	-
butil-miristat	-	18,30	-
butil-palmitat	5,66	9,02	4,50
butil-palmitoleat	-	1,16	-
butil-stearat	2,60	2,68	1,31
cis-butil-oleat	30,80	6,62	65,35
butil-linolat	47,27	1,56	19,16
butil-linolenat	-	-	7,93
butil-behenoat	2,12	-	-
ulje	11,55	1,01	1,75



Slika 31. Kromatogram biodizela; Fabe 1 – crno; Fabe 2 – rozo; Fabe 3 – plavo

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu eksperimentalno je ispitana ravnoteža kapljevina-kapljevina u pseudotrokomponentnim sustavima s butilnim esterima masnih kiselina (FABE) sintetiziranih iz različitih sirovina, suncokretovog (FABE 1), kokosovog (FABE 2) i repičinog ulja (FABE 3). Cilj rada bio je odrediti utjecaj početne sirovine za sintezu biodizela na fazno ponašanje u dvokomponentnim, pseudodvokomponentnim i pseudotrokomponentnim sustavima koji se sastoje od biodizela, butanola, vode i glicerola. Uz fazno ponašanje, određena su i fizikalno-kemijska svojstva bitna za procese sinteze i pročišćavanja, kao i za korištenje biodizela kao pogonskog goriva. Izmjerene vrijednosti fizikalno-kemijskih svojstava uspoređena su s propisanim normama kako bi se utvrdilo može li se koristiti kao zamjena za dizelsko gorivo.

Na osnovi provedenih eksperimenata izvedeni su sljedeći zaključci:

- Dvokomponentni sustavi glicerol – voda i butanol – glicerol mješljivi su u svim omjerima
- Dvokomponentni sustav butanol – voda sadrži područje nemješljivosti između 6 i 79,90 % masenog udjela butanola
- Pseudodvokomponentni sustavi glicerol – FABE i voda – FABE u potpunosti su mješljivi
- Pseudodvokomponentni sustav butanol – FABE mješljiv je u svim omjerima
- Binodalne krivulje za sustave voda – butanol – FABE pripadaju tipu II Treybalove klasifikacije
- Binodalne krivulje za sustave glicerol – butanol – FABE pripadaju tipu I Treybalove klasifikacije
- U sustavima voda – butanol – FABE uočeno je zamućenje gornjeg sloja, odnosno formiranje stabilne emulzije koja se ne razdvaja gravitacijskim taloženjem
- U sustavima voda – butanol – FABE 1 i FABE 3 vezne linije završavaju iznad područja međusobne mješljivosti vode i butanola
- U sustavu voda – butanol – FABE 2 vezne linije završavaju u području međusobne mješljivosti vode i butanola
- U sustavima glicerol – butanol – FABE 1 i FABE 3 ravnotežni sastavi faze biodizela ne leže na veznoj liniji
- Iz nagiba veznih linija u sustavima glicerol – butanol – FABE vidljivo je da je butanol više topljiv u biodizelu (vezne linije negativnog nagiba)

- U sustavima voda – glicerol – FABE, za sva tri biodizela, vezne linije završavaju na stranici trokuta koja spaja čisti biodizel i vodu
- Vezne linije u sustavima voda – glicerol – FABE s pročišćenim biodizelima završavaju na stranici trokuta koja spaja čisti biodizel i vodu, jednako kao i kod sustava s primarnim biodizelom
- Na temelju dobivenih trokutnih dijagrama utvrđeno je da odabir sirovine za sintezu biodizela ne utječe na fazno ponašanje u sustavima s vodom, glicerolom i butanolom
- Gustoća biodizela linearno opada s porastom temperature
- Dinamička i kinematička viskoznost smanjuju se s porastom temperature, a ovisnost je najbolje opisana polinomom drugog reda
- Biodizeli ne zadovoljavaju propisanu normu (EN 14214) za vrijednost gustoće pri 15 °C, a propisanu normu (EN 14214) za vrijednost kinematičke viskoznosti pri 40 °C zadovoljava samo FABE 2
- Tecište biodizela ovisi o zasićenosti biodizela, FABE 2 pokazuje višu temperaturu tecišta (-6 °C) nego FABE 1 (-9 °C) i FABE 3 (-24 °C)
- FABE 1 ima najveću površinsku napetost, zatim FABE 3 te FABE 2
- FABE 2 je manje termički stabilan nego FABE 1 i FABE 3 i raspada se pri nižim temperaturama
- Fazni prijelaz kristalizacije i taljenja kod FABE 2 započinje pri višoj temperaturi nego kod FABE 1 i FABE 3

Ispitana fizikalno-kemijska svojstva uspoređena su s važećom normom (EN 14214) koju biodizel treba ispunjavati kako bi bio primjenjiv kao pogonsko gorivo. Biodizeli ne zadovoljavaju propisane norme i čisti se ne mogu primjenjivati kao pogonsko gorivo, već se mora miješati s dizelom ili mu dodati aditive kao što je dietil-eter. Miješanjem biodizela s dizelom ili dodatkom aditiva moguće je smanjiti vrijednosti gustoće, viskoznosti i tecišta do propisanih vrijednosti.

Sva tri biodizela pokazuju slično fazno ponašanje u sustavima s vodom, glicerolom i butanolom. Glavna razlika je u fizikalno-kemijskim svojstvima. FABE 1 i FABE 3 pokazuju slična fizikalno-kemijska svojstva, a različita od FABE 2.

Daljnji koraci obuhvaćaju prenošenje eksperimenata na veće, industrijsko mjerilo kako bi se započelo s komercijalom proizvodnjom biodizela s ciljem smanjenja emisije ispušnih plinova i uštedom korištenjem lako dostupnih, jeftinih ili otpadnih sirovina.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

6.1 Simboli

F	ulazna smjesa
H	entalpija [J]
K_γ	koeficijent raspodjele
M	molarna masa [g mol^{-1}]
m	masa [kg]
n	broj komponenata
n_D	indeks loma
Q	toplina [J]
R^2	koeficijent determinacije
S	entropija [J K^{-1}]
T	temperatura [K]
V	volumen [m^3]
w	maseni udio
x	množinski udio komponente u fazi
z	množinski udio komponente u sustavu kao cjelini
η	dinamička viskoznost [Pa s]
ρ	gustoća [g cm^{-3}]
γ	koeficijent aktiviteta

6.2 Kratice

DOC	diesel oxidation catalyst
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija, eng. <i>differential scanning calorimetry</i>
FABE 1	butil ester masnih kiselina sintetiziran iz suncokretovog ulja
FABE 2	butil ester masnih kiselina sintetiziran iz kokosovog ulja
FABE 3	butil ester masnih kiselina sintetiziran iz repičinog ulja
NMHC	nemetanski ugljikovodici
p.a	oznaka čistoće kemikalija, eng. <i>pro analysis</i>
PM	lebdeće čestice, eng. <i>particulate matter</i>
TGA	termogravimetrija, eng. <i>thermogravimetry analysis</i>
VOC	hlapljivi organski spojevi, eng. <i>volatile organic compounds</i>

7. LITERATURA

- [1] Fargioni, J. E., Plevin, R. J., Hill, J. D., The Ecological Impact of Biofuels, *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, 41 (2010) 351-377.
- [2] Sekhar M. C., Mamilla, V. R., Vijayakumar Reddy, K., Lakshmi Narayana Rao, G., Synthesis of biodiesel, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 8 (2010) 3936-3941.
- [3] 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 (2009) 116553.
- [4] Bautista, L. F., Vicente, G., Rodríguez, R., Pacheco, M., Optimisation of FAME production from waste cooking oil from biodiesel use, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 862-872.
- [5] Ortega, M. F., Donoso, D., Bousvaa, H., Bolonio, D., Ballesteros, R., García-Martínez, M. J., Lapuerta, M., Canoira, L., Optimized Production of Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE) from Waste Frying Oil by Response Surface Methodology, *Waste and Biomass Valorization*, 12 (2021) 2303-2310.
- [6] URL:https://www.biodieseleducation.org/Literature/Journal/2006_Van_Gerpen_Cetane_number_testin.pdf (pristup 20.6.2024.)
- [7] Kousoulidou, M., Fontaras, G., Mellios, G., Ntziachristos, L., Effect of biodiesel and bioethanol on exhaust emission, *ETC/ACC Technical Paper*, (2008).
- [8] URL:https://afdc.energy.gov/files/u/publication/biodiesel_basics.pdf?642b65deb7 (pristup 2.5.2024.)
- [9] Belošević, I. (2010) Optimiranje smjese u proizvodnji dizelskih i benzinskih goriva. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu.
- [10] https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Euro6-VI_briefing_jun2016.pdf (pristup 20.6.2024.)
- [11] https://theicct.org/wp-content/uploads/2024/03/ID-116-%E2%80%93Euro-7-standard_final_v2.pdf (pristup 20.6.2024.)
- [12] Kim, H., Choi, B., The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine, *Renewable energy*, 35 (2010) 157-163.
- [13] <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-03/documents/420f10031.pdf> (pristup 21.6.2024.)

- [14] Botonjić, Š., Bušatlić, I., Halilović, A., Muratović, A., Mogućnosti proizvodnje biodizela u laboratorijskim uslovima, XI Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem, Zenica, BiH, 2016, str. 326-336.
- [15] Pereira, C.O., Portilho, M.F., Henriques, C.A., Zotin, F.M.Z. SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25 (2014) 2409-2416.
- [16] Mat Aron, N. S., Khoo, K. S., Chew, K. W., Show, P. L., Chen, W., & Nguyen, T. H. P., Sustainability of the four generations of biofuels – A review. *International Journal of Energy Research*, 44 (2020) 9266-9282.
- [17] Rajković, L. (2023) Sinteza pentilnih estera masnih kiselina i primjenska svojstva mješavina s mineralnim dizelom. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu.
- [18] Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances*, 28 (2010) 500-518.
- [19] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 199-210.
- [20] Tomurad, I. (2017) Napredni separacijski procesi pročišćavanja biodizela. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu.
- [21] Cikoja, M. (2022) Sinteza biodizela iz otpadnih jestivih ulja i masti katalizirana lipazama iz bakterije *Burkholderia cepacia*. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- [22] Rogošić, M., Kemijsko-inženjerska termodinamika – nastavni tekstovi, FKIT, Zagreb, 2021, str. 340-361.
- [23] https://www.researchgate.net/profile/AntonioGomis/publication/270474923/figure/fig1/AS:392256784748546@1470532713820/Fig-1-Treybal-classification-for-ternary-systems-12-a-type-1-b-type-2-c-type_W640.jpg (pristup 2.5.2024.)
- [24] Treybal, R. E., *Liquid Extraction*, 1st Edition, McGraw Hill Book Company, United States of America, 1951., str 12-22.
- [25] Mazutti, M. A., Voll, F. Cardozo-Filho, L. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for soybean biodiesel, *J. Chem. Thermodynamics.*, 58 (2013) 83-94.
- [26] Basso, R.C., Miyake, F., de Almeida Meirelles, A.J., Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel

- production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils, *Fuel*, 117 (2014) 590-597.
- [27] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/diesel.html> (pristup 22.6.2024.)
- [28] Mishra, S., Bukkarapu K.R., Krishnasamy, A., A composition based approach to predict density, viscosity and surfacetension of biodiesel fuels, *Fuel*, 285 (2021) 119056.
- [29] https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/liquid_liquid_extraction/brochures/liquid_liquid_extractiontechnology.pdf (pristup 22.5.2024.)
- [30] <https://sciencing.com/could-affect-rate-diffusion-molecule-through-membrane-7994.html> (pristup 22.6.2024.)
- [31] <http://imartinez.etsiae.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Fuel%20properties.pdf> (pristup 15.6.2024.)
- [32] <https://www.crownoil.co.uk/fuel-specifications/bs-14214/> (pristup 15.6.2024.)
- [33] <https://ebooks.inflibnet.ac.in/esp07/chapter/physico-chemical-properties-of-fuel/> (pristup 12.6.2024.)
- [34] Todorut, A., Molea, A., Barabás, I., Predicting the Temperature and Composition – Dependant Density and Viscosity of Diesel Fule – Ethanol Blends, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64 (2020) 213-220.
- [35] Das, M., Sarkar, M., Datta, A., Santra, A. K., Study on viscosity and surface tension properties of biodiesel – diesel blends and their effects on spray parameters for CI engines, *Fuel*, 220 (2018) 769-779.
- [36] Molea, A., Visuian, P., Barabás, I., Suciú, R C., Burnete, N V., Key fuel properties and engine performances of diesel-ethanol blends, using tetrahydrofuran as surfactant additive, *Materials Science and Engineering*, 252 (2017) 012077.
- [37] <https://www.tribonet.org/wiki/pour-point-definition-and-testing-standards/> (pristup 22.6.2024.)
- [38] Madiwale, S., Karthikeyan, A., Bhojwani, V., A Comprehensive Review of Effect of Biodiesel Additives on Properties, Performance, and Emission, *Material Science and Engineering*, 197 (2017) 012015.
- [39] Dehaghani, A. H. S., Rahimi, R., An experimental study of diesel fuel cloud and pour point reduction using different additives, *Petroleum*, 5 (2019) 413-416.

- [40] Atabani, A.E., Shobana, S., Mohammed, M.N., 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.