

Utjecaj geometrije plitica na učinkovitost kontinuiranog pročišćavanja biodizela

Jelavić, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:273721>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Jelavić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja _____ Antonija Jelavić

Predala je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, 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: 20. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Jelavić

**UTJECAJ GEOMETRIJE PLITICA NA UČINKOVITOST KONTINUIRANOG
PROČIŠĆAVANJA BIODIZELA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Jasna Prlić Kardum, prof. dr. sc.

Mirela Leskovic, prof. dr. sc.

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

Zbog sve veće eksploatacije nafte i potrebe za fosilnim gorivima, čije su količine u svijetu ograničene, primorani smo tražiti alternativne načine za dobivanje goriva i energije. S ciljem postizanja kružnog gospodarstva, očuvanja okoliša i iskorištavanja otpadnih tvari, dobivena je ideja za sintezu biodizela iz otpadnog jestivog ulja različitih tvornica, uz upotrebu ekološki prihvatljivih otapala i katalizatora.

Istražen je utjecaj masenog omjera otapala i biodizela, intenziteta miješanja te geometrije plitica na učinkovitost kontinuiranog pročišćavanja biodizela u Karrovoj koloni s pulzacijskim pliticama. Biodizel je prethodno sintetiziran transesterifikacijom (maseni omjer katalizator:metanol:ulje = 1:40:100). Za karakterizaciju uzoraka korištene su sljedeće tehnike: plinska kromatografija i NMR spektroskopija. Uzorcima su također izmjerene gustoća, viskoznost, površinska napetost i međupovršinska energija, kontaktni kut i slobodna površinska energija. Na temelju izmjerenih fizikalnih i površinskih svojstava odabrano je ulje kao kontinuirana faza. Na učinkovitost ekstrakcije glicerola utječe geometrija plitica, maseni omjer otapala i biodizela te intenzitet miješanja.

Ključne riječi: biodizel, ekstrakcija, Karrova kolona, otpadno jestivo ulje

ABSTRACT

Due to the increasing depletion of oil and the growing demand for fossil fuels, the supply of which is limited, we are forced to look for alternative ways of generating fuel and energy. With the aim of achieving a circular economy, protecting the environment, and recycling waste materials, the idea of synthesizing biodiesel from waste cooking oil from various factories, using environmentally friendly solvents and catalysts, was developed.

The study investigated the effects of solvent to biodiesel mass ratio, mixing intensity and tray geometry on the efficiency of continuous biodiesel purification in a pulsed tray column. The biodiesel was previously synthesized by transesterification (mass ratio of catalyst:methanol:oil = 1:40:100). The following techniques were used to characterize the samples: gas chromatography and NMR spectroscopy. In addition, the density, viscosity, surface tension, interfacial energy, contact angle, and free surface energy of the samples were measured. Based on the measured physical and surface properties, oil was selected as the continuous phase. The efficiency of glycerol extraction was influenced by the geometry of the tray, solvent to biodiesel mass ratio and the intensity of mixing.

Key words: biodiesel, extraction, Karr column, waste cooking oil

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Jestiva ulja	2
2.2. Biodizel	3
2.2.1 Sirovine za proizvodnju biodizela	4
2.3 Transesterifikacija	6
2.3.1 Glicerol	8
2.4 Metode pročišćavanja biodizela	8
2.4.1 Kolonski ekstraktori	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1 Cilj rada	13
3.2 Materijali i metode	13
3.3 Sinteza biodizela	13
3.4 Kontinuirano pročišćavanje biodizela (kolonska ekstrakcija)	15
3.5 Karakterizacija ulja i biodizela	17
3.5.1 Mjerenje gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije	17
3.5.2 Mjerenje viskoznosti	18
3.5.3 Nuklearna magnetska rezonancija (¹H NMR, ¹³C NMR i 2D NMR)	18
3.5.4 Plinska kromatografija (GC)	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1 Fizikalna i površinska svojstva faza	21
4.2 Veličina kapi	22
4.3 Karakterizacija biodizela	25
4.4 Efikasnost ekstrakcije	27
5. ZAKLJUČAK	31
6. LITERATURA	32

1. UVOD

Prva i druga industrijska revolucija među najznačajnijim su razdobljima u ljudskoj povijesti jer su pridonijele velikom tehnološkom napretku. Od kočije, kao glavnog prijevoznog sredstva, došli smo do izuma parnog stroja, a time i do izuma motora s unutarnjim izgaranjem. S godinama su prijevozna sredstva i industrijska postrojenja s pogonom na fosilna goriva postajala naprednija i raširenija te je time povećana potrošnja i eksploatacija nafte i zemnog plina. U to vrijeme se mislilo da su izvori fosilnih goriva nepresušni; nije se razmišljalo o negativnim utjecajima na okoliš i kakve će posljedice to ostaviti. U današnjem društvu, koje se okreće zelenim metodama dobivanja energije, traže se alternativni načini dobivanja goriva s ciljem smanjenja potrošnje i utjecaja fosilnih goriva na okoliš. Teži se iskorištenju raznih otpadnih tvari kako bi dodatno pridonijeli zaštiti okoliša. Jedno od rješenja je proizvodnja biogoriva zbog velike ekonomske i ekološke prednosti. Proizvode se od razne biomase poput biljaka, otpadnog ulja, algi itd.. Biogoriva i konvencionalna goriva posjeduju neke sličnosti, primjerice: kod oba je ugljik izvor energije, direktnim gorenjem nastaje CO₂, obje komponente se koriste za pogon prijevoznih sredstava. Ipak postoje i velike razlike među njima; biogoriva su obnovljiva, biomasa je rasprostranjena po cijelome svijetu, sadrži manje sumpora pa nije potrebno koristiti tehnologiju odsumporavanja, dok su fosilna goriva limitirana sa zalihama, bogata sumporovodicima, NO_x spojevima i teškim metalima.[1] U biogoriva ubrajamo biodizel, bioplín i bioetanol kao prvu generaciju biogoriva; biometanol, biovodik, biodimetilen kao biogorivo druge generacije i biogoriva treće generacije dobivena iz algi. Biodizel je biorazgradivo, obnovljivo gorivo dobiveno iz biljnog ulja (sojino, suncokretovo...), životinjske masti ili recikliranih ulja restorana ili tvornica i koristi se kod motora s kompresijskim paljenjem (diesel motorima). Najčešće se koristi kao smjesa s konvencionalnim dizelom u kojoj je volumni udio biodizela 5%. [2]

U ovom radu ćemo naučiti nešto više o biodizelu i ispitat će se utjecaj geometrije plitica na učinkovitost kontinuiranog pročišćavanja biodizela uz različite uvjete protoka, ali istim brojem pulzacija kolone za pročišćavanje. Biodizel će se sintetizirati lužnato kataliziranom transesterifikacijom uz korištenje ekološki prihvatljivog otapala kolin-klorid/etilen-glikol za uklanjanje zaostalog glicerola.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Jestiva ulja

Jestiva ulja su ulja biljnog podrijetla, najčešće suncokreta, masline, buče ili drugog bilja sa sjemenkama. Spadaju u skupinu lipida, što ih čini netopljivima u vodi, ali dobro topljivima u organskim otapalima. Svako ulje ima specifičnu boju, ovisno od koje biljke se dobiva i zastupljenog pigmenta u tim biljkama (npr. klorofil, karoten). Jestiva ulja dobivaju se različitim tehnološkim procesima, a među najpoznatijima su prešanje i centrifugiranje (Slika 1). Prešanje je najčešći oblik dobivanja biljnog jestivog ulja te se provodi tako da se biljke podvrgavaju mehaničkom pritisku uz pomoć kojeg se istiskuje ulje iz biljke. Prešanje može biti toplo i hladno, a razlika je u tome da se kod toplo prešanog ulja sjemenke biljaka od kojih se ulje želi dobiti, prže pri visokim temperaturama i zatim prolaze kroz daljnje procese obrade. Kod hladnog prešanja, sjemenke odmah prolaze kroz proces prešanja bez korištenja topline ili uz mali dovod topline.

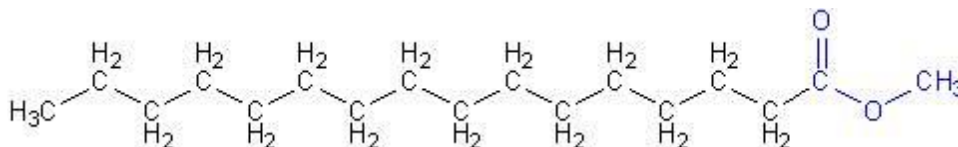


Slika 1. Postrojenje za proizvodnju ulja toplim prešanjem

Centrifugiranjem se biljni materijal podvrgava centrifugalnoj sili, gdje potom dolazi do odvajanja biljnog ulja na površinu. [3]

2.2. Biodizel

Biodizel je obnovljivo gorivo proizvedeno od biljnog ulja, životinjskih masti ili recikliranih jestivih ulja. Dobiva se reakcijom transesterifikacije lipida (iz ulja ili masti) pomoću alkohola pri čemu nastaje dugolančana molekula (Slika 2.)



Slika 2. Struktura biodizela

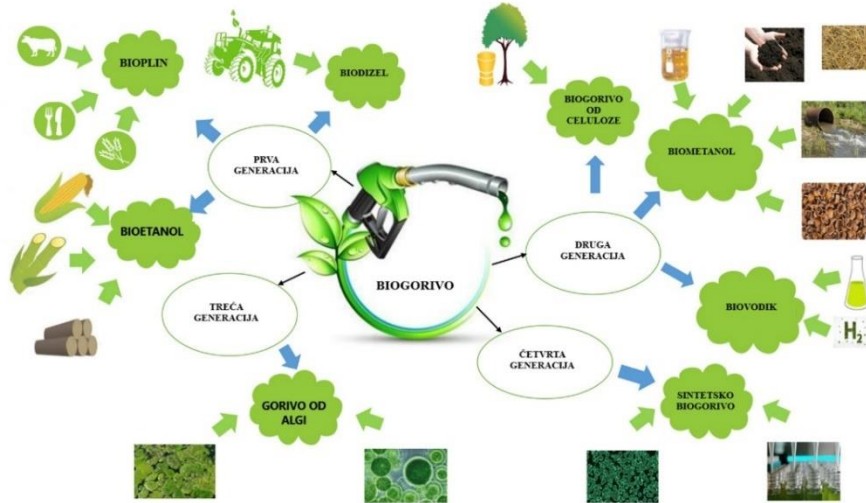
Može se reći da je biodizel smjesa mono-alkilnih estera nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina dobivenih iz obnovljivih bioresursa (biljnih i životinjskih). Upotrebljava se u smjesi s fosilnim dizelom i u takvoj kombinaciji ima svoju oznaku BXX. B označava biodizel, a XX postotak biodizela u fosilnom dizelu, primjerice oznaka B20 nam označava da se u fosilnom dizelu nalazi 20% biodizela. Najčešći oblik mješavine su B20 i B05, a koriste se u transportnom sektoru kao gorivo za osobna vozila, kamione i autobuse, industriji kao zamjensko gorivo u generatorima i kod grijanja kao zamjena za lož ulje.

Proizvodnja i upotreba biodizela predstavljaju značajan napredak u industriji, jer ne samo da se smanjuje količina PM (čvrste čestice; *eng. particulate matter*) čestica koje nastaju izgaranjem konvencionalnog dizela, već su i emisije CO₂ nastale sagorijevanjem biodizela znatno niže. Ovo smanjenje je rezultat činjenice da je CO₂ koji je oslobođen tijekom sagorijevanja dio prirodnog ugljikovog ciklusa, jer ga je biljka prethodno apsorbirala prije nego je postala sirovina. [4] Osim što se izgaranjem konvencionalnog dizela oslobađa više CO₂ i PM čestica, nastaje i više ugljikovodika, sumpora i ugljikovog monoksida nego što nastaje izgaranjem biodizela. Regulacijom i smanjenjem količine sumpora u konvencionalnom dizelu dolazi do smanjene mazivosti goriva, a dodatkom samo 1-2% biodizela konvencionalnom dizelu mazivost se značajno povećava. S boljom mazivosti poboljšavaju se performanse i postiže se veća dugovječnost motora pa su i manji troškovi održavanja. Biodizel zbog svojeg povišenog plamišta (iznad 100°C) doprinosi stabilnosti, radu i lakšem skladištenju. Iako biodizel ima brojne prednosti, važno je razmotriti i njegove negativne strane. U odnosu na konvencionalni dizel, biodizel sadrži manju specifičnu energiju (količina toplinske energije koja se može osloboditi izgaranjem neke količine goriva) te se određenim ispitivanjima došlo do podatka da je energetska gustoća u biodizelu od 8

do 12% manja na masenoj bazi i za 8,7% manja na volumnoj masi od konvencionalnog dizela.[5] Zbog veće količine kisika u biodizelu gorenjem nastaje više NO_x spojeva u ispušnim plinovima. NO_x spojevi glavni su ekološki nedostatak biodizela, jer je navedeni spoj doprinosi stvaranju smoga i kiselih kiša. U usporedbi s konvencionalnim dizelom, ima višu temperaturu tečenja i višu točku zamućenja što uzrokuje probleme tijekom hladnijeg razdoblja u godini jer biodizel postaje previše viskozan tj. pregust; dolazi do začepljenja filtera za gorivo i poteškoća s pokretanjem motora.[6]

2.2.1 Sirovine za proizvodnju biodizela

Izbor sirovine od koje će se proizvesti biodizel utječe na bitne stavke procesa proizvodnje. S ekonomskog aspekta, sirovina će utjecati na cijenu proizvodnje biodizela jer ovisi o zalihama i rasprostranjenosti biomase koju se planira koristiti. Sirovina također može utjecati na svojstva nastalog biodizela jer svaka biomasa ima svoj kemijski sastav s kojim se može utjecati na stabilnost, izgaranje i viskoznost. Biodizel proizveden od različitih sirovina utječe na oksidacijsku stabilnost, npr. biodizel sintetiziran iz soje je manje stabilan od biodizela sintetiziranog iz uljane repice zbog različitog udjela zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Za razliku od soje, uljana repica sadrži više mononezasićenih masnih kiselina poput oleinske kiseline i manje polinezasićenih masnih kiselina poput linolne kiseline. Kako su polinezasićene masne kiseline sklone oksidaciji, biodizel sintetiziran iz uljane repice ima bolju oksidacijsku stabilnost, što je važno za njegovo dugotrajno skladištenje i otpornost na kvarenje. Nezasićene masne kiseline utječu i na viskoznost biodizela; što je veći udio nezasićenih masnih kiselina, veća je i viskoznost. Veća viskoznost je nepoželjna jer lošije teče kroz sustav za dovod goriva i rezultira nepravilnim prskanjem goriva, slabijom atomizacijom i lošijim izgaranjem. [7] Najvažniji kemijski spojevi koji nastaju od biomasa i uvelike utječu na svojstva biodizela su metil esteri masnih kiselina, poput metil palmitata, metil stearata, metil oleata, metil linoleata.



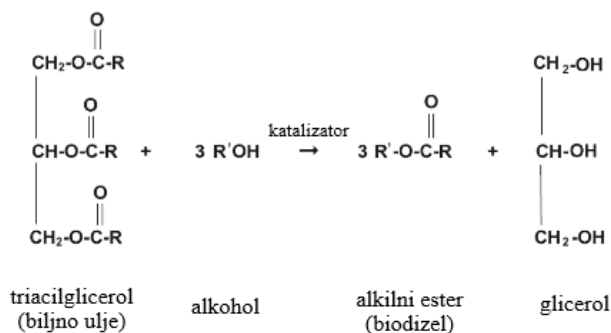
Slika 3. Generacije biogoriva [8]

Sirovine za proizvodnju biodizela mogu se svrstati u 4 generacije (Slika 3): u prvoj generaciji su biljna ulja, u drugoj otpadno jestivo ulje, u trećoj biomasa algi i mikroorganizama dok u četvrtoj generaciji pripadaju genetski modificirane alge. U realnoj proizvodnji i s komercijalnog stajališta, za proizvodnju biodizela se najviše upotrebljavaju biljna ulja i to: suncokretovo, repičino, sojino, palmino ili ulje od kikirikija. Otpadno jestivo ulje se upotrebljava zbog nižih proizvodnih troškova i održivosti jer se radi o ulju prikupljenom iz restorana i kućanstva. Biomasa algi i mikroorganizama nije komercijalizirana nego je još predmet istraživanja. Od navedenih biljnih ulja, najbolja za proizvodnju biodizela su repičino i sojino ulje, ali se najčešće koriste repičino i suncokretovo ulje zbog veće rasprostranjenosti. S ekološkog stajališta bi se trebala povećati proizvodnja biodizela iz otpadnog ulja kako bi se potaknulo kružno gospodarstvo i smanjila deforestacija koja bi nastala zbog širenja farmi za uzgoj bilja dobrih za proizvodnju biodizela. Glavni problem koji nastaje uzgojem bilja za proizvodnju biodizela je konkurentnost nad prehrambenim kulturama, pa raste rizik od nestašice hrane koja može nastati ako se sadnja prehrambenih kultura preusmjeri na proizvodnju biogoriva. Prednost algi i mikroorganizama je ta da alge mogu proizvesti više ulja od kopnenih biljaka, nema potrebe za obradivim tlom što bi riješilo problem eksploatacije zemlje, alge brže rastu i omogućavaju višestruke žetve u godini, rastu u svim vrstama vode. Problem biodizela proizvedenog od mikroalgi je u tome što je viskoznost veća 10 do 20 puta u odnosu na fosilni dizel, isparljivost mu je jako niska stoga ne izgori cijeli u procesu gorenja i ostavlja naslage na mlaznici za gorivo [9]

2.3 Transesterifikacija

E. Duffy i J. Patrick tridesetih i četrdesetih godina prošlog stoljeća su prvi opisali samu reakciju triacilglicerola i nižih alkohola, danas poznatu kao transesterifikacija.

Transesterifikacija je kemijska reakcija u kojoj ulja ili masti (trigliceridi) reagiraju s alkoholom uz prisutnost katalizatora pri čemu se dobivaju esteri i glicerol (Slika 4). Uključuje tri slijedne reverzibilne reakcije pri kojima se trigliceridi razgrađuju u digliceride, digliceridi u monogliceride te monogliceridi u glicerol. Alkoholi koji se najčešće upotrebljavaju pri transesterifikaciji su metanol, etanol, butanol i amilni alkohol. Najprimjenjivaniji alkohol od kojeg se dobiva ester je metanol jer ima nisku cijenu i visoku kemijsku reaktivnost. Etanol se isto može koristiti, ali zbog viših troškova i veće higroskopnosti se preferira metanol. Zbog reverzibilnosti reakcije, alkohol se mora dodati u suvišku kako bi se reakcija pomaknula prema produktima te da bi se dobilo što veće iskorištenje reakcije, a time i veći udio biodizela.



Slika 4. Reakcija transesterifikacije

Transesterifikacija se može provoditi uz pomoć kiselih katalizatora, ali se najčešće zbog veće brzine reakcije, koriste bazični (KOH, NaOH ili pojedini alkoksidi). Uporabom bazičnih katalizatora, vrijeme reakcije se smanjuje na 1 sat od početka provedbe reakcije te se odvija pri nižim temperaturama, između 40°C i 60°C, od reakcija s kiselim katalizatorima. Negativne strane korištenja bazičnih katalizatora su te da reakcijom nastaju sapuni (saponifikacija), dolazi do korozije u reaktorima a regeneracija katalizatora je skup i složen proces. Pri provedbi transesterifikacije, jako je važno da na alkoholu nije vezana vlaga tj. da je udio vlage manji od 0,06% i udio slobodnih masnih kiselina bude manji od 0,5% u ulju. [10] Zbog vlage može doći do hidrolize alkilnog estera pri čemu potom dolazi do formiranja slobodnih masnih kiselina koje

manjuju stupanj konverzije kemijski katalizirane reakcije. Reakcijom vode i glicerida ili alkohola dolazi do reakcije saponifikacije pri čemu se formiraju sapuni. Nastali sapuni potom konzumiraju katalizatore čime se smanjuje katalitička učinkovitost, dolazi do formiranja gelova zbog povećanja viskoznosti te se teže postiže odvajanje glicerola od biodizela. Kako se koriste kruti katalizatori, zbog navedenog razloga je važno da su pravilno skladišteni da na sebe ne vežu vlagu iz zraka. Druga bitna stavka kod transesterifikacije je molarni odnos alkohola i ulja. Stehiometrijski je potrebno pomiješati alkohol i trigliceride u odnosu 3:1 iako bi bio poželjan i veći odnos jer se s time konverzija estera odvija u kraćem vremenu. U praksi se koriste i omjeri 6:1 i 12:1 jer viši udio alkohola smanjuje koncentraciju triglicerida u reakcijskoj smjesi što doprinosi potpunijem stvaranju biodizela. [11]

U procesu transesterifikacije, kod proizvodnje biodizela, koriste se i kiseli katalizatori poput klorovodične kiseline. Kiseli katalizatori su korisni kada u procesu koristimo sirovine koje sadrže visok udio slobodnih masnih kiselina i veći sadržaj vode. Za razliku od bazičnih katalizatora, kod rada sa kiselim katalizatorima ne dolazi do saponifikacije slobodnih masnih kiselina, već omogućuju njihovu konverziju u estere pa nastaje više biodizela. Može se zaključiti da su kiseli katalizatori prikladniji za otpadna i nekvalitetna ulja. Međutim, reakcije s kiselim katalizatorima su sporije, zahtijevaju rad pri višim temperaturama i dulje je vrijeme reakcije u usporedbi s bazičnim katalizatorima zbog čega nisu pogodni za industrijsku primjenu [12]

Osim kiselih i bazičnih katalizatora mogu se koristiti i enzimski katalizatori. Najčešći enzimski katalizator je lipaza jer učinkovito katalizira reakcije masti i ulja, što ju čini idealnom za transesterifikaciju. Enzimi omogućuju provođenje reakcije u blažim temperaturnim i pH uvjetima i mogu katalizirati konverziju slobodnih masnih kiselina i triglicerida u estere. U reakciji triglicerida sa metanolom, kataliziranih s enzimskim katalizatorom dolazi do sukcesivnog reakcijskog mehanizma. Trigliceridi i parcijalni gliceridi (monogliceridi i digliceridi) se uz pomoć lipaze prvo hidroliziraju u glicerol i slobodne masne kiseline. Nakon hidrolize, u prisutnosti lipaze, nastale slobodne masne kiseline reagiraju s metanolom te se formiraju metilni esteri. Reakcija ukazuje na to da se za razliku od bazičnih katalizatora, uporabom enzimskih, mogu lako slobodne kiseline prevesti u metilne estere. [13]

2.3.1 Glicerol

Glicerol je trovalentni alkohol s 3 hidroksilne skupine, bezbojna je i viskozna kapljevinna s visokim sadržajem vlage. Nastaje kao nusprodukt reakcije transesterifikacije kojom se dobiva biodizel. U prosjeku, na svakih 100 L biodizela, nastaje 10-15 L glicerola, a ovisi o katalizatoru koji se koristi i efikasnosti reakcije. Zbog načina na koji se reakcija odvija, nastali glicerol može sadržavati zaostatke alkohola koji su se koristili kao reaktant te sapune koji nastaju reakcijom slobodnih masnih kiselina s bazom. Ako zaostane u biodizelu, može uzrokovati začepljenje filtra za gorivo i smanjiti stabilnost goriva, a u nekim slučajevima može povećati kiselost biodizela te tako oštetiti motor i druge komponente u automobilima. [14] Nastali glicerol se može iskoristiti na način koji ne samo da smanjuje količinu otpada, već i doprinosi principima kružnog gospodarstva. U farmaceutskoj industriji se pročišćeni glicerol može koristiti u proizvodnji krema, losiona i lijekova, a u ostalim industrijama kao sirovina za proizvodnju polimera; za proizvodnju nitroglicerina i kao stabilizator u raznim prehrambenim proizvodima.

2.4 Metode pročišćavanja biodizela

Pročišćavanje biodizela ključan je proces u svakoj proizvodnji biodizela jer direktno utječe na njegovu konačnu kvalitetu. Neovisno o vrsti sirovine, katalizatora i uvjetima provedbe procesa, svaki proizvedeni biodizel mora proći proces pročišćavanja. Nepročišćeni biodizel može sadržavati glicerol, slobodne masne kiseline, alkohol, vodu i ostale nečistoće koje mogu utjecati na kvalitetu goriva. Pročišćavanje je nužno kako bi se zadovoljili međunarodni standardima kvalitete, poput EN 14214 (europski standard) i ASTM D6751 (američki standard). Oba standarda definiraju kvalitativne zahtjeve koje čisti biodizel mora ispunjavati. Ključna razlika između europskog i američkog standarda je u tome što američki standard sadrži više specifikacija i strože kriterije.

U Europi se esteri dobiveni transesterifikacijom ne mogu smatrati biodizelom dok ne zadovolje kriterije postavljene u standardu EN 14214 iz tablice 1. [15] Glicerol se najjednostavnije može ukloniti gravitacijskom separacijom ili centrifugiranjem, a metanol isparavanjem na sobnoj temperaturi ili „flash“ isparavanjem, ali se niti jednom metodom ne mogu u potpunosti ukloniti navedeni spojevi pa se biodizel podvrgava dodatnim metodama pročišćavanja.

Tablica 1. EN 14214 i ASTM D6751 standardi za biodizel

Karakteristika	EN 14214	ASTM D6751
Gustoća	860–900 kg/m ³	880–900 kg/m ³
Viskoznost	3.5–5.0 mm ² /s (40°C)	1.9–6.0 mm ² /s (40°C)
Točka paljenja	Min 101°C	Min 130°F (54°C)
Točka smrzavanja	Max -10°C	Max -15°C
Sadržaj slobodnih masnih kiselina	Max 0.50%	Max 0.50%
Sadržaj vode	Max 0.05%	Max 0.05%
Sadržaj sapuna	Max 0.02%	Max 0.02%
Sadržaj glicerola	Max 0.02%	Max 0.02%
Sadržaj alkohola	Max 0.20%	Max 0.20%
Oksidacijska stabilnost	Min 6 h (110°C)	Min 3 h (110°C)
Sadržaj metil estera	Min 96.5%	Min 96.5%
Zadimljenje i nečistoće	Max 24 mg/kg	Max 24 mg/kg
Sadržaj cetanskih brojeva	Min 51	Min 47

Dvije najčešće metode za pročišćavanje biodizela su mokro i suho pranje, a izbor između te dvije metode ovisi o zahtjevima procesa i vrsti katalizatora koji je korišten u reakciji transesterifikacije. Mokro pranje uključuje dodatak vode biodizelu s ciljem uklanjanja nepoželjnih tvari, poput slobodnih masnih kiselina, sapuna i katalizatora. Provodi se u nekoliko faza: dodavanje vode pri čemu se stvara emulzija, miješanje smjese kako bi se odvila reakcija između vode i nepoželjne tvari, u posljednjoj fazi se nečistoće prenose u vodenu fazu, uz odvajanje pročišćenog biodizela. Metoda je posebno učinkovita ako se u reakciji transesterifikacije koristio bazni katalizator jer može ukloniti ostatke katalizatora i sapune, učinkovito uklanja i slobodne masne kiseline koje mogu biti prisutne u biodizelu. Nakon procesa mokrog pranja, biodizel se mora osušiti kako bi se eliminirali preostali tragovi vode. Nedostatak mokrog pranja je taj da dolazi do povećane potrošnje vode, stvaranja otpadnih voda koje zahtijevaju daljnju obradu i zbrinjavanje, može doći i do stvaranja stabilnih emulzija koje mogu dodatno otežati separaciju.

S druge strane, suho pranje predstavlja metodu pročišćavanja koja ne koristi vodu, već primjenjuje adsorbense poput ionske smole ili magnezijevih silikata. Ova metoda omogućava brži i učinkovitiji postupak pročišćavanja biodizela. Uključuje miješanje biodizela s adsorbensom koji na sebe veže nečistoće, ostatke katalizatora i sapune. Nakon postupka suhog pranja, adsorbens se uklanja zajedno s prikupljenim nepoželjnim tvarima, a pročišćeni biodizel se filtrira kako bi se uklonile i

preostale čestice adsorbensa. Ova je metoda korisna kada je potrebno smanjiti potrošnju vode, postići visoki stupanj čistoće biodizela pa je primjenjiv u velikim industrijskim procesima. Nedostatak suhog pranja uključuje visoke troškove adsorbensa, potrebna je redovita regeneracija adsorbensa, potreba za dodatnim filtriranjem i ograničena učinkovitost u uklanjanju svih vrsta nečistoća.

Nakon detaljne analize metoda mokrog i suhog pranja, koje su osnove tehnike pročišćavanja biodizela s različitim prednostima i nedostacima, vrijedi razmotriti i moderne pristupe koji nude alternativna rješenja za proces pročišćavanja biodizela. Posljednjih godina, sve se više pažnje posvećuje postupcima ekstrakcije ionskim kapljevina i eutektičkim otapalima zbog njihove sposobnosti da učinkovitije uklone nečistoće iz biodizela, uz smanjeni ekološki i ekonomski utjecaj.

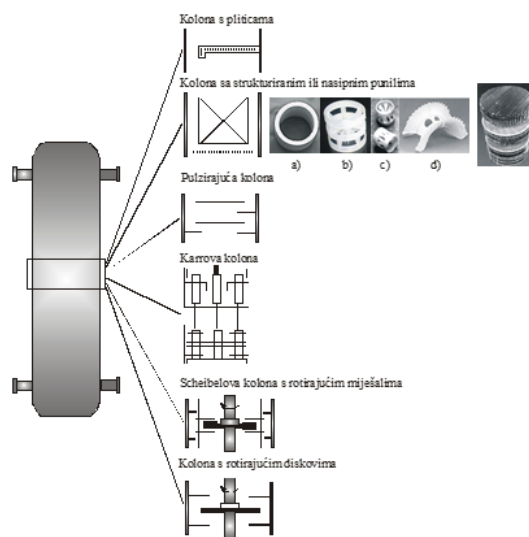
Ekstrakcija ionskim kapljevina predstavlja suvremen pristup u kojem se koristi specifična vrsta otapala, tzv. ionske kapljevine, za što bolje uklanjanje nepoželjnih tvari iz biodizela. Ova metoda omogućava visoku učinkovitost i fleksibilnost, zahvaljujući raznim formulacijama ionskih kapljevine koje selektivno uklanjaju određene nečistoće poput ostatka katalizatora ili glicerola. Zbog svoje jedinstvene kemijske strukture, ionske kapljevine mogu smanjiti tendenciju stvaranja emulzija, što je važno kod biodizela koji je proizveden iz sirovina bogatih slobodnim masnim kiselinama. S druge strane, eutektička otapala predstavljaju novu generaciju otapala koja nastaju miješanjem dviju ili više komponenata, pri čemu formiraju smjese s nižom temperaturom tališta od temperature tališta pojedinačnih sastojaka. Ova metoda omogućava selektivno i učinkovito pročišćavanje biodizela, smanjujući potrebu za velikim količinama vode i minimizirajući utjecaj na okoliš. [16]

2.4.1 Kolonski ekstraktori

Ekstraktori su uređaji koji služe za uklanjanje otopljene komponente iz kapljevite smjese ili krutine pomoću sekundarnog otapala. Da se ukloni što veća količina ključne komponente iz pojne smjese, ekstraktor mora ispuniti određene zahtjeve; treba se osigurati dovoljno vrijeme kontakta faza, osigurati velika međufazna površina za prijenos tvari, velike brzine strujanja faza i velika pokretačka sila po visini ekstraktora uz minimalan povratni tok. U industriji se ekstraktori klasificiraju u stupnjevite i kolonske. U stupnjevitim ekstraktorima, faze se dovode u kontakt i

miješaju sve dok se ne postigne ravnoteža, nakon čega se odvaja. Nasuprot tome, u kolonskim ekstraktorima, faze se ne miješaju u serijskim stupnjevima već se kontinuirano dovode u kontakt unutar kolone, što omogućuje neprekidnu ekstrakciju.

Kolonski ekstraktori imaju široku primjenu te se mogu prilagoditi za različite vrste procesa ekstrakcije, a na Slici 5 prikazane su najčešće izvedbe kolonskih ekstraktora. Nisu ograničeni na specifične tipove kapljevine i smjesa pa se mogu koristiti u različitim industrijskim procesima, poput rafiniranja (za pročišćavanje ili separaciju komponenata), pri proizvodnji biodizela (za uklanjanje nečistoća i poboljšanje kvalitete biodizela) i u laboratorijskim istraživanjima (za razvoj novih kemijskih procesa).



Slika 5. Izvedbe kolonskih ekstraktora

Unutrašnjost kolona može biti ispunjena pliticama, punilima ili raspršivačima, koji služe za povećanje površine izmjene tvari. Kolone s pliticama predstavljaju višestupnjeviti protustrujni kontaktor u kojem se kontinuirana faza miješa u aksijalnom smjeru. Ove kolone omogućuju disperziju na svakom stupnju, što osigurava učinkovit prijenos tvari između faza. Posebno su učinkovite za sustave s malim površinskim napetostima zbog svoje visoke efikasnosti. U koloni s pliticama, lakša faza ulazi na dnu kolone, dok teža ulazi na vrhu. Kapljice lakše faze stvaraju se prolaskom kroz otvore na pliticama, prolaze kroz kontinuiranu fazu, koalesciraju u sloju ispod gornje plitice i ponovno se dispergiraju pri prolasku kroz pliticu. Teža kontinuirana faza ulazi na vrhu, prolazi kroz svaku pliticu i slijeva se na sljedeću. Ove kolone omogućuju bolji kontakt

između faza, što povećava brzinu prijenosa tvari. Disperzna faza se sakuplja u spremnicima iznad ili ispod plitica zbog razlike u gustoći faza.

Pulzirajuće kolone dolaze u dvije glavne izvedbe: one u kojima cijela kolona pulzira i one u kojima samo plitice unutar kolone pulziraju. U prvoj izvedbi, pulzacija cijelog sadržaja kolone postiže se pomoću pulzacijskih pumpi, dok se u drugoj izvedbi samo plitice kreću, a sama kolona ostaje statična. Pulzacijske kolone sa sitastim pliticama ispunjene su velikim brojem perforiranih plitica s vrlo malim perforacijama u odnosu na kolone koje ne pulziraju. Ova konstrukcija omogućava efikasnu disperziju lakše faze. Kolona nema pokretnih dijelova, a miješanje u aksijalnom smjeru je minimalno, što rezultira visokom efikasnošću. Pulzacijske kolone zahtijevaju samo jednu trećinu koncentracijskih stupnjeva u usporedbi sa statičkim kolona, čime se poboljšava operativna učinkovitost. Poseban primjer predstavlja Karrova kolona, u kojoj pulziraju perforirane plitice, što povećava turbulenciju i specifičnu međufaznu površinu, čime se postiže visoka učinkovitost čak i za sustave s malim površinskim napetostima. Karrova kolona može postići željeni stupanj separacije s manjim brojem koncentracijskih stupnjeva u usporedbi sa statičnim kolonama. Zbog visoke učinkovitosti, proces se može odvijati u koloni manje visine čime se smanjuje potreba za prostorom. [17]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Cilj rada

Ciljevi eksperimentalnog dijela ovog rada su:

- sintetizirati biodizel putem reakcijom transesterifikacije koristeći KOH kao lužnati katalizator,
- pročistiti sirovi biodizel ekološki prihvatljivim eutektičkim otapalom kontinuiranom ekstrakcijom u koloni s pulzirajućim pliticama (koristeći eutektičko otapalo kolin-klorid/etilen-glikol u molarnom omjeru 1:2,5) pri čemu se ispituje različita geometrija plitica,
- karakterizirati sirovi i pročišćeni biodizel koristeći različite analitičke tehnike,
- na temelju dobivenih rezultata analizirati utjecaj geometrije plitica na hidrodinamičke uvjete sustava i učinkovitost uklanjanja glicerola.

3.2 Materijali i metode

Sirovine korištene u sintezi biodizela su svježje suncokretovo ulje marke Zvijezda i otpadno jestivo ulje (Agroproteinka d.o.o.). Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu rada navedene su u Tablici 2.

Tablica 2. Korištene kemikalije

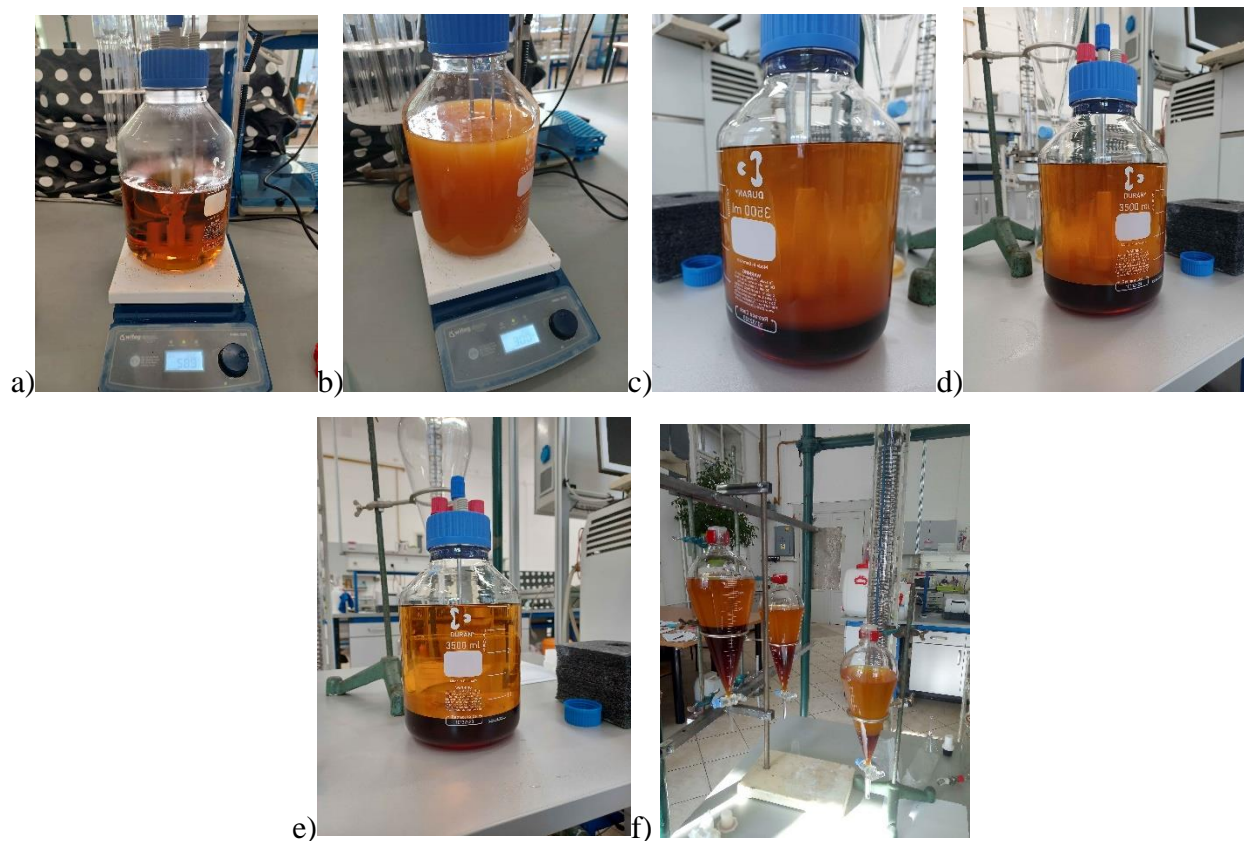
Kemikalija	Proizvođač
Metanol (CH ₃ OH, MetOH)	J.T. Baker
Kalijev hidroksid (KOH)	Kemika
Kolin-klorid (C ₅ H ₁₄ ClNO, ChCl)	Acros Organics
Etilen-glikol	T.T.T.

3.3 Sinteza biodizela

Sinteza biodizela se provodila uz maseni omjer katalizator:metanol:ulje = 1:40:100 pri povišenoj temperaturi u šaržnom reaktoru. Prvo je pripremljena otopina kalijeva metoksida; 5,51 g KOH je dodano u 278,2 mL metanola te je otopina miješana u ultrazvučnoj kupelji pri 180 kHz. (Slika 6.)



Slika 6. Otapanje KOH u metanolu u ultrazvučnoj kupelji



Slika 7. a) – e) Sinteza biodizela, f) Odvajanje biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje

Nakon miješanja, otopina je dodana u reaktor 600 mL u kojem se nalazilo prethodno zagrijano otpadno ulje na 60°C, uz pomoć magnetske miješalice. Sinteza je provedena u dvostrukom ili trostrukom omjeru, ovisno o kapacitetu reaktora i količini potrebnog biodizela za kontinuiranu ekstrakciju. Reakcija transesterifikacije trajala je 60 minuta, pri temperaturi od 60 °C i brzini vrtnje

miješala od 300 okretaja u min. (Slika 7. b-d). Tijekom reakcije primijećena je disperzija nastalog glicerola u biodizelu, a po završetku reakcije glicerol se istaložio na dnu reaktora zbog razlike u gustoći (slika 7. e).

Nakon što je sinteza završena, smjesa biodizela i glicerola prebačena je iz šaržnog reaktora u lijevak za odjeljivanje radi odvajanja glicerola od biodizela i ostavljena preko noći (Slika 7. f)). Glicerol je ispušten iz lijevka za odjeljivanje kao donja faza, a ostavljena je gornja faza - biodizel. Za bolju separaciju faza, biodizel je bio podvrgnut centrifugiranju u trajanju od 5 minuta pri 3500 okretaja u minuti. Na ovaj način glicerol se ne može u potpunosti ukloniti, stoga je provedeno daljnje pročišćavanje pomiješanog biodizela dobivenog iz otpadnog jestivog ulja i suncokretovog ulja (Slika 8.).



Slika 8. Odvajanje biodizela i glicerola nakon centrifugiranja

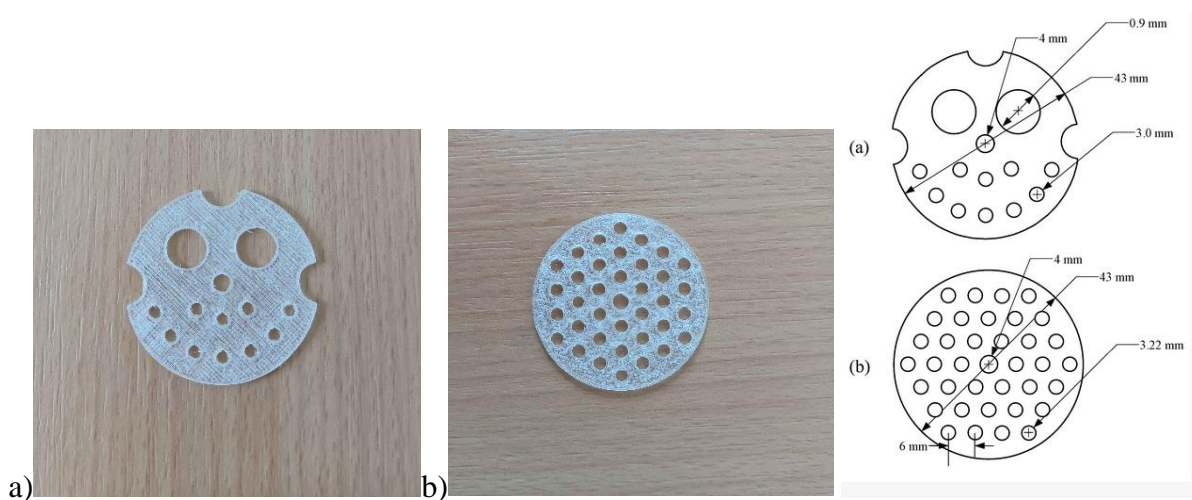
3.4 Kontinuirano pročišćavanje biodizela (kolonska ekstrakcija)

Za kontinuirano pročišćavanje korištena je Karrova kolona s pulzirajućim pliticama kroz koju biodizel i otapalo struje protustrujno (Slika 9). Biodizel se uvodi na dnu kolone i izlazi na vrhu, dok se otapalo uvodi na vrhu i izlazi na dnu kolone. Pomoću pumpi 1 i 3 se u kolonu uvodilo

niskotemperaturno eutektično otapalo, DES, dok je pumpa 2 korištena za uvođenje biodizela. Iste pumpe su korištene i za njihovo odvođenje iz kolone.



Slika 9. Karrova kolona za kontinuiranu ekstrakciju



Slika 10. Plitice različite geometrije za kolonu

Ukupno je provedeno 8 eksperimenata, 5 s pliticama geometrije A i 3 s pliticama geometrije B, slika 10. Obje vrste plitica imale su jednaku slobodnu površinu.

Mjerenja su provedena pri različitim omjerima volumnih protoka faza (u mL/min) i frekvenciju pulzacija plitica. Vrijeme trajanja svakog eksperimenta bilo je 30 minuta.

Uz pomoć računala na koje je bila spojena kolona podešavane su odabrane vrijednosti omjera protoka i broja pulzacija u minuti (tablica 3). U svakom eksperimentu, uzorci su uzimani u 5., 10., 15., 20., 25. i 30. minuti.

Tablica 3. Odabrane vrijednosti omjera protoka i broja pulzacija

Eksperiment za plitice A					
	A1	A2	A3	A4	A5
pulzacije	15/min	15/min	10/min	15/min	20/min
DES:BD	10:40	10:30	10:30	7,5:40	7,5:40
Eksperiment za plitice B					
	B1	B2	/	B4	/
pulzacije	15/min	15/min	/	15/min	/
DES:BD	10:40	10:30	/	7,5:40	/

3.5 Karakterizacija ulja i biodizela

Karakterizacija biodizela, kao i sirovine, provedena je pomoću različitih analitičkih tehnika s ciljem procjene njegove kvalitete, čistoće te učinkovitosti ekstrakcije. Primijenjene analitičke tehnike uključuju mjerenje gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije, mjerenje viskoznosti, plinsku kromatografiju (GC) NMR spektroskopiju (^1H NMR i ^{13}C NMR).

3.5.1 Mjerenje gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije

Izmjerena je gustoća biodizela, eutektičkog otapala i otpadnog ulja te površinska napetost i međupovršinska energija za parove sirovi biodizel – čisti DES i pročišćeni biodizel – korišteni DES. Mjerenja su provedena pomoću tenziometra (Slika 11) primjenom metoda Du Noüy prstena i Wilhelmy pločice pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Kod Du Noüy metode, prsten se postavlja paralelno s površinom kapljevine i uranja ispod površine pomicanjem postolja na kojem se nalazi posudica s kapljevnom. Nakon uranjanja, postolje se postupno spušta, a prsten djelomično izranja, povlačeći mjehurić kapljevine sa sobom. Kod Wilhelmy metode, pločica, postavljena okomito na površinu, uranja se u kapljevinu. Spuštanjem postolja pločica se podiže iz

kapljevine, a mjeri se sila koja djeluje na pločicu. Za mjerenje gustoće korišten je nastavak u obliku cilindra.



Slika 11. Tenziometar Dataphysics DCAT 8

3.5.2 Mjerenje viskoznosti

Viskoznost otpadnog ulja, biodizela i eutektičkog otapala izmjerena je uređajem za mjerenje viskoznosti - rotacijskim viskozimetrom pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku (Slika 12). Uzeta je srednja vrijednost viskoznosti iz 3 mjerenja.



Slika 12. Rotacijski viskozimetar Brookfield DV- III ULTRA

3.5.3 Nuklearna magnetska rezonancija (^1H NMR, ^{13}C NMR i 2D NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija, poznata kao NMR spektroskopija, analitička je tehnika koja se temelji na ponašanju električki nabijenih jezgri u magnetskom polju, gdje dolazi do apsorpcije zračenja u području radio-valova (od 10^2 do 10^5 m). Ova metoda omogućava određivanje molekularne konformacije u otopinama te proučavanje fizičkih i kemijskih svojstava na molekularnoj razini, uključujući konformacijske promjene, fazne prijelaze, topljivost i difuziju. [18] Najčešće promatrane jezgre u NMR spektroskopiji su vodik (^1H) i izotop ugljika (^{13}C). U ^1H

NMR spektroskopiji, ključni element za određivanje strukture je integral površine signala, koji je proporcionalan broju protona. Nasuprot tome, u ^{13}C NMR spektroskopiji, veličina signala nije proporcionalna broju ugljikovih atoma, što je posljedica različitih brzina relaksacije između ugljikovih atoma vezanih na vodikove atome i onih koji nisu tako vezani. ^1H NMR i ^{13}C NMR spadaju u kategoriju jednodimenzionalne NMR spektroskopije, gdje se signal (slobodno inducirani raspad) bilježi kao funkcija jedne vremenske varijable (t), a nakon Fourierove transformacije dobiva se spektar u odnosu na frekvencijsku os ($I(f)$). Proširenje ove metode predstavlja dvodimenzionalna NMR spektroskopija (2D NMR), gdje se signal bilježi kao funkcija dviju vremenskih varijabli (t_1, t_2), te se nakon višedimenzionalne Fourierove transformacije dobiva spektar $I(f_1, f_2)$. [19]

U ovom radu, ^1H NMR, ^{13}C NMR i 2D NMR korištene su za analizu uzoraka prije i nakon ekstrakcije, s ciljem praćenja konverzije procesa ekstrakcije te detekcije slobodnih masnih kiselina, glicerola, monoglicerida i diglicerida. Za provođenje NMR analize uzoraka korišten je NMR spektrometar Bruker Avance Neo 300 (Slika 13.)

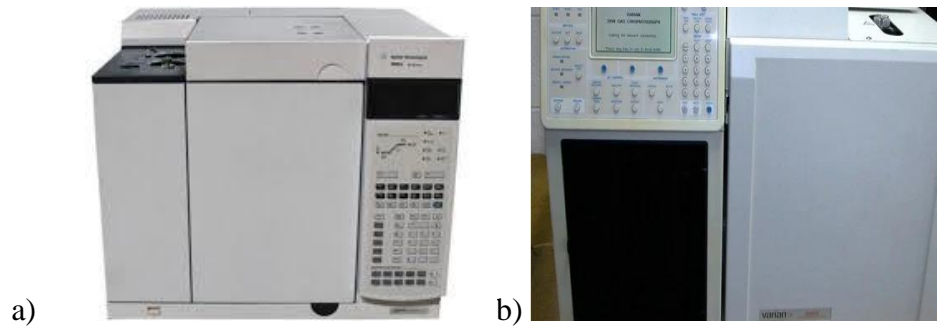


Slika 13. NMR spektrometar Bruker Avance Neo 300

3.5.4 Plinska kromatografija (GC)

Kromatografija je fizikalno-kemijska tehnika za odjeljivanje sastojaka smjese, pri čemu se sastojci raspoređuju između dviju faza: nepokretne i pokretne. Nepokretna faza, koja je dio kromatografskog sustava, može biti čvrsta, tekuća ili u obliku gela. Pokretna faza, koja se kreće kroz nepokretnu fazu ili uzduž nje, može biti kapljevinna (u tekućinskoj kromatografiji) ili plin (u plinskoj kromatografiji). Plinska kromatografija (engl. Gas Chromatography, GC) kromatografska je tehnika u kojoj je mobilna faza u plinovitom stanju, a stacionarna faza može biti čvrsta ili tekuća. [20]

Kvantitativna analiza uzoraka sirovog i pročišćenog biodizela provedena je primjenom plinske kromatografije. Koncentracija metilnih estera masnih kiselina određena je plinskim kromatografom Varian 3800, a sastav glicerola i glicerida u biodizelu prije i nakon ekstrakcije analiziran je plinskim kromatografom Agilent 7890A. (Slika 14)



Slika 14. Plinski kromatografi: a) Agilent 7890A i b) Varian 3800

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Fizikalna i površinska svojstva faza

U fizikalna i površinska svojstva faza ubrajamo: gustoću, viskoznost, površinsku i međupovršinsku napetost. Izmjerene vrijednosti svakih od svojstava dane su u tablici 4. i iz rezultata se može zaključiti da je razlika gustoća između faza dovoljno velika za provođenje jednostavne separacije faza nakon ekstrakcije. Viskoznost i površinska napetost otapala su veće od biodizela. Mala međupovršinska napetost osigurava jednostavnu disperziju jedne faze u drugoj.

Tablica 4. Fizikalna svojstva faza

Faza	ρ , kg m ⁻³	η , Pa s	σ , mN m ⁻¹	γ , mN m ⁻¹
DES	1117,06	0,0355	43,74	14,96
Biodizel	878,25	0,0043	26,36	

Slobodna površinska energija je određena mjerenjem kontaktnog kuta (Tablica 5.). Mjerenja su provedena pri temperaturi od 23°C pri čemu je deionizirana voda ($\kappa = 2,0 \mu\text{S/cm}$) korištena kao polarno sredstvo, dijodometan kao nepolarna kapljevina i formamid kao kapljevina sa svojstvima između vode i dijodometana. Za mjerenja je korišten volumen kapi od 2 μL . 80 ms nakon što je kap dotaknula površinu materijala, izmjereni su kontaktni kutovi. Mjerenje se provelo pet puta, nakon čega je izračunata aritmetička sredina. Korištenjem Owens-Wendt-ovog modela je izračunata slobodna površinska energija. Vrijednost izmjerene površinske energije upućuje na dobro močenje materijala plitice.

Tablica 5. Kontaktni kutovi i slobodna površinska energija za PETG

Faza	θ , °			SFE, mJ/m ²		
	voda	formamid	DIM	γ	γ^d	γ^p
PETG	74,7	49,6	31,3	46,2	41,6	4,6

Sposobnost razlijevanja biodizela i otapala je također ispitana mjerenjem kontaktnog kuta (Tablica 6.). Za mjerenje je korišten volumen kapljice od 10 μL , a kontaktni kutovi su izmjereni nakon 90 i 2000 ms nakon što je kap dotaknula površinu materijala. Kontaktni kut biodizela nakon 2 s je znatno manji u usporedbi s DES-om. Manji kontaktni kut i njegovo smanjenje ukazuju na bolju sposobnost razlijevanja biodizela. Drugim riječima, biodizel bolje moči površinu plitice. Na

temelju rezultata, biodizel je odabran kao kontinuirana faza, odnosno da će se prijenos tvari odvijati iz kontinuirane u disperznu fazu. Kapljice će se udaljavati jedna od druge čime je smanjena mogućnost koalescencije, a kako je kontinuirana faza manje viskozna, gibanje kapljice neće biti dodatno usporeno.

Tablica 6. Kontaktni kutovi otapala i biodizela na pločici od PETG

Faza	PETG	
	θ (90ms), °	θ (2000 ms), °
DES	77,6	58,2
Biodizel	44,5	17,9

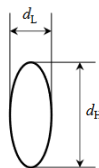
4.2 Veličina kapi

Nakon što se postiglo stacionarno stanje, kolone su fotografirane da bi se mogla izmjeriti veličina kapi koje se formiraju zbog strujanja otapala kroz perforirane plitice i miješanja.

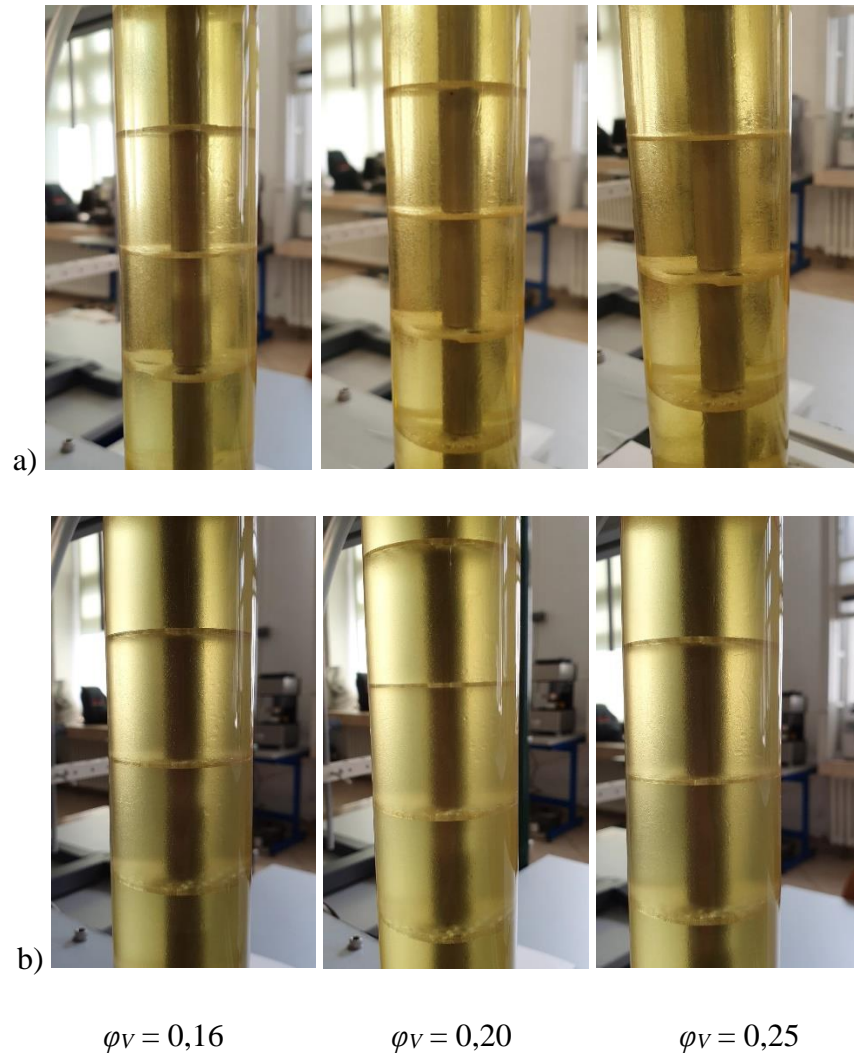
Na slici 16 se može primijetiti prisutnost manjeg broja kapljica većeg promjera i nepravilnog oblika, dok su ostale kapljice uglavnom ujednačenog promjera. Iako vizualna procjena ne omogućuje precizno određivanje utjecaja pojedinih ispitivanih uvjeta, tijekom eksperimenta je primijećeno da je najmanji udio velikih nepravilnih kapljica formiran pri najvišem intenzitetu miješanja. Najveće kapljice stvarale su se uz plitice geometrije sa Slike 9 pod a), a kod plitica geometrije Slike 9 pod b) su se stvarale najmanje kapljice. Formiranje većih kapljica za prvu geometriju plitica se može pripisati većim otvorima na plitici. Na fotografijama su izmjerene veličine najmanje i najučestalije kapi, a kako su najveće kapljice nepravilnog oblika, veličina najveće kapi se izražava ekvivalentnim promjerom koji se računa prema formuli [21]:

$$d_{ekv} = \sqrt[3]{d_H^2 \cdot d_L} \quad (1)$$

gdje je d_H najveća duljina, a d_L najmanja prema Slici 15:



Slika 15. Dimenzija kapi izduljenog oblika



Slika 16. Utjecaj volumnog udjela (zadržke) disperzne faze i geometrije perforiranih plitica na veličinu kapi pri 15 pul/min: a) geometrija A; b) geometrija B

Za procjenu srednjeg Sauterovog promjera je odabrana jednačba prema Kumar i Hartlandu [22] za prijenos tvari iz kontinuirane u disperznu fazu u Karrovoj koloni:

$$\frac{d_{32}}{H} = \frac{0,92 e^{0,32}}{\left[\frac{1}{1,55 \left(\frac{\gamma}{\Delta \rho g H^2} \right)^{1,2}} \right] + \frac{1}{0,42 \left[\left(\frac{\epsilon}{g} \right)^{1,4} \right]^{-0,35} \left[H \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma} \right)^{1,2} \right]^{-1,15}}} \quad (2)$$

pri čemu se energija disipacije računa prema izrazu:

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2(1-e^2)}{3HC_0^2e^2}(Af)^3 \quad (3)$$

s konstantom $C_0=0,6$. U izrazu, A predstavlja duplu amplitudu, a f frekvenciju pulzacija.

Procjena srednjeg Sauterovog promjera prema jednadžbi (2) je moguća uz poznata fizikalna svojstva faza, poput gustoće i viskoznosti, međupovršinsku napetost, razmak između plitica te energiju disipacije. Energija disipacije se procjenjuje za poznate karakteristike kolone (udio slobodne površine plitica i razmaka između plitica) i intenzitet miješanja. Nedostatak korištene korelacijske jednadžbe je nemogućnost procjene srednjeg Sauterovog promjera za različite protoke faza, odnosno volumni udio disperzne faze.

Specifična međufazna površina može se odrediti uz poznat Sauterov promjer kapi:

$$a = \frac{6 \cdot \varphi_V}{d_{32}} \quad (4)$$

Izmjerene i izračunate veličine kapi, srednji Sauterov promjer i specifična međufazna površina su prikazane u Tablici 7. Maksimalna veličina kapljica značajno ovisi o omjeru protoka DES-a i biodizela. Povećanje omjera protoka je rezultiralo većom maksimalnom veličinom kapi kod plitica s većim otvorima, a kod plitice s jednakom veličinom otvora dolazi do smanjenja maksimalne veličine kapi. Kod plitica geometrije A, s porastom intenziteta miješanja pri istom volumnom udjelu disperzne faze, dolazi do smanjenja srednjeg Sauterovog promjera, što rezultira većom specifičnom međufaznom površinom. U oba slučaja dolazi do porasta specifične međufazne površine s porastom volumnog udjela disperzne faze.

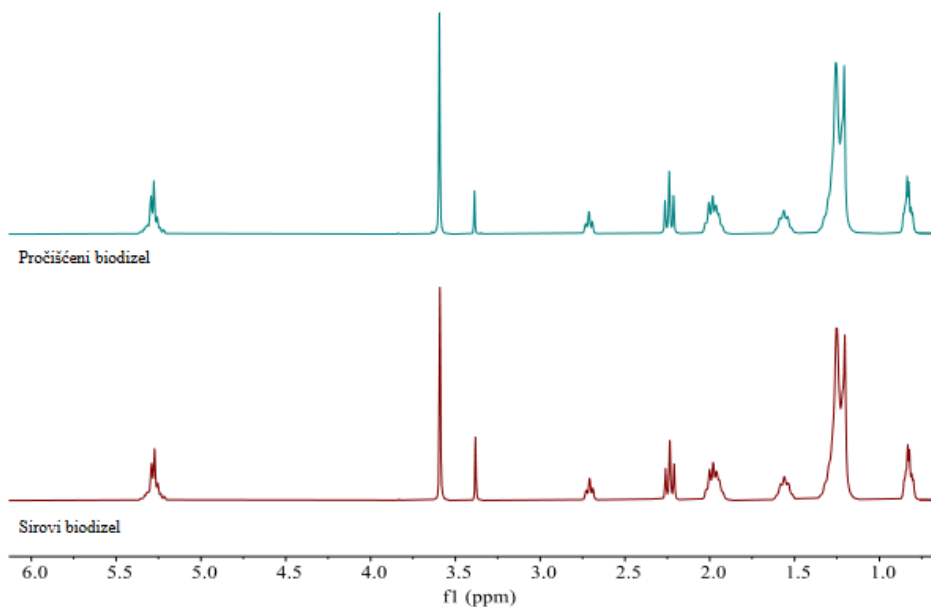
Tablica 7. Utjecaj uvjeta provedbe ekstrakcije na karakteristične veličine kapi i specifičnu međufaznu površinu

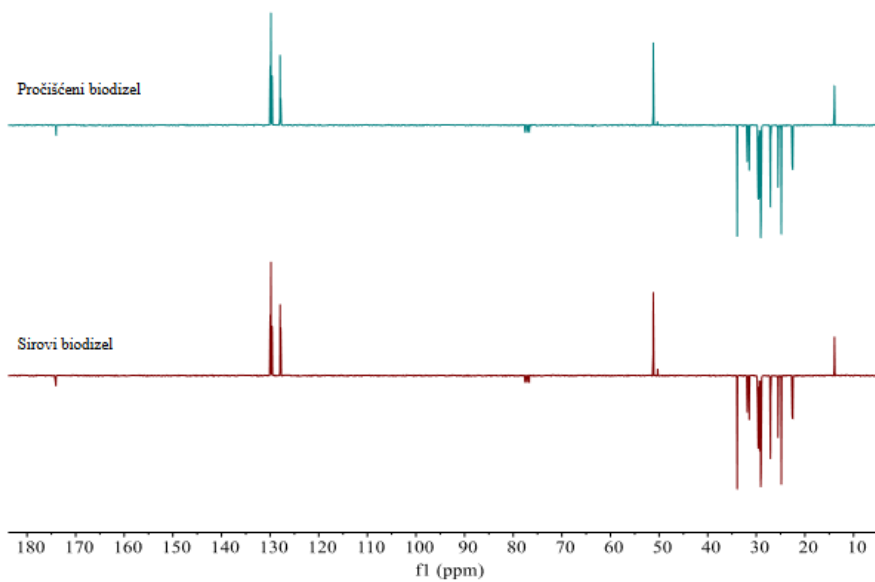
	$\varphi_V, \%$	m_{DES}/m_{BD}	Af, ms^{-1}	d_{min}, mm	d_{max}, mm	d_{sr}, mm	d_{32}, mm	$a, \text{m}^2/\text{m}^3$
plitica geometrije A	15,8	0,24	0,013	0,3	1,80	0,30	1,08	876,18
	15,8	0,24	0,020	0,2	2,50	0,35	0,85	1115,29
	15,8	0,24	0,027	0,3	2,50	0,45	0,69	1373,91
	20,0	0,32	0,020	0,25	2,30	0,4	0,85	1411,76
	25,0	0,42	0,020	0,2	2,10	0,35	0,85	1764,71
plitica geometrije B	15,8	0,24	0,020	0,15	2,10	0,20	0,85	1115,29
	20,0	0,32	0,020	0,20	2,00	0,30	0,85	1411,76
	25,0	0,42	0,020	0,10	1,90	0,2	0,85	1764,71

4.3 Karakterizacija biodizela

Uzorci sirovog i pročišćenih biodizela karakterizirani su NMR spektroskopijom. Snimljeni su ^1H NMR, ^{13}C NMR i 2D NMR spektri.

Tijekom kontinuirane kolonske ekstrakcije, pročišćeni biodizel je sakupljan u jedan spremnik. Nakon provedbe svih eksperimenata je uzet uzorak mješavine pročišćenog biodizela te je analiziran. Snimljeni ^1H NMR, ^{13}C NMR te HSQC spektri sirovog i smjese pročišćenog biodizela su prikazani na Slikama 17 i 18. Kod usporedbe ^1H spektara sirovog i pročišćenog biodizela, uočava se da se intenzitet signala karakterističnog za metanol (3,38 ppm) malo smanjio, što ukazuje na malu topljivost metanola u odabranom otapalu. Smanjenje intenziteta signala karakterističnih za metanol (50,31 ppm) i glicerol (63,57 ppm) mogu se uočiti na ^{13}C NMR spektrima pročišćenog biodizela.

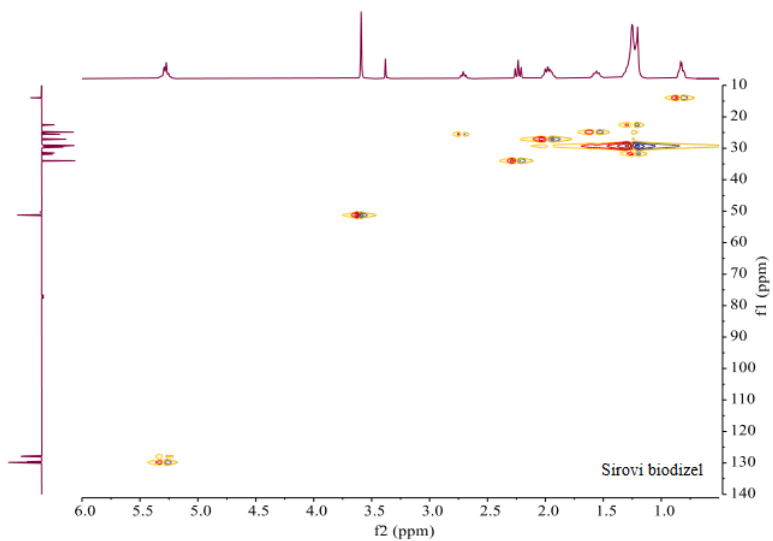


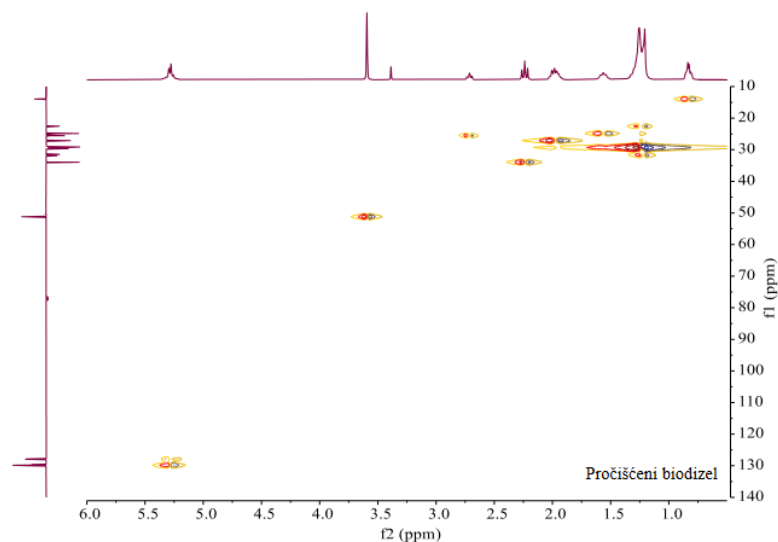


b)

Slika 17. ^1H NMR i ^{13}C NMR spektri pročišćenog i sirovog biodizela

Razlika između pročišćenog i sirovog biodizela se ne može uočiti na 2D NMR spektrima.





Slika 18. Usporedba HSQC spektara sirovog i smjese pročišćenog biodizela

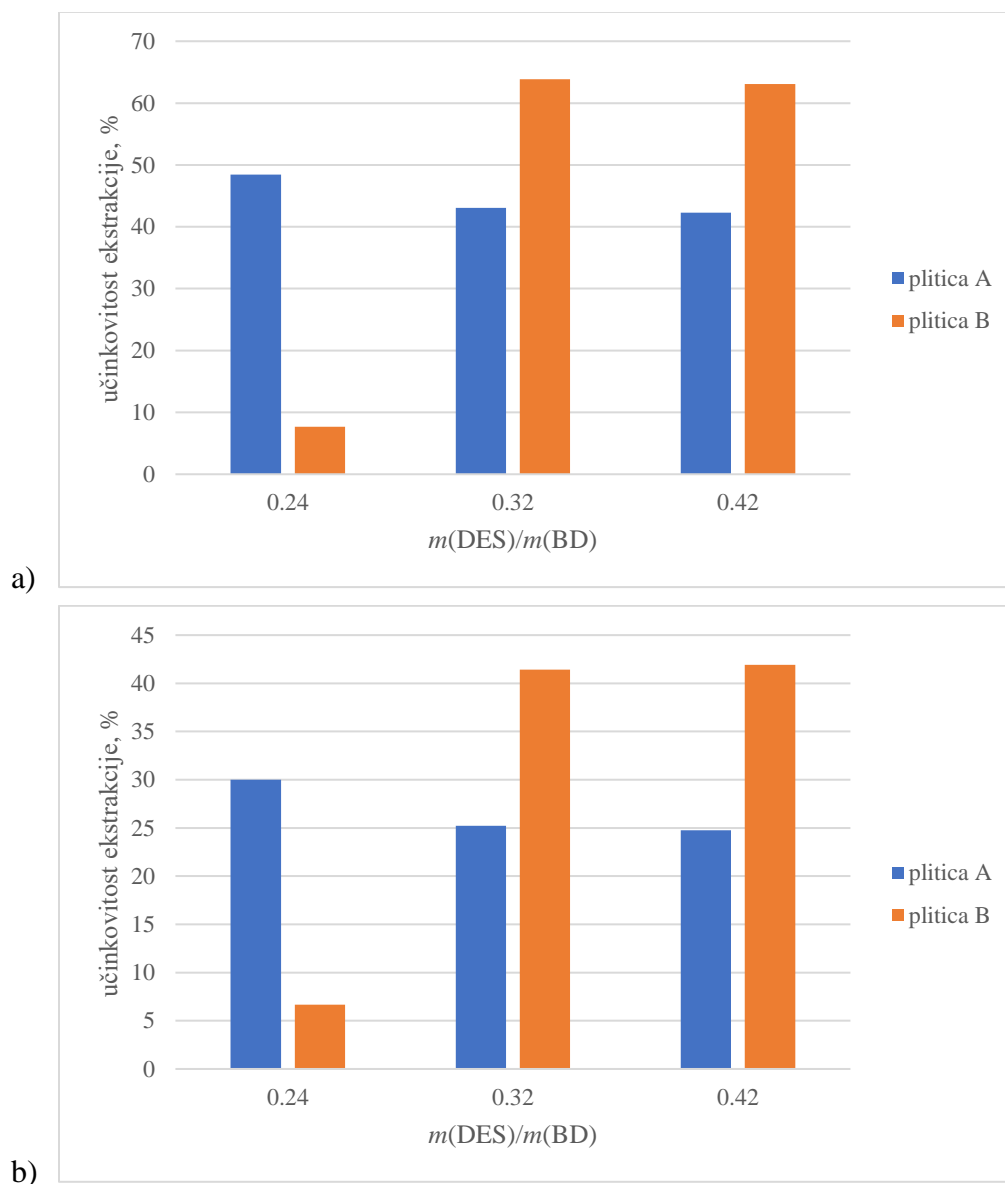
4.4 Efikasnost ekstrakcije

Plinska kromatografija je korištena za analizu sirovog i pročišćenog biodizela. U sirovom biodizelu maseni udjeli metilnog estera linoleinske kiseline, metilnih estera masnih kiselina (FAME), monoglicerida (MG), diglicerida (DG), triglicerida (TG) te slobodnog i ukupnog glicerola iznose redom: 0,30; 96,9; 0,28; 0,06; < 0,01; 0,13 i 0,21. Koncentracije metilnog estera linolenske kiseline i triglicerida se nisu promijenile tijekom ekstrakcije. Rezultati dobiveni plinskom kromatografijom nakon ekstrakcije su prikazani u Tablici 8, a učinkovitost ekstrakcije slobodnog i ukupnog glicerola na slikama 19 i 20.

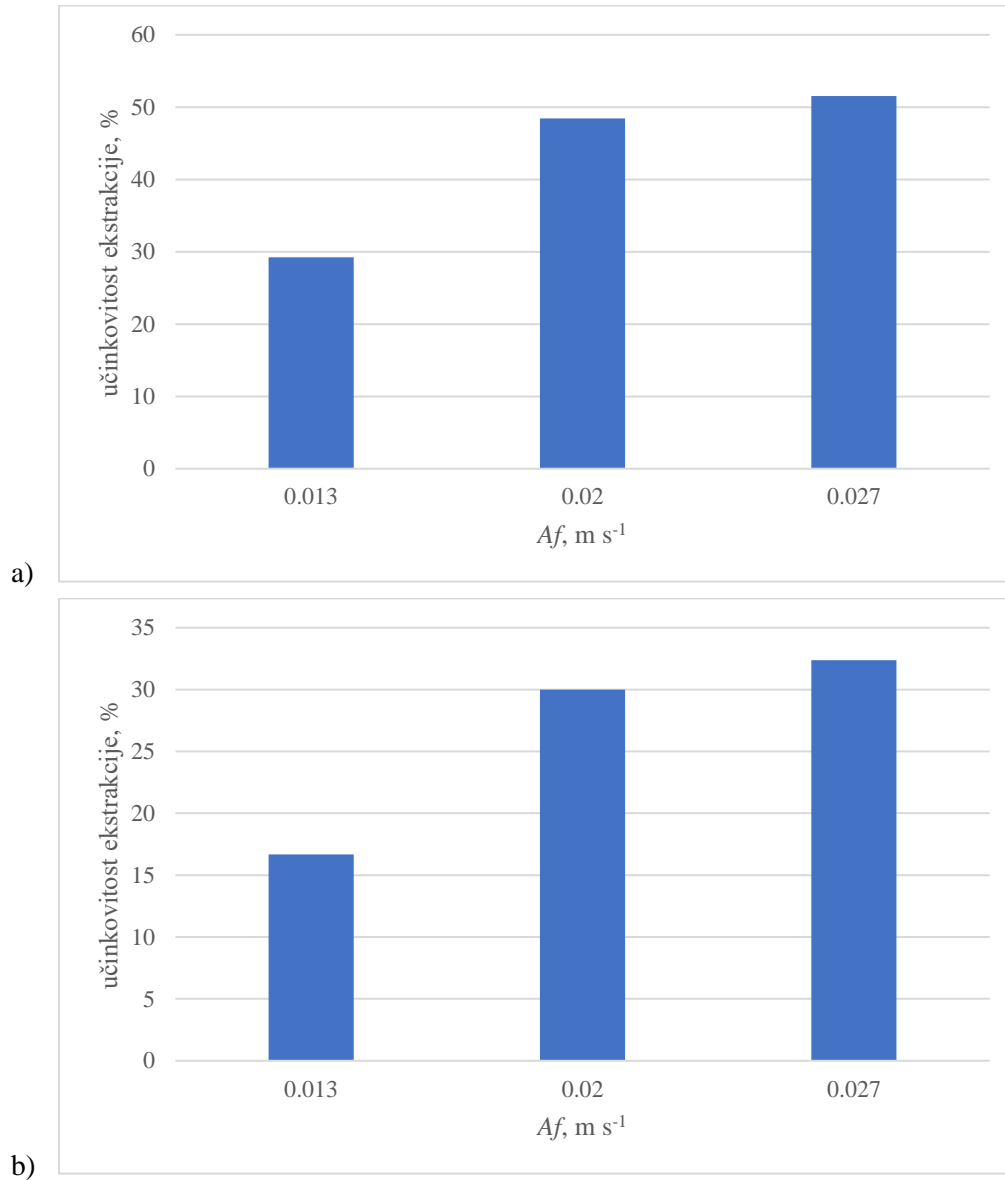
Tablica 8. Rezultati dobiveni plinskom kromatografijom

PLITICA	φ_D , %	$m(DES)/m(BD)$	Af , $m s^{-1}$	FAME, %	MG, %	DG, %	Slobodni glicerol, %	Ukupni glicerol, %
geometrija A	15,8	0,24	0,013	97,4	0,29	0,06	0,092	0,175
	15,8	0,24	0,02	97,8	0,28	0,06	0,067	0,147
	15,8	0,24	0,027	94,5	0,28	0,05	0,063	0,142
	20	0,32	0,02	98,5	0,29	0,06	0,074	0,157
	25	0,42	0,02	97,4	0,29	0,06	0,075	0,158
geometrija B	15,8	0,24	0,02	97,9	0,27	0,05	0,12	0,196
	20	0,32	0,02	99,1	0,27	0,05	0,047	0,123
	25	0,42	0,02	99,5	0,26	0,05	0,048	0,122

U većini uzoraka je udio FAME nakon ekstrakcije veći od 96,5% čime je zadovoljen europski standard kvalitete biodizela (EN 1421). Koncentracije glicerida su također zadovoljile standard kvalitete (TG < 0,2 %; DG < 0,2 % i MG < 0,7 %). Standard je zadovoljen i udjelom metilnog estera linoleinske kiseline (< 12 %) te ukupnim sadržajem glicerola (< 0,25 %). Iz tablice je također vidljivo da je udio slobodnog glicerola veći od maksimalno dozvoljenog (<0,02%). Najniža učinkovitost ekstrakcije kod plitice geometrije B je postignuta pri najnižem omjeru masenog protoka DES-a i biodizela, slika 19. Kada je protok disperzne faze bio konstantan, protok kontinuirane faze nije utjecao na učinkovitost ekstrakcije kod navedene plitice.



Slika 19. Utjecaj geometrije plitica i masenog omjera otapala i biodizela na učinkovitost ekstrakcije: a) slobodnog glicerola; b) ukupnog glicerola



Slika 20. Utjecaj intenziteta miješanja na učinkovitost ekstrakcije (plitica A): a) slobodni glicerol; b) ukupni glicerol

Kod plitice geometrije A najveće smanjenje količine glicerola je postignuto pri najvećem broju pulzacija (slika 20), ali je pri tim uvjetima koncentracija FAME pala ispod 96,5% što je niže od standarda kvalitete. Povećanje sadržaja FAME i blago smanjenje sadržaja glicerida (MG) može se pripisati prijenosu glicerola s biodizela na DES s čime dolazi do promjene sastava otapala. Svi spojevi koji su preneseni iz biodizela u otapalo, mijenjaju sastav otapala i time utječu na topljivost

alkohola i FAME. Prisustvo površinski aktivnih tvari u biodizelu utječe na formiranje kapi. Niži gliceridi poput monoglicerida, MG i diglicerida DG, su neionski surfaktanti [23], a masne kiseline su anionski surfaktanti [24]. Površinski aktivne tvari djeluju kao emulgatori i tvari za poboljšanje disperzije čime smanjuju međupovršinsku napetost i time smanjuju veličinu kapi.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj geometrije plitica na kontinuirano pročišćavanje biodizela. Uklanjavao se glicerol iz sirovog biodizela pomoću eutektičkog otapala kolin-klorid:etilen-glikol u omjeru 1:2,5 kontinuiranom kolonskom ekstrakcijom. Biodizel je sintetiziran iz otpadnog jestivog ulja, transesterifikacijom pomoću metanola uz prisutnost KOH kao lužnati katalizator. Plitice različite geometrije su korištene prilikom ekstrakcije glicerola u koloni s pulzirajućim pliticama (Karrovaj koloni), kako bi se utvrdila učinkovitost ekstrakcije. Ispitan je utjecaj procesnih uvjeta poput masenog omjera otapala i biodizela te intenzitet miješanja na učinkovitost pročišćavanja biodizela.

Na temelju provedenog istraživanja, može se zaključiti da su fizikalna i površinska svojstva faza, poput gustoće, viskoznosti i međupovršinske napetosti ključni faktori koji utječu na efikasnost ekstrakcije u kontinuiranoj koloni. Mjerenja slobodne površinske energije su pokazala da se materijal dobro moči što doprinosi stabilnoj disperziji kapi. Plitice s većim otvorima rezultirale su formiranjem većih, nesferičnih kapi, dok su plitice s manjim i ujednačenim otvorima stvarale manje kapi. Kod plitica geometrije s manjim otvorima, povećani intenzitet miješanja je doveo do smanjenja srednje veličine kapi, čime se povećala specifična međufazna površina.

NMR spektroskopija potvrdila je smanjenje koncentracije metanola i glicerola nakon ekstrakcije, što ukazuje na veću čistoću biodizela. Plinska kromatografija pokazala je da većina uzoraka zadovoljava europske standarde kvalitete s udjelom FAME iznad 96,5% i niskim koncentracijama glicerida. Najveća učinkovitost postignuta je s pliticama s većim otvorima pri većem intenzitetu miješanja, dok su plitice s manjim otvorima bile učinkovitije pri većem omjeru masenog protoka DES-a i biodizela. Međutim, udio slobodnog glicerola prelazi propisane vrijednosti kod obje geometrije plitica, što zahtijeva dodatnu optimizaciju procesa za postizanje standarda kvalitete biodizela. Plitice s manjim otvorima pokazale su veću učinkovitost ekstrakcije pri većem udjelu otapala i većem omjeru masenog protoka DES-a i biodizela.

6. LITERATURA

- [1] S. Lee, Y. T. Shah, *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies*. 1. izdanje. Boca Raton: CRC Press, 2013, str. 8-12.
- [2] R. McCormick, K. Moriarty, *Biodiesel Handling and Use Guide*, 6. izdanje. Golden: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2017, str 20.
- [3] URL: <https://www.plantagea.hr/aromaterapija/dobivanje-biljnih-ulja/> (pristup 15.7.2024)
- [4] W. N. A. Wan Osman, M. H. Rosli, W. N. A. Mazli, S. Samsuri. Comparative review of biodiesel production and purification. *Carbon Capture Science & Technology* (2024) 100264
- [5] URL: <https://afdc.energy.gov/fuels/properties> (pristup 2.9.2024)
- [6] URL: <https://farm-energy.extension.org/biodiesel-cloud-point-and-cold-weather-issues/> (pristup 2.9.2024)
- [7] A.C. Ahmia, F. Danane, R. Bessah, I. Boumesbah, Raw material for biodiesel production: Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables* (2014) 17(2), str. 335-343
- [8] URL: <https://microbeonline.com/biofuel-types-and-role-of-microbes-in-its-production/> (pristup 5.7.2024)
- [9] S. Zhang, L. Zhang, G. Xu, F. Li, X. Li; A review on biodiesel production from microalgae: Influencing parameters and recent advanced technologies (2022) str. 5-6
- [10] J. V. Gerpen, *Biodiesel production technology*. USDA/NCAUR, vol 86. (2005) str. 1097-1107
- [11] URL: [https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)
- [12] A. Kumar, Acid Catalysts in Biodiesel Production: Process and Applications. *Journal of Bioenergy Research*, 2019, 34(2), str. 122-130
- [13] F. Moazeni, Y.-C. Chen, G. Zhang, Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil. *Journal of Cleaner Production* (2019) str. 117-128

- [14] M. A. P. Fernandes, P. P. P. Santos, J. M. A. Silva, Impact of glycerol on the properties of biodiesel and its performance in engines. *Journal of Cleaner Production* (2016) str 80-88
- [15] EN 14214:2008. Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods
- [16] K. Mamtani, K. Shahbaz, M. M. Farid, Deep eutectic solvents – Versatile chemicals in biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. 9(4)
- [17] A. Sander, Nastavni materijali e-kolegija Toplinsko procesno inženjerstvo
- [18] M.K. Singh, A. Singh, Nuclear magnetic resonance spectroscopy, u: Characterization of Polymers and Fibres, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2021., str. 321-339.
- [19] L. Frydman, A. Lupulescu, T. Scherf, Principles and Features of Single-Scan Two-Dimensional NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9204-9217
- [20] URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/kromatografija> (pristup 7.7.2024)
- [21] F. Panahinia, M. Ghannadi-Maragheh, J. Safdari, P. Amani, M. H. Mallah, Experimental investigation concerning the effect of mass transfer direction on mean drop size and holdup in a horizontal pulsed plate extraction column, *RSC advances*, 7 (2017) 8908-8921
- [22] F. Panahinia, M. Ghannadi-Maragheh, J. Safdari, P. Amani, M. H. Mallah, Experimental investigation concerning the effect of mass transfer direction on mean drop size and holdup in a horizontal pulsed plate extraction column, *RSC advances*, 7 (2017) 8908-8921
- [23] K. Sharma, S. Negi, N. Thakur, K. Kishore, Partial Glycerides-an Important Nonionic Surfactant for Industrial Applications: An Overview. *J. Biol. Chem. Chron.* (2017) 3, 10–19
- [24] I. Johansson, M. Svensson, Surfactants Based on Fatty Acids and Other Natural Hydrophobes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (2001), 6, 178–188