

Predobrada sirovine za sintezu biodizela kolonskom ekstrakcijom

Bikić, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:555180>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



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 Bikić

**PREDOBRADA SIROVINE ZA SINTEZU BIODIZELA
KOLONSKOM EKSTRAKCIJOM**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:
Prof. dr. sc. Aleksandra Sander
Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, srpanj 2021.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof.
dr. sc. Aleksandre Sander tijekom trajanja akademske 2020./2021. godine.*

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

ZAHVALA

Zahvaljujem profesorici dr. sc. Aleksandri Sander na mentorstvu, ukazanoj pomoći, konstruktivnim savjetima i razumijevanju tijekom izrade završnog rada.

Također, zahvaljujem asistentici Ani Petračić na strpljenju, korisnim savjetima i uloženom vremenu kojeg mi je posvetila pri izradi eksperimentalnog dijela.

Na kraju zahvaljujem se mojoj obitelji, prijateljima i Studentskoj sekciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa koji su bili izvor energije i podrške, uljepšali moje studentske dane i sa mnom dijelili svaki uspjeh i pad.

SAŽETAK

Biodizel se dobiva reakcijom transesterifikacije triglicerida, najčešće iz svježih i otpadnih biljnih ulja te životinjskih masti. Predmet istraživanja ovog rada je otpadno jestivo ulje odnosno njegova predobrada s ciljem smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina koje su u ulju prisutne kao posljedica njegove termičke obrade. Sirovina mora sadržavati manje od 1% slobodnih masnih kiselina da bi bila pogodna za bazično kataliziranu transesterifikaciju, u suprotnom može doći do saponifikacije te smanjene konverzije triglicerida u alkilne estere masnih kiselina.

Početnoj sirovini izmjerena je gustoća, površinska napetost te međupovršinska napetost između sirovine i otapala korištenog za pročišćavanje. Sirovina je nakon toga pročišćena kolonskom ekstrakcijom u Karrovoj koloni pomoću eutektičkog otapala na bazi kalijeva karbonata. Uzorci ulja su nakon izlaska iz kolone centrifugirani kako bi se osigurala potpuna separacija ulja i otapala te im je titracijom određen kiselinski broj. Praćeni su utjecaji hidrodinamičkih uvjeta te masenog omjera ulja i otapala na efikasnost ekstrakcije.

Ključne riječi: biodizel, ekstrakcija, eutektička otapala, otpadno jestivo ulje, pročišćavanje

ABSTRACT

Biodiesel is produced by transesterification of triglycerides with alcohol, most commonly from fresh and waste edible oils and animal fats. The research topic of this work is waste edible oil and its pretreatment with the purpose of reducing the content of free fatty acids. During heat treatment, such as cooking, the acidity of the oil often increases. Feedstock for base-catalyzed transesterification must contain less than 1% of free fatty acids to avoid saponification and to assure good conversion of triglycerides to fatty acid alkyl esters.

The feedstock was characterized by measuring its density, surface tension and interfacial tension between the oil and the solvent used for purification. It was then purified via continuous extraction in a Karr extraction column with a potassium carbonate-based deep eutectic solvent. After leaving the column, the oil samples were centrifuged to completely separate the solvent from the oil and the content of free fatty acids was determined by titration. The influences of hydrodynamic conditions and mass ratio of solvent to oil on extraction efficiency were investigated.

Keywords: biodiesel, extraction, eutectic solvents, waste edible oil, purification

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
2.1.	BIODIZEL	2
2.1.1.	<i>Svojstva biodizela</i>	2
2.1.2.	<i>Prednosti i nedostaci biodizela</i>	5
2.2.	PROIZVODNJA BIODIZELA	7
2.3.	SIROVINE	8
2.4.	METODE PROČIŠĆAVANJA	9
2.5.	EUTEKTIČKA OTAPALA	11
2.6.	EKSTRAKCIJA	12
2.6.1.	<i>Odabir otapala</i>	13
2.6.2.	<i>Kontinuirana kolonska ekstrakcija</i>	14
2.6.3.	<i>Ekstraktori</i>	15
2.6.4.	<i>Pulzirajuće kolone (Karrova kolona)</i>	16
3.	METODIKA I PRORAČUN	17
3.1.	CILJ	17
3.2.	MATERIJALI	17
3.3.	PRIPRAVA OTAPALA	17
3.4.	PRIPREMA SIROVINE ZA EKSTRAKCIJU	17
3.5.	KARAKTERIZACIJA POČETNE SIROVINE	18
3.5.1.	<i>Kiselinski broj</i>	18
3.5.2.	<i>Gustoća, površinska napetost i međupovršinska napetost</i>	19
3.6.	KOLONSKA EKSTRAKCIJA	20
4.	REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1.	<i>Karakterizacija početne sirovine</i>	23
4.2.	<i>Utjecaj uvjeta provedbe procesa na kiselinski broj</i>	23
4.3.	<i>Utjecaj uvjeta provedbe procesa na brzinu prijenosa tvari</i>	25
4.4.	<i>Utjecaj uvjeta provedbe procesa na volumne koeficijente prijenosa tvari</i>	26
4.5.	<i>Utjecaj uvjeta provedbe procesa na efikasnost ekstrakcije</i>	27
4.6.	<i>Procjena volumnog koeficijenta prijenosa tvari</i>	29
5.	ZAKLJUČAK	30
6.	POPIS SIMBOLA	31
7.	LITERATURA	32
8.	ŽIVOTOPIS	34

1. UVOD

Od samih početaka ljudi su iskorištavanjem prirodnih bogatstava dolazili do novih izvora energije koji su im omogućavali bolji i lakši život. Vremenom se pokazalo da su nafta i druga fosilna goriva najisplativiji izvori energije. Loša strana upotrebe fosilnih goriva je što njihovim izgaranjem nastaju staklenički plinovi koji utječu na globalno zatopljenje. Iako koristimo fosilna goriva tek nekih 200 godina, ona su nastajala milijunima godina i procjenjuje se da ako ih nastavimo koristiti ovom brzinom bez njih bi mogli ostati u narednih 50 godina.²¹ Procjena je napravljena na osnovu trenutno otkrivenih zaliha goriva. Bez obzira koliko vremena je preostalo dok se ne iscrpe dostupne zalihe u međuvremenu je potrebno pronaći druge, alternativne izvore energije.

Godinama se radi na rješavanju tog problema i jedno od potencijalnih rješenja predstavlja biodizel koji pripada obnovljivim izvorima energije. Biodizelsko gorivo koristi se za pogon dizel motora, a sirovine za sintezu biodizela koje se koriste su biljna ulja, životinjske masti te otpadno jestivo ulje. Prednosti biodizela prilikom proizvodnje i distribucije su te da nije lako zapaljiv, nije štetan za zdravlje, ne zagađuje vodu i zrak jer je biorazgradiv i stoga predstavlja sigurno alternativno pogonsko gorivo. Proizvodnja biodizela podupire poljoprivrednu djelatnost što potpomaže razvoju država koje obiluju neiskorištenim ravničarskim predjelima.²²

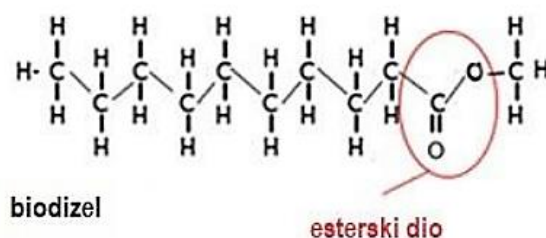
Glavni nedostatak biodizela su skupe početne sirovine te je zato biodizel skuplji od fosilnog dizela. Iz tog se razloga u bliskoj prošlosti počelo tragati za alternativama. Kao dobra zamjena pokazala su se otpadna ulja i životinjske masnoće koje su jeftinije kao polazne sirovine od ulja i masnoća, ne koriste se u prehrambene svrhe, a i dostupne su u velikim količinama. Prednost korištenja otpadnih jestivih ulja je ta što se eliminira proizvodni korak, no takvo ulje je onda potrebno pročititi. Postoje brojne metode pročišćavanja te različite vrste otapala za tu namjenu, no sve se više ide u smjeru odabira ekološki prihvatljivije metode i otapala. Eutektička otapala su ekološki prihvatljiva, jeftina, stabilna, pokazuju se učinkovitima u procesu ekstrakcije glicerola. Iz navedenih razloga im se pridaje sve više pozornosti te počinju zamjenjivati trenutna organska otapala

Cilj ovog završnog rada je pročišćavanje otpadnih sirovina u kolonskom ekstraktoru s pulzirajućim pliticima pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala. Uz to će se istražiti utjecaj hidrodinamičkih uvjeta te masenog omjera ulja i otapala na učinkovitost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina.

2. OPĆI DIO

2.1. BIODIZEL

Prema direktivi Europske unije 2003/30EC (članak 2.) biodizel je definiran kao “metilni ester proizveden iz ulja uljarica ili ulja animalnog podrijetla, kakvoće mineralnog dizelskog goriva, a koristi se kao biogorivo”. To je obnovljivo i biorazgradivo gorivo koje se dobiva procesom transesterifikacije iz biljnih ulja, životinjskih masti i recikliranog otpadnog jestivog ulja.¹ Pripada skupini srednje dugih derivata – C16 do C18 – lančanih masnih kiselina i pokazuje strukturnu sličnost s molekulama mineralnog dizelskog goriva, pa ima i svojstva vrlo slična onima klasičnog mineralnog dizelskog goriva proizvedenog od nafte.²



Slika 1. Osnovna struktura molekule biodizela

Izraz biodizel odnosi se na čisto gorivo odnosno B100 te se može koristiti u čistom stanju, ali se češće koristi kao dodatak konvencionalnom dizelskom gorivu u različitim postocima. Tako na primjer B20 - mješavina predstavlja 20 % biodizela i 80 % fosilnog dizelskog goriva.¹ U velikom broju europskih zemalja biodizel se dodaje u koncentraciji do 5% u standardno dizelsko gorivo, i to se uopće posebno ne ističe.³

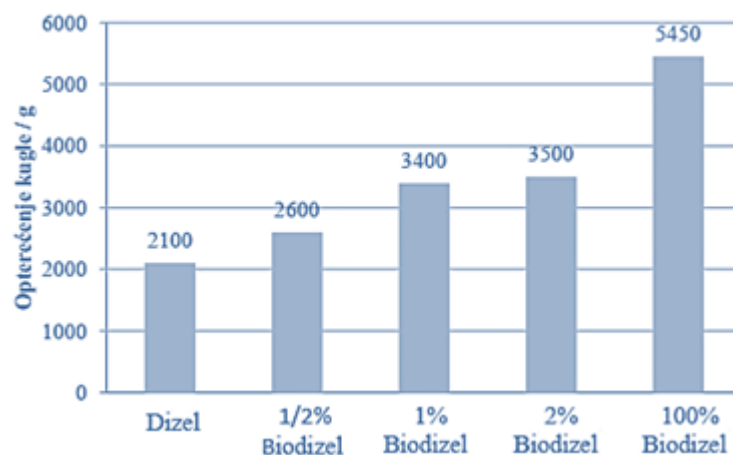
2.1.1. Svojstva biodizela

Biljna ulja i životinjske masti su po svom kemijskom sastavu triacilgliceroli tj. trigliceridi odnosno esteri dugolančanih, masnih kiselina i glicerola. To su u vodi netopive, hidrofobne tvari koje su sastavljene od tri mola masnih kiselina i jednog mola glicerola. Strukture masnih kiselina ovise o vrstama ulja/masti od kojih je biodizel proizveden, a to direktno utječe na razliku u svojstvima biodizela. Broj postojećih masnih kiselina je vrlo velik te ih je nađeno preko 70, a svojstva im ovise o različitom broju C atoma i broju dvostrukih veza. Važna svojstva koja se prate kod goriva su cetanski broj, kinematička viskoznost, mazivost, oksidacijska stabilnost te toplinske značajke.⁵

Jedno od najvažnijih svojstava dizelskoga goriva je njegova sposobnost samozapaljenja. To svojstvo definira cetanski broj te što je on veći to se gorivo brže zapali. Direktno se odnosi se na vrijeme koje prođe između ubrizgavanja goriva u cilindar i njegova paljenja. Kako su sirovine za biodizel ulja i masti različitog sastava masnih kiselina, tako su i cetanski brojevi odgovarajućih produkata različiti. Cetanski broj biodizela raste s porastom duljine lanca masne kiselina, a opada sa stupnjem njezine nezasićenosti. Prosječan cetanski broj biodizelskoga goriva iznosi 48 u usporedbi s cetanskim brojem mineralnog dizela koji iznosi 50 što znači da se biodizelsko gorivo brže zapali.

Visoka vrijednost kinematičke viskoznosti jedan je od glavnih razloga zašto se čisto ulje rijetko upotrebljava kao gorivo, a sama viskoznost predstavlja otpor tekućine prema tečenju. Visoka viskoznost otežava ubrizgavanje goriva i njegovo raspršivanje, koje ima za posljedicu loše miješanje sa zrakom, a time i nepotpuno izgaranje i dolazi do većih emisija štetnih tvari. Viskoznost biodizela je u pravilu veća od viskoznosti fosilnog dizela te ona raste kako raste udio biodizelskog goriva u mješavini. Ovo svojstvo također ovisi o strukturi masnih kiselina pa tako biodizel građen od masnih kiselina s dužim lancem ima veću viskoznost od biodizela građenog od kraćih masnih kiselina. Također ovisi i o stupnju nezasićenosti, pa tako uvođenje svake nove dvostruke veze smanjuje viskoznost za oko dvadeset posto.

Mazivost predstavlja sposobnost kapljevine da smanji trenje i trošenje motora. Biodizelsko gorivo ima bolju mazivost od mineralnog dizelskoga goriva. Bolja mazivost biodizela u odnosu na dizel potječe od kisikovih atoma koji daju polarnost njegovim molekulama. Na mazivost također utječe duljina lanca masnih kiselina i prisutnost dvostrukih veza tako da poboljšavaju mazivost, ali te razlike nisu pretjerano izražene.



Slika 2. Grafički prikaz mazivosti u ovisnosti o udjelu biodizela

Oksidacijska stabilnost je svojstvo vezano za očuvanje svojstava goriva tijekom njegova skladištenja. Reakcijama oksidacije potpomažu zrak, svjetlost, toplina i prisutni metali. Nezasićeni spojevi su podložniji oksidaciji i razgradnji od zasićenih, a biodizel koji se proizvodi iz sirovina koje sadrže oleinsku, linolnu i linoleinsku kiselinu podložniji je oksidaciji od drugih. Dodatna dvostruka veza u lancu masne kiseline skraćuje vrijeme do početka oksidacije za više od 10 puta, a esteri su otporniji na oksidaciju od odgovarajućih masnih kiselina.

U toplinske značajke ubrajaju se toplina sagorijevanja i toplinski kapacitet. Toplina sagorijevanja kapljevito ili krutog goriva je količina topline koja se oslobodi pri sagorijevanju jedinične mase goriva u atmosferi kisika pri konstantnom tlaku od 101,325 kPa pri čemu su produkti sagorijevanja u plinovitom stanju, a početna i krajnja temperatura 25°C. Povećava se s duljinom lanca, a nezasićenost uzrokuje njezino smanjenje. Toplinski kapacitet biodizela potrebno je poznavati zbog proračuna bilanci topline procesnih postrojenja. Opada sa stupnjem zasićenosti alkenskih lanaca, a raste s njihovom duljinom.

Važno svojstvo je ponašanje biodizela pri niskim temperaturama. Tu se ubrajaju: temperatura zamućenja, temperatura tečenja ili tecište i temperatura filtrabilnosti. Temperatura zamućenja je ona temperatura pri kojoj su vizualno zamjetljivi nastali kristali čvrstih čestica. Snižavanjem temperature dolazi do okrupnjivanja i do nakupljanja kristala što zaustavlja tečenje pa se ta temperatura naziva temperatura tečenja. Temperatura filtrabilnosti je temperatura pri kojoj je za punjenje volumena od 20 ml potrebno više od 60 sekundi tj. predstavlja točku začepjenja filtra. Do začepjenja filtra dolazi zbog formiranja kristala i to ima za posljedicu prestanak rada motora zbog lošeg dotoka goriva. Uzrok tome su loša svojstva biodizela pri niskim temperaturama koja se mogu poboljšati različitim aditivima.⁴

Tablica 1. Usporedba svojstava biljnih ulja, masti i dizela

Ulje i mast	Cetanski broj, CB	Gornja ogrjevna viskoznost η_g/MJkg^{-1}	Kinematička viskoznost $\nu/\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	Temperatura zamućenja $T_c/^\circ\text{C}$	Tecište $T_p/^\circ\text{C}$	Plamište $T_{pl}/^\circ\text{C}$
Kukuruzno	38	39,50	34,9	-1,1	-40	277
Palmino	42-62	-	38,2	31-35	-	267
Repičino	38	40,22	37,0	-3,9	-18, -32	246
Sojino	38	39,62	32,6	-4,0	-9	254
Suncokretovo	37	39,58	37,1	7,2	-15	274
Goveda mast	-	40,50	51,2	-	-	201
Dizel, D2	49	45,15	2,7	-15	-33	>55

2.1.2. Prednosti i nedostaci biodizela

Kao prednosti biodizela se mogu izdvojiti sljedeća svojstva:

1. Velika prednost biodizela je što njegova upotreba ne zahtijeva nikakve preinake na klasičnom dizelskom motoru. Ideja o primjeni biljnih ulja za pogon motora s unutarnjim izgaranjem vrlo je stara i povezana je s tvorcem dizelskih motora – Rudolfom Dieselom. On je 1900. godine na svjetskoj izložbi u Parizu demonstrirao rad dizelskog motora gdje je za pogon koristio ulje kikirikija. Međutim, tadašnja niska cijena nafte i tehnološki napredak u njezinoj preradi doveli su do toga da se originalna ideja i primjena nefosilnih biljnih ulja odgodi do našeg doba.²

2. Upotreba biodizela ima značajne prednosti u regulaciji ispušnih plinova. Ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje ugljikova monoksida, neizgorenih ugljikovodika, čvrstih čestica, a posebice policikličkih aromata i supstancija koje imaju mutageno djelovanje, nego u slučaju fosilnog goriva. Za razliku od fosilnih goriva, sagorijevanjem biogoriva u atmosferu se vraća onaj ugljikov dioksid kojeg je u procesu fotosinteze biljka iz atmosfere uzela pa nema stvaranja novog CO₂. Drugim riječima, uporaba biogoriva ne uzrokuje povećanje udjela CO₂ u atmosferi.¹⁹ Od ukupne mase B100 (100 % biodizelsko gorivo), 11 % te mase jest kisik. Prisustvo kisika u biodizelskom gorivu poboljšava njegovo izgaranje, čime se smanjuje količina ugljikovog dioksida, CO i emisija krutih čestica. Uporabom biodizelskoga goriva količina smoga smanjuje se za oko 50 % u odnosu na dizelsko gorivo. Emisija inhalirajućih čestica, koje predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje, smanjena je za oko 40 % u odnosu na emisiju istih tih čestica iz mineralnoga dizela, a emisija ukupnih ugljikovodika je niža za oko 68 %. Kod uporabe čistog (100 %) biodizelskoga goriva, emisija NO_x je povećana za oko 6 %, no budući da biodizelsko gorivo gotovo i nema sumpora moguća je primjena kontrolnih metoda i postupaka, pri čemu se emisija NO_x iz biodizelskoga goriva u određenim uvjetima može učinkovito nadgledati i smanjiti tijekom korištenja.⁴

3. Biodizel ima bolju biorazgradivost od ulja iz kojih je napravljen. Također je nešto bolja razgradivost metilnih u odnosu na etilne estere. Sve te supstancije imaju znatno bolju biorazgradivost od fosilnog dizela.¹⁹ Sva biodizelska goriva su dobro razgradiva u vodi i tlu. Istraživanja su pokazala da se u razdoblju od 28 dana biodizelsko gorivo u vodi razgradilo 84 %, a u tlu 88 %, što su gotovo dvostruko veće vrijednosti u odnosu na dizelsko gorivo. Provedena su i brojna istraživanja toksičnosti na vodenom organizmu *Daphnia Magna* koji je

osjetljiv na naftne mrlje te referentan za navedena istraživanja i pokazalo se da je dizelsko gorivo 2,6 puta toksičnije od NaCl, dok je biodizelsko bilo manje toksično od NaCl.⁴

4. Dodatak 1 – 2 % biodizela fosilnom dizelu poboljšava njegovu mazivost, što je nedostatak današnjeg goriva s veoma malim udjelom sumpora.

5. Više plamište biodizela je daljnja njegova prednost, koja ima praktičnu važnost jer omogućava sigurniji rad i skladištenje. Plamište je biodizela iznad 100 °C, dok je kod fosilnog dizela plamište iznad 55 °C.

6. Kao prednost biodizela obično se navodi i novo tržište za višak proizvedenih ulja i masti kao i otpadnih ulja. Ova teza ima međutim i svoje protivnike, koji tvrde da je sve veće trošenje jestivih sirovina kao goriva ponajprije neetično, a uz to će dovesti do njihovog poskupljenja, potom i nestašice. U tom slučaju najveću cijenu platili bi najmanje razvijeni, od kojih mnogi i danas imaju problem nedovoljne količine hrane.

7. Biodizel može smanjiti ovisnost o uvozu nafte, što je zanimljivo mnogim zemljama jer je broj onih koje proizvode svoju naftu relativno mali.¹⁹

Nedostaci biodizela mogu se navesti ovim redom:

1. Biodizel u odnosu na fosilni dizel ima manji sadržaj energije. Oko 11 % kisika u biodizelu pomaže smanjenju čađi, ali ne pridonosi energiji, što pokazuju podaci za toplinu sagorijevanja. U prosjeku je sadržaj energije biodizela manji za oko 12,8 % na masenoj bazi i oko 8,7 % na bazi volumena, tj. za jednak volumen injektiranog goriva snaga stroja uz biodizel trebala bi biti manja za 8,7 %.

2. Dušikovi oksidi, opće formule NO_x, u ispušnim se plinovima pojavljuju u većoj koncentraciji pri sagorijevanju biodizela nego fosilnog dizela.¹⁹ Emisiju dušikovih oksida iz biodizelskoga goriva moguće je smanjiti miješanjem s kerozinom.⁴

3. Biodizel ima višu temperaturu tečenja (tečište – engl. *pour point*) i stinjanja (stinište – engl. *gelling point*) od fosilnog dizela, posebno ako je podrijetlom iz biljnog ulja koje sadrži zasićene masne kiseline (npr. palmino ulje).¹⁹ Mogući problemi u hladnijem dijelu godine su ti da biodizelsko gorivo formira kristale voska koji mogu dovesti do začepjenja u sustavu motora. Pri još nižim temperaturama biodizelsko gorivo poprima svojstva gela što znači da je onemogućena opskrba iz spremnika.⁴ Problemi se mogu riješiti izborom biodizela dobivenog iz repičinog ulja, miješanjem s gorivom D2 ili dodavanjem aditiva.

4. Tijekom skladištenja biodizela može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje mogu ometati ubrizgavanje goriva.

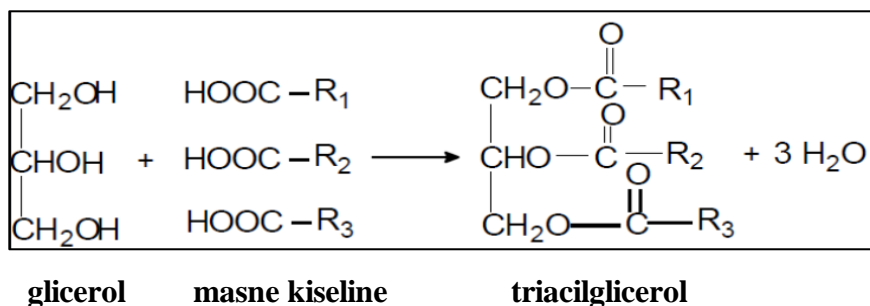
5. Cijena i raspoloživost sirovina postaje problem. Postavljeni ciljevi zamjene fosilnih goriva i proizvodnja biljnih ulja nisu usklađeni. Zbog toga i porast cijena najvažnijih sirovina ugrožava konkurentnost cijene biodizela. Nejestiva ulja i masti te otpadna ulja su jeftina, ali ih nema dovoljno i teško ih je prikupiti jer su izvori takvih sirovina raštrkani.

6. Biodizel ima redukcijiska svojstva zbog kojih treba izbjegavati kontakt s metalima kao što su: bronca, olovo, bakar, kositar i cink. Ti metali poznati su kao katalizatori oksidacijskih procesa. Aluminij i čelik su metali kompatibilni s biodizelom.

7. Dobra svojstva biodizela kao otapala uzrok su mogućeg nepovoljnog utjecaja na gumu ili lakove odnosno materijal od kojeg su napravljene brtve, cijevi i sl. Materijali današnjih vozila udovoljavaju tim zahtjevima.¹⁹

2.2. PROIZVODNJA BIODIZELA

Biodizel se proizvodi postupkom transesterifikacije u kojem reagiraju biljna ulja s alkoholom (metanolom ili etanolom) uz upotrebu katalizatora da bi se dobili alkil esteri i glicerol. Transesterifikacija je reverzibilna reakcija i provodi se u tri koraka. U početnom koraku se događa pretvorba triglicerida u digliceride. Idući korak je pretvorba diglicerida u monogliceride, a krajnji korak je dobivanje glicerola. Molarni omjer alkohola i ulja se održava konstantnim i treba biti 3:1. Međutim, u praksi se obično dodaje prekomjerna količina alkohola kako bi se pomakla kemijska ravnoteža udesno tj. prema produktima. Na kraju procesa reakcijski tok razdvojen je na dvije faze: faza biodizela (gornji sloj) i faza bogata glicerolom (donji sloj).¹² . Gornju estersku fazu (sirovi biodizel) je potrebno pročititi kako bi dobiveni biodizel zadovoljio tražene standarde.¹³



Slika 4. Prikaz procesa transesterifikacije

2.3. SIROVINE

Važno je uzeti u obzir da je glavno ograničenje široke upotrebe biodizela povezano s njegovom cijenom. Cijena sirovina predstavlja do 95% ukupnih troškova biodizela. Tako upotreba jestivih ulja za sintezu biodizela izravno utječe na rast cijene hrane.¹³ Stoga bi daljnja upotreba jestivih ulja za proizvodnju biodizela dovela do smanjenja zaliha hrane. Posebno bi to bilo izraženo u siromašnim zemljama. Javili bi se i neki ekološki problemi poput uništavanja vitalnih resursa tla, krčenja šuma i prekomjerna upotreba obradivih površina.

Na cijenu utječe i izbor sirovine za proizvodnju biodizela. Koja će se sirovina koristiti u određenoj zemlji direktno ovisi o klimi, navikama stanovništva i poljoprivrednoj kulturi. Tako se u Europi biodizel u najvećoj mjeri komercijalno proizvodi iz uljane repice, u Aziji iz palminog ulja, a u SAD-u iz sojinog ulja.³ Biodizel se pretežno proizvodi od biljnih jestivih ulja; više od 95% svjetskog biodizela je proizvedeno od jestivih ulja poput uljane repice (84%), suncokretovog ulja (13%), palminog ulja (1%), sojinog ulja i drugih (2%).



Slika 5. Prikaz najčešće korištenih sirovina (s lijeva na desno: uljana repica, suncokretovo ulje, palmino ulje, sojino ulje)

Najviše pozornosti posvećeno je nejestivim biljnim uljima (npr. jatrofa, ricinusovo ulje), mikroalgama, otpadnom jestivom ulju te komunalni kanalizacijski mulj.

Otpadno ulje za kuhanje također je obećavajuća opcija jer se eliminira proizvodni korak, no glavno pitanje povezano je s infrastrukturom sakupljanja i logistikom kako bi se stvorile dovoljne količine jer su izvori uglavnom raštrkani.⁵ Otpadno ulje je kompleksna smjesa ugljikovodika koji dolaze u kapljevitom obliku što znači da su građena od dva glavna elementa: vodik i ugljik. Gotovo sva otpadna ulja sadržavaju 82-87% ugljika i 12-15% vodika, a nemetale kao što su sumpor, dušik i kisik sadrže u malim količinama. Sadrže još i organske spojeve kao što su parafini. Sumpor je treći sastojak (po količini) a njegova koncentracija varira od 0,05% do 5% pa čak i više.

Svojstva otpadnih ulja korištenih za prženje drukčija su od svojstava rafiniranih i ostalih otpadnih ulja. Visoka temperatura tipičnog procesa prženja i voda iz hrane ubrzavaju hidrolizu triglicerida i povećavaju sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulju. Otpadna ulja i masti sadrže veliku količinu vode i slobodnih masnih kiselina koje je potrebno ukloniti kako bi bile pogodna sirovina za dobivanje biodizela. Stoga je potrebno provesti proces predobrade sirovine za smanjenje sadržaja vode i masnih kiselina ili pažljivo odabrati katalizator koji će osigurati konverziju slobodnih masnih kiselina u kvalitetno ulje.¹⁸

2.4. METODE PROČIŠĆAVANJA

Nakon provedenog procesa transesterifikacije dobiveni biodizel još nije spreman za korištenje kao gorivo u motorima. Razlog tome je što reakcijski produkt sadrži nečistoće i primjese iz polaznih sirovina, komponente koje su rezultat nepotpune konverzije triglicerida te produkte neželjenih, sporednih reakcija kao što je glicerol. Glavni cilj pročišćavanja biodizela je uklanjanje slobodnog glicerola, sapuna, viška alkohola i zaostalog katalizatora.¹⁴

Najčešći način pročišćavanja biodizela je višestupnjevita ekstrakcija vodom zbog njegove jednostavnosti i učinkovitosti. Ekstrakcija se odvija kontinuirano u tri reaktora – miješalice s taložnikom. U prvoj fazi koristi se prilično koncentrirana vodena emulzija sapuna čija je pH vrijednost između 5,5 i 6,5 te koja je postepeno zagrijana na 60-65°C. U drugoj fazi ekstrakcije koristi se vodena emulzija sapuna pri istoj pH vrijednosti i temperaturi, a u trećoj fazi koristi se čista deionizirana voda pri istoj temperaturi. Tim procesom se iz biodizela ekstrahiraju sapuni te ostale tvari koje su bolje topive u vodi nego u biodizelu kao što je glicerol. Ekstrakcijom se dobije zadovoljavajuće čist biodizel s dozvoljenim udjelom glicerola.

7

Međutim, ovaj postupak troši velike količine vode i stvara velike količine otpadnih voda koje je potrebno pročititi, a uz to je potreban naknadni postupak sušenja biodizela. Predloženi su alternativni postupci uz primjenu adsorbensa ili postupak odvajanja membranama.¹⁴ Razlike među metodama pročišćavanja te njihove prednosti i nedostaci su dani u tablici 2.

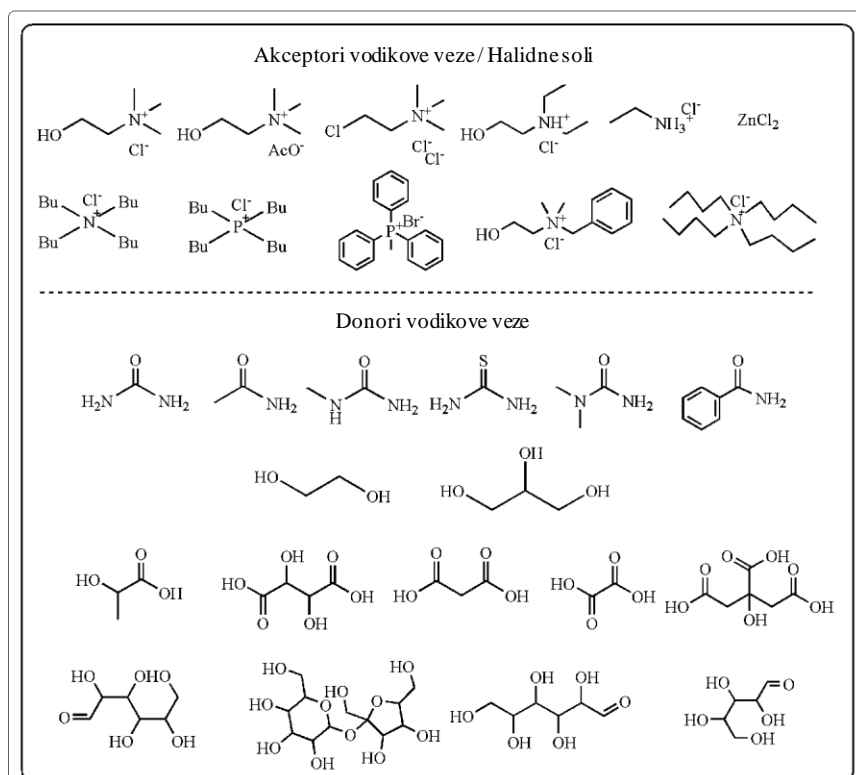
Tablica 2. Usporedbe metoda pročišćavanja

METODA PROČIŠĆAVANJA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
Pranje vodom	Produkt visoke kvalitete, jednostavan proces, uklanja skoro sve nečistoće uključujući glicerol katalizatore, metanol i sapune	Velika potrošnja destilirane vode, potrebno pročišćavanje velikih količina otpadnih voda, dugotrajan proces, složena procesna oprema, mogućnost stvaranja masnih kiselina i emulzija
Suho pranje s adsorbensima i ionskim izmjenjivačkim smolama	Uspješan u uklanjanju pojedinih nečistoća, ne zahtjeva veliku količinu energije, mogućnost ponavljanja procesa, ne koristi se voda stoga nema ni akumulacije otpadnih voda, energijski povoljan proces koji ne traje dugotrajno i nisu potrebna velika postrojenja.	Ograničene količine adsorbensa i ionsko izmjenjivačkih smola te ograničen broj njihove ponovne upotrebe; Poteškoće u zadovoljavanju standarda za biodizel upotrebom pojedinog adsorbensa; ne uklanja se metanol upotrebom ionskih izmjenjivača; potrebne kolone, pumpe, spremnici;
Membranska separacija	Proizvodnja visoko kvalitetnog biodizela; energijski povoljan proces; ne koristi vodu i ne akumulira otpadne vode.	Skup proces za pročišćavanje i na to izravno utječe materijal od kojeg je membrana izrađena.

U novije vrijeme, pojavom eutektičkih otapala koja pokazuju jako dobra svojstva za ekstrakciju, počelo se razmišljati o tome da se voda zamjeni eutektičkim otapalom. Time bi se smanjio trošak energije potrebne za sušenje odnosno isparavanje vode na kraju procesa. U dosadašnjim istraživanjima najčešće su se koristila eutektička otapala kolin klorid i etilen-glikol, kolin-klorid i 2,2,2-trifluoracetilamid te kolin-klorid i glicerol i ta otapala dala su zadovoljavajuće rezultate u pogledu uklanjanja slobodnog glicerola iz biodizela te smanjenja ukupnog glicerola.⁷

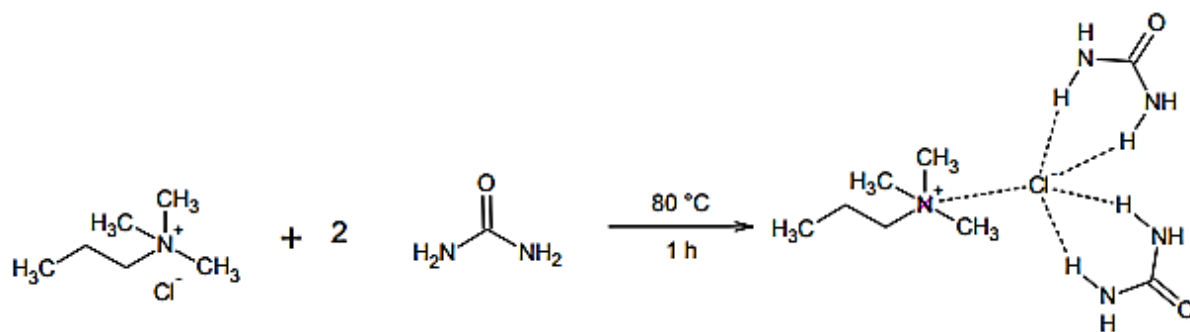
2.5. EUTEKTIČKA OTAPALA

Zelena tehnologija u kemiji je postala vrlo popularna posljednjih godina jer se bazira na očuvanju okoliša i redukciji negativnog utjecaja čovjeka na okoliš. Ona potiče upotrebu medija sigurnih za okoliš i razvoj novih ekološki prihvatljivih otapala. U tom kontekstu ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima pridaje se sve više pozornosti te počinju zamjenjivati trenutna organska otapala. Eutektička otapala su privlačnija alternativa budući da su povoljnija, sintetički dostupnija, netoksična i biorazgradiva. Eutektička otapala su smjese dobivene kombiniranjem kvaterne amonijeve soli (npr. kolin klorida) s donorom vodikove veze (ureom ili glicerolom) ili Lewisovom kiselinom (primjerice cinkovim kloridom).¹⁴



Slika 6. Primjeri soli i donora vodikovih veza koji mogu tvoriti eutektike²³

Sposobnost stvaranja vodikove veze s halidnim ionom je ključna za nastajanje raznih kombinacija eutektičkih otapala. Točke tališta pojedinačnih komponenata su više u odnosu na temperaturu taljenja smjese. Razlog je delokalizacija naboja koja se javlja prilikom nastajanja vodikove veze između elektronegativne komponente kakav je halidni ion te donora vodika. Stoga je formiranje eutektika energetski povoljnije u odnosu na energiju rešetke čistih sastojaka.



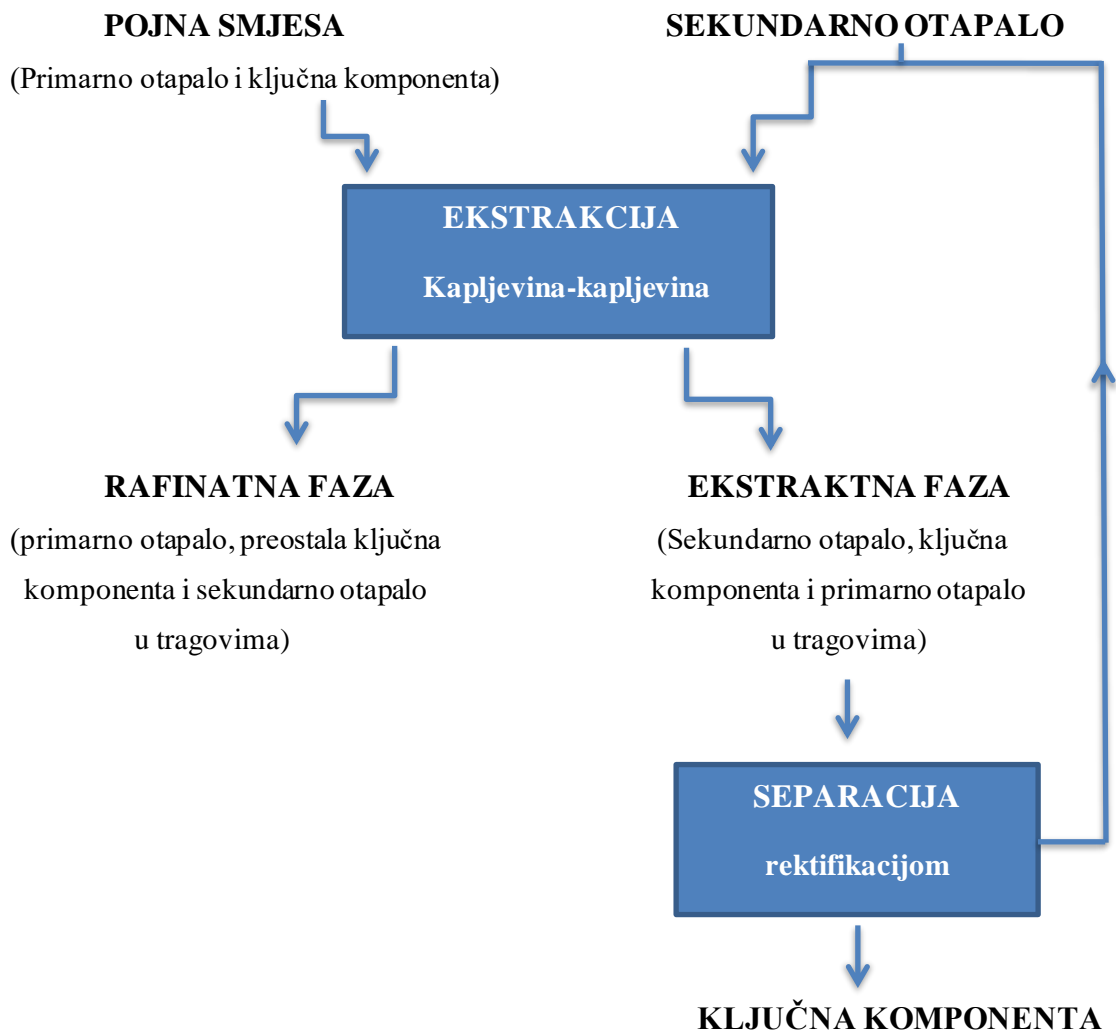
Slika 7. Prikaz nastajanja eutektičkog otapala¹⁵

Iako eutektička otapala nisu u potpunosti sastavljena od ionskih vrsta, često se nazivaju četvrtom generacijom ionskih kapljevin. Razlog tome su slična svojstva sa ionskim kapljevinama, a to su nehlapivost, nezapaljivost, visoka viskoznost te slične sirovine za njihove pripreme. Eutektička otapala također se nazivaju dizajniranim otapalima zbog brojnih strukturnih mogućnosti kao i dizajniranja njihovih fizikalno - kemijskih svojstava za određene namjene.¹⁴

2.6. EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija predstavlja ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Intenzivnim miješanjem željena komponenta prelazi iz čvrste ili kapljevite smjese (rafinatna faza) u otapalo (ekstraktna faza). Ovisno o agregatnom stanju faza postoje dvije vrste ekstrakcije, krutina - kapljevina te kapljevina - kapljevina.

Za potrebe ovog završnog rada koristit će se kapljevinska ekstrakcija čija je shema prikazana na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz kapljevinske ekstrakcije

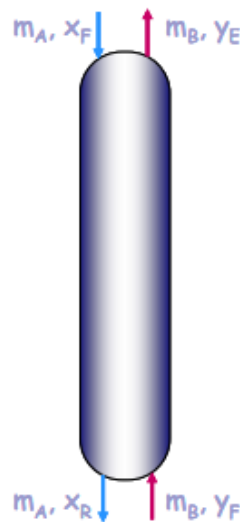
2.6.1. Odabir otapala

Kapljevina koja se koristi kao otapalo nikada ne posjeduje sva svojstva pogodna za ekstrakciju, te je potreban kompromis pri odabiru pogodnog otapala. Najveća se pažnja mora posvetiti selektivnosti, regeneraciji, koeficijentu raspodjele i gustoći. Selektivnost je omjer koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi. Ta je veličina mjera efikasnosti separacije i mora biti veća od 1. Ako je vrijednost manja od 1 ekstrakcija nije moguća. S obzirom na to da se otapalo mora regenerirati zbog ponovne upotrebe, otapalo ne smije stvarati azeotrop s otopljenom komponentom. Kako bi se smanjila cijena regeneracije relativna hlapivost mora biti velika. Latentna toplina isparavanja mora biti što je moguće manja. Razlika gustoća faza mora biti što je moguće veća zbog lakšeg razdvajanja faza.

Međufazna napetost mora biti velika kako bi se osigurali uvjeti za koalescenciju kapljica. Naime, koalescencija pogoduje ekstrakciji iako je za neke procese nepovoljna i otežava predviđanje vladanja sustava prilikom prenošenja rezultata u veće mjerilo (*scaleup*). Otopalo mora biti jeftino, neotrovno i nezapaljivo. Mora imati malu viskoznost, točku leđišta i tlak para za lakše rukovanje i skladištenje. Osim toga mora biti kemijski stabilno i inertno na druge komponente.¹⁴

2.6.2. Kontinuirana kolonska ekstrakcija

Ekstrakcija se dijeli na šaržnu i kolonsku ekstrakciju. Kod kontinuirane protustrujne kolonske ekstrakcije teža faza uvodi se na vrhu kolone, a lakša faza na dnu kolone. Pod utjecajem gravitacije teža faza struji prema dnu, a lakša prema vrhu kolone.



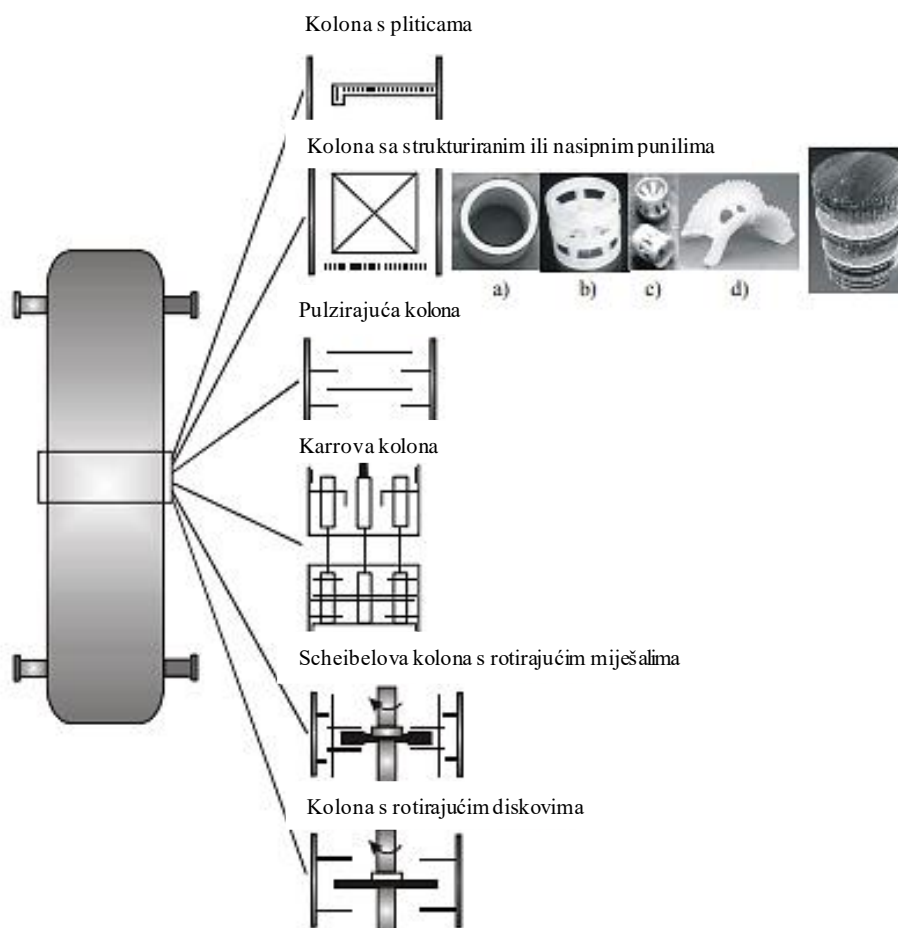
Slika 10. Prikaz kontinuirane kolonske ekstrakcije

Pri tome se jedna faza dispergira u kapljice i kao takva struji kroz drugu, kontinuiranu fazu kako bi se osigurala dobra turbulencija i velika međufazna površina za prijenos tvari. Disperzna faza (prisutna u obliku kapi) je uglavnom prisutna u manjem volumnom udjelu od kontinuirane faze. Miješanje je odgovorno za prevođenje jedne faze u kapljice, disperziju, koalescenciju te suspendiranje kapi u kontinuiranoj fazi stoga je bitan intenzitet miješanja. Tako nedovoljnim intenzitetom miješanja neće doći do potpune disperzije faze, a preintenzivnim miješanjem doći će stvaranja emulzije koju je teško razdvojiti. Kako kapljice struje kroz kontinuiranu fazu, otopljena komponenta zbog povoljnih hidrodinamičkih uvjeta prelazi iz primarnog u sekundarno otopalo. Brzina prijenosa tvari je veća ako je sustav sklon koalescenciji obzirom da se faze dodatno miješaju te će se na taj način kapi nakon što se

približe spojiti, a koncentracije će im se izjednačiti. Kada takva veća kap dođe u područje većih smičnih naprezanja (npr. u blizinu miješala) ponovno će se dispergirati.¹⁵

2.6.3. Ekstraktori

Industrijska oprema može se klasificirati u šaržne i kolonske ekstraktore. U šaržnom ekstraktoru faze se dovode u kontakt, miješaju sve do postizanja ravnoteže nakon čega se separiraju. Prednosti su jednostavan dizajn, nema aksijalnog miješanja i visoka efikasnost stupnja. Takve jedinice su velike s obzirom na to da se separacija odvija nakon svakog stupnja. Kolonski ekstraktori se mogu koristiti za većinu sustava. Unutrašnjost kolona ispunjena je punilima, pliticama ili raspršivačima koji služe za povećanje površine izmjene tvari. Osim navedenih (statičkih) načina povećanja specifične međufazne površine, često se koriste i kolone s različitim načinima mehaničkog miješanja. U takve se kolone ubrajaju kolone s miješalima, rotirajućim diskovima i pulzacijske kolone.

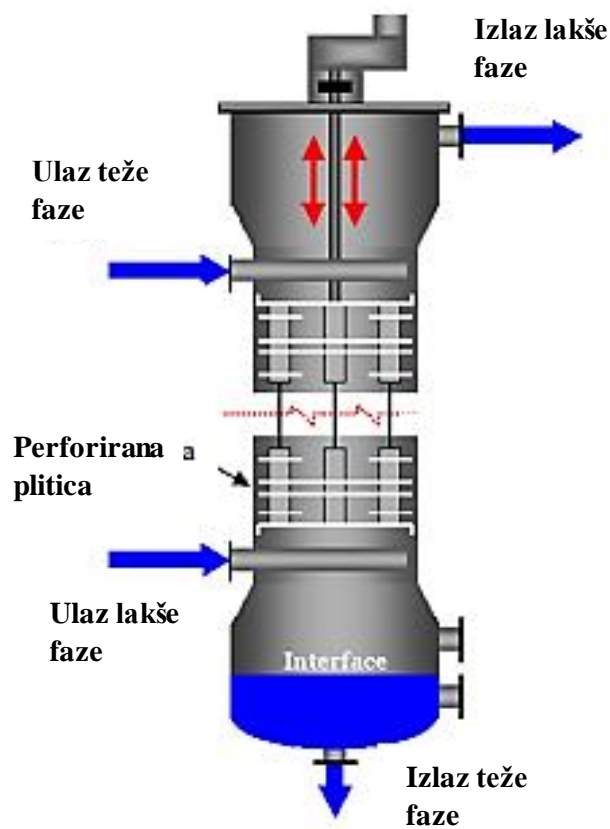


Slika 11. Vrste kolonskih ekstraktora

2.6.4. Pulzirajuće kolone (Karrova kolona)

Karrova kolona je kolona s pulzacijskim pliticama. Plitice sadrže sitne rupice i zahvaljujući njima povećava se turbulencija i specifična međufazna površina.¹⁶ Zbog pulzacija faza se lakše dispergira. Preporučuju se kolone s manjim promjerom i poželjno je dodati pregrade kako bi udio miješanja u aksijalnom smjeru bio što više zanemariv i kako bi postigli veću efikasnost.¹⁷

Prednosti Karrove kolone u usporedbi s ostalim kolonama uključuju veću učinkovitost ekstrakcije s manjim utroškom energije, posjeduje veće kapacitete za sustav u kojem se provodi kapljevinska ekstrakcija te je uspješna i za male površinske napetosti.²⁰



Slika 12. Karrova kolona (Kolona s pulzacijskim pliticama)¹⁶

3. METODIKA I PRORAČUN

3.1. CILJ

Cilj ovog završnog rada je istražiti mogućnost pročišćavanja otpadnog jestivog ulja u kolonskom ekstraktoru s pulzirajućim pliticama pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat – etilen glikol (1:10, molarni odnos) kako bi se dobila sirovina pogodna za sintezu biodizela postupkom transesterifikacije uz primjenu alkalnih katalizatora. Istražen je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta i masenog omjera ulja i otapala na učinkovitost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina.

3.2. MATERIJALI

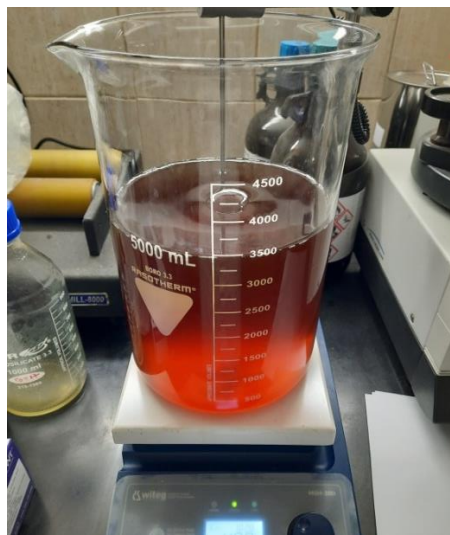
Kao sirovina korišteno je otpadno jestivo ulje različite kvalitete iz Agroproteinke d.o.o. Eutektičko otapalo pripravljeno je iz kolin-klorida i kalijevog karbonata, a za određivanje kiselinskog broja titracijom koristio se dietil eter u etanolu (1:1), indikator fenolftalein i titriralo se s 0,1M otopinom kalijeva hidroksida u etanolu.

3.3. PRIPRAVA OTAPALA

Prije same pripreve otapala, kalijev karbonat i etilen glikol osušeni su kako bi se uklonila eventualno prisutna voda. Osušene komponente izvagane su u molnom omjeru 1:10 te miješane na sobnoj temperaturi do dobivanja homogene bezbojne kapljevine.

3.4. PRIPREMA SIROVINE ZA EKSTRAKCIJU

Za provođenje ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz otpadnog jestivog ulja je prvo bilo potrebno namiješati ulje s kiselinskim brojem (KB) oko 3 mg KOH/g ulja. U otpadno jestivo ulje koje je sadržavalo 0,83 % FFA postepeno se dodavalo ulje s 42,15 % FFA te se provjeravao kiselinski broj titracijama. Niskokvalitetna sirovina visoke koncentracije FFA filtrirana je kako bi se uklonile čvrste čestice, odnosno ostaci hrane. Pripravljena smjesa se zagrijavala i miješalo na magnetskoj miješalici s grijačem oko 45 minuta kako bi se uklonila zaostala voda.



Slika 13. Postupak namješavanja sirovine na magnetskoj miješalici s grijačem

3.5. KARAKTERIZACIJA POČETNE SIROVINE

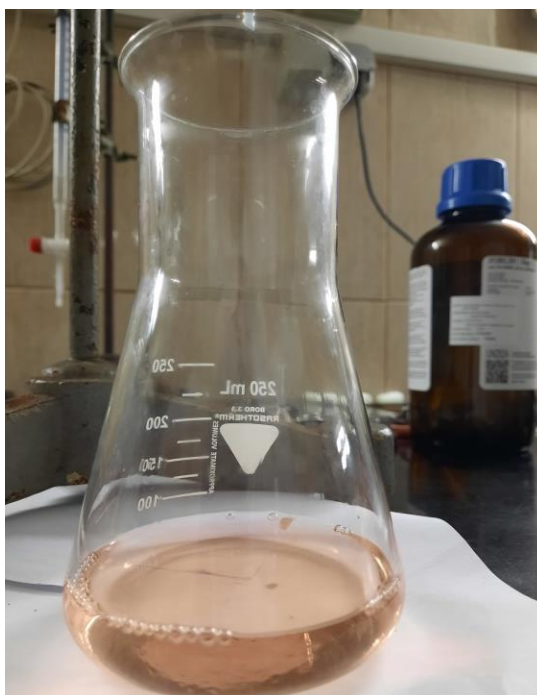
Kvaliteta sirovine i pročišćenog otpadnog jestivog ulja praćena je određivanjem kiselinskog broja titracijom. Pripravljenom niskotemperaturnom eutektičkom otapalu i ulju izmjerena je gustoća, površinska napetost i međupovršinska napetost.

3.5.1. Kiselinski broj

Kiselinski broj govori o količini slobodnih masnih kiselina u ulju, odnosno koliko miligrama kalijeve lužine treba dodati da se neutraliziraju sve slobodne masne kiseline u 1g ulja ili masti. Postupak određivanja kiselinskog broja titracijom uključuje otapanje oko 5 g otopljene masti u smjesi etanola i etera (1:1). Doda se par kapi indikatora fenolftaleina koji je u kiseljoj sredini bezbojan, dok u bazičnoj sredini poprima ružičasto obojenje. Otopina se titrira pomoću otopine kalijevog hidroksida u etanolu do točke završetka titracije. Dokaz da je došlo do neutralizacije je promjena boje otopine iz žute koja proizlazi od boje ulja u bakrenastu.

Kiselinski broj računa se prema sljedećem izrazu:

$$KB = \frac{V(KOH) \cdot c(KOH) \cdot M(KOH)}{m(\text{otpadnog ulja})} \cdot 1000$$



Slika 14. Bakrenasta boja u trenutku neutralizacije masnih kiselina s KOH

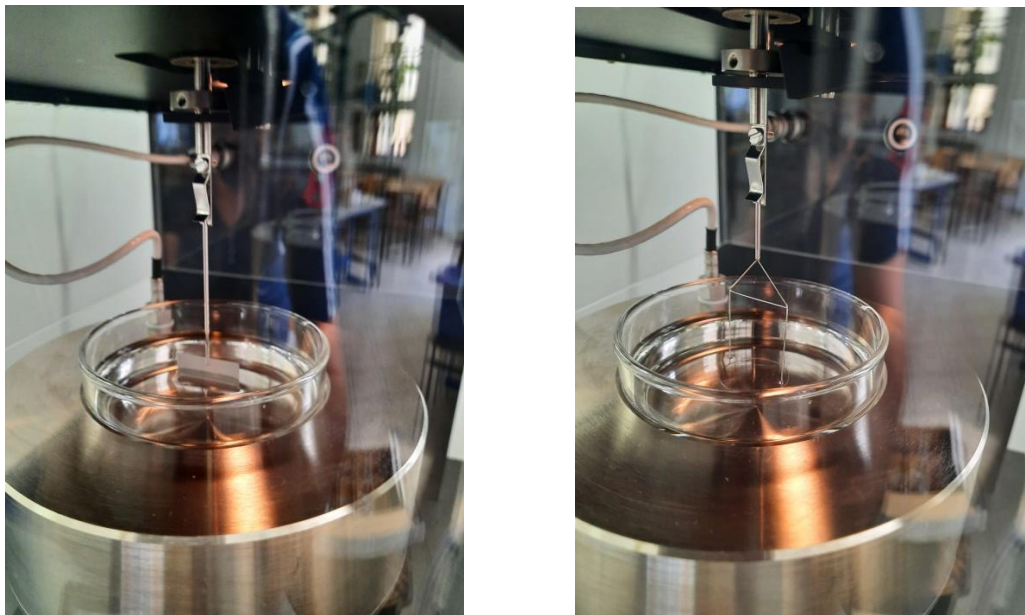
3.5.2. Gustoća, površinska napetost i međupovršinska napetost

Gustoća i površinska napetost ulja i otapala te međupovršinska napetost na granici faza izmjereni su pomoću tenziometra prikazanog na slici 15.



Slika 15. Tenziometar

Postoje različiti nastavci za mjerenje gustoće te površinske napetosti. Prilikom mjerenja gustoće, nastavak se uroni u ispitivanu kapljevinu. Postupak mjerenja površinske napetosti ovisi o tome koristi li se Wilhelmi pločica ili Du Nouy prsten, slika 16. Prilikom mjerenja međupovršinske napetosti faza veće gustoće se stavlja na dno (otapalo) te se na vrh doda faza manje gustoće (ulje). Uranjanjem nastavak titra na granici faza i određuje se međupovršinska napetost.

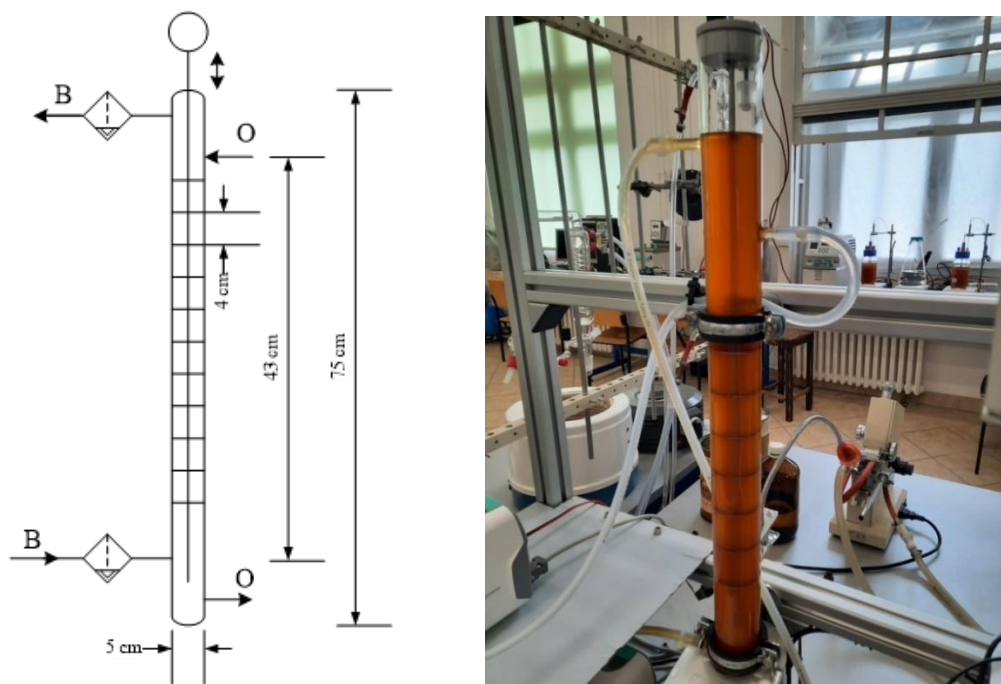


Slika 16. Mjerenje površinske napetosti Wilhelmi pločicom i Du Nouy prstenom

3.6. KOLONSKA EKSTRAKCIJA

Na slici 17 prikazan je shematski prikaz i fotografija Karrove kolone s pulzirajućim perforiranim pliticama.

Na vrhu kolone uvodi se teža faza koja je u ovom slučaju eutektičko otapalo, a na dnu kolone lakša faza odnosno ulje. Otapalo struji prema dnu pod utjecajem gravitacije te se dispergira u ulju odnosno kontinuiranoj fazi. U koloni na razmaku od 4 cm smještene su perforirane plitice. Mjerenja su provedena pri različitim intenzitetima miješanja i masenog omjera otapala i ulja.



Slika 17. Shematski prikaz i fotografija Karrove kolone s pulzacijskim pliticama

Uzorci pročišćenog ulja uzimani su tijekom ekstrakcije, slika 18. Sa svrhom uklanjanja otapala odnesenog s pročišćenim uljem na vrhu kolone, uzorci su centrifugirani pri 3500 okretaja u minuti u trajanju od 5 minuta, slika 19.



Slika 18. Punjenje kiveta pročišćenim uljem iz Karrove kolone

Nakon centrifugiranja na dnu se istaložio tamniji sloj koji predstavlja DES, to je vidljivo na slici 18. Ulje je zatim dekantirano u čiste kivete te se opet provodilo određivanje kiselinskog broja (KB) i analiza vremena stabilizacije kiselinskog broja iz podataka koji su dobiveni titracijama. Bilo je nužno dekantirati ulje od otapala jer bi ono znatno utjecalo na rezultate zbog svojih različitih fizikalnih i kemijskih svojstava u odnosu na ulje.



Slika 19. Prikaz kiveta stavljenih u centrifugu *Tehnica Centric 322A*



Slika 20. Kivete nakon centrifugiranja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija početne sirovine

Kiselinski broj početne sirovine odnosno, otpadnog jestivog ulja nakon namješavanja iznosi 3,4 mg KOH/g ulja. Izmjerene su vrijednosti gustoće niskotemperaturnog eutektičkog otapala i otpadnog jestivog ulja, pojedinačne površinske napetosti i međupovršinska napetost koja se javlja prilikom miješanja otapala i ulja, a podaci su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti gustoće, površinske napetosti, međupovršinske napetosti otapala i ulja pri sobnoj temperaturi

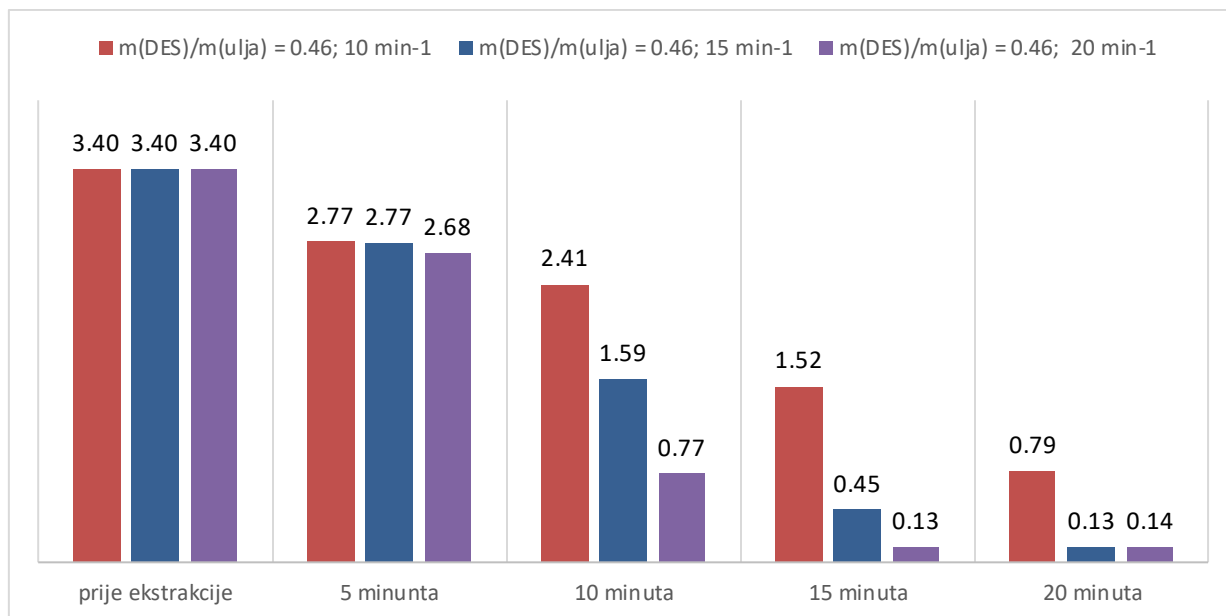
	T/°C	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\gamma/\text{mN m}^{-1}$
Eutektičko otapalo - DES 8	23,3	1,25746	47,68	0,6
Početna sirovina - ulje s KB = 3,4	23,5	0,916966	33,26	

Iz dobivenih podataka vidljivo je da otapalo ima veću gustoću i površinsku napetost nego ulje. Za proces ekstrakcije bitno je da otapalo i ulje imaju veliku razliku u gustoći kako bi došlo do bolje separacije faza.

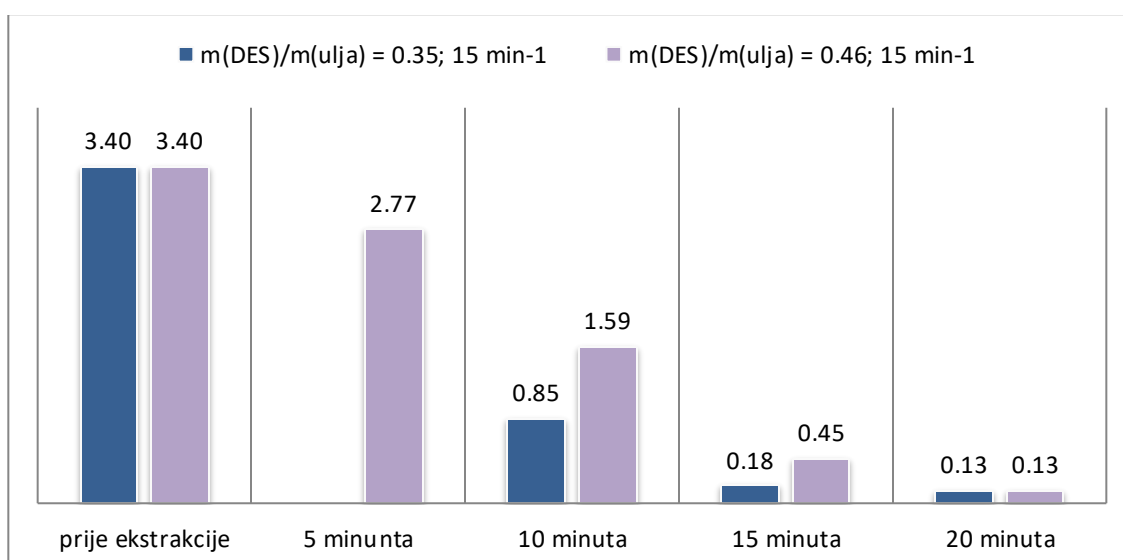
Vrijednost međupovršinske napetosti iznosi 0,6 mN/m i ona ukazuje na formiranje mikroemulzije (10^{-6} – 20 mN m⁻¹). Stoga se miješanjem eutektičkog otapala i ulja dobiva heterogena smjesa s jasno vidljivim razdvojenim fazama. Takav sustav moguće je izmiješati, odnosno dispergirati jednu fazu (dispergirana faza) u drugoj (kontinuirana faza ili disperzno sredstvo) dovođenjem energije koja kompenzira veliku površinsku napetost na granici dviju faza, ulja i otapala.²⁴ Međutim, takve je sustave teško separirati pod utjecajem gravitacije te je potrebno primijeniti centrifugalnu silu za separaciju faza.

4.2. Utjecaj uvjeta provedbe procesa na kiselinski broj

Mjerenja su provedena pri različitim masenim omjerima otapala i ulja i intenzitetu miješanja. Na slici 21 prikazan je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na kiselost ulja. Pri povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima, odnosno porastom broja pulzacija u minuti dobiva se ulje koje sadrži manji udio FFA. Vrijeme potrebno za postizanje stacionarnog stanja skraćuje se s porastom intenziteta miješanja. Pri najmanjem intenzitetu miješanja stacionarno stanje nije postignuto nakon 20 minuta.



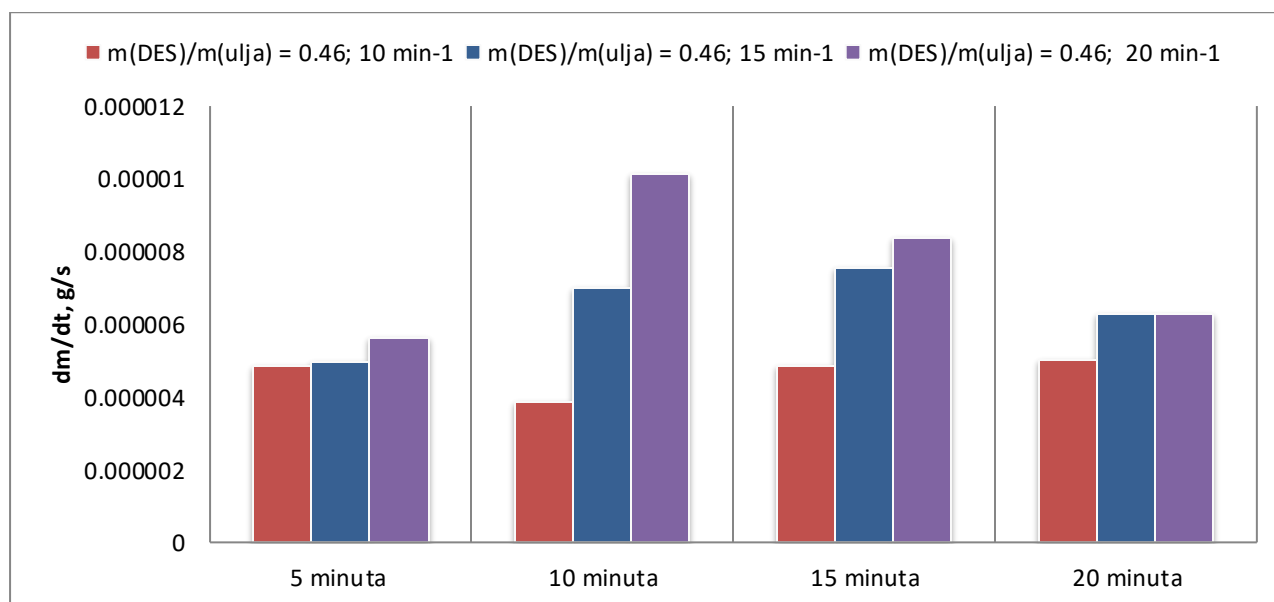
Slika 21. Utjecaj različitih intenziteta miješanja na kiselinski broj



Slika 22. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na kiselinski broj

Na slici 20 prikazan je utjecaj masenog omjera otapala i ulja na kiselost ulja tijekom ekstrakcije. Stacionarno je stanje postignuto u oba uvjeta nakon 20 minuta. Pri manjem masenom omjeru otapala i ulja vrijednosti kiselinskog broja brže opadaju. Općenito se može reći da porast masenog omjera povoljno djeluje na učinkovitost ekstrakcije. Međutim, porastom masenog omjera može doći do djelomične neutralizacije FFA što će rezultirati povećanjem otpora prijenosu tvari zbog prisustva sapuna u sustavu. Veći protok otapala, pri istom intenzitetu miješanja rezultira formiranjem kapi većeg promjera što za posljedicu ima smanjenje specifične međufazne površine te povećanje otpora prijenosu tvari difuzijom.

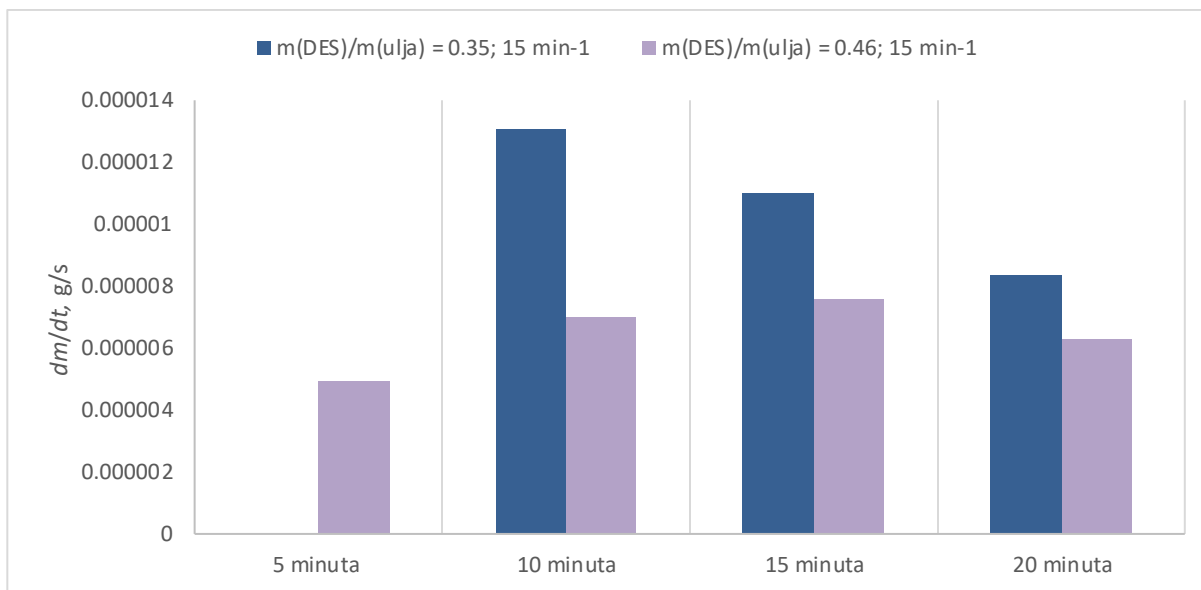
4.3. Utjecaj uvjeta provedbe procesa na brzinu prijenosa tvari



Slika 23. Utjecaj različitih intenziteta miješanja na brzinu prijenosa tvari

Na brzinu prijenosa tvari utječu hidrodinamički uvjeti i maseni omjer otapala i ulja. Porastom brzine miješanja raste brzina međufaznog prijenosa tvari. Povećanjem brzine miješanja formiraju se kapi manjeg promjera. Specifična međufazna površina raste, a zbog toga raste i brzina prijenosa tvari. Povoljniji hidrodinamički uvjeti rezultiraju smanjenjem otpora prijenosu količine gibanja i tvari, što također ide u prilog većoj brzini prijenosa tvari. Pri povoljnijim hidrodinamičkim uvjetima brzina prijenosa tvari doseže svoj maksimum za kraće vrijeme, slika 23. Naime, na početku je pokretačka sila za prijenos tvari najveća jer u kontakt dolaze potpuno čisto otapalo i ulje koje sadrži najveću količinu FFA. S vremenom pokretačka sila opada a s njom i brzina prijenosa tvari.

Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na brzinu prijenosa tvari prikazana je na slici 24. Porastom masenog omjera smanjuje se brzina prijenosa tvari zbog manje specifične međufazne površine te porasta otpora prijenosa tvari. Pri manjem masenom omjeru maksimalna brzina prijenosa tvari postiže se u kraćem vremenu.



Slika 24. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na brzinu prijenosa tvari

4.4. Utjecaj uvjeta provedbe procesa na volumne koeficijente prijenosa tvari

U tablicama 5 i 6 prikazane su prosječne vrijednosti volumnog koeficijenta prijenosa tvari na strani disperzne i kontinuirane faze. Vrijednosti su veće na strani kontinuirane faze zbog manje viskoznosti. To znači da je brzina prijenosa tvari pod kontrolom difuzije na strani disperzne faze gdje se nalazi veći otpor prijenosu tvari. Povećanjem intenziteta miješanja i smanjenjem masenog omjera otapala i ulja raste vrijednost prosječnog koeficijenta prijenosa tvari na strani disperzne faze.

Tablica 5. Prosječne vrijednosti volumnog koeficijenta prijenosa tvari za disperznu fazu i za kontinuiranu fazu u ovisnosti o različitom protoku

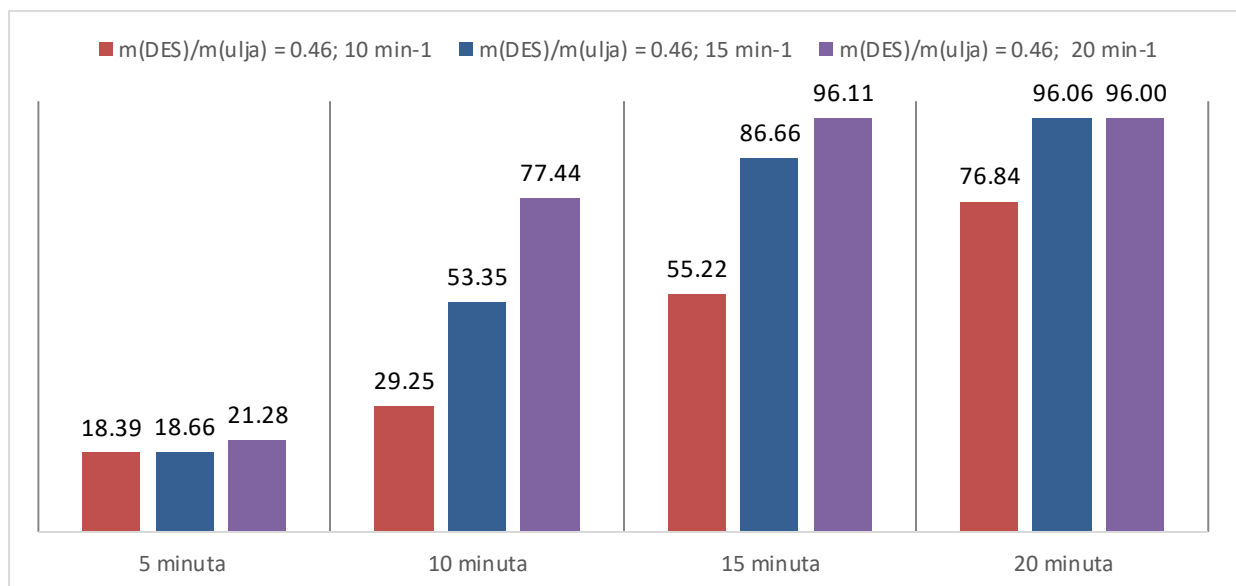
	$k_d \cdot a, s^{-1}$	$k_c \cdot a, s^{-1}$
$m(DES)/m(ulja) = 0.46;$ 10 min^{-1}	$1,866 \cdot 10^{-7}$	$1,040 \cdot 10^{-6}$
$m(DES)/m(ulja) = 0.46;$ 15 min^{-1}	$1,873 \cdot 10^{-7}$	$1,038 \cdot 10^{-6}$
$m(DES)/m(ulja) = 0.46;$ 20 min^{-1}	$2,256 \cdot 10^{-7}$	$1,217 \cdot 10^{-6}$

Tablica 6. Prosječne vrijednosti volumnog koeficijenta prijenosa tvari za disperznu fazu i za kontinuiranu fazu u ovisnosti o različitom masenom omjeru otapala i ulja

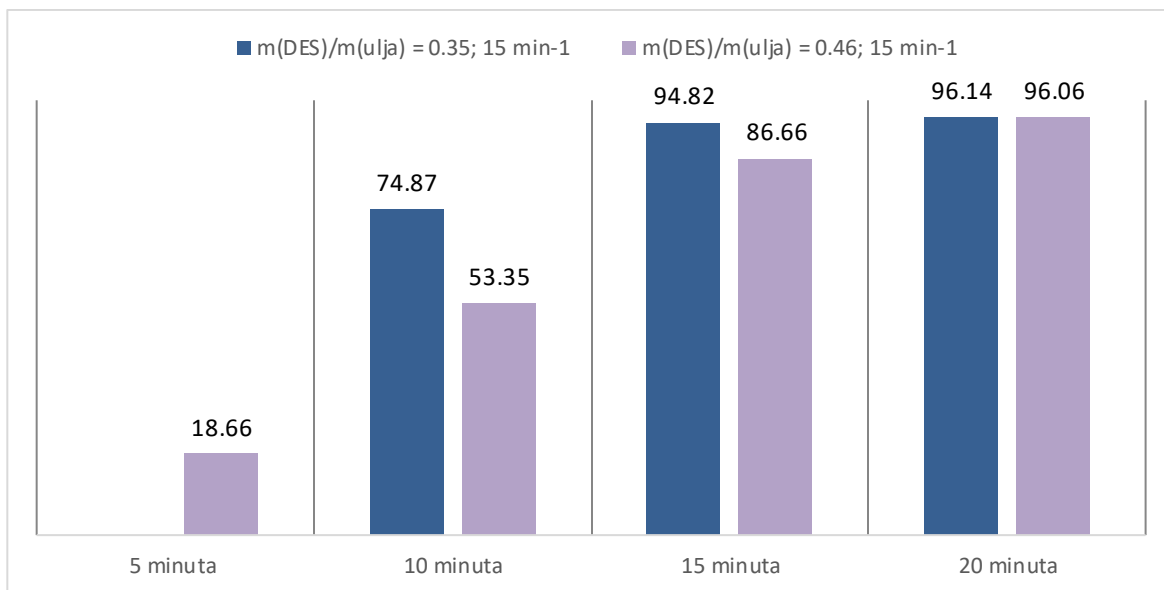
	$k_d \cdot a, s^{-1}$	$k_c \cdot a, s^{-1}$
m(DES)/m(ulja) = 0.35; 15 min ⁻¹	$2,209 \cdot 10^{-7}$	$8,467 \cdot 10^{-7}$
m(DES)/m(ulja) = 0.46; 15 min ⁻¹	$1,873 \cdot 10^{-7}$	$1,038 \cdot 10^{-6}$

4.5. Utjecaj uvjeta provedbe procesa na efikasnost ekstrakcije

Na slikama 25 i 26 prikazan je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta i masenog omjera na efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz otpadnog jestivog ulja. Efikasnost ekstrakcije raste s povećanjem intenziteta miješanja i smanjenjem masenog omjera otapala i ulja. U svim istraženim uvjetima, osim pri najmanjem intenzitetu miješanja, nakon 20 minuta efikasnost ekstrakcije FFA je veća od 96 % a ulje pri tome sadrži oko 0,06 % FFA. Kao što je već objašnjeno, uvjeti koji rezultiraju povećanjem specifične međufazne površine i smanjenjem otpora prijenosu tvari rezultiraju efikasnijom ekstrakcijskom deacidifikacijom otpadnog jestivog ulja.



Slika 25. Utjecaj različitih intenziteta miješanja na efikasnost ekstrakcije



Slika 26. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na efikasnost ekstrakcije

4.6. Procjena volumnog koeficijenta prijenosa tvari

Efikasnost ekstrakcije izračunata je korištenjem sljedećeg izraza:

$$\varepsilon = \frac{KB_F - KB_R}{KB_F}$$

Ovdje su KB_F i KB_R kiselinski brojevi ulja prije i nakon ekstrakcije.

Brzina prijenosa tvari računa se prema:

$$\frac{dm}{dt} = m_{ulja} \cdot \frac{X_F - X_R}{\Delta t}$$

Ovdje su:

dm/dt – brzina prijenosa tvari, kg/s

X_F i X_R – koncentracija FFA u ulju (maseni omjer) prije i nakon ekstrakcije, kg/kg

Δt – vrijeme trajanja ekstrakcije, s

Volumni koeficijenti prijenosa tvari računaju se primjenom kinetičke jednadžbe,

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot a \cdot (Y_E - Y_F) \cdot V \cdot \rho_d = k_c \cdot a \cdot (X_F - X_R) \cdot V \cdot \rho_c$$

Ovdje su :

$k_d \cdot a$ i $k_c \cdot a$ – volumni koeficijent prijenosa tvari s obzirom na disperznu i kontinuiranu fazu, s^{-1}

V – volumen ekstraktora, m^3

ρ_d i ρ_c – gustoća disperzne i kontinuirane faze, kg/m^3

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražena je efikasnost pročišćavanja otpadnog jestivog ulja ekstrakcijom u Karrovoj koloni koristeći niskotemperaturno eutektičko otapalo kalijev karbonat – etilen glikol (1:10). Odabrano otapalo učinkovito reducira sadržaj slobodnih masnih kiselina u kratkom vremenu. Uz to otapalo je ekološki prihvatljivo, jeftino, te postoji mogućnost njegove regeneracije. Korištenje otpadnog jestivog ulja kao jeftinije sirovine također može smanjiti troškove i riješiti ekološki problem zbrinjavanja značajne količine otpadnog ulja nastalog iz prehrambene industrije.

Hidrodinamički uvjeti te maseni omjer otapala i ulja utječu na efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina. U uvjetima koji rezultiraju povećanjem specifične međufazne površine te smanjenjem otpora prijenosu tvari, odnosno veći intenzitet miješanja i manji maseni omjer otapala i ulja, efikasnost ekstrakcije je veća. Zbog vrlo niske vrijednosti međupovršinske napetosti faze se teže separiraju usprkos dovoljno velikoj razlici u gustoći.

6. POPIS SIMBOLA

KB - kiselinski broj

c - koncentracija , mol/dm³

V – volumen , m³

M – molarna masa , kg/kmol

m – masa tvari, kg

ρ – gustoća, kg m⁻³

σ - površinska napetost, mN m⁻¹

γ – međupovršinska napetost, mN m⁻¹

DES – eng. deep eutectic solvent; eutektičko otapalo

FFA – eng. Free fatty acids; slobodne masne kiseline

B100 - čisti biodizel

B20 - dizelska mješavina sa 20% biodizela i 80% fosilnog dizela

CB - cetanski broj

T_c - temperature zamućenja , °C

T_f - temperature filtrabilnosti, °C

T_p - temperature tečenja, °C

h_g - gornja ogrjevna viskoznost, MJkg⁻¹

ν - kinematička viskoznost, mm²s⁻¹

$k_d \cdot a$ - volumni koeficijent prijenosa tvari za disperznu fazu, s⁻¹

$k_c \cdot a$ - volumni koeficijent prijenosa tvari za disperznu fazu, s⁻¹

7. LITERATURA

1. https://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html (pristup 16.3.2021.)
2. Đorđe Šilić, Vjekoslav Stojković, Dinko Mikulić, GORIVA I MAZIVA (https://bib.irb.hr/datoteka/616863.Silic_Goriva_konano_iz_Kolumne.pdf)
3. Proizvodnja biodizela iz sjemenki uljane repice u Hrvatskoj, stručni rad file:///C:/Users/acer/Downloads/Proizvodnja_biodizela_iz_sjemenki_uljane_repice_u_Hrvatskoj.pdf (pristup 16.3.2021.)
4. Biodizel kao alternativno biogorivo, Prof. dr. sc. Zvonko Mustapić, prof. dr. sc. Tajana Krička, Sveučilište u Zagrebu
5. https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/351959/Tesis%20Magdalena%20Olkiewicz_z.pdf?sequence=1&isAllowed=y (pristup 18.3.2021.)
6. Shalaby, A. "Biofuel: sources, extraction and determination." *Liquid, gaseous and solid biofuels-conversion techniques. Croatia: InTech* (2013): 451-78. <https://www.intechopen.com/books/liquid-gaseous-and-solid-biofuels-conversion-techniques/biofuel-sources-extraction-and-determination>
7. A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, and E. Raven, (2007) Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chemistry*, 9(8), 868-872.
8. <https://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics> (pristup 20.3.2021.)
9. http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm (pristup 20.3.2021.)
10. D. Kiš, T. Jurić, R. Emert, I. Plaščak, Alternativno gorivo-biodizel, Pregledni znanstveni članak
11. S. Chozhavendhan, M. Vijay Pradhap Singh, B. Fransila, R. Praveen Kumar, G. Karthiga Devi A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes (<https://scihub.se/https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>)
12. M.H.M. Reis, V.L. Cardoso, Biodiesel production and purification using membrane technology (<https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100451-7.00012-8>)
13. Martin Buljubašić, Eutektička otapala kao medij za sintezu nekih derivata kumarina <https://core.ac.uk/download/pdf/197864512.pdf>
14. M. Cvjetko Bubalo, Metode pripreve eutektičkih otapala file:///C:/Users/acer/Downloads/8_Cvjetko_Bubalo_et_al.pdf

15. A. Sander, Ekstrakcija (predavanje) https://moodle.srce.hr/2019-2020/pluginfile.php/3897910/mod_resource/content/2/ekstrakcijapps2020.pdf
16. A Sander, Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija <https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/odabraniTPI.pdf>
17. Sinčić D., Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje, Zagreb: Prehrambenobiotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, (2009), 10-30.
18. Khuhawar M.Y. , Aslam Mirza M. , Jahangir T.M. , Determination od Metal Ions in Crude Oils , Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization
19. D. SINČIĆ: Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I, Kem. Ind. 63 (1-2) 19–31 (2014)
20. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.965.1600&rep=rep1&type=pdf> (pristup 21.5.2021.)
21. <https://group.met.com/fyouture/when-will-fossil-fuels-run-out/68> (pristup 14.6.2021.)
22. https://eeas.europa.eu/archives/docs/energy/events/biofuels/sessions/s4_05_von_braun_biofuels_poor_brussels_5-7-07.pdf (pristup 14.6.2021.)
23. P. Xu, G. Zheng, M. Zong, N. Li, Wen-Yong Lou, Recent progress on deep eutectic solvents in biocatalysis
24. T. Jurkin i M. Gotić, Uvod u mikroemulzije, Pregledni znanstveni članak

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci: Ime: Antonija

Prezime: Bikić

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje: 2018.-2021. Sveučilišni preddiplomski studij Primjenjena kemija

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Sveučilište u Zagrebu

2016.-2018. Sveučilišni preddiplomski studij Kontrola kvalitete i zaštita
okoliša

Prirodno-matematički fakultet, Odsjek za hemiju,

Univerzitet u Sarajevu

2012.-2016. Opća-realna gimnazija, Katolički školski centar Sv. Josip Sarajevo

Radno iskustvo: veljača 2021. Studentska stručna praksa,

Institut Ruđer Bošković,

Zavod za organsku kemiju i biokemiju,

Laboratorij za biomolekularne interakcije i spektroskopiju

Aktivnosti: Držanje instrukcija iz kemije, matematike i fizike za osnovnu i srednju školu preko stranice instrukcije.hr. Aktivna članica Studentske sekcije HDKI od listopada 2020. Voditeljica PR tima, spisateljica za časopis „Reaktor ideja“, član Organizacijskog odbora studentskih kongresa i projekata te sudjelovanje na radionicama za djecu u sklopa projekta Boje inženjerstva za koji je osvojena i Rektorovu nagradu u listopadu 2020.

Jezici: engleski (aktivno), njemački (pasivno)