

Utjecaj materijala plitica na učinkovitost kontinuiranog pročišćavanja biodizela

Hršak, Patricija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:871752>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Patricija Hršak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Patricija Hršak

UTJECAJ MATERIJALA PLITICA NA UČINKOVITOST
KONTINUIRANOG PROČIŠĆAVANJA BIODIZELA
THE INFLUENCE OF TRAY MATERIAL ON THE EFFICIENCY OF
CONTINUOUS BIODIESEL PURIFICATION

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2022.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander.

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 se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na stručnom vodstvu, uloženom trudu i vremenu, strpljenju i savjetima prilikom izrade ovog rada, kao i na ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se i dr. sc. Ani Petračić na uloženom vremenu, susretljivosti i što je uvijek bila dobro raspoložena i spremna pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Također hvala i tehničaru Željku Pavlinu na pomoći u laboratoriju i asistentici Ivi Zokić, mag. ing. oecoing., na korisnim savjetima.

Hvala i dr. sc. Jeleni Parlov Vuković iz tvrtke INA Industrija nafte d.d. na analizi uzoraka.

Hvala mojim prijateljima, posebno Luciji, na ohrabrivanju, zajedničkom druženju i učenju do sitnih noćnih sati.

Hvala mom djedu koji je navijao za mene tijekom svih mojih uspona i padova.

I na kraju, hvala mojim roditeljima na ljubavi, bezuvjetnoj podršci i razumijevanju tijekom mog studiranja.

Hvala vam na svemu!

SAŽETAK

Utjecaj materijala plitica na učinkovitost kontinuiranog pročišćavanja biodizela

Povećano iscrpljivanje postojećih zaliha fosilnih goriva i s time povezano pogoršanje stanja okoliša doveli su do potrebe za razvojem alternativnih, ekološki prihvatljivih i ekonomski isplativih izvora energije. Kao potencijalno rješenje tih problema javljaju se biogoriva proizvedena iz održivih sirovina, poput biljnih ulja i životinjskih masti. Biodizel se posebno ističe kao čista i učinkovita zamjena za dizel na bazi nafte. Međutim, prije upotrebe kao krajnjeg proizvoda, potrebno je postići zadovoljavajuću kvalitetu biodizela. Stoga je vrlo važan proces njegova pročišćavanja, tijekom kojeg se uklanjaju prisutni nusproizvodi i nečistoće.

U ovom radu je provedeno kontinuirano pročišćavanje biodizela dobivenog transesterifikacijom pomoću metanola i uz lužnati katalizator KOH pri 60 °C. Kao sirovina za biodizel je korišteno otpadno jestivo ulje koje je osigurao licencirani sakupljač Agroproteinka d.o.o. U svrhu pročišćavanja je provedena kontinuirana ekstrakcija pri sobnoj temperaturi pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kolin-klorid/etilen-glikol u molarnom omjeru 1:2,5. Ekstrakcija se odvijala u koloni s pulzirajućim pliticama (Karrovaj koloni), a korištene su plitice jednake geometrije izrađene od dvaju različitih materijala: čelika i polietilen tereftalata obogaćenog glikolom (PETG). Ispitan je utjecaj materijala plitica na učinkovitost ekstrakcije glicerola i glicerida iz sirovog biodizela. Također je ispitan utjecaj omjera otapala i biodizela te frekvencije pulzacija plitica. Kvalitativna analiza sirovine, sirovog i pročišćenog biodizela obuhvaćala je FTIR i NMR spektroskopiju, a za kvantitativnu analizu korištena je tehnika plinske kromatografije.

Ključne riječi: biodizel, otpadno ulje, kolonska ekstrakcija, plitice, niskotemperaturna eutektička otapala

SUMMARY

The influence of tray material on the efficiency of continuous biodiesel purification

Increased depletion of existing fossil fuel reserves and the associated deterioration of the environment have led to the need for the development of alternative, environmentally acceptable and economically feasible energy sources. Biofuels produced from sustainable feedstocks, such as vegetable oils and animal fats, represent a promising solution to these problems. Due to its beneficial properties, biodiesel stands out as a clean and efficient substitute for petroleum-based diesel. However, before its use as a final product, it is necessary to achieve a satisfactory quality of biodiesel. Therefore, the process of biodiesel purification, during which the present by-products and impurities are removed, is essential.

In this paper, continuous biodiesel purification was carried out. Biodiesel was obtained by transesterification using methanol and with the alkaline catalyst KOH at 60 °C. Waste cooking oil provided by the licensed collector Agroproteinka d.o.o. was used as feedstock. For purification, continuous extraction was carried out at room temperature using deep eutectic solvent choline-chloride/ethylene-glycol in a molar ratio of 1:2,5. The extraction took place in a reciprocating plate column (Karr column). Plates of the same geometry made of two different materials, steel and polyethylene terephthalate glycol (PETG), were used. The influence of plate material on the extraction efficiency of glycerol and glycerides from crude biodiesel was examined. The extraction efficiency was also influenced by the solvent to biodiesel ratio and the pulsation frequency of the plates. Qualitative analysis of raw material, crude and refined biodiesel included FTIR and NMR spectroscopy, and gas chromatography was applied for quantitative analysis.

Keywords: biodiesel, waste oil, column extraction, plates, deep eutectic solvents

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Biodizel..... | 3 |
| 2.1.1. Sirovine za proizvodnju biodizela..... | 4 |
| 2.1.2. Metode proizvodnje biodizela..... | 6 |
| 2.1.3. Glicerol | 9 |
| 2.1.4. Fizikalno-kemijska svojstva i standardi kvalitete | 9 |
| 2.1.5. Pročišćavanje biodizela..... | 10 |
| 2.2. Kapljevinska ekstrakcija..... | 13 |
| 2.2.1. Eutektička otapala | 15 |
| 2.2.2. Vrste ekstraktora | 16 |
| 2.3. Karrova kolona | 17 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 19 |
| 3.1. Cilj rada | 19 |
| 3.2. Materijali | 19 |
| 3.3. Sinteza biodizela..... | 20 |
| 3.4. Priprema eutektičkog otapala | 22 |
| 3.5. Kontinuirano pročišćavanje biodizela (kolonska ekstrakcija)..... | 22 |
| 3.6. Karakterizacija biodizela | 24 |
| 3.6.1. Mjerenje viskoznosti | 24 |
| 3.6.2. Mjerenje gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije | 25 |
| 3.6.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)..... | 26 |
| 3.6.4. Nuklearna magnetska rezonancija (¹ H NMR, ¹³ C NMR i 2D NMR)..... | 27 |
| 3.6.5. Plinska kromatografija (GC)..... | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 29 |
| 4.1. Fizikalna i površinska svojstva faza | 29 |
| 4.2. Veličina kapi..... | 30 |
| 4.3. Karakterizacija biodizela | 34 |
| 4.4. Efikasnost ekstrakcije | 41 |
| 5. ZAKLJUČAK | 43 |
| 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA | 44 |
| 7. LITERATURA..... | 46 |

1. UVOD

Energija je jedan od najvažnijih resursa za čovječanstvo i njegov razvoj, a upravo njezina povećana potražnja je jedan od globalnih problema s kojima smo suočeni danas. Važan izvor energije su goriva, pretežito fosilna goriva (nafta, ugljen i prirodni plin), čije je korištenje prisutno u mnogim aspektima života. Njihovim sagorijevanjem se zadovoljava 80 % svjetskih energetske potrebe [1], a najveći dio energije troše sektori transporta, industrije i poljoprivrede. No kako se radi o neobnovljivim izvorima energije, njihova potrošnja znatno nadmašuje njihov nastanak kao posljedica snažne industrijalizacije i ekspanzije stanovništva. Smanjenje rezervi fosilnih goriva je povezano s porastom cijena nafte, koji često dovodi do ekonomske nestabilnosti i internacionalnih sukoba. Također, prekomjerno iskorištavanje fosilnih goriva negativno utječe na okoliš, doprinoseći onečišćenju zraka i globalnom zatopljenju. Stoga se javlja veliki globalni interes za obnovljivim i održivim alternativnim izvorima energije. Biogoriva se smatraju obećavajućim alternativama za trenutno korišteni fosilni dizel.

Kao jedno od najperspektivnijih biogoriva s mogućnošću korištenja u konvencionalnim dizelskim motorima se ističe biodizel zbog svoje ekološke prihvatljivosti, netoksičnosti i biorazgradivosti. Njegova fizikalno-kemijska svojstva se razlikuju ovisno o vrsti sirovine, a imaju značajan utjecaj na performanse motora i razine štetnih emisija [2].

Komercijalna proizvodnja biodizela uglavnom obuhvaća transesterifikaciju triglicerida s alkoholom u prisutnosti odgovarajućeg katalizatora. Kao izvor triglicerida se najčešće koriste čista biljna ulja, uz koja se vežu jednostavan proces pretvorbe i velika kvaliteta. Ipak, sve se više naginje proizvodnji biodizela iz održivih sirovina, kao što su otpadna ulja za prženje i otpadne životinjske masti, te iz makro i mikroalgi zbog povoljnijeg utjecaja na okoliš i ekonomiju. Međutim, u proizvodnji biodizela iz otpadnih ulja problem predstavlja kvaliteta sirovine i kako bi biodizel zadovoljio postavljene standarde kvalitete prije stavljanja na tržište, potrebno je pročišćavanje prvo sirovine, a zatim i samog produkta. Važan nusprodukt reakcije transesterifikacije je glicerol, koji se u velikoj mjeri uklanja i odvaja od faze biodizela gravitacijskim taloženjem i centrifugiranjem, ali ga nije moguće u potpunosti odvojiti. Nakon početnog odvajanja nusprodukta, kako bi se uklonio zaostali glicerol i druge nečistoće (neizreagirani reaktanti, katalizator, sapun i dr.), potrebno je daljnje pročišćavanje biodizela. Zbog prisutnih nečistoća i posljedično smanjene kvalitete, biodizel može ugroziti rad i smanjiti životni vijek motora te komplicirati skladištenje i transport goriva [3]. Kao jedna od novijih metoda pročišćavanja biodizela javlja se kapljevinska ekstrakcija upotrebom eutektičkih otapala.

U ovom je radu sintetiziran biodizel lužnato kataliziranom transesterifikacijom. S ciljem uklanjanja suviška glicerola provedena je kontinuirana ekstrakcija u laboratorijskoj koloni s pulzirajućim pliticama (Karrova kolona), pri čemu je korišteno ekološki prihvatljivo eutektičko otapalo kolin-klorid/etilen-glikol (molarnog omjera 1:2,5). Istražen je utjecaj materijala plitica jednake geometrije na hidrodinamiku kolone i učinkovitost ekstrakcije, a osim toga je praćen i utjecaj masenih omjera otapala i biodizela te broja pulzacija u minuti (frekvencije).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biodizel

Biodizel je obnovljivo gorivo koje se sastoji od mono-alkilnih estera alifatskih alkohola i dugolančanih masnih kiselina dobivenih iz biljnih ulja ili životinjskih masti. Masne kiseline se u uljima i mastima nalaze u obliku spojeva s glicerolom pod nazivom trigliceridi (TG) ili triacilgliceroli (TAG) [4]. Trigliceridi su uglavnom esteri tri masne kiseline i jedne molekule glicerola i zauzimaju udio od 90 do 98 % u kemijskom sastavu masti i ulja, dok su mono i digliceridi prisutni u puno manjim količinama [5]. Izraz biodizel odnosi se na čisto gorivo, nazvano B100, koje su američki odjeli za energetiku i promet označili kao alternativno gorivo. B100 se može koristiti u čistom stanju, ali se češće koristi kao dodatak konvencionalnom dizelskom gorivu u određenom postotku. Primjer takve mješavine je B20 – 20 % biodizela i 80 % fosilnog dizelskog goriva, a također se može koristiti u obliku B2 (2 % biodizel, 98 % dizel) i B5 (5 % biodizel, 95 % dizel) [6].

Biodizel se ističe kao odlična alternativa za dizel na bazi nafte prvenstveno zbog svoje obnovljivosti, biorazgradivosti i ekološke prihvatljivosti. Zbog prirodnog porijekla sirovina biodizel se smatra obnovljivim izvorom energije, a manje doprinosi efektu staklenika. Zahvaljujući većem masenom udjelu kisika od 11 %, njegovim izgaranjem u motoru oslobađaju se manje količine CO, CO₂ (pr. B20 smanjuje emisije CO₂ za 15 % u odnosu na fosilna goriva), SO₂, neizgorenih ugljikovodika, čađe i lebdećih čestica u odnosu na naftni dizel. Može se koristiti u postojećim dizelskim motorima s malo ili bez ikakvih modifikacija, a poboljšava podmazivanje motora i produžuje njegov životni vijek zbog nedostatka sumpora i većeg cetanskog broja. Zbog plamišta iznad 150 °C, u usporedbi s plamištem oko 52 °C za fosilni dizel, sigurniji je za rukovanje, skladištenje i transport. Na kraju, može smanjiti ovisnost o uvozu nafte zahvaljujući mogućnosti lokalnog uzgoja sirovina [7, 8].

Međutim, biodizel posjeduje i određene nedostatke, poput više cijene i niže energije u usporedbi s fosilnim dizelom (manja oko 12,8 % na masenoj bazi i oko 8,7 % na volumnoj bazi), što rezultira gubitkom snage pri radu motora [8]. Iako se njegovim izgaranjem većina onečišćivala emitira u manjoj količini, karakterizira ga 10 % veća emisija dušikovih oksida (NO_x) od naftnih proizvoda. Budući da se proizvodi prvenstveno od proizvoda na biljnoj bazi, mora se skladištiti na prikladnim temperaturama (ako je predugo ostavljen u toplom spremniku, može rasti plijesan, a ako se čuva na pre niskim temperaturama, mogao bi se zgusnuti i postati težak za doziranje, tj. uzrokovati začepjenja u filtrima u sustavu dovoda goriva u motor) [9].

Zbog sposobnosti razgradnje gume i lakova, mogao bi naštetiti brtvama, cijevima i boji kod starijih automobila. Još jedan bitan nedostatak je doprinos nestašici hrane i visokim cijenama hrane; budući da se proizvodi od jestivih biljnih ulja i životinjskih masti, veća potražnja za tim proizvodima može povisiti njihove cijene i ugroziti konkurentnost cijene biodizela [8].

2.1.1. Sirovine za proizvodnju biodizela

Vrlo je važno odabrati odgovarajuću sirovinu za proizvodnju biodizela jer sama sirovina zauzima 75 % troškova proizvodnje. Odabir sirovina ovisi o njihovoj lokalnoj dostupnosti i ekonomskim aspektima zemlje. Tako se u zemljama poput SAD-a i Brazila, sojino ulje široko koristi za proizvodnju biodizela, dok je ulje kanole glavna sirovina u Kanadi. U međuvremenu, europske zemlje Finska, Ujedinjeno Kraljevstvo, Njemačka i Italija ovise o ulju uljane repice. U Indiji su jatrofa i karanja potencijalne sirovine, a u Maleziji i Indoneziji (s obalnim pojasom) se višak palminog i kokosovog ulja koristi za proizvodnju biodizela [2].

Biogoriva su kategorizirana u četiri različite generacije na temelju sirovina korištenih u njihovoj proizvodnji. Ovaj slijed razvoja biodizela i ostalih biogoriva kreće se od prerade jestivih ulja do genetske modifikacije algi (Slika 1). Goriva prve generacije ili konvencionalna biogoriva uglavnom se dobivaju iz šećera, škroba i jestivog biljnog ulja. Jestiva ulja se dobivaju iz sirovina poput suncokreta, soje, gorušice, riže, pšenice, kokosa, uljane repice, masline, palme, kukuruza, ječma, sezama, kikirikija, lješnjaka, oraha, itd. Iako sirovine prve generacije posjeduju prednosti poput dostupnosti usjeva i relativno jednostavnog procesa pretvorbe, njihov glavni nedostatak je prethodno spomenuto ograničenje u opskrbi i posljedični porast cijene hrane. Kako bi se riješila dilema „hrana naspram goriva“, razvila se druga generacija biogoriva proizvedena iz održivih sirovina kao što su nejestiva biljna ulja, otpadna ulja za prženje, otpadne životinjske masti i riblja ulja. Prednosti korištenja nejestivih ulja su nedostatak opterećenja prehrambenih usjeva i mogućnost uzgoja na nepoljoprivrednom ili marginalnom zemljištu. Ova ulja uključuju jatrofu, karanju, nim, pamuk, duhan, ricinus, eukaliptus, kamelinu (sjetveni podlanak), kaučukovac i dr. Otpadno ulje može biti ekonomičan izvor za proizvodnju biodizela jer je 2-3 puta jeftinije od jestivog ulja, a njegovim korištenjem se smanjuje njegovo odlaganje i onečišćenje voda. Osim navedenog, u proizvodnji druge generacije biogoriva se može koristiti lignocelulozna biomasa, kao što je otpadna slama, trava i drvo [10]. Biogorivima treće generacije smatraju se goriva dobivena iz algi. Predviđa se da će biomasa algi biti izvor nafte za biodizel u budućnosti zbog svoje sposobnosti da proizvede 30 puta veći sadržaj ulja po

hektaru od najboljih uljarica, primjerice soje [11]. Osim toga, sirovine za biogorivo od algi mogu se proizvoditi tijekom cijele godine, osim ako ne dođe do smanjenja dostupnosti sunčevog zračenja. Najnovija, četvrta generacija biogoriva se odnosi na genetsku modifikaciju algi i povećanje njihove proizvodnje ulja. Navedene kategorije biogoriva i odgovarajuće metode obrade sirovina prikazane su u Tablici 1.

Otpadni talog kave je također među predloženim obećavajućim sirovinama za proizvodnju biodizela. To je visokokvalitetna i jeftina sirovina ugodnog mirisa, koja sadrži prosječni udio ulja od 15 mas.%, slično sirovinama prve generacije kao što su soja i palmino ulje. Isto tako, velika količina taloga kave koja se dnevno proizvodi mogla bi doprinijeti značajnom udjelu globalne proizvodnje biodizela [12].



Slika 1. Razvoj generacija biodizela

Tablica 1. Kategorizacija biogoriva i odgovarajuće metode obrade sirovina [10]

| Generacija | Sirovine | Metoda obrade | Proizvedeno gorivo |
|-------------------|---|--|--|
| Prva | Prehrambeni usjevi, jestiva ulja/životinjske masti | Transesterifikacija – Termokemijska obrada | Bioetanol, biodizel |
| Druga | Otpadno jestivo ulje, rižina/pšenična slama, nejestiva ulja | Predobrada – Kemijska, biološka, fizička, fermentacijska i termokemijska obrada | Sintetski plin (syngas), biobutanol, biodizel |
| Treća | Alge i mikroorganizmi | Uzgoj – Ekstrakcija – Fermentacija – Termokemijska obrada | Metan, bioetanol, biobutanol, sintetski plin, biodizel |
| Četvrta | Alge i mikroorganizmi | Metabolički inženjering algi sposobnih apsorbirati biomasu – Uzgoj – Fermentacija – Termokemijska obrada | Biodizel, metan, biobutanol, bioetanol |

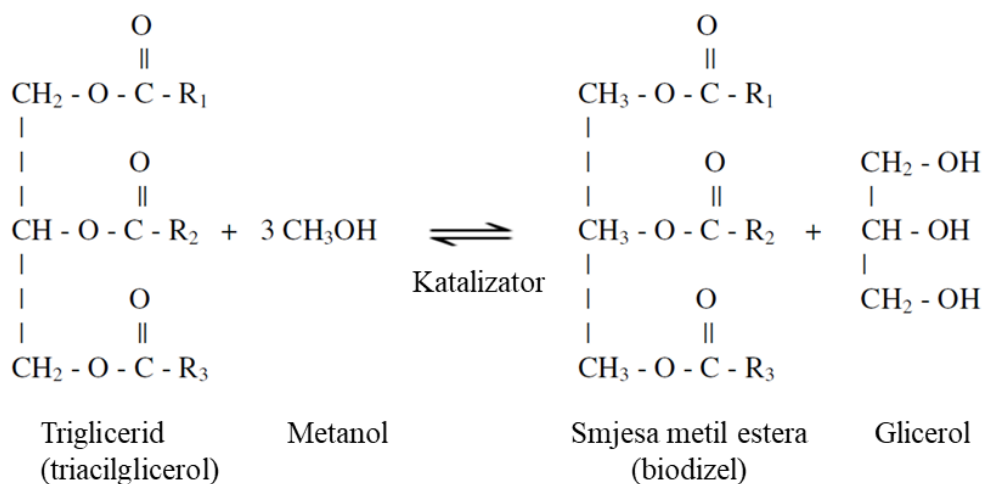
2.1.2. Metode proizvodnje biodizela

Još 1890. Rudolf Diesel je pokazao da se biljna ulja mogu koristiti kao alternativa konvencionalnim gorivima koristeći ulje kikirikija kao pogonsko gorivo za svoj novo konstruirani dizel motor (patentiran 1893.) [8]. Ipak, izravna uporaba biljnih ulja u motorima se ne preporuča jer dovodi do različitih problema, kao što su niska hlapljivost biljnog ulja, visoko plamište, nedovoljno raspršivanje s jakim dimom, taloženje ugljika, gušenje u injektoru zbog velike viskoznosti ulja i dr. Ti nedostaci se mogu riješiti modifikacijama ulja. Četiri su moguće metode za pretvorbu triglicerida iz ulja i masti u goriva za dizel motore: izravno miješanje ulja, piroliza, mikroemulzija i transesterifikacija [5]. Od navedenog, transesterifikacija je najčešće korištena i najučinkovitija metoda.

Miješanje ulja s konvencionalnim fosilnim gorivima u različitim omjerima (npr. 10:1, 10:2, 10:3) je vrlo jednostavna metoda modifikacije, ali, isto kao i izravno korištenje, ne predstavlja dugoročno rješenje. Piroliza (toplinsko krekiranje) je proces cijepanja većih molekula pri povišenoj temperaturi, odnosno pretvorba kompleksne strukture organskih spojeva u jednostavniju, kojom se smanjuju vrijednosti gustoće i viskoznosti ulja i poboljšava njihovo raspršenje u motoru. Mikroemulzija je termodinamički stabilna, izotropna kapljevita

mješavina ulja, vode i surfaktanta (tenzida) koja rješava problem viskoznosti i još nekih svojstava vezanih uz atomizaciju ulja. Alkohol koji se koristi za povećanje hlapljivosti ulja, smanjuje količinu dima, a alkil nitrat povećava cetanski broj. Proces formiranja mikroemulzije također se koristi za dobivanje dobrog svojstva raspršivanja kod ubrizgavanja u motor pomoću mlaznice. Ako se mikroemulgirani dizel koristi u dizel motoru, ipak se mogu pojaviti neki problemi kao što su nepotpuno izgaranje, naslage ugljika i kvar mlaznice [13].

Transesterifikacija ili alkoholiza je proces koji obuhvaća reakcije triglicerida prisutnih u masti ili ulju i alifatskih alkohola s ili bez katalizatora (Slika 2). Najčešće korišteni alkoholi su metanol i etanol. Za biodizel se preferira etanol u odnosu na metanol jer se može proizvoditi iz poljoprivrednih sirovina. Međutim, u praksi se obično koristi metanol zbog svoje niske cijene, kao i zbog fizikalnih i kemijskih prednosti. Primjerice, biodizel dobiven iz metanola ima veću točku tečenja i manju viskoznost u odnosu na biodizel dobiven iz etanola. U procesu konverzije triglicerida, esteri masnih kiselina prelaze u alkil estere, tj. metilne estere masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Esters*, FAME) – biodizel, dok hidroksilna skupina iz metanola zauzima mjesto estera masnih kiselina i na taj način tvori glicerol. Kako se svaka molekula triglicerida sastoji od tri molekule masnih kiselina i jedne molekule glicerola, ovaj proces se može promatrati kao slijed od 3 uzastopne reakcije: u prvom stupnju nastaje međuprodukt diglicerid, u drugom monoglicerid, i na kraju, u trećem stupnju, glicerol.



Slika 2. Reakcija transesterifikacije [14]

Na reakciju transesterifikacije utječu faktori poput vrste alkohola, molarni odnosi alkohola i ulja, koncentracija i vrsta katalizatora, reakcijska temperatura, trajanje reakcije, pH, sadržaj masnih kiselina i vode u uljima i mastima te intenzitet miješanja.

Reakcija transesterifikacije zahtijeva veće količine alkohola za pomicanje reakcijske ravnoteže prema naprijed da bi se dobilo više biodizela kao potrebnog proizvoda. Tu reakciju mogu provesti homogeni ili heterogeni katalizatori ili pak enzimi. Homogeni katalizatori se dijele na alkalne (npr. NaOH, KOH, NaOMe, KOMe) i kisele katalizatore (npr. H₂SO₄).

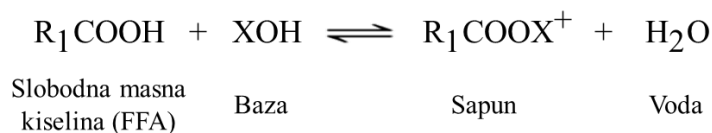
Alkalni (lužnati) katalizatori prevladavaju u industrijskoj proizvodnji, jer su kinetički brži i ekonomski održivi, ali i osiguravaju visoku konverziju u relativno blagim uvjetima. Jeftine sirovine poput nejestivih ulja, otpadnog ulja za kuhanje i nusproizvoda industrije rafiniranja biljnih ulja obično sadrže slobodne masne kiseline (engl. *Free Fatty Acids*, FFA) koje nisu prikladne za homogeni alkalno katalizirani postupak transesterifikacije zbog sporedne reakcije FFA s katalizatorom u kojoj nastaju sapun i voda (Slika 3). Granice sadržaja FFA u pogledu mogućnosti provođenja alkalno katalizirane transesterifikacije kreću se od 0,5 mas.% FFA (odgovara kiselinskom broju od 1 mg KOH/g ulja) do 1 mas.% FFA (odgovara kiselinskom broju od 2 mg KOH/g ulja), a sadržaj vode u sirovini je ograničen na 0,06 mas.% [5]. Glavni nedostatak ove reakcije je potrošnja katalizatora i otežan proces odvajanja, što dovodi do visokih troškova proizvodnje. Uz to, stvaranje vode u proizvodu također može inhibirati reakciju, budući da može doći do još jedne sporedne reakcije hidrolize triglicerida, čime nastaje još slobodnih masnih kiselina [15]. Iz tog razloga je predobrada jeftinih nejestivih ulja apsolutno neizbježna za smanjenje količine FFA u ulju za reakciju transesterifikacije katalizirane bazom. S druge strane, kiselinski katalizirana reakcija istodobno potiče reakcije esterifikacije i transesterifikacije i može izravno pretvoriti i FFA i trigliceride ulja u biodizel, što znači da u takvoj reakciji kvaliteta sirovine nije od velikog značaja. Međutim, industrija biodizela nije ga previše usvojila zbog duljeg vremena reakcije transesterifikacije i nižeg prinosa, kao i tehničkih problema u daljnjoj preradi, djelomično uzrokovanih većom korozivnošću dobivenog biodizela.

Proces se može provesti i bez katalizatora, što rezultira visokom stopom pretvorbe u kratkom vremenu, ali zahtijeva visoku temperaturu (200 - 400 °C) i tlak (10 - 25 MPa), što utječe na ekonomičnost procesa.

Transesterifikacija s heterogenim katalizatorima (CaO, ZnO, MgO, CeO₂, TiO₂) i enzimima (npr. lipaze) je povoljna zbog njihove visoke čistoće, male potrošnje energije i

postizanja visoke konverzije. Enzimi također nisu osjetljivi na kvalitetu sirovine i ne dolazi do stvaranja sapuna u sporednim reakcijama. Međutim, enzimske reakcije imaju druge probleme, poput male brzine reakcije, visokih troškova proizvodnje i inhibicije aktivnosti enzima organskim otapalima (npr. metanolom) [5].

X = Na, K i dr.



Slika 3. Sporedna reakcija saponifikacije

2.1.3. Glicerol

Glicerol, kao glavni nusproizvod u sintezi biodizela, može se dalje podvrgnuti nizu kemijskih reakcija i transformirati u različite kemikalije. Kao takav, postaje jeftina i bogata obnovljiva sirovina. Tradicionalno se koristi u kozmetici, sapunima i farmaceutskim proizvodima kao hidratantno i emolijentno sredstvo, a može se koristiti i kao mazivo u kompresorima i strojevima za preradu hrane. Bez obzira na široku primjenu, potrošnja glicerola ne može nadmašiti ogromnu količinu koja nastaje u proizvodnji biodizela. U kontekstu zelene kemije, koja primjenjuje 12 principa u razvoju ekološki prihvatljivih kemijskih procesa, otpad i ostaci moraju biti minimizirani. Stoga nusproizvod glicerola u proizvodnji biodizela mora pronaći nove primjene, sposobne iscrpiti sve veću ponudu ove kemikalije [16]. Za komercijalne proizvode koji su bogati (npr. 95 %) glicerolom koristi se naziv glicerol.

2.1.4. Fizikalno-kemijska svojstva i standardi kvalitete

Kvaliteta biodizela ovisi o faktorima kao što su sastav sirovine, metoda ekstrakcije ulja, metoda sinteze biodizela i proces rafiniranja. Kako bi se ocijenila kvaliteta biodizela, formulirani su određeni standardi. Sva biodizelska goriva moraju zadovoljavati specifikacije biodizela koje je propisalo Američko društvo za ispitivanje i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials* - ASTM D6751), europski standard (EN 14214) i druge standarde, ovisno o zemlji proizvodnje. Ovi standardi postavljaju smjernice za ispitivanje biodizelskih goriva i propisuju prikladne raspone za različita fizikalna i kemijska svojstva goriva kako bi se ona bez poteškoća mogla koristiti u motoru [2]. Neka od ključnih fizikalno-kemijskih svojstava

biodizela su gustoća (kg/m^3), cetanski broj, kinematička viskoznost (mm^2/s), točka paljenja ili plamište ($^{\circ}\text{C}$), kiselinski broj (mg KOH/g ulja), sadržaj sumpora, sadržaj glicerola (% m/m), oksidacijska stabilnost i dr., a njihove granične vrijednosti za dva spomenuta standarda su navedene u Tablici 2.

Tablica 2. ASTM D6751 i EN 14214 standardi za biodizel [2, 17]

| Svojstvo | Jedinica | Granične vrijednosti | |
|---|------------------------------|----------------------|------------|
| | | EN 14214 | ASTM D6751 |
| Gustoća (15 °C) | kg/m^3 | 860-900 | --- |
| Kinematička viskoznost | mm^2/s | 3,5-5,0 | 1,9-6,0 |
| Temperatura paljenja | $^{\circ}\text{C}$ | 101 (min) | 130 (min) |
| Sadržaj sumpora | mg/kg | 10 (max) | 15 (max) |
| Sadržaj vode | mg/kg | 500 (max) | 500 (max) |
| Cetanski broj | --- | 51 (min) | 47 (min) |
| Oksidacijska stabilnost (110 °C) | h | 6 (min) | 3 (min) |
| Sadržaj metanola | mas. % | 0,20 (max) | 0,20 (max) |
| Kiselinski broj | mg KOH/g | 0,50 (max) | 0,50 (max) |
| Slobodni glicerol | mas. % | 0,02 (max) | 0,02 (max) |
| Ukupni glicerol | mas. % | 0,25 (max) | 0,24 (max) |
| Na+K (metali grupe I) | mg/kg | 5 (max) | 5 (max) |
| Ca+Mg (metali grupe II) | mg/kg | 5 (max) | 5 (max) |
| Jodni broj | $\text{g I}_2/100 \text{ g}$ | 120 (max) | --- |
| Monogliceridi | mas. % | 0,80 (max) | --- |
| Digliceridi | mas. % | 0,20 (max) | --- |
| Trigliceridi | mas. % | 0,20 (max) | --- |
| Sadržaj estera (FAME) | mas. % | 96,5 (min) | --- |

2.1.5. Pročišćavanje biodizela

Iako se gustoće biodizela i glicerola dovoljno razlikuju jedna od druge (880 kg/m^3 i 1050 kg/m^3) da se mogu razdvojiti gravitacijskim taloženjem i centrifugiranjem, potrebno je daljnje pročišćavanje kako bi se uklonile nečistoće (tj. preostalo biljno ulje, alkohol, katalizator, sapun i FFA, voda) iz sirovog biodizela i zadovoljile specifikacije standarda ASTM D6571 ili EN14214. Biodizel niske kvalitete zbog nečistoća može ne samo ugroziti performanse motora, već i komplicirati skladištenje i transport goriva [3]. Tablica 3 prikazuje učinak svake nečistoće.

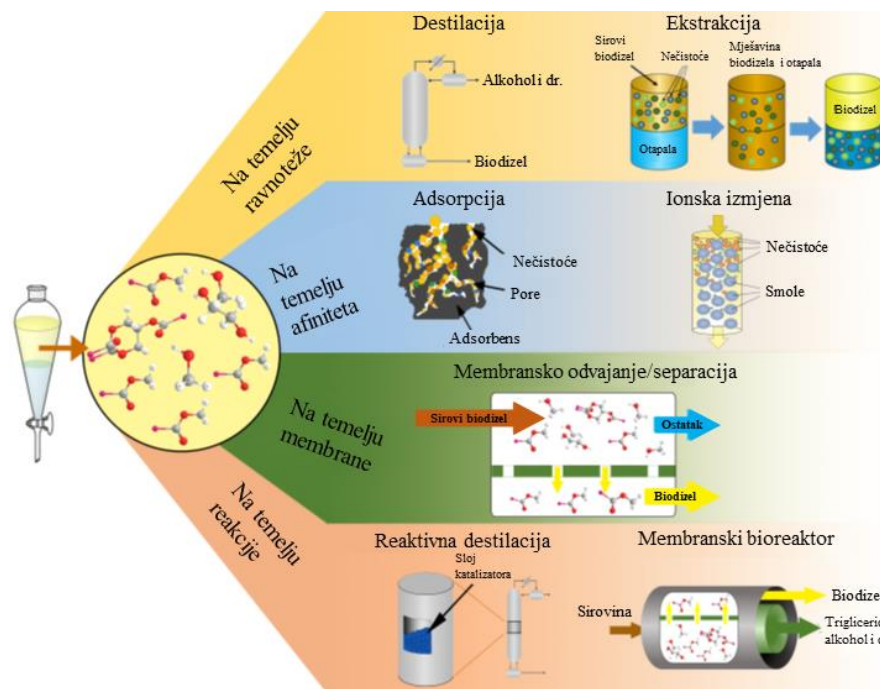
Tablica 3. Utjecaj nečistoća na biodizel i motor [18]

| Nečistoća | Utjecaj |
|--------------------------------------|---|
| Slobodne masne kiseline (FFA) | Korozija Niska oksidacijska stabilnost |
| Voda | Hidroliza (nastajanje FFA) Korozija Rast bakterija (blokiranje filtra) |
| Glicerol | Nastajanje naslaga Povećava emisiju aldehida i akroleina |
| Gliceridi | Velika viskoznost Naslage u injektorima (ugljični ostatak) Kristalizacija |
| Metanol | Niske vrijednosti gustoće i viskoznosti Niska točka paljenja/plamište (problemi s transportom, skladištenjem i upotrebom) Korozija dijelova od Al i Zn Razgradnja gume |
| Metali (sapun, katalizatori) | Naslage u injektorima (ugljični ostatak) Začepljenje filtera (sulfatni pepeo) Slabljenje motora (korozija) |

Odabir metode pročišćavanja često ovisi o tipu korištenog katalizatora pri transesterifikaciji. Osnovne metode pročišćavanja su mokro i suho pranje. Mokro pranje odvija se uz korištenje deionizirane vode, 5 % - tne vodene otopine fosforne kiseline ili smjese organskog otapala i vode. Jednostavno je i učinkovito uklanja glicerol, metanol i sapun. Međutim, potrebno je potrošiti veliku količinu vode, može doći do hidrolize estera (formiranje slobodnih masnih kiselina), neophodno je sušenje produkta i cjelokupni proces uključuje povećanje troškova i vremena trajanja procesa, s nastankom velikih količina otpadne vode. S druge strane, suho pranje obuhvaća adsorpciju i ionsku izmjenu, čijom primjenom se reducira količina otpada te potrebno vrijeme i prostor. Učinkovito se uklanja sapun, ali postoji rizik od nedovoljno učinkovitog pročišćavanja. Ionskom izmjenom se ne uklanja metanol te se generira kruti otpad. Zbog nedostataka ovih metoda u današnje vrijeme se često iskušavaju nove metode poput membranske separacije, kojom se izbjegava emulzifikacija, nastaje malo otpadne vode, ali stvara više troškove, te ekstrakcija ionskim kapljevina ili eutektičkim otapalima. Takve metode su nerijetko skuplje pa se zato troškovi njihove upotrebe i proizvodnje pokušavaju ublažiti kroz regeneraciju.

Metode pročišćavanja se na temelju prirode procesa mogu podijeliti u 4 skupine: postupci odvajanja temeljeni na ravnoteži i afinitetu, membranski i reakcijski postupci (Slika

4). Postupci na temelju ravnoteže obuhvaćaju mokro pranje, dok postupci odvajanja na temelju afiniteta obuhvaćaju suho pranje. Postupci na temelju reakcije integriraju proces odvajanja i reakciju kako bi se određena komponenta odvojila i njena koncentracija održala na vrijednosti različitoj od ravnotežne koncentracije. Hibridno reakcijsko-membransko odvajanje (npr. membranski bioreaktor), reaktivna destilacija i sustav adsorpcijske destilacije neke su od uobičajenih metoda odvajanja temeljenih na reakciji. U postupke na temelju ravnoteže se, između ostalog, ubraja i novija metoda ekstrakcije ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima.



Slika 4. Metode pročišćavanja biodizela s obzirom na prirodu procesa [3]

Ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquids*, IL) privukle su veliku pozornost kao zelena otapala zbog svoje nezapaljivosti, nehlapivosti i mogućnosti višekratne upotrebe, što ih čini izvrsnim i sigurnijim izborom za procese ekstrakcije. Različiti organski, anorganski i organometalni materijali mogu se lako i učinkovito otopiti u IL-ovima, ali smanjena biorazgradivost, visoki troškovi i problemi vezani uz toksičnost i stabilnost često ograničavaju njihovu primjenu [3]. Stoga su 2001. godine kao alternativa za ionske kapljevine uvedena niskotemperaturna eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents*, DES) koja dijele mnoge karakteristike s IL-ovima, ali su ekološki prihvatljivija. Pet područja primjene identificirano je kao relevantno za primjenu IL-ova i DES-ova u procesima ekstrakcije: razvoj analitičkih

metoda, uklanjanje onečišćivala iz okoliša, izolacija ili frakcioniranje ciljnih spojeva, pročišćavanje goriva i odvajanje azeotropa [19].

2.2. Kapljevinska ekstrakcija

Ekstrakcija je selektivno otapanje ili ispiranje određenih tvari iz čvrste ili kapljevite smjese uz pomoć otapala. Vrijednu tvar (ili, u procesu čišćenja, onečišćivalo) prenosi otapalo kao prijemnu fazu iz pojne faze. Kapljevinska ekstrakcija ili ekstrakcija kapljevina-kapljevina (engl. *Liquid-liquid Extraction*, LLE) se koristi za odvajanje nepoželjnih komponenata i pročišćavanje (pr. merkaptani iz sirove nafte, fenoli iz otpadnih voda, ostaci kiselina (octena, nitratna) iz kapljevutih mješavina ili otpadnih voda), koncentriranje poželjnih komponenata (pr. rijetki zemni metali iz ostataka nuklearnih procesa, kaprolaktam iz sintetske smjese) ili izoliranje i identificiranje spojeva (pr. proteini, antibiotici, aminokiseline, enzimi).

U ekstrakciji kapljevina-kapljevina sudjeluju dvije kapljevite faze. Iz kapljevite pojne smjese koja se sastoji od faze primarnog otapala i ključne komponente, ključna komponenta se uklanja pomoću sekundarnog otapala. To otapalo bi trebalo biti netopljivo u primarnom otapalu, ali ključna komponenta treba biti dobro topljiva u sekundarnom otapalu. Mehaničko odvajanje faza na kraju procesa ekstrakcije daje proizvod bogat sekundarnim otapalom, ekstrakt, i pročišćeno primarno otapalo, rafinat. Ekstraktna faza se zatim odvaja na ključnu komponentu i reciklirano otapalo u dodatnom procesu odvajanja, obično jedinici za rektifikaciju. Ovaj separacijski proces se preferira kada:

- komponente koje treba odvojiti su toplinski osjetljive ili reagiraju jedna s drugom pod višom temperaturom da bi proizvele neželjene nusprodukte,
- komponente smjese imaju visoko ili nisko vrelište tako da se rektifikacija mora provesti pod skupim vakuumom ili pri niskim temperaturama,
- vrelišta komponenata smjese su slična ili nastaje azeotrop pa nije moguća destilacija,
- nekoliko tvari sa širokim rasponom vrelišta u određenoj klasi tvari odvajaju se istovremeno iz kapljevite smjese,
- ključna komponenta ili onečišćivalo je niske koncentracije u smjesi, stoga je odvajanje destilacijom vrlo skupo [20].

Dvije vrste kapljevinske ekstrakcije relevantne u pročišćavanju biodizela su šaržna ekstrakcija i kontinuirana kolonska ekstrakcija. Jednostupnjevita šaržna ekstrakcija je

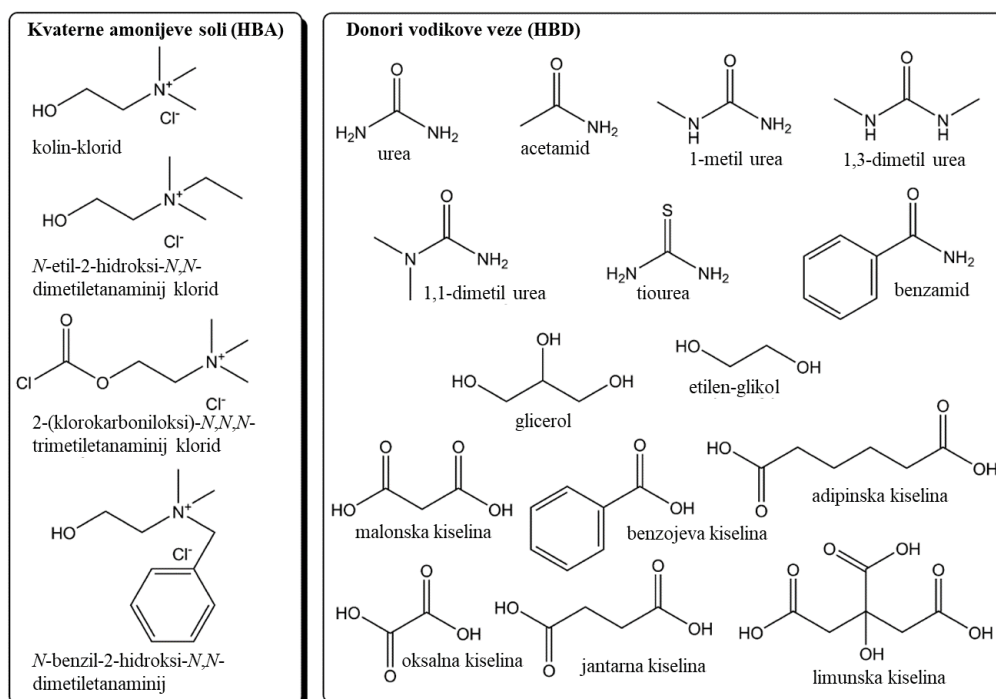
najjednostavniji oblik kapljevinske ekstrakcije, tradicionalno je malih kapaciteta (pr. u farmaceutskoj industriji), a koristi se za jednostavne separacije koje se mogu provesti bez velike količine otapala. Uključuje sljedeće korake: 1) miješanje faza u miješalici, 2) separacija nastalih faza i 3) uklanjanje i regeneracija otapala iz obje faze. Kada se željeni sastav rafinata ne može ostvariti u jednom stupnju koristi se višestupnjevita ekstrakcija. Kontinuirana kolonska ekstrakcija podrazumijeva protustrujni tok (teža faza uvodi se na vrhu kolone, a lakša faza na dnu kolone, zatim teža faza pod utjecajem gravitacije struji prema dnu, a lakša prema vrhu kolone). 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. Volumni udio disperzne faze (prisutne u obliku kapi) je uglavnom manji od volumnog udjela kontinuirane faze. Otopljena komponenta zbog povoljnih hidrodinamičkih uvjeta prilikom strujanja kapi prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Protustrujnim kontaktom faza ostvaruju se visoki koncentracijski gradijenti između ulaznih i izlaznih tokova, što rezultira rafinatom visoke čistoće [21].

Pri odabiru pogodnog otapala za ekstrakciju treba uzeti u obzir sljedeće kriterije:

- dobra topljivost ključne komponente,
- velika selektivnost (mjera efikasnosti separacije),
- nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala,
- jednostavna regeneracija otapala,
- velika relativna hlapivost radi manje cijene regeneracije,
- velika razlika gustoća kako bi se lakše razdvojile faze i izbjeglo stvaranje emulzije,
- odgovarajuća površinska napetost (premala → male kapljice, potiče emulziju; prevelika → velike kapi, manji prijenos mase),
- mala viskoznost kako bi se smanjili otpori prijenosu tvari,
- niski tlak para i točka leđišta za lakše skladištenje i rukovanje,
- toplinska i kemijska stabilnost otapala,
- inertnost u odnosu na druge komponente.

2.2.1. Eutektička otapala

Eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents*, DES) su smjese dviju ili više komponenata u krutom ili kapljevitom stanju, za koje je karakteristično talište niže od pojedinačnih komponenata. Ona sadrže sol koja je akceptor vodikove veze (engl. *Hydrogen Bond Acceptor*, HBA) te otapalo koje je donor vodikove veze (engl. *Hydrogen Bond Donor*, HBD). Prednosti ovakvih otapala uključuju biorazgradivost, kemijsku i toplinsku stabilnost. Imaju niski tlak pare, malu zapaljivost i hlapljivost, a manje su toksična prema okolišu i ljudima. Također, cijena ovih otapala je usporediva s organskim otapalima, što ih čini zanimljivima i s ekonomskog aspekta [22]. Obično se dobivaju kompleksiranjem kvarterne amonijeve soli s metalnom solju ili donorom vodikove veze (HBD) (Slika 5). Delokalizacija naboja koja se događa kroz vodikovu vezu između, na primjer, halogenog iona i ostatka donora vodikove veze odgovorna je za smanjenje tališta smjese u odnosu na talište pojedinačnih komponenata [23]. Najčešće korištena sol je kolin-klorid (ChCl), a kao HBD se najčešće koriste glicerol i etilen-glikol. Kolin-klorid je često upotrebljavan zbog svoje ekonomičnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti. To je kvarтерна amonijeve sol (dušik s četiri alkilne skupine) koja se može ekstrahirati iz biomase ili sintetizirati iz fosilnih goriva. Vrlo je dostupna sirovina koja se proizvodi u velikim količinama [22].



Slika 5. Strukture kvarternih amonijevih soli (lijevo) i donora vodikove veze (desno) korištenih za dobivanje eutektičkih otapala [23]

Eutektička otapala mogu se opisati općom formulom Cat^+X^-zY , gdje je Cat^+ u načelu bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation, a X^- je Lewisova baza, općenito halogenidni anion. Složene anionske vrste nastaju između X^- i Lewisove ili Brønstedove kiseline Y (z se odnosi na broj Y molekula koje stupaju u interakciju s anionom). DES-ovi se uglavnom klasificiraju ovisno o prirodi korištenog sredstva za kompleksiranje, što je prikazano u Tablici 4.

Tablica 4. Klasifikacija DES-a [23, 24]

| Tip | Sastav | Formula | Primjer spoja |
|-----|---------------------------------------|--|-----------------------------|
| I | organska sol + metalna sol | $Cat^+X^-zMCl_x$ | $ZnCl_2 + ChCl$ |
| II | hidrat metalne soli + organska sol | $Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$ | $CoCl_2 \cdot 6H_2O + ChCl$ |
| III | organska sol + donor vodikove veze | Cat^+X^-zRZ | $ChCl + urea$ |
| IV | metalna sol + donor vodikove veze | $MCl_x + RZ =$ $MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$ | $ZnCl_2 + urea$ |

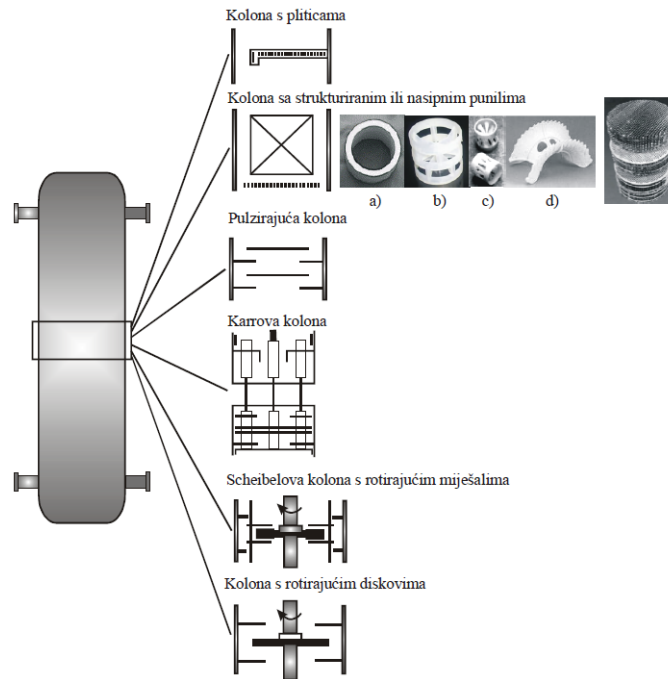
S obzirom na njihova povoljna fizikalno-kemijska svojstva i na širok izbor mogućih spojeva koji tvore eutektička otapala, ona su kemijski podesiva, što znači da se mogu dizajnirati za različite primjene, npr. u procesima obrade metala, području sinteze (kao otapalo ili zamjenski medij) i biotransformacije, elektrokemije, biokemije i kemijske/enzimske analize. Također, niska cijena eutektičkih otapala, njihova nereaktivnost s vodom i ostale izvrsne karakteristike čine ih obećavajućim otapalima za proizvodnju biodizela i njegovo pročišćavanje [24].

2.2.2. Vrste ekstraktora

Postoje mnogi uređaji koji se mogu koristiti za ekstrakciju, kao što su gravitacijski ekstraktori (miješalica-separator) ili ekstraktori s centrifugalnom silom (centrifugalni ekstraktori) i kolonski ekstraktori koji mogu biti statični ili s mehaničkim miješanjem kako bi se povećala specifična međufazna površina.

Kolonski ekstraktori su prikladni za korištenje u većini sustava, a radi povećanja površine izmjene tvari mogu biti ispunjeni raspršivačima, punilima ili pliticama, u kojem slučaju se radi o statičkim kolonama. Drugi način povećanja površine izmjene tvari u kolonskim

ekstraktorima je pomoću mehaničkog miješanja; takvoj skupini kolona pripadaju kolone s rotirajućim miješalima (Scheibel, Kühni, Oldshue-Rushton kolone), kolone s rotirajućim diskovima, pulzirajuće kolone, kolone s pulzirajućim pliticama (Karrova kolona) i kolone s vibrirajućim pliticama (modifikacija Karrove kolone) [21]. Neke od navedenih izvedbi kolonskih ekstraktora su prikazane na Slici 6.

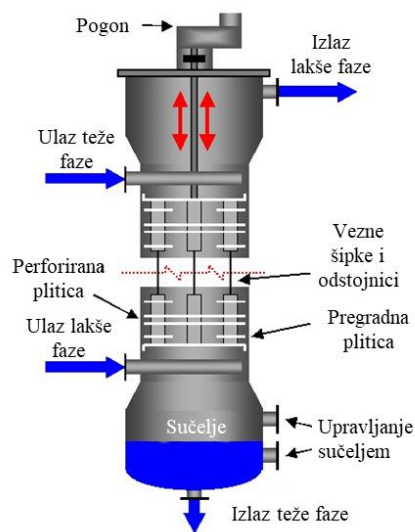


Slika 6. Izvedbe kolonskih ekstraktora [21]

2.3. Karrova kolona

Karrova kolona je također poznata kao kolona za ekstrakciju s pulzirajućim pliticama (Slika 7). Ovaj tip kolone s protustrujnim tokom ima niz perforiranih plitica, od kojih svaka djeluje kao zaseban stupanj, s oko 60 % otvorene površine. Industrijski se koristi s promjerima i do preko 1,0 m. Pogon na vrhu kolone omogućuje vertikalnu oscilaciju cijele konstrukcije perforiranih plitica, a pritom se može kontrolirati amplituda i frekvencija oscilacija [25]. Pulziranjem plitica se ulaže dodatna energija u povećanje turbulencije i specifične međufazne površine, odnosno smanjenje otpora prijenosu tvari. Utvrđeno je da kolone s pulzirajućim pliticama imaju slične radne značajke kao i pulzirajuće kolone, ali zbog nižih troškova održavanja, imaju široku primjenu u industriji. Ovaj tip ekstraktora koristi se u farmaceutskoj,

petrokemijskoj, metalurškoj i kemijskoj industriji, a može se koristiti i u obradi otpadnih voda. Prednosti Karrove kolone u usporedbi s drugim kolonama s mehaničkim miješanjem, kao što su Kühnijeve ili Scheibelove kolone, uključuju veću učinkovitost ekstrakcije s manjim energetske zahtjevima, manjim aksijalnim miješanjem i većim protokom [26]. Provedene su studije kako bi se razumjele varijable koje utječu na hidrodinamičke karakteristike kolone poput zadržavanja disperzne faze, veličine kapi, aksijalne disperzije i prijenosa mase. Pokazalo se da velik utjecaj na hidrodinamiku kolone imaju varijable kao što su protoci faza, fizička svojstva sustava, intenzitet miješanja, geometrija i materijal plitica i promjer kolone [27].



Slika 7. Shematski prikaz Karrove kolone [21]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj eksperimentalnog dijela rada je:

- sintetizirati biodizel kemijskom reakcijom transesterifikacije uz lužnati katalizator KOH,
- pročititi sirovi biodizel pomoću ekološki prihvatljivih eutektičkih otapala kontinuiranom ekstrakcijom u koloni s pulzirajućim pliticama (koristi se eutektičko otapalo kolin-klorid/etilen-glikol molarnog omjera 1:2,5) uz različite materijale plitica,
- provesti karakterizaciju sirovog i pročišćenog biodizela različitim analitičkim tehnikama,
- na temelju dobivenih rezultata odrediti utjecaj materijala plitica na hidrodinamičke uvjete sustava i učinkovitost uklanjanja glicerola.

3.2. Materijali

Sirovine korištene u sintezi biodizela su svježe suncokretovo ulje marke Zvijezda i otpadno jestivo ulje (Agroproteinka d.o.o.). Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu rada navedene su u Tablici 5.

Tablica 5. Korištene kemikalije

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

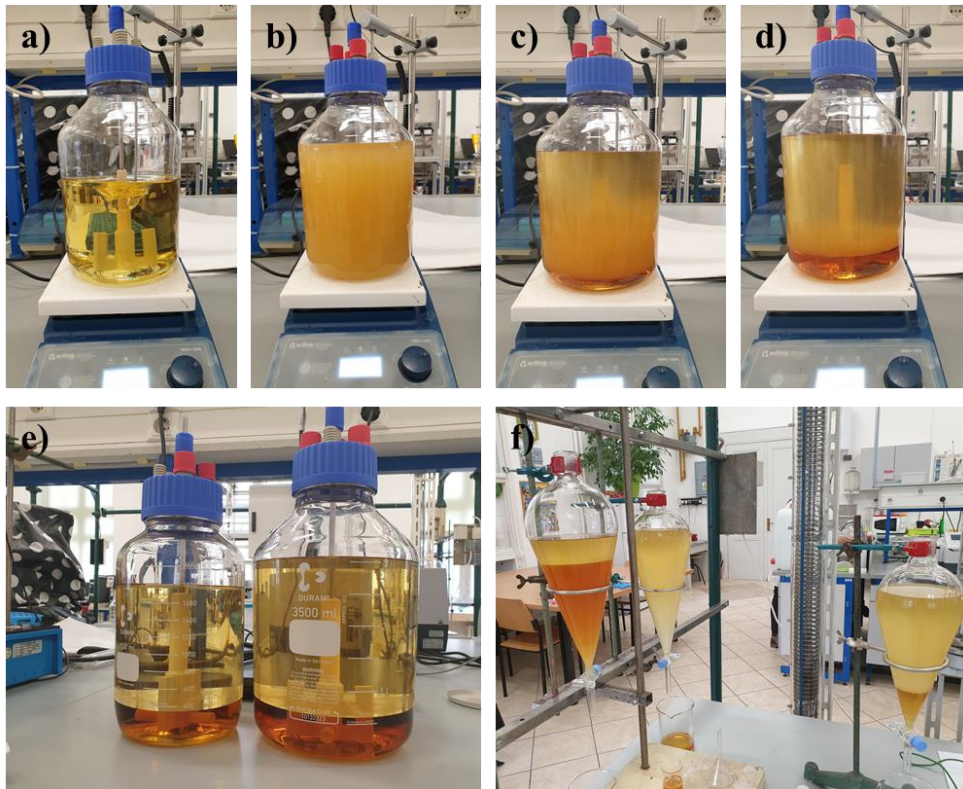
3.3. Sinteza biodizela

Sinteza biodizela se provodila pri povišenoj temperaturi u šaržnom reaktoru, uz maseni omjer katalizator:metanol:ulje = 1:40:100. 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 8). Nakon miješanja, dodana je u reaktor u kojem se nalazi 600 mL otpadnog ulja, prethodno zagrijavanog na magnetskoj miješalici na 60 °C (Slika 9 a). Ovisno o veličini reaktora i količini biodizela potrebnoj za kontinuiranu ekstrakciju, sinteza je provedena u 2, odnosno 3 puta većem omjeru. Reakcija transesterifikacije je trajala 60 minuta, a odvijala se pri temperaturi od 60 °C pri brzini vrtnje miješala od 300 o/minuti (Slika 9 b-d). Tijekom reakcije se mogla uočiti disperzija nastalog glicerola u biodizelu, a po završetku reakcije glicerol je pao na dno reaktora zbog razlike u gustoćama (Slika 9 e).

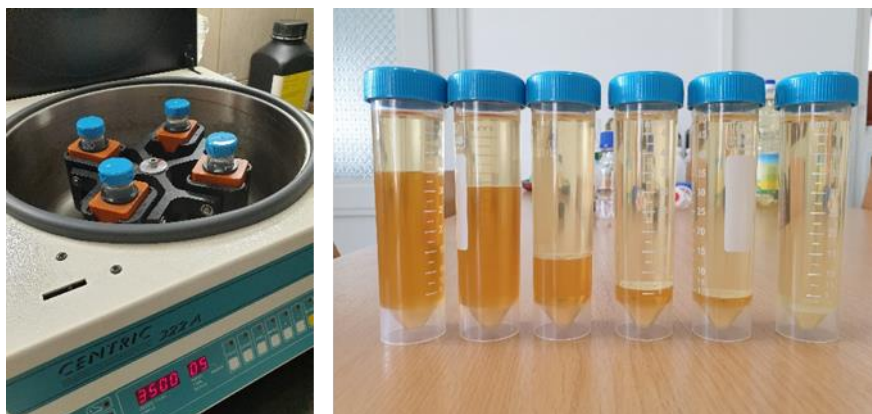
Nakon završene sinteze, smjesa biodizela i glicerola je iz reaktora prebačena u lijevak za odjeljivanje radi odvajanja faza i ostavljena preko noći. Iz lijevka za odjeljivanje ispušten je glicerol kao donja faza (pao je na dno lijevka), a ostavljena je gornja faza, tj. biodizel (Slika 9 f). Kako bi se osigurala bolja separacija faza, biodizel je podvrgnut centrifugiranju tijekom 5 minuta pri 3500 okretaja u minuti (Slika 10). Kako se na ovaj način glicerol ne može u potpunosti ukloniti, provedeno je daljnje pročišćavanje biodizela.



Slika 8. Otapanje KOH u metanolu u ultrazvučnoj kupelji



Slika 9. a) – e) Proces sinteze biodizela; f) Odvajanje biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje



Slika 10. Odvajanje biodizela i glicerola nakon centrifugiranja

3.4. Priprema eutektičkog otapala

Kako bi se moglo krenuti s pročišćavanjem dobivenog biodizela, bilo je potrebno pripremiti eutektičko otapalo koje će se koristiti u ekstrakciji kao sekundarno otapalo. Tu se osobito stavlja naglasak na uklanjanje glicerola pomoću otapala kao uobičajene komponente koja zaostaje nakon transesterifikacije. Kolin-klorid i etilen-glikol sušeni su u vakuum sušioniku 8 sati pri temperaturi od 60 °C i tlaku < 10 mbar. Zatim su osušene komponente izvagane u molarnom omjeru 1:2,5 i zagrijavane u vakuum isparivaču do postizanja stabilne bezbojne kapljevine (Slika 11).



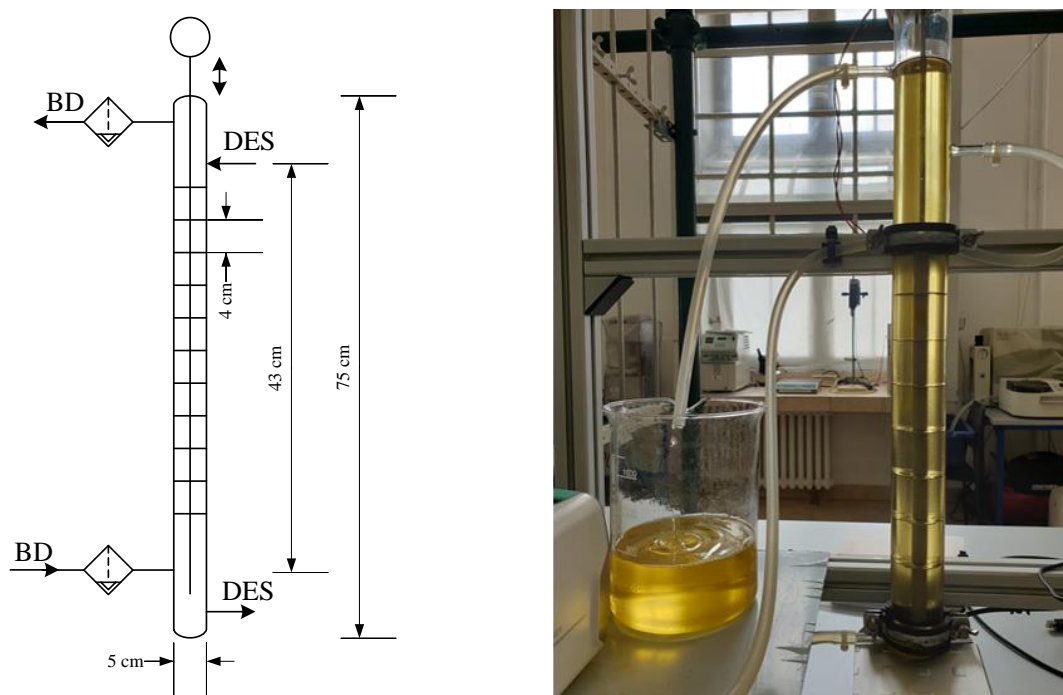
Slika 11. Vakuum sušionik (lijevo) i vakuum isparivač (desno)

3.5. Kontinuirano pročišćavanje biodizela (kolonska ekstrakcija)

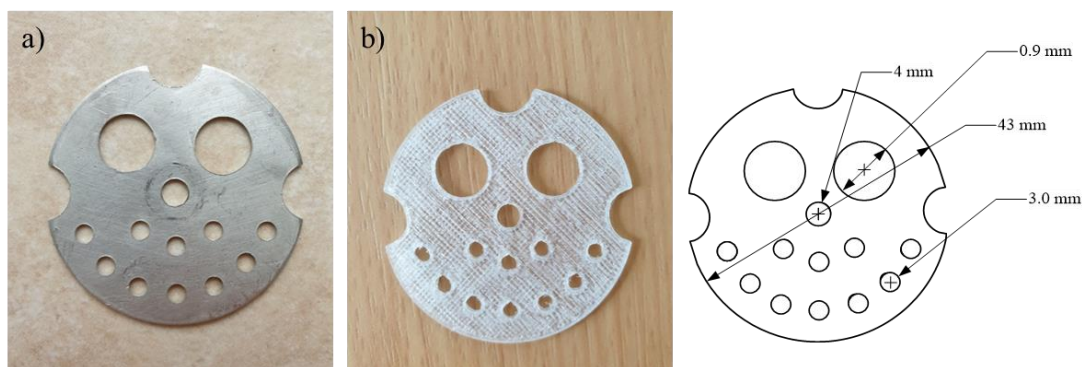
Za kontinuirano pročišćavanje je korištena kolona s pulzirajućim pliticama (Karrova kolona, Slika 12) kroz koju protustrujno prolaze biodizel i otapalo. Biodizel se uvodi na dnu i izlazi na vrhu kolone, a otapalo se uvodi na vrhu i izlazi na dnu. Plitice u koloni povećavaju turbulenciju i specifičnu međufaznu površinu između otapala i biodizela za prijenos tvari. Pomoću pumpi 1 i 3 se u kolonu uvodio DES, a pomoću pumpe 2 biodizel. Navedene 3 pumpe su korištene i za njihovo odvođenje iz kolone.

Provedeno je ukupno 10 eksperimenata, od kojih 5 pripada grupi A i 5 grupi B. Navedena podjela je napravljena zbog korištenja različitih materijala plitica (Slika 13); u eksperimentima A su korištene plitice izrađene od nehrđajućeg čelika, dok su u eksperimentima

B korištene plitice jednake geometrije izrađene od polietilen tereftalata obogaćenog glikolom (PETG). Obje vrste plitica imaju jednaku slobodnu površinu. Plitice od PETG-a su dobivene 3D-ispisom. Svaki eksperiment je trajao 30 minuta, a korišteni su različiti omjeri volumnih protoka otapala i biodizela (u mL/min). Još jedna promjenjiva varijabla kroz eksperimente je bila broj pulzacija plitica u minuti, tj. frekvencija pulzacija plitica. Odabrane vrijednosti omjera protoka i broja pulzacija u minuti, prikazane u Tablici 6, podešavane su pomoću računala na koje je spojena kolona. Uzorci su uzimani u 5., 10., 15., 20., 25. i 30. minuti za svaki eksperiment.



Slika 12. Karrova kolona za kontinuiranu ekstrakciju



Slika 13. Plitica za kolonu a) od čelika, b) od PETG-a

Tablica 6. Odabrane vrijednosti omjera protoka i broja pulzacija

| | Ekperimenti A (plutice od čelika) | | | | |
|-----------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| pulzacije | 15/min | 15/min | 10/min | 15/min | 20/min |
| DES:BD | 10:40 | 10:30 | 7,5:40 | 7,5:40 | 7,5:40 |
| | Ekperimenti B (plutice od PETG-a) | | | | |
| | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
| pulzacije | 15/min | 15/min | 10/min | 15/min | 20/min |
| DES:BD | 10:40 | 10:30 | 7,5:40 | 7,5:40 | 7,5:40 |

3.6. Karakterizacija biodizela

Karakterizacija biodizela provedena je pomoću različitih analitičkih tehnika radi određivanja njegove kvalitete i čistoće te učinkovitosti ekstrakcije, koja varira ovisno o uvjetima provođenja procesa ekstrakcije. Primijenjene analitičke tehnike uključuju mjerenje viskoznosti, gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije, FTIR analizu, ^1H NMR, ^{13}C NMR i 2D NMR analizu i plinsku kromatografiju (GC).

3.6.1. Mjerenje viskoznosti

Viskoznost biodizela i eutektičkog otapala je izmjerena pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi s pomoću uređaja za mjerenje viskoznosti – rotacijskog viskozimetra (Slika 14). Mjerenja su provedena 3 puta i uzeta je srednja vrijednost.



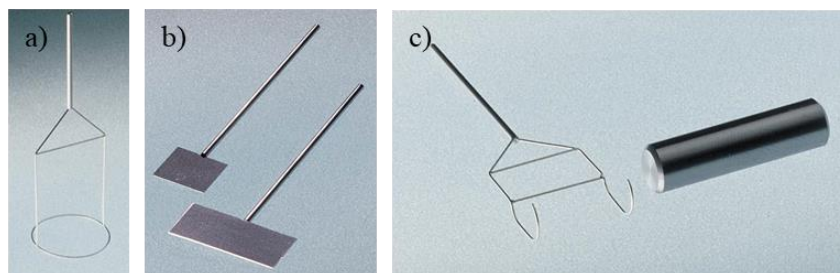
Slika 14. Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV- III ULTRA*

3.6.2. Mjerenje gustoće, površinske napetosti i međupovršinske energije

Izmjerena je gustoća biodizela i eutektičkog otapala te površinska napetost i međupovršinska energija za parove sirovi biodizel – čisti DES i pročišćeni biodizel – korišteni DES. Mjerenja navedenih veličina su provedena pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi s pomoću tenziometra (Slika 15), a primijenjene su metode Du Noüy prstena i Wilhelmy pločice. Du Noüy metoda obuhvaća uranjanje prstena (Slika 16 a), postavljenog paralelno površini kapljevine, ispod površine kapljevine pomicanjem postolja na kojem se nalazi posudica s kapljevino. Nakon uranjanja, postolje se postupno spušta, a prsten djelomično izranja i povlači mjehurić kapljevine. Kod Wilhelmy (Slika 16 b) metode se pločica, usmjerena okomito na površinu, uranja u kapljevino. Spuštanjem postolja se pločica podiže iz kapljevine i mjeri se sila koja djeluje na pločicu. Za mjerenje gustoće je korišten nastavak u obliku cilindra (Slika 16 c).



Slika 15. Tenziometar *Dataphysics DCAT 8*



Slika 16. Nastavci za tenziometar: a) Du Noüy prsten; b) Wilhelmy pločica; c) cilindar

3.6.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda koja pomaže u detekciji i identifikaciji funkcionalnih skupina u molekuli, a zasniva se na interakciji elektromagnetskog zračenja infracrvenog dijela spektra (2,5 – 15 μm) i uzorka. Molekule uzorka apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnima za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira. Dvije su moguće vrste vibracija: rastezanje, koje se povezuje s manjim vrijednostima valnih duljina, i savijanje, koje se povezuje s većim vrijednostima valnih duljina [28]. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) se koristi za dobivanje infracrvenog spektra emisije ili apsorpcije krute tvari, kapljevine ili plina (uzorak jedan dio zračenja apsorbira, a drugi dio propušta). U infracrvenom spektru, područje od 500 do 1500 cm^{-1} naziva se područje „otiska prsta“ (engl. *fingerprint region*), prema kojem se može utvrditi radi li se o određenoj molekuli ili ne uspoređujući dobiveni spektar sa spektrima iz baza podataka. FTIR tehnika je dobila naziv po tome što je za pretvorbu neobrađenih podataka u stvarni spektar potrebna Fourierova transformacija [29]. Za kvalitativnu analizu uzoraka biodizela je korišten spektrometar Bruker VERTEX 70 koji je povezan s računalom pomoću kojeg se njime upravlja (Slika 17).



Slika 17. Spektrometar *Bruker Vertex 70*

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

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije, najpoznatija kao NMR spektroskopija, analitička je metoda koja se zasniva na vrtnji električki nabijene jezgre u magnetskom polju i rezultirajućoj apsorpciji zračenja u području radio-valova ($10^2 - 10^5$ m). Može se koristiti za određivanje molekularne konformacije u otopini, ali i za proučavanje fizičkih i kemijskih svojstava na molekularnoj razini, kao što su konformacijska izmjena, fazne promjene, topljivost i difuzija [30]. Kod NMR spektroskopije su od velike važnosti i najčešće promatrane jezgra vodika ^1H i izotop ugljika ^{13}C . U ^1H NMR spektroskopiji je za određivanje strukture bitan integral površine signala u protonskom spektru, koji je proporcionalan broju protona. To nije slučaj u ^{13}C NMR spektroskopiji (veličina signala za C-atom i broj C-atoma nisu proporcionalni) zbog veće brzine relaksacije ugljikovih atoma direktno vezanih na vodikove atome u odnosu na ugljikove atome koji nisu tako vezani [28]. ^1H NMR i ^{13}C NMR pripadaju skupini jednodimenzionalne NMR spektroskopije, u kojoj se prikuplja signal S (raspad slobodne indukcije) kao funkcija samo jedne vremenske varijable t . Taj signal, nakon Fourierove transformacije, rezultira spektrom intenziteta signala kao funkcijom jedne frekvencijske osi $I(f)$ [31]. Kao proširenje 1D NMR javlja se 2D NMR (dvodimenzionalna NMR spektroskopija), u kojoj se prikuplja signal S kao funkcija dviju vremenskih varijabli (t_1, t_2) i dobiva se spektar $I(f_1, f_2)$ nakon Fourierove transformacije više dimenzije [32].

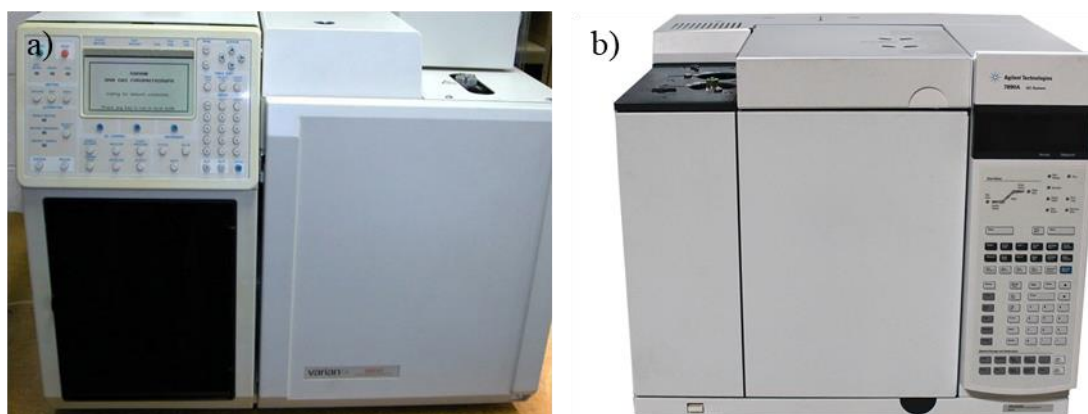
Spektroskopije ^1H NMR, ^{13}C NMR i 2D NMR su u ovom radu korištene za analizu uzoraka prije i nakon ekstrakcije u svrhu praćenja konverzije procesa ekstrakcije, ali i detekciju slobodnih masnih kiselina, glicerola, monoglicerida i diglicerida. Za provođenje NMR analize uzoraka korišten je NMR spektrometar Bruker Avance Neo 300 (Slika 18).



Slika 18. NMR spektrometar *Bruker Avance Neo 300*

3.6.5. Plinska kromatografija (GC)

Kromatografija je fizikalna metoda separacije smjesa koja se temelji na različitom razdvajanju komponenata uzorka između dvije faze; pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne). Plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*, GC) je kromatografska tehnika u kojoj se plin koristi kao mobilna faza, a krutina ili kapljevina kao stacionarna faza. Postoje ograničenja koja se tiču vrste molekula prikladnih za GC analizu: spojevi moraju imati primjetan tlak pare na temperaturi ispod 350 ± 400 °C i moraju lako ispariti bez raspada ili reakcije s komponentama stacionarnih i mobilnih faza ili s drugim komponentama prisutnima u uzorku koji se analizira [33]. Primjenom plinske kromatografije provedena je kvantitativna analiza uzoraka sirovog i pročišćenog biodizela; koncentracija metilnih estera masnih kiselina određena je plinskim kromatografom Varian 3800 (Slika 19 a), a sastav glicerola i glicerida u biodizelu prije i nakon ekstrakcije određen je plinskim kromatografom Agilent 7890A (Slika 19 b).



Slika 19. Plinski kromatografi: a) *Varian 3800* i b) *Agilent 7890A*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fizikalna i površinska svojstva faza

Izmjerene vrijednosti gustoće, viskoznosti, površinske i međupovršinske napetosti dane su u Tablici 7. Razlika gustoća faza dovoljno je velika kako bi se osigurala jednostavna separacija faza nakon ekstrakcije. Viskoznost i površinska napetost veće su za otapalo. Mala međupovršinska napetost osigurava jednostavnu disperziju jedne faze u drugoj.

Tablica 7. 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 za obje vrste materijala određena je mjerenjem kontaktnog kuta (Tablica 8). Kontaktni je kut izmjeren za tri faze metodom sesilne kapi: deionizirana voda ($\kappa = 2,0 \mu\text{S}/\text{cm}$) kao polarna kapljevina, dijodometan kao nepolarna kapljevina te formamid sa svojstvima između vode i dijodometana. Mjerenja su provedena pri 23 °C, a volumen kapi bio je 2 μL . Kontaktni su kutovi izmjereni 80 ms nakon što je kap dodirnula površinu materijala. Mjerenja su ponovljena pet puta te je izračunata srednja aritmetička vrijednost. Slobodna površinska energija izračunata je korištenjem Owens-Wendt modela. Veća površinska energija uočena je za PETG pločicu, što upućuje na bolje močenje te vrste materijala.

Tablica 8. Kontaktni kutovi i slobodna površinska energija za nehrđajući čelik i PETG

| Faza | θ , ° | | | SFE, mJ/m ² | | |
|-------|--------------|----------|------|------------------------|------------|------------|
| | voda | formamid | DIM | γ | γ^d | γ^p |
| Čelik | 77,4 | 72,8 | 54,6 | 33,0 | 26,3 | 6,7 |
| PETG | 74,7 | 49,6 | 31,3 | 46,2 | 41,6 | 4,6 |

Sposobnost razlijevanja biodizela i otapala određena je mjerenjem kontaktnog kuta na obje pločice (Tablica 9). Volumen kapi bio je 10 mL, a kontaktni kutovi su izmjereni 90 i 2000 ms nakon što je kap dodirnula površinu materijala. Kontaktni kut biodizela nakon 2 s znatno je

manji od onog izmjerenog za otapalo. Manji kontakti kut i njegovo smanjenje s vremenom upućuju na bolju sposobnost razlijevanja biodizela. Na temelju dobivenih rezultata, biodizel je odabran za kontinuiranu fazu. Dakle, prijenos tvari će se odvijati iz kontinuirane u disperznu fazu. Pri tome će se kapljice udaljavati jedna od druge te je smanjena mogućnost koalescencije. S obzirom da je kontinuirana faza manje viskoznosti, gibanje kapljica neće biti dodatno usporeno.

Tablica 9. Kontakti kutovi otapala i biodizela na pločici od nehrđajućeg čelika i PETG

| Faza | Nehrđajući čelik | | PETG | |
|-----------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | θ (90 ms), ° | θ (2000 ms), ° | θ (90 ms), ° | θ (2000 ms), ° |
| DES | 83,0 | 63,6 | 77,6 | 58,2 |
| Biodizel | 63,4 | 7,5 | 44,5 | 17,9 |

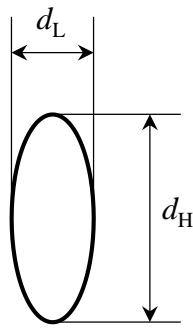
4.2. Veličina kapi

Nakon postizanja stacionarnog stanja, dio kolone je fotografiran kako bi se izmjerila veličina kapi koje se formiraju kao posljedica strujanja otapala kroz perforirane plitice i miješanja.

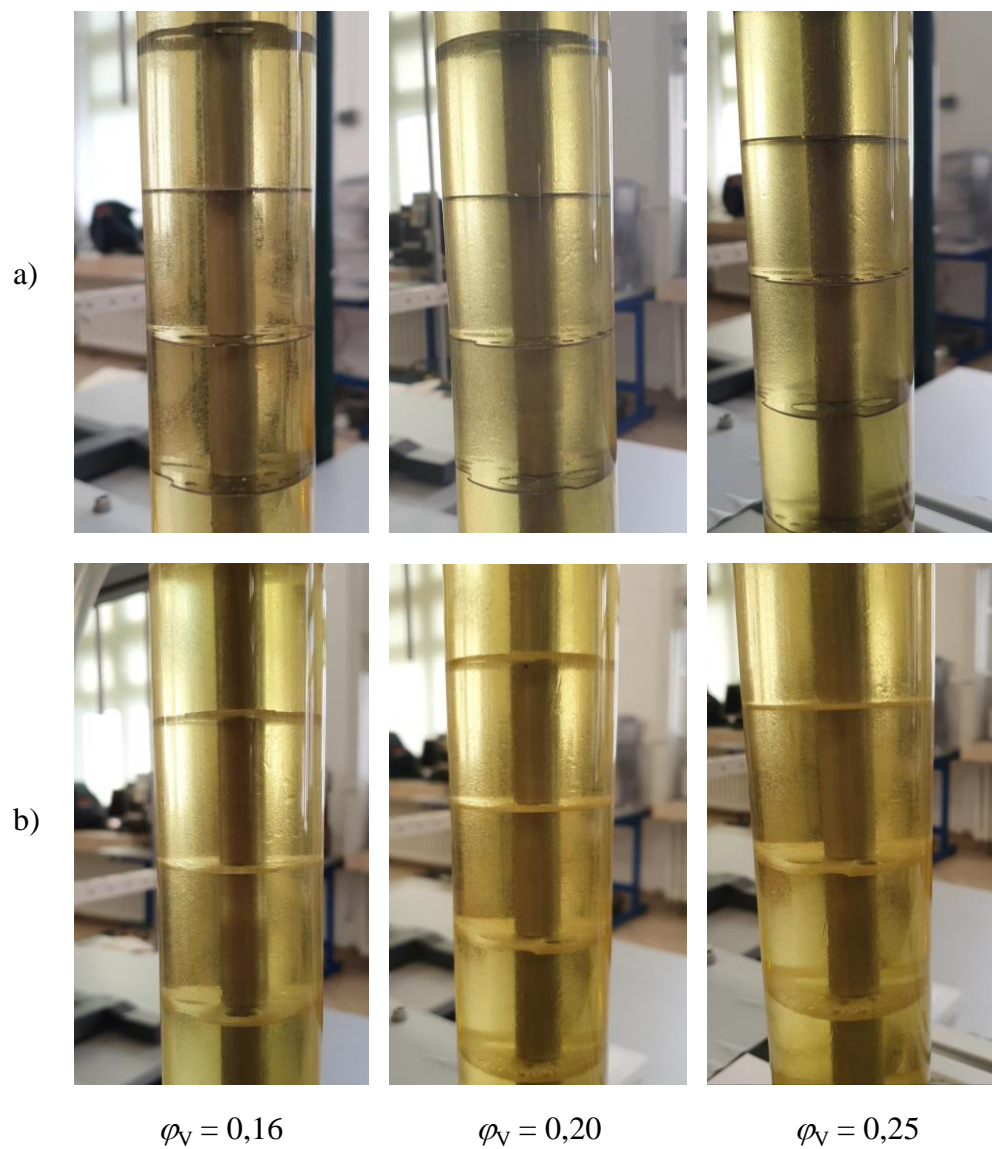
Na Slikama 21 i 22 prikazane su fotografije dijela kolone pri različitim volumnim udjelima disperzne faze, intenzitetima miješanja i materijala od kojeg su izrađene perforirane plitice. Na fotografijama se može uočiti postojanje manjeg broja kapi znatno većeg promjera i nepravilnog oblika, dok je većina ostalih kapljica relativno ujednačenog promjera. Vizualno nije moguće precizno utvrditi utjecaj niti jednog ispitivanog uvjeta. Međutim, tijekom provedbe eksperimenta uočeno je da je najmanji udio velikih nepravilnih kapi formiran pri najvećem intenzitetu miješanja. Nasuprot tome, pri najmanjem intenzitetu miješanja uz korištenje PETG plitica uočen je veći broj krupnih nepravilnih kapi kao posljedica zadržavanja otapala na pliticama. Zadržavanje otapala (akumulacija) na PETG pliticama posljedica je boljeg močenja tog materijala. Na fotografijama su izmjerene minimalne i najučestalije veličine kapi, a s obzirom da su najveće kapljice nepravilnog oblika, veličina najveće kapi izražava se ekvivalentnim promjerom koji se računa prema [34]:

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

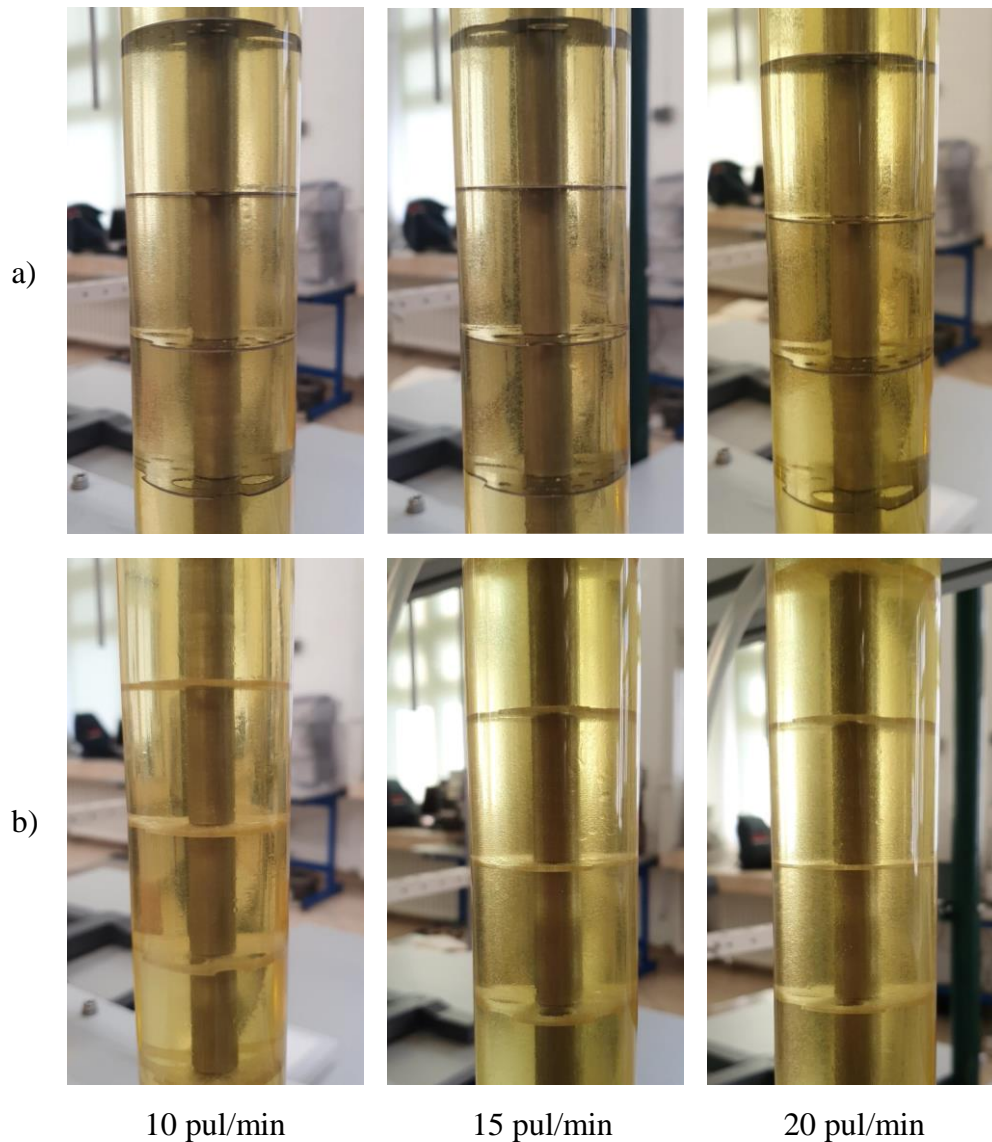
Ovdje je d_H najveća duljina, a d_L najmanja prema Slici 20:



Slika 20. Dimenzije kapi izduljenog oblika



Slika 21. Utjecaj volumnog udjela (zadržke) disperzne faze i vrste materijala perforiranih plitica na veličinu kapi pri 15 pul/min: a) nehrđajući čelik; b) PETG



Slika 22. Utjecaj intenziteta miješanja i vrste materijala perforiranih plitica na veličinu kapi pri $\varphi_v = 0,16$: a) nehrđajući čelik; b) PETG

Za procjenu srednjeg Sauterovog promjera odabrana je jednačba koju predlažu Kumar i Hartland [35] za prijenos tvari iz kontinuirane u disperznu fazu u Karrovoj koloni:

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

pri čemu se disipacija (rasipanje) energije računa:

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

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

Jednadžba (2) omogućuje procjenu srednjeg Sauterovog promjera uz poznata fizikalna svojstva faza (gustoća i viskoznost), međupovršinsku napetost, razmak između plitica te disipaciju energije. Disipacija energije procjenjuje se za poznate geometrijske karakteristike kolone (razmak između plitica te udio slobodne površine plitica) i intenzitet miješanja. Nedostatak korištene korelacijske jednadžbe je nemogućnost procjene srednjeg Sauterovog promjera za različite protoke faza, odnosno volumni udio disperzne faze.

Uz poznati Sauterov promjer kapi može se procijeniti specifična međufazna površina:

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

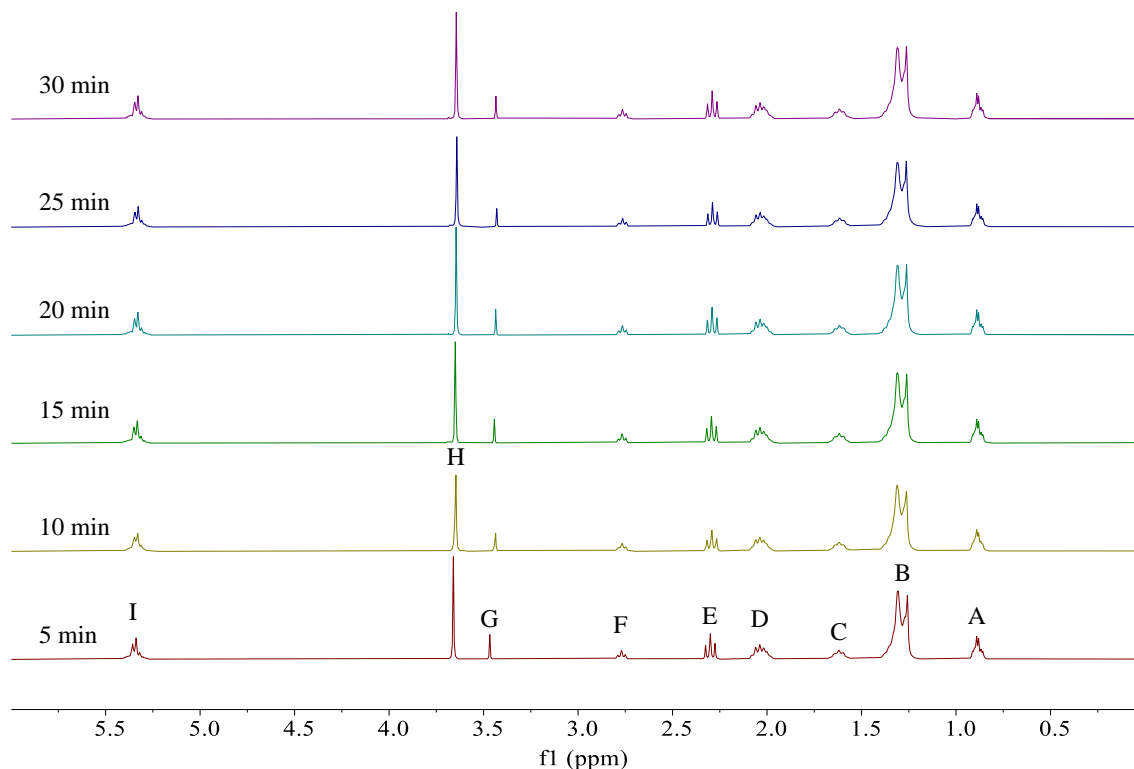
Izmjerene i izračunate veličine kapi, srednji Sauterov promjer i specifična međufazna površina prikazani su u Tablici 10. Intenzitet miješanja i volumni udio disperzne faze te vrsta materijala od kojeg su izrađene plitice ne utječu znatno na minimalnu i najučestaliju veličinu kapi. Maksimalna veličina kapi raste s porastom volumnog udjela disperzne faze i smanjenjem intenziteta miješanja i nešto je veća kada se koriste PETG plitice. S porastom intenziteta miješanja pri istom volumnom udjelu disperzne faze srednji Sauterov promjer kapi opada, što rezultira većom specifičnom međufaznom površinom. Specifična međufazna površina raste s porastom volumnog udjela disperzne faze. Oba rezultata su očekivana.

Tablica 10. Utjecaj uvjeta provedbe ekstrakcije na karakteristične veličine kapi i specifičnu međufaznu površinu

| Plitica | $\varphi_V, \%$ | m_{DES}/m_{BD} | Af, ms^{-1} | d_{\min}, mm | d_{sr}, mm | d_{\max}, mm | d_{32}, mm | $a, \text{m}^2/\text{m}^3$ |
|----------|-----------------|------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|
| A | 15,8 | 0,24 | 0,013 | 0,2 | 0,3 | 3,35 | 1,08 | 876,18 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,020 | 0,3 | 0,45 | 2,91 | 0,85 | 1114,72 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,027 | 0,2 | 0,5 | 2,91 | 0,69 | 1357,34 |
| | 20,0 | 0,32 | 0,020 | 0,25 | 0,5 | 3,22 | 0,85 | 1411,98 |
| | 25,0 | 0,42 | 0,020 | 0,25 | 0,4 | 3,62 | 0,85 | 1764,97 |
| B | 15,8 | 0,24 | 0,013 | 0,3 | 0,3 | 3,61 | 1,08 | 876,18 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,020 | 0,2 | 0,35 | 3,01 | 0,85 | 1114,72 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,027 | 0,3 | 0,45 | 3,01 | 0,69 | 1357,34 |
| | 20,0 | 0,32 | 0,020 | 0,25 | 0,4 | 3,40 | 0,85 | 1411,98 |
| | 25,0 | 0,42 | 0,020 | 0,2 | 0,3 | 4,26 | 0,85 | 1764,97 |

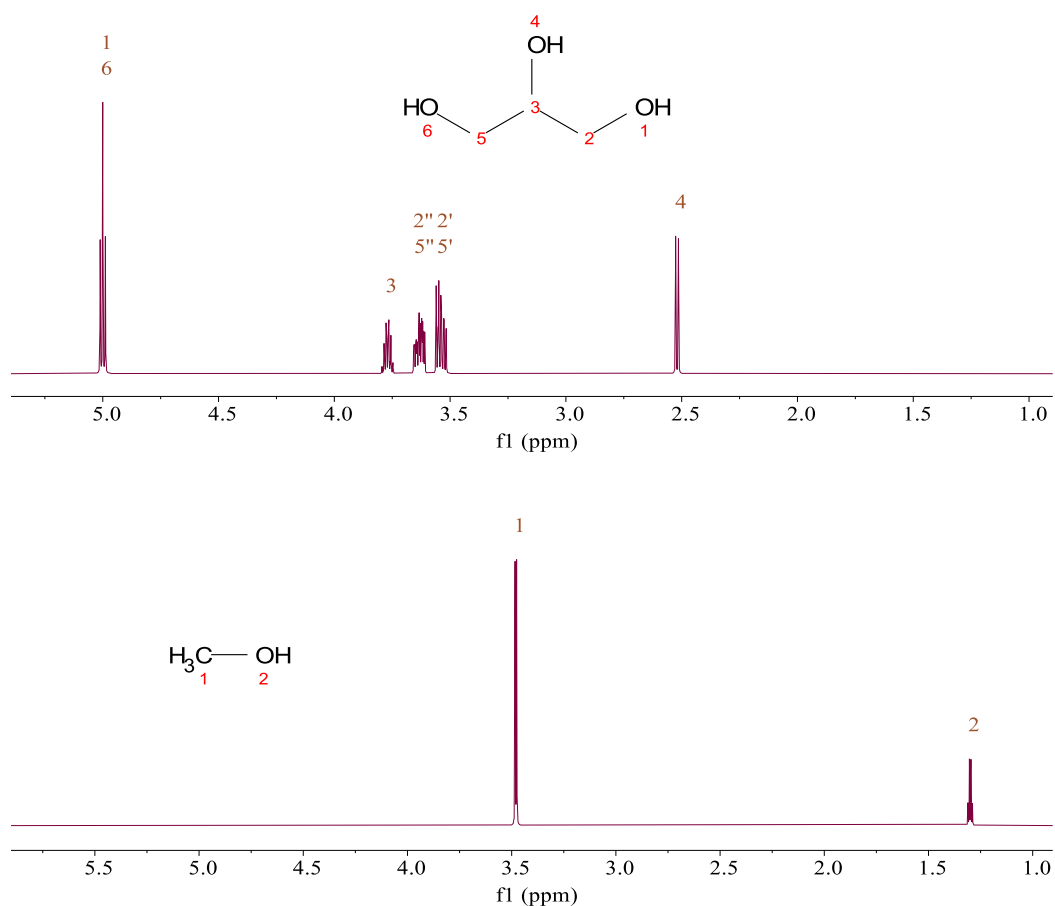
4.3. Karakterizacija biodizela

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



Slika 23. ^1H NMR spektri biodizela tijekom ekstrakcije (plitica A; $\varphi_v = 0,2$; $Af = 0,02$ m/s)

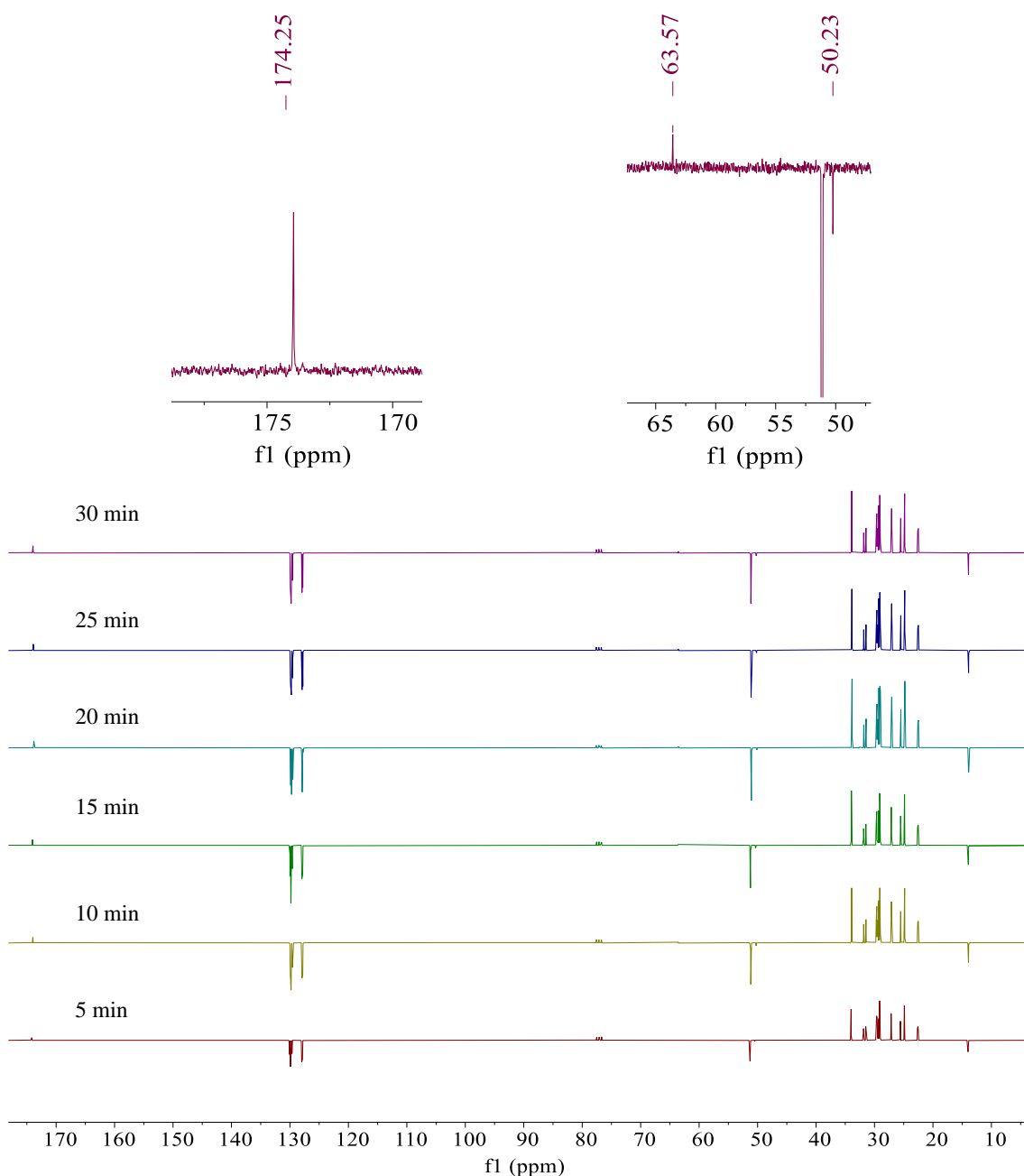
^1H NMR spektar uzoraka biodizela prikupljenih tijekom ekstrakcije (plitica A; $\varphi_v = 0,2$; $Af = 0,02$ m/s) prikazani su na Slici 23. Na spektrima se uočavaju signali karakteristični za biodizel (A: $-\text{CH}_3$, B: $-(\text{CH}_2)_n$, C: $-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, D: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$, E: $-\text{OCO}-\text{CH}_2$, F: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, H: $-\text{OCH}_3$, I: $-\text{CH}=\text{CH}$) te pik G koji je karakterističan za $-\text{OH}$ skupinu alkohola (glicerol, metanol). Sa svrhom identifikacije signala alkohola nacrtani su procijenjeni ^1H NMR spektri glicerola i metanola (Slika 24). Signali protona u $-\text{CH}$ i $-\text{CH}_2$ skupinama glicerola nalaze se između 3,5 i 3,8 ppm. Ti se signali u smjesi mogu preklapati sa signalom protona $-\text{CH}_3$ skupine metanola koji se nalazi na oko 3,5 ppm, kao i signalom velikog intenziteta koji odgovara protonima u esterskoj skupini $-\text{OCH}_3$ na 3,65 ppm. Signali OH skupine nalaze se na različitim kemijskim pomacima unutar spektra zbog utjecaja vodikovih veza. Kako je koncentracija glicerola u biodizelu mala, signal G vrlo vjerojatno pripada metanolu, tim više što metanol nije uklanjan iz uzoraka isparavanjem.



Slika 24. Procijenjeni ^1H NMR spektri glicerola i metanola

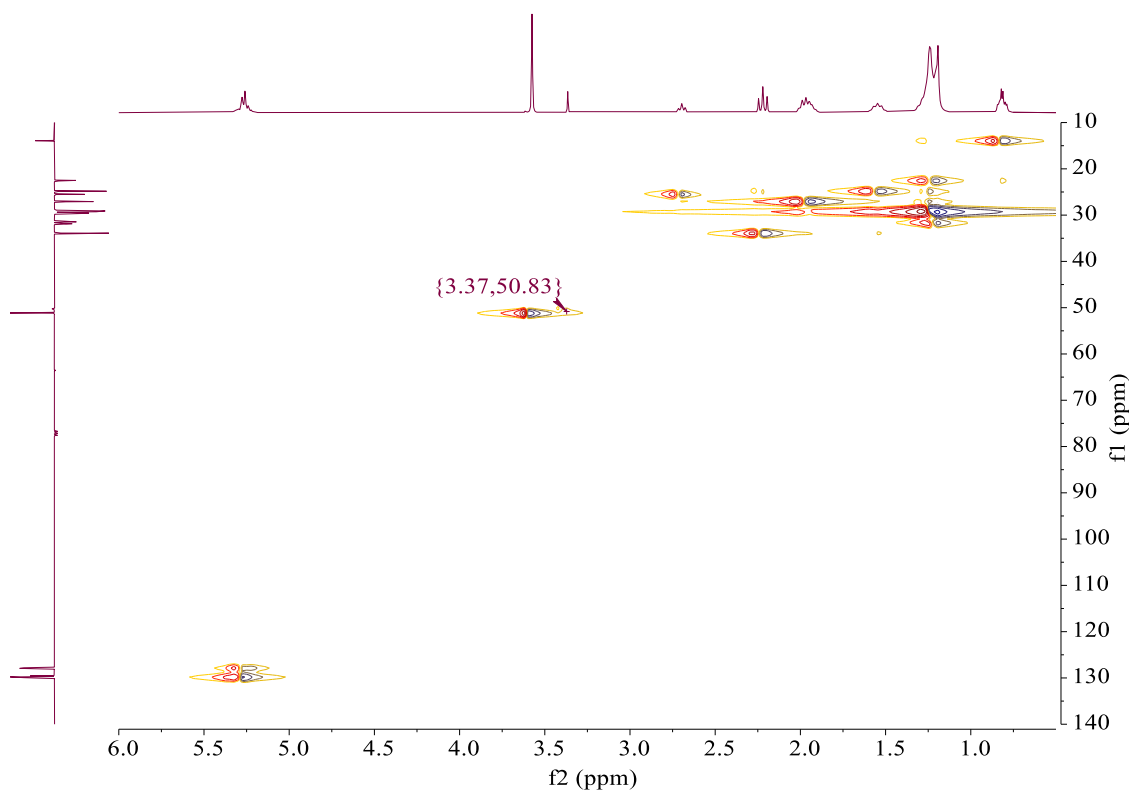
Na spektrima se ne uočavaju razlike s vremenom trajanja ekstrakcije. Analogni su rezultati dobiveni za sve ostale eksperimente.

Kako bi se utvrdilo odgovara li signal na 3,38 ppm glicerolu ili metanolu snimljeni su i ^{13}C NMR spektri. Za iste uvjete provedbe ekstrakcije, dobiveni su spektri prikazani na Slici 25. Na svim se spektrima mogu uočiti signali karakteristični za metanol (50,23 ppm), glicerol (63,57 ppm) i estere (174,25 ppm). Kao i za ^1H NMR spektre, ne mogu se uočiti bitne razlike u spektrima uzoraka pri različitim vremenima ni različitim uvjetima provedbe ekstrakcije.



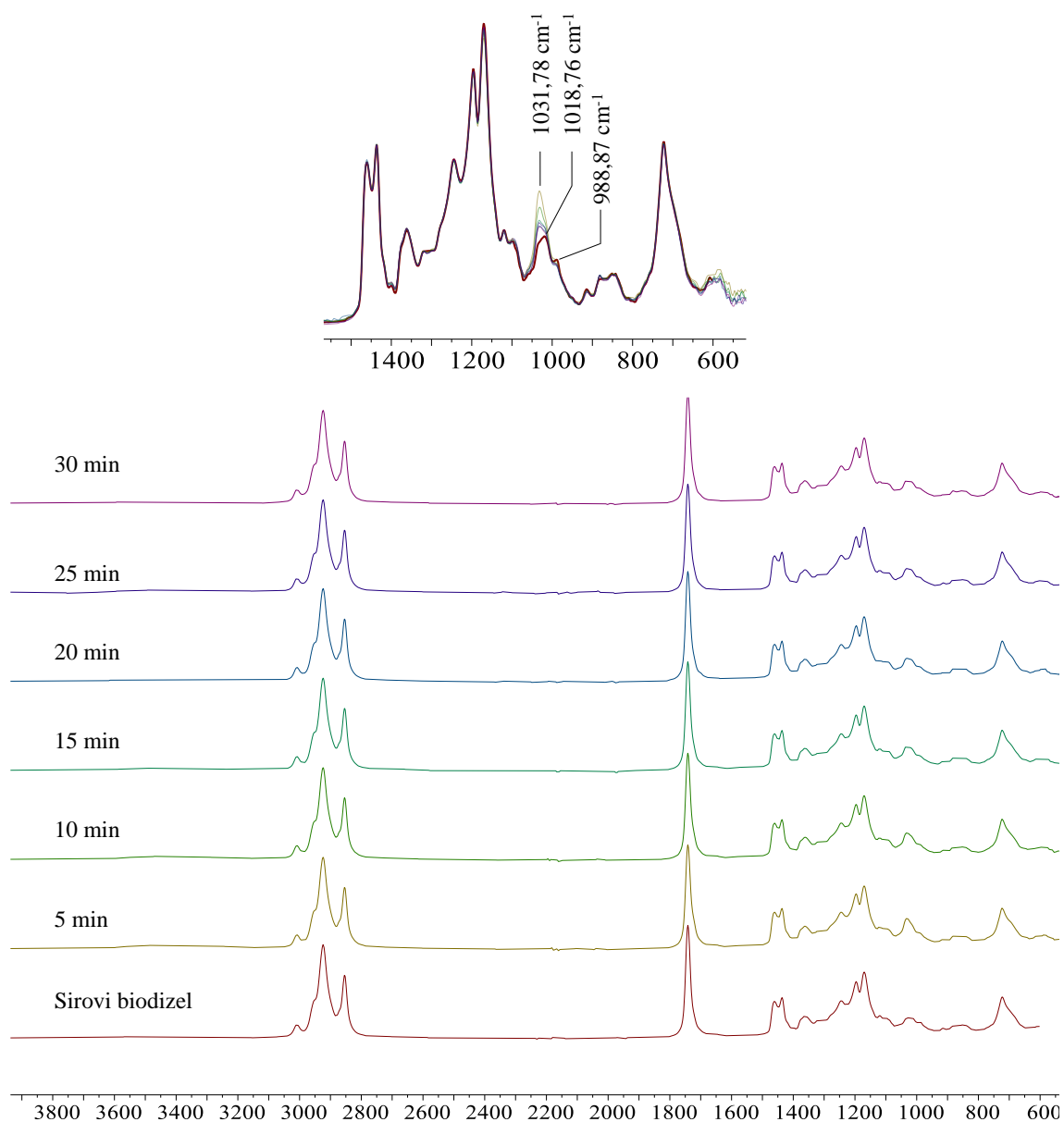
Slika 25. ^{13}C NMR spektri biodizela tijekom ekstrakcije (plitica A; $\varphi_V = 0,2$; $A_f = 0,02$ m/s)

Prisutnost metanola u biodizelu dodatno je potvrđena 2D NMR spektrima. Za dobivanje spektara je korištena heteronuklearna 2D NMR metoda – HSQC (engl. *Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy*). Na Slici 26 je prikazan spektar biodizela nakon 30 minuta za uvjete provedbe procesa: plitica A; $\varphi_V = 0,2$; $A_f = 0,02$ m/s. Pomoću HSQC eksperimenta se vidi korelacija između direktno vezanih vodikovih i ugljikovih atoma kroz jednu vezu. Označeni su kemijski pomaci koji odgovaraju metanolu.



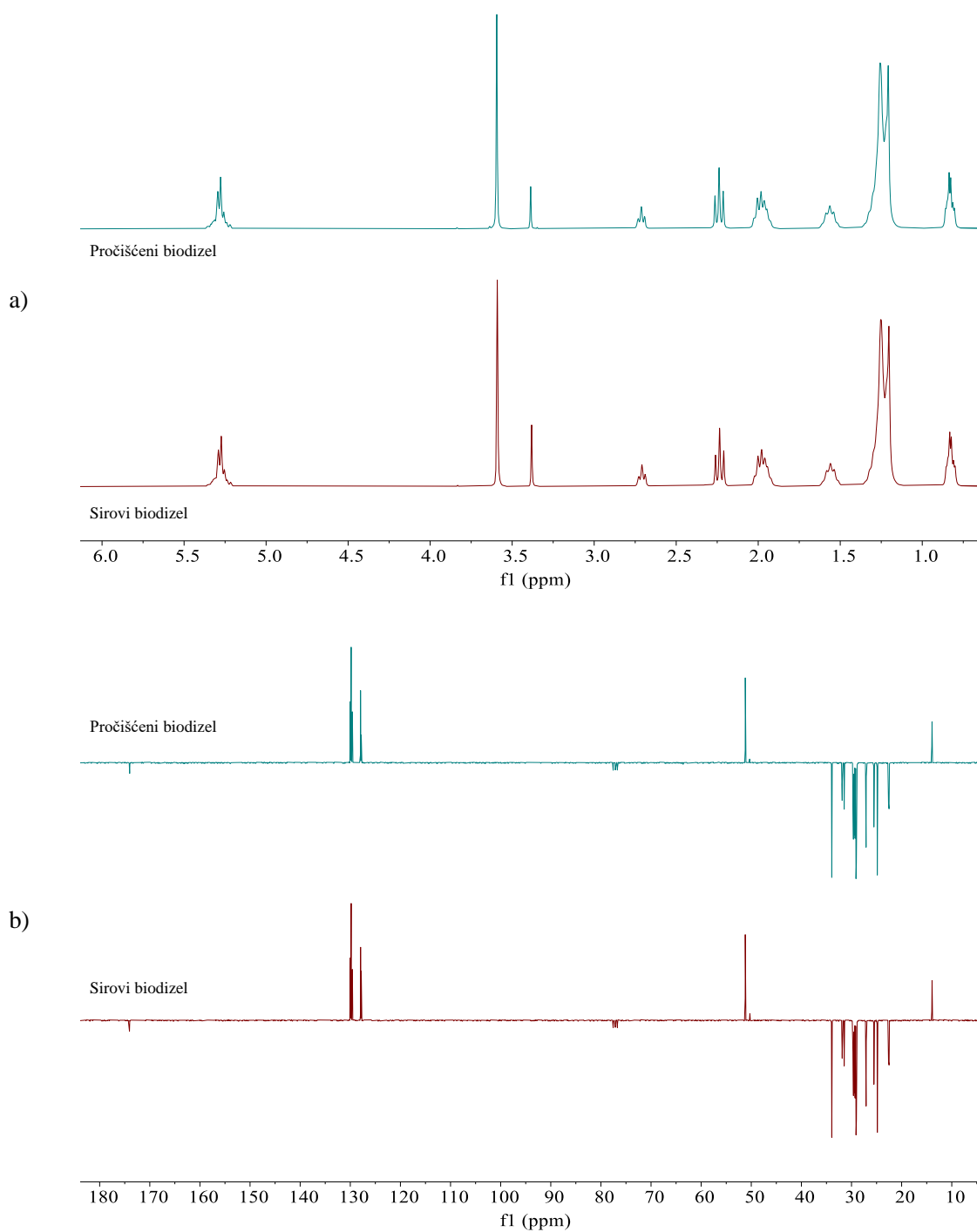
Slika 26. 2D NMR (HSQC) spektar biodizela nakon 30 minuta ekstrakcije (plitica A; $\varphi_v = 0,2$; $A_f = 0,02$ m/s)

Na Slici 27 prikazani su FTIR spektri sirovog biodizela te uzoraka biodizela prikupljenih tijekom ekstrakcije u istim uvjetima provedbe procesa (plitica A; $\varphi_v = 0,2$; $A_f = 0,02$ m/s). Na spektrima se mogu uočiti pikovi karakteristični za metilne estere masnih kiselina: $1742,43\text{ cm}^{-1}$ (C=O rastezanje), $1435,81\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 savijanje) i $1195,71\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OCH}_3$ rastezanje). Široki brijeg između 3000 i 3600 cm^{-1} , odgovara OH skupini alkohola (metanol i glicerol) a pik na $1031,78\text{ cm}^{-1}$ odgovara C-O rastezanju metanola prisutnog u biodizelu [36]. Intenzitet brijega (između 3000 i 3600 cm^{-1}) ne mijenja se tijekom ekstrakcije jer je koncentracija metanola znatno veća od koncentracije zaostalog glicerola. Jedina promjena koja se može uočiti na uvećanom dijelu područja otiska prsta je smanjenje intenziteta pika na $1031,78\text{ cm}^{-1}$ (metanol) s vremenom ekstrakcije, te nestanak pika na $988,87\text{ cm}^{-1}$ koji je karakterističan za glicerol [37]. Osim toga, uočava se pomak pika sa $1018,76\text{ cm}^{-1}$ (sirovi biodizel) na $1031,78\text{ cm}^{-1}$ (pročišćeni biodizel), što ukazuje na uklanjanje glicerola tijekom ekstrakcije.



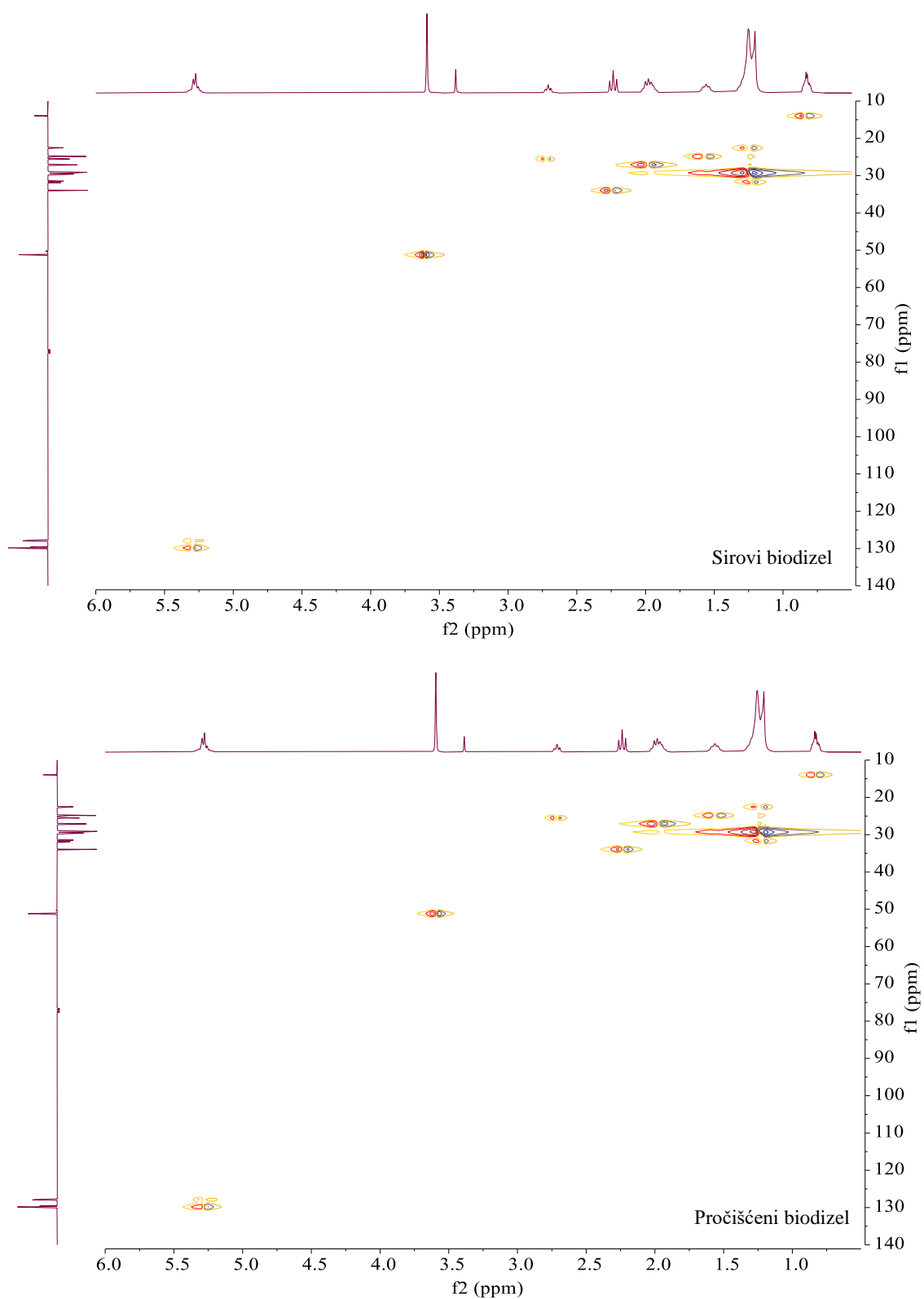
Slika 27. FTIR spektri biodizela tijekom ekstrakcije (plitica A; $\varphi_V = 0,2$; $Af = 0,02$ m/s)

Tijekom kontinuirane kolonske ekstrakcije pročišćeni biodizel sakupljan je u jedan spremnik. Na kraju svih provedenih eksperimenata uzet je uzorak mješavine pročišćenih biodizela te je analiziran. ^1H NMR i ^{13}C NMR te HSQC spektri sirovog biodizela i smjese pročišćenih biodizela prikazani su na Slikama 28 i 29. Usporedbom ^1H NMR spektara sirovog i pročišćenog biodizela može se uočiti da se intenzitet signala karakterističnog za metanol (3,38 ppm) nešto malo smanjio, što upućuje na malu topljivost metanola u odabranom otapalu. Smanjenje intenziteta signala karakterističnih za glicerol (63,57 ppm) i metanol (50,31 ppm) mogu se uočiti i na ^{13}C NMR spektrima pročišćenog biodizela.



Slika 28. ^1H NMR i ^{13}C NMR spektri sirovog i pročišćenog biodizela

Na 2D NMR spektrima se ne može uočiti razlika između sirovog i pročišćenog biodizela.



Slika 29. Usporedba HSQC spektara sirovog i smjese pročišćenih biodizela

4.4. Efikasnost ekstrakcije

Sirovi biodizel analiziran je plinskom kromatografijom. Maseni udjeli metilnog estera linoleinske kiseline, metilnih estera masnih kiselina (FAME), monoglicerida (MG), diglicerida (DG), triglicerida (TG), slobodnog i ukupnog glicerola su: 0,30; 96,9; 0,28; 0,06; < 0,01; 0,13 i 0,21. Koncentracije triglicerida i metilnog estera linoleinske kiseline nisu se promijenile nakon ekstrakcije. Rezultati analize uzoraka nakon ekstrakcije prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11. Koncentracija FAME i glicerida u biodizelu nakon ekstrakcije

| Plitica | $\varphi_d, \%$ | m_{DES}/m_{BD} | A_f, ms^{-1} | FAME, % | MG, % | DG, % | Slobodni glicerol, % | Ukupni glicerol, % |
|---------|-----------------|------------------|----------------|---------|-------|-------|----------------------|--------------------|
| A | 15,8 | 0,24 | 0,013 | 96,5 | 0,29 | 0,06 | 0,105 | 0,188 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,020 | 95,5 | 0,30 | 0,06 | 0,084 | 0,169 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,027 | 99,3 | 0,29 | 0,06 | 0,099 | 0,182 |
| | 20,0 | 0,32 | 0,020 | 96,8 | 0,29 | 0,05 | 0,076 | 0,157 |
| | 25,0 | 0,42 | 0,020 | 97,3 | 0,26 | 0,05 | 0,036 | 0,110 |
| B | 15,8 | 0,24 | 0,013 | 97,4 | 0,29 | 0,06 | 0,092 | 0,175 |
| | 15,8 | 0,24 | 0,020 | 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 | 0,32 | 0,020 | 98,5 | 0,29 | 0,06 | 0,074 | 0,157 |
| | 25,0 | 0,42 | 0,020 | 97,4 | 0,29 | 0,06 | 0,075 | 0,158 |

Udio FAME u većini uzoraka biodizela nakon ekstrakcije veći je od 96,5 %, čime je zadovoljen standard kvalitete (EN 14214). Standard kvalitete zadovoljen je i koncentracijama glicerida (TG < 0,2 %; DG < 0,2 % i MG < 0,7 %), udjelom metilnog estera linoleinske kiseline (< 12 %) te ukupnim sadržajem glicerola (< 0,25 %). Međutim, udio slobodnog glicerola veći je od maksimalno dozvoljenog (< 0,02 %). Efikasnost ekstrakcije bi se mogla povećati radom pri većim intenzitetima miješanja ili pri većem volumnom udjelu otapala. Provođenje eksperimenta u koloni veće aktivne visine (dulje vrijeme trajanja ekstrakcije) također bi moglo rezultirati porastom efikasnosti. Uočeno je da, osim ekstrakcije glicerola, pri nekim uvjetima provedbe procesa dolazi i do ekstrakcije metilnih estera masnih kiselina i nižih glicerida, što upućuje na njihovu djelomičnu topljivost u odabranom otapalu. Najveća efikasnost ekstrakcije glicerola (72,3 %) postignuta je pri najvećem volumnom udjelu otapala kada su korištene plitice

od nehrđajućeg čelika (plitice A). Pri tim je uvjetima došlo i do ekstrakcije nižih glicerida. Najveća efikasnost ekstrakcije glicerola u koloni s PETG pliticama postignuta je pri najvećem intenzitetu miješanja. Međutim, u tim je uvjetima došlo do smanjenja udjela FAME ispod 96,5 %, kao i smanjenja koncentracije DG. Topljivost FAME i nižih glicerida može se objasniti promjenom sastava otapala. Naime, tijekom ekstrakcije mijenja se sastav obje faze, što utječe na svojstva faza, topljivost različitih komponenata prisutnih u biodizelu sintetiziranom iz otpadnog jestivog ulja. Pri tome se mijenja i granica faza te površina izmjene tvari. Prisustvo površinski aktivnih tvari u biodizelu poput nižih glicerida kao ne-ionskih [38] te slobodnih masnih kiselina kao anionskih [39] površinski aktivnih tvari utječe na formiranje kapi. One djeluju kao emulzifikatori i tvari za poboljšanje disperzije, smanjujući međupovršinsku napetost, a time i veličinu kapi.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ukloniti glicerol iz sirovog biodizela pomoću eutektičkog otapala kontinuiranom kolonskom ekstrakcijom, čime bi se poboljšala njegova kvaliteta. Biodizel je sintetiziran kemijskom transesterifikacijom pomoću metanola i u prisustvu lužnatog katalizatora KOH. Ekstrakcija glicerola se odvijala u koloni s pulzirajućim pliticama (Karrovoj koloni), a korišteno je eutektičko otapalo kolin-klorid:etilen-glikol u omjeru 1:2,5, koje se pokazalo efikasnim za ekstrakciju. Kako bi se utvrdio utjecaj materijala plitica na učinkovitost ekstrakcije, korištene su plitice izrađene od nehrđajućeg čelika i od PETG-a. Istražen je i utjecaj uvjeta provedbe procesa poput masenog omjera otapala i biodizela te intenziteta miješanja.

Ispitivanjem fizikalnih i površinskih svojstava faza utvrđeno je da biodizel ima bolju sposobnost razlijevanja i radi smanjenja potrošnje otapala odabran je kao kontinuirana faza, a prijenosom tvari iz kontinuirane u disperznu fazu smanjena je sklonost sustava koalescenciji. Što se tiče materijala plitica, PETG karakterizira bolje močenje od čelika. Smanjeni intenzitet miješanja, veći volumni udio disperzne faze i korištenje plitica od PETG-a u odnosu na čelične imaju neznatan utjecaj na minimalnu i najučestaliju veličinu kapi, ali uzrokuju povećanje maksimalne veličine kapi. Porast intenziteta miješanja rezultira porastom specifične međufazne površine bez obzira na korišteni materijal plitica.

Na temelju rezultata kontinuirane ekstrakcije se može zaključiti da je pri upotrebi čeličnih plitica najveća efikasnost ekstrakcije postignuta za najveći volumni udio otapala, dok je pri upotrebi plitica od PETG-a efikasnost najveća kod najvećeg intenziteta miješanja. U oba slučaja je pretežito zadovoljen standard kvalitete vezan uz udio FAME, gliceride i ukupni glicerol, no isto se ne može reći za udio slobodnog glicerola, koji prelazi najveću propisanu vrijednost. Ukupni rezultati ukazuju na malo veću efikasnost ekstrakcije kod čeličnih plitica u usporedbi s pliticama od PETG-a. Na kraju, povećanjem volumnog udjela otapala, intenziteta miješanja, kao i aktivne visine kolone, moguće je poboljšati ekstrakciju i postići veću kvalitetu biodizela kao krajnjeg proizvoda.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

BD – biodizel

ChCl – kolin-klorid

DES – niskotemperaturna eutektička otapala (engl. *Deep Eutectic Solvents*)

DG – digliceridi

EG – etilen-glikol

FAME – metilni esteri masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Esters*)

FFA – slobodne masne kiseline (engl. *Free Fatty Acids*)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GC – plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*)

HBA – akceptor vodikove veze (engl. *Hydrogen Bond Acceptor*)

HBD – donor vodikove veze (engl. *Hydrogen Bond Donor*)

IL – ionske kapljevine (engl. *Ionic Liquids*)

LLE – ekstrakcija kapljevine-kapjevina (engl. *Liquid-liquid Extraction*)

MetOH – metilni alkohol, metanol

MG – monogliceridi

NMR – nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*)

PETG – polietilen tereftalat obogaćen glikolom

SFE – slobodna površinska energija (engl. *Surface Free Energy*)

TG – trigliceridi

Simboli

a – specifična međufazna površina, m^2/m^3

A – dupla amplituda (engl. *stroke*), m

d – promjer kapi, mm

d_{32} – srednji Sauterov promjer, mm

f – frekvencija, s^{-1}

$m_{\text{DES}}/m_{\text{BD}}$ – maseni omjer eutektičkog otapala i biodizela

t – vrijeme, min

V – volumen, mL

γ – međupovršinska napetost, mN/m

ε – disipacija energije, W/kg

η – dinamička viskoznost, Pa s

θ – kontaktni kut, $^\circ$

κ – električna provodnost, $\mu\text{S}/\text{cm}$

ρ – gustoća, kg/m^3

σ – površinska napetost, mN/m

φ_V – volumni udio, %

7. LITERATURA

- [1] Huang, D., Zhou, H., Lin, L., Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel, *Energy Procedia*, **16** (2012) 1874-1885.
- [2] Sakthivel, R., Ramesh, K., Purnachandran, R., Mohamed Shameer, P., A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **82** (2018) 2970-2992.
- [3] Bateni H., Saraeian A., Able C., A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading, *Biofuel Res. J.*, **15** (2017) 668-690.
- [4] Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. II. Svojstva reakcijskog produkta, kinetika procesa i bilance mase, *Kem. Ind.*, **63** (2014) 33-39.
- [5] Athar, M., Zaidi, S., A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* (2020) 104523.
- [6] ASTM Sets the Standard for Biodiesel, https://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html (pristup 12. lipnja 2022.)
- [7] What is Biodiesel?, https://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_biodiesel.php (pristup 9. lipnja 2022.)
- [8] Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije, *Kem. Ind.*, **63** (2014) 19-31.
- [9] What Is Biodiesel? Examining Its Pros and Cons, <https://www.motortrend.com/news/what-is-biodiesel-fuel-pros-cons/> (pristup 9. lipnja 2022.)
- [10] Vignesh, P., Pradeep Kumar, A. R., Ganesh, N. S., Jayaseelan, Sudhakar, K., Biodiesel and green diesel generation: an overview, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, **76** (2021) 1-16.
- [11] Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon, J.-M., Pugazhendhi, A., Awasthi, M. K., Kumar, D., Kumar, G., Yoon, J.-J., Yang, Y.-H., An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies, *Fuel*, **285** (2021) 119117.

- [12] Kamil, M., Ramadan, K. M., Olabi, A. G., Al-Ali, E. I., Ma, X., Awad, O. I., Economic, technical, and environmental viability of biodiesel blends derived from coffee waste, *Renewable Energy*, **147** (2020) 1880-1894.
- [13] Rajalingam, A., Jani, S. P., Senthil Kumar, A., Adam Khan, M., Production methods of biodiesel, *J. Chem. Pharm. Res.*, **8** (2016) 170-173.
- [14] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., Biodiesel separation and purification: A review, *Renewable Energy*, **36** (2011) 437-443.
- [15] Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M., Kannadasan, T., Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review, *J. Energy* (2013) 1-10.
- [16] Mota, C. J. A., Valorization of the glycerol by-product of biodiesel production, u: Luque, R., Melero, J. A., *Advances in biodiesel production: Processes and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012., str. 232-251.
- [17] Munoz, R. A. A., Fernandes, D. M., Santos, D. Q., Barbosa, T. G. G., Sousa, R. M. F., Biodiesel: Production, Characterization, Metallic Corrosion and Analytical Methods for Contaminants, u: Fang, Z., *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*, InTech, Rijeka, 2012., str. 138-148.
- [18] Berrios, M., Skelton, R. L., Comparison of purification methods for biodiesel, *Chem. Eng. J.*, **144** (2008) 459-465.
- [19] Pena-Pereira, F., Namieśnik, J., Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes, *ChemSusChem*, **7** (2014) 1784-1800.
- [20] Sattler, K., Feindt, H. J., *Thermal Separation Processes: Principles and Design*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995., str. 393-438.
- [21] Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu: Toplinski separacijski procesi, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str. 200-222.
- [22] Bubalo, M. C., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Metode priprave eutektičkih otapala, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, **11** (2016) 164-168.

- [23] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11060-11082.
- [24] Umar, A., Munir, M., Murtaza, M., Sultana, R., Riaz, M. A., Srinivasan, G. R., Firdous, A., Saeed, M., Properties and Green Applications Based Review on Highly Efficient Deep Eutectic Solvents, *Egypt. J. Chem.*, **63** (2020) 59-69.
- [25] Wachs, A., Benyamin, J., Semiat, R., Lewint, D. R., Control of a Pilot-Scale Karr Liquid-Liquid Extraction Column, *Computers chem. Engng.*, **21** (1997) 601-606.
- [26] Sincuba, N. D., Effect of tray design on the performance of a vibrating plate extraction column, Master's Thesis, Durban University of Technology, Durban, 2015.
- [27] Christo, R., Shen, S., Stevens, G. W., Effect of Plate Material on Dispersed-Phase Holdup in a Karr Reciprocating Plate Column, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **29** (2011) 800-822.
- [28] Škorić, I., Molekulska spektroskopija, nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [29] Gunzler, H., Gremlich, H.-U., Identifikacija tvari usporedbom spektara, u: Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 14-20.
- [30] Singh, M. K., Singh, A., Nuclear magnetic resonance spectroscopy, u: Characterization of Polymers and Fibres, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2021., str. 321-339.
- [31] Lindon, J. C., NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY TECHNIQUES | Multidimensional Proton, Worsfold, P. J., Townshend, A., Poole, C. F., Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier Academic Press, 2005., str. 350-357.
- [32] Frydman, L., Lupulescu, A., Scherf, T., Principles and Features of Single-Scan Two-Dimensional NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 9204-9217.
- [33] Forgács, E., Cserhádi, T., Gas chromatography, u: Lees, M., Food Authenticity and Traceability, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2003., str. 197-217.
- [34] Panahinia, F., Ghannadi-Maragheh, M., Safdari, J., Amani, P., Mallah, M. H., 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.
- [35] Kumar, A., Hartland, S., Unified Correlations for the Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 2682-2695.

- [36] Paul, K. K., Priyadarshi, D., Utilising FTIR and Gas chromatograph for optimizing lipid extraction for biodiesel production from domestic sewage sludge and food waste, *Res. J. Chem. Environ.*, **21** (2017) 26-36.
- [37] Danish, M., Mumtaz, M. W., Fakhar, M., Rashid, U., Response Surface Methodology Based Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process, *Chiang Mai J. Sci.*, **44** (2017) 1570-1582.
- [38] Sharma, K., Negi, S., Thakur, N., Kishore, K., Partial Glycerides - An Important Nonionic Surfactant for Industrial Applications: An Overview, *J. Biol. Chem. Chron.*, **3** (2017) 10-19.
- [39] Johansson, I., Svensson, M., Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6** (2001) 178-188.