

Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavima s biodizelom na bazi propilnog estera masnih kiselina

Turčić, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:453871>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Turčić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

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

Kandidat Nikola Turčić

Predao je izraden završni rad dana: 27. lipnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, znanstvena suradnica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Marko Rogošić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 2. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Turčić

**RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA U SUSTAVIMA S
BIODIZELOM NA BAZI PROPILNOG ESTERA MASNIH KISELINA
ZAVRŠNI RAD**

Mentor: dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, znan. sur.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, znan. sur.

izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna

prof. dr. sc. Marko Rogošić

Zagreb, srpanj 2024.

SAŽETAK

Primarni zadatak rada je proučiti faznu ravnotežu kapljevina-kapljevina u dvokomponentnim, pseudodvokomponentnim i pseudotrokomponentnim sustavima koji, uz biodizel – propilni ester masnih kiselina (eng. *fatty acid propyl ester*, FAPRE), čine glicerol, propanol i voda; spojevi koji su prisutni u smjesi produkata reakcije transesterifikacije kojom se biodizel sintetizira. Eksperimentalno je određena ravnoteža kapljevina-kapljevina pri 25 °C i atmosferskom tlaku, te su izmjerena fizikalna svojstva biodizela: gustoća, dinamička i kinematička viskoznost, napetost površine, točka kristalizacije, tecište i maglišće, svojstva važna za primjenu biodizela kao motornog goriva. Temperaturno ponašanje biodizela istraženo je tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize i polarizirajuće mikroskopije. Čistoća biodizela provjerena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Utvrđeno je da su sustavi propanol – FAPRE, propanol – voda, propanol – glicerol i voda – glicerol mješljivi u potpunosti, sustav glicerol – FAPRE potpuno je nemješljiv kao i sustav voda – FAPRE. Voda je pogodno otapalo za uklanjanje glicerola i propanola iz produktne smjese. Fizikalna svojstva biodizela ne zadovoljavaju trenutno važeće norme za dizelska goriva i djelomično zadovoljavaju važeću normu za biodizel.

Ključne riječi: transesterifikacija, ravnoteža kapljevina-kapljevina, propilni ester masnih kiselina

ABSTRACT

Liquid-liquid equilibrium in systems containing biodiesel based on fatty acid propyl ester

The primary goal of this investigation was determination of liquid-liquid equilibrium in pseudoternary systems consisting of fatty acid propyl esters (FAPRE) – biodiesel, glycerol, propanol and water; compounds present in product mixtures after synthesis of biodiesel by the transesterification reaction. Liquid-liquid equilibrium was experimentally measured at 25 °C and atmospheric pressure. Physical properties of biodiesel, such as dynamic viscosity, kinematic viscosity, density, surface tension, crystallization point, cloud point and pour point were also measured; these properties are important for the application of biodiesel as engine fuels. The temperature behavior of biodiesel was investigated by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and polarized light microscopy methods. The purity of biodiesel was determined using Fourier-transform infrared spectroscopy. Results show that the systems propanol – FAPRE, propanol – water, propanol – glycerol and water – glycerol are completely miscible, The systems water – FAPRE and FAPRE – glycerol are completely immiscible. Water can be used as a solvent for the removal of glycerol and propanol from the product mixture. The physical properties of biodiesel do not satisfy the regulations in force related to diesel fuels and partially satisfy the regulations in force related to biodiesel.

Key words: transesterification, liquid-liquid equilibrium, fatty acid propyl ester

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Esteri i njihova svojstva	2
2.2. Reakcija transesterifikacije	3
2.3. Ravnoteža kapljevina-kapljevina	4
2.4. Fazni dijagrami u trokomponentnim sustavima	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Materijali	10
3.1.1. Priprava dvokomponentnih i trokomponentnih sustava za određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina	10
3.1.2. Uzorci biodizela	10
3.2. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina	11
3.2.1. Određivanje mješljivosti u dvokomponentnim sustavima	11
3.2.2. Određivanje binodalne krivulje	11
3.2.3. Određivanje kalibracijske krivulje	11
3.2.4. Određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija u trokomponentnim sustavima	12
3.3. Karakterizacija biodizela	13
3.3.1. Gustoća	13
3.3.2. Kinematička viskoznost	13
3.3.3. Dinamička viskoznost	14
3.3.4. Fourier transformirana infracrvena spektroskopija (FTIR)	14
3.3.5. Termogravimetrija (TGA)	15
3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	16
3.3.7. Plinska kromatografija	17
3.3.8. Određivanje točke kristalizacije	18
3.3.9. Određivanje maglišta i tecišta	19

3.3.10. Mjerenje površinske napetosti.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Materijali	20
4.1.1. Trokomponentni sustavi biodizela	20
4.1.2. Biodizel	20
4.2. Ekstrakcijski eksperimenti	20
4.2.1. Mješljivost u dvokomponentnim sustavima.....	20
4.2.2. Binodalna krivulja	21
4.2.3. Kalibracijska krivulja	25
4.2.4. Ravnotežni sastavi i vezne linije	26
4.3. Karakterizacija biodizela.....	29
4.3.1. Gustoća.....	29
4.3.2. Kinematička viskoznost	30
4.3.3. Dinamička viskoznost	30
4.3.4. Fourier transformirana infracrvena spektroskopija (FTIR).....	31
4.3.5. Termogravimetrija.....	32
4.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	33
4.3.7. Plinska kromatografija	34
4.3.8. Točka kristalizacije	35
4.3.9. Određivanje tecišta i maglišta	37
4.3.10. Površinska napetost.....	37
5. ZAKLJUČAK	39
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	41
6.1. Simboli	41
6.2. Kratice	42
7. LITERATURA	43

1. UVOD

Svjetska potrošnja energije raste iz dana u dan. Velik dio te energije dobiva se izgaranjem fosilnih goriva što dovodi do štetnih posljedica za okoliš kao što su nastajanje stakleničkih plinova i onečišćenje zraka krutim česticama, sumporovim (SO_2) i dušikovim oksidima (NO_x). Neobnovljivost fosilnih goriva i njihovo štetno djelovanje na okoliš potiču istraživanje i razvoj alternativnih izvora energije. Jedan od takvih izvora čija se uporaba brzo povećava je biodizel. Biodizel se sve više primjenjuje kao zamjena klasičnom dizelskom gorivu zbog svoje obnovljivosti, netoksičnosti, biorazgradivosti, većeg cetanskog broja, manjeg sadržaja sumpora i manjih emisija štetnih tvari kao što su ugljikov dioksid (CO_2), ugljikov monoksid (CO), dizelske krute čestice i neizgorjeli ugljikovodici. Biodizel ne zahtijeva modifikacije motora što znači da se može upotrebljavati zajedno s fosilnim dizelom bez dodatnih troškova. [1]

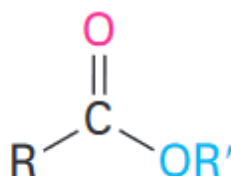
Najčešći način komercijalne proizvodnje biodizela je transesterifikacija, reakcija masti ili ulja s alkoholom uz prisutnost katalizatora pri čemu nastaju ester i glicerol. Alkohol se dodaje u suvišku kako bi se ravnoteža u reakciji pomakla prema nastajanju produkata. [2] Krajnji produkt te reakcije je dvofazni pseudotrokomponentni sustav u kojemu je donja faza bogata glicerolom, a gornja faza esterom. Budući da je svaki prirodni biodizel smjesa estera, obično se smatra pseudokomponentom. Neizreagirani alkohol, početno dodan u suvišku, raspodjeljuje se između te dvije faze. Proučavanja fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina važan su korak u razvoju procesne opreme za proizvodnju i pročišćavanje biodizela na industrijskoj razini. [3]

U ovom radu ispitana je ravnoteža kapljevina-kapljevina u dvokomponentnim, pseudodvokomponentnim i pseudotrokomponentnim sustavima čije su komponente voda, glicerol, propanol i biodizel (propilni esteri masnih kiselina). Mjerenja su provedena pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ i atmosferskom tlaku. Izmjerena su i fizikalna svojstva biodizela: gustoća, napetost površine, kinematička i dinamička viskoznost, fazni prijelaz kristalizacije te maglišće i tecište. Ponašanje biodizela pri različitim temperaturama ispitano je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC), termogravimetrijom (eng. *thermogravimetry*, TGA) i optičkom mikroskopijom s mogućnosti promatranja uzorka u termostatiranim uvjetima. Čistoća biodizela provjerena je primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR). Sastav biodizela određen je plinskom kromatografijom (eng. *gas chromatography*, GC).

2. OPĆI DIO

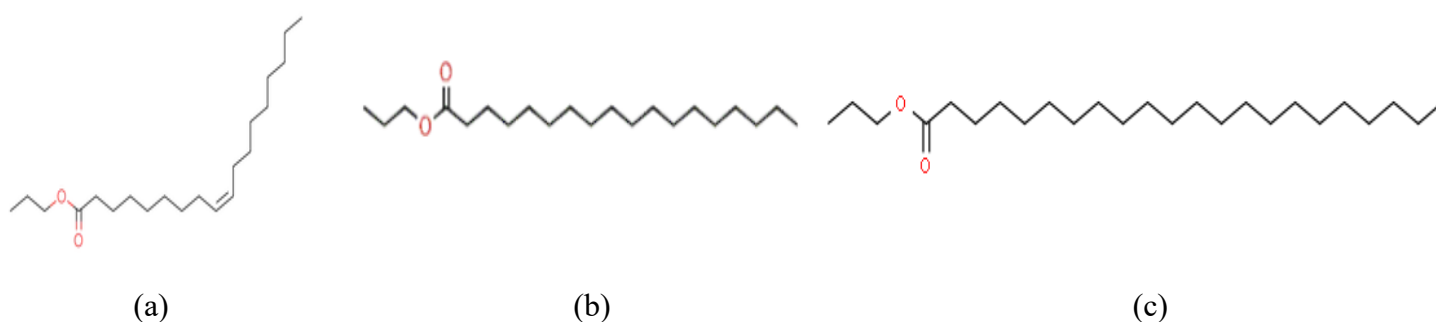
2.1. Esteri i njihova svojstva

Biodizel je smjesa koja se sastoji od monoalkilnih estera masnih kiselina. Općenito, esteri su derivati karboksilnih kiselina kojima je vodikov atom OH-skupine zamijenjen R-skupinom; ta skupina može biti alkilna (ugljikovodični lanac), a može sadržavati i benzenski prsten (fenil) (**Slika 1**). Esteri su rašireni u prirodi: odgovorni su za arome mnogih biljaka i prisutni su u životinjskim mastima i drugim biološki važnim molekulama. Primjenjuju se u industriji kao otapala (etil-acetat) i kao plastifikatori koji sprječavaju krhkost polimera i čine ih mekšim i fleksibilnijim (dialkilni ftalati).



Slika 1. Opća struktura estera karboksilne kiseline. [4]

Na **Slici 2** prikazane su strukture triju propilnih estera masnih kiselina koji su prisutni u biodizelu nastalog iz alkohola s trima C-atomima.



Slika 2. Primjeri propilnih estera masnih kiselina: (a) propil-oleat [7], (b) propil-stearat [8] i (c) propil-behenat [9]

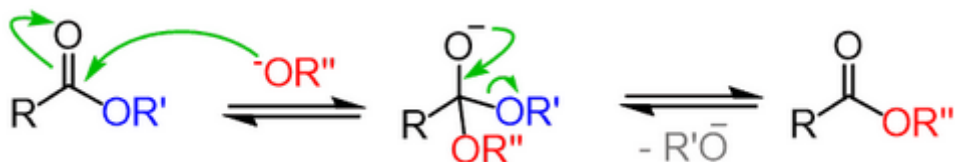
U esterima ne postoji vodikov atom direktno vezan na kisikov atom. Stoga se esteri ponašaju kao akceptori vodikove veze (eng. *hydrogen bond acceptor*; HBA); ne mogu stvarati vodikove veze međusobno, ali ih mogu stvarati s vodom. Posljedice takve strukture estera su niža vrelišta (slična aldehidima i ketonima) u odnosu na karboksilne kiseline s jednakim brojem ugljikovih

atoma i slabija topljivost u vodi. Topljivost estera u vodi pada s povećanjem broja ugljikovih atoma u molekuli, a talište i vrelište rastu. [4, 5]

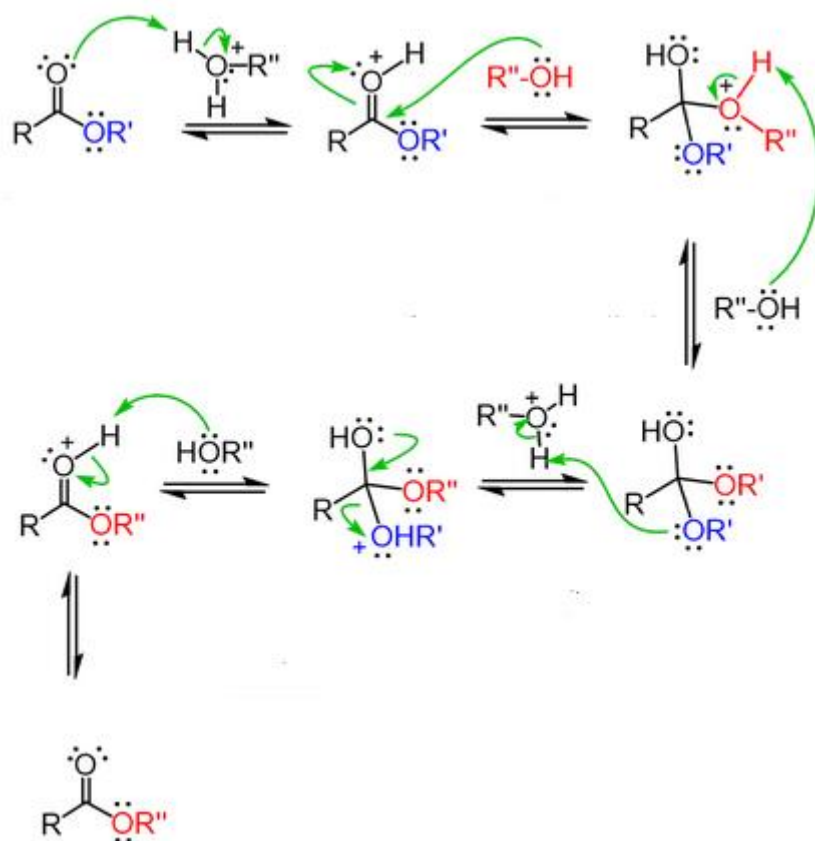
Esteri masnih kiselina (eng. *fatty acid esters*, FAE) su esteri koji nastaju reakcijom alkohola i masne kiseline. Mogu se proizvesti iz obnovljivih izvora poput biljnih ulja, otpadnih ulja, životinjskih masti i algi. Primjena različitih izvora rezultira nastajanjem estera različitih kemijskih struktura. Zbog velike molekulske mase netopljivi su u vodi i imaju visoka vrelišta. Kao gorivo najčešće se upotrebljavaju u mješavini (eng. *blend*) s fosilnim dizelom zbog nezadovoljavajućih svojstava tečnosti pri niskim temperaturama, poput točke zamućenja, temperature pri kojoj dolazi do formiranja kristala (eng. *cloud point*, CP) i točke tečenja, temperature ispod koje gorivo ne može teći. (eng. *pour point*, PP). [6]

2.2. Reakcija transesterifikacije

Biodizel se komercijalno najčešće proizvodi reakcijom transesterifikacije (alkoholize). Transesterifikacija je reakcija ulja ili masti s alkoholom pri čemu nastaju esteri i glicerol. Sastoji se od triju [10] reverzibilnih i uzastopnih reakcija u kojima iz triglicerida postupno nastaju digliceridi, monogliceridi i naposljetku glicerol te odgovarajući esteri u svakom koraku reakcije. Reakcija prati kinetiku pseudo-prvog reda u suvišku alkohola i kinetiku drugog reda pri manjim količinama alkohola. [11] Zbog reverzibilne prirode reakcije, alkohol se na početku reakcije dodaje u suvišku kako bi se kemijska ravnoteža u reakciji pomakla prema nastajanju produkata. Za ubrzavanje reakcije upotrebljavaju se bazični (Slika 3a.) i kiseli (Slika 3b.) katalizatori. Bazični katalizatori poput natrijeva i kalijeve hidroksida primjenjuju se češće jer je reakcija transesterifikacije u prisutnosti bazičnog katalizatora oko 4000 puta brža od reakcije u kojoj je primijenjen kiseli katalizator. [10, 11]



Slika 3a. Mehanizam transesterifikacije uz bazični katalizator. [2]



Slika 3b. Mehanizam transesterifikacije uz kiseli katalizator. [2]

2.3. Ravnoteža kapljevina-kapjevina

Fazna ravnoteža kapljevina-kapjevina je u osnovi projektiranja i razvijanja ekstrakcijskih procesa koji zbog manjeg utroška energije, manjih dimenzija procesne opreme i mogućnosti primjene u blagim uvjetima tlaka i temperature sve više zamjenjuju destilacijske procese. Sustav u ekstrakcijskom procesu može se sastojati od više faza između kojih se odvija prijenos tvari. Takav sustav približava se stanju ravnoteže pri čemu brzina približavanja ravnotežnom stanju ovisi o pokretačkoj sili, u ovom slučaju razlici koncentracija, međufaznoj površini i otporima prijenosu koji su izraženi pomoću koeficijenata prijenosa. Uvjet uspostave fazne ravnoteže je zadovoljenje osnovnih zakona termodinamike od kojih je prvi u nizu nulti zakon termodinamike:

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

temperature kapljevitih faza I i II jednake su u ravnotežnom stanju.

Sljedeći zakon koji treba zadovoljiti je prvi zakon termodinamike koji opisuje bilance tvari i energije u sustavu; množina tvari je konstantna tijekom uspostavljanja stanja ravnoteže:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II}, \quad (2)$$

gdje F predstavlja ukupni ulaz tvari, nk broj komponenata, a n_i množinu pojedine komponente. Značenje prethodne jednadžbe je sljedeće: cjelokupna tvar koja se nalazi u zatvorenom ili izoliranom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljeviti faza u ravnoteži. Isto vrijedi i za svaku pojedinu komponentu, uz uvjet da ne dolazi do kemijskih ili elektrokemijskih reakcija u sustavu.

$$n^F z_i^F = n_i x_i^I + n_i x_i^{II}. \quad (3)$$

x_i predstavlja molarni udio komponente i , dok je z_i molarni udio komponente i u cijelom sustavu.

Zadovoljene su i bilance tvari za pojedine faze koji se mogu prikazati sumom molarnih udjela:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1. \quad (5)$$

U izoliranom sustavu bilanca energije glasi:

$$H^F = H^I + H^{II} \quad (6)$$

dok u sustavu koji izmjenjuje toplinu (Q) s okolinom, odnosno zatvorenom sustavu glasi:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q. \quad (7)$$

Drugi zakon termodinamike daje maksimum entropije (S) kao uvjet ravnoteže izoliranog sustava:

$$S = \max, \quad (8)$$

$$dS = 0. \quad (9)$$

Istoznačni skup kriterija u višekomponentnom sustavu koji se razdvaja na dvije kapljevite faze piše se kao:

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II}, \\ p^I &= p^{II}, \\ \mu^I &= \mu^{II}, \end{aligned} \quad (10)$$

gdje T predstavlja temperaturu, p tlak, a μ kemijski potencijal, odnosno parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju pojedine komponente u smjesi. U zatvorenim sustavima pri konstantnom tlaku i temperaturi uvjet ravnoteže je minimalna vrijednost Gibbsove energije:

$$G = \min, \quad dG = 0. \quad (11)$$

Za dvokomponentni sustav koji se razdvaja na dvije komponente vrijedi:

$$g = \Psi g^I + (1 - \Psi) g^{II} = \Psi (x_i^I \mu_i^I + x_i^{II} \mu_i^{II}) + (1 + \Psi) (x_i^I \mu_i^I + x_i^{II} \mu_i^{II}) = \min. \quad (12)$$

Ψ je molarni udio kapljevite faze I. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina stoga se može proračunati traženjem globalnog minimuma molarne Gibbsove energije kao funkcije x_i^I , x_i^{II} i Ψ , no u većini slučajeva rješava se ekvivalentan sustav jednadžbi (10), $\mu^I = \mu^{II}$ zajedno s uvjetima bilance.

Jednakost kemijskih potencijala, $\mu^I = \mu^{II}$ može se uvođenjem standardnih kemijskih potencijala (μ_i°) i aktivnosti (a) raspisati na sljedeći način:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ + R T \ln a_i \\ \mu_i^I + R T \ln a_i^I &= \mu_i^{II} + R T \ln a_i^{II}. \end{aligned} \quad (13)$$

R predstavlja opću plinsku konstantu, $R = 8,314 \text{ J/ (K mol)}$.

Standardno stanje jednako je za obje faze:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (14)$$

iz čega slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II}, \quad (15)$$

odnosno:

$$a_i^I = a_i^{II}. \quad (16)$$

Zaključno, uvjet ravnoteže može se prikazati kao jednakost aktivnosti komponenata u pojedinim fazama.

Uvođenjem koeficijenta aktivnosti, a_i^I :

$$a_i^I = x_i \gamma_i \quad (17)$$

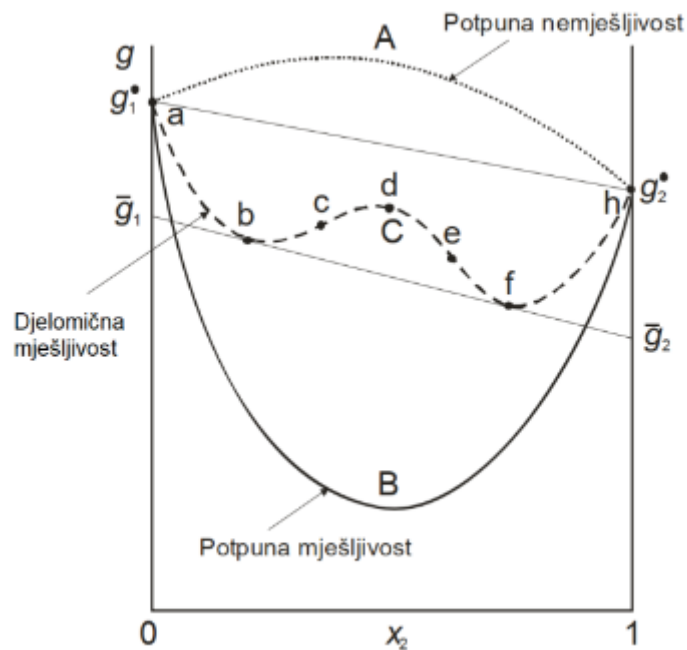
jednadžba fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina prelazi u osobito prikladan oblik:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}. \quad (18)$$

Jednadžba (18) može se prikazati u obliku koeficijenta raspodjele, K_γ :

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \quad (19)$$

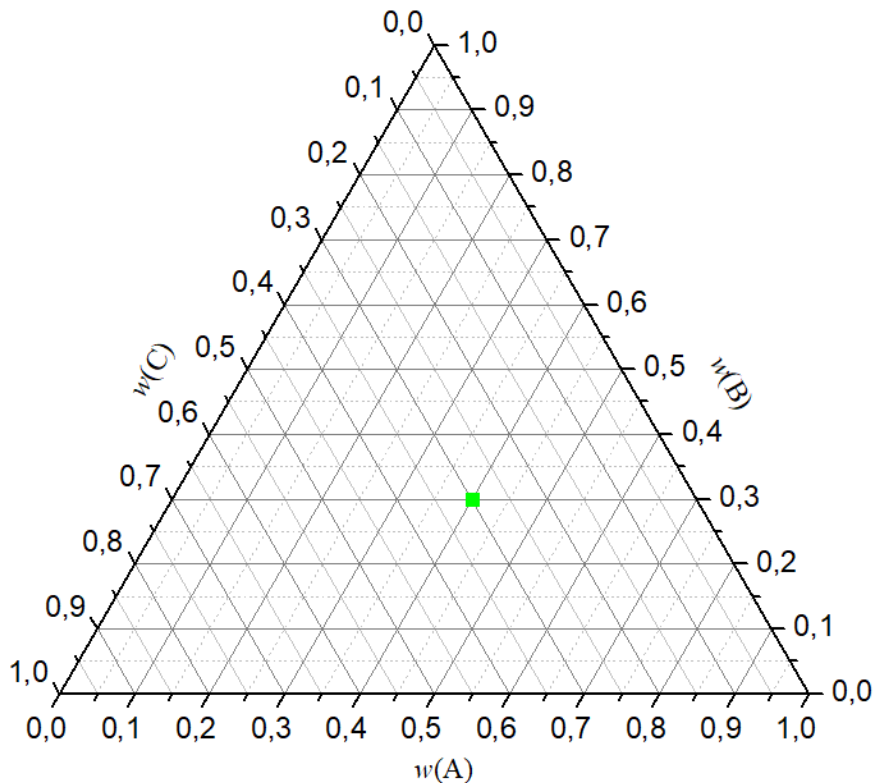
Postoje tri osnovna oblika ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu koji su grafički prikazani na **Slici 4**. Ako se Gibbsova energija dvokomponentnog sustava snižava u odnosu na čiste komponente u cijelom području sastava (puna linija, B), govori se o potpuno mješljivim tvarima, ako miješanjem raste Gibbsova energija dvokomponentnog sustava u odnosu na čiste komponente (točkasta linija, A), otopina će postati nestabilna, tj. komponente su nemješljive. Treći slučaj je djelomična mješljivost komponenata: u određenim sastavima (crtkana linija, C, između točaka a i b i točaka f i h.) komponente su mješljive, dok su u drugom području sastava nemješljive (crtkana linija, C, između točaka b i f).



Slika 4. Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu; A (točkasta linija) – potpuno nemješljive komponente, B (puna linija) – potpuno mješljive komponente, C (crtkana linija) – djelomično mješljive komponente.

2.4. Fazni dijagrami u trokomponentnim sustavima

Čest način prikaza ravnoteže kapljevina-kapljevina jest trokutni dijagram u obliku jednakokračnog ili jednakostraničnog trokuta (Slika 5).



Slika 5. Shema jednakostraničnog trokutnog dijagrama u kojem je sastav izražen masenim udjelom: udio komponente A očitava se iz baze trokuta, komponente B iz desne stranice, a komponente C iz lijeve stranice trokuta. Sastav točke označene zelenom bojom je $w(A)=0,4$, $w(B)=0,3$ i $w(C)=0,3$.

Kod fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima, u trokutnim dijagramima često se uočavaju područja potpune i djelomične mješljivosti komponenata sustava. Mješljivost više ovisi o temperaturi nego o tlaku. Ovisno o komponentama u sustavu, moguće je dobiti različite oblike dijagrama (I – VI) koji su prikazani na **Slici 6.**, a koji se prema Treybalovoj podijeli, [12] dijele na četiri tipa ternarnih sustava koji pokazuju djelomičnu mješljivost komponenata u kapljevitom stanju pri određenoj temperaturi:

- Tip I: Sustav s jednim parom djelomično mješljivih komponenti
- Tip II: Sustav s dva para djelomično mješljivih komponenti
- Tip III: Sustav s tri para djelomično mješljivih komponenti
- Tip IV: Sustav s pojavom čvrste faze

Dijagram I (tip I): Kapljevine A i B djelomično su mješljive; parovi AC i AB potpuno su mješljivi. Dvofazno je područje označeno brojem 2. U dijagram je ucrtana binodalna krivulja koja razdvaja jednofazno i dvofazno područje. Ucertane su i vezne linije koje spajaju sastave dviju ravnotežnih faza i prolaze kroz točku početnog sastava smjese. Ako se sastav smjese nalazi ispod binodalne krivulje, smjesa se po veznoj liniji razdvaja na dvije ravnotežne faze. U točki KT (kritična točka) sastavi ravnotežnih faza su jednaki.

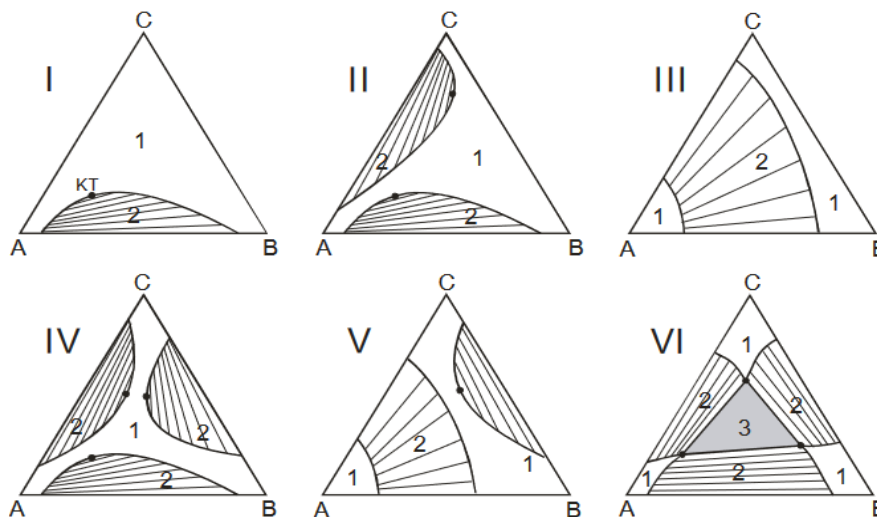
Dijagram II (tip II): Kapljevine B i C su potpuno mješljive, parovi AB i AC su djelomično mješljivi. U sustavu postoje dvije neovisne binodalne krivulje.

Dijagram III (tip II): Kapljevine B i C su potpuno mješljive, parovi AB i AC su djelomično mješljivi. Preklapaju se područja djelomične mješljivosti.

Dijagram IV (tip III): Sva tri para kapljevina djelomično su mješljivi, ali se područja ne preklapaju.

Dijagram V (tip III): Sva tri para kapljevina djelomično su mješljiva. Područja nemješljivosti parova AB i AC preklapaju se.

Dijagram VI (tip III): Sva tri para kapljevina djelomično su mješljiva i sva se područja mješljivosti preklapaju. U sustavu postoji trofazno područje označeno brojem 3. Točke čiji se ukupni sastavi nalaze unutar trofaznoga područja razdvajaju se na faze čiji su sastavi označeni crnim točkama. [13]



Slika 6. Shematski prikaz područja potpune i djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Priprava sustava za određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina

Za pripravu sustava za određivanje ravnoteže upotrijebljene su kemikalije navedene u **Tablici 1**. Voda Milipore dobivena je iz uređaja Milipore koji pomoću reverzno-osmotske membrane i elektrodeionizacijskog modula smanjuje količinu organskih i mineralnih onečišćenja. Dvokomponentni, pseudodvokomponentni i pseudotrokomponentni sustavi pripremljeni su pipetiranjem određene količine komponente u prethodno izvaganu praznu staklenu bočicu od 10 mL s čepom za organska otapala. Bočica je izvagana (analitička vaga Radwag AS 220.RS s preciznošću $\pm 0,0001$) nakon dodatka svake komponente. Iz razlika odvaga izračunat je stvarni maseni udio komponenata u smjesi.

Tablica 1. Popis kemikalija za pripravu istraživanih sustava

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća (%)	CAS oznaka	Molarna masa (g/mol)
propanol	Lach:ner	99,94	71-23-8	60,10
glicerol	Lach:ner	99,43	56-81-5	92,10
voda Milipore	FKIT	/	/	18,02
FAPRE	FKIT	97,50	/	344,33

3.1.2. Uzorci biodizela

Biodizel je dobiven reakcijom transesterifikacije uz bazični katalizator, opisanom u poglavlju 2.2. u Zavodu za naftno i petrokemijsko inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Biodizel u ovom istraživanju je propilni ester masnih kiselina, sintetiziran iz otpadnog ulja i propilnog alkohola (propanola) uz KOH kao katalizator. KOH je prije reakcije sinteze zbog svoje higroskopsnosti sušen 30 min pri 100 °C. Sastav biodizela nakon pročišćavanja određen je ^1H NMR spektroskopijom u Centru za NMR Instituta Ruđer Bošković i prikazan je u **Tablici 2**.

Tablica 2. Čistoća biodizela.

Komponenta	FAPRE	neizreagirano ulje
Udio (%)	97,5	2,5

3.2. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina

Svi ekstrakcijski eksperimenti u pseudotrokomponentnim sustavima provedeni su u Laboratoriju za termodinamiku realnih sustava Zavoda za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

3.2.1. Određivanje mješljivosti u dvokomponentnim i pseudodvokomponentnim sustavima

Međusobna mješljivost komponenata određena je u dvokomponentnim ili pseudodvokomponentnim sustavima voda – FAPRE, voda – propanol, voda – glicerol, propanol – FAPRE, propanol – glicerol te glicerol – FAPRE. Mješljivost je određena u cijelom području sastava, tj. 0 – 100 % masenog udjela komponente u sustavu, titracijskom metodom [14] pri čemu su ravnotežni sastavi određeni gravimetrijski (vaganjem) (analitička vaga Radwag AS 220.RS s preciznošću $\pm 0,0001$). U izvaganu praznu bočicu od 10 mL pipetom je dodana određena količina prve komponente i opet izvagana. Prva komponenta je zatim titrirana drugom komponentom do pojave zamućenja, odnosno pojave druge faze u sustavu. Nakon titracije, sustav s obje komponente ponovno je izvagan. Iz razlike odvaga prve i druge komponente izračunat je maseni udio obje komponente što predstavlja točku međusobne maksimalne topljivosti komponenata.

3.2.2. Određivanje binodalne krivulje

Binodalna krivulja određena je u sustavima propanol – glicerol – FAPRE , propanol – voda – FAPRE i glicerol – voda – FAPRE titracijskom metodom [14] pri čemu su ravnotežni sastavi određeni gravimetrijski (vaganjem) (analitička vaga Radwag AS 220.RS s preciznošću $\pm 0,0001$). U izvaganu praznu bočicu od 10 mL pipetom je dodana određena količina prve komponente i opet izvagana. Nakon toga dodana je određena količina druge komponente i izvagana. Tako pripremljen dvokomponentni (ili pseudodvokomponentni) sustav titriran je trećom komponentom ili pseudokomponentom do pojave zamućenja, odnosno druge faze u sustavu. Iz razlike odvaga komponenata izračunati su maseni udjeli komponenata u sustavu.

3.2.3. Određivanje kalibracijske krivulje

Kalibracijska krivulja određena je za sustav voda – glicerol. Pripremljene su dvokomponentne smjese vode i glicerola sastava prikazanog u **Tablici 3**. Otopine su pripremljene pipetiranjem određene količine glicerola u prethodno izvaganu praznu bočicu od 10 mL. Glicerolu je zatim

dodana određena količina vode i bočica je ponovo izvagana. Iz razlike odvaga izračunat je stvarni sastav dvokomponentnog sustava. Pripremljenim otopinama je za dobivanje veće preciznosti indeks loma izmjeren tri puta na Abbeovu refraktometru (Kern ORT 1RS, mjerni raspon 1,3000 – 1,7000 s točnošću $\pm 0,0002$). Mjerenja su izvedena pri temperaturi 25 °C pri čemu je stalna temperatura održavana termostatom (tip NBE WEB MLW). Uzorak je nanesen staklenom pipetom u tankom sloju na površinu donje prizme refraktometra. Pomoću vijaka položaj granice tamnog i svijetlog područja izoštren je i namješten u sjecište dijagonala unutar vidnog polja, te je vrijednost indeksa loma očitana direktno s ljestvice refraktometra. Prve tri decimale očitaju se s ljestvice, dok se četvrta decimala procjenjuje. Za crtanje kalibracijske krivulje (prikaz ovisnosti udjela glicerola, w , o indeksu loma, n_D) izračunata je srednja vrijednost indeksa loma, n_D .

Tablica 3. Sastavi dvokomponentnog sustava voda – glicerol za određivanje kalibracijske krivulje.

w(glicerol)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
w(voda)	0,9	0,8	0,6	0,4	0,2

3.2.4. Određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija u pseudotrokomponentnim sustavima

Za određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija u sustavima propanol – glicerol – FAPRE i propanol – voda – FAPRE najprije su pripremljene pseudotrokomponentne smjese u nemješljivom području sastava, ispod binodalne krivulje. U izvaganu praznu bočicu od 10 mL pipetom je dodana određena količina prve komponente i opet izvagana. U bočicu su zatim dodane druga i treća komponenta uz vaganje nakon dodatka svake komponente. Iz razlika odvaga izračunat je stvarni maseni udio komponenata u smjesi. Smjese su zatim miješane na magnetskoj miješalici (magnetska miješalica LLG uniSTIRRER 3 s grijanjem) 30 min na 1000 okretaja/min pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Nakon miješanja, smjese su ostavljene dva sata pri 25 °C i atmosferskom tlaku kako bi se ravnotežni kapljevit slojevi odvojili. Slojevi su zatim razdvojeni, izvagani i stavljeni u pećnicu da komponenta s najnižim vrelištem ispari, te ponovo izvagani. Naposljetku, ravnotežni sastavi faza dobiveni su iz mase isparene komponente i primjenom trokutnog dijagrama.

U pseudotrokomponentnom sustavu FAPRE – voda – glicerol zbog potpune nemješljivosti parova komponenata FAPRE – voda i FAPRE – glicerol, primijenjena je refraktometrija za

određivanje ravnotežnih sastava. Pripremljene su pseudotrokomponentne smjese istim postupkom kao i za prethodne sustave te podvrgnute ekstrakciji u istim uvjetima i ostavljene na razdvajanju. Izmjeren je indeks loma glicerolne faze u triplikatu, te su iz srednje vrijednosti indeksa loma primjenom jednadžbe kalibracijske krivulje izračunati maseni udjeli glicerola i vode u sloju. Vezne linije dobivene su provlačenjem pravca kroz točku početnog sastava i točku sastava glicerolne faze.

3.3. Karakterizacija biodizela

Kako bi se dobio uvid u primjenjivost čistog biodizela kao pogonskog goriva u motorima i usporedila njegova fizikalna svojstva s vrijednostima propisanim važećim normama, izmjerena su sljedeća fizikalna svojstva: gustoća, kinematička viskoznost, dinamička viskoznost, površinska napetost, maglišće, tečište i fazni prijelaz kristalizacije. Biodizel je analiziran FTIR-om i plinskom kromatografijom kako bi se otkrile moguće nečistoće, a toplinska postojanost biodizela ispitana je DSC-om i TGA-om.

3.3.1. Gustoća

Gustoće su izmjerene u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Gustoća ispitivanog biodizela – propilni ester masnih kiselina mjerena je pri 15, 20 i 25 °C pomoću denzitometra Anton Paar DMA 35 Version 4 s funkcijom mjerenja temperature. Određeni volumen uzorka stavlja se u borosilikatnu staklenu cijev U-oblika koja je pobuđena tako da vibrira pri svojoj karakterističnoj frekvenciji. Karakteristična frekvencija mijenja se s gustoćom uzorka, stoga se određivanjem te frekvencije može izračunati gustoća uzorka. Gustoća uzorka očitana je pomoću instrumenta pri 15, 20 i 25 °C.

3.3.2. Kinematička viskoznost

Kinematička viskoznost biodizela izmjerena je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenja su provedena viskozimetrom s U-cijevi (Fungilab CV004-106) pri temperaturi 40 °C. Temperatura je održavana pomoću termostata. Uzorak je uliven u cijev viskozimetra i pomoću štoperice je izmjereno njegovo vrijeme putovanja između dva proširenja na drugom kraku U-cijevi viskozimetra. Mjerenje je zbog dobivanja veće preciznosti ponovljeno pet puta. Kinematička viskoznost izračunata je iz srednje vrijednosti vremena i kalibracijske konstante instrumenta pri 40 °C koja se nalazi u priručniku instrumenta.

3.3.3. Dinamička viskoznost

Dinamička viskoznost biodizela izmjerena je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenje je provedeno reometrom TA Instruments Discovery HR30. Uzorak biodizela nanese se na donju ploču instrumenta tako da ju pokrije u cijelosti i namjeste se parametri mjerenja (temperatura, razmak između ploča) te se pokreće analiza. Mjerenje je provedeno pri temperaturi 40 °C i razmaku ploča 0,5 mm, napravljenih od nehrđajućeg čelika. Promjer dviju ploča između kojih se nanosi uzorak biodizela je 40 mm.

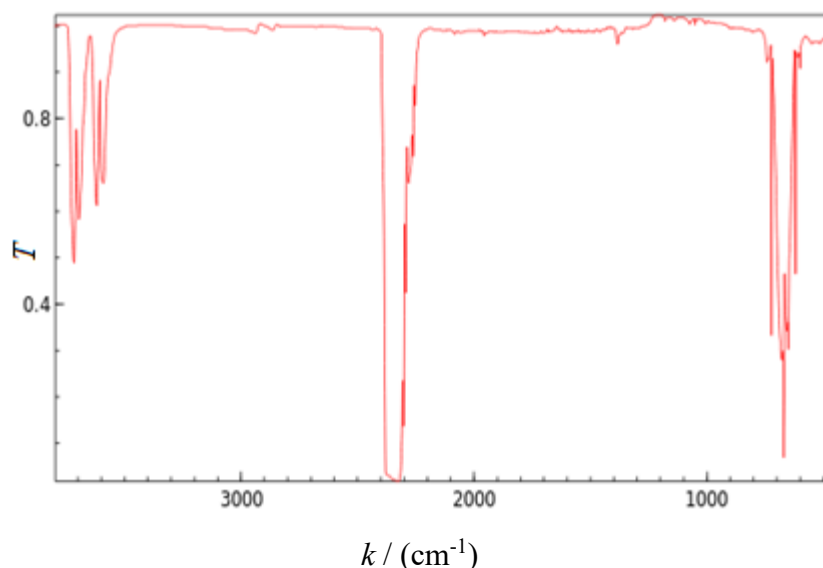
3.3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Mjerenja su provedena u Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci biodizela podvrgnuti su FTIR-analizi u rasponu valnih brojeva od 650 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹ na instrumentu Spectrum One FT-IR Spectrometer.

FTIR je analitička tehnika kojom se određuju infracrveni apsorpcijski ili transmisijski spektri nekog uzorka. Uzorak može biti u čvrstom, kapljevitom ili plinovitom stanju. FTIR se temelji na interakciji molekula, točnije kemijskih veza u molekuli s infracrvenim zračenjem. Kada se uzorak izloži infracrvenom zračenju, apsorbirat će dio ulaznog zračenja u područjima (frekvencijama) u kojima njegove kemijske veze vibriraju. Vibracijske frekvencije obično se prikazuju kao valni broj, odnosno broj valova u jediničnoj duljini. Najčešća mjerna jedinica valnog broja je cm⁻¹. Rezultat FTIR-analize jest apsorpcijski ili emisijski spektar uzorka koji najčešće prikazuje apsorbanciju uzorka, A , (omjer intenziteta zračenja prije i poslije prolaska kroz uzorak) ili postotak transmitancije, T , (udio zračenja koji je prošao kroz uzorak). Veza između apsorbancije i transmitancije prikazana je sljedećom jednačinom:

$$A = -\log (\% T) \quad (20)$$

U dobivenim spektrima vidljivi su pikovi karakteristični za svaku vrstu kemijske veze prisutnu u spoju. Pravilnom interpretacijom spektara moguće je odrediti različite kemijske veze i funkcijske skupine koje čine neku tvar. [15] Na spektru prikazanom na **Slici 7**, vidljivi su karakteristični signali ugljikova dioksida na ~2350, ~680 i ~3600 cm⁻¹. [16]



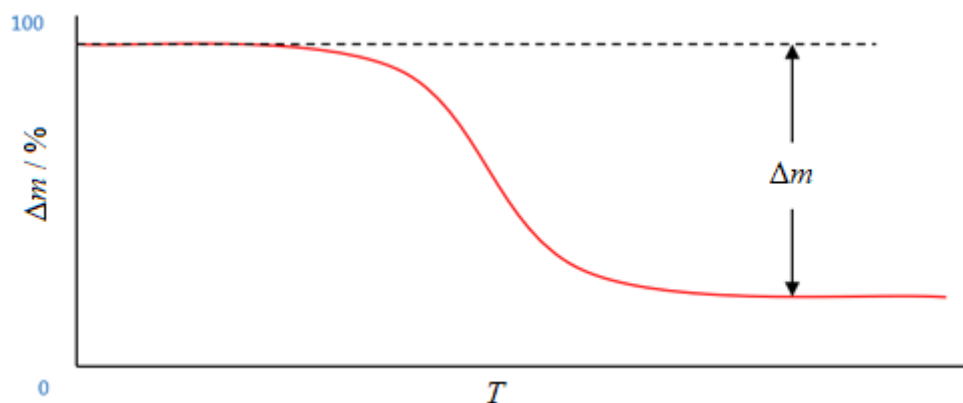
Slika 7. Infracrveni spektar ugljikova dioksida: na x -osi prikazan je valni broj, a na y -osi transmitancija.

3.3.5. Termogravimetrija

Termogravimetrijska mjerenja provedena su u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Termogravimetrija je analitička tehnika u kojoj se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u kontroliranim uvjetima. Cilj metode je dobivanje podataka o termičkoj stabilnosti i sastavu uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. S obzirom na način rada, termogravimetriju je moguće podijeliti na izotermnu (prati se promjena mase uzorka ovisno o vremenu uz konstantnu temperaturu) i neizotermnu (dinamičku) kod koje se uzorak zagrijava određenom brzinom.

Temperaturno područje je od sobne temperature do ~ 1600 °C što omogućuje praćenje razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala. Moderni TGA-uređaji sastoje se od termovage, grijaćeg prostora, temperaturnog programatora i jedinice za akviziciju podataka. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove dekompozicije pri kojoj nastaju plinoviti i kruti produkti. Odvajanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka mase koji se manifestira padom mase na prikazu ovisnosti mase uzorka o temperaturi, termogravimetrijskoj krivulji. Na **Slici 8.** prikazana je termogravimetrijska krivulja za jednostupanjsku reakciju razgradnje, vidljiv je nagli pad mase uzorka što je znak da se uzorak razgradio. [17]



Slika 8. Prikaz termogravimetrijske krivulje za jednostupanjsku reakciju razgradnje. [17]

Mala količina uzorka biodizela (oko 13 mg) dodana je u čistu keramičku posudicu i stavljena u komoru za grijanje instrumenta Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Na povezanom računalu namješten je temperaturni interval (30 °C – 700 °C) i pokrenuta je analiza. Mjerenje je provedeno dva puta, a nakon svakog mjerenja posudica je žarena pomoću plamenika oko 30 sekundi kako bi se uklonile zaostale nečistoće.

3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

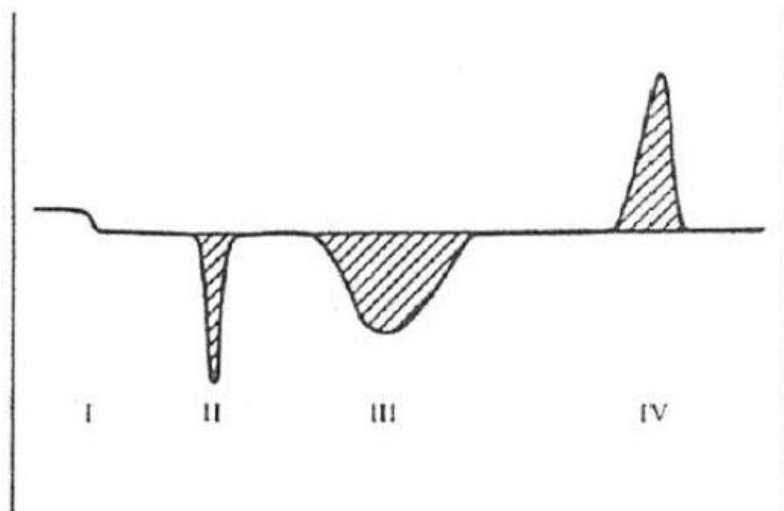
Mjerenja su provedena u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. DSC-analiza provedena je na istom instrumentu kao i TGA-analiza, Mettler Toledo TGA/DSC 3+.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je termoanalitička tehnika kod koje se kontinuirano prati razlika temperature uzorka i referentnog materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u kontroliranim uvjetima. Upotrebljava se za karakteriziranje toplinskih transformacija (dehidracije, promjene u strukturi, razgradnje) i često se kombinira s termogravimetrijom (TGA). Metoda se primjenjuje u temperaturnom rasponu od –150 °C do 725 °C.

Princip rada je sljedeći: zagrijavanjem uzorka dolazi do promjena praćenih primanjem ili oslobađanjem topline, tj. smanjenja ili povećanja temperature u odnosu na temperaturu referentnog materijala koji se grije u istim uvjetima.

Rezultat DSC-analize je krivulja koja prikazuje ovisnost toplinskog toka ili razlike temperatura referentnog materijala i uzorka o temperaturi ili vremenu zagrijavanja. **Slika 9.** prikazuje DSC-krivulju s toplinskim transformacijama. [17] Signal I prikazuje pretvorbu drugog reda, II je

endoterman signal (taljenje ili fuzija), III je endoterman signal (reakcija disocijacije ili sublimacija), a IV je egzoterman signal (npr. kristalizacija).



Slika 9. Tipična DSC-krivulja: brojevima I – IV označene su toplinske transformacije.

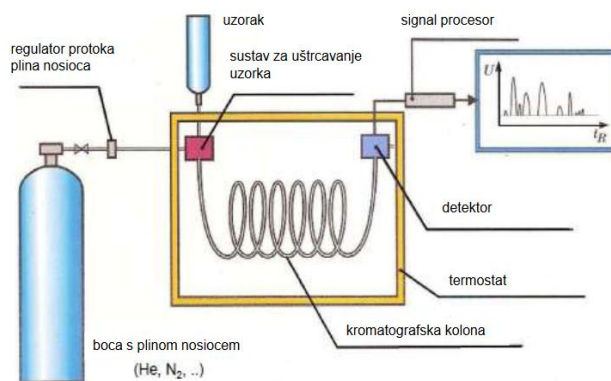
Toplinsko ponašanje ispitivanog biodizela određeno je u temperaturnom rasponu od 30 °C – 700 °C. S obzirom na to da je mjerenje izvedeno na istom instrumentu kao i termogravimetrijska analiza, postupak pripreme uzorka je identičan. Mala količina uzorka (oko 13 mg) dodana je u čistu keramičku posudicu i stavljena u komoru za grijanje instrumenta (Mettler Toledo TGA/DSC 3+). Na povezanom računalu namješten je temperaturni interval (30 °C – 700 °C) i pokrenuta je analiza. Mjerenje je provedeno dva puta, a nakon svakog mjerenja posudica je žarena pomoću plamenika oko 30 sekundi kako bi se uklonile zaostale nečistoće.

3.3.7. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je vrsta kromatografije u kojoj je pokretna faza inertni plin, a nepokretna faza krutina (plinska adsorpcijska kromatografija) ili kapljevina (plinsko-tekućinska razdjelna kromatografija). Primjenjuje se za analizu smjesa u kojima pojedine komponente u radnom području od –70 °C do 400 °C imaju tlak pare veći od 133,322 Pa. Za razliku od tekućinske kromatografije, pokretna faza ne reagira s analitom pa brzina kretanja analita kroz kolonu ne ovisi o njegovom kemijskom sastavu. U postupku eluiranja određena količina ispitivane smjese uvodi se strujom plina nosioca u kromatografsku kolonu. Prolaskom kroz kolonu smjesa se razdvaja između nepokretne faze i struje plina nosioca. Odijeljeni sastojci smjese određuju se u detektoru koji registrira prisutnost sastojka u struji plina nosioca kao funkciju vremena.

Plinski kromatogram ispitivanog biodizela snimljen je na uređaju GC-2010-Shimadzu, u laboratoriju tvrtke Comprehensive Water Technology Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije i Sveučilišta u Zagrebu. Instrumentom se upravlja računalom i programskim paketom GC Solution. Kromatograf je opremljen sustavom za automatsko uzorkovanje koji prenosi 1 μL uzorka pripremljenog razrjeđivanjem 50 μL biodizela u 900 μL piridina u komoru za isparavanje. Uzorak zatim u struji dušika kao plina nosioca putuje kapilarnom kolonom DB-FFAP, Agilent (unutarnji promjer 0,32 mm, duljina 30 m, debljina sloja 0,5 μm) do plameno-ionizacijskog detektora (eng. *flame ionization detector*, FID). U detektoru se uzorak spaljuje u plamenu vodika pri čemu nastaju ioni i elektroni. Te nabijene čestice generiraju električni odzivni signal koji se bilježi kao kromatogram. Koncentracija iona nastala izgaranjem neke komponente proporcionalna je masenom udjelu te komponente u plinskoj struji. [18]

Schema uređaja za plinsku kromatografiju prikazana je na **Slici 10**.



Slika 10. Prikaz osnovnih dijelova uređaja za plinsku kromatografiju.

3.3.8. Određivanje faznog prijelaza kristalizacije

Temperatura na kojoj se pojavljuju prvi kristali određena je polarizacijskim mikroskopom Olympus BX53M u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Instrument je spojen s računalom i opremljen termostatom za regulaciju temperature promatranog uzorka i kamerom koja omogućuje snimanje slike uzorka u određenom trenutku. Kap uzorka nanosena je na prethodno alkoholom očišćeno predmetno stakalce i hlađena od sobne temperature do $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon nanošenja uzorka na računalu je praćeno ponašanje uzorka, tj. pojava kristala. Nakon hlađenja do zadane temperature, uzorak je jednoliko zagrijavan do temperature $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ i praćeno je taljenje kristala.

Mjerenje je zbog veće preciznosti provedeno dva puta, a predmetno stakalce temeljito je očišćeno između mjerenja.

3.3.9. Određivanje maglišta i tecišta

Mjerenja su provedena u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na instrumentu K70000 Automatic Pour Point Analyzer, Koehler. Za određivanje maglišta posuda s uzorkom stavlja se u instrument i pokreće se mjerenje. Instrument postupno hladi uzorak i bilježi temperaturu pojave čvrste tvari. Istim instrumentom određuje se i tecište: posuda s uzorkom stavi se u instrument i pokreće se mjerni program. Instrument hladi uzorak u određenim intervalima i istovremeno ga nagingje. Temperatura pri kojoj uzorak ne teče 5 s nakon nagingjanja bilježi se kao tecište.

3.3.10. Mjerenje površinske napetosti

Površinska napetost izmjerena je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Primijenjen je goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments sa softverski upravljanom kamerom. Primijenjena je metoda viseće kapi; to je optička metoda u kojoj se iz oblika kapi određenog volumena koja visi na igli izračunava njezina površinska napetost. Promjer upotrijebljene igle je 1,06 mm, a volumen kapi 1,00 μL . Mjerenje je ponovljeno deset puta i izračunata je srednja vrijednost površinske napetosti i pripadajuća standardna devijacija.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Materijali

4.1.1. Pseudotrokomponentni sustavi

Za istraživanje ravnoteže kapljevina-kapljevina odabran je pseudotrokomponentni sustav propanol – glicerol – FAPRE koji predstavlja sastav reakcijskog sustava nakon sinteze biodizela, te sustavi voda – propanol – FAPRE i glicerol – voda – FAPRE radi istraživanja mogućnosti primjene vode kao lako dostupnog otapala za ekstrakcijsko pročišćavanje biodizela uklanjanjem suvišnog propanola i nastalog glicerola iz produktne smjese. Poznavanje tih faznih ravnoteža bitno je za projektiranje separacijske opreme za pročišćavanje biodizela i za povećanje ekonomske isplativosti primjene biodizela; čišći biodizel lakše će zadovoljiti tehničke norme za njegovu primjenu, a glicerol nastao u sintezi biodizela moguće je odvojiti i upotrijebiti u proizvodnji farmaceutika, hrane, kozmetike i mnogih drugih proizvoda. [19, 20]

4.1.2. Biodizel

Kemijska struktura biodizela znatno utječe na njegova svojstva i primjenu. Biodizel sintetiziran iz alkohola s više ugljikovih atoma pokazuje bolja svojstva tečnosti pri nižim temperaturama i veću stabilnost, a duljina alkilnog lanca znatno utječe i na viskoznost. [21] Također, primjena alkohola s više ugljikovih atoma u sintezi biodizela rezultira većom konverzijom i čistim konačnim produktom što smanjuje troškove proizvodnje i pročišćavanja. [22] U literaturi postoje istraživanja ravnoteže kapljevina-kapljevina metilnih i etilnih estera s odgovarajućim alkoholima i otapalima, [3, 23] dok su istraživanja estera s više od dva ugljikova atoma slabo zastupljena. U ovom radu istražen je propilni ester masnih kiselina, koji se sve češće upotrebljava umjesto metilnih i etilnih estera kao sastojak pri namješavanju dizelskih goriva i kao mazivo.

4.2. Ekstrakcijski eksperimenti

4.2.1. Mješljivost u dvokomponentnim i pseudodvokomponentnim sustavima

Mješljivost u dvokomponentnim i pseudodvokomponentnim sustavima određena je Othmerovom (vizualnom) titracijskom metodom. U sustavima s glicerolom bilo je potrebno jače protresati titracijsku bočicu jer velika viskoznost glicerola otežava miješanje dviju komponenata, a time i vizualno potvrđivanje zamućenja. U sustavima voda – glicerol, voda – propanol, propanol – glicerol i propanol – FAPRE uočena je potpuna mješljivost što je u skladu

s teorijskim predviđanjima (polarna tvar se otapa u drugoj polarnoj tvari). Pri titraciji vode biodizelom i obratno, već na prvu dodanu kap pojavljuje se zamućenje iz čega se može zaključiti da su komponente potpuno nemješljive, što je i očekivano s obzirom na to da je voda vrlo polarna, a ester vrlo slabo polaran. Potpuna nemješljivost uočena je i u sustavu glicerol – FAPRE.

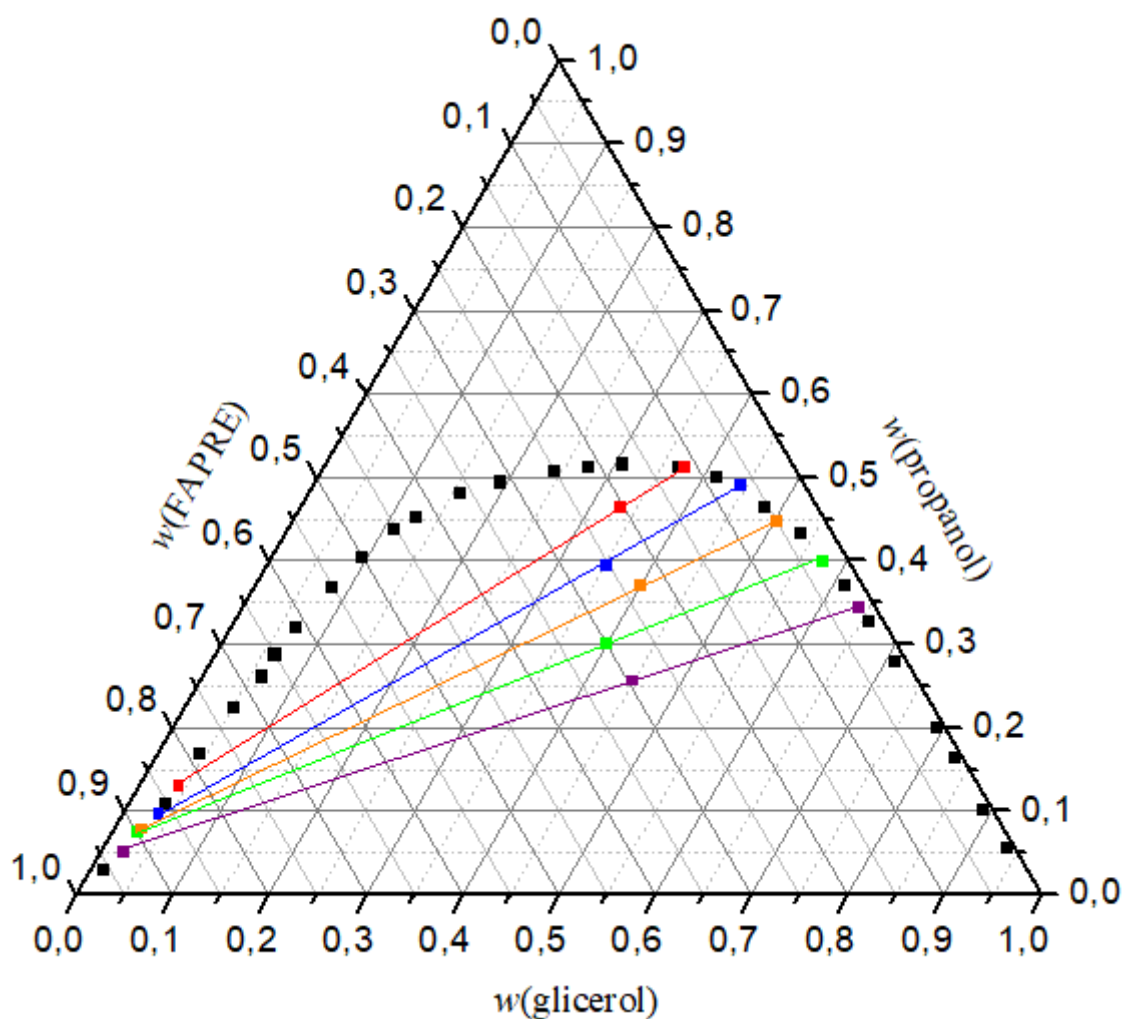
4.2.2. Binodalna krivulja

Fazni dijagrami pseudotrokomponentnih sustava s binodalnim krivuljama prikazani su na **Slikama 11.** i **12.**; sastavi komponenata su iskazani u masenim udjelima. Podaci s binodalne krivulje u pseudotrokomponentnim sustavima prikazani su u **Tablici 4.** Binodalna krivulja je skup točaka koji razdvaja područje mješljivosti komponenata od područja nemješljivosti komponenata. U ispitivanim sustavima područje nemješljivosti nalazi se ispod binodalne krivulje dok su komponente mješljive u sustavima koji se nalaze iznad binodalne krivulje. Obje dobivene binodalne krivulje pripadaju tipu I Treybalove podjele, **Slika 6.** Područje mješljivosti veće je u sustavu propanol – glicerol – FAPRE. Vrh binodalne krivulje u sustavu propanol – voda – FAPRE bliže je stranici trokuta između vrhova koji odgovaraju čistom propanolu i vodi. Najviša točka binodalne krivulje u sustavu propanol – glicerol – FAPRE nalazi se pri manjem udjelu propanola (51,71 %), **Slika 11.**, nego u sustavu propanol – voda – FAPRE (60,72%), **Slika 12.** Područje nemješljivosti manje je nego u istraživanim sustavima s metilnim (najviša točka binodalne krivulje doseže sastav od 79 % metanola) ^[3] i etilnim esterima masnih kiselina (najviša točka binodalne krivulje je na sastavu od 65 % etanola). [24] U pseudotrokomponentnom sustavu voda – glicerol – FAPRE zbog potpune nemješljivosti sustava voda – FAPRE i glicerol – FAPRE binodalna krivulja ne uočava se; dodatkom prve kapi treće komponente (ili pseudokomponente) u bilo koji dvokomponentni (ili pseudodvokomponentni) podsustav dolazi do jakog zamućenja i promjene boje sustava u žutobijelu što je pokazatelj nestabilnosti otopine i početka razdvajanja faza.

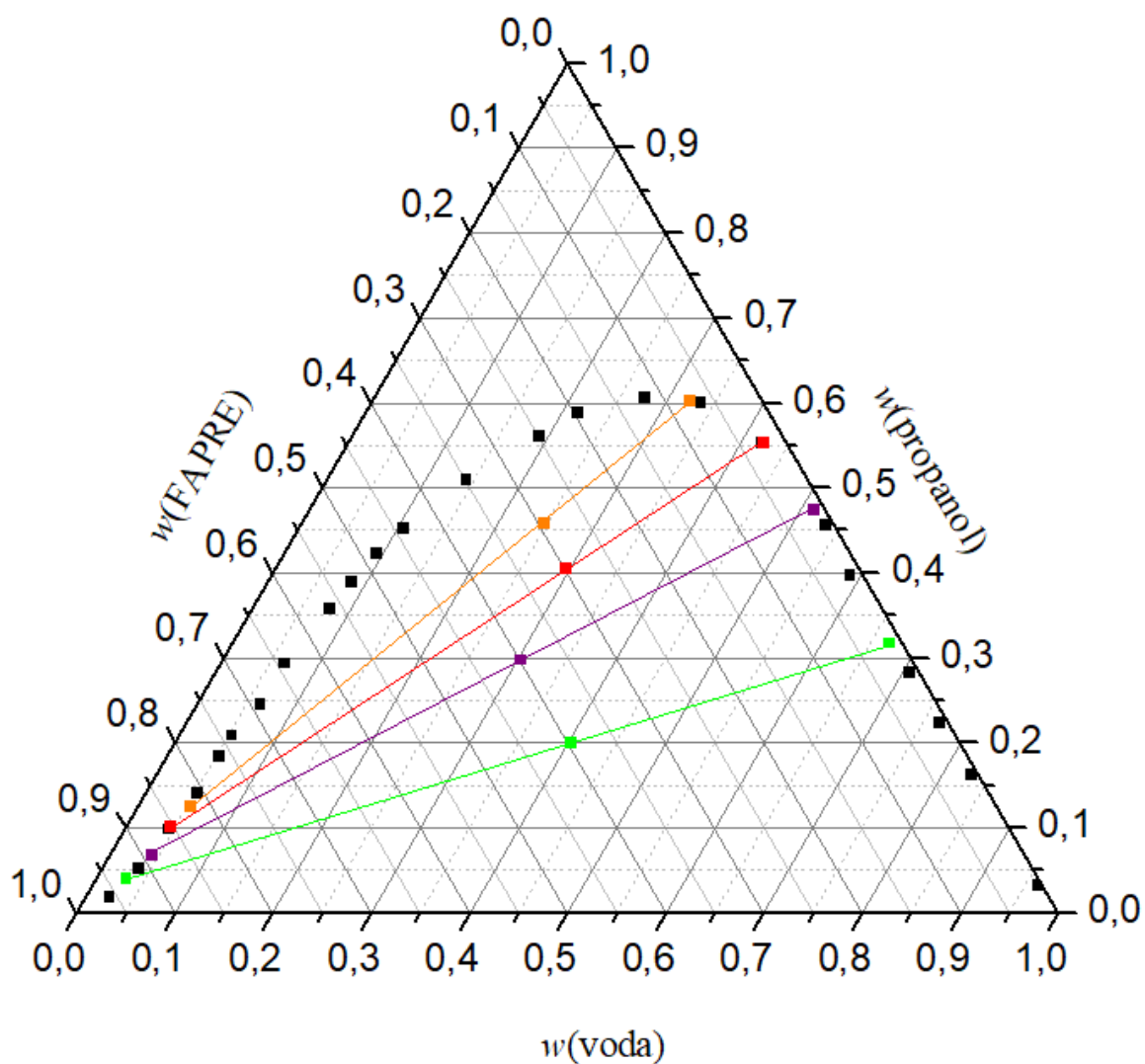
Tablica 4. Sastavi točaka binodalnih krivulja u pseudotrokomponentnim sustavima.¹

propanol(1)	glicerol(2)	FAPRE(3)	propanol(1)	voda(2)	FAPRE(3)
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0,2892	0,0599	0,6509	0,5112	0,1400	0,3487
0,4060	0,0918	0,5022	0,2948	0,0635	0,6416
0,3685	0,0801	0,5514	0,4533	0,1050	0,4417
0,1112	0,0353	0,8534	0,2471	0,0620	0,6909
0,0305	0,0124	0,9569	0,3595	0,0761	0,5643
0,1697	0,0415	0,7887	0,1849	0,0521	0,7630
0,2628	0,0591	0,6779	0,4236	0,0923	0,4841
0,4385	0,1097	0,4518	0,1428	0,0503	0,8069
0,4528	0,1248	0,4224	0,0997	0,0421	0,8582
0,3280	0,6567	0,0153	0,0201	0,0219	0,958
0,4347	0,5315	0,0338	0,0526	0,0361	0,9113
0,5028	0,4105	0,0867	0,2102	0,0516	0,7382
0,5141	0,2721	0,2138	0,3905	0,0841	0,5254
0,5171	0,3063	0,1766	0,6072	0,2736	0,1192
0,4824	0,1563	0,3613	0,5545	0,4193	0,0261
0,4956	0,1906	0,3138	0,6022	0,3336	0,0642
0,5143	0,3652	0,1203	0,5891	0,2146	0,1962
0,3219	0,0648	0,6133	0,5625	0,1882	0,2492
0,3709	0,6101	0,0190	0,0340	0,9606	0,0054
0,4649	0,4808	0,0543	0,1641	0,8277	0,0081
0,2246	0,0496	0,7258	0,2254	0,7652	0,0094
0,5090	0,2402	0,2508	0,2848	0,7052	0,0100
0,0574	0,9344	0,0082	0,4570	0,5336	0,0094
0,1025	0,8867	0,0108	0,3983	0,5875	0,014
0,2018	0,7899	0,0083			
0,1654	0,8269	0,0074			
0,2813	0,7076	0,0110			

¹Standardna pogreška iznosi 0,0146.



Slika 11. Fazni dijagram sustava glicerol – propanol – FAPRE. Crne točke – binodalna krivulja; točke u boji ispod binodalne krivulje – početne pseudotrokomponentne smjese; točke u boji na binodalnoj krivulji – odgovarajući ravnotežni sastavi; obojene linije – vezne linije.



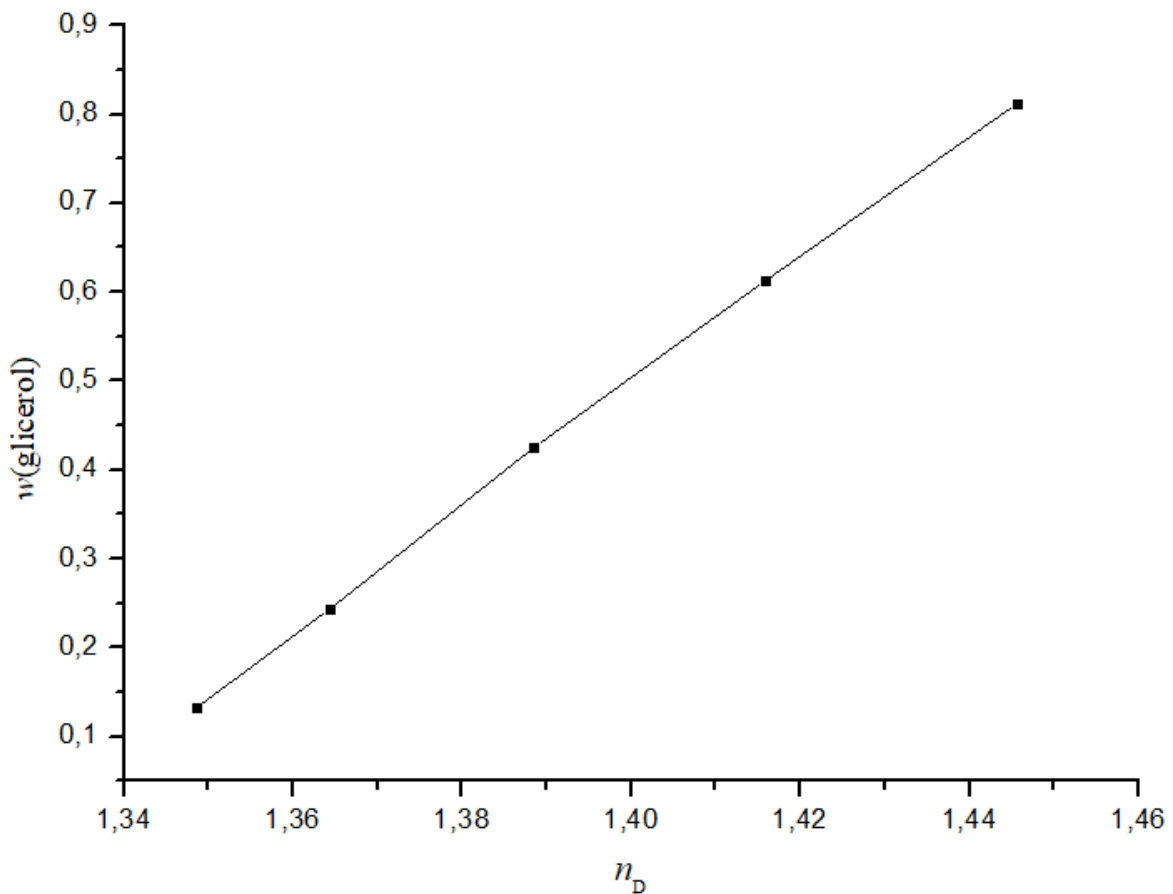
Slika 12. Fazni dijagram sustava voda – propanol – FAPRE. Crne točke – binodalna krivulja; točke u boji ispod binodalne krivulje – početne pseudotrokomponentne smjese; točke u boji na binodalnoj krivulji – odgovarajući ravnotežni sastavi; obojene linije – vezne linije.

4.2.3. Kalibracijska krivulja

Za izračunavanje sastava glicerola u dvokomponentnom sustavu upotrijebljen je prikaz ovisnosti udjela glicerola, w , o izmjenom indeksu loma, n_D , **Slika 13**. Podaci su aproksimirani sljedećom jednadžbom pravca:

$$w(\text{glicerol}) = 7,0277 n_D - 9,3415. \quad (20)$$

Koeficijent determinacije iznosi 0,995. Na grafičkom prikazu vidljiv je porast udjela glicerola, w , s porastom izmjenog indeksa loma, n_D .



Slika 13. Ovisnost udjela glicerola, $w(\text{glicerol})$ o izmjenom indeksu loma, n_D .

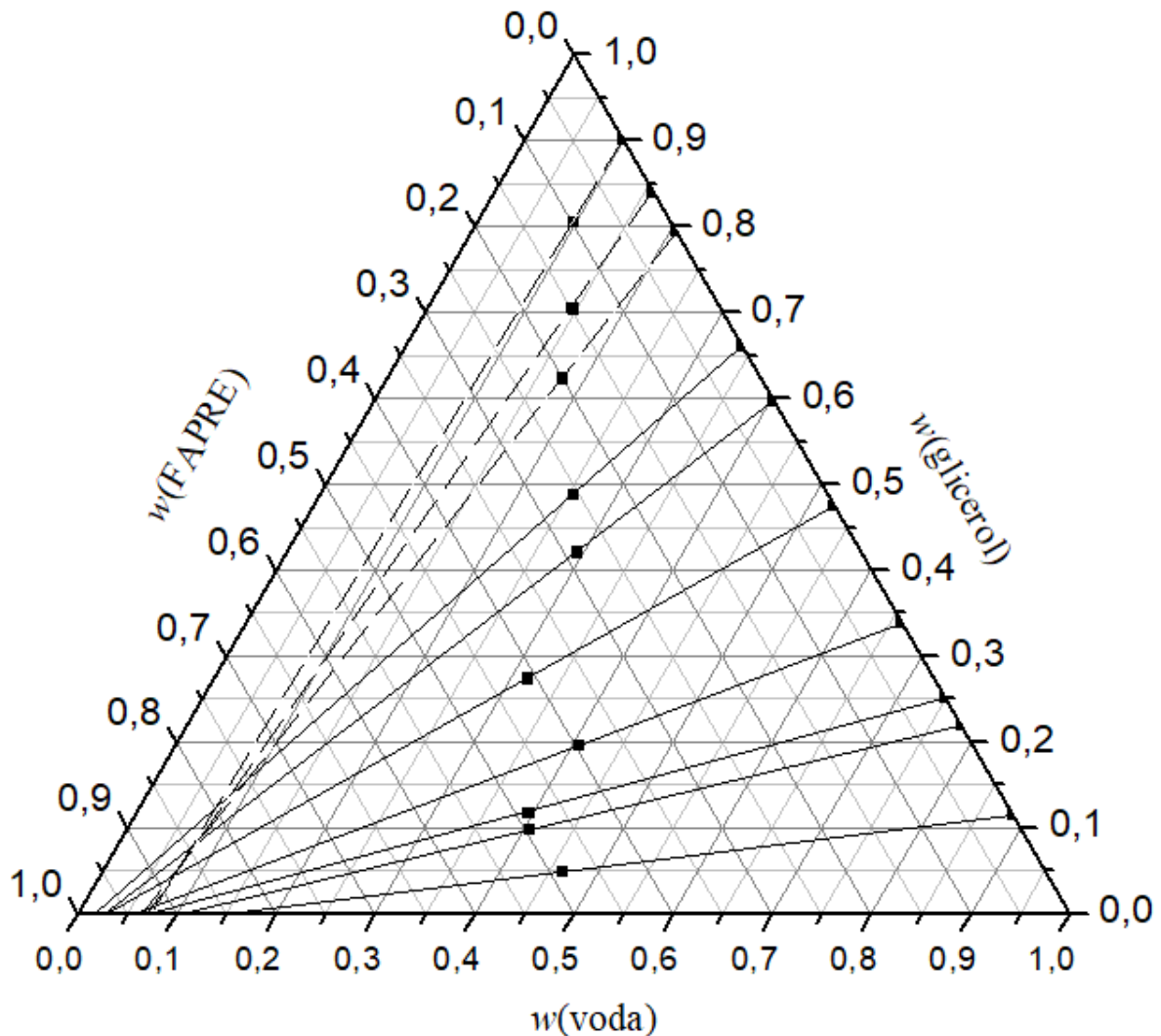
4.2.4. Ravnotežni sastavi i vezne linije

Vezne linije definirane trima točkama (točka početnog sastava ispod binodalne krivulje i po jedna točka na svakoj strani binodalne krivulje) označene su točkama iste boje. Sastavi početnih pseudotrokomponentnih sustava i odgovarajućih ravnotežnih faza prikazani su u **Tablicama 5. – 7.** **Slika 11.** prikazuje pseudotrokomponentni sustav glicerol – propanol – FAPRE koji se razdvaja na fazu bogatu glicerolom i fazu bogatu biodizelom. Propanol se raspodjeljuje među tim dvjema fazama. Vezne linije padaju prema vrhu trokuta koji odgovara biodizelu, što govori da je propanol topljiviji u fazi glicerola. Takav rezultat može se pripisati mogućnosti propanola da stvara vodikove veze s molekulama glicerola. [25] S porastom udjela propanola u početnom pseudotrokomponentnom sustavu povećava se njegov udio u objema ravnotežnim fazama; povećanje je veće u fazi glicerola gdje se maseni udjeli propanola nalaze u intervalu 37 – 63 %, a u fazi biodizela u intervalu 3 – 13 %. Takav fazni dijagram analogan je faznom dijagramu dobiven u prijašnjim istraživanjima sustava s metilnim i etilnim esterima masnih kiselina u kojima metanol i etanol pokazuju veću mješljivost s glicerolom nego s biodizelom. [23, 26]

Na **Slici 12.** prikazan je sustav voda – propanol – FAPRE. Početni pseudotrokomponentni sustav razdvaja se na vodenu fazu i fazu biodizela. Propanol se kao i u prethodnom sustavu raspodjeljuje među ravnotežnim fazama. Topljivost propanola veća je u vodenoj fazi što je vidljivo iz nagiba veznih linija koje padaju prema vrhu trokuta koji odgovara biodizelu. Takvo ponašanje može se objasniti vodikovim vezama između propanola i vode. [25] S porastom udjela propanola u početnom sustavu, njegov se udio više povećava u vodenoj fazi, dok je rast udjela propanola u fazi biodizela vrlo mali. Velik nagib veznih linija upućuje da je voda dobro selektivno otapalo za uklanjanje propanola dodanog u suvišku na početku reakcije transesterifikacije.

Slika 14. prikazuje pseudotrokomponentni sustav voda – glicerol – FAPRE u kojemu vlada potpuna nemješljivost u pseudodvokomponentnim sustavima voda – FAPRE i glicerol – FAPRE. Dodatkom jedne kapi treće komponente dvokomponentnom (ili pseudodvokomponentnom) sustavu započinje razdvajanje faza, a vezne linije spajaju ravnotežne sastave faza koji leže na stranicama trokuta. Ravnotežni sastavi faze biodizela leže na stranici trokuta koja odgovara pseudodvokomponentnom sustavu FAPRE – voda što nije konzistentno s rezultatima dobivenim eksperimentom u dvokomponentnim i pseudodvokomponentnim sustavima (nemješljivost vode i FAPRE). Vezne linije koje se sijeku (nekonzistentne) prikazane su isprekidanim crtom. NeKonzistentne vezne linije dobivene su pri udjelima glicerola većim od 50 %, u navedenom području pojavljuje se bijeli talog u

ispitivanom sustavu. Na temelju potpune mješljivosti glicerola i vode i potpune nemješljivosti biodizela i vode zaključuje se da je voda dobro selektivno otapalo za uklanjanje glicerola nastalog u reakciji transesterifikacije.



Slika 14. Fazni dijagram sustava voda – glicerol – FAPRE. Crtkana linija – nekonzistentne vezne linije; puna linija – konzistentne vezne linije. Crne točke – početne pseudotrokomponentne smjese unutar trokuta i odgovarajući ravnotežni sastavi faza na stranicama trokuta.

Tablica 5. Sastavi početnih smjesa i ravnotežnih faza u sustavu glicerol – propanol – FAPRE.

Glicerol (1) – Propanol (2) – FAPRE (3)								
Početna smjesa			Vodena faza			Faza biodizela		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0,3495	0,3966	0,2539	0,4404	0,4931	0,0665	0,0346	0,0091	0,8663
0,3968	0,3024	0,3008	0,5720	0,4011	0,0272	0,0251	0,0757	0,8992
0,3300	0,4648	0,2052	0,3721	0,5134	0,1145	0,0386	0,1325	0,8289
0,4462	0,2579	0,2959	0,6375	0,3448	0,0177	0,0216	0,0531	0,9253
0,3982	0,3723	0,2295	0,4999	0,4492	0,0509	0,0266	0,0802	0,8932

Tablica 6. Sastavi početnih smjesa i ravnotežnih faza u sustavu voda – propanol – FAPRE.

Voda (1) – Propanol (2) – FAPRE (3)								
Početna smjesa			Vodena faza			Faza biodizela		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0,4014	0,2011	0,3975	0,6675	0,3185	0,0014	0,0285	0,0413	0,9302
0,2944	0,4068	0,2988	0,4210	0,5542	0,0248	0,0432	0,1027	0,8541
0,3010	0,2990	0,4000	0,5122	0,4753	0,0125	0,0409	0,0699	0,8892
0,2456	0,4589	0,2955	0,3219	0,6039	0,0742	0,0517	0,1269	0,8214

Tablica 7. Sastavi početnih smjesa i ravnotežnih faza u sustavu voda – glicerol – FAPRE.

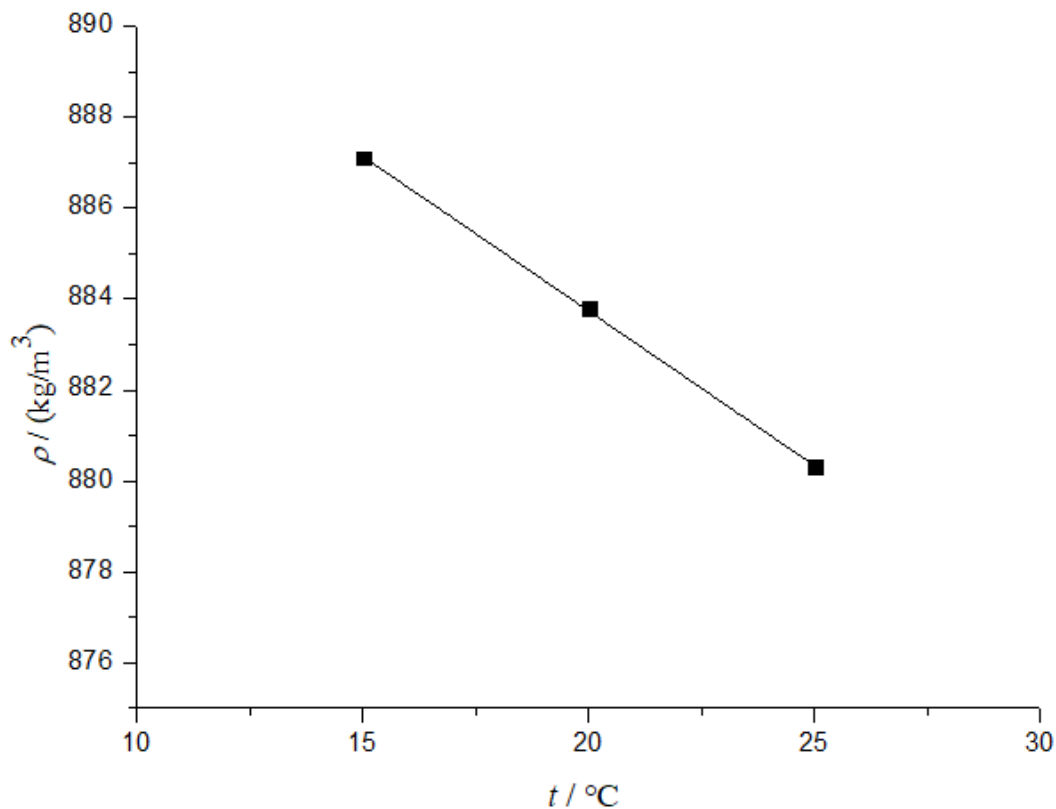
Voda (1) – Glicerol (2) – FAPRE (3)						
Početna smjesa			Ravnotežna faza			
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₃
0,4626	0,0499	0,4874	0,8834	0,1166	0	0
0,4043	0,0999	0,4957	0,7791	0,2209	0	0
0,3937	0,1191	0,4872	0,7469	0,2531	0	0
0,4054	0,1972	0,3975	0,6597	0,3403	0	0
0,3154	0,2749	0,4098	0,5238	0,4762	0	0
0,2913	0,4225	0,2862	0,4008	0,5992	0	0
0,2533	0,4898	0,2569	0,3387	0,6613	0	0
0,1753	0,6247	0,1999	0,2040	0,7960	0	0
0,1449	0,7055	0,1496	0,1584	0,8416	0	0
0,0955	0,8068	0,0977	0,0963	0,9037	0	0

4.3. Karakterizacija biodizela

4.3.1. Gustoća

Gustoća je svojstvo važno za primjenu biodizela u motorima jer izravno utječe na količinu goriva ubrizganu u motor. Veća gustoća znači da će više goriva biti ubrizgano u motor na početku svakog ciklusa što utječe na snagu motora i emisije ispušnih plinova. [27, 28] Nadalje, gustoća je važno svojstvo u ekstrakcijskim separacijskim procesima; velika razlika gustoća faza pogoduje njihovom razdvajanju nakon ekstrakcije. [29]

Gustoća biodizela izmjerena je u temperaturnom rasponu 15 – 25 °C i prikazana je na **Slici 16**.



Slika 16. Ovisnost gustoće FAPRE, ρ , o temperaturi, t .

Gustoća biodizela linearno pada s porastom temperature i kreće se u rasponu od 887,1 kg/m³ pri 15 °C do 880,3 kg/m³ pri 25 °C. Podaci su aproksimirani jednačbom pravca:

$$\rho = - 3,4 t + 890,53 \quad (21)$$

uz dobiveni koeficijent determinacije $R^2 = 0,9997$.

Vrijednosti gustoće u skladu su s literaturnima, [21] i odgovaraju trenutno važećem EN 14214 standardu za dizelska goriva koji dozvoljava maksimalnu gustoću od 900 kg/m³. [31]

4.3.2. Kinematička viskoznost

Za primjenu biodizela u motorima od velike je važnosti poznavati njegovu kinematičku viskoznost kao mjeru otpora biodizela tečenju. Viskoznost bitno utječe na tecivost goriva, osobito pri niskim temperaturama. Prevelika vrijednost viskoznosti može dovesti do začepljenja filtra goriva i nepovoljnih utjecaja na rad sustava za ubrizgavanje. [27] Općenito, viskoznost biodizela veća je od viskoznosti fosilnog dizela što se vidi iz maksimalnih propisanih vrijednosti viskoznosti za petrodizel (4,5 mm²/s) [30] i za biodizel (5,0 mm²/s). [31]

Također, viskoznost utječe i na proces ekstrakcije; prijenos tvari brži je kada je viskoznost manja što omogućuje brže postizanje stanja ravnoteže. [29] Izmjerena kinematička viskoznost biodizela pri 40 °C iznosi 6,802 mm²/s što odstupa od vrijednosti propisane standardom (5,0 mm²/s). [31] Izmjerena vrijednost viskoznosti veća je nego kod metilnih (4,10 mm²/s) [32] i etilnih estera (5,92 mm²/s) [33] iz čega je moguće zaključiti da viskoznost raste s duljinom alkilnog lanca estera. Miješanjem biodizela i fosilnog dizela moguće je dovesti vrijednost viskoznosti u područje koje zadovoljava standard. [34]

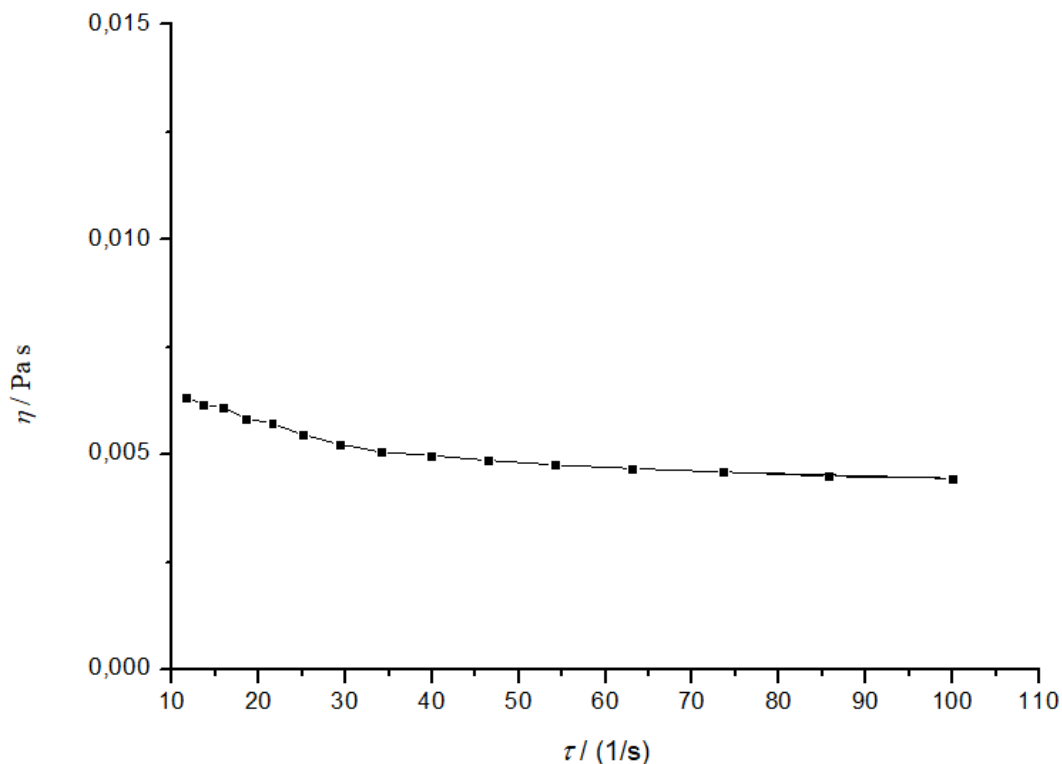
4.3.3. Dinamička viskoznost

Dinamička viskoznost mjera je otpora fluida protjecanju ili deformaciji pod djelovanjem vanjske sile i kao takva utječe na stupanj atomizacije goriva prilikom ubrizgavanja u cilindar motora; stoga je treba uzeti u obzir pri izradi sustava za dovod i ubrizgavanje goriva. Također utječe na potrošnju goriva; potrebno je utrošiti više energije za pumpanje i raspršivanje goriva koje ima veću viskoznost. [27, 35]

Na **Slici 17.** prikazana je ovisnost viskoznosti biodizela o smičnoj brzini. Viskoznost biodizela ne mijenja se značajno sa smičnom brzinom što je znak da se biodizel ponaša kao njutnovski fluid. [36] Podaci su aproksimirani jednadžbom

$$\eta = -6 \times 10^{-9} \tau^3 + 1 \times 10^{-6} \tau^2 - 1 \times 10^{-5} \tau + 0,074 \quad (22)$$

Dobivena R² vrijednost iznosi 0,9956.

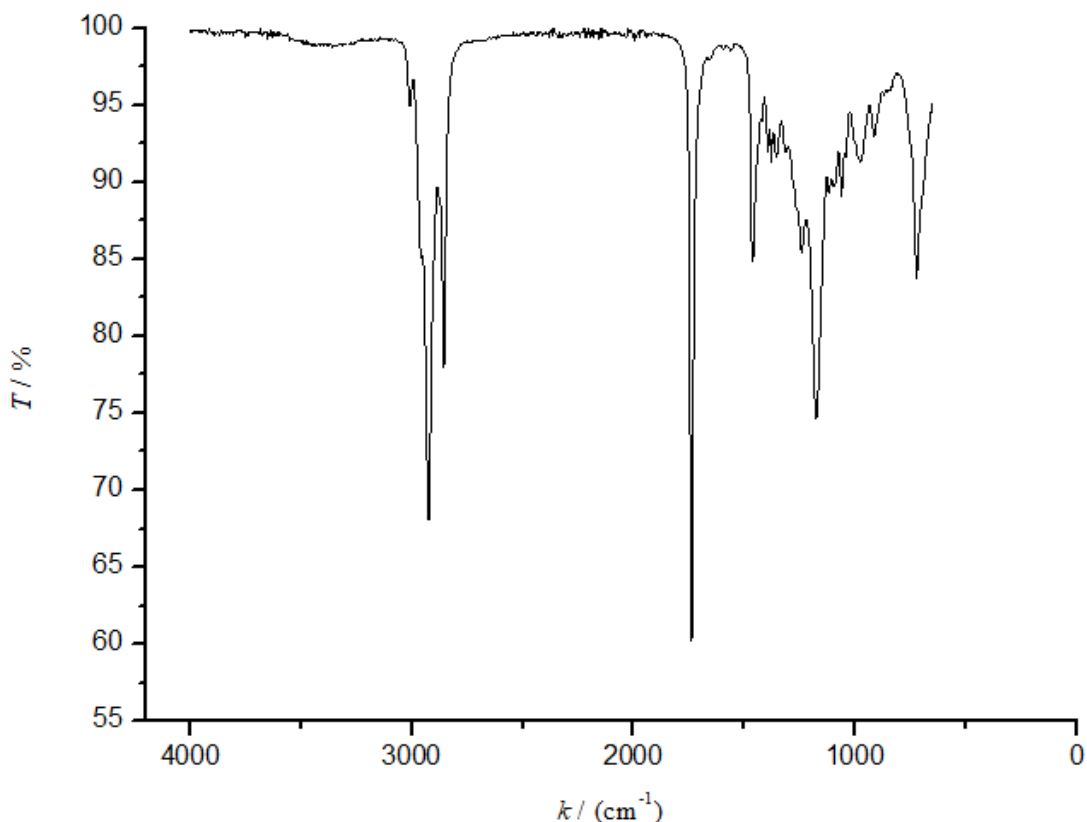


Slika 17. Ovisnost viskoznosti, η , o smičnoj brzini, τ .

4.3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR je brza, jeftina i osjetljiva analitička tehnika. Zbog toga se često primjenjuje za određivanje sastava biodizela i detekciju nečistoća. U literaturi su opisane već razvijene metode za određivanje udjela biodizela u mješavini s fosilnim dizelskim gorivom.

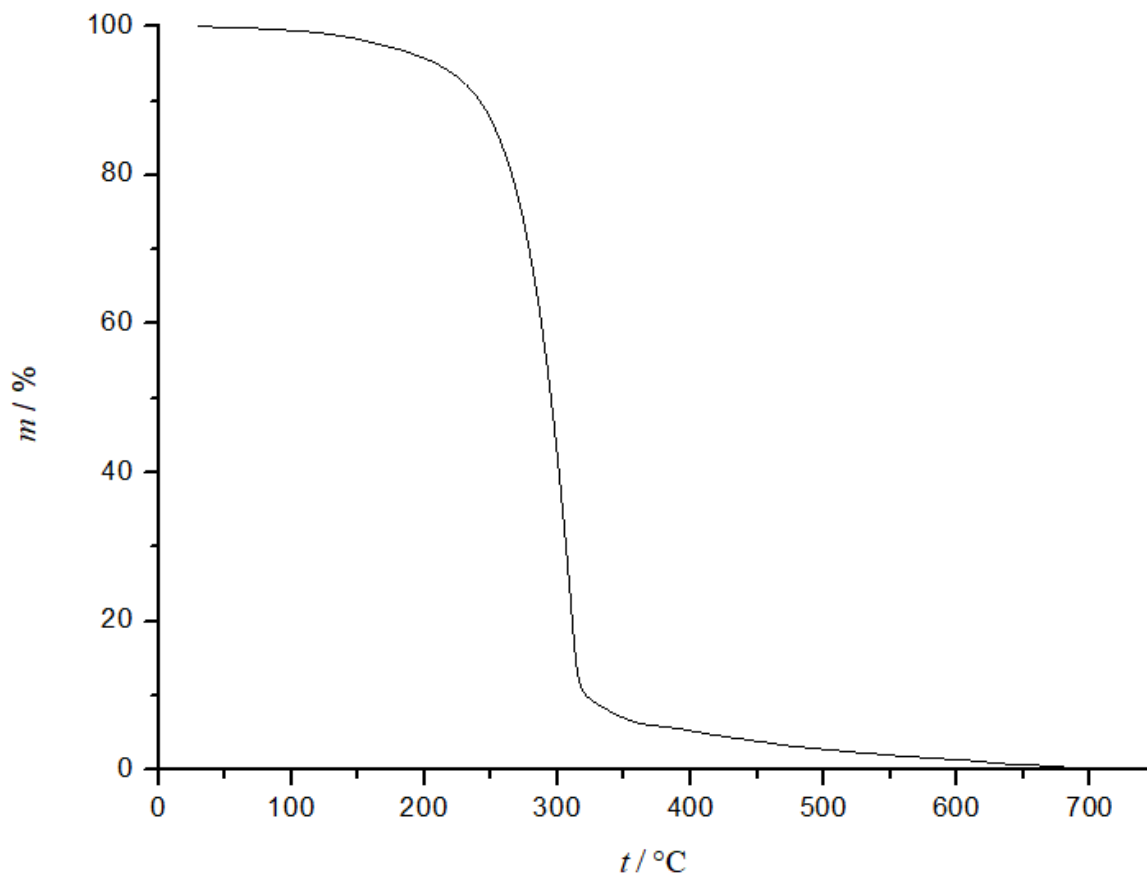
Infracrveni spektar ispitivanog biodizela prikazan je na **Slici 18**. Uočljivi su signali na 2900 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} i 600 cm^{-1} . Pikovi na 1700 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} karakteristični su za estere [37] i čine tzv. *pravilo tri pika*. [38] Odgovaraju istežanju karbonilne funkcijske skupine (dvostruka veza C=O), istežanju esterske funkcijske skupine C-C-O i istežanju esterske skupine O-C-C.



Slika 18. Infracrveni spektar biodizela.

4.3.5. Termogravimetrija

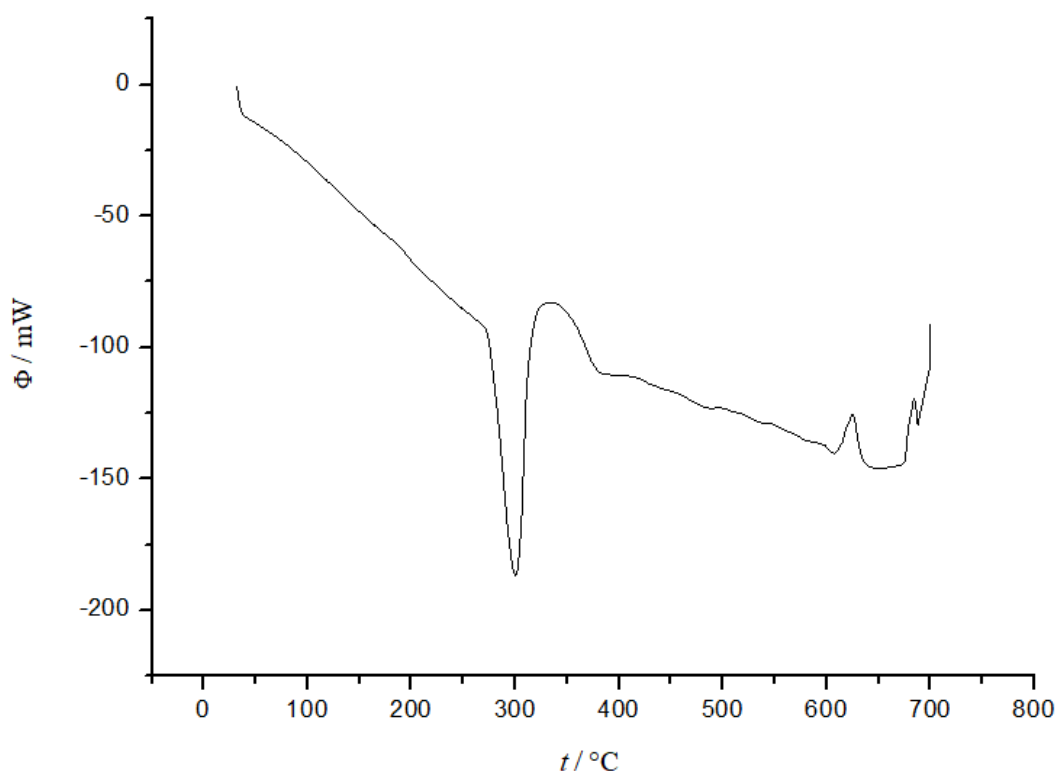
Termogravimetrijom se mogu dobiti informacije o toplinskoj postojanosti, čistoći i sastavu biodizela, međuprodukata i produkata njegove razgradnje. Termogravimetrijska krivulja (**Slika 19.**) prikazuje naglo smanjenje mase uzorka pri 252 °C do 9 % početne mase što upućuje da na toj temperaturi započinje isparavanje estera uz formiranje ostatka. Izmjerena temperatura dekompozicije usporediva je s literaturnim vrijednostima (240 °C). [39] Daljnjim povećanjem temperature masa se polagano smanjuje do temperature 680 °C na kojoj iznosi 0 % početne mase što znači da je uzorak u potpunosti ispario. Iz rezultata te analize može se zaključiti da je biodizel stabilan pri relativno visokim temperaturama te da neće doći do njegove nepoželjne razgradnje.



Slika 19. Termogravimetrijska krivulja biodizela.

4.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

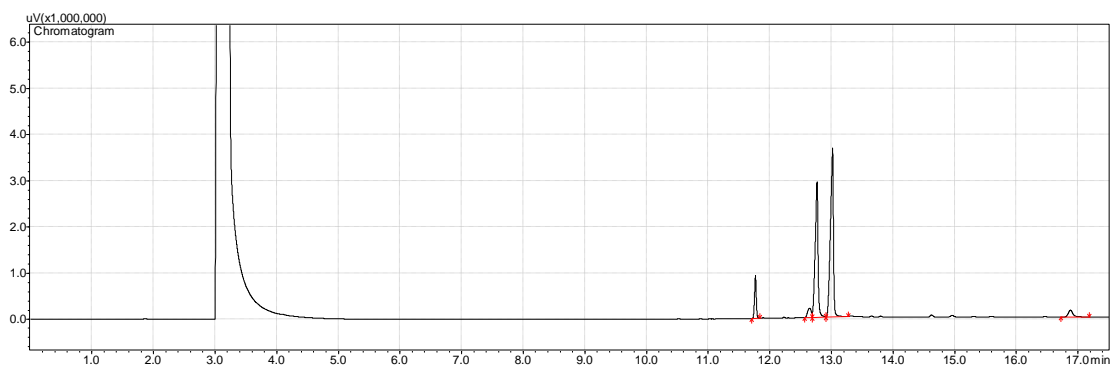
DSC daje uvid u toplinska svojstva biodizela; na temelju rezultata DSC-a moguće je odrediti temperature i topline faznih prijelaza, te toplinsku postojanost biodizela. Ta svojstva treba uzeti u obzir pri proizvodnji, skladištenju i transportu biodizela. DSC se također može primijeniti za ispitivanje čistoće biodizela. [39] Na **Slici 20.** prikazana je ovisnost toplinskog toka uzorka biodizela o temperaturi.. Toplinski tok pada do temperature od 300 °C na kojoj se formira endotermni pik. Taj pik znak je faznog prijelaza uzorka iz kapljevine u paru, tj. isparavanja biodizela. Dobivena temperatura faznog prijelaza viša je od vrijednosti dobivene prijašnjim istraživanjima toplinskog ponašanja biodizela (240 °C). [39] Na temperaturi 350 °C pojavljuje se egzotermni pik koji upućuje na formiranje karboniziranog ostatka uzorka.



Slika 20. DSC-krivulja biodizela.

4.3.7. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je analitička tehnika kojom se mogu separirati i kvantificirati različite komponente prisutne u biodizelu što je bitno za kontrolu njegove kvalitete. Na **Slici 21.** prikazan je plinski kromatogram čistog biodizela. Pik pri retencijskom vremenu 3,241 min odgovara piridinu u kojem je uzorak biodizela razrijeđen. Pikovi pri retencijskim vremenima 11,767 min, 12,645 min, 12,767 min, 13,019 min odgovaraju propilnim esterima različitih masnih kiselina: palmitinske, linolne, oleinske i heneikozanske kiseline što potvrđuje poznatu činjenicu da biodizel nije čista tvar, već je smjesa više estera. Pik na 16,879 min pripada smjesi glicerida međuprodukata reakcije transesterifikacije kojom je biodizel sintetiziran.

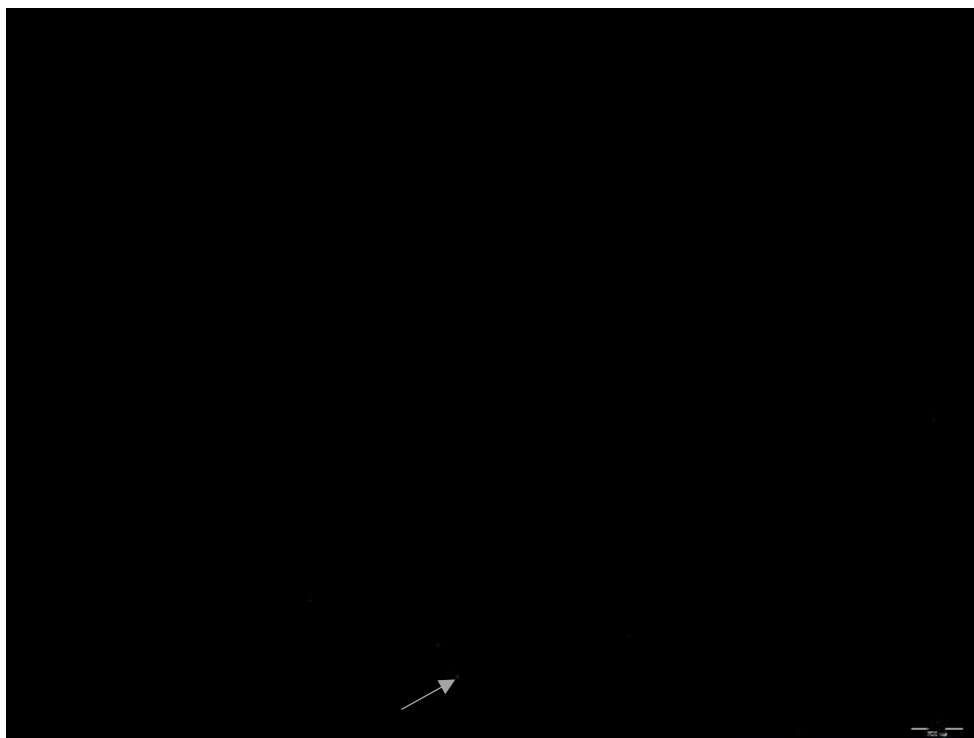


Slika 21. Plinski kromatogram biodizela.

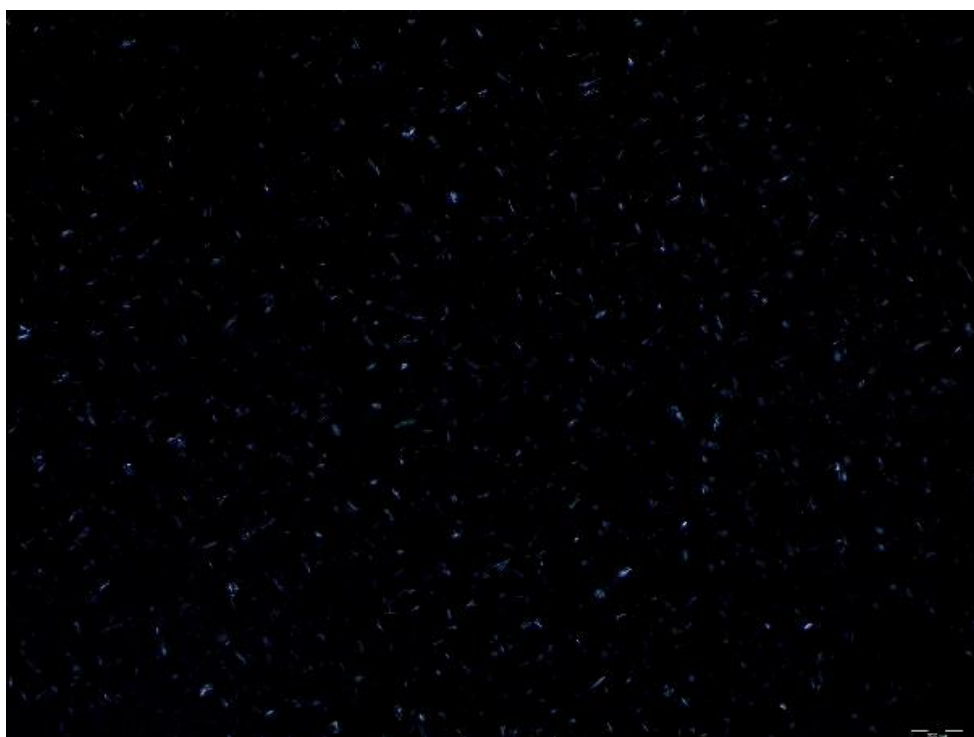
4.3.8. Fazni prijelaz kristalizacije

Točka kristalizacije je temperatura pri kojoj počinje fazni prijelaz iz kapljevito u čvrsto agregatno stanje. Poznavanje temperature na kojoj gorivo kristalizira daje važnu informaciju o ponašanju goriva pri niskim temperaturama.

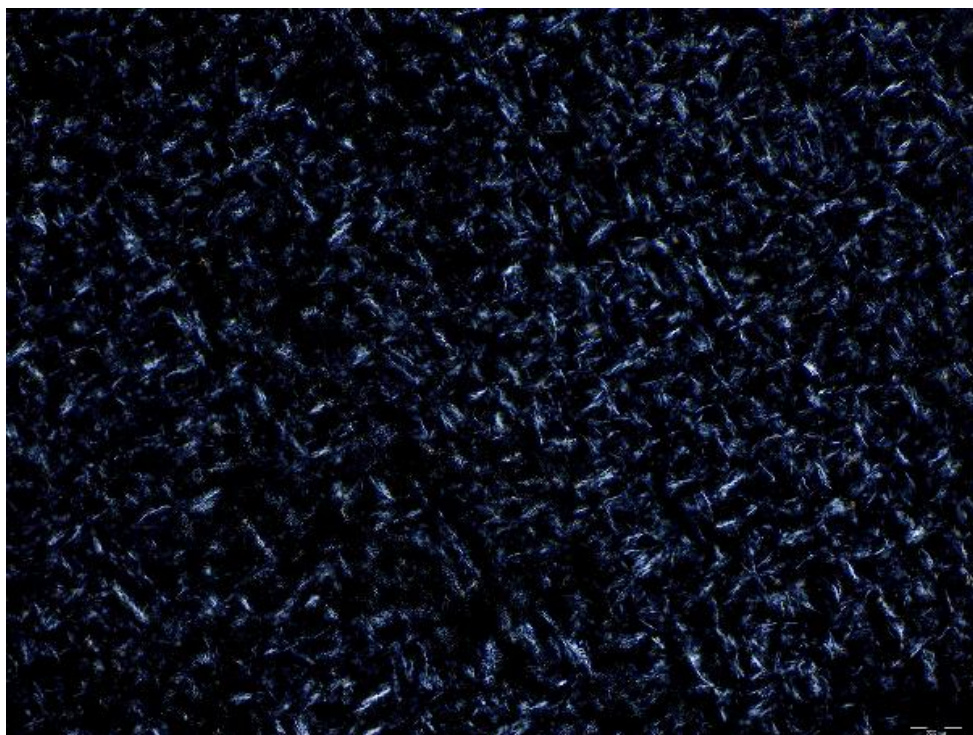
Stanje uzorka biodizela podvrgnutog hlađenju prikazano je na **Slikama 22 – 24**. Pri 0 °C (**Slika 22.**) vidljivo je formiranje nukleusa koji se manifestiraju kao male, bijele točke na crnoj pozadini. Pri –5 °C (**Slika 23.**) nukleusi se šire i broj kristala raste što se vidi kao povećanje bijelih područja u odnosu na **Sliku 22**. Pri –15 °C (**Slika 24.**) bijela područja još se više šire te se događa potpuna kristalizacija, tj. zamrzavanje uzorka. Norma EN 590 [30] propisuje CFPP-vrijednost od –5 °C što upućuje na to da se čisti biodizel može upotrebljavati kao gorivo pri temperaturama do –5 °C jer pri nižim temperaturama ne može teći.



Slika 22. Kristali biodizela pri 0 °C.



Slika 23. Biodizel pri -5 °C.



Slika 24. Biodizel pri $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.9. Određivanje tecišta i maglišta

Tecište (najniža temperatura pri kojoj gorivo i dalje teče) i maglišta (temperatura pri kojoj hlađenjem počinje izdvajanje čvrste tvari iz goriva) bitna su svojstva biodizela koja govore o njegovoj primjenjivosti pri niskim temperaturama. Gorivo s previsokim vrijednostima tih svojstava može začepiti dovode goriva i filtere što u konačnici može dovesti do nemogućnosti pokretanja motora. Općenito, niskotemperaturna svojstva biodizela lošija su od svojstava fosilnog dizela. [40] Izmjerena vrijednost maglišta biodizela iznosi $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ što je veće od maglišta čistog dizela ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) [38], a tecišta $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je također veće od tecišta čistog dizela ($-19\text{ }^{\circ}\text{C}$). [40] Niskotemperaturna svojstva biodizela moguće je poboljšati miješanjem s fosilnim dizelom i raznim aditivima poput dietil-etera, metanola i butanola. [41]

4.3.10. Površinska napetost

Površinska napetost definira se kao sila koja nastoji smanjiti površinu kapljevine i bitno je fizikalno svojstvo biodizela jer kao gustoća i viskoznost utječe na atomizaciju goriva ubrizganog u cilindar. Općenito, površinska napetost biodizela veća je od površinske napetosti fosilnog dizela. Prevelika vrijednost površinske napetosti može negativno utjecati na stupanj izgaranja goriva, a time i na njegovu potrošnju i količinu štetnih emisija. [42, 43] Srednja vrijednost deset mjerenja napetosti površine iznosi $29,72\text{ mN/m}$ uz standardnu devijaciju $0,050$.

Izmjerena površinska napetost nalazi se između vrijednosti površinske napetosti čistog dizelskog goriva (27,4 mN/m) i površinske napetosti suncokretova (33,1 mN/m) i repičina ulja (33,0 mN/m) koja se često upotrebljavaju za sintezu biodizela. [44]

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu eksperimentalno je ispitana ravnoteža kapljevina-kapljevina u trima pseudotrokomponentnim sustavima s propilnim esterima masnih kiselina (FAPRE), te su izmjerena fizikalna svojstva biodizela važna za ekstrakcijsko pročišćavanje biodizela i svojstva važna za njegovu uporabu kao pogonsko gorivo.

Na osnovi provedenih eksperimenata izvedeni su sljedeći zaključci:

- Sustavi voda – glicerol, voda – propanol, propanol – glicerol i propanol – FAPRE mješljivi su u cijelom području sastava.
- Pseudodvokomponentni sustavi voda – FAPRE i FAPRE – glicerol su praktički potpuno nemješljivi.
- U pseudotrokomponentnom sustavu glicerol – propanol – FAPRE propanol pokazuje veći afinitet prema glicerolnoj fazi nego prema fazi biodizela.
- U trokomponentnom sustavu voda – propanol – FAPRE propanol pokazuje veći afinitet prema vodenoj fazi u odnosu na fazu biodizela.
- U trokomponentnom sustavu voda – glicerol – FAPRE dobivene su nekonzistentne vezne linije pri udjelima glicerola većim od 50 %.
- Voda pokazuje mješljivost s neželjenim komponentama produktne smjese (propanolom i glicerolom) i nemješljivost s biodizelom što ju čini dobrim otapalom za ekstrakcijsko pročišćavanje biodizela od glicerola i propanola s udjelom većim od 40 %.
- Ponašanje biodizela pri niskim temperaturama nije zadovoljavajuće jer do formiranja kristala dolazi već pri 0 °C što uzrokuje zaleđivanje goriva pri temperaturama višim od propisanih (–19 °C).
- Biodizel se termički raspada na 252 °C što je zadovoljavajuće jer pokazuje stabilnost pri visokim temperaturama.
- Vrijednost površinske napetosti biodizela nalazi se između vrijednosti površinskih napetosti čistog fosilnog dizela i često upotrebljivanih ulja u sintezi biodizela.
- Gustoća, kinematička viskoznost i niskotemperaturna svojstva biodizela ne zadovoljavaju važeću normu za dizelska goriva EN 590. Gustoća biodizela zadovoljava normu za biodizel EN 14214, dok je kinematička viskoznost veća od propisane vrijednosti. Miješanjem biodizela s fosilnim dizelom (blend) mogu se poboljšati njegova svojstva za primjenu kao pogonskog goriva.

- Biodizel je višekomponentna smjesa propilnih estera masnih kiselina, a čistoća FAPRE-a može se procijeniti FTIR-analizom te kvantificirati plinskom kromatografijom, praćenjem estera visokih udjela u smjesi.

Čisti biodizel se zbog svojih nezadovoljavajućih fizikalnih svojstava ne može upotrebljavati kao motorno gorivo, već se mora miješati s fosilnim dizelom ili aditivima.

Poznavanje ravnoteže kapljevina-kapljevina u sustavima s biodizelom bitan je korak u projektiranju procesne opreme za proizvodnju i pročišćavanje biodizela. Daljnjim razvojem postupaka pročišćavanja biodizela smanjit će se troškovi za njegovu proizvodnju i primjenu kao alternativa fosilnom dizelu. Proučavanje ovakvih i sličnih sustava važno je kako bi se glavni izvor energije u transportnom i drugim sektorima pomaknuo s neobnovljivih i onečišćujućih fosilnih izvora na obnovljive, biorazgradive i netoksične.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

6.1. Simboli

a	aktivnost
A	apsorbancija
F	ulazna smjesa
G	Gibbsova energija [J]
H	entalpija [J]
k	valni broj [1/cm]
K_γ	koeficijent raspodjele
n_D	indeks loma
nk	broj komponenata
p	tlak [Pa]
Q	toplina [J]
R	opća plinska konstanta [8,314 J/(K mol)]
R^2	koeficijent determinacije
S	entropija [J/K]
t	temperatura [°C]
T	temperatura [K]
w	maseni udio
x	množinski udio, obično u kapljevitoj fazi
z	množinski udio komponente u sustavu kao cjelini
μ	kemijski potencijal [J/mol]
η	dinamička viskoznost [Pa s]
ρ	gustoća [kg/m ³]
τ	smična brzina [1/s]
Ψ	množinski udio kapljevite faze

6.2. Kratice

CFPP	točka filtrabilnosti, cold filter plugging point
CP	točka zamućenja, cloud point
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija, differential search calorimetry
FAE	ester masne kiseline, fatty acid ester
FAPRE	propilni ester masne kiseline, fatty acid propyl ester
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, Fourier- transform infrared spectroscopy
GC	plinska kromatografija, gas chromatography
HBA	akceptor vodikove veze, hydrogen bond acceptor
PP	točka tečenja, pour point
TGA	Termogravimetrija, thermogravimetry

7. LITERATURA

- [1] Pullen, J., Saeed, K., Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions - Part I: Review, *Energy*, **115** (2014) 875-883.
- [2] Singh, S.P., Singh, D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14** (2010) 200-216.
- [3] Asoodeh, A., Eslami F., Sadrameli S.M., Liquid-liquid equilibria of systems containing linseed oilbiodiesel + methanol + glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling, *Fuel* **253** (2019) 460-473.
- [4] McMurry, J. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 7th edition, Cengage Learning, Boston, 2010., str. 345-349.
- [5] <https://www.chemguide.co.uk/organicprops/esters/background.html>, pristup 23.07.2023.
- [6] Bateni H. Saraeian A. Able C., A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading, *Biofuel. Res. J.* **4** (2010) 668-669.
- [7] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propyl-oleate>, pristup 23.07.2023.
- [8] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propyl-stearate>, pristup 23.07.2023.
- [9] URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C26718945&Units=SI>, pristup 26.09.2023.
- [10] Foroutan, R., Mohammadi, R.,Esmacili, H., Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide & magnesium oxide nanocatalyst,*Waste Management*, **105** (2020) 373-383.
- [11] Nouredini, H., Zhu, D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **74** (1997) 1457-1463.
- [12] Treybal, R. E., *Mass Transfer Operations*, 3rd Edition, McGraw Hill Book Company, Singapore, 1981.
- [13] Rogošić, M., *Kemijsko-inženjerska termodinamika – nastavni tekstovi*, FKIT, Zagreb, 2021, str. 340-361.
- [14] Othmer, D.F., White, R. E., Trueger, E. Liquid-liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* **33** (1941) 1240-1248.

- [15] Griffiths, P.; de Hasseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd edition.) Wiley-Blackwell, Hoboken, 2007., str. 19-35.
- [16] URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>, pristup 25.07.2023.
- [17] Mutavdžić Pavlović, D., *Procesna i instrumentalna analiza, nastavni materijali*, FKIT, Zagreb, 2020.
- [18] Zagajski Kučan, K., *Niskotemperaturna eutektična otapala za ekstrakciju sumporovih i dušikovih spojeva iz ugljikovodičnih smjesa*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska, 2020.
- [19] Mendieta López, J., Pérez Flores, F.J., Castillo Rosales, E., A theoretical and experimental study of liquid-liquid equilibrium to refine raw glycerol obtained as a byproduct on the biodiesel production, *Chem. Eng. J. Adv.*, **10** (2022) 100257
- [20] Xiao, H., Wang, W., Bao, H., Biodiesel-diesel blend optimized via leave-one cross-validation based on kinematic viscosity, calorific value, and flash point, *Ind. Crops Prod.*, **191**, (2023) 115914
- [21] Gotovuša, M.; Pucko, I.; Racar, M., Biodiesel Produced from Propanol and Longer Chain Alcohols—Synthesis and Properties. *Energies* **15** (2022) 4996
- [22] Homan, T Shahbaz, K. Farid, M. M., Improving the production of propyl and butyl ester-based biodiesel by purification using deep eutectic solvents, *Sep. Purif. Technol.*, **174** (2017) 570-576.
- [23] Mazutti, M. A., Voll, F. Cardozo-Filho, L. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for soybean biodiesel, *J. Chem. Thermodyn.*, **58** (2013) 83-94.
- [24] Basso, R.C., Miyake, F., de Almeida Meirelles, A.J., Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils, *Fuel* **117** (2014) 590-597.
- [25] Alavi S., Takeya S., Ohmura R., Hydrogen-bonding alcohol-water interactions in binary ethanol, 1-propanol, and 2-propanol+methane structure II clathrate hydrates. *J Chem Phys.* **133** (2010) 074505[26] Zhou, H., Lu, H. , Liang, B., J., Solubility of Multicomponent Systems in

the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006) 1130-1135.

[27] Mishra, S., Bukkarapu K.R., Krishnasamy, A., A composition based approach to predict density, viscosity and surfacetension of biodiesel fuels, *Fuel* **285** (2021), 119056

[28] Kassema, Y., Çamur, H., Esenelc, E., Adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) and response surface methodology (RSM) prediction of biodiesel dynamic viscosity at 313 K, *Procedia Comput. Sci.* **120** (2017) 521-528.

[29] Sander, A., *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu (interna skripta)*, FKIT, Zagreb, 2011., str. 201.

[30] EN 590:2022; Automotive Fuels—Diesel—Requirements and Test Methods. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2022.

[31] EN 14214:2022; Automotive Fuels – biodiesel – Requirements and test methods. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2022.

[32] Yuan, W., Hansen, A.C., Zhang, Q., Temperature-Dependent Kinematic Viscosity of Selected Biodiesel Fuels and Blends with Diesel Fuel, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (2005), 195-199.

[33] Wedler, C., Martin Trusler J.P., Review of density and viscosity data of pure fatty acid methyl ester, ethyl ester and butyl ester, *Fuel* **339** (2023) 127466

[34] de Oliveira, V.F., Parente J.S., Manrique-Rueda, E. D., Fatty acid alkyl esters obtained from babassu oil using C1–C8 alcohols and process integration into a typical biodiesel plant, *Chem. Eng. Res. Des.* **160** (2020) 224-232.

[35] Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters, *J. Chem. Eng. Data* **55** (2010) 3983-3990.

[36] Matijašić, G., *Mehanika fluida (skripta s odabranim poglavljima)*, FKIT, Zagreb, 2016., str. 17.

[37] Racar, M., Jukić, A., Faraguna, F., Test method for determination of different biodiesels (fatty acid alkyl esters) content in diesel fuel using FTIR-ATR, *Renew. Energy* **133** (2019) 1231-1235.

[38] URL:<https://www.spectroscopyonline.com/view/co-bond-part-vi-esters-and-rule-three>, pristup 10.08.2023.

- [39] Atabani, A.E., Shobana, S., Mohammed, M.N., Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations, *Fuel* **244** (2019) 419-430.
- [40] Dwivedi, G., Sharma, M.P., Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **31** (2014) 650-656.
- [41] Madiwale, S., Karthikeyan, A., Bhojwani, V., A Comprehensive Review of Effect of Biodiesel Additives on Properties, Performance, and Emission, *Mater. Sci. Eng.* **197** (2017) 012015
- [42] Cao, Y., Du, J., Bai, Y., Towards estimating surface tension of biodiesels: Application to thermodynamic and intelligent modeling, *Fuel* **283** (2021) 118797
- [43] Vargas-Ibáñez, Leidy T., Cano-Gómez, José J., Santos-López, Iván A., Surface tensions of biodiesel blends with pentanol and octanol isomers at different conditions: measurement and new correlation, *Fluid Ph. Equilibria* **540** (2021) 113046
- [44] Esteban, B., Riba, Jordi R., Baquero, G., Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines, *Fuel* **102** (2012) 231-238.