Primjena eutektičkih smjesa u separacijskim procesima

Antonije Košćak, Mihael

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:889540

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mihael Antonije Košćak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mihael Antonije Košćak

PRIMJENA EUTEKTIČKIH SMJESA U SEPARACIJSKIM PROCESIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander
Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
Doc. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem profesorici dr. sc. Aleksandri Sander na mentorstvu, stručnom vodstvu i podršci te mogućnosti pisanja i obrane završnog rada.

Također, zahvaljujem tehničaru Željku Pavlinu na savjetima, pomoći i strpljenju koje mi je iskazao tijekom provedbe završnog rada.

Dodatno zahvaljujem tvrtci Biodizel Vukovar d.o.o. i cijelom Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju tvrtke HEP- PROIZVODNJA d.o.o. na iskazanoj pomoći pri nabavi potrebnih kemikalija i mogućnosti korištenja uređaja za analitičke metode.

Sadržaj

Sadržaj **1**

Sažetak **3**

Summary **4**

1 Uvod **5**

2 Teorijski dio **7**

2.1 Biodizelsko gorivo 7

2.2 Ionske kapljevine 9

2.2.1 Svojstva ionskih kapljevina 11

2.2.2 Nedostaci ionskih kapljevina 13

2.2.3 Primjena ionskih kapljevina 13

2.3 Eutektička otapala 15

2.3.1 Svojstva eutektičkih otapala 17

2.3.1.1 Temperatura tališta 17

2.3.1.2 Viskoznost i konduktivnost 18

2.3.1.3 Polarnost 19

2.3.2 Primjena eutektičkih otapala 19

2.3.2.1 Separacijski procesi 21

3 Eksperimentalni dio **22**

3.1 Kemikalije 22

3.2 Postupak 23

3.2.1 Priprava eutektičke smjese 23

3.2.2 Sinteza biodizela 23

3.2.3 Metoda ekstrakcije 25

3.3 Analitičke metode 26

3.3.1 Karakterizacija ulja, biodizela i eutektičke smjese 26

3.3.2 Kvalitativna analiza biodizela i eutektičke smjese 28

4 Rezultati **30**

4.1 Gustoće eutektičke smjese, ulja i biodizela 30

4.2 Viskoznosti eutektičke smjese, ulja i biodizela 31

4.3 Toplinske vodljivosti eutektičke smjese, ulja i biodizela 35

4.4 Ogrjevne vrijednosti biodizela 35

4.5 FTIR analiza 36

4.6 ^{1}HNMR analiza 41

5 Rasprava 42

6 Zaključak 44

7 Popis simbola 45

8 Literatura 46

9 Prilozi 48

9.1 Prilog A- Specifikacija kvalitete biodizela tvrtke Biodizel Vukovar d.o.o. 48

10 Životopis 49

Sažetak

Zbog rastuće potrebe za energijom odnosno gorivom i zbog sve strožih zakona zaštite okoliša u svrhu smanjenja emisije stakleničkih plinova i ispunjavanja obveza Kyoto protokola, uz neobnovljive izvore energije (fosilna goriva) sve više se počinju razvijati i koristiti obnovljiva ili alternativna goriva kao biodizel. Biodizel se proizvodi od biljnih ulja, recikliranog otpadnog jestivog ulja ili životinjske masti, procesom transesterifikacije, pri čemu kao sporedni produkt nastaje glicerol. Za njegovu široku upotrebu u uobičajenim dizel-motorima potrebno je iz njega izdvojiti glicerol u skladu sa standardiziranim normama za biodizel EN14214 i ASTM D6751 (max. 0,02 % m/m).

U ovom je radu istražena mogućnost ekstrakcije zaostalog glicerola iz biodizela sintetiziranih iz jestivih ulja. Biodizeli su sintetizirani iz suncokretovog, biljnog, sojinog, kikiriki, maslinovog i bućinog ulja. Kao selektivno otapalo korištena je eutektička smjesa kolin klorid/etilen glikol. Eksperimentalno su određene gustoća, viskoznost, koeficijent toplinske vodljivosti i ogrjevne vrijednosti biodizela i uspoređene sa svojstvima komercijalnog dizela. FTIR spektri biodizela nakon ekstrakcije ne pokazuju prisutnost glicerola i preklapaju se s FTIR spektrom komercijalnog biodizela.

Ključne riječi: biodizel, ekstrakcija, eutektička smjesa, glicerol

Summary

Due to the growing demand for energy and fuel, and because of increasingly stringent environmental laws to reduce greenhouse gas emissions and fulfill the obligations of the Kyoto Protocol, beside the non-renewable energy sources (fossil fuels), the renewable or alternative fuels like biodiesel are increasingly developed and used. Biodiesel is made from vegetable oils, recycled used cooking oil or animal fats, through the process of transesterification, whereby as a by-product the glycerol is produced. For the wide use of biodiesel in conventional diesel engines, it is necessary to isolate glycerol from him according to standardized norms for biodiesel EN14214 and ASTM D6751 (max. 0.02% m / m).

In this work, the possibility to extract residual glycerol from biodiesel synthesized from edible oils was investigated. Biodiesels were synthesized from sunflower, vegetable, soybean, peanut, olive and pumpkin oil. As a selective solvent the deep eutectic solvent made of choline chloride / ethylene glycol was used. Density, viscosity, thermal conductivity and calorific values of biodiesel were experimental determined and compared with the properties of commercial diesel. FTIR spectrum of biodiesel after extraction do not show the presence of glycerol and overlap with the FTIR spectrum of commercial biodiesel.

Keywords: biodiesel, deep eutectic solvent, extraction, glycerol

1 Uvod

U posljednje vrijeme sve veći negativni učinci na okoliš i ljude, poput zagađenja zraka, tla i vode te promjena klime na globalnoj razini postaju aktualna tema. Ti učinci su posljedica neprimjerenog korištenja raznih štetnih tvari koje se izravno ili neizravno primjenjuju u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj, biotehnološkoj i agronomskoj industriji. Najveći udio industrijskih emisija štetnih tvari čine hlapljiva organska otapala (2/3), pri čemu su većina toksična, zapaljiva i korozivna, te je njihovo recikliranje povezano s energetski zahtjevnom destilacijom uz znatne gubitke. Stoga znanstvenici diljem svijeta pridaju veliku pozornost pronalasku novih, ekološki prihvatljivih i neškodljivih otapala[1].

Odabir prikladne zamjene za organska otapala temelji se na načelima zelene kemije, odnosno održivosti procesa te zaštiti ljudi i okoliša. Zelena tehnologija omogućuje uporabu neopasnih otapala, novih ekološki prihvatljivih tehnika otapanja postignutih kontrolom fizikalnih svojstava otapala kao što su tlak i temperatura. Prema tim načelima, početkom 21. stoljeća počinju se intenzivno razvijati i upotrebljavati zamjenska ionska otapala zbog njihovih jedinstvenih karakteristika poput niske temperature tališta, zanemarivog tlaka para, nehlapivosti, visoke toplinske i kemijske stabilnosti, visoke ionske provodljivosti i izvrsne topljivosti za mnoge spojeve. No posljednjih godina, otkriveni su njihovi nedostaci poput topljivosti u vodi i slaba biorazgradivost većine ionskih kapljevina. Osim toga, njihova sinteza je daleko od ekološki prihvatljive jer općenito zahtijeva velike količine soli i otapala kako bi došlo do potpune razmjene aniona[2]. Zbog visokog stupnja čistoće ionskih kapljevina, toksičnosti i visoke cijene, akademska se zajednica okreće istraživanju nove vrste otapala tzv. eutektičkih smjesa. Eutektičke smjese i ionske kapljevine imaju zajednička osnovna svojstva kao što su nehlapivost zbog niskog ili nemjerljivog tlaka para, nezapaljivosti, toplinske i kemijske stabilnosti. Sa gledišta zelene kemije, ono što čini eutektičke smjese privlačnijima od ionskih kapljevina je njihova biorazgradljivost i netoksičnost. Također, eutektičke smjese su jeftinije od ionskih kapljevina što ih čini lako dostupnima za industrijsku primjenu. Primjeri gdje se eutektičke smjese uvode u pripremu proizvoda su: sinteza zeolita, ekstrakcija kaljevina-kapljevina itd[3].

U ovom radu težište leži na uklanjanju viška glicerola u proizvodnji biodizela pomoću eutektičke smjese zbog sve veće uporabe biodizela, kao alternativnog ili obnovljivog goriva, u opskrbi stanovništva i industrije energijom. Biodizel postaje, posebno u prometu, adekvatna zamjena za uobičajeno fosilno dizel gorivo jer je primjenjiv u postojećim dizel-motorima,

ekonomski je kompetitivan, ekološki prihvatljiviji (manja emisija CO i CO_2) te postoji sustav opskrbe[4]. Njegove prednosti prepoznao je i europski parlament te direktivom 2009/28/EZ o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora određuje ciljeve Europske unije za godinu 2020. prema kojima bi minimalno 20% ukupne energije i 10% (kasnije 7% [5]) ukupne energije u prometu moralo biti iz obnovljivih izvora kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova i ispunile obveze iz Kyoto ugovora. Potaknut tim ciljevima raste ekonomski, gospodarski i strateški interes proizvodnje biodizela te njegova primjena u svrhu očuvanja okoliša[6]. Nadalje, dobri uvjeti za proizvodnju uljane repice u Republici Hrvatskoj upućuju na samodostatnost proizvodnje biodizelskog goriva za poljoprivrednu proizvodnju, mogućnost njenog intenziviranja te mogućnost zapošljavanja određenog broja ljudi, kako u poljoprivrednoj proizvodnji, tako i u pogonima za proizvodnju biodizela[7]. Stoga će u nastavku uz ionske kapljevine i eutektičke smjese i njihovih sličnosti, podrobnije biti opisan biodizel, njegova proizvodnja i čišćenje za primjenu u konvencionalnim dizel motorima.

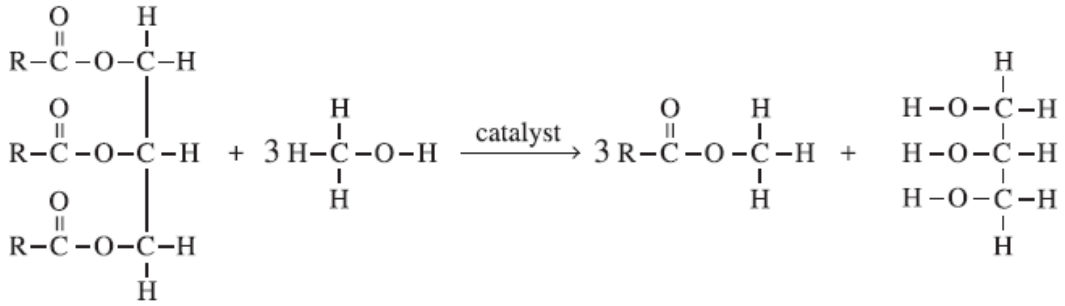
2 Teorijski dio

2.1 Biodizelsko gorivo

Biodizel je obnovljivi izvor energije koji se proizvodi procesom transesterifikacije iz biljnih ulja, recikliranog otpadnog jestivog ulja ili životinjske masti. Njegove prednosti u odnosu na goriva mineralnog podrijetla su[8]:

- Energetska vrijednost je skoro jednaka fosilnom dizelu, ali za razliku od njega ima puno bolju mazivost, pa značajno produljava radni vijek motora
- Manje onečišćuje okoliš jer bolje sagorijeva zbog prisutnosti kisika u strukturi (10-11%), ne sadrži sumpor ni olovo koji su glavni onečišćivači goriva dobivenog iz nafte, biorazgradiv je, netoksičan i gledajući cijeli životni vijek proizvodi oko 60% manje ugljikovog dioksida
- Viši cetanski broj, odnosno lakša zapaljivost od fosilnih goriva
- Obnovljiv izvor energije koji se može proizvoditi iz raznih izvora masti i ulja (alge, otpadno ulje, itd.) te se može proizvoditi u kućnoj radinosti.

Procesi proizvodnje biodizela dobro su poznati te se gotovo uvijek koristi metoda transesterifikacije. U tom procesu, triglicerid koji je glavni sastojak biljnih ulja reagira sa alkoholom (metanol, etanol) uz prisutnost katalizatora (lužina, kiselina ili enzim) te nastaju monoalkilni ester i glicerol[9-11].



[2.1]

$$Triglicerid\ (Ulje) + 3x\ Metanol \rightarrow 3x\ Monoalkilni\ ester\ (Biodizel) + Glicerol$$

Metanol je najčešće korišteni alkohol u proizvodnji biodizela zbog njegove niske cijene, ali i jednostavnosti odvijanja procesa. Iz kemijske reakcije [2.1] je vidljivo da jedna molekula triglicerida reagira sa tri molekule metanola kako bi nastala jedna molekula glicerola i tri molekule monoalkilnog estera odnosno biodizela. Ta reakcija se sastoji od tri uzastopne reverzibilne reakcije sa međuproduktima- diglicerid i monoglicerid[12].

$$Triglicerid + MetOH \leftrightarrows Diglicerid + Monoalkilni\ ester$$

$$Diglicerid + MetOH \leftrightarrows Monoglicerid + Monoalkilni\ ester \quad [2.2]$$

$$Monoglicerid + MetOH \leftrightarrows Glicerol + Monoalkilni\ ester$$

Na kraju reakcije, glicerol se odvaja sedimentiranjem ili centrifugiranjem. Unatoč spomenutim procesima odvajanja glicerola, određena količina ipak zaostaje u biodizelu. U pravilu ta količina zaostalog slobodnog glicerola ne zadovoljava norme, pa se biodizel prije uporabe u dizel- motorima mora dodatno pročistiti.

U teoriji, uzastopnim reverzibilnim kemijskim reakcijama (reakcija [2.2]) nastaju tri molekule monoalkilnog estera. No u praktičnom radu, određena količina reaktanata i međuprodukata ne izreagira te konačan produkt bude onečišćen iznereagiranim trigliceridom te međuproduktima digliceridom i monogliceridom. Ta onečišćenja nazivaju se vezanim glicerolom. Suma vezanog glicerola i gore spomenutog slobodnog glicerola naziva se ukupnim glicerolom. Prisutnost ukupnog glicerola uzrokuje štetu na motorima te na duži period utječe na zdravlje ljudi i životinja ispuštajući toksičan akrolein u okoliš. Šteta na motorima nastaje pri usisavanju goriva pod visokim tlakom u motor zbog visoke viskoznosti glicerola. Stoga, kvaliteta biodizela tijesno je povezana sa količinom sadržanog glicerola. Maksimalna količina glicerola u biodizelu određena je u većini zemalja EN14214 i ASTM D6751 standardnim specifikacijama[13].

Tablica 2.1. Važeći standard prEN 14214 za biodizelsko gorivo u zemljama EU[7]

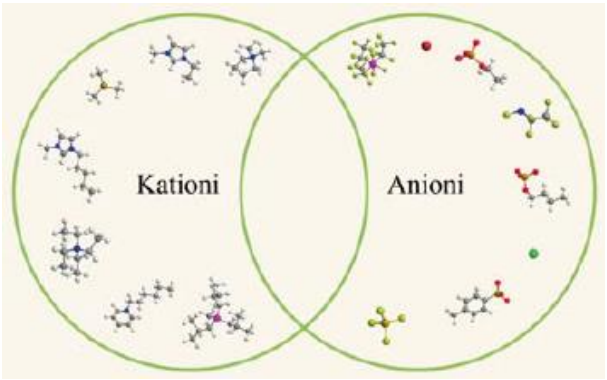
Svojstvo - *Property*	Jedinica *Unit*	Granične vrijednosti *Limits*		Metoda testiranja *Test method*
		Min	Max	
Gustoća (15^0C) - *Consistency*	Kg/m^3	860	900	EN ISO 3675
Viskozitet – *Viscosity*	mm^2/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Sadržaj sumpora – *Sulfur content*	Mg/kg	-	10,00	prEN ISO 20846
Cetanski broj – *Cetane number*		51		EN ISO 5165
Sadržaj vode - *Water content*	Mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Oksidacijska stabilnost – *Oxidation stability*	sati - hours	6,0	-	prEN 14112
Sadržaj metanola – *Methanol content*	%	-	0,20	prEN 14110
Metali grupe I (Na+K) – *Group I metals*	Mg/kg	-	5,0	prEN 14108
Metali grupe II (Na+K) – *Group II metals*	Mg/kg	-	5,0	prEN 14538
Kiselinski broj – *Acid number*	mg KOH/g	-	0,50	prEN 14104
Sadržaj metanola – *Methanol content*	%	-	0,20	prEN 14110
Slobodni glycerol – *Free glycerol*	%	-	0,02	prEN 14105
Ukupni glycerol - *Total glycerol*	%	-	0,25	prEN 14105
Jodni broj – *Iodine number*		-	120	prEN 14111

Glicerol se iz biodizela može ukloniti na više načina: mokrim i suhim pranjem biodizela[14], adsorpcijom pomoću silicijevog dioksida, korištenjem membranskih reaktora ili dodatkom limunske ili fosforne kiseline biodizelu. Unatoč tome, te metode se ne koriste jer bi tako obrađen biodizel bio preskup zbog skupog procesa ili zbog skupih kemikalija. Također, navedene metode štetne su za okoliš jer u tim procesima nastaje velika količina otpadne vode.

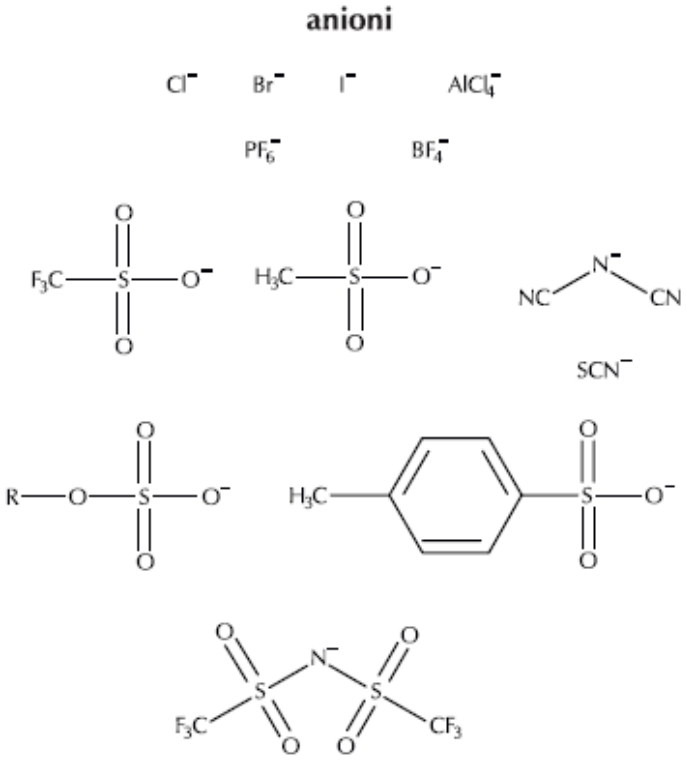
Kao najkvalitetnija metoda čišćenja biodizela od slobodnog glicerola pokazala se ekstrakcija kapljevina- kapljevina. Zbog svojih izvanrednih svojstava kao sekundarno otapalao koriste se ionske kapljevine. No, iako imaju odlična svojstva, njihova cijena je previsoka za komercijalnu proizvodnju biodizela. Stoga se posljednjih godina ionske kapljevine zamjenjuju jeftinijim, netoksičnim eutektičkim smjesama koje nastaju mješanjem kvartarne amonijeve soli sa proton donorom[13 i 15].

2.2 Ionske kapljevine

Ionske kapljevine su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a zbog specifičnih svojstava primjenjuju se u raznovrsne svrhe. Sastoje se od kationa i aniona (vidi sliku 2.1.) te posjeduju visok stupanj nesimetričnosti, zbog čega ne mogu kristalizirati[1].



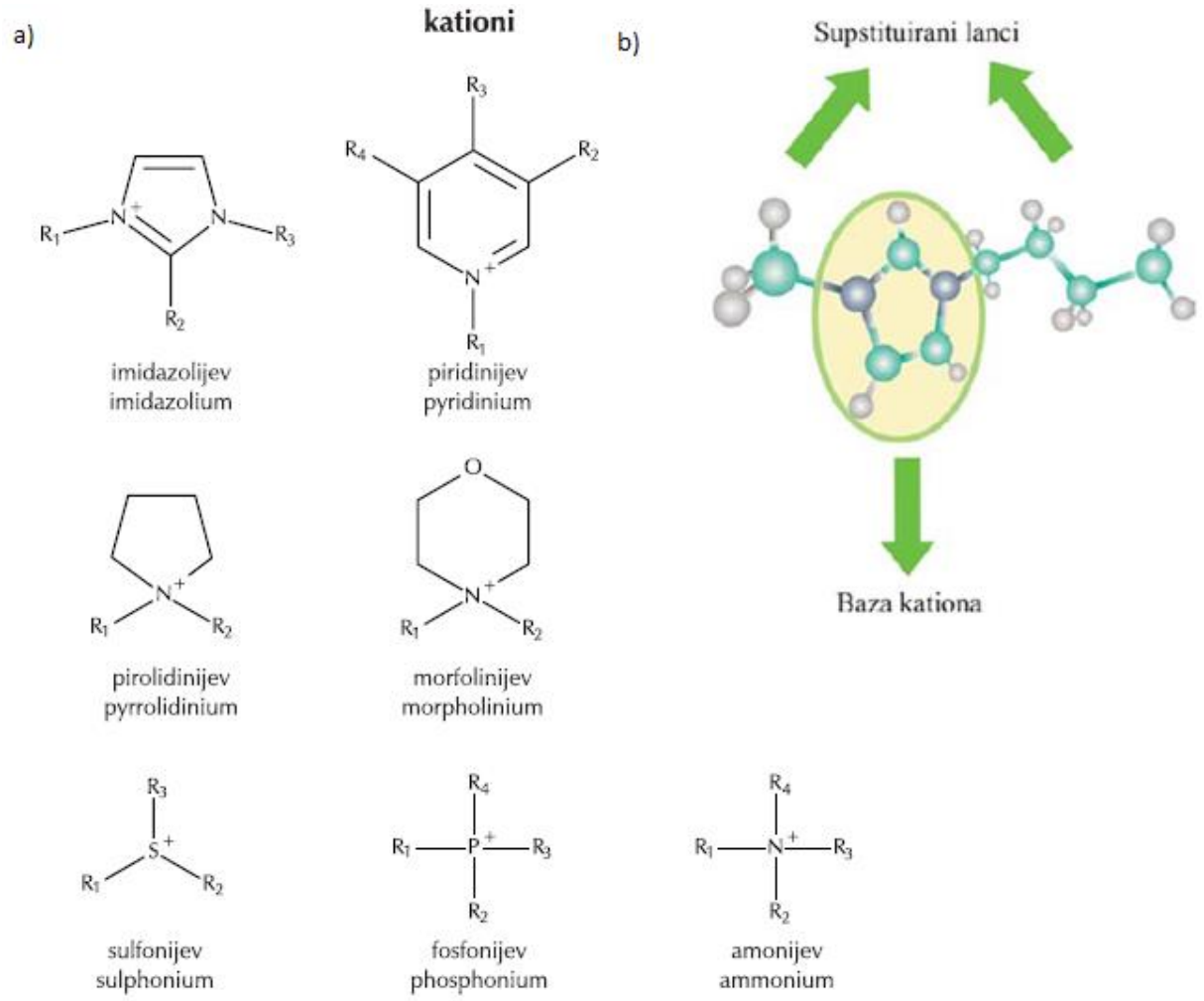
Slika 2.1. Struktura ionske kapljevine[2]



Slika 2.2. Uobičajene strukture aniona ionskih kapljevina[1]

Specifično svojstvo ionskih kapljevina je njihovo talište, koje je niže od 100 °C. Upravo zbog tog niskog tališta, ionske kapljevine se razlikuju od ostalih ionskih spojeva. Kao što je gore navedeno, ionske kapljevine nastaju kombinacijom aniona i kationa, a broj mogućih kemijskih struktura nastalih tom kombinaciom aniona i kationa izrazito je velik (10^8). Zbog toliko mogućnosti, ionske kapljevine se često nazivaju dizajniranim otapalima[2].

Kation se sastoji od baze, s jednim ili više bočnih supstituiranih alkilnih lanaca (vidi sliku 2.3.).



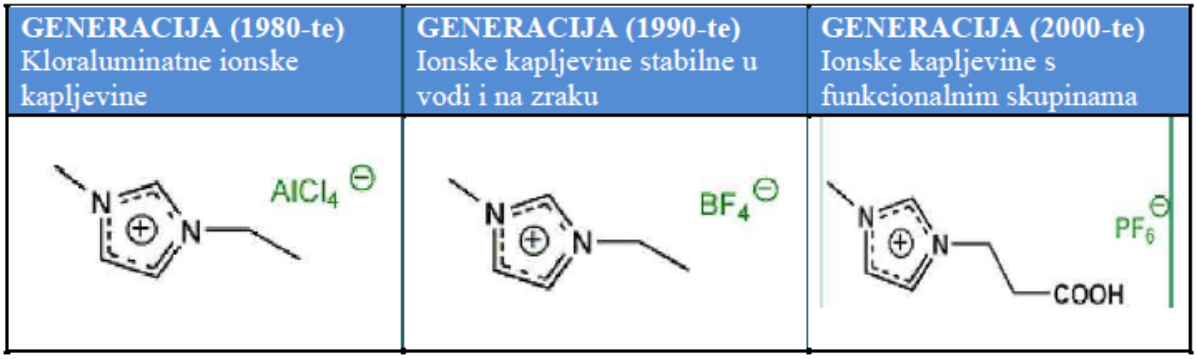
Slika 2.3. Struktura kationa: a) Uobičajene strukture kationa ionskih kapljevina; b) Shematski prikaz strukture kationa ionskih kapljevina [1 i 2]

Danas je poznato nekoliko generacija ionskih kapljevina[9]:

1. ionske kapljevine prve generacije
    - halogenaluminatne ionske kapljevine
        - nedostaci: higroskopnost, velika reaktivnost s organskim spojevima zbog čega je ograničena njihova primjena (Bonhote i sur., 1996).
2. ionske kapljevine druge generacije

- najpopularnije i najviše istražene ionske tekućine sastavljene od 1,3-dialkilimidazolijevoga prstena kao kationa i aniona poput tetrafluorborata, heksafluorfosfata, trifluormetansulfonata (Dupont, 2004).

3. ionske kapljevine treće generacije
    - čine ih anioni koji ne sadrže halogenide (Hough, 2009).



Slika 2.4. Prikaz generacija ionskih kapljevina[9]

2.2.1 Svojstva ionskih kapljevina

Fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljevina ovise o strukturi kationa (npr. simetrija kationa, duljina alkilnih supstituenata, prisutnost funkcijske skupine), kao i o stupnju delokalizacije naboja na anionu[1]. Svojstva ionskih kapljevina međusobno se razlikuju i ponekad je teško govoriti o općim karakteristikama ionskih kapljevina.

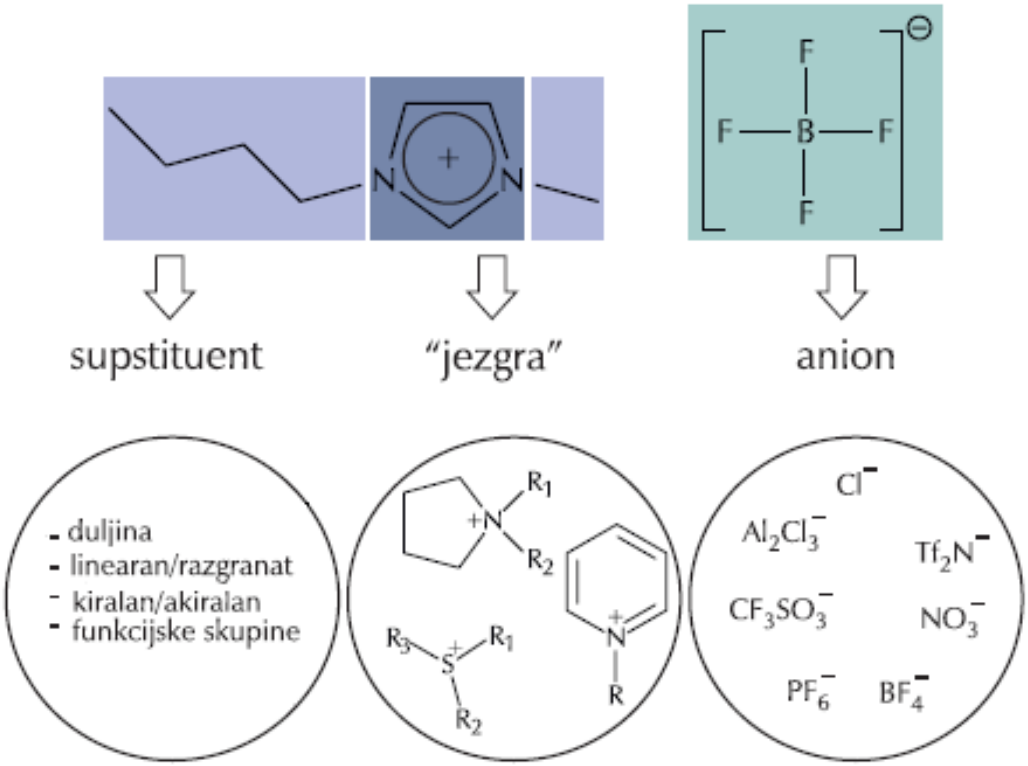
Kao najistaknutije svojstvo ionskih kapljevina treba spomenuti njihovo nisko talište. Većina ionskih kapljevina se pri sobnoj temperaturi nalazi u kapljevitom stanju, što ih uvelike razlikuje od klasičnih soli koje imaju visoka tališta, poput natrijeva klorida (T_t= 801°C) i litijeva klorid (T_t= 614°C). To nisko talište je posljedica niske energije kristalne strukture zbog velikih i asimetričnih kationa te s druge strane aniona pravilne strukture, ali i zbog slabih interakcija između iona uzrokovanih delokaliziranim nabojem na kationu i anionu[1]. Sljedeće bitno svojstvo je njihova veoma slaba hlapivost. Razlog tom neznatnom talku para iznad njihove površine leži u snažnim Coulombovim silama između komponenata ionskih kapljevina. Gornja granica kapljevitog stanja vezana je prije uz termičku razgradnju nego uz isparavanje[1]. Ionske kapljevine pripadaju skupini polarnih otapala s polarnošću između vode i kloriranih organskih otapala (slično nižim alkoholima). Upravo zbog toga, ionska otapala izvrsno otapaju različite organske, anorganske i polimerne spojeve. Ostvaruju, poput organskih otapala, interakcije s različitim komponentama pomoću vodikovih veza, veza dipol-dipol i van der Waalsovih interakcija, kao i uz pomoć elektrostatskih interakcija, što

omogućuje izvrsno miješanje ionskih kapljevina i polarnih komponenti. Hidrofobnost i hidrofilnost ionskih kapljevina ovisi o prirodi aniona i duljini alkilnog lanca kationa[1].

Fizikalna svojstva ionskih kapljevina (viskoznost, gustoća i površinska napetost) ovise o veličini i simetriji iona, prisutnosti dugih alkilnih supstituenata u ionima, nukleofilnosti aniona te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza. U pravilu su ionske kapljevine viskozniije od organskih otapala, a gustoća im je veća od gustoće vode. Površinska napetost je manja od površinske napetosti vode, ali veća od površinske napetosti ravnolanačanih alkana[1].

Uz gore navedena svojstva koja čine ionske kapljevine karakterističnima, postoje i svojstva koja su izrazito bitna za njihovu primjenu u industriji, a to su: velika toplinska i elektrokemijska postojanost, velika električna vodljivost, neeksplozivnost i nezapalljivost, mogu se regenerirati i višestruko koristiti, velika selektivnost, povišena djelotvornost procesa i znatno veće brzine reakcije i procesa.

Upravo ove značajke daju ionskim kapljevinama zeleni karakter, pa je njihova primjena moguća umjesto uobičajenih industrijskih otapala koja su lako hlapljiva, zapaljiva, toksična i štetna za okoliš.

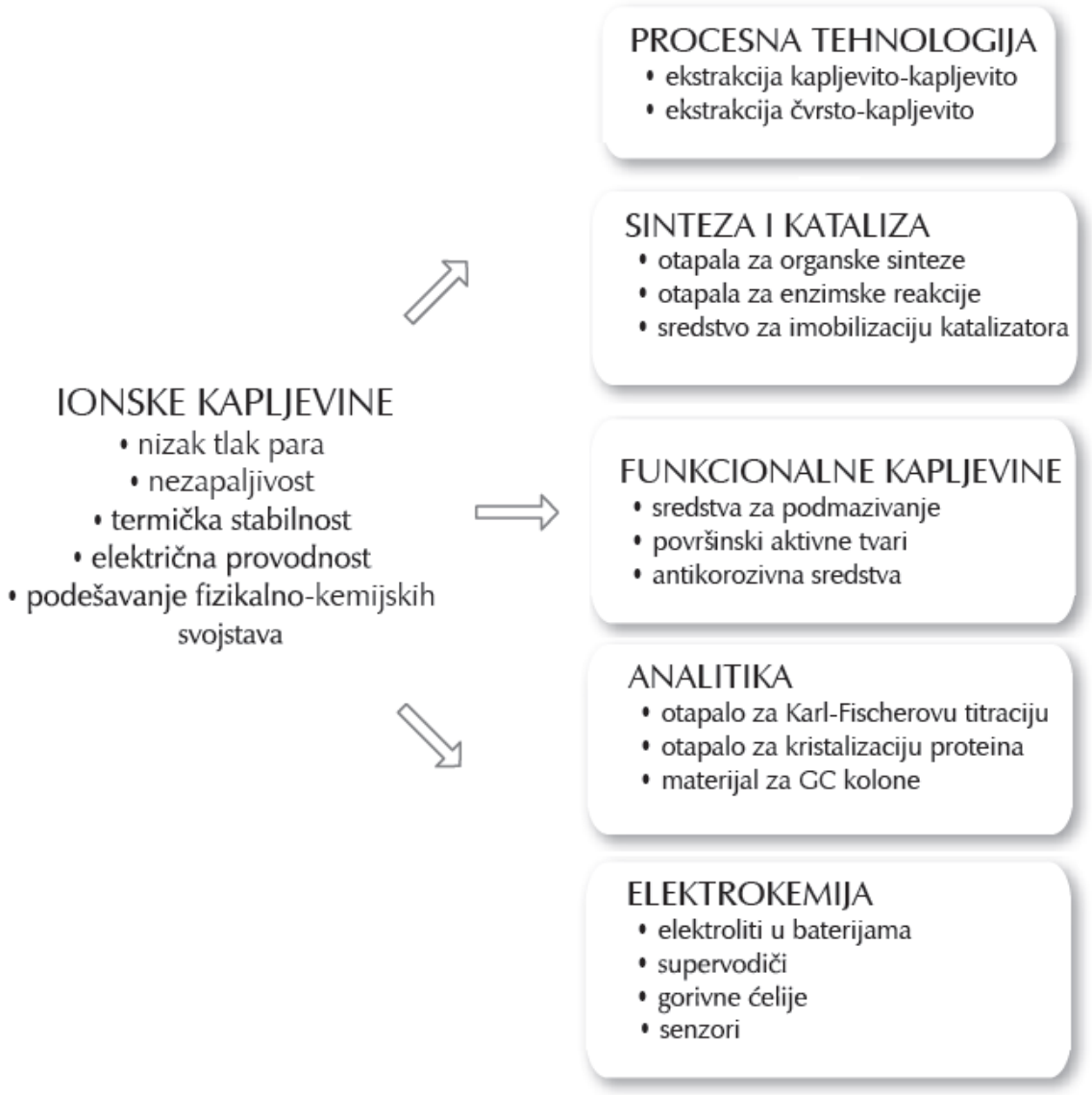


Slika 2.5. Dizajniranje svojstava ionskih kapljevina[1]

2.2.2 Nedostaci ionskih kapljevina

Iako su ionske kapljevine ekološki prihvatljivije od uobičajenih organskih otapala zbog svoje nehlapljivosti, njihov ukupni utjecaj na okoliš nije u potpunosti istražen. Najveću potencijalnu opasnost za okoliš uzrokuje svojstvo topljivosti nekih ionskih kapljevina u vodi. Dosadašnja istraživanja pokazala su da anioni u manjoj mjeri utječu na toksičnost i biorazgradljivost ionskih kapljevina, dok duljina bočnog lanca na kationu ima znatan utjecaj. Toksičnost raste, a biorazgradljivost opada s porastom duljine lanca, čime zahtjevi za smanjenje toksičnosti i porast biorazgradljivosti dolaze u sukob[2]. Neke su ionske kapljevine čak toksičnije od konvencionalnih organskih otapala. Dakle, ne može se govoriti o ionskim kapljevinama kao zelenim otapalima jer ne zadovoljavaju sve zahtjeve zelene kemije.

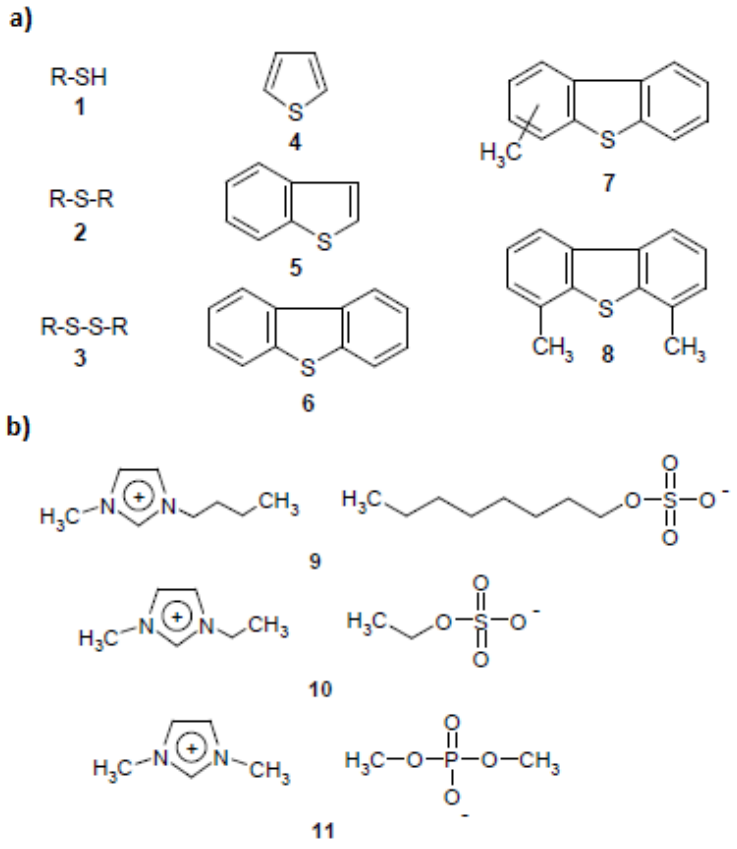
2.2.3 Primjena ionskih kapljevina



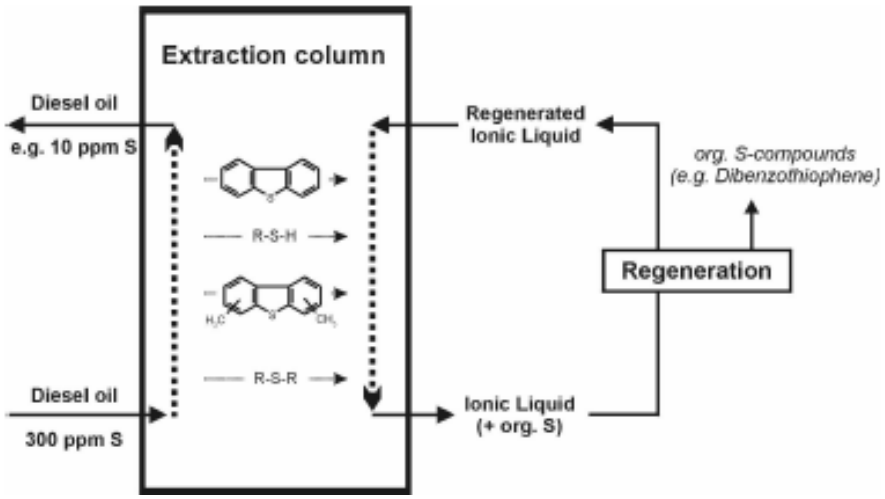
Slika 2.6. Primjena ionskih kapljevina[1]

S obzirom da fizkalno-kemijska svojstva ionskih kapljevina ovise o vrsti i o strukturi kationa i aniona te o njihovoj kombinaciji, mogu se dizajnirati ionske kapljevine za specifičnu primjenu. Slika 2.6. prikazuje područja u kojima se primjenjuju ionske kapljevine, a u nastavku će biti podrobnije opisane prednosti primjene ionskih kapljevina u odnosu na organska otapala u separacijskim procesima.

Na temelju jedinstvenih svojstava vezanih uz izvanredno otapanje različitih organskih i anorganskih spojeva u ionskim kapljevinama, izvanredne su kao selektivna otapala u separacijskim procesima. Koriste se kao selektivno otapalo u procesima ekstrakcije i apsorpcije te kao pomoćna komponenta u ekstrakcijskoj destilaciji. Početkom 21. stoljeća počinju zamjenjivati klasična lako hlapljiva organska otapala u procesima desulfurizacije i denitrifikacije motornih goriva kapljevinskom ekstrakcijom[16].



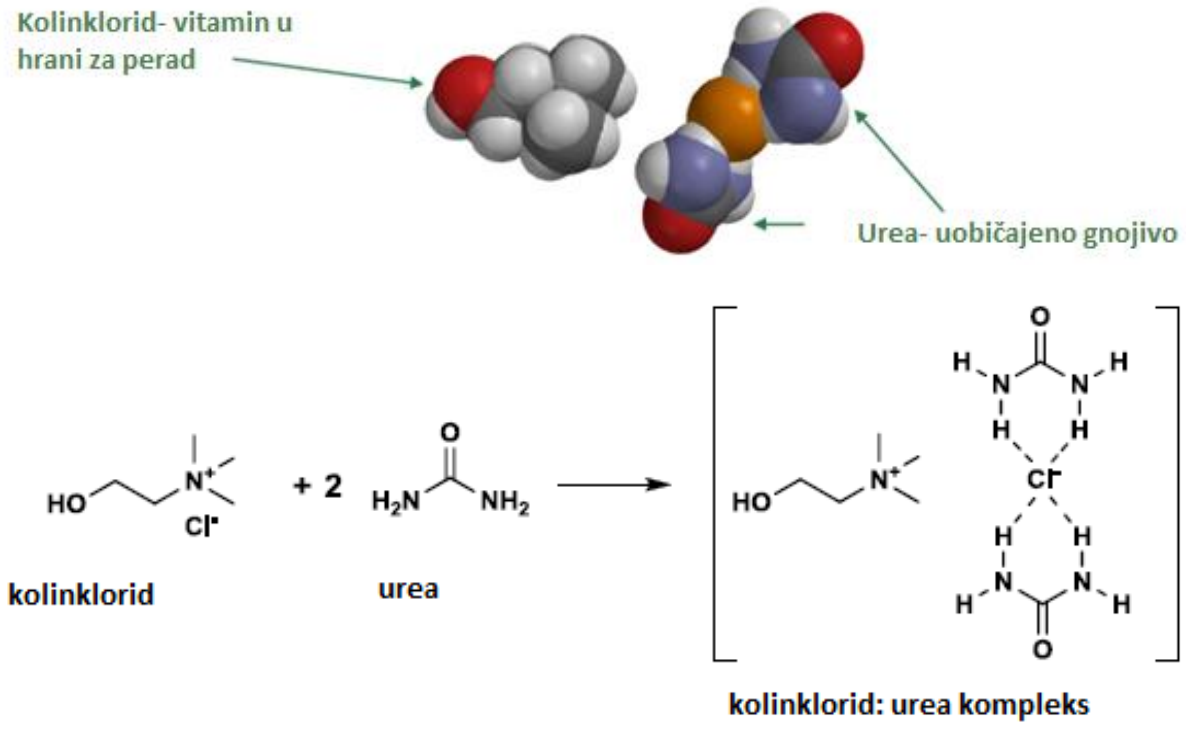
Slika 2.7. a) Uobičajeni sumporovi spojevi u motornim gorivima; b) Uobičajene ionske kapljevine korištene u procesu desulfurizacije[16]



Slika 2.8. Shematski prikaz desulfurizacije dizel goriva kapljevinskom ekstrakcijom pomoću ionskih kapljevina[16]

2.3 Eutektička otapala

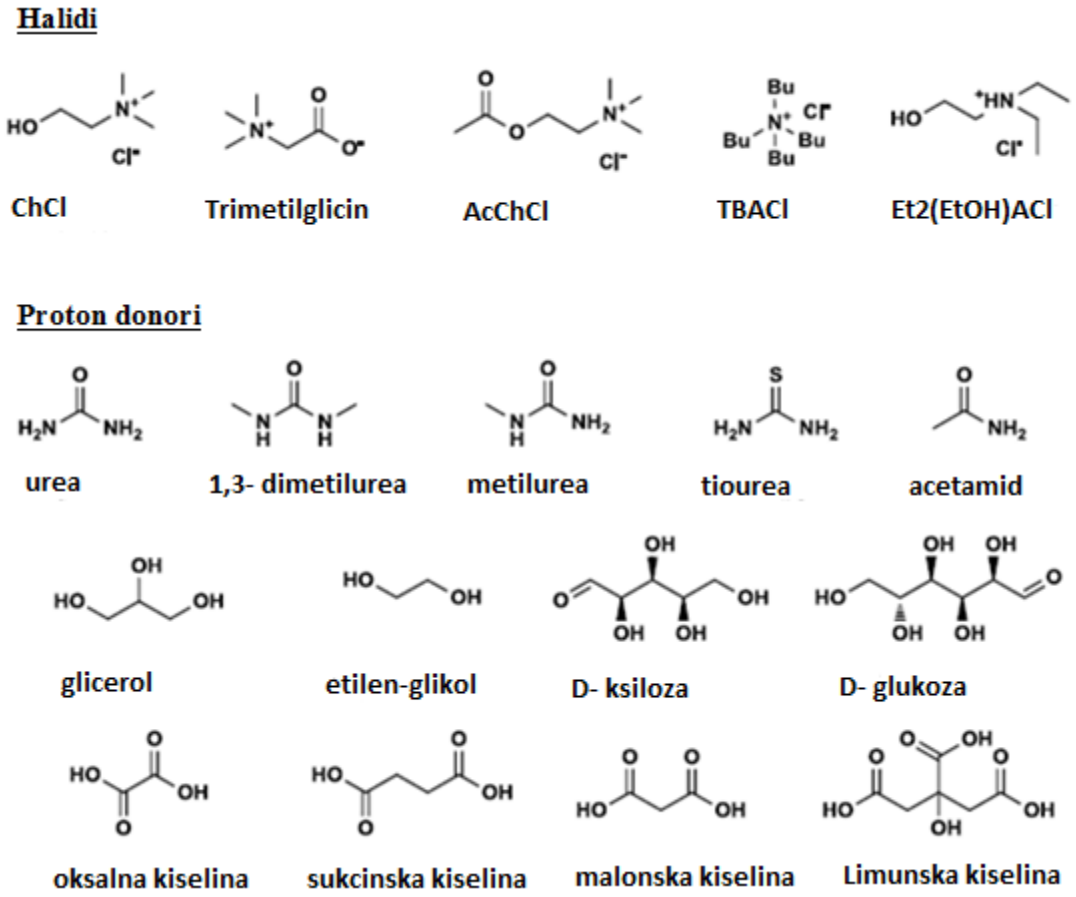
Eutektička otapala (DES; eng. *Deep Eutectic solvents*) su otopine sastavljene od dvije ili više tvari, čije je talište niže od tališta čistih tvari od kojih su sastavljene. U pravilu nastaju mješanjem kvartarnih amonijevih soli (najčešće kolinklorida i njegovih derivata) i protondonorskih molekula (amini, amidi, alkoholi, ugljična kiselina, šećer). Mješanjem tih komponenata u određenim molarnim odnosima uz lagano zagrijavanje dolazi do stvaranja eutektičke smjese[3].



Slika 2.9. Kemijska jednadžba nastajanja kolinklorid:urea kompleksa[3 i 17]

Prva saznanja o eutektičkim otapalima dao je Abbot 2003. godine kada je promiješao kolinklorid i ureu. Kada su ta dva spoja sa visokom temperaturom tališta (302°C za kolinklorid i 133°C za ureu) miješana u određenom molarnom odnosu, postignuta je eutektička točka, što rezultira kapljevitom eutektičkim otapalom pri sobnoj temperaturi sa temperaturom tališta koja je 12°C. To veliko snižavanje temperature tališta uzrokovano je interakcijama između vodikovih atoma u kolinkloridu i urei.

Jednostavnom izmjenom jedne ili obje komponente mogu se proizvesti različita eutektička otapala sa različitim svojstvima, što uvelike pridonosi mogućnosti njihove primjene u raznovrsne svrhe. Iako se najčešće koristi kolinklorid zbog njegove dostupnosti (proizvodi se u velikim količinama te se dodaje hrani za perad) i niske cijene, mogu se koristiti i ostali halidi (kemijski spojevi halogenoga elementa) za proizvodnju eutektičkih otapala.



Slika 2.10. Uobičajeni halidi i proton donori koji se koriste za proizvodnju eutektičkih otapala[3]

Iz općenite formule kvartarnih amonijevih soli- $[R_1R_2R_3R_4N^+]$ X^- vidljivo je da promjenom alkilnih lanaca ili promjenom aniona velik broj spojeva dolazi u obzir za proizvodnju eutektičkih otapala. Kao spojevi koji tvore vodikove veze (eng. *Hydrogen Bond Donors*) mogu se koristiti alkoholi, amini, amidi, karboksilne kiseline, šećeri i polioli. Eutektička otapala su jeftina jer nastaju od komponenata koje nisu skupe te sam proces nije zahtjevan, a produkt je čist te ne zahtjeva dodatno pročišćavanje. Bitan kriterij za njihovo korištenje je

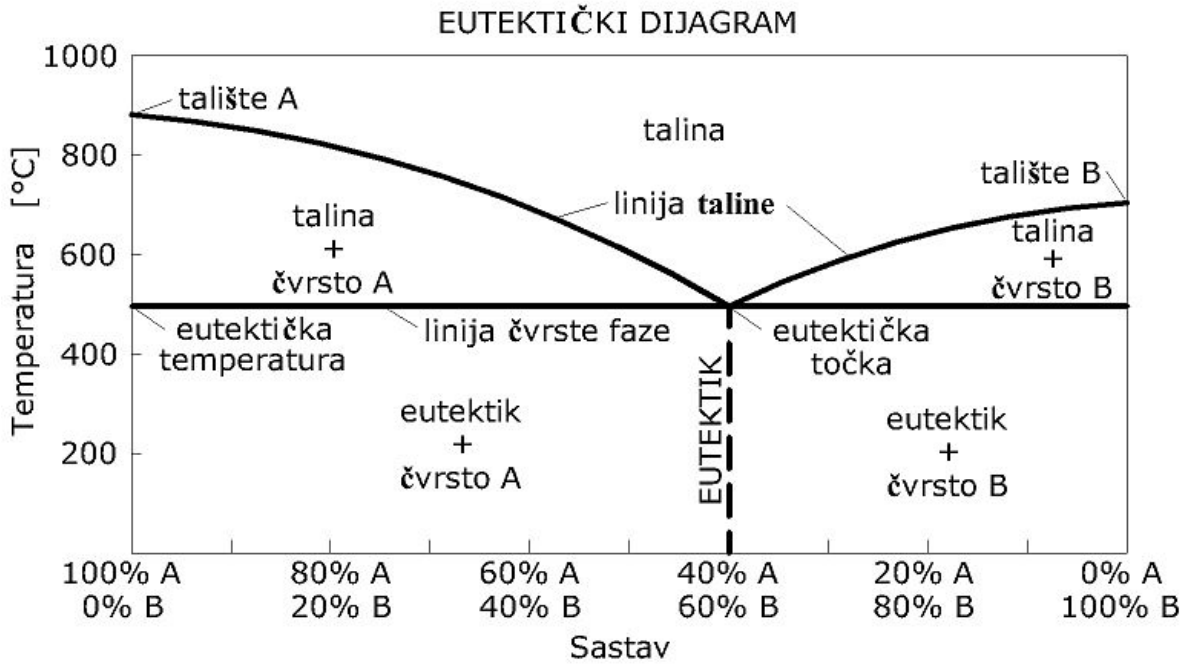
utjecaj na okoliš. Eutektička otapala imaju zanemarivo niski tlak para (nisu hlapljiva), imaju visoku temperaturu isparavanja i velika većina njihovih komponenti je biorazgradiva i nije toksična[3].

2.3.1 Svojstva eutektičkih otapala

U nastavku će biti opisana neka od najvažnijih svojstava eutektičkih otopina.

2.3.1.1 Temperatura tališta

Kao što je već spomenuto, miješanjem dviju komponenata sa visokom temperaturom tališta u odgovarajućem molarnom odnosu, snižava se temperatura tališta te smjese koja je manja od temperatura tališta komponenata od kojih je smjesa sastavljena.



Slika 2.11. Eutektički fazni dijagram[18]

Sva poznata eutektička otapala imaju temperaturu tališta nižu od 150°C, a većina je pri temperaturama manim od 50°C u kapljevitom agregatnom stanju[3]. Znanstveno još nije otkriveno što određuje temperaturu tališta eutektičke smjese, ali svejedno to svojstvo čini eutektička otapala atraktivnima u mnogim procesima (npr. u biokatalizi niske temperature spriječavaju denaturalizaciju enzima). Prema Abbott-u temperatura tališta eutektičkih smjesa mogla bi ovisiti o energiji koja opisuje interakciju između aniona i HBDa te kako se mijenja entropija pri nastajanju kapljevine.

Na slici 2.11. je prikazan fazni dijagram zamišljene smjese (komponenta A i komponenta B), te područje eutektičke smjese (eutektik) i njoj pripadajuća eutektička točka i eutektička temperatura. Eutektička točka prikazuje najnižu temperaturu na kojoj eutektička smjesa može postojati u kapljevitoj fazi, a da je pritom jednak sastav kapljevite i krute faze.

2.3.1.2 Viskoznost i konduktivnost

Viskoznost, koja opisuje otpor fluida da struji, općenito je kod eutektičkih otapala vrlo visoka, često viša od 100 cP (viskoznost vode pri sobnoj temperaturi je 0,89 cP). Kao glavni razlog velike viskoznosti, navode se jake vodikove veze između komponenata eutektičke smjese. Ostale sile, kao elektrostatske ili van der Waalsove, također pridonose povećanju viskoznosti[3]. Kao što je iz tablice 2.2. vidljivo, viskoznost eutektičkih smjesa ovisi o kemijskoj prirodi komponenata od kojih je eutektička smjesa građena i o temperaturi.

Tablica 2.2. Viskoznost i konduktivnost pojedinih eutektičkih otapala pri određenoj temperaturi[3]

Halid	Proton donor	Halid: Proton donor molarni odnos	Viskoznost (cP) (T)	Konduktivnost (mS x cm^{-1}) (T)
ChCl	Urea	1:2	750 (25°C)	0,20 (40°C)
ChCl	Etilen-glikol	1:2	37 (25°C)	7,61 (20°C)
ChCl	Glicerol	1:2	359 (25°C)	1,05 (20°C)
$EtNH_3Cl$	CF_3CONH_2	1:1,5	256 (40°C)	0,39 (40°C)
$EtNH_3Cl$	Acetamid	1:1,5	64 (40°C)	0,69 (40°C)
$EtNH_3Cl$	Urea	1:1,5	128 (40°C)	0,35 (40°C)
AcChCl	Urea	1:2	2214 (40°C)	0,02 (40°C)

Konduktivnost, kao mjera sposobnosti nekog materijala da provodi električnu struju, ovisi o slobodnim ionima, njihovoj mobilnosti i valenciji. Većina eutektičkih smjesa ima izrazito nisku konduktivnost (manje od 2 mS cm^{-1} pri sobnoj temperaturi). Razlog tomu je smanjena mobilnost iona zbog njihove veličine i/ ili stvaranje agregata.

2.3.1.3 Polarnost

U tablici 2.3. polarnost je izražena E_T^N vrijednostima specifičnima za normaliziranu skalu prema Reichardtu. Polarnost eutektičkih otapala je niža od polarnosti vode, ali viša od organskih otapala, kao što je i slučaj kod ionskih kapljevina. Upravo zbog toga, izvrsno otapaju organske, anorganske i polimerne spojeve.

Tablica 2.3. Polarnost pojedinih organskih, ionskih i eutektičkih otapala[3]

Otapalo	E_T^N	Otapalo	E_T^N
Voda	1,00	Dimetilformamid	0,40
Glicerol	0,81	[Bmim][acetat]	0,61
Etilen-glikol	0,78	[Bmim][propionat]	0,57
Etanol	0,65	Glicerol: ChCl (2:1 molarni odnos)	0,86
2-propanol	0,55	Etilen-glikol: ChCl (2:1 molarni odnos)	0,80
Dimetilsulfoksid	0,44	Urea: ChCl (2:1 molarni odnos)	0,84

2.3.2 Primjena eutektičkih otapala

Iako su eutektička otapala relativno nova i još uvijek se istražuju, postoje mnogi koncepti s eutektičkim otapalima koji izgledaju obećavajuće. Ona se mogu koristiti u raznovrsne svrhe jer im se svojstva mijenjaju ovisno o vrsti i odnosu komponenata od kojih su građeni. Zbog izvanredne topljivosti anorganskih soli, poput litijevog klorida i bakrovog (II) oksida, u pojedinim eutektičkim otapalima, koriste se za čišćenje metala te njihovo recikliranje.

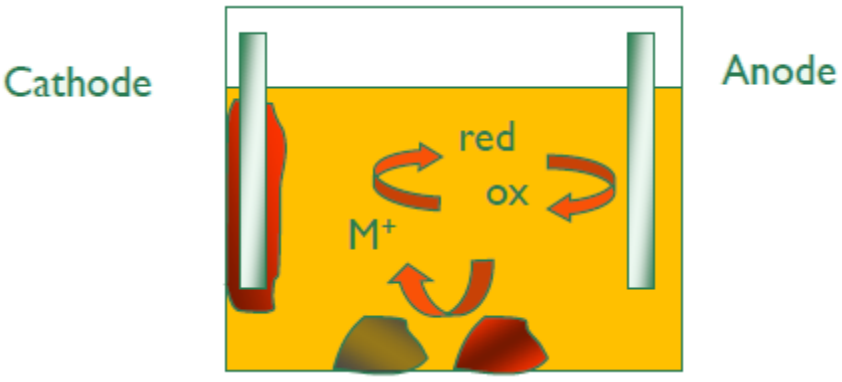
Nadalje se zbog svojstva električne provodljivosti koriste u procesu elektropoliranja. U organskoj kemiji koriste se za selektivnu separaciju lignina i celuloze. Naime, eutektička otapala otapaju lignin izrazito dobro, dok se celuloza gotovo ne otapa. U posljednje vrijeme zamjenjuju organska i ionska otapala kao medije u kojima se odvija biokataliza. Biokataliza je proces u kojemu se primjenjuju enzimi za ubrzanje sinteze organskih spojeva. Ti procesi se normalno odvijaju u vodenim medijima. Iako su ti mediji ekološki prihvatljivi i sigurni za rad, nedostatak im je što su ti procesi veoma skupi, zahtjevaju puno energije te hidrofobni spojevi

i produkti nisu u njima topivi. Kod medija poput eutektičkih otapala moguća je proizvoljna promjena termodinamičke ravnoteže (sinteza umjesto hidroliza)[3].

Tablica 2.4. Topivost (ppm) pojedinih metalnih oksida pri 50°C u eutektičkim otapalima[3]

Metalni oksid	CHCl:malonska kiselina (molarni odnos 1:1)	CHCl:urea (molarni odnos 1:2)	CHCl:etilenglikol (molarni odnos 1:2)
TiO_2	4	0,5	0,8
CO_3O_4	5992	30	18,6
V_2O_5	5809	4593	131
Cu_2O	18337	219	394
CrO_3	6415	10840	7
MnO	6816	0	12
Mn_2O_3	5380	0	7,5
MnO_2	114	0,6	0,6
FeO	5010	0,3	2
ZnO	16217	1894	469
Fe_3O_4	2314	6,7	15

Otopljeni metalne soli recikliraju se elektrokemijski- elektroplatiranjem.

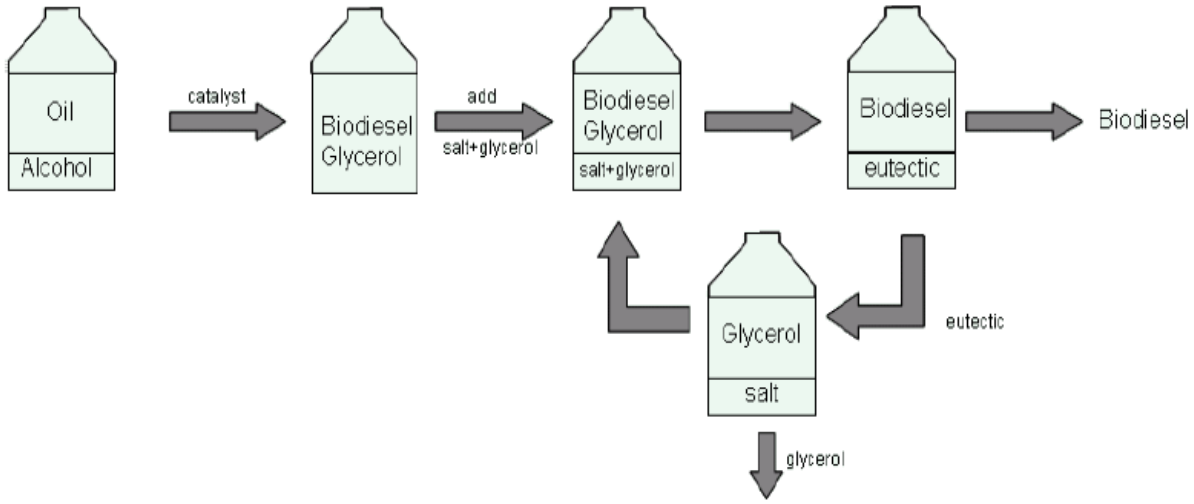


Slika 2.12. Primjer recikliranja nekog metala[17]

2.3.2.1 Separacijski procesi

Svojstva eutektičkih otapala kao što su: velika sposobnost otapanja različitih organskih, anorganskih i organometalnih spojeva, ne miješaju se s alkanima i drugim nepolarnim otapalima, niske su hlapljivosti, u kapljevitom agregatnom stanju su u širokom rasponu temperatura, izrazito su polarna, minimalno toksična, biorazgradiva i mogu se lako reciklirati te su stabilna na zraku i u vodi, čine eutektička otapala izvrsnom zamjenom uobičajenih industrijskih otapala koja su lako hlapiva, zapaljiva, toksična i štetna za okoliš.

Separacijski proces u kojem se koriste eutektičke smjese kao selektivno otapalo jest ekstrakcija. Najbolji primjer takvog procesa je ekstrakcija glicerola iz biodizela pomoću kvartarne amonijeve soli. Biodizel se proizvodi ekstrakcijom triglicerida iz biljnog ulja (uljana repica, suncokret) koji se transesterifikacijom prevodi u alkil-ester (najčešće metil- ili etil-ester). Iz svakog mola triglicerida nastaju 3 mola estera i jedan mol glicerola koji može modernim dizel motorima načiniti štetu te se zbog toga treba ukloniti. To se provodi dodatkom kvartarnih amonijevih soli koje zajedno sa glicerolom tvore eutektičku smjesu. Eutektička smjesa se uvodi u reaktor gdje otapa glicerol. Nastala eutektička smjesa zbog nemješljivosti sa biodizelom može se lagano odvojiti te se rekristalizacijom regenerira kvartarna amonijeva sol koja se ponovno vraća u proces.



Slika 2.13. Shematski prikaz ekstrakcije glicerola nakon proizvodnje biodizela[17]

3 Eksperimentalni dio

Kao što je u uvodu rečeno, u ovom radu ispituje se mogućnost te efikasnost uklanjanja glicerola iz biodizelskog goriva eutektičke smjese kolinklorid- etilen glikol, kao selektivnog otapala u procesu ekstrakcije kapljevina – kapljevina.

3.1 Kemikalije

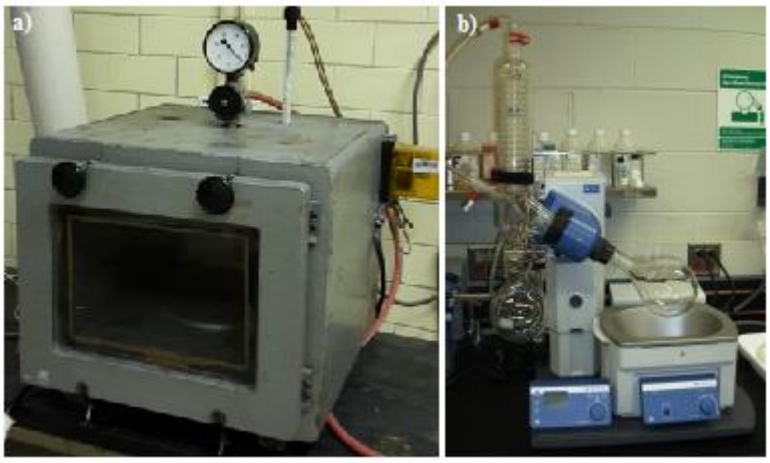
Suncokretovo ulje, kikirikijevo ulje, biljno ulje, sojino ulje, maslinovo ulje i bučino ulje dobiveni su iz komercijanih izvora te su uz metanol (CH_3OH, 99%) i bezvodni natrijev hidroksid (NaOH), kao katalizator, korištena za sintezu biodizela. Pri pripravi eutektičke smjese korišteni su bezvodni kolinklorid ($C_5H_{14}ClNO$) i etilenglikol ($HOCH_2CH_2OH$).

Slika 3.1. Korištena ulja za proizvodnju biodizelskog goriva

3.2 Postupak

3.2.1 Priprava eutektičke smjese

U ovom radu pripravljena je jedna eutektička smjesa za ekstrakciju glicerola: kolin klorid sa etilen glikolom u molarnom odnosu 1:2,5. Prije same priprave, potrebno je 5 sati sušiti kolin klorid u vakuum sušilici (slika 3.2. a)) pri temperaturi od 60 °C. Nakon sušenja, kloin klorid i etilen glikol se u odgovarajućem molarnom odnosu unesu u tikivicu sa okruglim dnom. Sadržaj tikvice se pod vakuumom miješa brzinom od 100 okretaja u minuti u uljnoj kupelji pri temperaturi od 60 °C (slika 3.2. b)). Miješanje se provodi do nastanka bezbojne homogene kapljevine (ca. 3 sata).



Slika 3.2. Korišteni uređaji za pripravu eutektičke smjese; a) vakuum sušionik, b) rotavapor *IKA RV 10*

3.2.2 Sinteza biodizela

Sinteza biodizela provođena je na sljedeći način: prije početka same reakcije, natrijev hidroksid (NaOH) je sušen 5 sati pri sobnoj temperaturi u vakuum sušioniku (slika 3.2.). Zatim je 0,6 g bezvodnog natrijevog hidroksida otopljeno u 20 ml metanola kako bi djelovao kao katalizator u reakciji sinteze biodizela. Za vrijeme otapanja, 100 ml suncokretovog ulja se u vodenoj kupelji zagrije na temperaturu od 40-55 °C. Otopina metanola i natrijevog hidroksida se doda u erlenmayerovu tikvicu sa zagrijanim uljem. Sadržaj tikvice se miješa nekoliko minuta kako bi sav metanol izreagirao te prema reakciji [2.1] nastao biodizel i glicerol. Tikvica se na jedan sat odloži kako bi se nastali glicerol (donja faza, smeđe) odvojio od biodizela (gornja faza, žuto). Zatim se tikvica stavlja u vakuum sušionik na 15 minuta pri sobnoj temperaturi kako bi neizreagirali metanol ispario. Prije sušenja i poslije sušenja uzimaju se uzorci biodizela za daljnja ispitivanja.

Postupak se ponavlja redom za sva ulja: kikirikijevo, biljno, sojino, maslinovo i bučino.

Slika 3.3. Priprava biodizela u koracima; Biljni biodizel lijevo, Sojin biodizel desno

3.2.3 Metoda ekstrakcije

U čašu se stavljaju biodizel i eutektička smjesa u masenom omjeru 1:3 te se 1,5 sat pri sobnoj temperaturi, magnetskom miješalicom, mješaju brzinom od 400 okretaja po minuti. Nakon mješanja, sadržaj čaše se ostavi da miruje 2 sata kako bi se odvojile faze. Pri tome je gornja faza biodizel, a donja faza eutektička smjesa. Faze se pomoću injekcija odvoje te spreme za daljnja ispitivanja.

Slika 3.4. Provođenje ekstrakcije bučinog i maslinovog biodizela

3.3 Analitičke metode

3.3.1 Karakterizacija ulja, biodizela i eutektičke smjese

Mjerenje gustoće

Gustoća ulja, dobiveih biodizela i eutektičke smjese izmjerena je digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, *METTLER TOLEDO Densito 30PX* (slika 3.5.). Uređaj za mjerenje gustoće uvijek prikazuje rezultat u roku od sekunde u mjernim jedinicama koje se žele koristiti. Korištenje oscilirajuće metode cijevi u kombinaciji s preciznim mjerenjem temperature i korisničkim sučeljem, osigurava pouzdane rezultate mjerenja. Mjerenje se obavlja uranjanjem cijevi za uzorkovanje u kapljevinu te povlačenjem okidača i očitavanjem konačnog rezultata. Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno tri puta te je određena srednja vrijednost gustoće za svaki uzorak.

Slika 3.5. Uređaj za mjerenje gustoće kapljevina - *METTLER TOLEDO Densito 30PX*

Mjerenje viskoznosti

Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na rotacijskom viskozimetru, model *DV-III+ Digital Rheometer-Brookfield*, primjenom koncentričnog cilindra SC4-27 (slika 3.6.). Viskozimetar je povezan sa računalom, opremljenim softwareom *Rheocalc 3.2* koje upravlja mjerenjem reoloških svojstava nanofluida te provodi obradu izmjerenih podataka. Brokfield viskozimetr, jednostavan je rotacijski viskozimetar u kojem se rotacijsko tijelo uranja u fluid na značajnoj udaljenosti od stijenki. Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je pri temperature od 25°C. Za održavanje konstantne temperature suspenzije tijekom mjerenja sa viskozimetrom korišten je termostat *model F 12 Julabo*. Mjerenjem je praćena ovisnost smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, pri brzini smicanja do 182 s^{-1}. Na osnovi ove ovisnosti određena je viskoznost svih uzoraka.

Slika 3.6. Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*

Mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost izmjerena je na uređaju za određivanje toplinske vodljivosti – *Transient hot bridge 1* (THB 1).Tehnika kojom se koristi ovaj uređaj omogućuje mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti, koeficijenta temperaturne difuzivnosti na različitim uzorcima (krutine, gelovi, paste i kapljevine).

Mjerenje s THB uređajem izvodi se uz pomoć termoelektričnog senzora koji se nalazi u sondi i uranja se u uzorak. Ovaj senzor se sastoji od četiri duga otpora i četiri kratka. Oni su raspoređeni na takav način da čine četiri paralelna para traka. Dva para nalaze se u neposrednoj blizini na sredini senzora, dok su druga dva smještena po rubovima. Električna struja koja prolazi kroz otpornike uzrokuje razliku temperature između centra i ruba uzorka, čime se stvara izlazni signal, iz čega se računa toplinska vodljivosti. Uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti - *Transient hot bridge 1* prikazan je na slici 3.7.

Slika 3.7. Uređaj za određivanje koeficijenta toplinske vodljivosti - *Transient hot bridge 1*

Mjerenje ogrjevne vrijednosti

Ogrjevne vrijednosti proizvedenih biodizela određene su kalorimetrom, modelom *IKA Werke Gmbh&Co.KG- C 2000 control*. Uređaj se sastoji od hermetički zatvorene čelične komore (bombe) uronjene u vodu; izvagana količina tvari koja se ispituje spali se u bombi pod visokim tlakom u prisutnosti kisika ili natrijeva peroksida, a razvijena toplina izračuna se iz izmjerenoga povišenja temperature vode i toplinskoga kapaciteta bombe. Uređaj mjeri gornju (*Qv*) i donju ogrjevnu vrijednost (*Qp*) goriva. Gornja ogrjevna vrijednost (*Qv*) je toplina oslobođena pri izgaranju goriva, nakon čega se dodatno iskorištava toplina kondenzacije vodene pare iz dimnih plinova, odnosno to je najveća moguća energija koja se može dobiti izgaranjem nekog goriva, dok je donja ogrjevna vrijednost (*Qp*) toplina koja je oslobođena procesom izgaranja goriva, bez dodatnog iskorištavanja topline kondenzacije vodene pare. Uređaj mora biti povezan sa sustavom za hlađenje *Huber minichiller*.

Slika 3.8. Kalorimetar- *IKA Werke Gmbh&Co.KG- C 2000 control* i sustav za hlađenje kalorimetra- *Huber minichiller*

3.3.2 Kvalitativna analiza biodizela i eutektičke smjese

FTIR analiza

Kvlitativna analiza biodizela prije uklanjanja metanola, poslije uklanjanja metanola i nakon ekstrakcije provodi se pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourirerovom transformacijom signala povezanog na toplinske metode za simultanu plinsku analizu ili skraćeno FTIR- TG- DSC/ DTA- EGA analiza. Ime uređaja korištenog pri toj analizi je *Bruker Vertex 70* (slika 3.9.). Uređaj je povezan s računalom koje pomoću programa upravlja

sustavom. Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira.

Slika 3.9. Uređaj za FTIR analizu- *Bruker Vertex 70*

^{1}H NMR analiza

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (spektroskopija NMR) je istraživačka metoda koja koristi magnetska svojstva jezgri pojedinih atoma za analizu fizičkih i kemijskih svojstava molekule u kojoj se atomi nalaze. Bazira se na fenomenu nuklearne magnetske rezonancije i omogućuje detaljnu informaciju o strukturi, dinamici i kemijskom okolišu molekule. Uređaj korišten za NMR spektroskopiju analizira uzorke eutektičke smjese prije i poslije ekstrakcije jednodimenzionalnom tehnikom H-1. Ime uređaja je *Spektrometar NMR Avance 600 Bruker,* slika 3.10. Uređaj posjeduje supravodljivi magnet jakosti polja 14 T te dvije probe za uzorke isključivo u tekućem stanju. Širokopojasni kanali (frekvencijskog raspona od 24 - 600 MHz) omogućuju analizu većine izotopa (od Ag-107 do H-1). Mjerenja je moguće provoditi u temperaturnom rasponu od 223 - 373 K.

Slika 3.10. Spektrometar NMR *Avance 600 Bruker* na institutu Ruđer Bošković[19]

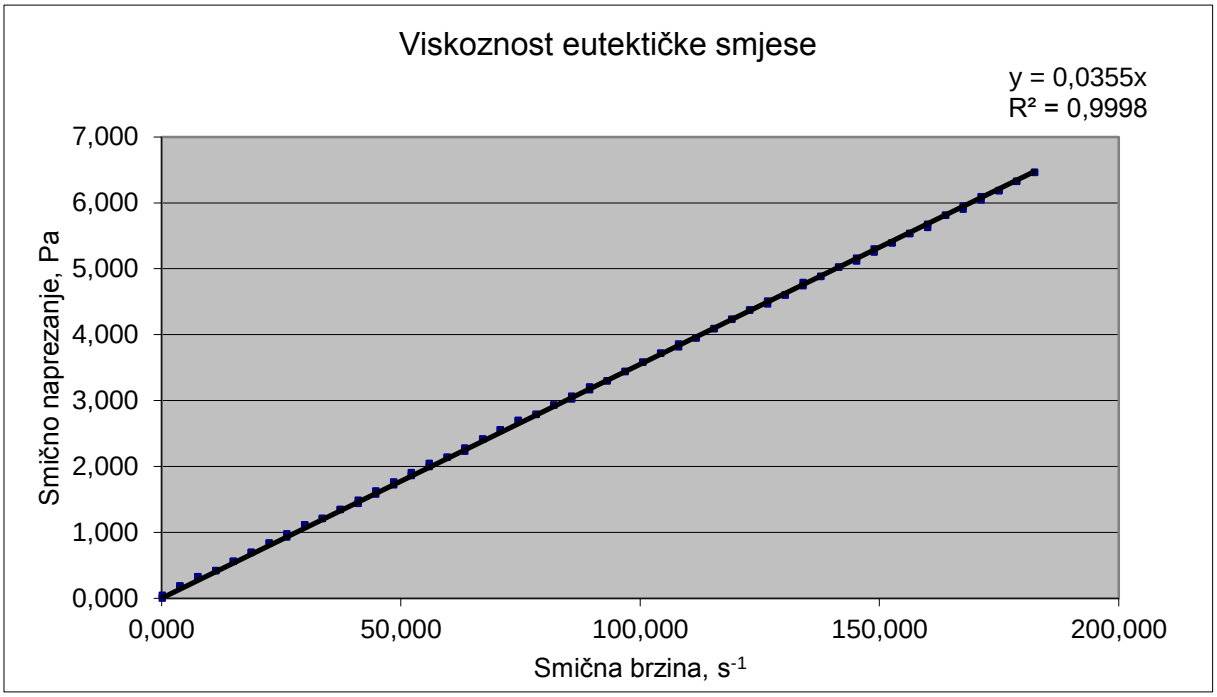
4 Rezultati

4.1 Gustoće eutektičke smjese, ulja i biodizela

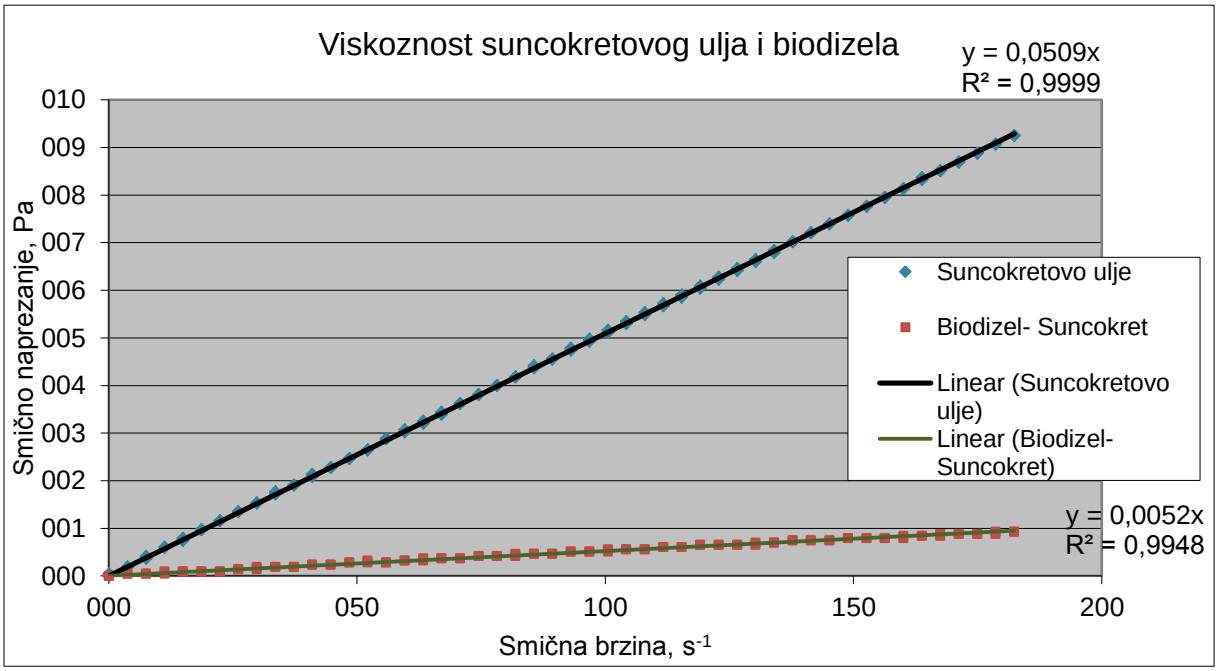
Tablica 4.1. Izmjerene gustoće eutektičkih smjese, ulja i biodizela

Uzorak	Gustoća ρ[g/cm^3]
DES	1,1224
Ulja	
Suncokretovo ulje	0,922
Kikirikijevo ullje	0,9157
Sojino ulje	0,9219
Biljno ulje	0,9218
Maslinovo ulje	0,9155
Bučino ulje	0,9226
Biodizel	
Biodizel- Suncokret	0,8827
Biodizel- Kikiriki	0,8775
Biodizel- Soja	0,8832
Biodizel- Biljno	0,8831
Biodizel- Maslina	0,8777
Biodizel- Buča	0,8841

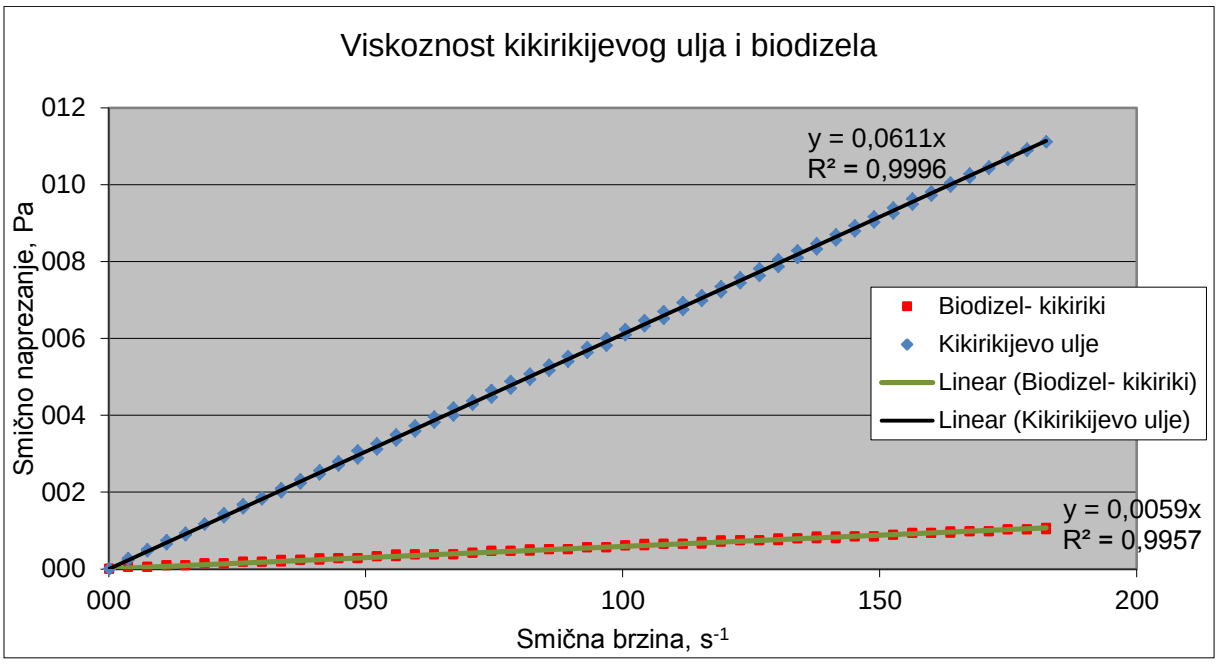
4.2 Viskoznosti eutektičke smjese, ulja i biodizela



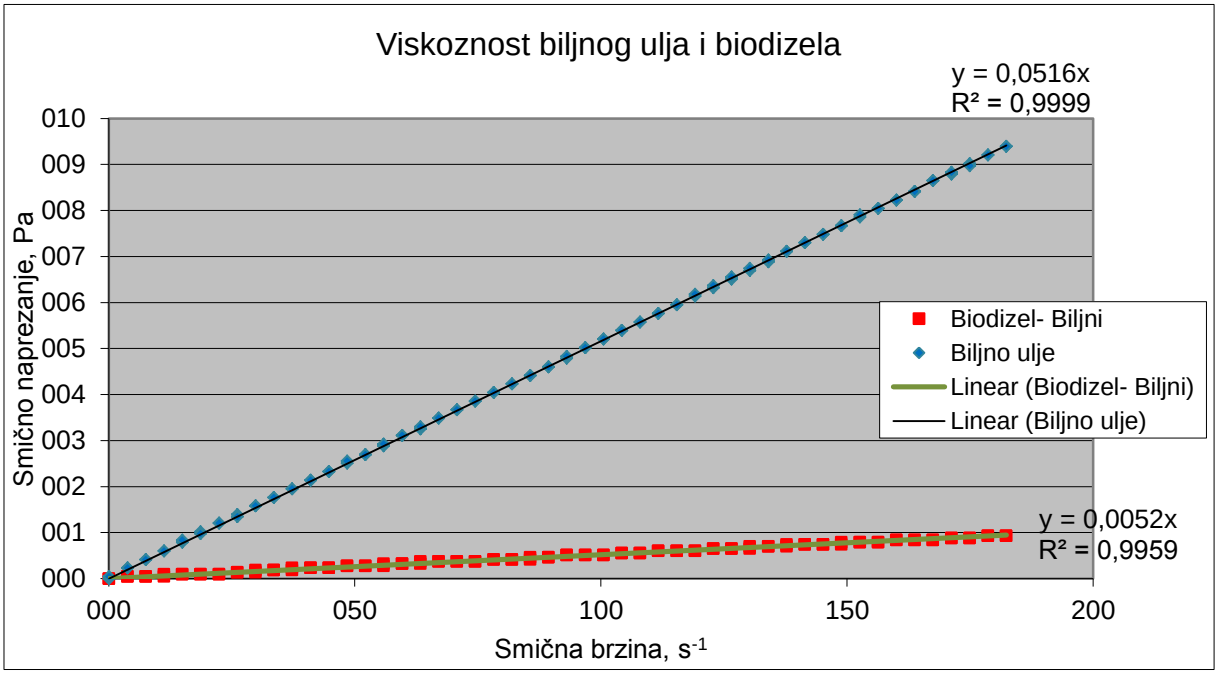
Slika 4.1. Dijagram viskoznosti eutektičke smjese



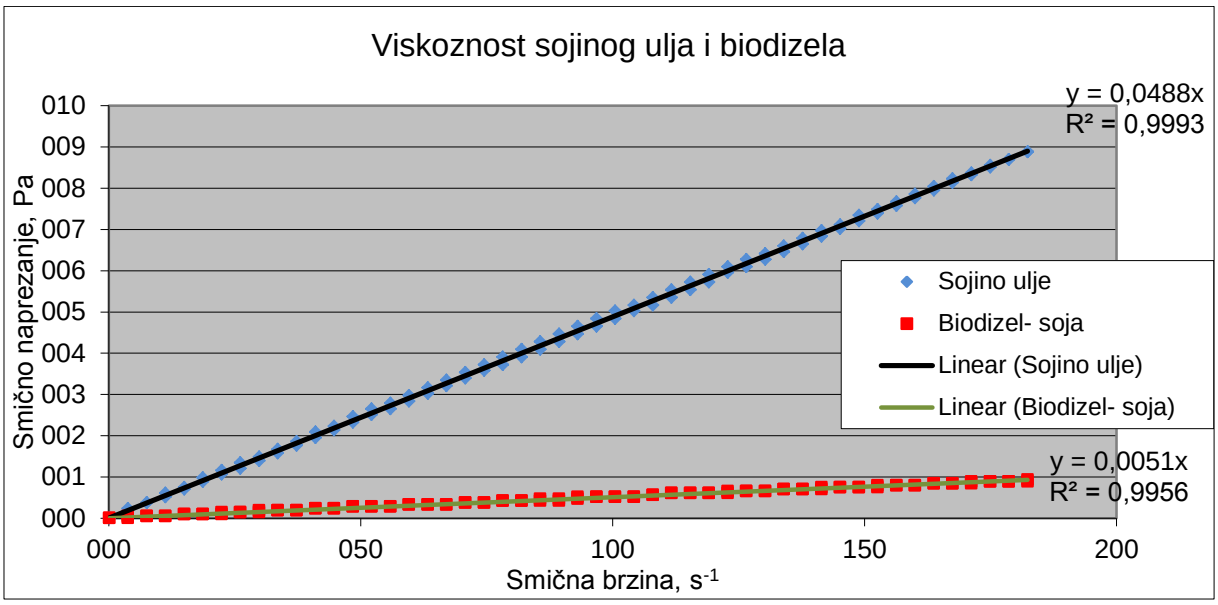
Slika 4.2. Dijagram viskoznosti suncokretovog ulja i biodizela



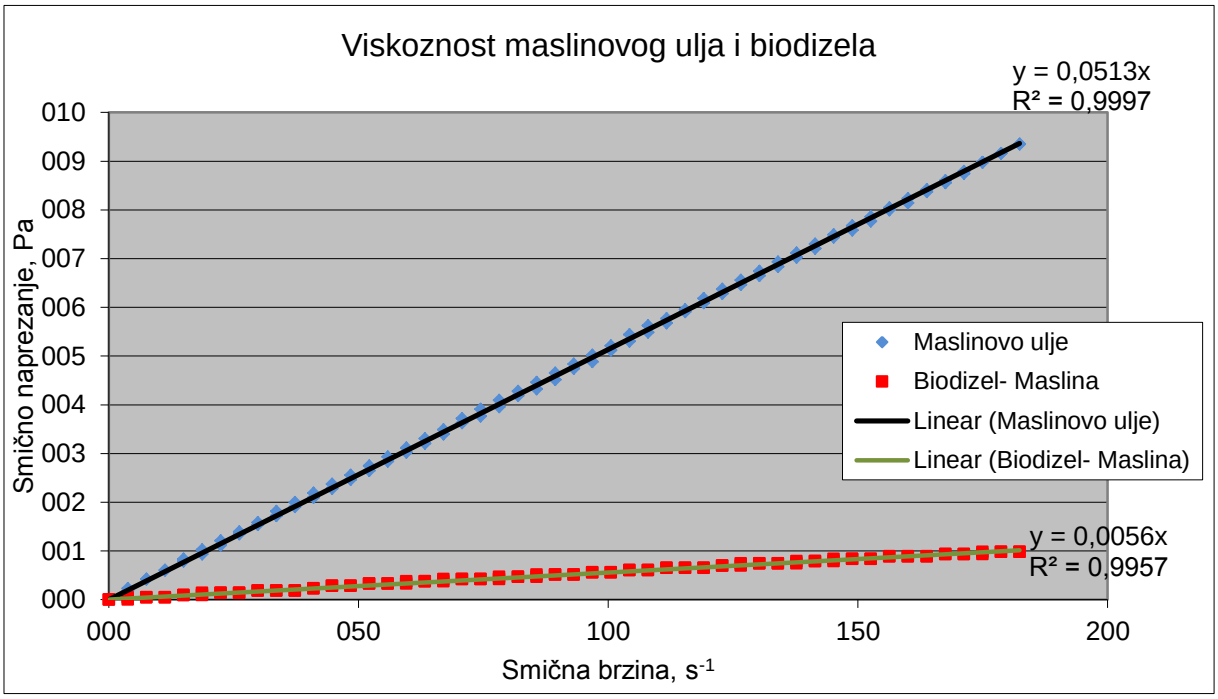
Slika 4.3. Dijagram viskoznosti kikirikijevog ulja i biodizela



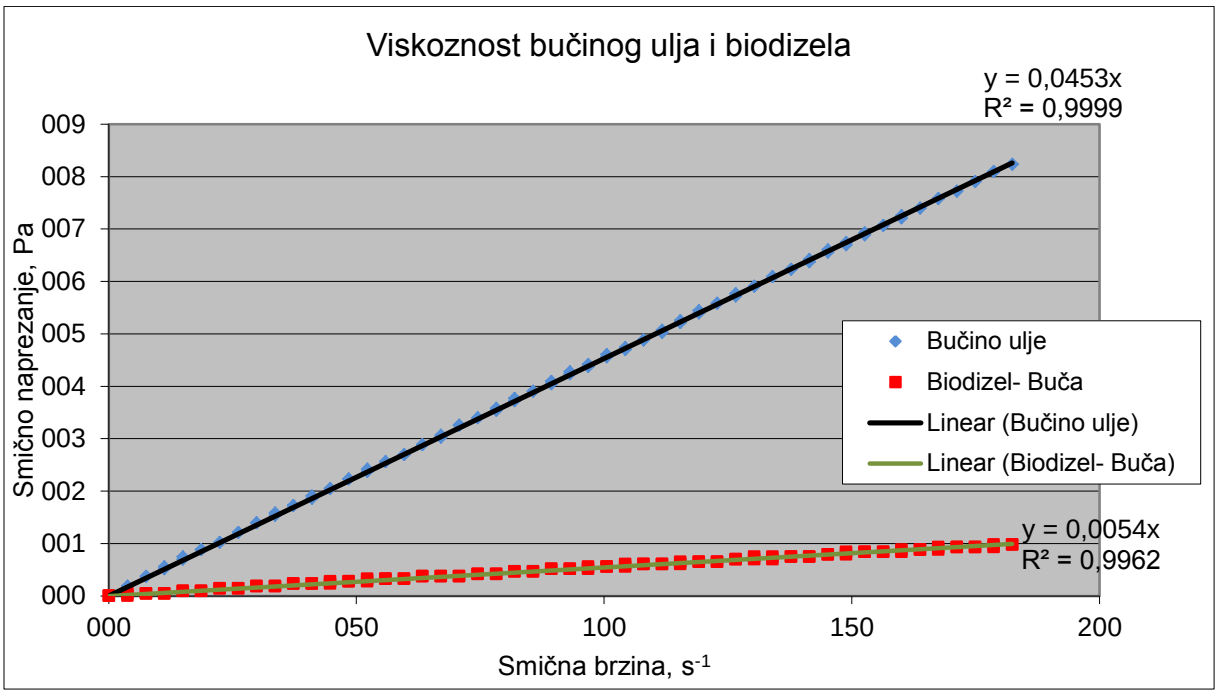
Slika 4.4. Dijagram viskoznosti biljnog ulja i biodizela



Slika 4.5. Dijagram viskoznosti sojinog ulja i biodizela



Slika 4.6. Dijagram viskoznosti maslinovog ulja i biodizela



Slika 4.7. Dijagram viskoznosti bučinog ulja i biodizela

Tablica 4.2. Izmjerene viskoznosti eutektičke smjese, ulja i biodizela

Uzorak	Viskoznost η [Pas]
DES	0,0355
Ulja	
Suncokretovo ulje	0,0509
Kikirikijevo ullje	0,0611
Sojino ulje	0,0488
Biljno ulje	0,0514
Maslinovo ulje	0,0513
Bučino ulje	0,0453
Biodizel	
Biodizel- Suncokret	0,0052
Biodizel- Kikiriki	0,0059
Biodizel- Soja	0,0051
Biodizel- Biljno	0,0052
Biodizel- Maslina	0,0056
Biodizel- Buča	0,0054

4.3 Toplinske vodljivosti eutektičke smjese, ulja i biodizela

Tablica 4.3. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti eutektičke smjese, ulja i biodizela

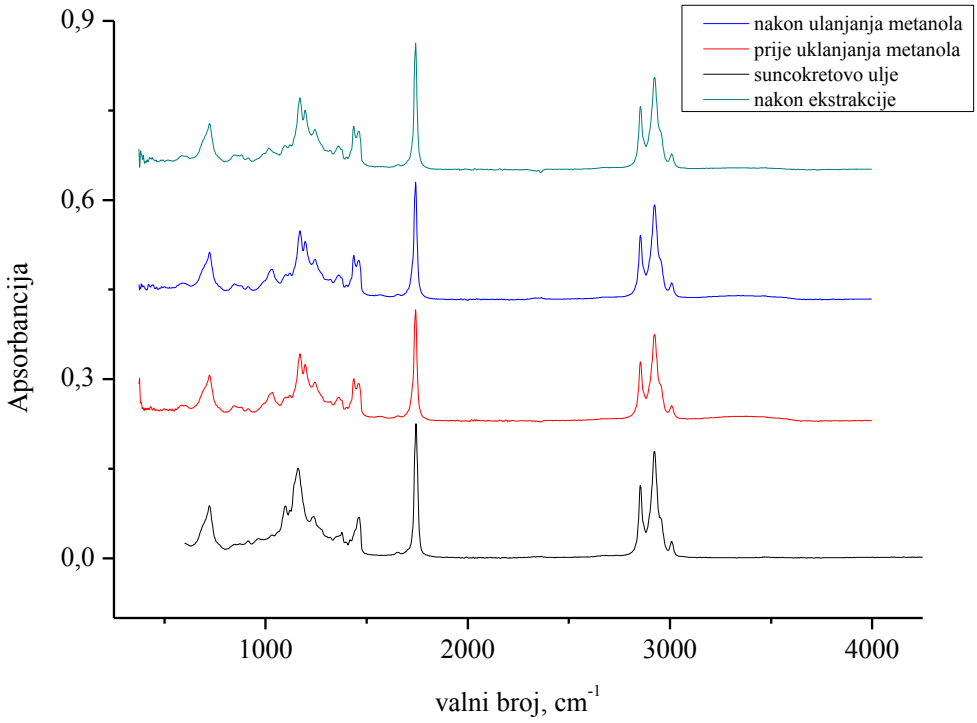
Uzorak	*T*, °C	*λ*, W/mK
DES	28,44	0,215233
Ulja		
Suncokretovo ulje	28,98	0,167625
Kikirikijevo ullje	28,54	0,166700
Sojino ulje	28,47	0,163800
Biljno ulje	28,82	0,166833
Maslinovo ulje	28,84	0,144267
Bučino ulje	28,96	0,166575
Biodizel		
Biodizel- Suncokret	30,23	0,159500
Biodizel- Kikiriki	28,46	0,164367
Biodizel- Soja	28,36	0,165775
Biodizel- Biljno	28,34	0,158850
Biodizel- Maslina	28,57	0,158900
Biodizel- Buča	27,49	0,157700

4.4 Ogrjevne vrijednosti biodizela

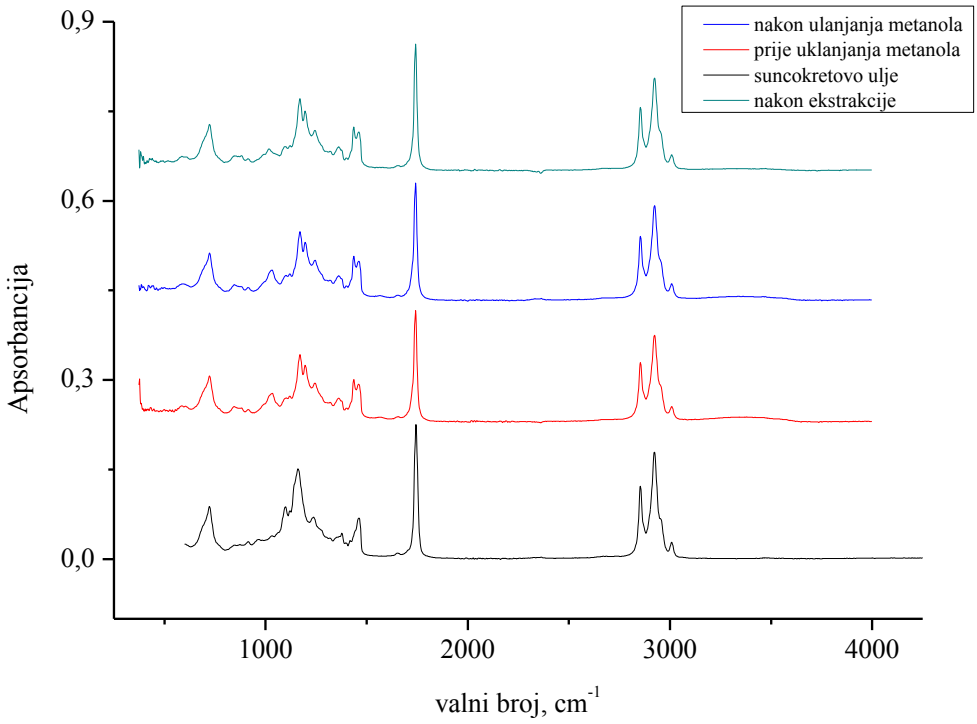
Tablica 4.4. Izmjerene ogrjevne vrijednosti biodizela

Uzorak	*Qv* [J/g]	*Qp* [J/g]
Biodizel- Suncokret	39788	37300
Biodizel- Kikiriki	39970	37363
Biodizel- Soja	39761,5	37222,5
Biodizel- Biljno	39825	37275
Biodizel- Maslina	39867,5	37268,5
Biodizel- Buča	39792,5	37261,5

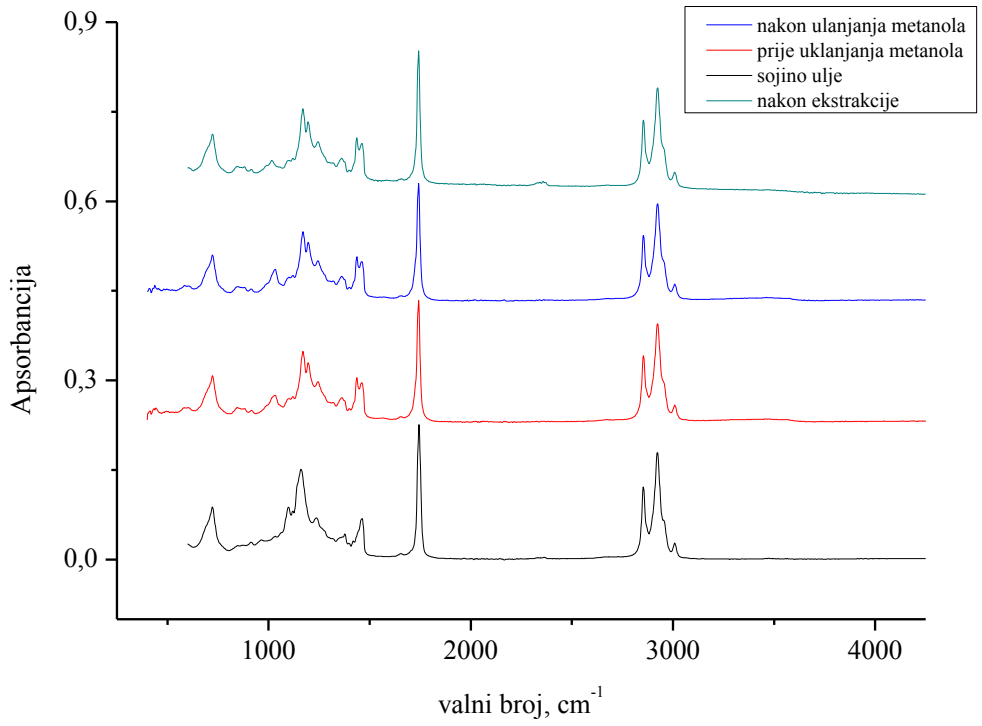
4.5 FTIR analiza



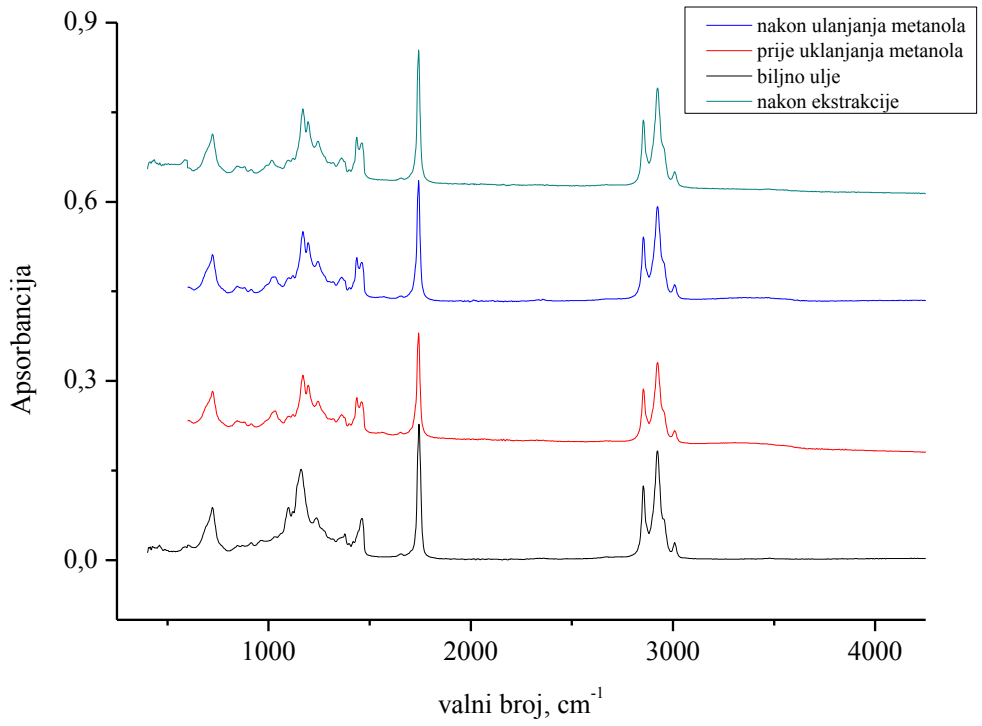
Slika 4.8. FTIR spektri suncokretovog ulja i biodizela dobivenog iz suncokretovog ulja



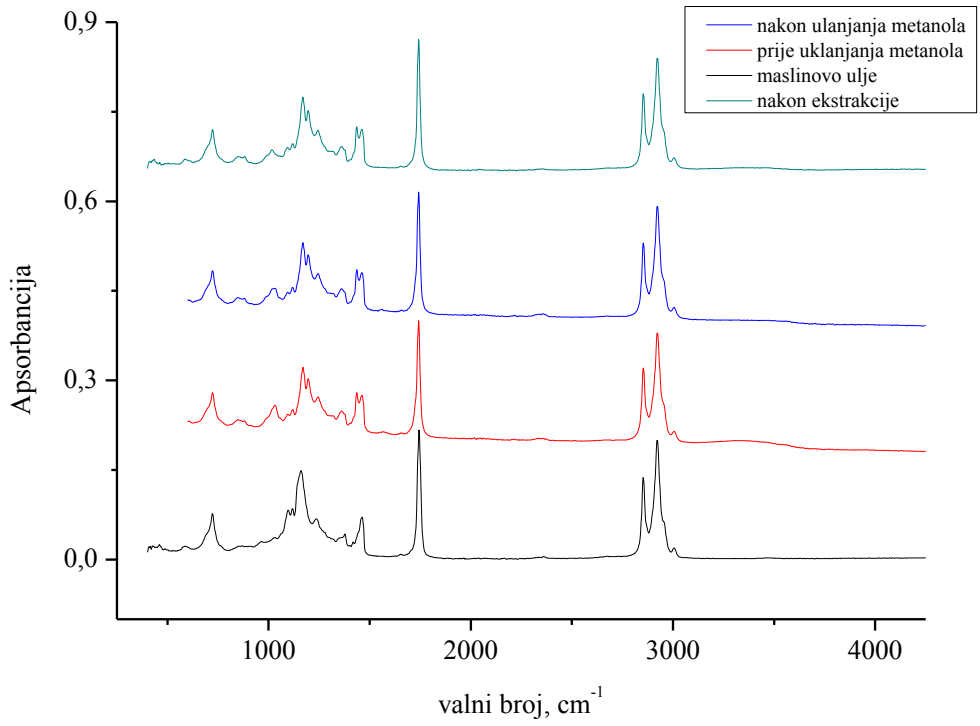
Slika 4.9. FTIR spektri kikiriki ulja i biodizela dobivenog iz kikiriki ulja



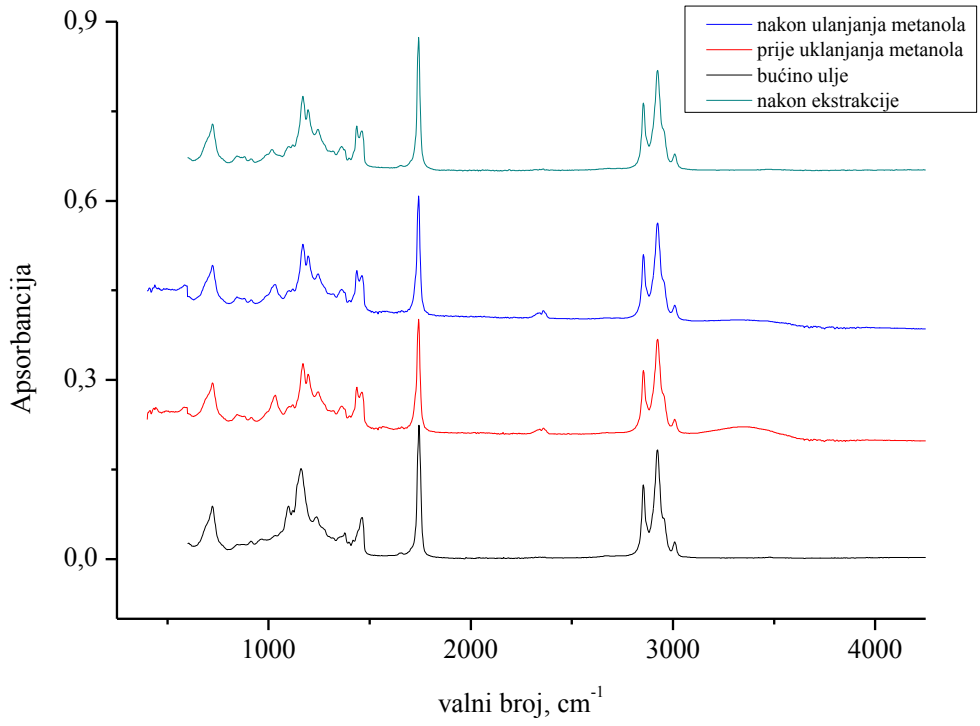
Slika 4.10. FTIR spektri sojinog ulja i biodizela dobivenog iz sojinog ulja



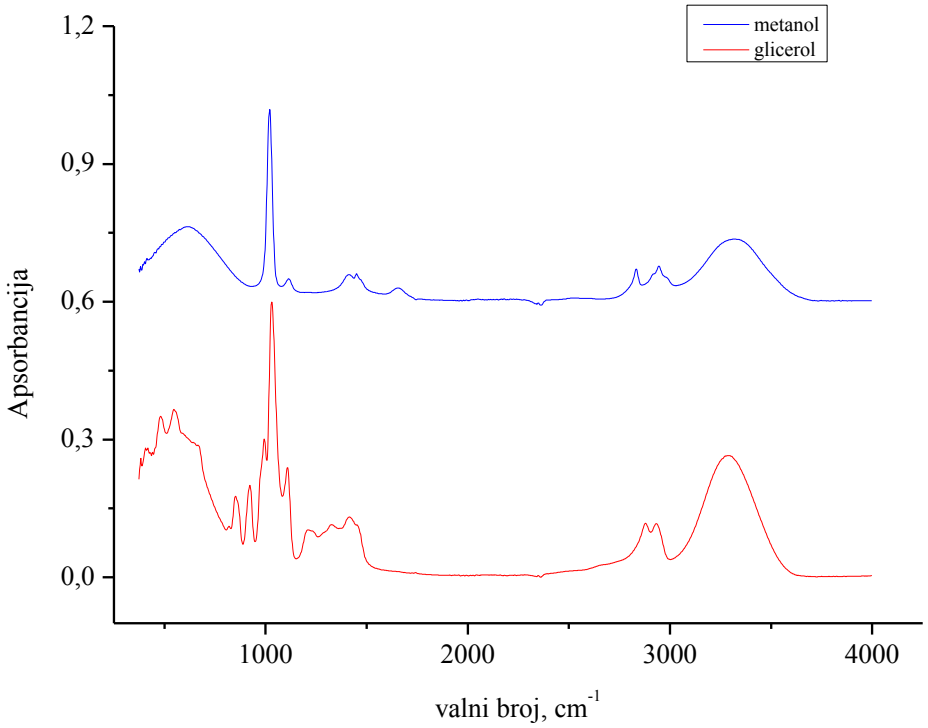
Slika 4.11. FTIR spektri biljnog ulja i biodizela dobivenog iz biljnog ulja



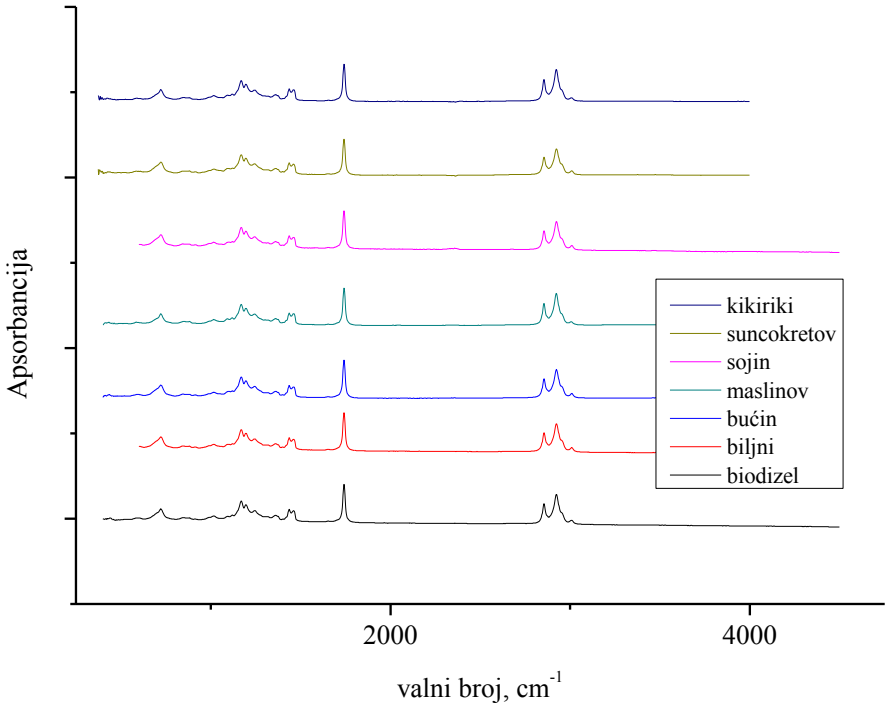
Slika 4.12. FTIR spektri maslinovog ulja i biodizela dobivenog iz maslinovog ulja



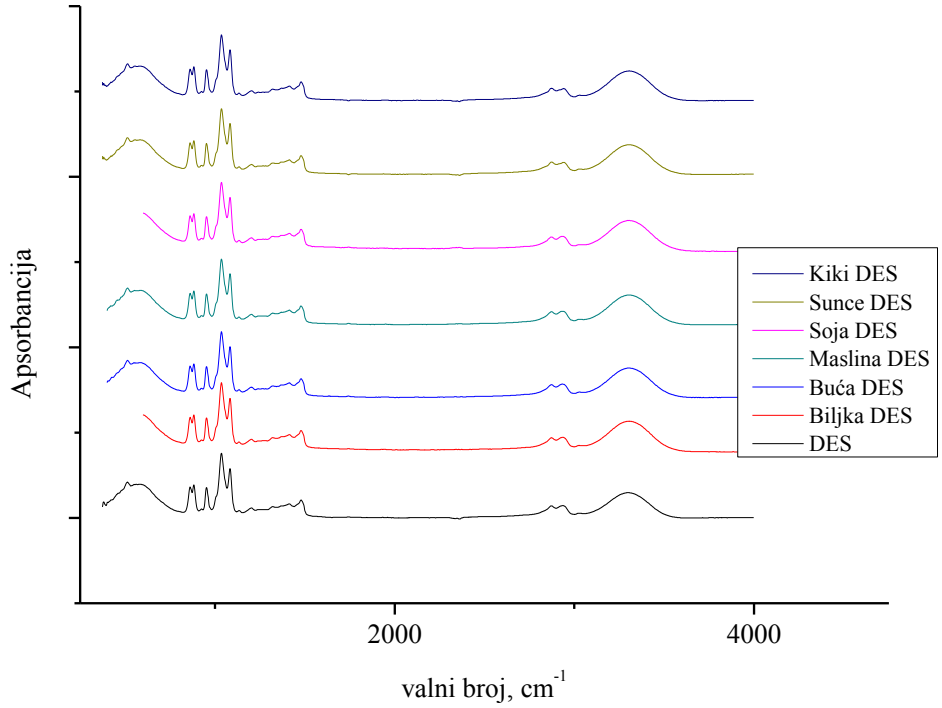
Slika 4.13. FTIR spektri bučinog ulja i biodizela dobivenog iz bučinog ulja



Slika 4.14. FTIR spektri metanola i glicerola

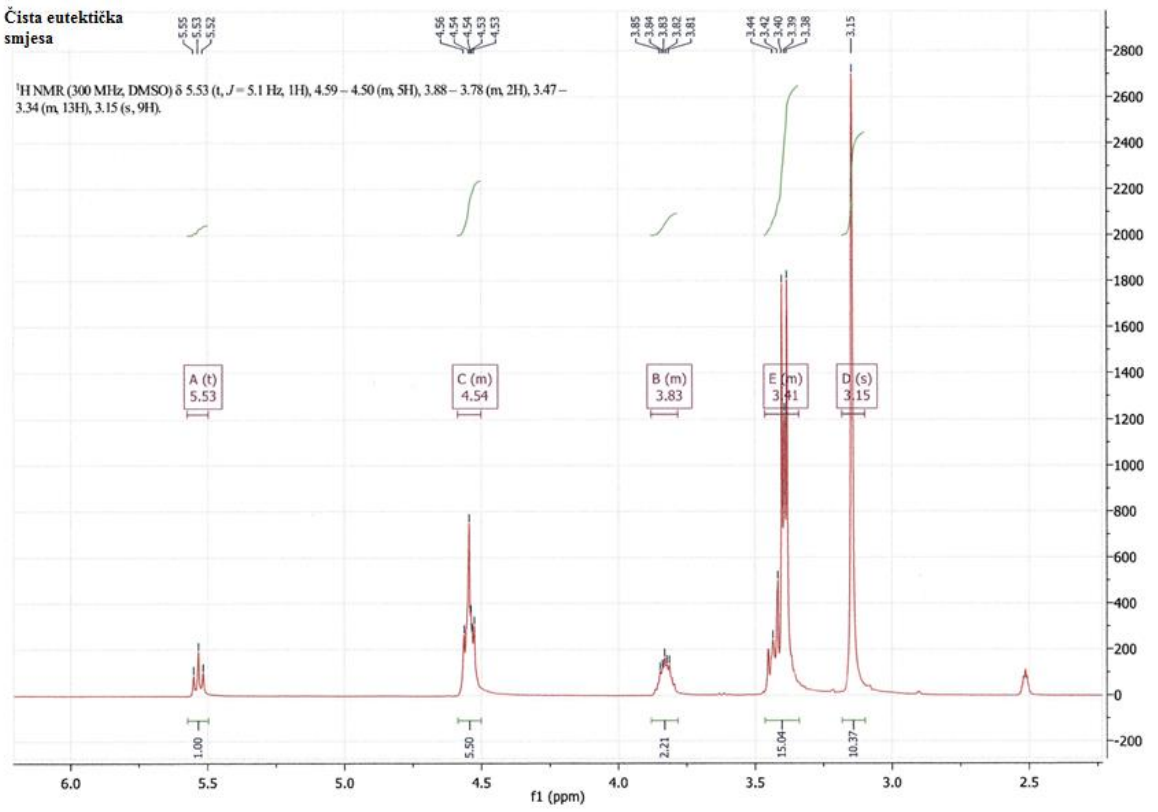


Slika 4.15. FTIR spektri biodizela

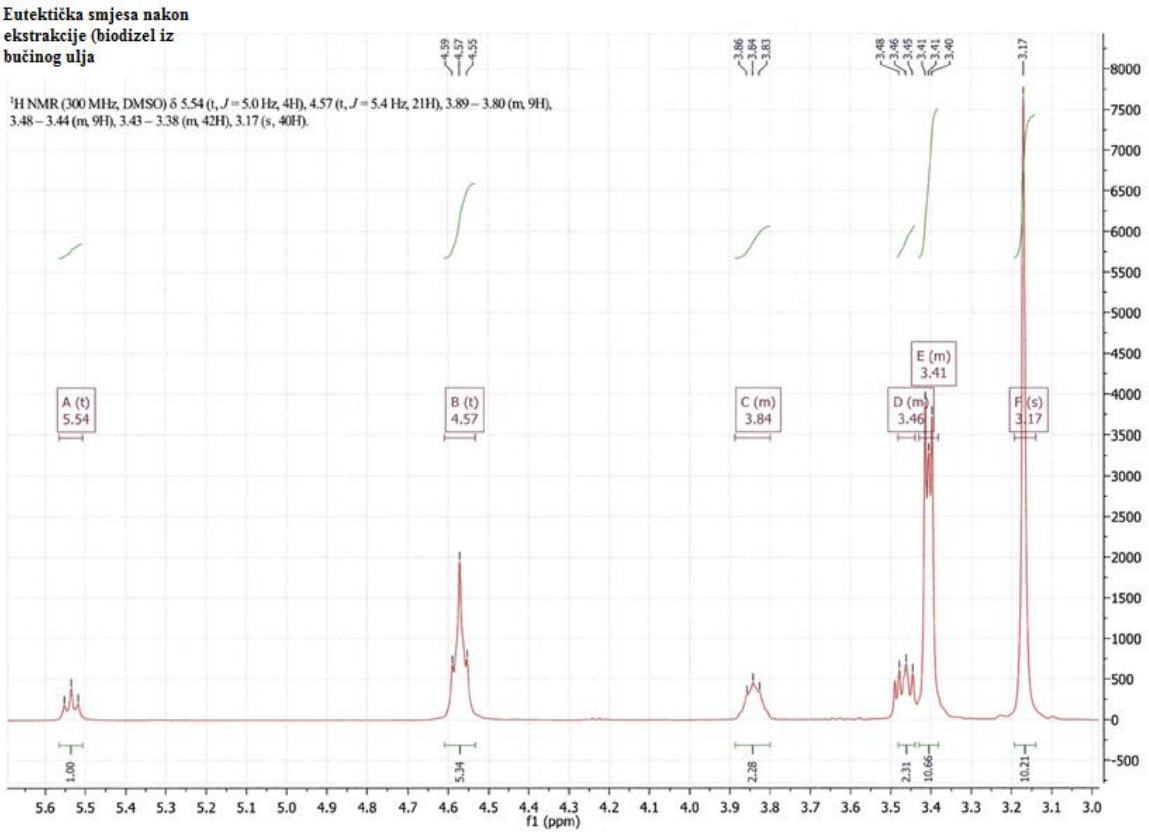


Slika 4.16. FTIR spektri eutektičke smjese prije i nakon ekstrakcije

4.6 [1]HNMR analiza



Slika 4.17. [1]H NMR spektar čiste eutektičke smjese



Slika 4.18. [1]H NMR spektar eutektičke smjese nakon ekstrakcije (biodizel iz bućinog ulja)

5 Rasprava

Gustoće proizvedenih biodizela zadovoljavaju standard prEN 14214 za biodizelsko gorivo u zemljama EU jer se izmjerene gustoće nalaze u zadanom intervalu od 0,860- 0,900 g/cm^3 (vidi Tablicu 2.1.). Za usporedbu, gustoća fosilnog dizela je oko 0,830 g/cm^3 što ukazuje na slična svojstva. Gustoće biodizela su manje od gustoća ulja od kojih su proizvedeni. Zbog te razlike u gustoći, neizreagirala ulja (trigliceridi) se ne miješaju sa proizvedenim biodizelom. Gustoća eutektičke smjese kolinklorid: etilen-glikol je veća od gustoća ulja i biodizela. Stoga se u procesu ekstrkcije glicerola iz biodizela, eutektička smjesa (donja faza) i biodizel (gornja faza) izvrsno odvajaju.

Rotacijskim viskozimetrom *Brookfield DV – III ULTRA* mjerena su smična naprezanja ovisno o smičnoj brzini. Uvrsti li se ta ovisnost u dijagram, dobije se niz točaka kroz koje se provuće pravac čiji nagib označava viskoznost η. Izmjerene viskoznosti ukazuju na veliku razliku između viskoznosti biodizela i ulja od kojih su proizvedeni; odnosno biodizeli u pravilu imaju 10x manju viskoznost od ulja. Viskoznost biodizela je nešto veća nego viskoznost klasičnog dizela koja iznosi 0,0045 Pas. To će u rijetkim slučajevima predstavljati poteškoće, dok će se u svakom slučaju zamijetiti poboljšanje od oko 30% u trajnosti stroja zbog boljeg podmazivanja biodizelom.

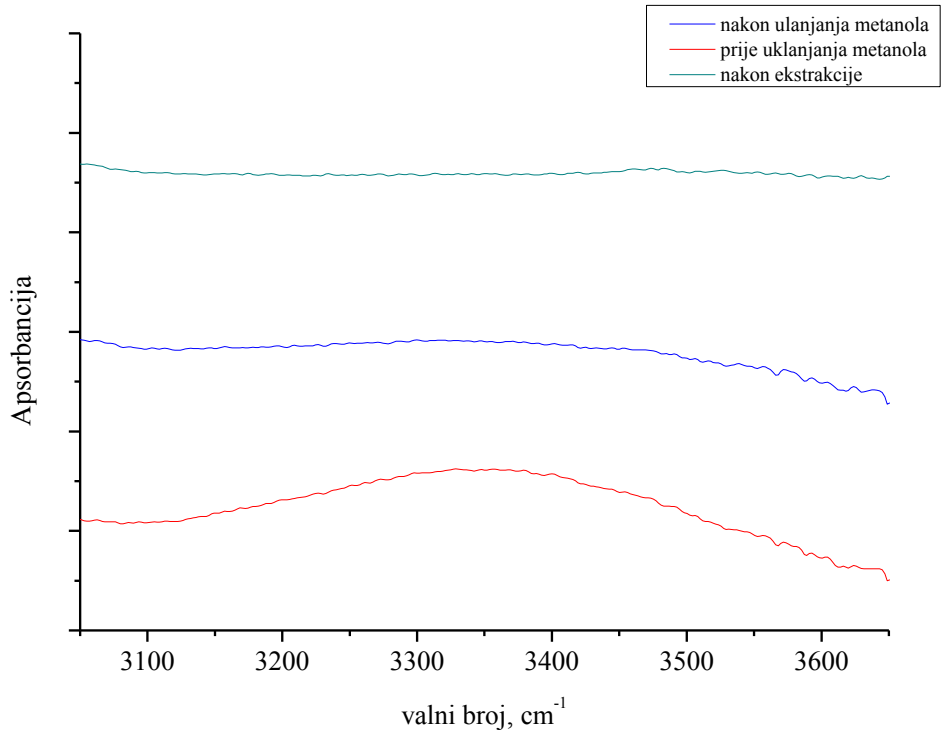
Viskoznost korištene eutektičke smjese je relativno niska. Zbog niske viskoznosti poboljšano je svojstvo miješanja eutektičke smjese, a time i povećana efikasnost ekstrakcije.

Toplinske vodljivosti biodizela su u pravilu vrlo malo manje od toplinskih vodljivosti ulja od kojih su proizvedeni. Korištena eutektička smjesa, biodizeli i ulja imaju vrlo malu toplinsku vodljivost. Za usporedbu, toplinska vodljivost tekuće vode je 0,6 W/mK.

U ovom radu mjerene su gornje i donje ogrjevne vrijednosti biodizela. No, za uporabu u dizelskim motorima posebno je interesantna donja ogrjevna vrijednost jer prikazuje maksimalnu energiju koja se teoretski u takvom sustavu može iskoristiti. Iz tablice 4.4. moguće je vidjeti da je prosječna ogrjevna vrijednost biodizela oko 37 MJ/kg, dok je ta vrijednost kod fosilnog dizela oko 42 MJ/kg. Ovaj podatak govori koliko se najviše topline može osloboditi iz jedinične mase goriva prilikom sagorijevanja i očito je da biodizel ima manjak od oko 12% u odnosu na dizel.

Uzorci za FTIR analizu uzeti su nakon sinteze biodizela, nakon uklanjanja metanola iz biodizela pomoću vakuum sušilice te nakon uklanjanja glicerola ekstrakcijom kapljevina-kapljevina sa eutektičkom smjesom ChCl: etilen- glikol kao sekundarnim otapalom. Na slikama 4.8. do 4.13. prikazani su FTIR spektri odabranih ulja i biodizela dobivenih iz njih. Na spektrima svih biodizela može se u području valnih brojeva između 3050 i 3650 cm^{-1}, uočiti prisutnost alkohola čiji su FTIR spektri prikazani na slici 4.14. Površina ispod širokog pika nešto je manja nakon uklanjanja zaostalog metanola nakon reakcije transesterifikacije.

Nakon provedene ekstrakcije s eutektičkom smjesom, u navedenom području valnih brojeva na spektrima ne postoje pikovi koji odgovaraju glicerolu, te se može zaključiti da je zaostali glicerol u potpunosti uklonjen iz biodizela. Na primjeru biodizela dobivenog iz bučinog ulja, slika 5.1., najbolje je vidljivo uklanjanje metanola jer se visina brijega gotovo prepolovila. Također, ekstrakcijom je uklonjen glicerol u cijelosti, odnosno brijeg glicerola u spektru biodizela nakon ekstrakcije je nestao.



Slika 5.1. FTIR spektri biodizela dobivenog iz bučinog ulja

Slika 4.15. prikazuje spektre biodizela proizvedenih u laboratoriju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te uzorak „biodizel“ proizveden u tvrtci za proizvodnju biodizela „Biodizel Vukovar d.o.o.“. Spektri biodizela proizvedenih u laboratoriju fakulteta jednaki su spektru uzorka „biodizel“ što ukazuje na kvalitetu biodizela proizvedenog u laboratoriju koja zadovoljava standard zemalja EU- prEN 14214.

Iz FTIR spektara eutektičke smjese prije i poslije ekstrakcije, slika 4.16., moguće je uočiti povećanje količine glicerola u eutektičkim smjesama koje su sudjelovale u ekstrakciji. Tako uzorak „DES“ (čista eutektička smjesa) ima manji brijeg koji označava glicerol, dok uzorci otapala nakon ekstrakcije imaju veći.

Kako bi se potvrdila prisutnost glicerola u eutektičkoj smjesi nakon ekstrakcije, sminljeni su ^{1}H NMR spektri. Na slici 4.17. prikazan je spektar čistog otapala a na slici 4.18. otapala korištenog za ekstrakciju zaostalog glicerola iz biodizela dobivenog iz bučinog ulja. U korištenom otapalu ne može se uočiti prisutnost glicerola, vjerojatno jer se radi o vrlo malim koncentracijama koje su ispod granice detekcije navedene metode.

6 Zaključak

U ovom radu ispitana je mogućnost korištenja eutektičke smjese kolinklorid: etilen-glikol (molarni odnos 1:2,5) kao selektivnog otapala za uklanjanje glicerola iz biodizela ekstrakcijom kapljevina – kapljevina. Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave moguće je zaključiti slijedeće:

- Eutektička smjesa kolinklorid: etilen- glikol (1:2,5) ima puno veću gustoću od biodizela pa se i njegova uporaba u procesu ekstrakcije glicerola iz biodizela kao sekundarnog otapala nameće kao prirodna.
- Zbog niske viskoznosti eutektičke smjese poboljšano je svojstvo miješanja, a time i povećana efikasnost ekstrakcije.
- Viskoznost biodizela je nešto veća od viskoznosti dizela mineralnog podrijetla što daje poboljšanje od oko 30% u trajnosti stroja zbog boljeg podmazivanja biodizelom.
- Biodizel je vrlo dobra zamjena za dizel mineralnog podrijetla, iako ima oko 5% veću gustoću i oko 12% manju donju ogrjevnu vrijednost, odnosno oko 7% veću potrošnju u istom dizelskom motoru.
- Eutektička smjesa kolinklorid: etilen- glikol (1:2,5) može se koristiti kao selektivno otapalo za uklanjanje glicerola iz biodizela u procesu ekstrakcije kapljevina-kapljevina.

7 Popis simbola

Biljka DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji biljnog biodizela
Buća DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji bučinog biodizela
DES	eutektička smjesa
E_T^N	veličina polarnosti specifična za normaliziranu skalu prema Richteru, -
HBD	proton donor
Kiki DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji kikirikijevog biodizela
Maslina DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji maslinovog biodizela
Q_P	donja ogrjevna vrijednost
Q_V	gornja ogrjevna vrijednost
Soja DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji sojinog biodizela
Sunce DES	eutektička smjesa korištena pri ekstrakciji suncokretovog biodizela
T	temperatura, K
T_T	temperatura tališta, K

Grčka slova

λ	toplinska vodljivost, W/mK
η	viskoznost, Pas
ρ	gustoća, g/cm^3
τ	smično naprezanje, Pa

8 Literatura

[1] M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač i V. Gaurina Srček: Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene**,** Kem. Ind. 63 (2014), Str. 163−171.

[2] A. Sander: Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, Vol.33 No.3-4 (Travanj 2013.), Str. 127-129.

[3] M. Sc. Zaira Maugeri, Deep Eutectic Solvents: Properties and Biocatalytic Applications, RWTH Aachen, 12.2014., Str. 3-11.

[4] Roza Tizvar: Investigation of Liquid-Liquid Extraction Process for Separation of Glycerol and Biodiesel, Faculty of Engineering, University of Ottawa, June 2007., Str. 1-5.

[5] Europski parlament: Parliament supports shift towards advanced biofuels, Plenary sessions [28-04-2015 - 13:41].

[6] Europski parlament: DIREKTIVA 2009/28/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 23. travnja 2009. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te o izmjeni i kasnijem stavljanju izvan snage direktiva 2001/77/EZ i 2003/30/EZ, Službeni list Europske unije, 5.6.2009.

[7] D. Kiš, T. Jurić, R. Emert, I. Plašćak: Alternativno gorivo – BIODIZEL, *POLJOPRIVREDA*, Vol.12 No.1 (Lipanj 2006.) Str. 41-46.

[8] Doc.dr.sc. Damir Šljvac: Obnovljivi izvori energije - Energija biomase, www.tfb.edu.mk, 2008., Str. 11-12.

[9] Robert Joksić: Diplomski rad- Oksidacijska desulfurizacija dibenzotiofena s vodikovim peroksidom, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013., Str. 27-29.

[10] Science 30 Project Biodiesel— A Fuel for the Future?, Student Booklet, Alberta Education, 2008-2009., Str. 2-5.

[11] Ivica S. Stamenković, Ivana B. Banković-Ilić, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljković, Dejan U. Skala: Kontinualni postupci dobijanja biodizela, Hem. ind. 63 (2009), Str. 1–10.

[12] Emad A. Shalaby: Biofuel: Sources, Extraction and Determination u: Zhen Fang: Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques, March 20, 2013, Chapter 15., 455-463.

[13] K. Shahbaz, Farouq S. Mjalli, M. A. Hashim, Inas. M. AlNashef: Using Deep Eutectic Solvents for the Removal of Glycerol from Palm Oil- Based Biodiesel, Journal of Applied Sciences 10, Str. 3349- 3354, 2010.

[14] Suprihastuti Sri Rahayu and Aswati Mindaryani: Optimization of Biodiesel Washing by Water Extraction, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2007, WCECS 2007, October 24-26, 2007, San Francisco, USA.

[15] Maan Hayyan, Farouq S. Mjalli, Mohd Ali Hashim, Inas M. AlNashef: A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids, Fuel Processing Technology 91 (2010), Str. 116–120.

[16] A. Jess, J. Eßer: Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids, *Green Chem.*, 2004, Str. 316-322.

[17] Andy Abbott: Deep Eutectic Solvents, Chemistry Department, University of Leicester

[18] https://hr.wikipedia.org/wiki/Eutektik (pristup 25. lipnja 2015.)

[19] http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi-i-centri/Centar-za-NMR/Ekspertno-snimanje-i-interpretacija-spektara-NMR (pristup 27. lipnja 2015.)

[20] Biodizel Vukovar, Specifikacija kvalitete biodizela (MERU) 2014-0002, 28.5.2014.

9 Prilozi

9.1 Prilog A- Specifikacija kvalitete biodizela tvrtke Biodizel Vukovar d.o.o.

Tablica 9.1. Standardna kvaliteta biodizela sukladno HRN EN 14214: 2012 – za ljetni period[20]

Karakteristike	Mjerne jedinice	Propisane vrijednosti	Metode ispitivanja
ME s dvostrukim vezama(>=4)	%(m/m)	< 1	EN 15779
Sadržaj estera	% (m/m)	> 96,5	EN 14103
Gustoća na 15°C	kg/m^3	860-900	EN ISO 3675
Kinematička viskoznost/40°C	mm^2/s	3,50-5,0	EN ISO 3104
Točka paljenja	°C	> 101	EN ISO 2719
Sadržaj vode (Karl Fischer-kulometrijski)	mg/kg	< 500	EN ISO 12937
Sadržaj mehaničkih nečistoća,	mg/kg	< 24	EN 12662
Oksidacijska stabilnost na 110°C	hours	> 8,0	EN 14112
Kiselinski broj	mg KOH/g	< 0,50	EN 14104
Jodni broj	g I/100 g	< 120	EN 14214 / EN 14111
Sadržaj metilestera linolenske kiseline	% (m/m)	< 12,0	EN 14103
Sadržaj metanola	% (m/m)	< 0,20	EN 14110
Sadržaj monoacilglicerola	% (m/m)	< 0,70	EN 14105
Sadržaj diacilglicerola	% (m/m)	< 0,20	EN 14105
Sadržaj triacilglicerola	% (m/m)	< 0,20	EN 14105
Sadržaj slobodnog glicerola	% (m/m)	< 0,02	EN 14105
Sadržaj ukupnog glicerola	% (m/m)	< 0,25	EN 14105
Sadržaj Na+K Sadržaj Ca+Mg	mg/kg mg/kg	< 5,0 < 5,0	EN 14538 EN 14538
Sadržaj fosfora	mg/kg	< 4,0	EN 14107
Filtrabilnost, CFPP	(°C)	< -10	EN 116
Točka tečenja	(°C)	< - 10	HRN ISO 3016 / EN 116

10 Životopis

Osobni podaci:

Ime: Mihael

Prezime: Antonije Košćak

Adresa: Josipa Kozarca 20, 42000 Varaždin

Datum i mjesto rođenja: 25.11.1992., Čakovec, RH

Državljanstvo: Hrvatsko

Obiteljski status: Neoženjen

Kontakt: +385989249500

mihaelantonije@yahoo.com

Obrazovanje:

Od 07/2011	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
	Preddiplomski studij- Kemijsko inženjerstvo
07/2007- 05/2011	Prva gimnazija Varaždin
	-završeno odličnim uspjehom
09/1999- 06/2007	II. Osnovna škola Varaždin

Stručna praksa:

08/2013- 09/2013	Kemijski tehničar u laboratoriju pročišćivača otpadne vode Motičnjak- Varkom d.d., odjel RJ Kanalizacija
01/2015- 04/2015	BZ- ATS Aggregate Wasserkreislauf, BZ- Antriebstrang Verifikation und Prueffeld- Daimler AG, Daimler Research & Development Nabern