

Pročišćavanje biodizela u mikroekstrктору upotrebom eutektskih otapala

Lopin, Gloria

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:566759>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

GLORIA LOPIN

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

GLORIA LOPIN

**PROČIŠĆAVANJE BIODIZELA U MIKROEKSTRAKTORU
UPOTREBOM EUTEKTIČKIH OTAPALA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Bruno Zelić

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Bruni Zeliću na mentorstvu, ukazanoj pomoći, na strpljivom pristupu, korisnim savjetima tijekom izrade ovoga diplomskog rada.

Veliko hvala dr. sc. Aniti Šalić na velikom strpljenju, posvećenom vremenu i pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Također se zahvaljujem svim ostalim djelatnicima Zavoda za reakcijsko inženjerstvo i katalizu na ugodnoj radnoj atmosferi i kolegijalnosti.

Posebne zahvale dugujem svojoj obitelji na ljubavi, podršci, razumijevanju i strpljenju tijekom čitavog školovanja. Ništa manje nisam zahvalna svojim prijateljima koji su bili uz mene.

SAŽETAK

U današnje vrijeme sve se više suočavamo s posljedicama dugogodišnjeg negativnog utjecaja na okoliš. Povećanjem ljudske populacije raste potreba za energijom odnosno fosilnim gorivima koja se većinom dobivaju iz neobnovljivih izvora energije. Zbog toga su se kao alternativa fosilnim gorivima razvila tekuća biogoriva koja se dobivaju iz obnovljivih izvora energije. Najrašireniju primjenu među biogorivima našao je biodizel. Biodizel dobiven procesom transesterifikacije iz biljnih ulja ili životinjskih masti, sadrži veliki udio glicerola, kojeg je potrebno odvojiti kako bi se zadovoljile direktive Europske unije. Posebno je kao proces pročišćavanja biodizela zanimljiva kapljevinaska ekstrakcija pomoću selektivnog otapala. Kao selektivno otapalo najviše se koriste organska otapala koja su toksična, a time i ekološki neprihvatljiva. Stoga se kao njihova zamjena razvijaju zelena otapala, koja su obnovljiva, ne hlapiva, jednostavna za upotrebu te su kemijski i fizički stabilna. Posljednja dva desetljeća veliku pozornost u zelenoj kemiji privukla su eutektička otapala, koja su svoju primjenu pronašla i u procesima pročišćavanja biodizela.

U ovome radu provedeno je pročišćavanje biodizela s eutektičkim otapalima u tri tipa mikroekstraktora, iste konfiguracije ali različite širine (250 μm , 350 μm , 500 μm) i volumena (4,15 μL , 5,81 μL , 8,30 μL) mikrokanala. Biodizel korišten u ovom radu je dobiven transesterifikacijom iz svježeg suncokretova ulja uz komercijalni enzim lipazu. Za potrebe provedbe procesa ekstrakcije u mikroekstraktorima sintetizirana su eutektička otapala kolin klorid/glicerol (u molarnim omjerima 1:2,0; 1:2,5; 1:3,0) i kolin klorid/glicerol/voda (u molarnim omjerima 1:1:0,5; 1:1:1,0; 1:1:2,0). Prije provedbe procesa ekstrakcije ovim eutektičkim otapalima su izmjereni gustoća, viskoznost, pH-vrijednost i vodljivost. Ekstrakcija eutektičkim otapalima u mikroekstraktorima pokazala se kao vrlo učinkovita, relativno jeftina i za okoliš prihvatljiva metoda pročišćavanja biodizela.

Ključne riječi: eutektička otapala, ekstrakcija, biodizel, glicerol

SUMMARY

Nowadays we are facing more and more with the repercussions of a long-term negative influence on the environment. With an increase of human's population, there is also growing need for energy, i.e. fossil fuels which are mainly produced from non-renewable energy sources. Due to that, fluid biofuel produced from renewable energy sources appeared as a sort of alternative. Biodiesel has found the broadest use among the other biofuels. Biodiesel is produced by the transesterification from biooils or animal fat and it contains large amount of glycerol which must be separated in order to satisfy the directives of the European Union. Specially interesting as a biodiesel purification process is a liquid extraction with a selective solvent. As a selective solvent, there can be used mostly organic solvents which are known to be toxic and therefore ecologically unacceptable. As a result, *green* solvents have been developed as their replacement. *Green* solvents are renewable, non-volatile, chemically and physically stable and easy to use. During the last two decades, deep eutectic solvents, which found their application in the process of biodiesel refining, have received huge attention in the *green* chemistry.

In this thesis biodiesel refining with deep eutectic solvents was carried out in three types of microextractor, with the same configuration but different width (250 μm , 350 μm , 500 μm) and volume (4,15 μL , 5,81 μL , 8,30 μL) of microchannels. Biodiesel used in this study was produced by the transesterification of the fresh sunflower's oil with the commercial enzyme lipase. Different deep eutectic solvents such as choline chloride/glycerol (in molar ratio 1:2,0; 1:2,5; 1:3,0) and choline chloride/glycerol/water (in molar ratio 1:1:0,5; 1:1:1,0; 1:1:2,0) were synthesised and used for extraction in microextractors. Before extraction process density, viscosity, pH value and conductivity of all synthesised deep eutectic solvents were measured. Extraction in microextractors by deep eutectic solvents is very effective, inexpensive and environmentally acceptable for biodiesel purification.

Key words: deep eutectic solvents, extraction, biodiesel, glycerol

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Biodizel	3
2.1.1. Transesterifikacija	5
2.2. Pročišćavanje biodizela	6
2.2.1. Ekstrakcija	6
2.3. Ionske kapljevine.....	7
2.4. Eutektička otapala	8
2.4.1. Kolin klorid / glicerol eutektičko otapalo	11
2.4.2. Priprava eutektičkih otapala.....	12
2.5. Mikrostrukturirani uređaji	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali	16
3.1.1. Kemikalije	16
3.1.2. Instrumenti	17
3.2. Sinteza eutektičkih otapala	17
3.3. Karakterizacija eutektičkih otapala.....	19
3.3.1. Određivanje gustoće	19
3.3.2. Određivanje viskoznosti	20
3.3.3. Određivanje pH-vrijednosti i vodljivosti.....	21
3.4. Separacija biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje	22
3.5. Ekstrakcija glicerola u mikroekstratoru.....	23
3.6. Određivanje koncentracije glicerola.....	24
3.6.1. Izrada baždarnog pravca za određivanje koncentracije glicerola u biodizelu	24
3.6.2. Mjerenje koncentracije glicerola na GC-u	25
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	27
4.1. Sinteza i karakterizacija eutektičkih otapala	27
4.2. Analiza profila strujanja	29
4.3. Ekstrakcija glicerola u mikroekstratoru.....	34
5. ZAKLJUČAK.....	41
6. LITERATURA	42
7. POPIS SIMBOLA	44
8. PRILOZI.....	45
9. ŽIVOTOPIS	47

1. UVOD

Globalna potrošnja energije koja se većinom dobiva iz neobnovljivih izvora (ugljen, nafta, prirodni plin) imala je znatan negativan utjecaj na okoliš. Rastom gospodarstva povećava se i broj automobila, a time i potrošnja fosilnih goriva čijim se izgaranjem u atmosferu ispušta ogromna količina CO₂ i ostalih plinova koji negativno utječu na ozonski omotač. Zbog ograničene dostupnosti fosilnih goriva, globalnog zatopljenja te strožih propisa o zaštiti okoliša javila se ideja za razvojem biogoriva kao alternative motornim gorivima podrijetlom iz fosilnih izvora. Među biogorivima kao zamjena dizelskom gorivu istaknuo se biodizel. Biodizel je motorno gorivo koje se proizvodi iz obnovljivih izvora energije (raznih uljarica, otpadnih i jestivih ulja, životinjskih masti), biorazgradiv je, nije toksičan, ne sadrži sumpor, njegovim izgaranjem nastaje mala emisija štetnih tvari, nije lako zapaljiv, a istovremeno nije štetan za zdravlje i okoliš¹. Sve navedene karakteristike čine biodizel ekološki prihvatljivom alternativom mineralnog dizelskog goriva. Biodizel dobiven procesom transesterifikacije iz biljnih ulja ili životinjskih masti i metanola/etanola, uz kemijske katalizatore (KOH, NaOH) sadrži veliki udio glicerola, stoga ga je potrebno pročistiti prije upotrebe kao goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem. Glavni problem ovoga načina proizvodnje biodizela su visoki troškovi procesa koji su nažalost veći od troškova rafinerijskih procesa kojima se dizel dobiva iz nafte. Da bi biodizel postao kvalitetna zamjena dizelu, danas se provode brojna istraživanja povezana s razvojem novih, jeftinijih i ekoloških prihvatljivih procesa proizvodnje biodizela².

Primjena hlapljivih organskih otapala u različitim granama industrije također ima negativan utjecaj na okoliš, ali i zdravlje ljudi. Budući da je većina organskih otapala toksična, zapaljiva i korozivna istraživanja koja se provode u zadnjih 20-tak godina su usmjerena k razvoju novih ekološki prihvatljivih otapala. Kao adekvatna zamjena organskim otapalima otkrivene su ionske kapljevine. To su organske soli koje se sastoje od kationa i aniona, a čije je talište niže od 100 °C. Ionske kapljevine su višestruko upotrebljive, ne hlapljive, toplinski postojane i ne zapaljive. Međutim, ne mogu se u potpunosti okarakterizirati kao zelena otapala jer njihov utjecaj na okoliš još nije dovoljno istražen, a neke od njih su topive u vodi, toksične i slabo biorazgradive³. Posljednjih godina veliku pozornost privukla su eutektička otapala, koja imaju mnoga zajednička svojstva i karakteristike s ionskim kapljevinama. Eutektička otapala su jednostavna, jeftina, biorazgradiva otapala građena od Lewisovih ili Bronstedovih kiselina⁴.

Cilj ovoga rada bio je utvrditi na koji način različite izvedbe mikroekstraktora te različita eutektička otapala utječu na učinkovitost provedbe procesa ekstrakcije glicerola iz biodizela.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biodizel

Prema europskoj normi EN 14214 biodizel je smjesa metilnih estera masnih kiselina, koji se dobiva iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog podrijetla⁵. Biodizel je ekološki prihvatljivo biogorivo, nije toksičan, biorazgradljiv je, ne pridonosi efektu staklenika, i predstavlja alternativu mineralnom dizelu⁶. U Europi se kao sirovina za dobivanje biodizela najviše koristi ulje uljane repice i suncokretovo ulje, u Americi sojino ulje, dok je u Azijskim zemljama to palmino ulje⁷. Osnovna klasifikacija biogoriva je na prvu, drugu, treću i četvrtu generaciju, ovisno o postupku proizvodnje i sirovini. Ako se biodizel dobiva od biljnih ulja ili životinjskih masti onda pripada prvoj generaciji biogoriva, a ako se dobiva od sirovina koje nisu pogodne za ljudsku prehranu kao što su otpadna ulja onda pripada drugoj generaciji biogoriva. Treća generacija temelji se na biogorivima podrijetlom iz mikro- i makroalgi, a četvrtu generaciju čine biogoriva dobivena od genetički modificiranih algi ili mikroorganizama⁵. Glavne prednosti biodizela u odnosu na mineralno dizelsko gorivo su dobra mazivost, što omogućava dulji vijek trajanja motora, ne sadrži sumpor ni teške metale, viši cetanski broj što znači i lakšu zapaljivost⁶. Također, biodizel ima znatno povoljniju bilancu ugljikovog dioksida od mineralnog dizela. Naime, tijekom uzgoja sirovine za proizvodnju biodizela, te njegovim izgaranjem i ponovnim uzgojem sirovine za proizvodnju biodizela, stvara se povoljan krug nastajanja i trošenja ugljikova dioksida. Kod izgaranja mineralnog dizela nastali ugljikov dioksid se samo akumulira u atmosferu. Iz literature je poznato da se proizvodnjom i izgaranjem 1 kg mineralnog dizela emitira 4,01 kg CO_{2ekv}, dok se proizvodnjom i izgaranjem 1 kg biodizelskog goriva emitira 0,916 kg CO_{2ekv}/kg biodizela, 0,314 kg CO_{2ekv}/kg ostatka repice i 0,420 kg CO_{2ekv}/kg glicerola⁸. Energetska vrijednost biodizela je gotovo jednaka vrijednosti mineralnog dizela. Prednost biodizela je što se ubraja u obnovljive izvore energije, budući da se može dobiti od algi, životinjskih masti, jestivih i nejestivih biljnih ulja, te otpadnih ulja iz prehrambene industrije i restorana⁹.

Biodizelsko gorivo ima i određenih nedostataka, primjerice pri niskim temperaturama dolazi do formiranja kristala voska koji uzrokuju začepljenje motora⁸. Biodizel ima reducijska svojstva

što znači da treba izbjegavati kontakt s metalima koji su katalizatori oksidacije, a to su bronca, olovo, cink, bakar i kositar⁵.

Veliki problem u proizvodnji biodizela predstavljaju cijena i raspoloživost sirovina, odnosno postavljeni veliki ciljevi proizvodnje biodizela nisu usklađeni s raspoloživom količinom sirovina. Površine koje su namijenjene za proizvodnju hrane, kao i velike šumske površine pretvaraju se u plantaže za proizvodnju uljarica. Velike šumske površine krče se namjerno izazvanim požarima, čime se u atmosferu oslobađa velika količina CO₂, što je iznimno suprotno težnji dobivanja biodizela, kao biogoriva. U tablici 1 navedena je usporedba svojstava biodizelskih i dizelskih standarda^{10,11}.

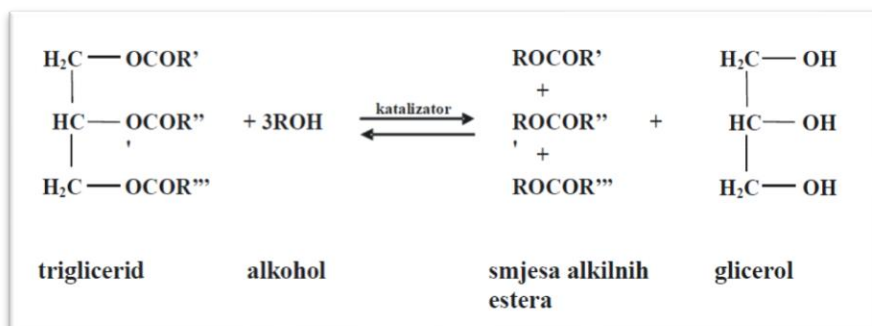
Tablica 1. Usporedba svojstava biodizelskih i dizelskih standarda.

<i>Svojstva biodizela</i>	Standard biodizela	Standard dizela
<i>Specifična gravitacija na 25 °C / -</i>	0,88 (15,5 °C)	0,85 (15,5 °C)
<i>v (40 °C) / mm² s⁻¹</i>	1,9 – 6,0	1,3 – 4,1
<i>ρ (20 °C) / kg L⁻¹</i>	875 – 900	75 - 840
<i>Sadržaj vlage / %</i>	max. 0,05	0,161
<i>Točka paljenja / °C</i>	100 - 170	60 - 80
<i>Sadržaj pepela / %</i>	< 0,02	0,008 – 0,01
<i>Vrijednost Joda / (I₂/100g)</i>	< 120	-
<i>Točka zamućenja / °C</i>	-3 - 12	-15 - 5
<i>Točka izljeva / °C</i>	-15 - 10	-35 - -15
<i>Sadržaj glicerola / %</i>	< 0,02	-

Postoji više načina dobivanja biodizela, a to su: piroliza, mikroemulzifikacija, transesterifikacija. Glavni problemi kod navedenih procesa proizvodnje su niska učinkovitost, visoka potrošnja energije i visoki proizvodni troškovi, te dugo vrijeme zadržavanja¹². Najčešći način dobivanja biodizela je proces transesterifikacije biljnih ulja ili životinjskih masti metanolom/etanolom pri čemu se kao katalizator koristi KOH ili NaOH. Pri ovim uvjetima uz biodizel, odnosno smjesu estera masnih kiselina, kao nusprodukt reakcije dobiva se glicerol^{5,9}.

2.1.1. Transesterifikacija

Najučinkovitiji i najzastupljeniji proces dobivanja biodizela je transesterifikacija koja se može podijeliti na nekatalitičku i katalitičku transesterifikaciju. Nekatalitička transesterifikacija je proces u kojem se ne koristi katalizator za ubrzavanje reakcije, stoga ima povoljan utjecaj na okoliš. Također prednost ovoga procesa je velika brzina reakcije, fleksibilnost sirovina te velika učinkovitost same proizvodnje. Unatoč pozitivnim stranama, ovaj način proizvodnje nije ekonomski isplativ, zbog toga što se provodi pri visokim tlakovima i temperaturama koji odgovaraju superkritičnim uvjetima. Također troši se velika količina energije i alkohola¹³. Katalitička transesterifikacija je reakcija između triglicerida (estri glicerola i masnih kiselina) i alkohola (najčešće metanola), uz prisustvo katalizatora, tijekom koje dolazi do pucanja veze između masnih kiselina i osnovnog lanca triglicerida, te na mjesto estera dolaze hidroksilne skupine, pri čemu nastaje glicerol. Pri tome esteri masnih kiselina reagiraju s metilnom skupinom dajući smjesu alkilnih estera – biodizel (slika 1)¹⁴.



Slika 1. Transesterifikacija triglicerida

Katalizatori koji se koriste za ubrzavanje reakcije transesterifikacije dijelimo na homogene i heterogene. Homogeni katalizatori mogu biti kiseli ili alkalni, a prednost njihove primjene su blaži reakcijski uvjeti, brža reakcija i velika selektivnost, dok im je glavni nedostatak potreba za razdvajanje neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata reakcije. Heterogeni katalizatori omogućuju dobivanje čistog glicerola, a mogu biti alkalni i kiseli. U njih ubrajamo i enzime, koji se nanose na čvrste nosače te tako postaju heterogeni katalizatori.

Primjena enzima u procesima transesterifikacije pojednostavljuje ovaj proces koji se tada provodi uz manji utrošak energije, kao nusprodukt se dobiva čisti glicerol, uvjeti reakcije su blagi (temperatura 30 – 60 °C), dok je glavni nedostatak ovog procesa visoka cijena enzima⁵. Bez obzira na visoku cijenu, ekološki najprihvatljiviji proces dobivanja biodizela je transesterifikacija masti i ulja katalizirana enzimom, najčešće lipazom. Stoga se danas sve više radi na razvoju jeftinih enzima koji kataliziraju proces transesterifikacije i koji ga pri tome učinkovito provode. Kao alkalni katalizator najčešće se upotrebljavaju NaOH (natrijev hidroksid) ili KOH (kalijev hidroksid), a kao kiseli sumporna ili sulfatna kiselina².

2.2. Pročišćavanje biodizela

Uz biodizel dobiven procesom transesterifikacije (FAME, eng. *fatty acid methyl esters*, metilni esteri masnih kiselina), reakcijska smjesa sadrži glicerol, nečistoće poput sapuna koji su nastali tijekom reakcije, vodu, neizregirane trigliceride, suvišak alkohola i nepotrošeni katalizator. Takav biodizel još nije spreman za korištenje kao motorno gorivo te ga je potrebno pročistiti. Najzastupljeniji postupci pročišćavanja biodizela su mokro i suho pranje, ekstrakcija, pranje fosfornom kiselinom, sušenje, taloženje i adsorpcija pomoću silicijevog dioksida¹³.

2.2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenata iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću otapala. Ovisno o agregatnom stanju faza, razlikuju se dvije vrste ekstrakcija, kapljevina – kapljevina i krutina – kapljevina. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina odvija se

između dvije ne mješljive faze između kojih se na graničnoj površini ekstrahiraju tvari zbog razlike u topljivosti u fazama. U industrijskoj proizvodnji se za odvajanje glicerola iz biodizela najviše koristi višestupnjevita ekstrakcija vodom ili tzv. mokro pranje. U prvom stupnju ekstrakcije se kao ekstrakcijsko sredstvo upotrebljava koncentrirana vodena emulzija sapuna iz druge faze (rafinat iz drugog stupnja), koja je zagrijana na 60 - 65 °C.

U drugom stupnju ekstrakcije se kao ekstrakcijsko sredstvo koristi vodena emulzija iz treće faze ekstrakcije (rafinat iz trećeg stupnja), na istoj temperaturi. U trećem stupnju ekstrakcije kao ekstrakcijsko sredstvo se koristi deionizirana voda. Nakon dodatka ekstrakcijskog sredstva u svakom stupnju ekstrakcije provodi se intenzivno miješanje kako bi se pospješio prijenos sapuna, glicerola i ostalih nečistoća koje su bolje topive u vodi nego u biodizelu. Na završetku procesa ekstrakcije dobiva se biodizel visoke čistoće koji zadovoljava zahtjeve odgovarajućih standarda u pogledu sadržaja glicerola. Iako se danas ekstrakcija vodom najviše koristi kao proces za pročišćavanje biodizela, ova metoda ima brojne nedostatke. Osnovni problem je da se ovim procesom troši velika količina deionizirane vode. Rezultat procesa je pak velika količina otpadne vode koju je potrebno obraditi i zbrinuti, iskorištenje procesa je nisko, a tijekom provedbe procesa gubi se do 10% biodizela¹⁵.

Zbog navedenih nedostataka ekstrakcije vodom intenzivirana su istraživanja u kojima se za pročišćavanje biodizela koriste ekološki prihvatljiva i neškodljiva otapala¹⁶. Jedno od mogućih rješenja su i ionske kapljevine, koja kao ekstrakcijsko sredstvo u procesu pročišćavanja biodizela predstavljaju alternativu organskim otapalima i vodi¹⁷.

2.3. Ionske kapljevine

Prema definiciji ionske kapljevine su organske soli koje se tale pri temperaturi nižoj od 100 °C. Sastoje se od organskih kationa i anorganskih aniona, koji su asimetrični zbog čega ne kristaliziraju. U ionskim kapljevinama kationi su pozitivno nabijeni atomi sumpora, dušika ili fosfora, a anioni su halogenidi, acetat (CH_3CO_2^-), sulfat (SO_4^{2-}), nitrat (NO_3^-), heksafluor fosfat (PF_6^-), alkilsulfati (RSO_4^-), alkilsulfonati (RSO_3^-), tetrafluorborat (BF_4^-). Opće karakteristike ionskih kapljevina nije moguće definirati zbog mogućnosti različite kombinacije kemijske strukture aniona i kationa koji utječu na fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljevina¹⁸.

Pretpostavlja se da je moguće različitim kombinacijama aniona i kationa dobiti oko 10^{18} različitih struktura ionskih kapljevina. Prednosti ionskih kapljevina su: mogućnost otapanja različitih organskih i anorganskih molekula, polarnost molekule, termička stabilnost (do 300 °C), visoka toplinska vodljivost, velika elektrokemijska postojanost, molekule se sastoje od slobodno raspoređenih iona, ne hlapivost, velika kinetička kontrola, ne mješljivost s organskim otapalima.

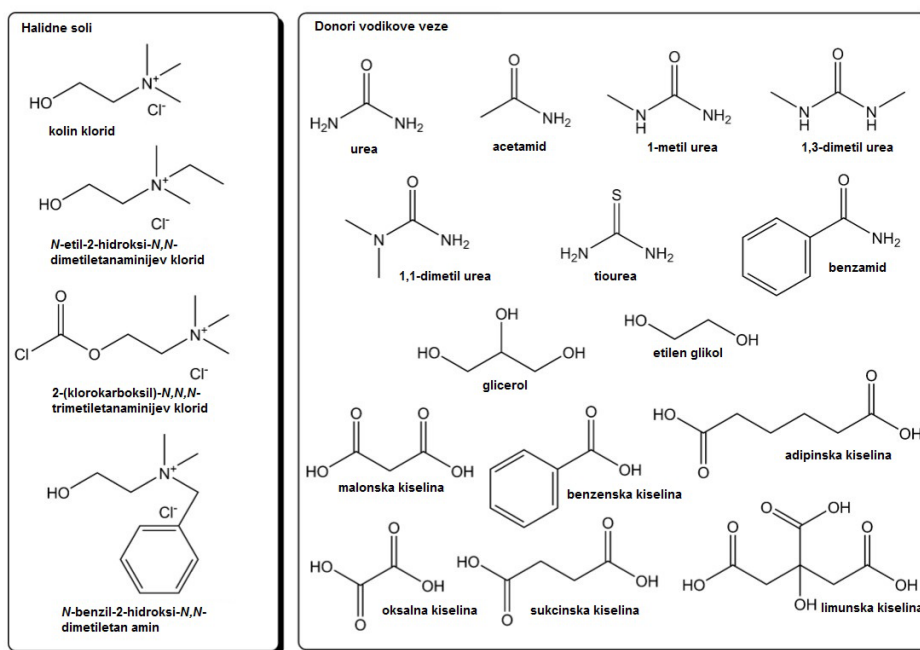
Ionske kapljevine su dobra otapala za različite soli, proteine, šećere, čak i plastike, tinte i sirovu naftu. Nazivaju se još i dizajnerskim otapalima, zbog mogućnosti prilagođavanja svojstava za određene potrebe¹⁹. Ionske kapljevine imaju široku primjenu, koriste se u elektrokemiji i biomedicini, kao medij za provedbu biokatalitičkih procesa, te najčešće kao ekstrakcijsko otapalo¹⁷.

Obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja ionske kapljevine se dijele na prvu, drugu i treću generaciju. Ionske kapljevine prve generacije su higroskopne, mješljive s vodom, osjetljive na zrak zbog čega im je primjena ograničena. Sastoje se od anorganskih aniona koji sadrže klor i različito supstituirane imidazolijeve i piridinijeve katione. Ionske kapljevine druge generacije su soli koje ne sadrže halogenide. Ova generacija ionskih kapljevina ima široku primjenu zbog svojeg niskog tališta, kemijske i toplinske stabilnosti, te iznimne stabilnosti u prisutnosti zraka i vode. Ionske kapljevine treće generacije nazivaju se još i funkcionalne ionske kapljevine, zbog toga što sadrže funkcionalne skupine koje su kovalentno vezane ili na kation ili na anion. Funkcionalne skupine koje mogu biti dio strukture ionskih kapljevina treće generacije su: – OH, – SH, – NH₂, – SO₃H, – SO₃Cl itd. Zbog kiralnog centra ova generacija ionskih kapljevina omogućava kiralne diskriminacije, optičko razdvajanje racemata i asimetrične kemijske sinteze. Danas se provode brojna ispitivanja ionskih kapljevina koje nastaju kao smjesa kvaternih amonijevih soli i donora vodika, a nazivaju se eutektička otapala¹⁸.

2.4. Eutektička otapala

Eutektičko otapalo (eng. *Deep Eutectic Solvents*, DES) je sastavljeno od dvije ili više komponenti u krutom ili kapljevitom agregatnom stanju, koje u određenom omjeru imaju niže talište nego pojedinačne komponente smjese¹⁷. Komponente koje čine eutektičko otapalo imaju mogućnost međusobnog povezivanja preko vodikovih veza. Strukturu DES-a čine veliki

nesimetrični ioni koji imaju nisku energiju kristalne rešetke, a time i nisku točku taljenja. Eutektička otapala dobivaju se miješanjem haloidnih soli (kolin klorid) s donorom vodikove veze (urea, glicerol)⁵. Na slici 2 su prikazane kemijske strukture komponenti za pripremu eutektičkih otapala⁴. Kada DES čine primarni metaboliti poput aminokiselina, organskih kiselina, šećera ili derivata kolina, onda se takva otapala nazivaju prirodna eutektička otapala (eng. *Natural Deep Eutectic Solvents*, NDES), koja u potpunosti zadovoljavaju kriterije zelene kemije¹⁷.



Slika 2. Kemijske strukture različitih komponenti koje mogu formirati eutektička otapala

Zbog širokog raspona donora vodikovih veza te raznolikosti haloidnih soli, svojstva eutektičkih otapala su lako prilagodljiva⁴. Ponekad se u literaturi eutektička otapala nazivaju i četvrtom generacijom ionskih kapljevina, zbog brojnih jednakih fizikalno-kemijskih svojstava. Međutim, treba napomenuti da su to dva različita tipa otapala. Iako DES ima ionski karakter, ne može se smatrati ionskim otapalom jer nije u potpunosti napravljen od ionskih komponenti, a može sadržavati i organske komponente²⁰. Prednosti eutektičkih otapala nad ionskim otapalima su niska cijena, biorazgradivost, dostupnost, ekološka prihvatljivost, ne reagiraju s vodom te se dobivaju jednostavnim procesima. Međutim, vrlo je malo dostupnih podataka o toksičnosti eutektičkih otapala, dok je toksičnost komponenti koje ih čine poznata⁴. Eutektička otapala se

nazivaju još i dizajnerskim otapalima zbog mogućnosti da se tijekom jednostavne pripreme dobiju otapala poželjnih svojstava (pH, viskoznost, točka taljenja...).

Većina DES-ova imaju veću gustoću od vode. Također različiti DES-ovi, zbog razlika u strukturi molekula koje ih čine te načina dobivanja, imaju različite gustoće. Ta pojava objašnjava se teorijom šupljina.

Unutrašnjost strukture donora vodikove veze čine šupljine koje se miješanjem sa soli ispune što rezultira većom gustoćom otapala. Također, na gustoću DES-a utječe molarni omjer komponenti koje ga čine²⁰.

Jedno od glavnih svojstava za karakterizaciju DES-a je viskoznost. Većina eutektičkih otapala vrlo je viskozna pri sobnoj temperaturi. Visoka viskoznost je posljedica velikog broja vodikovih veza između komponenti otapala, zatim veličine iona i malog volumena praznog prostora, te međumolekulskih van der Waalsovih sila²⁰. Viskoznost DES-a mijenja se ovisno o temperaturi i prati Arrheniusov model, odnosno porastom temperature smanjuje se viskoznost⁴.

Sva poznata eutektička otapala imaju temperaturu tališta nižu od 150 °C, a naročito su zanimljivi i ekonomski isplativiji DES-ovi koji imaju temperaturu tališta nižu od 50 °C²⁰.

pH-vrijednost eutektičkih otapala ne smije biti velika jer ih onda ne bi mogli smatrati *zelenim* otapalima. Osim toga otapala visokih pH-vrijednosti zahtijevaju posebne uvjete skladištenja i rukovanja.

Električna vodljivost govori koliko dobro otapalo provodi električnu struju, a ovisi o vrsti iona, nabojnom broju i mobilnosti iona. Eutektička otapala imaju veću vodljivost od organskih otapala, što omogućava njihovu primjenu kao zamjene za organska otapala u različitim elektrokemijskim procesima⁴. Zbog visoke viskoznosti većina eutektičkih otapala, pri sobnoj temperaturi ima nisku vodljivost (2 mS m^{-1})²⁰.

Zbog sposobnosti doniranja i prihvatanja protona i elektrona, eutektička otapala mogu otapati različite tvari kao što su polisaharidi, soli, šećeri, proteini, aminokiseline. Mogu se koristiti u različitim elektrokemijskim procesima, primjerice za odvajanje metala, elektropoliranje ili elektrodepoziciju jer otapaju različite metalne okside. Eutektička otapala pokazala su se kao vrlo

dobra otapala za CO₂, što im omogućava da se upotrebljavaju za pročišćavanje plinova, kemijsku fiksaciju CO₂ i katalizu.

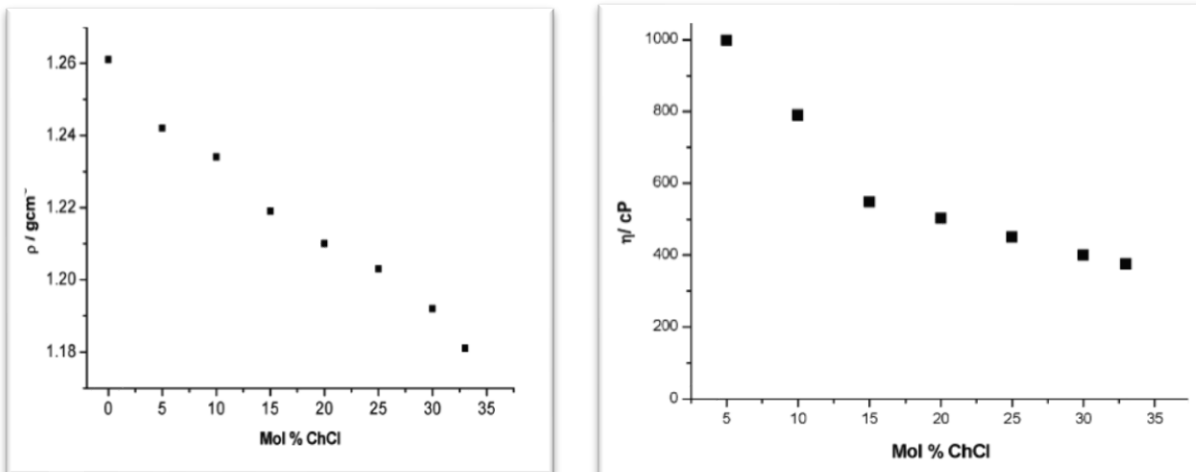
Također, ova otapala su našla svoju primjenu u ekstrakciji preostalog glicerola iz biodizela. Razvijena su dva načina ekstrakcije glicerola iz biodizela primjenom eutektičkih otapala, prvi je dodavanje čiste soli biodizelu, kako bi došlo do reakcije s glicerolom i stvaranje DES-a, a drugi je izravno dodavanje DES-a biodizelu u različitim omjerima, što se pokazalo učinkovitijim procesom.

Eutektička otapala se mogu koristiti i kao medij za provedbu kemijskih reakcija te kao katalizatori u različitim reakcijama, poput dehidracije ugljikovodika, kopolimerizacije, katalitičkog nastajanja C-C veze²¹.

2.4.1. Kolin klorid / glicerol eutektičko otapalo

Eutektičko otapalo koje se sastoji od kolin klorida i glicerola kao donora vodika, koristi se za ekstrakciju glicerola iz biodizela. Kolin klorid je organska sol koja je vrlo dostupna zbog niske cijene i velike godišnje proizvodnje (oko 10⁹ kg). Također se pokazao kao najčešća komponenta eutektičkih otapala, zbog toga što je netoksičan, biorazgradiv, može se ekstrahirati iz biomase ili sintetizirati iz fosilnih goriva²². Utvrđeno je da je kod kolin klorida postignuta najmanja točka tališta od 23 do 25 °C⁴.

Glicerol nastaje kao produkt transesterifikacije ulja ili masti, biljnog ili životinjskog podrijetla. Služi kao modifikator viskoznosti i za suzbijanje točke tališta. Činjenica da je tržište zasićeno glicerolom (približno milijun tona godišnje proizvodnje), da se ne može koristiti kao gorivo, a kao otapalo je iznimno skupo zbog visoke viskoznosti i točke vrelišta, dovodi do toga da ga mnogi smatraju otpadom nastalim nakon proizvodnje biodizela. Međutim, mnoga istraživanja su pokazala da dodatkom kolin klorida glicerolu dolazi do smanjena gustoće i viskoznosti, što čini ovu smjesu korisnom za pročišćavanje biodizela. Dobiveni DES nije zapaljiv i netoksičan je, što ga čini *zelenim* otapalom. Iz grafičkog prikaza (slika 3) najbolje se vidi kako se gustoća i viskoznost kolin klorid/glicerol eutektičkog otapala smanjuju povećanjem molarnog udjela kolin klorida²³.



Slika 3. Ovisnost gustoće i viskoznosti kolin klorid/glicerol eutektičkog otapala o molarnom udjelu kolin klorida

2.4.2. Priprava eutektičkih otapala

Eutektička otapala mogu se pripraviti na više načina, primjerice iz koncentrirane vodene otopine koja sadrži komponentu, iz otopine jedne komponente u kojoj je druga disocirana te iz krute smjese dviju komponenti koje se zagrijavaju do određene temperature. Procesi priprave eutektičkih otapala su vrlo jednostavni i ekonomični¹⁷. Također, priprava DES-a je održivi proces zbog toga što nema nastanka otpada nakon reakcije, a u reakciji svi reaktanti u potpunosti izreagiraju.

Najčešći postupak priprave eutektičkih otapala započinje vaganjem točno određene mase komponenti s ili bez dodatka vode te se zatim pripremljena smjesa zagrijava uz miješanje na temperaturu do 100 °C, dok se ne dobije bistro, homogenizirano otapalo. Vrijeme priprave ovisi o vrsti komponente i o udjelu vode, ako otapalo sadrži veći udio vode potrebno je 1 - 1,5 sati, a ako je udio vode manji onda je vrijeme trajanja procesa duže, i može trajati 2 - 3 sata.

Vakuum uparavanje je jedan od procesa priprave eutektičkih otapala u kojem se komponente otape u vodi, a zatim se pri podtlaku voda uparava pri 50 °C do konstantne mase. Eutektička

otapala se mogu pripremiti i na način da prethodno izmiješane komponente zamrznu nakon čega se sušenjem dobiva otapalo, a ovaj proces naziva se liofilizacija.

U zadnjih nekoliko godina su razvijeni novi načini pripreme DES-a koji uključuju mikrovalno ili ultrazvučno zračenje ili njihovo istovremeno korištenje.

Prednosti ovih metoda su kraće vrijeme pripreme i manji energetske troškovi. Djelovanje ultrazvuka na komponente otapala temelji se na nastajanju, rastu i imploziji mjehurića, čime dolazi do zagrijavanja reakcijske smjese. Ova metoda je gotovo 100 % energetske učinkovita. Mikrovalno zračenje temelji se na izravnom zagrijavanju uzorka pomoću polarnih tvari ili molekula koje apsorbiraju i emitiraju mikrovalove. Kombinacija ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja pokazala se sedam puta bržom od klasične metode pripreme eutektičkih otapala, a potrošnja energije je ovom metodom smanjena 45-65 %²².

2.5. Mikrostrukturirani uređaji

Mikrostrukturirani uređaji su sustavi koji se sastoje od mreže mikrokanala (dimenzija 10 – 500 μm) urezanih u pravokutne pločice. Glavne karakteristike mikrostrukturiranih uređaja su mali volumen što omogućava bolju učinkovitost procesa, malu potrošnju sirovina, reaktanata i katalizatora, bolju produktivnost te sigurnost provedbe procesa. U mikrostrukturiranim uređajima moguće je provođenje procesa koji zahtijevaju upotrebu opasnih i zapaljivih kemikalija, kao i onih procesa u kojima se odvijaju egzotermne/endotermne reakcije²⁴. Osim ovoga ostale prednosti upotrebe mikrostrukturiranih uređaja su mogućnost kontrole procesnih uvjeta poput temperature, vremena zadržavanja i brzine miješanja što ima značajan utjecaj na brzinu provedbe procesa. Velika brzina prijenosa tvari i energije u mikrostrukturiranim uređajima je posljedica male difuzijske udaljenosti unutar mikrokanala i velike međufazne površine²⁵. Osim prednosti postoje i brojni nedostaci mikrostrukturiranih uređaja, poput visoke cijene, rada pri malim protocima, začepljenje kanala prilikom rada s viskoznom kapljevinama ili krutinama, a volumen im je prevelik da bi imao značajan utjecaj na molekularnoj razini. To su sve razlozi koji dovode do nemogućnosti potpune zamjene postojećih sustava s mikrostrukturiranim uređajima. Mikrokanal pravokutnog ili kružnog poprečnog presjeka od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2 predstavlja glavnu strukturnu jedinicu cijevnog mikrostrukturiranog uređaja.

Mikrokanal urezan u odgovarajući materijal (staklo, plastični materijali,...) čini element mikrostrukturiranog uređaja (slika 4).

Element mikrostrukturiranog uređaja može imati nekoliko ulaznih i izlaznih procesnih struja, koje se spajaju na njegovu ulazu, a razdvajaju na izlazu pomoću Y i T spojnica. Element mikrostrukturiranog uređaja ugrađuje se u metalno kućište radi lakšeg i sigurnijeg spajanja s pumpama ili detektorima, odnosno kako bi se povećala stabilnost sustava.



Slika 4. Elementi mikrostrukturiranog uređaja

Najčešće se mikrostrukturirani uređaji koriste za provedbu reakcija i tada ih nazivamo mikroreaktorima. Osnovna podjela mikroreaktora je na one u kojima se provode kemijske i one u kojima se provode biokemijske reakcije, međutim većina mikroreaktora omogućuju provedbu obje vrste reakcija. Strujanje kapljevina u cijevnom mikrostrukturiranom uređaju je zbog malih promjera kanala većinom laminarno, a oblik strujanja se procjenjuje subjektivno. Mogući oblici strujanja u cijevnom mikrostrukturiranom uređaju su: mjehuričasto, segmentirano, segmentirano – uzburkano, uzburkano, anularno te strujanje u filmu²⁴. Mikrostrukturirani uređaji se najviše koriste u medicini i farmaceutskoj industriji, a svoju primjenu su našli i kao nova tehnologija u proizvodnji biodizela.

Prednosti proizvodnje biodizela u mikroreaktorskim sustavima u odnosu na konvencionalne reaktorske sustave su sljedeće: 4.167 puta manji volumen, 60 % smanjena ukupna veličina postrojenja, 4.167 puta veća produktivnost, 18 puta manja potrošnja energije, 1.678 puta veći omjer površine i volumena, 4.554 puta veći prijenos tvari i topline, 70.000 puta veća učinkovitost miješanja, 24,4 % ušteda kapitalnih troškova, 11,1 % ušteda troškova proizvodnje. Osim

konvencionalnih katalizatora u zadnje vrijeme se za proizvodnju biodizela u mikroreaktorima sve više koriste i enzimatski katalizatori. Glavni nedostatak primjene enzima u procesu proizvodnje biodizela je njihova cijena.

Kao najbolji katalizator za proizvodnju biodizela u mikroreaktorima se pokazao enzim lipaza podrijetlom iz roda *Candida*, iako se danas sve više koristi lipaza podrijetlom iz *Thermomyces lanuginosus*. U zadnjih desetak godina provedena su brojna istraživanja u kojima se razvija proces proizvodnje biodizela primjenom enzima u mikroreaktorskim sustavima¹⁶.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovoga rada je bio provesti proces pročišćavanja biodizela eutektičkim otapalima u tri različita tipa mikroekstraktora iste konfiguracije, ali različitih volumena (4,15, 5,81 i 8,30 μL) i širine mikrokanala (250, 350 i 500 μL). Stoga je prvo provedena sinteza bezvodnog eutektičkog otapala (kolin klorid / glicerol) i eutektičkog otapala s dodatkom vode (kolin klorid / glicerol / voda), u različitim omjerima kolin klorida, glicerola i vode. Sintetiziranim DES-ovima ispitana su sljedeća fizikalna svojstva: gustoća, viskoznost, pH-vrijednost i vodljivost. U mikroekstraktoru je provedena analiza profila strujanja, određeni protoci DES-ova i biodizela pri kojima dolazi do separacije faza na izlazu iz mikrokanala te proveden proces ekstrakcije. U uzorcima prikupljenim tijekom procesa ekstrakcije određena je na plinskom kromatografu koncentracija glicerola te izračunata učinkovitost ekstrakcijskog procesa.

3.1. Materijali

Za izradu ovoga rada korišten je biodizel sintetiziran na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu procesom transesterifikacije iz otpadnog i svježeg suncokretova ulja uz komercijalni enzim lipazu porijeklom iz *Thermomyces lanuginosus*. Eutektička otapala su sintetizirana na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

3.1.1. Kemikalije

U ovome radu korištene su sljedeće kemikalije:

- Glicerol, redestiliran, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Gram–Mol d.o.o. (Hrvatska),
- Glicerol, redestiliran, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Kemika (Hrvatska),
- Kolin klorid, 99%, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$, Acros Organics (SAD),
- *n*-Heptan, 99,8%, C_7H_{16} , BDH Prolabo (Ujedinjeno Kraljevstvo).

3.1.2. Instrumenti

Instrumenti koji su korišteni u ovome radu su sljedeći:

- magnetska miješalica MM-510, Tehtnica-Železniki, Slovenija,
- magnetska miješalica Ika-Combimag Ret, Njemačka,
- pH-metar Lab 860, Schott Instruments Analytics, Njemačka,
- vodena kupelj, B. Braun Thermomix 1460, Njemačka,
- kamera, Moticam 2300 Digital Camera 3.0 Megapixels, Judge Toll & Gage inc., Engleska
- konduktometar, Handlaby LF 11 Schott Instruments Analytics, Njemačka,
- klipne pumpe, PHD 4400 Harvard Apparatus, SAD,
- mikroskop, B1 Series, Motic Electric Group Co., Kina,
- plinski kromatograf, GC-2014 s FID detektorom, Shimatzu, Japan,
- vortex, Genius 3, Ika, Njemačka,
- tehnička vaga, EW1500-2M (max. 1500 g, min. 0,5 g), Kern, Njemačka.

3.2. Sinteza eutektičkih otapala

Za potrebe ovoga rada pripremljena su tri bezvodna i tri eutektička otapala s vodom. Bezvodno eutektičko otapalo sastojalo se od kolin klorida i glicerola, dok je drugo eutektičko otapalo uz kolin klorid i glicerol sadržavalo i vodu. Eutektička otapala su pripremljena u molarnim omjerima prikazanim u tablici 2.

Tablica 2. Sintetizirana eutektička otapala

Naziv DES-a	Molarni omjer komponenti (ChCl:Gly:H ₂ O)	<i>m</i> (ChCl)/g	<i>m</i> (Gly)/g	<i>m</i> (H ₂ O)/g	
ChCl:Gly _{1:1,0:0}	1:1,0:0	11,12	7,20	-	Bezvodni DES
ChCl:Gly _{1:2,0:0}	1:2,0:0	8,896	11,52	-	
ChCl:Gly _{1:2,5:0}	1:2,5:0	14,00	23,00	-	
ChCl:Gly _{1:3,0:0}	1:3,0:0	6,672	12,96	-	
ChCl:Gly _{1:1:0,5}	1:1:0,5	11,12	7,20	0,72	DES s vodom
ChCl:Gly _{1:1:1,0}	1:1:1,0	11,12	7,20	1,44	
ChCl:Gly _{1:1:2,0}	1:1:2,0	11,12	7,20	2,88	

ChCl – kolin klorid, Gly - glicerol

U tikvicu s okruglim dnom pomiješaju se prethodno odvagane mase kolin klorida i glicerola (u slučaju DES-a s vodom u smjesu se dodaje i voda), prema molarnim omjerima prikazanim u tablici 2. Reakcijska smjesa se zagrijava uz miješanje na magnetskoj miješalici (200 min⁻¹) pri temperaturi 50 °C, a proces se provodi 30 do 60 minuta, odnosno dok se ne dobije homogenizirana, bezbojna i prozirna kapljevina (slika 5). Dobiveno otapalo se hladi na sobnu temperaturu i skladišti u plastične epruvete zaštićene parafinom.



Slika 5. Aparatura za provedbu procesa sinteze eutektičkih otapala

3.3. Karakterizacija eutektičkih otapala

3.3.1. Određivanje gustoće

Gustoća DES-ova i biodizela izmjerena je pomoću piknometra volumena 2 mL (slika 6), a određivana je pri temperaturama 25 °C i 40 °C.



Slika 6. Piknometar

Na tehničkoj vagi prvo je izvagan potpuno čist, suh i prazan piknometar, zajedno sa staklenim čepom. Zatim je piknometar napunjen uzorkom te ponovno izvagan. Masa biodizela i DES-a izračunata je prema jednadžbi (1), a iz dobivene mase izračunata je gustoća DES-a i biodizela prema jednadžbi (2).

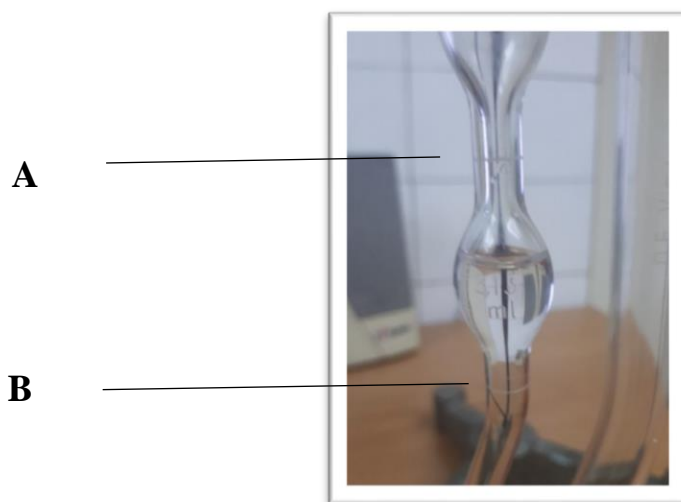
$$m = m_{\text{puni piknometar}} - m_{\text{prazni piknometar}} \text{ [g]} \quad (1)$$

$$\rho_{DES-a} = \frac{m_{DES-a}}{V_{\text{piknometar}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\rho_{\text{biodizel}} = \frac{m_{\text{biodizel}}}{V_{\text{piknometar}}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2)$$

3.3.2. Određivanje viskoznosti

Viskoznost DES-a, biodizela i vode određivana je pomoću Ostwaldova viskozimetra, pri temperaturama 25 °C i 40 °C (slika 8). Viskozimetar se napuni uzorkom te se štopericom mjeri vrijeme istjecanja, koje je potrebno da uzorak prođe od oznake A do oznake B (slika 7). Mjerenje se pri svakoj temperaturi i za svaki uzorak provodilo deset puta, a viskoznost je izračunata preko srednjeg vremena protjecanja (jednadžba 3).



Slika 7. Fotografija mjernog područja brzine protjecanja uzorka na Ostwaldovom viskozimetru

Dinamička viskoznost DES-a izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\eta_{DES-a} = \eta_{H_2O} \frac{\rho_{DES-a} * t_{DES-a}}{\rho_{H_2O} * t_{H_2O}} \quad [\text{mPas}] \quad (3)$$

gdje su:

η_{DES-a} , η_{H_2O} – dinamička viskoznost DES-a i vode [mPas],

ρ_{DES-a} , ρ_{H_2O} – gustoća DES-a i vode [g/mL],

t_{DES-a} , t_{H_2O} – vrijeme protjecanja DES-a i vode [s].

Gustoća i viskoznost H₂O preuzete su iz literature^{26,27}.

Pomoću dinamičke viskoznosti može se izračunati kinematička viskoznost, prema jednadžbi (4):

$$\mu_{DES-a} = \frac{\eta_{DES-a}}{\rho_{DES-a}} \left[\frac{mm^2}{s} \right] \quad (4)$$

Kod određivanja viskoznosti DES-a i biodizela pri temperaturi od 40 °C viskozimetar je bio uronjen u vodenu kupelj zagrijanu na ovu temperaturu (slika 8).



(a)



(b)

Slika 8. Fotografija aparature za određivanje viskoznosti uzorka: (a) pri 25 °C, (b) pri 40°C

3.3.3 Određivanje pH-vrijednosti i vodljivosti

pH-vrijednosti DES-ova mjerene su pomoću instrumenta pH-metar Lab 860, Schott Instruments Analytics, Njemačka (slika 9.a), a vodljivost pomoću konduktometra, Handlaby LF 11 Schott Instruments Analytics, Njemačka (slika 9.b).



(a)



(b)

Slika 9. Uređaj za mjerenje: (a) pH–vrijednosti, (b) vodljivosti

3.4. Separacija biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje

Nakon sinteze biodizela, a kako bi se dobio biodizel s minimalnim sadržajem glicerola, potrebno je separirati biodizel i glicerol u lijevku za odjeljivanje. Sintetizirani biodizel se prvo profiltrirao (filtrar Chromafil H-PTFE – 20/13, Macherey – Nagel, Njemačka), a zatim prebacilo u ljevak za odjeljivanje u kojem je stajao preko noći. Gustoća glicerola je veća od gustoće biodizela, stoga se glicerol istaložio na dno lijevka dok je gornja faza bio biodizel (slika 10). Gornja faza se pipetom prebacila u plastičnu bocu i skladištila u hladnjaku na 4 °C te koristila u procesu ekstrakcije provedenom u mikroekstrakoru.



Slika 10. Separacija biodizela i glicerola u lijevku za odjeljivanje

3.5. Ekstrakcija glicerola u mikroekstratoru

Analiza profila strujanja biodizela i DES-ova provedena je u tri tipa mikroekstratora iste konfiguracije, ali različite širine i volumena mikrokanala, čije su karakteristike prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Prikaz dimenzija mikroekstratora

<i>Mikroekstratori</i>	Širina / μm	Duljina / mm	Dubina / μm	V / μL
1.	250	332	50	4,15
2.	350	332	50	5,81
3.	500	332	50	8,30

Jedna klipna pumpa (PHD 4400 Harvard apparatus, SAD) korištena je za uvođenje biodizela, a druga za uvođenje DES-a u mikroekstrator koji je bio postavljen u metalno kućište. Pumpe su s mikroekstratorom bile povezane pomoću silikatnih cjevčica koje su korištene i za odvođenje procesnih struja iz mikroekstratora (slika 11).



Slika 11. Mikroekstratorski sustav

Pomoću digitalnog mikroskopa (B1 Series, Motic Electric Group Co., Kina) promatrani su i fotografirani profili strujanja dobiveni pri različitim ukupnim volumnim protocima, te omjerima protoka za koje je međufazna površina biodizel – eutektičko otapalo bila približno na sredini mikrokanala. Stabilni profili strujanja dobiveni su na način da je za odabrani protok DES-a mijenjan protok biodizela do trenutka dok se ne dobije protok pri kojem obje faze, biodizel i DES, zauzimaju približno isti volumen mikroekstraktora, a strujanje je stabilno. Isto je provedeno za različita vremena zadržavanja smjese biodizela i DES-a u mikroekstatoru u području vremena zadržavanja do 300 s. Vrijeme zadržavanja računalo se prema sljedećoj jednadžbi (5):

$$\tau = \frac{V (\text{mikroekstratora})}{Q (\text{zbroj volumnih protoka reaktanta})} \text{ [s]} \quad (5)$$

U uzorcima biodizela na izlazu iz mikroekstraktora određivana je koncentracija glicerola plinskom kromatografijom.

3.6. Određivanje koncentracije glicerola

Uzorak za analizu pripremljen je na način da je 200 μL uzorka mikropipetom dodano u 1800 μL *n*-heptana te je ova smjesa pomiješana na vortexu i profiltrirana (filteri Chromafil H-PTFE – 20/13, Macherey – Nagel, Njemačka). Tako razrijeđeni i homogenizirani uzorak raspodijeljen je u tri vijalice i analiziran na plinskom kromatografu.

3.6.1. Izrada baždarnog pravca za određivanje koncentracije glicerola u biodizelu

Prije analize uzoraka nepoznatih koncentracija na plinskom kromatografu (GC-u), bilo je potrebno napraviti baždarni pravac za određivanje koncentracije glicerola. Standardna otopina glicerola koncentracije 2,5 mg/mL pripremljena je otapanjem 12,5 mg glicerola u 5 mL etanola uz miješanje na vortexu. Iz ove izvorne otopine razrijeđivanjem su pripremljene standardne otopine glicerola koncentracija: 1,1200 mg/mL, 0,6250 mg/mL, 0,3125 mg/mL i 0,1563 mg/mL. Za svaku koncentraciju napravljena su dva mjerenja na GC-u.

Iz ovisnosti srednje vrijednosti površine kromatografskog pika (dva mjerenja) i koncentracije glicerola u standardu određen je baždarni pravac koji je korišten za izračunavanje nepoznate koncentracije glicerola u uzorku (prilog 2).

3.6.2. Mjerenje koncentracije glicerola na GC-u

Koncentracija glicerola u biodizelu određivana je pomoću plinskog kromatografa, GC (Shimadzu GC-2014, Japan) s FID detektorom, kolona: ZB – Wax (L = 30 m, I.D. = 0,53 mm i d = 1,00 μ m), uz etanol kao otapalo i helij kao plin nosilac, protoka 2,41 cm^3/min na koloni, dok je ukupni protok bio 14,5 cm^3/min . Kolona se prvo zagrijava jednu minutu na 180 $^{\circ}\text{C}$, a zatim se grije do 230 $^{\circ}\text{C}$ brzinom od 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura detektora iznosila je 240 $^{\circ}\text{C}$. Vrijeme zadržavanja glicerola je 9,09 min (slika 12).



Slika 12. Plinski kromatograf

Uzorci sakupljeni na izlazu iz mikroekstraktora razrijeđeni su 10 puta, odnosno u plastičnu kivetu je mikropipetom odmjerenom 900 μL etanola i 100 μL ekstrahiranog biodizela. Zatim je uzorak pripremljen za analizu na plinskom kromatografu kako je ranije opisano. Analiza jednog uzorka ukupno traje 15 min, a za svaki uzorak rađena su tri mjerenja.

Nakon završetka analize na temelju dobivenih površina ispod kromatografskog pika (prilog 3) izračuna se koncentracija glicerola u ekstrahiranom biodizelu, te se iz poznate koncentracije glicerola i koncentracije glicerola u biodizelu prije ekstrakcije može izračunati koncentracija glicerola u DES-u koji je korišten za pročišćavanje biodizela (jednadžba 6).

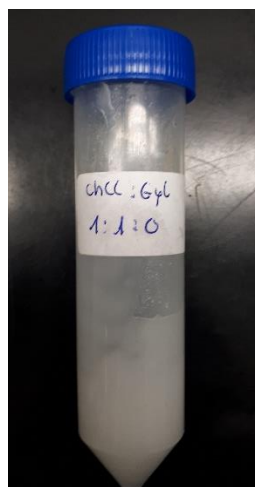
$$\gamma (\text{glicerol u DES}) = \gamma (\text{glicerol u BD}) - \gamma (\text{glicerol u ekstrahiranom BD}) \text{ [mg/mL]} \quad (6)$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome poglavlju prikazani su i diskutirani rezultati eksperimentalnog dijela rada. U tablici 4 prikazana su fizikalna svojstva sintetiziranih DES-ova. Rezultati analize profila strujanja nalaze se u tablicama 5-7 i slikama 14-17. Na slikama 18-27 grafički su prikazani rezultati ekstrakcije biodizela u mikroekstraktorima s eutektičkim otapalima. U tablici 8 su dani rezultati učinkovitosti procesa ekstrakcije glicerola iz biodizela pomoću eutektičkih otapala provedenih u mikroekstraktorima.

4.1. Sinteza i karakterizacija eutektičkih otapala

Od eutektičkih otapala koja su se planirala sintetizirati (tablica 2) nije bilo moguće sintetizirati eutektičko otapalo iz smjese kolin klorida i glicerola u molarnom omjeru 1:1,0:0 (DES $\text{ChCl}:\text{Gyl}:\text{H}_2\text{O}$) jer je pri sobnoj temperaturi došlo do kristalizacije smjese (slika 13). Ostala eutektička otapala su uspješno pripremljena zagrijavanjem ($T = 50^\circ\text{C}$) i miješanjem (200 min^{-1}) kolin klorida, glicerola i vode. Za dobivanje homogenih viskoznih kapljevina koje ne sadrže vodu, bilo je potrebno miješati reakcijsku smjesu čak 60 min, dok je za eutektička otapala koja sadrže vodu utrošeno 30 minuta. U tablici 4 dan je prikaz nekih fizikalnih svojstava pripremljenih eutektičkih otapala.



Slika 13. Fotografija DES $\text{ChCl}:\text{Gyl} = 1:1,0$

Tablica 4. Fizikalna svojstva pripremljenih eutektičkih otapala

DES-ovi ChCl:Gly:H ₂ O	ρ /(g/mL)		η /(Pas)		κ (mS/cm)	pH (-)	μ /(mm ² /s)	
	25 °C	40°C	25 °C	40°C			25 °C	40 °C
1:1,0:0	Krutina na sobnoj temperaturi							
1:2,0:0	1,2250	1,2100	0,2671	0,0963	2,30	4,71	218,06	79,58
1:2,5:0	1,2200	1,2000	0,2565	0,0882	-	4,57	210,22	73,49
1:3,0:0	1,2250	1,2150	0,2825	0,0977	2,10	5,71	230,63	80,39
1:1:0,5	1,2000	1,1600	0,1690	0,0533	3,50	5,45	140,82	45,96
1:1:1,0	1,2250	1,1900	0,0699	0,0260	4,86	4,87	78,56	29,60
1:1:2,0	1,1700	1,1500	0,0430	0,0180	8,07	4,39	36,78	15,61

Izmjerena gustoća sintetiziranog biodizela koji je korišten u procesu ekstrakcije je pri 25 °C bila 0,89 g/mL, dok je pri 40 °C njegova gustoća bila 0,88 g/mL. Ove vrijednosti gustoće su zadovoljavajuće jer se nalaze unutar granice koja prema europskoj normi HRN EN 14214 za biodizel iznosi 0,860 – 0,900 g/mL (prilog 1).

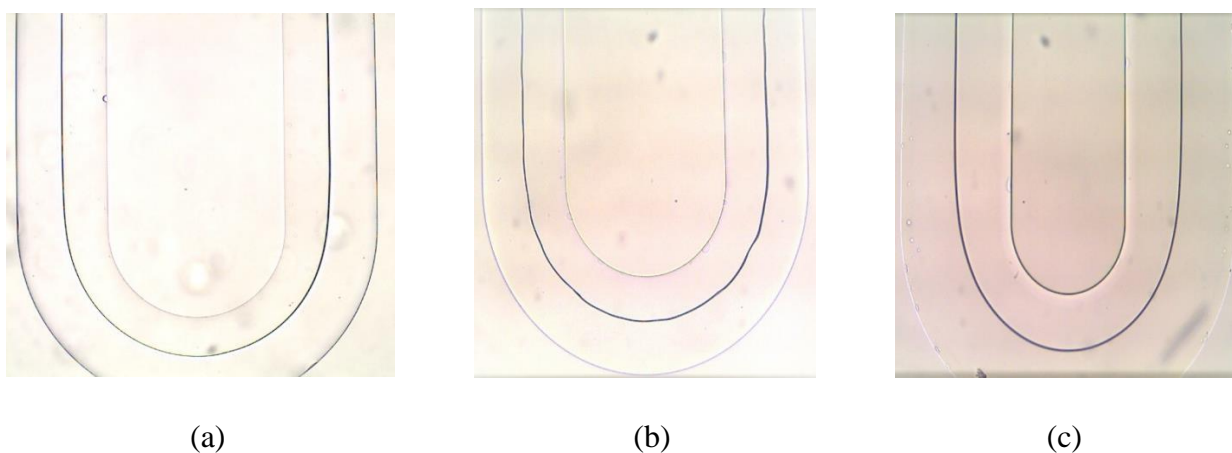
Gustoća DES-ova je veća od gustoće biodizela što može predstavljati nedostatak ovih otapala, međutim prednost razlike u gustoći je što nakon ekstrakcije dolazi do vrlo brzog odvajanja faza pri čemu je biodizel gornja faza, a DES donja faza. Pri temperaturi 25 i 40 °C nije primjećena značajna razlika u gustoći DES-ova.

Izmjerena viskoznost je u skladu s literaturnim podacima, odnosno viskoznost DES-ova se smanjuje povećanjem temperature²⁰. Eutektičko otapalo koje sadrži najveći udio vode (DES_{1:1:2,0}) ima manju vrijednost viskoznosti od DES-ova s manjim udjelom vode (DES_{1:1:1,0}, DES_{1:1:0,5}).

Dodatkom vode električna vodljivost DES-a raste. Kod DES-ova koji ne sadrže vodu ne dolazi do kontinuiranog rasta ni pada električne vodljivosti, jer je prilikom mjerenja vodljivosti DES_{1:2,5:0} došlo do kvara na mjernom uređaju. pH-vrijednost svih sintetiziranih eutektičkih otapala je u kiselom području. Dodatkom vode pH-vrijednost DES-ova se smanjuje i eutektičko otapalo postaje blago kiselo. Ova kiselost je i dalje u zadovoljavajućim granicama jer je bitno da pH otapala nije manji od 3. Naime, otapala kojima je pH-vrijednost manja od 3 ne mogu se svrstati u grupu ekološki prihvatljivih otapala.

4.2. Analiza profila strujanja

Analiza profila strujanja sustava biodizel (BD)-DES provedena je u tri tipa mikroekstraktora različite širine (250, 350, 500 μm) i volumena mikrokanala (4,15, 5,81, 8,30 μL). Stabilni profili strujanja dobiveni su na način da je za odabrani protok DES-a mijenjan protok biodizela do trenutka dok se ne dobije protok pri kojem obje faze, biodizel i DES, zauzimaju približno isti volumen u mikroekstraktoru, a strujanje je stabilno. Na ovaj način je na izlazu iz mikroekstraktora dobivena separacija biodizela i DES-a (slika 14). Analiza profila strujanja je provedena za različita vremena zadržavanja smjese biodizela i DES-a u sva tri mikroekstraktora u području vremena zadržavanja do 300 s.

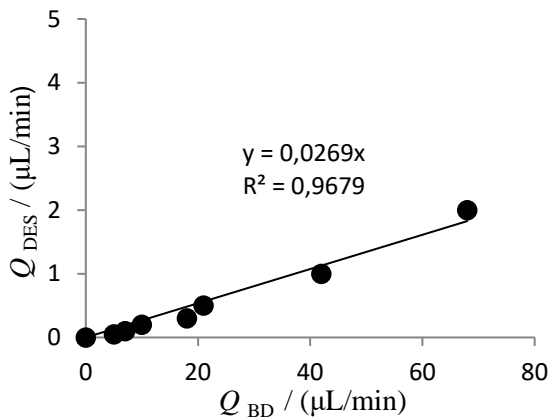


Slika 14. Profili strujanja dobiveni za: a) protoke $Q_{\text{DES}1:2,5:0} = 0,05 \mu\text{L} / Q_{\text{BD}} = 5 \mu\text{L}$ u mikroekstraktoru širine kanala 250 μm , b) protoke $Q_{\text{DES}1:2,5:0} = 0,5\mu\text{L} / Q_{\text{BD}} = 23 \mu\text{L}$ u mikroekstraktoru širine kanala 350 μm i c) protoke $Q_{\text{DES}1:2,5:0} = 1,0 \mu\text{L} / Q_{\text{BD}} = 40 \mu\text{L}$ u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm

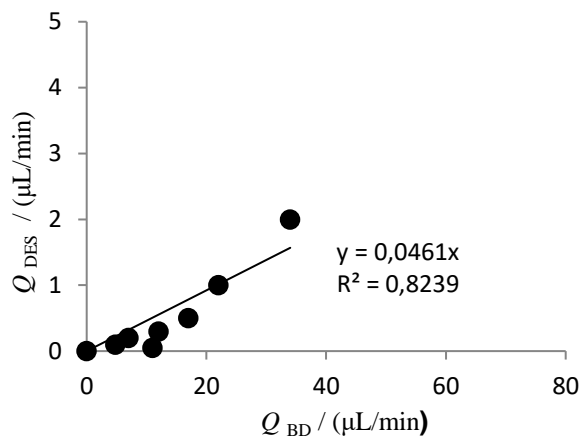
U tablici 5 i na slici 15 prikazani su volumni protoci DES-a i biodizela za koje je dobiveno stabilno strujanje pri čemu su obje faze ispunjavale približno isti volumen mikrokanala za pokus proveden u mikroekstraktoru širine kanala 250 μm .

Tablica 5. Omjeri volumnih protoka DES_{1:2,5:0} i DES_{1:1:0,5} pri strujanju s biodizelom u mikroekstratoru širine kanala 250 μm

Q (μL/min)	
DES _{1:2,5:0} : BD	DES _{1:1:0,5} : BD
0,05 : 5	0,05 : 11
0,1 : 7	0,1 : 4,8
0,2 : 10	0,2 : 7
0,3 : 18	0,3 : 12
0,5 : 21	0,5 : 17
1,0 : 42	1,0 : 22
2,0 : 68	2,0 : 34



(a)



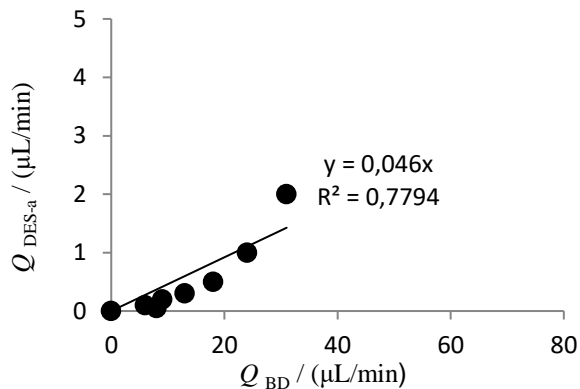
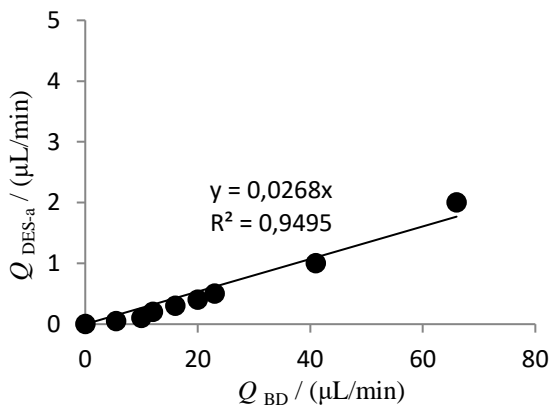
(b)

Slika 15. Ovisnost omjera volumnih protoka biodizela i: (a) DES_{1:2,5:0} : BD, (b) DES_{1:1:0,5} : BD u mikroekstratoru širine kanala 250 μm

U tablici 6 i na slici 16 prikazani su volumni protoci DES-a i biodizela za koje je dobiveno stabilno strujanje pri čemu su obje faze ispunjavale približno isti volumen mikrokanala za pokus proveden u mikroekstratoru širine kanala 350 μm.

Tablica 6. Omjeri volumnih protoka DES_{1:2,5:0} i DES_{1:1:0,5} pri strujanju s biodizelom u mikroekstratoru širine kanala 350 μm

Q (μL/min)	
DES _{1:2,5:0} : BD	DES _{1:1:0,5} : BD
0,05 : 5,5	0,05 : 8
0,1 : 10	0,1 : 6
0,2 : 12	0,2 : 9
0,3 : 16	0,3 : 13
0,4 : 20	-
0,5 : 23	0,5 : 18
1,0 : 41	1,0 : 24
2,0 : 66	2,0 : 31

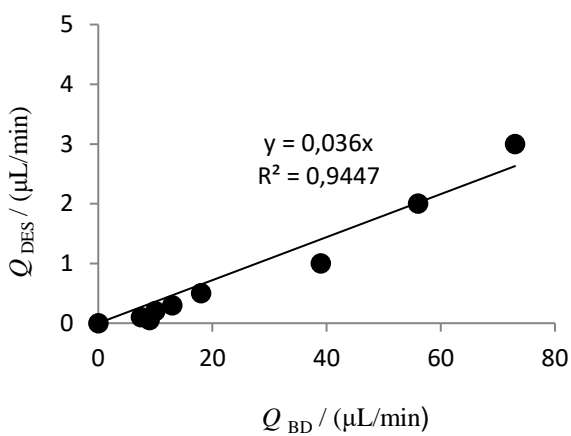


Slika 16. Ovisnost omjera volumnih protoka biodizela i: (a) DES_{1:2,5:0} : BD, (b) DES_{1:1:0,5} : BD u mikroekstratoru širine kanala 350 μm

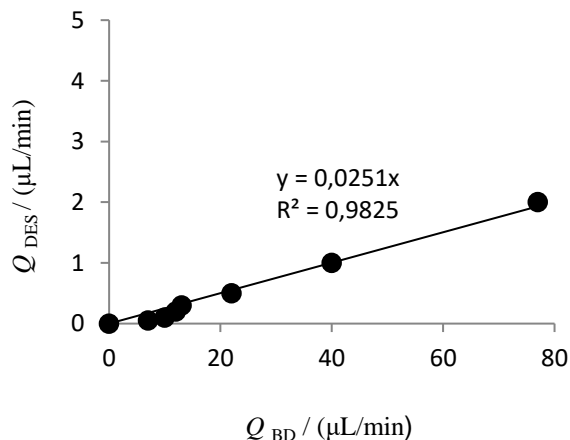
U tablici 7 i na slici 17 prikazani su volumni protoci DESa i biodizela za koje je dobiveno stabilno strujanje pri čemu su obje faze ispunjavale približno isti volumen mikrokanala za pokus proveden u mikroekstratoru širine kanala 500 μm.

Tablica 7. Omjeri volumnih protoka DES_{1:2,0:0}, DES_{1:2,5:0}, DES_{1:3,0:0}, DES_{1:1:0,5}, DES_{1:1:1,0} i DES_{1:1:2,0} pri strujanju s biodizelom u mikroekstrктору širine kanala 500 μm

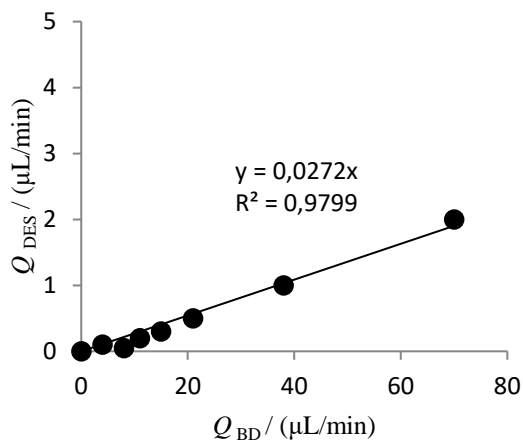
Q (μL/min)					
DES _{1:2,0:0} : BD	DES _{1:2,5:0} : BD	DES _{1:3,0:0} : BD	DES _{1:1:0,5} : BD	DES _{1:1:1,0} : BD	DES _{1:1:2,0} : BD
0,05 : 9	0,05 : 7	0,05 : 8	0,05 : 13	-	-
0,1 : 7,5	0,1 : 10	0,1 : 4	0,1 : 8,8	0,1 : 19	-
0,2 : 10	0,2 : 12	0,2 : 11	0,2 : 12,5	0,2 : 2,7	0,2 : 2
0,3 : 13	0,3 : 13	0,3 : 15	0,3 : 17	0,3 : 5	0,3 : 3,1
0,5 : 18	0,5 : 22	0,5 : 21	0,5 : 23	0,5 : 8	0,5 : 3,8
1,0 : 39	1,0 : 40	1,0 : 38	1,0 : 30	1,0 : 20	1,0 : 8
2,0 : 56	2,0 : 77	2,0 : 70	2,0 : 47	2,0 : 36	2,0 : 18
					3,0 : 24
					4,0 : 31
					5,0 : 39



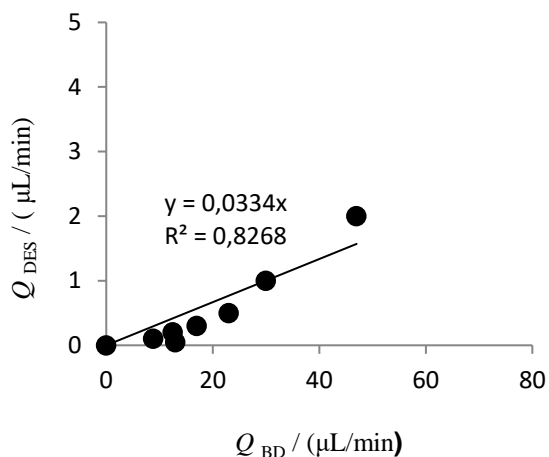
(a)



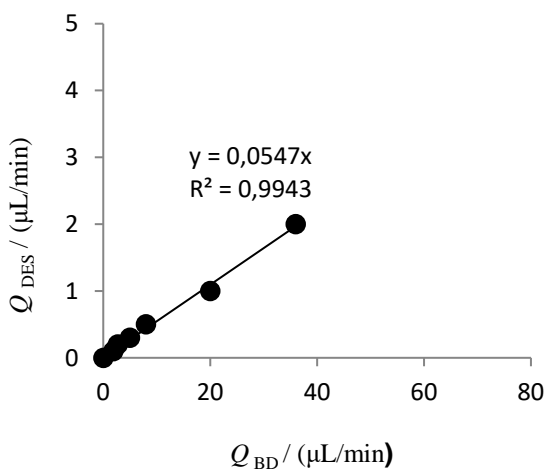
(b)



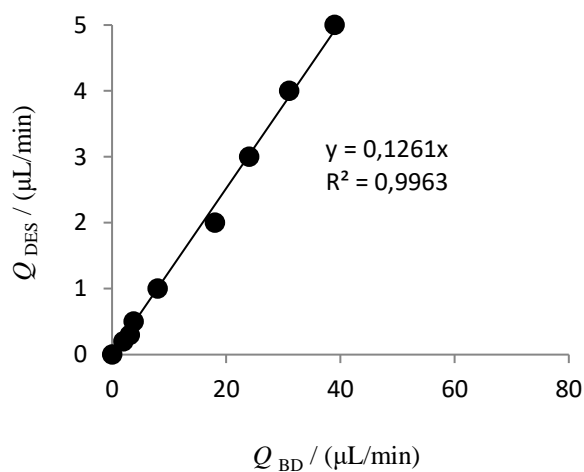
(c)



(d)



(e)



(f)

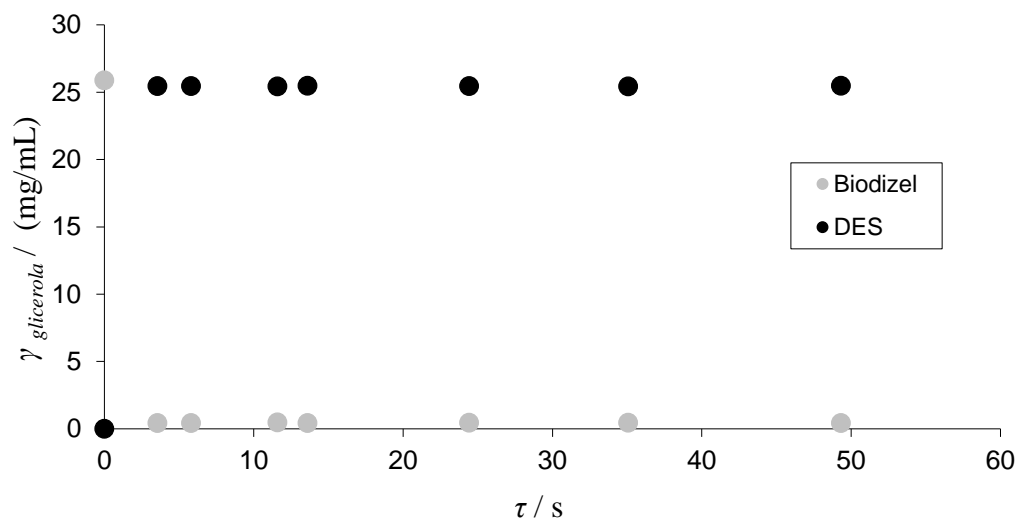
Slika 17. Ovisnost omjera volumnih protoka biodizela i: (a) $DES_{1:2,0:0}$: BD, (b) $DES_{1:2,5:0}$: BD, (c) $DES_{1:3,0:0}$: BD, (d) $DES_{1:1:0,5}$: BD, (e) $DES_{1:1:1,0}$: BD, (f) $DES_{1:1:2,0}$: BD u mikroekstratoru širine kanala $500 \mu\text{m}$

U sva tri tipa mikroekstratora pri navedenim protocima došlo je do uspostavljanja stabilne međufazne površine koja je bila postojana od ulaza do izlaza iz mikrokanala. Za postizanje stabilnog strujanja u mikrokanalima i približno jednakih volumena, manji protoci biodizela uspostavljeni su kod eutektičkih otapala koji sadrže vodu. Na slikama 15-17 je grafički prikazana linearna ovisnost volumnih protoka DES-ova o volumnom protoku biodizela. Linearna ovisnost pokazana je pomoću koeficijenta determinacije (R^2) koji govori o jačini veze između x i y varijabli. Iz rezultata ove analize vidljivo je da je kod $DES_{1:1:0,5}$ u mikroekstratoru širine kanala

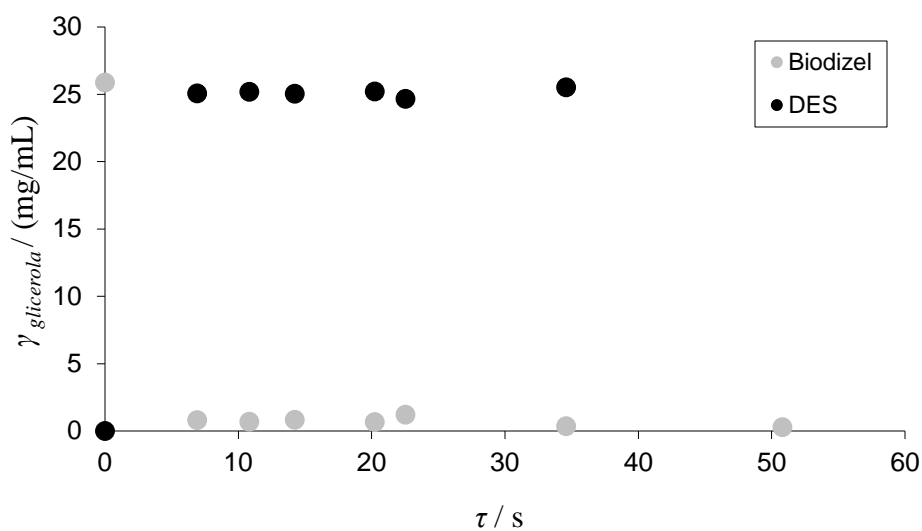
250 μm postignuta najmanja vrijednost R^2 od 0,794, a dok je najveća vrijednost R^2 od 0,9963 postignuta za DES 1:1:2,0 u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm . Navedeno ukazuje da je povećanjem širine mikrokanala te povećanjem udjela vode u DES-u moguće dobiti stabilnije strujanje u mikroekstraktoru u širem području protoka, odnosno vremena zadržavanja.

4.3. Ekstrakcija glicerola u mikroekstraktoru

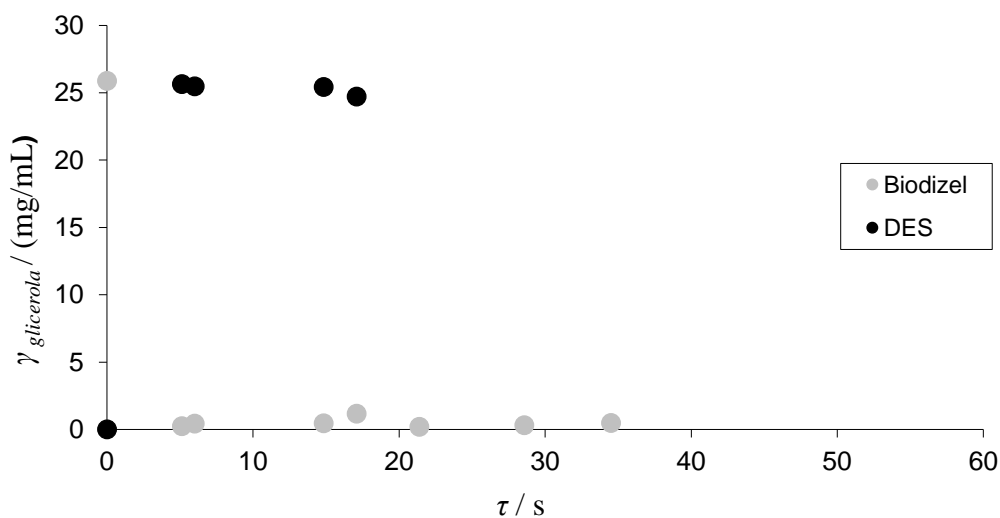
Ekstrakcija glicerola iz biodizela pomoću eutektičkih otapala kolin klorid/glicerol (1:2,0:0, 1:2,5:0, 1:3,0:0) i kolin klorid/glicerol/voda (1:1:0,5; 1:1:1,0; 1:1:2,0) provedena je u različitim mikroekstraktorima (širina kanala 250 μm , 350 μm , 500 μm) kod prethodno određenih stabilnih protoka biodizela i eutektičkih otapala kod kojih su obje faze ispunjavale približno jednak volumen mikrokanala. Ekstrakcija s jednim bezvodnim (DES_{1:2,5:0}) i jednim vodenim DES-om (DES_{1:1:0,5}) provedena je korištenjem mikroekstraktora širine kanala 250 (slike 18 i 19) i 350 μm (slike 20 i 21) dok je korištenjem mikroekstraktora širine kanala 500 μm (slike 22-27) ekstrakcija provedena sa svim prethodno pripremljenim DES-ovima.



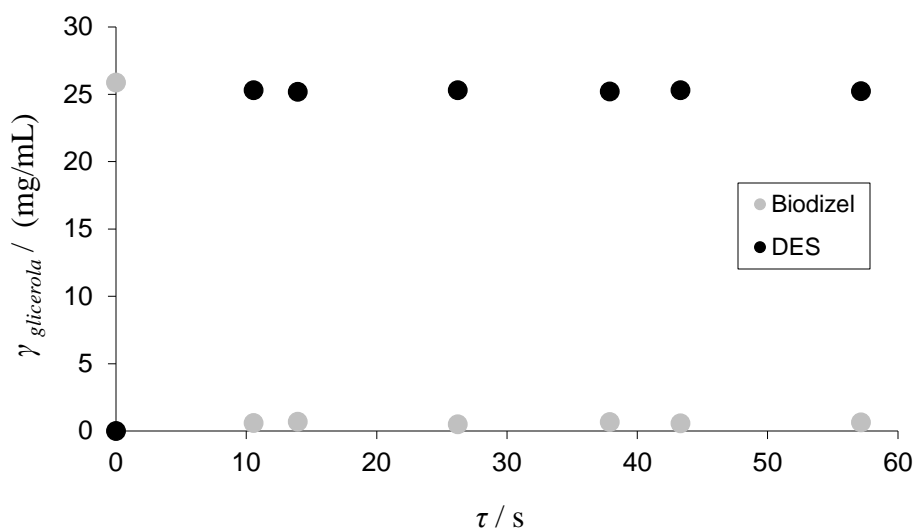
Slika 18. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:2,5:0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 250 μm



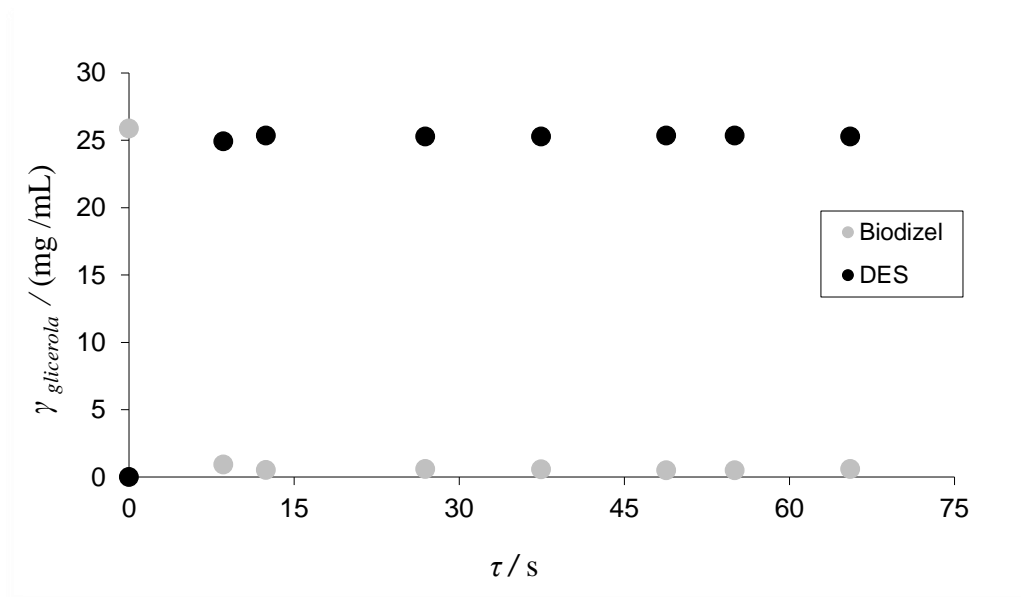
Slika 19. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:1:0,5} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstrктору širine kanala 250 μm



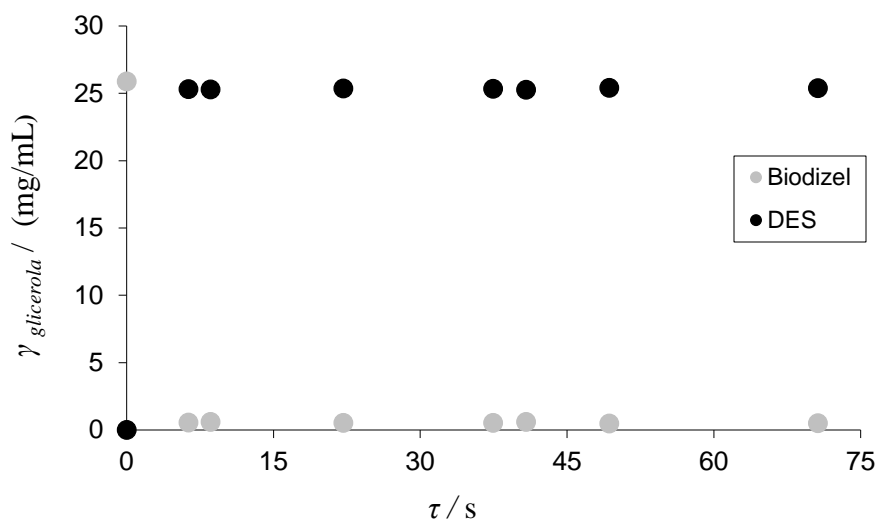
Slika 20. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:2,5:0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstrктору širine kanala 350



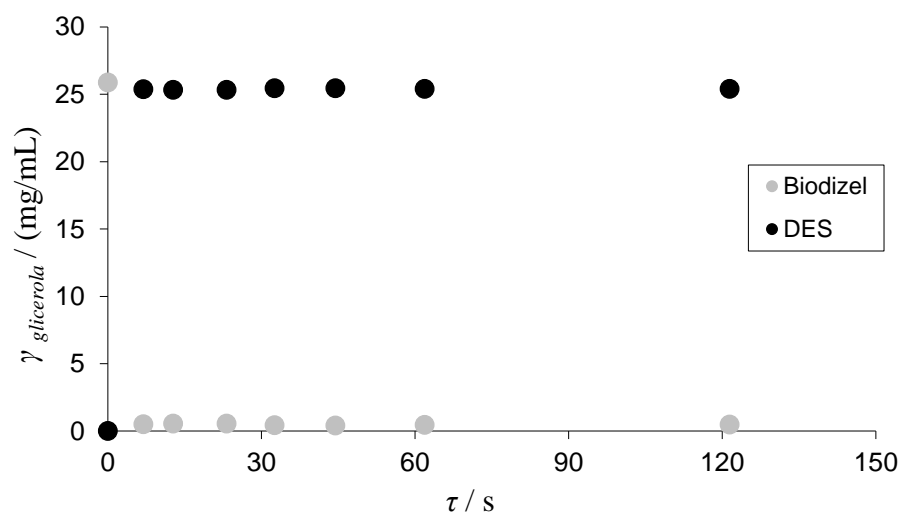
Slika 21. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:1:0,5} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 350 μm



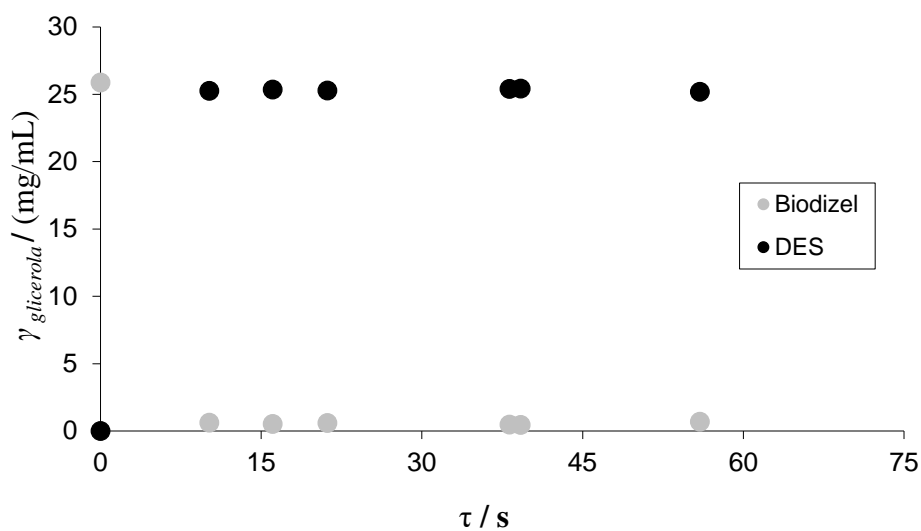
Slika 22. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:2,0:0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm



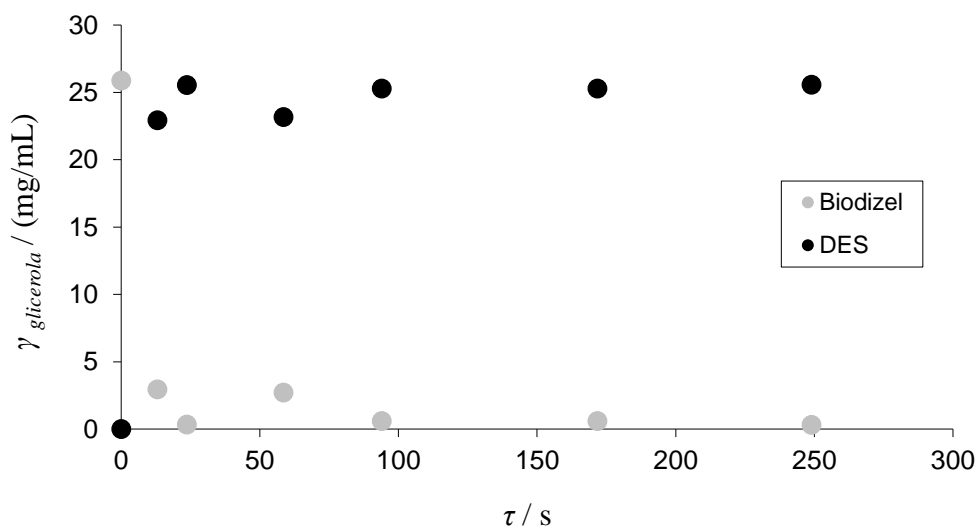
Slika 23. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:2,5:0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstratoru širine kanala 500 μm



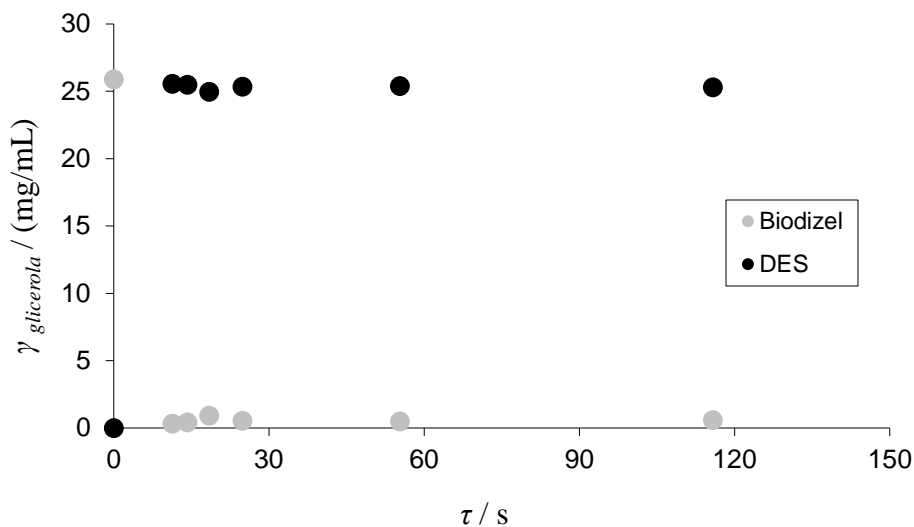
Slika 24. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:3,0:0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstratoru širine kanala 500 μm



Slika 25. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:1:0,5} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm



Slika 26. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:1:1,0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm



Slika 27. Promjena koncentracije glicerola u biodizelu i DES_{1:1:2,0} za različita vremena zadržavanja za pokuse provedene u mikroekstraktoru širine kanala 500 μm

Na temelju rezultata pokusa prikazanih na slikama 18-27 vidljivo je da je najkraće vrijeme zadržavanja postignuto kod ekstrakcije glicerola iz biodizela pomoću DES_{1:2,5:0} u mikroekstraktoru širine kanala 250 μm. Usporedbom rezultata pokusa provedenih u mikroekstraktorima širine kanala 250 μm (slike 18 i 19) i 350 μm (slike 20 i 21) vidljiva je veća uspješnost procesa ekstrakcije za manje vrijeme zadržavanja za pokus proveden s bezvodnim DES_{1:2,5:0} u mikroekstraktoru širine kanala 250 μm. Ekstrakcija glicerola iz biodizela pomoću eutektičkih otapala u mikroekstraktoru širine mikrokanala 500 μm omogućila je rad pri većim vremenima zadržavanja što nije utjecalo na veću učinkovitost procesa (tablica 8).

U tablici 8 prikazane su za odgovarajuća vremena zadržavanja najveće vrijednosti učinkovitosti procesa ekstrakcije biodizela eutektičkim otapalima (ChCl:Gly:H₂O) u mikroekstraktorima širine mikrokanala 250, 350 i 500 μm.

Tablica 8. Učinkovitost ekstrakcijskog procesa

<i>DES</i>	Mikroekstraktor 250 μm		Mikroekstraktor 350 μm		Mikroekstraktor 500 μm	
	τ / s	<i>Y</i> / %	τ / s	<i>Y</i> / %	τ / s	<i>Y</i> / %
<i>DES</i> _{1:2,5:0}	13,61	98,37	21,39	99,28	49,31	98,18
<i>DES</i> _{1:1:0,5}	50,81	98,92	26,21	97,81	39,21	98,21
<i>DES</i> _{1:2,0:0}	-	-	-	-	55,03	98,01
<i>DES</i> _{1:3,0:0}	-	-	-	-	44,46	98,40
<i>DES</i> _{1:1:1,0}	-	-	-	-	249,0	98,79
<i>DES</i> _{1:1:2,0}	-	-	-	-	11,32	98,78

Iz rezultata pokusa prikazanih u tablici 8 vidljivo je da je primjena različitih eutektičkih otapala u mikroekstraktoru učinkovit proces za uklanjanje glicerola iz biodizela. Analizom je utvrđeno da je maksimalna učinkovitost ekstrakcije glicerola od 99,28 % postignuta za *DES*_{1:2,5:0} u mikroekstraktoru širine kanala 350 μm pri vremenu zadržavanja od samo 21,39 s i omjeru protoka $Q_{DES1:2,5:0} = 0,3 \mu\text{L}/\text{min}$ i $Q_{BD} = 16 \mu\text{L}/\text{min}$. Iz rezultata pokusa je vidljivo da je praktički jednaka učinkovitost procesa postignuta u svim pokusima te da je ona neovisna o širini kanala mikroekstraktora te primjeni vodenog, odnosno bezvodnog DES-a.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi istraživanja provedenih u ovome radu i dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- Gustoća biodizela sintetiziranog iz otpadnog i svježeg suncokretova ulja procesom transesterifikacije uz komercijalni enzim lipazu porijeklom iz *Thermomyces lanuginosus* odgovara zahtjevima norme HRN EN 14214.
- Sinteza eutektičkih otapala vrlo je jednostavan i ekonomičan proces, a otapala pripremljena u ovome radu pokazala su svoju primjenjivost u procesu ekstrakcije glicerola iz biodizela.
- Kao najpovoljnije otapalo u procesu pročišćavanja biodizela pokazao se DES_{1:2,5:0}, a od ispitivanih mikroekstraktora onaj najmanjeg volumena (4,15 μL), odnosno širine mikrokanala (250 μm).
- Na temelju izračunatih vrijednosti učinkovitosti ekstrakcije može se zaključiti da su eutektička otapala vrlo pogodna za pročišćavanje biodizela u mikroekstraktorima. Maksimalna učinkovitost od 99,28 % je postignuta za DES_{1:2,5:0} u mikroekstraktoru volumena 5,81 μL i širine mikrokanala 350 μm.
- Pokazano je da na učinkovitost procesa značajno ne utječu ni širina ni volumen mikrokanala kao ni sadržaj vode u DES-u.

6. LITERATURA

1. D. Kiš, T. Jurić, R. Emert, I. Plaščak, Alternativno gorivo – biodizel, Pregledni znanstveni članak, Poljoprivreda **12** (2006) 41-46.
2. B. Vafakish, M. Barari, Biodiesel production by transesterification of tallow fat using heterogeneous catalysis, Kem. Ind. **66** (2017) 47-52.
3. A. Sander, Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Polimeri **33** (2012) 127-128.
4. E. L. Smith, A. P. Abbott, K. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, Chem. Rev. **114** (2014) 11060-11082.
5. D. Sinčić, Kemijsko – inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije, Kem. Ind. **63** (2014) 19-31.
6. V. Kondić, V. Višnjic, K. Pisačić, B. Bojanić, Prednosti i nedostaci proizvodnje i primjene biodizelskog goriva, Tehnički glasnik **9** (2015), 260-263.
7. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Biodizel> (pristup: 7. rujna 2018).
8. Z. Mustapić, T. Krička, Z. Stanić, Biodizel kao alternativno motorno gorivo, Energija **55** (2006) 634-657.
9. M. Stojanović, Uporaba biodizela kao pogonskog goriva u cestovnom prometu, Pomorski zbornik **47-48** (2013) 133-143.
10. S. Budžaki, G. Miljić, M. Tišma, S. Sundaram, V. Hessel, Is there a future for enzymatic biodiesel industrial production in microreactors? Applied Energy **201** (2017) 124-134.
11. R. M. Joshi, M. J. Pegg, Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures, Fuel **86** (2007) 143-151.
12. A. Šalić, B. Zelić, Mikroreaktori – prenosiva postrojenja za proizvodnju biodizelskoga goriva, Goriva i maziva **50** (2011) 85-110.
13. A. Bušić, S. Kundas, G. Morzak, H. Belskaya, N. Marđetko, M. Ivančić Šantek, D. Komes, S. Novak, B. Šantek, Recent trends in biodiesel and biogas production, Food Technol. Biotechnol. **56** (2018) 152-173.
14. B. Andričić, T. Kovačić, M. Čagalj, Transesterifikacija otpadnih jestivih ulja u svrhu proizvodnje biodizela, Stručni članak, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split (<https://bib.irb.hr/datoteka/360722.Andrii.pdf>) (pristup: 20. lipnja 2018.).

15. Z. Jurac, Optimiranje proizvodnje biodizela iz otpadnih jestivih ulja s obzirom na zahtjeve kvalitete, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci (2011), Rijeka.
16. A. Šalić, A. Jurinjak Tušek, A. Sander, B. Zelić, Lipase catalysed biodiesel synthesis with integrated glycerol separation in continuously operated microchips connected in series, *New Biotechnol.* (2018) doi: 10.1016/j.nbt.2018.01.007.
17. A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2** (2014) 1063-1071.
18. M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić – Furač, V. Gaurina Srček, Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, *Kem. Ind.* **63** (2014) 163-171.
19. S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortaçsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J. Supercrit. Fluids* **43** (2007) 150-180.
20. Q. Zhang, K. De O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* **14** (2012) 7108-7146.
21. E. Durand, J. Lecomte, P. Villeneuve, Deep eutectic solvents: synthesis, application, and focus on lipase – catalyzed reactions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **115** (2013) 379-385.
22. M. Cvjetko, M. Panić, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, Metode pripreve eutektičkih otapala, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **11** (2016) 164-168.
23. A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, M. D. Mantle, Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chem.* **13** (2011) 82-90.
24. A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek, B. Zelić, Mikiroreaktori, *Kem. Ind.* **59** (2010) 227-248.
25. K. Geyer, J. D. C. Codée, P. H. Seeberger, Microreactors as tools for synthetic chemists – the chemists bottomed flask of the 21st century?, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 8434-8442.
26. URL: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Voda> (pristup: 22. lipnja 2018.).
27. URL: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Viskoznost> (pristup: 22. lipnja 2018.).

7. POPIS SIMBOLA

Simboli

Q_{BD}	– volumni protok biodizela [$\mu\text{L}/\text{min}$]
Q_{DES}	– volumni protok eutektičkih otapala [$\mu\text{L}/\text{min}$]
t	– vrijeme [s]
T	– temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
Y	– učinkovitost [%]

Grčka slova

γ	– masena koncentracija [mg/mL]
η	– dinamička viskoznost [Pas]
μ	– kinematička viskoznost [mm^2/s]
ρ	– gustoća [g/mL]
τ	– vrijeme zadržavanja [s]

Kratice

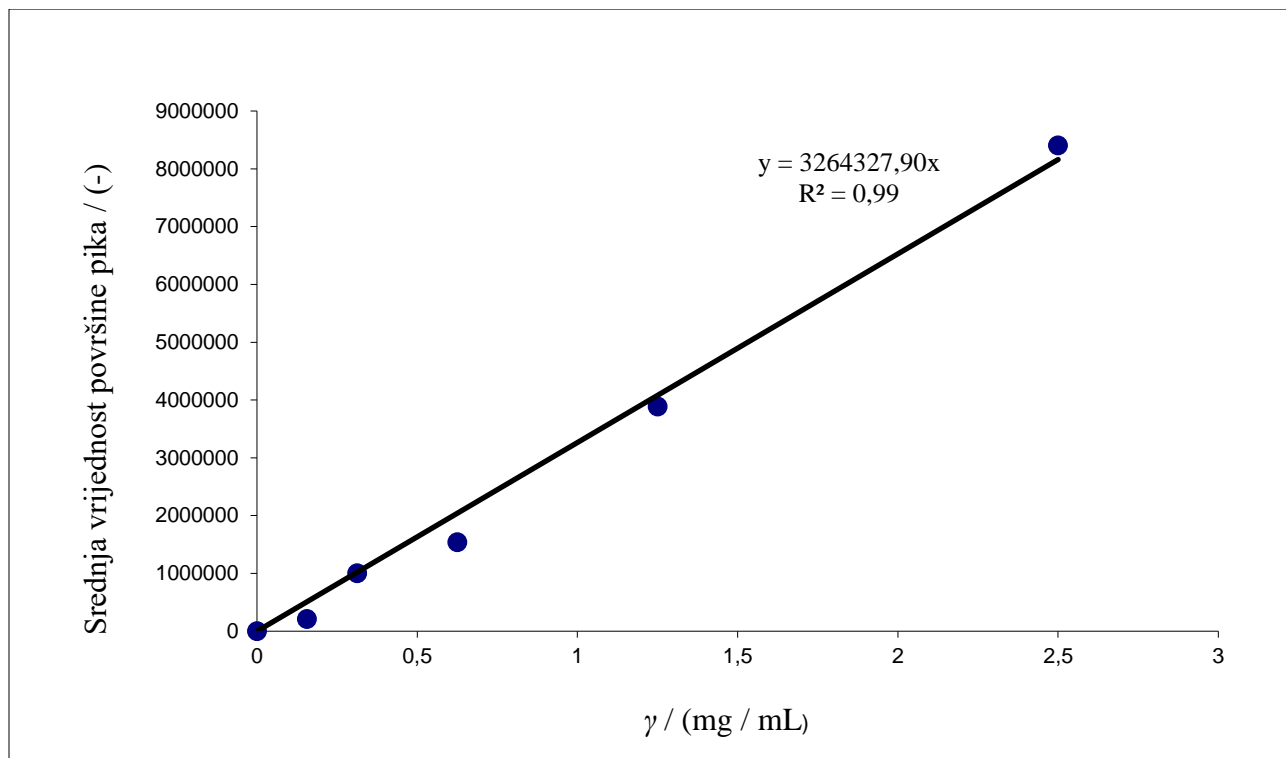
BD	– biodizel
ChCl	– kolin klorid
DES	– eutektičko otapalo
GC	– plinski kromatograf
Gly	– glicerol

8. PRILOZI

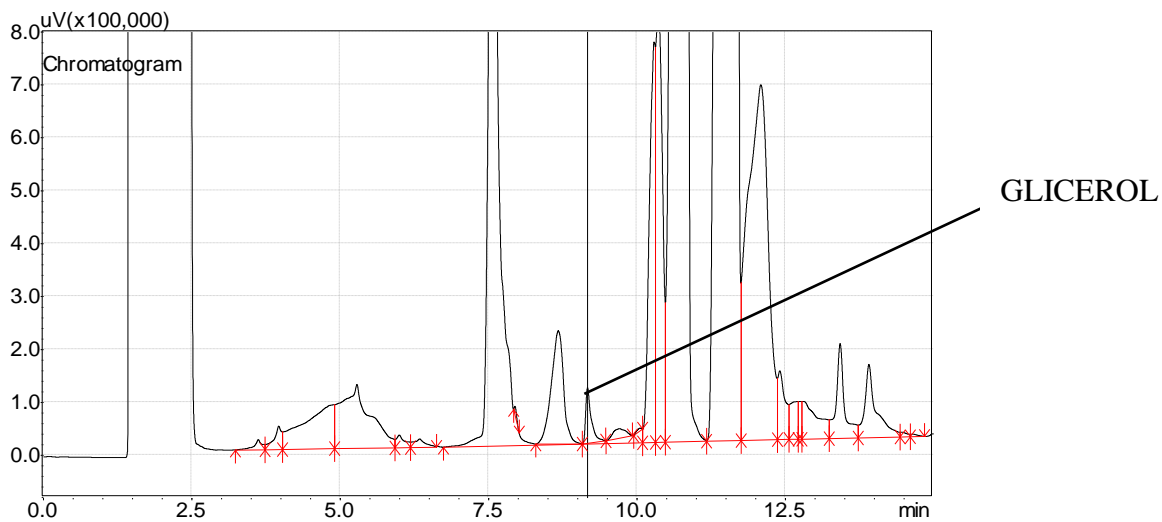
Prilog 1. Svojstva biodizela prema HRN EN 14214

Svojstvo	Mjerna jedinica	Minimum	Maksimum	Test metoda
Udio metilnih estera masnih kiselina	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Gustoća pri 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskoznost pri 15 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Točka zapaljenja	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Cetanski broj	-	51,0	-	EN ISO 5165
Korozija bakrene trake (3h prije 50 °C)	stopa			EN ISO 2160
Oksidacijska stabilnost (pri 110 °C)	h	8,0	-	EN 14112 prEN 15751
Kiselinski broj	mgKOH/g	-	0,50	EN 14104
Jodni broj	g I ₂ /100g	-	120	EN 14111 EN 16300
Metil esteri linoleinske kiselina	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Polinezasićeni (>=4 dvostruke veze) metil esteri	% (m/m)	-	1,00	EN 15779
Udio metanola	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Udio monoglicerida	% (m/m)	-	0,70	EN 14015
Udio diglicerida	% (m/m)	-	0,20	EN 14015
Udio triglicerida	% (m/m)	-	0,20	EN 14015
Slobodni glicerol	% (m/m)	-	0,02	EN 14015 EN 14016
Ukupni glicerol	% (m/m)	-	0,25	EN 14015
Udio vode	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Ukupna kontaminacija	mg/kg	-	24	EN 12662
Udio sulfoniranog pepela	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Udio sumpora	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Metali 1. skupine (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metali 2. skupine (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Udio fosfora	mg/kg	-	4,0	EN 14107 EN 16294

Prilog 2. Baždarni pravac za određivanje koncentracije glicerola



Prilog 3. Kromatogram uzorka koji sadrži glicerol



9. ŽIVOTOPIS

Gloria Lopin [REDACTED] Pohađala je osnovnu školu u Crnićima, Bosna i Hercegovina. Upisala je opću Gimnaziju Dubrovnik u Dubrovniku koju je završila 2011. godine. Iste godine upisala je preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom preddiplomskog studija odradila je stručnu praksu u tvrtci Zvečevo-Lasta d.d., Čapljina. Preddiplomski studij završila je u rujnu 2016. sa završnim radom na temu "Svojstva mješavina komponenti za namješavanje naftnih motornih goriva s biobutanolom" na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Ante Jukića. Školovanje je nastavila na diplomskom studiju Ekoinženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Sudjelovala je na 25. Skupu kemičara i kemijskih inženjera s posterskim priopćenjem "Kompostiranje komine maslina i duhanskog otpada u zatvorenom sustavu".