

# Utjecaj molekulskih međudjelovanja na svojstva mješavina mineralnih i obnovljivih dizelskih goriva

---

Pipunić, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2019

*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:149:671257>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Mario Pipunić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario Pipunić

**UTJECAJ MOLEKULSKIH MEĐUDJELOVANJA  
NA SVOJSTVA MJEŠAVINA MINERALNIH I  
OBNOVLJIVIH DIZELSKIH GORIVA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić**

**Komentor: doc. dr. sc. Fabio Faraguna**

**Članovi povjerenstva:**

- 1. prof. dr. sc. Ante Jukić**
- 2. doc. dr. sc. Fabio Faraguna**
- 3. prof. dr. sc. Mirela Leskovic**

Zagreb, rujan 2019.

*Ovaj rad je napravljen u suradnji kompanije INA d.d. – Industrija nafte i Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.*

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću i komentoru, doc. dr. sc. Fabiju Faraguni, koji su svojim znanstvenim i stručnim savjetima pomogli u izradi ovog diplomskog rada. Njihova susretljivost, ljubaznost i znanje omogućili su mi jednostavniji pristup ovoj temi i kvalitetniju izradu diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se Luciji Konjević, mag. ing. cheming. i Dijani Blažek, mag. ing. oecoing. koje su vodile ovu suradnju sa strane Ine i koje su pomogle pri izvođenju eksperimenata u Centralnom ispitnom laboratoriju Ine d.d.*

*Zahvaljujem se tehničaru Marku Jagetiću na nesebičnoj pomoći tokom upoznavanja s radom na mjernim instrumentima kao i pomoći pri rješavanju pojedinih tehničkih nedoumica tokom rada.*

*I na kraju, zahvaljujem se svojim roditeljima i bratu koji su mi pružali potporu i podršku tokom studiranja.*

## SAŽETAK

Biodizel je ester viših masnih kiselina i nižih alkohola koji uz konvencionalno dizelsko gorivo pronalazi primjenu u dizelskim motorima. Mineralni dizel i biodizel se namještavaju u različitim omjerima kako bi se dobila ekološki prihvatljivija goriva s boljim svojstvima u odnosu na polazne sastavnice – bolju mazivost od čistog dizela te višu toplinsku vrijednost i nižu viskoznost od biodizela. Butilni esteri viših masnih kiselina (FABE) se proizvode iz butanola i biljnih ulja reakcijom transesterifikacije pri čemu se radi veće konverzije butanol dodaje u suvišku.

U ovom radu provedena je sinteza biodizela (FABE) iz suncokretovog ulja te je ispitan utjecaj molekulskih međudjelovanja na svojstva mješavina dizela, biodizela i butanola u različitim udjelima. Dobivenim mješavinama su normiranim metodama određeni gustoća, mazivost, kinematička viskoznost i temperatura filtrabilnosti. Dodatno su još provedena ispitivanja korištenjem termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) te ispitivanjem kontaktnog kuta i reoloških svojstava.

**Ključne riječi:** biodizel, dizelsko gorivo, molekulska međudjelovanja, svojstva

## **SUMMARY**

Biodiesel is ester of higher fatty acids and lower alcohols that is, along with conventional diesel fuel, used in diesel engines. Mineral diesel and biodiesel are blended in different ratios to obtain environmentally acceptable fuels with better properties in regards to raw materials – better lubricity from pure diesel and higher heating value and lower viscosity from biodiesel. Fatty acid butyl esters (FABE) are produced using butanol and vegetable oil in transesterification whereby excess of butanol is used to accomplish higher conversion rate.

In this work, biodiesel (FABE) is synthesized from sunflower oil and effect of molecular interactions on properties of mineral and renewable diesel fuel blends are examined. Using standardized methods, density, viscosity, cold filter plugging point and lubricity are analyzed for prepared blends. Additional examinations are made using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and analysis of contact angle and rheological properties.

**Key words:** Biodiesel, Diesel fuel, molecular interactions, properties

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Obnovljivo dizelsko gorivo - biodizel .....	2
2.2. Butilni esteri više masnih kiselina (FABE) .....	4
2.1.2. Svojstva dizelskog goriva .....	6
2.2. Transesterifikacija .....	10
2.2.1. Bazično katalizirana transesterifikacija .....	12
2.3. Dizelsko gorivo .....	14
2.4. Butanol .....	14
2.4.1. Proizvodnja butanola .....	16
2.4.1.1. Poboljšanje procesa .....	18
2.4.1.2. Poboljšanje svojstava .....	20
2.4.1.3. Kemijski postupak proizvodnje butanola iz bioetanola .....	21
2.4.1.4. Jednostupanjski kontinuirani proces proizvodnje butanola katalitičkom konverzijom bioetanola u pod-/superkritičnom stanju .....	22
2.4.2. Izravna primjena biobutanola kao motornog goriva .....	23
2.4.3. Primjena biobutanola kao motornog goriva u smjesi s benzinom .....	25
2.4.4. Primjena biobutanola kao motornog goriva u smjesi s dizelom .....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	34
3.1. Materijali .....	34
3.1.1. Suncokretovo ulje .....	34
3.1.2. Butanol .....	35
3.1.3. Mineralni dizel .....	35
3.1.4. Katalizator .....	35
3.1.5. Ostali materijali .....	36
3.2. Mjerne tehnike .....	36
3.2.1. Nuklearna magnetska rezonancija ( <sup>1</sup> H NMR) .....	36
3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	38
3.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	39
3.2.4. Infracrvena (IR) spektroskopija .....	40
3.2.5. Kontaktni kut .....	42
3.2.6. Reologija .....	43
3.3 Metode ispitivanja svojstava smjesa .....	44
3.3.1. Kinematička viskoznost – metoda po Stabingeru (ASTM D 7042) .....	44
3.3.2. Gustoća pri 15 °C - metoda s oscilirajućom U-cijevi (EN ISO 12185) .....	44

3.3.3. Mazivost – ocjenjivanje mazivosti uporabom vibracijskog uređaja visoke frekvencije (HFRR) (HRN EN ISO 12156-1).....	45
3.3.4. Točka filtrabilnosti – metoda postupnog hlađenja (HRN EN 116) .....	45
3.4. Sinteza butilnih estera viših masnih kiselina (FABE).....	45
3.4.1. Provedba sinteze.....	46
3.4.2. Pročišćavanje smjese produkata .....	47
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	49
4.1. Rezultati pročišćavanja FABE .....	49
4.2. Namješavanje i ispitivanje svojstava smjesa.....	50
4.3.1. Rezultati ispitivanja svojstava namješanih smjesa .....	52
4.3.1.1. Gustoća pri 15 °C .....	53
4.3.1.2. Kinematička viskoznost .....	55
4.3.1.3. Točka filtrabilnosti (CFPP) .....	58
4.3.1.4. Mazivost .....	59
4.3.1.5. Kontaktni kut.....	62
4.3.1.6. Reologija .....	70
4.3.1.7. Termogravimetrijska analiza .....	75
4.3.1.8. DSC .....	77
4.3.1.9. FTIR .....	79
5.ZAKLJUČAK .....	81
6. POPIS SIMBOLA .....	83
7. LITERATURA .....	84
8. ŽIVOTOPIS .....	94



## 1. UVOD

U današnje vrijeme porast broja stanovnika i promjena životnog stila rezultira značajnom potrošnjom energije na svjetskoj razini. Zbog toga se intenzivnije koriste konvencionalni (neobnovljivi) izvori energije koji indirektno utječu na onečišćenje okoliša<sup>1</sup> uslijed emisije stakleničkih plinova u atmosferu ili nesrećama koje se javljaju prilikom njihove eksploatacije i primjene, primjerice, izlivanjem sirove nafte u more.<sup>2</sup>

Promet, kao tercijarna gospodarska djelatnost, ima izuzetnu važnost u svrhu transporta ljudi i dobara. Zbog njegova kontinuiranog razvoja neprestano se traže alternative sirovoj nafti i njenim derivatima. To je rezultiralo pojavom biogoriva. Biogoriva općenito predstavljaju tekuća ili plinska goriva za potrebe prijevoza, proizvedena iz biomase.<sup>4</sup> Biomasa predstavlja materiju, bilo biljnog ili životinjskog podrijetla, koja se može koristiti kao gorivo<sup>5</sup>.

Na temelju sirovine koja se koristi u njihovu proizvodnju, biogoriva možemo podijeliti na biogoriva prve generacije u kojima se kao sirovina koriste sirova ulja kao što su sojino ili repičino, biogoriva druge generacije koja se dobivaju iz otpadne biomase ili neprehrambenih poljoprivrednih proizvoda (drvo, trava, nejestivi dijelovi biljaka), a tu spada i biobutanol koji je korišten prilikom sinteze biodizela u ovom radu te biogoriva treće generacije koja su dobivena iz lipida koje proizvode alge<sup>6</sup>.

Cilj ovog rada jest ispitati utjecaj molekulskih međudjelovanja u mješavinama mineralnog i obnovljivog dizelskog goriva. Analizirat će se kako međumolekulske interakcije u mješavinama tih dviju komponentata utječu na karakteristična svojstva dizelskog goriva kao što su mazivost, gustoća, temperatura filtrabilnosti, kinematička viskoznost.

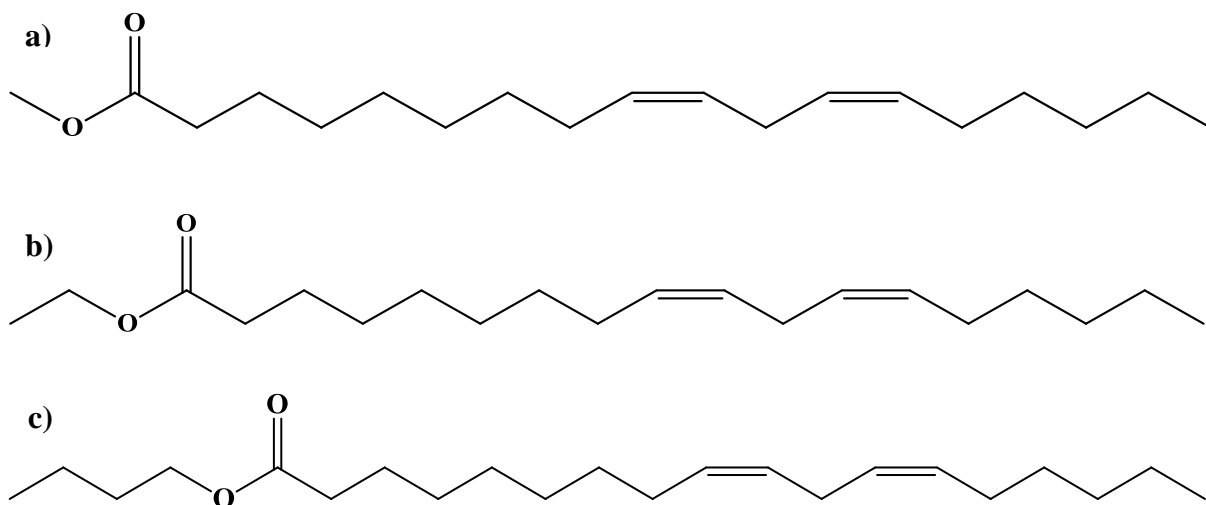
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Obnovljivo dizelsko gorivo - biodizel

Biodizel je alternativno dizelsko gorivo koje se može proizvesti iz obnovljivih bioloških izvora poput biljnih ulja ili životinjskih masnoća<sup>22</sup>. Kako se ove sirovine upotrebljavaju u prehrani, prikladnije je kao sirovine upotrebljavati otpadna ulja i masti. Po svom sastavu biodizel je alkilni ester, a sintetizira se iz spomenutih ulja ili masnoća i alkohola reakcijom transesterifikacije. U procesu transesterifikacije reagiraju trigliceridi iz ulja ili masti s alkoholima. Moguće je sintetizirati biodizel i reakcijom esterifikacije, no favorizirana je reakcija transesterifikacije zbog veće dostupnosti triglicerida od slobodnih masnih kiselina potrebnih za esterifikaciju. Najčešće korištena biljna ulja su sojino, suncokretovo, palmino, kikirikijevo, kokosovo te ricinusovo ulje<sup>23</sup>.

U sintezi biodizela najčešće se koriste kratkolančani alkoholi poput metanola, etanola te butanola. Zastupljena je i proizvodnja iz dugolančanih poput 1-dekanola, 1-dodekanola i benzil-alkohola<sup>24</sup>.

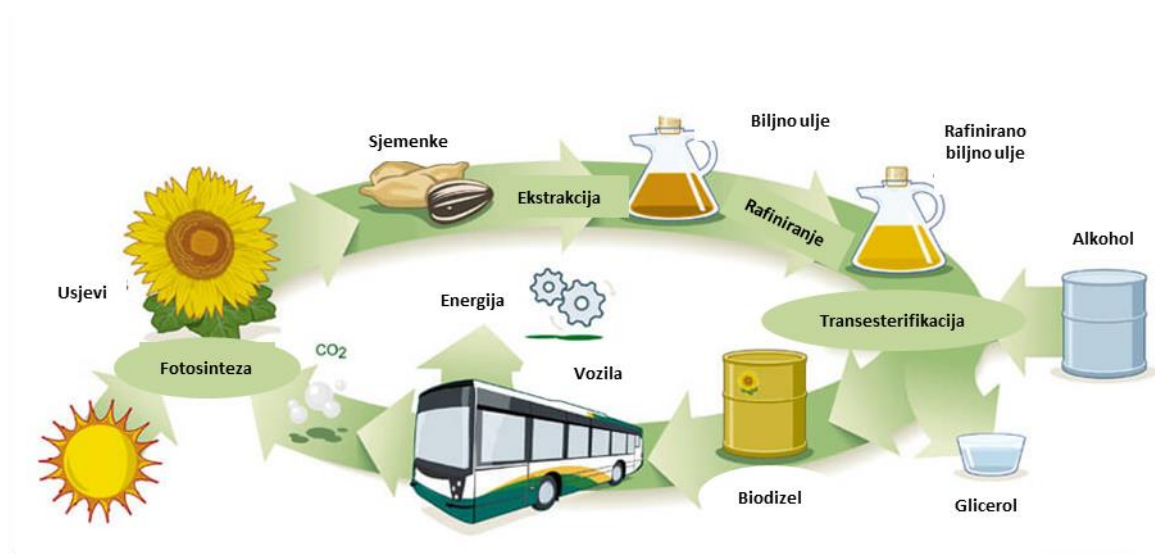
Biodizel sintetiziran iz alkohola metanola skraćeno se naziva FAME (engl. *fatty acid methyl esters*), iz etanola FAEE (engl. *fatty acid ethyl esters*), a iz butanola FABE (engl. *fatty acid butyl esters*). Njihove strukture sintetizirane iz suncokretovog ulja (koje ima najveći udio linolne kiseline) prikazane su na slici 2.1.



**Slika 2.1:** a) FAME (metil-linoleat) b) FAEE (etil-linoleat) c) FBE (butil-linoleat)

Biljna ulja također se mogu koristiti izravno kao goriva u dizelovom motoru. Rudolf Diesel je 1911. godine predstavivši svoj izum, dizelski motor, prvotno koristio ulje kikirikija za pokretanje budući da tada nije bilo prikladnijeg goriva za njegovu vrstu motora. Međutim, biljna ulja, kao i životinjske masti, vrlo su viskozne (11 – 17 puta viskozniji od dizelskog goriva), uzrokuju nastajanje koksa te zgrušavanje i geliranje mazivih ulja. Uz to, manje su hlapiva što rezultira nepotpunim izgaranjem goriva. To dovodi do smanjenja snage i toplinske efikasnosti motora. S ciljem nadilaženja navedenih problema izravne upotrebe biljnog ulja i njegovih mješavina kao goriva primjenjuju se postupci poput pirolize, transesterifikacije i mikroemulzifikacije. Već spomenutom reakcijom transesterifikacije dobivaju se esteri manje viskoznosti od izvorne sirovine. Korištenje takvih estera umjesto biljnih ulja ili životinjskih masti ne zahtijeva ikakve preinake na dizelskom motoru. Također, dobiveni esteri, odnosno biodizel, imaju veću kaloričnu (toplinsku) vrijednost od samog biljnog ulja.

U usporedbi s mineralnim dizelskim gorivom, izgaranjem biodizela emitira se manje štetnih tvari poput ugljikovog monoksida (CO), čvrstih čestica, ukupnih ostatnih ugljikovodika te sumporovih i aromatskih spojeva. Međutim, nepovoljne su povećane emisije NO<sub>x</sub> i topivih organskih frakcija.<sup>23</sup> Emisije ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) dizelskog goriva i biodizela približno su jednake. Međutim, smatra se da je količina CO<sub>2</sub> koju biljke apsorbiraju prilikom svoga rasta jednaka onoj koju ispuste radni strojevi i vozila koja kao gorivo koriste biodizel. Zbog toga se navodi da se primjenom biodizela ostvaruje „nulta“ emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu (slika 2.2)<sup>25</sup>.



## **Slika 2.2.** „Nulta“ emisija CO<sub>2</sub> primjenom biodizela<sup>25</sup>

Nadalje, biodizel ima veću temperaturu paljenja što ga čini sigurnijim za rukovanje, skladištenje i transport od dizela. S druge strane, veća temperatura paljenja može dovesti do nepotpunog izgaranja goriva.<sup>23</sup> Veliki problem biodizela je što ima lošu oksidacijsku stabilnost.<sup>26</sup> Da bi se smanjili nedostaci dizelskog goriva i biodizela oni se mogu namješavati. Time se dizelu povećava temperaturu paljenja, poboljšava mazivost te smanjuje emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu. Velika prednost biodizela je što njegova proizvodnja može potaknuti otvaranje novih radnih mjesta u poljoprivredi i samim time razvoj ruralnih sredina. Međutim, navedeno se ne ostvaruje u većoj mjeri zbog visoke cijene sirovine i proizvedenog biodizela koja nije konkurentna mineralnom dizelu bez izdašnih poticaja, osobito pri niskoj cijeni sirove nafte. Prema tome, da bi bio komercijalno prihvatljiv biodizel bi trebao zadovoljiti dva uvjeta:

1. malu cijenu proizvodnje
2. mogućnost proizvodnje velikih količina.

Zbog dostupnosti i niže cijene povećava se korištenje algi i sjemenki za proizvodnju biodizela, dok se zbog visoke cijene rafinirano ulje sve manje koristi<sup>23</sup>.

## **2.2. Butilni esteri više masnih kiselina (FABE)**

Struktura molekule biodizela uvelike utječe na njegova svojstva kao goriva. Općenito, cetanski broj, toplina izgaranja, talište i viskoznost rastu porastom broja ugljikovih atoma u ugljikovodičnom lancu, a smanjuju se povećanjem nezasićenosti. Biodizel najčešće podrazumijeva FAME, osobito u Europi. Međutim, sve više se sintetiziraju i ostale vrste poput FABE, u čemu prednjače SAD. U odnosu na FAME i FAEE, FABE je u nekim slučajevima pokazao bolja niskotemperaturna svojstva poput filtrabilnosti, maglišta (točke zamućenja) i tecišta. U tablici 2.1 dana su svojstva biodizela dobivenog iz ulja porodice *Camelina sativa* (podlanak ili divlji lan).<sup>27</sup> Može se primijetiti znatno poboljšanje tecišta (poželjne su niže temperature, osobito u zimskim uvjetima) bez značajnog pogoršanja vrijednosti drugih svojstva u odnosu na FAME i FAEE. Također, kalorijska vrijednost za FABE je najviša i kao takva, najbliža vrijednosti dizela.

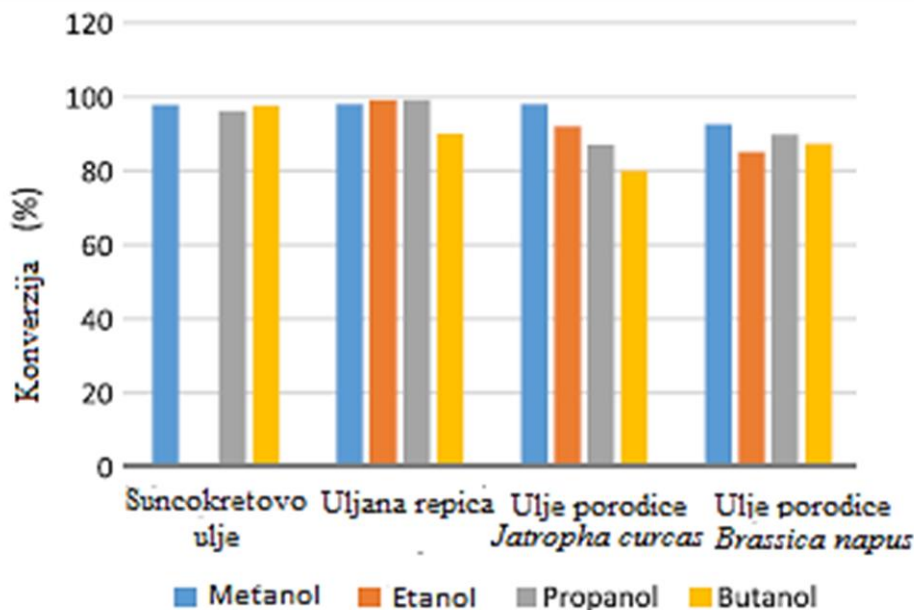
**Tablica 2.1.** Usporedba svojstava ulja porodice *Camelina*, FAME, FAEE, FBE i dizela.<sup>27</sup>

Svojstva	Ulje porodice camelina	FAME	FAEE	FBE	Dizel
Specifična gustoća	0,91-0,92	0,88-0,90	0,87-0,89	0,88-0,90	0,85
Viskoznost (mm <sup>2</sup> /s) pri 40 °C	14,05-15,10	4,25-4,36	4,80-4,96	4,95-5,21	2,60
Toplinska (kalorijska) vrijednost (MJ/kg)	39,10	39,26	39,60	39,97	42
Cetanski broj	35,16-36,25	47,60-48,75	51,55-51,80	49,46-49,82	46
Točka tečenja (°C)	-23 do -20	-10 do -8	-15 do -12	-20 do -17	-20

Iz tablice 2.1 može se primijetiti porast viskoznosti i gustoće koje bi prilikom primjene čistog biodizela u dizelovom motoru mogle izazvati neželjene probleme, no oni se mogu izbjeći namješavanjem s dizelom.

Transesterifikacijom ulja porodice *Jatropha curcas* (mlječike) u FAME, FAEE i FBE primijećen je znatan porast cetanskog broja kod FBE-a. Kod FAME on iznosi  $47,1 \pm 2,9$ , za FAEE on je  $55,9 \pm 2,2$  te kod FBE čak  $92,0 \pm 1,9$ . To ukazuje na ujednačenje izgaranje FBE te manju razinu buke motora tijekom izgaranja.<sup>28</sup>

Kao glavni nedostatak proizvodnje FBE mnogi znanstvenici ističu manju konverziju ulja u FBE u usporedbi s FAME. Slika 2.3 predstavlja usporedbu konverzije ulja u različite vrste biodizela dobivenog iz različitih alkohola i ulja.<sup>29</sup>



**Slika 2.3.** Konverzije različitih ulja u FAME, FAEE i FBE.<sup>29</sup>

Znanstvenici su za sintezu različitih vrsta biodizela koristili isti omjer ulja i alkohola te istu vrstu i udio katalizatora. Na slici 2.3 može se uočiti da konverzija suncokretovog ulja poprima slične vrijednosti prilikom transesterifikacije s istim omjerima ulja i alkohola za FAME i FBE što je važna informacija budući da se u ovom radu za sintezu FBE-a koristilo upravo suncokretovo ulje.

### 2.1.2. Svojstva dizelskog goriva

S ciljem karakterizacije nafte i naftnih proizvoda, pa tako i dizelskog goriva, definiraju se vrijednosti svojstava poput viskoznosti, gustoće, mazivosti, destilacijskih značajki te temperature filtrabilnosti, zamućenja i tečenja. Karakterizacija specifična samo za dizelsko gorivo obuhvaća definiranje vrijednosti cetanskog broja<sup>30</sup>.

Viskoznost se definira kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine koji nastaje zbog kohezivnih sila između molekula ili molekulskih nakupina. Ona je zavisna o temperaturi. Povišenjem temperature smanjuje se viskoznost. Razlikuju se dinamička ( $\eta$ ) i kinematička viskoznost ( $\nu$ ). Kinematička viskoznost definira se omjerom dinamičke viskoznosti i gustoće ( $\rho$ ). U vidu karakterizacije nafte i naftnih derivata određuje se kinematička viskoznost koja se definira kao mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Njena mjerna jedinica je  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ . O kinematičkoj viskoznosti uvelike ovisi primjena goriva u motoru jer ona uvjetuje protok kroz sapnice, cjevovode i slično.<sup>30,31</sup> Kod biodizela viskoznost je funkcija duljine lanca „masnog“ dijela molekule, kao i stupnja nezasićenosti. Povećava se s

brojem ugljikovih atoma, a smanjuje porastom broja dvostrukih veza. Ukoliko su dvije molekule biodizela jednake duljine i struktura ugljikovog lanca masne kiseline, viskoznost je uvjetovana brojem ugljikovih atoma u „alkoholnom“ dijelu molekule. Tako povećanjem broja ugljikovih atoma raste i viskoznost. Također, na viskoznost bitno utječe i izomerizacija. Molekule ulja (ili masti) s *trans* dvostrukim vezama imaju veću viskoznost u odnosu na one s *cis* dvostrukim vezama iste molekulske mase. Biodizel nastao iz molekula tih ulja ili masti slijedi isti trend.<sup>32</sup>

Gustoća se izražava kao apsolutna ( $\rho$ ) ili relativna gustoća ( $d$ ). Pod pojmom gustoća često se podrazumijeva apsolutna gustoća. Apsolutna gustoća je masa uzorka u jedinici volumena. Ona ovisi o temperaturi. Kod većine kapljevine povišenjem temperature smanjuje se gustoća, i obrnuto. Obično se izražava u  $\text{g/cm}^3$  ili  $\text{kg/m}^3$ . Navedeno svojstvo se koristi u svrhu preliminarne ocjene nafte i naftnih derivata.<sup>30,31</sup>

Mazivost je svojstvo radne kapljevine ili gela da smanji trenje između dviju površina kada se one nađu u kontaktu.<sup>33</sup> Svojstvo mazivosti izražava se pomoću mjerenja udubina (traga trošenja) koje nastaju kontaktom dvaju metala između kojih se nalazi tvar čija mazivost se određuje. Tako se po normi HRN EN ISO 12156-1 određuje promjer istrošenja izražen u  $\mu\text{m}$ . Sukladno tome, manji promjer istrošenja metala znači bolje podmazivanje ispitivane tvari. Svojstvo mazivosti je funkcija temperature i strukture molekule. Povećanje temperature uzrokuje lošije podmazivanje. Bolje podmazivanje osiguravaju one molekule čija struktura sadrži dvostruke veze te, u slučaju biodizela, veći broj ugljikovih atoma u lancu „masnog“ dijela molekule.<sup>32</sup>

Laboratorijskim destilacijskim postupcima dobivaju se tzv. destilacijske krivulje. Destilacijske krivulje prikazuju ovisnost volumnih udjela destilata o temperaturi vrelišta. Za preliminarnu analizu nafte i naftnih prerađevina sve više se rabi destilacija simulirana plinskom kromatografijom, tzv. simulirana destilacija (engl. *Simulated Distillation*, SD). Simulirana destilacija temelji se na kromatografskom odvajanju velikog broja sastavnica. Njome se dobiva vrijeme zadržavanja pojedinih ugljikovodika što se prevodi u destilacijsku krivulju. Ta metoda se sve više rabi jer se može obaviti vrlo brzo s minimalnom količinom uzorka, manjom od  $10 \mu\text{L}$ .<sup>30</sup>

Niskotemperaturna svojstva goriva poput temperature filtrabilnosti, zamućenja te tečenja važna su jer se pomoću njih opisuje ponašanje goriva pri niskim temperaturama. Pri niskim temperaturama dolazi do kristalizacije komponente dizelskog goriva. Naime, dizelsko gorivo sastoji se od triju komponenata (vrsta ugljikovodika): parafina, naftena i aromata.

Sniženjem temperature počinju kristalizirati dugolančani parafini (alkani) što daljnjim hlađenjem dovodi do začepjenja filtra u motoru.

Temperatura zamućenja (engl. *cloud point*) je najviša temperatura goriva pri kojoj su vizualno zamjetni sitni kristali koji su nastali u gorivu (nukleacija nove faze). Temperatura tečenja ili tecište (engl. *pour point*) je najviša temperatura pri kojoj dolazi do prestanka tečenja goriva, pod uvjetima zadanim normom. Prestanak tečenja je uzrokovan okrupnjavanjem i nakupljanjem kristala. Na tecište veliki utjecaj ima nezasićenost molekule. Povećanjem broja dvostrukih veza u lancu ugljikovodika smanjuje se tecište.

Temperatura filtrabilnosti (engl. *cold filter plugging point, CFPP*) je temperatura začepjenja filtra. U laboratorijskim uvjetima se definira testom filtrabilnosti odnosno kao temperatura pri kojoj je potrebno duže od 60 sekundi za punjenje pipete volumena 20 ml kroz filter promjera  $d=45\ \mu\text{m}$  pomoću podtlaka od  $2 \pm 0,05\ \text{kPa}$ . Svoju praktičnu primjenu je dobilo jer vrijednosti temperatura zamućenja i tečenja određene u laboratorijskim uvjetima nisu pokazale praktičnu primjenu u predviđanju vladanja goriva pri niskim temperaturama.<sup>32</sup> Za karakterizaciju dizelskog goriva određuje se i cetanski broj. Cetanski broj svojstven je samo dizelskom gorivu. On pokazuje koliko je gorivo sklono ujednačenom zapaljenju, a odnosi se na vrijeme koje prođe između ubrizgavanja goriva u vrući cilindar i njegova zapaljenja. Veća vrijednost cetanskog broja ukazuje na kraće vrijeme između ubrizgavanja i zapaljenja, kao i manju razinu buke i trošenja motora. Suprotno tome, mala vrijednost cetanskog broja ukazuje na zakašnjelo paljenje i štetno lupajuće izgaranje. Skala cetanskih brojeva definirana je pomoću dva ugljikovodika: 1-metilnaftalenu pridružen je broj 0 jer je nesklon zapaljenju, a n-heksadekanu (cetanu) pridružen je broj 100 jer je lako zapaljiv. Iz tog razloga se cetanski broj nekog goriva definira kao volumni udio cetana u smjesi s 1-metilnaftalenom koji daje jednaku zadržku zapaljenja kao ispitivani uzorak.<sup>30,32</sup>

Kvaliteta dizelskog goriva na hrvatskom tržištu propisana je normom HRN EN 590. U tablici 2.2 dan je pregled normi koje mora zadovoljiti dizelsko gorivo da bi se moglo upotrijebiti u motorima s unutarnjih izgaranjem.



**Tablica 2.2.** Neki od općih zahtjeva i propisanih mjernih metoda za dizelska goriva iz norme HRN EN 590

<b>Svojstvo</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Minimalna vrijednost</b>	<b>Maksimalna vrijednost</b>	<b>Ispitna metoda</b>
<b>Cetanski broj</b>	/	51	/	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144 EN 16715
<b>Gustoća pri 15 °C</b>	kg/m <sup>3</sup>	810,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
<b>Mazivost Promjer istrošenja (WSD) pri 60 °C</b>	µm	/	460	EN ISO 12156-1
<b>Viskoznost pri 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	2,000	4,500	EN ISO 3104
<b>Destilacija</b>				
<b>vol. % predestiliranog pri 250 °C</b>	vol. %	/	<65	EN ISO 3405 EN ISO 3924
<b>vol. % predestiliranog pri 350 °C</b>	vol. %	85	/	
<b>95 vol. % predestiliranog pri</b>	°C	/	360	

Norma HRN EN 590 propisuje i ispitne metode kojima moraju biti određena navedena svojstva. Norme koje opisuju ispitne metode također su navedene u tablici 2.2. Ukoliko se koristi neka druga mjerna metoda za pojedino svojstvo, da bi gorivo bilo prihvaćeno za korištenje u RH, mora biti utvrđena ista mjerna preciznost kao kod metoda navedenih u tablici 2.2.

Vrijednosti temperatura filtrabilnosti koje gorivo mora zadovoljiti uvjetovana su razdobljima u godini koja su dana u tablici 2.3.

**Tablica 2.3.** Vrijednosti temperature filtrabilnosti za pojedino godišnje razdoblje u RH.

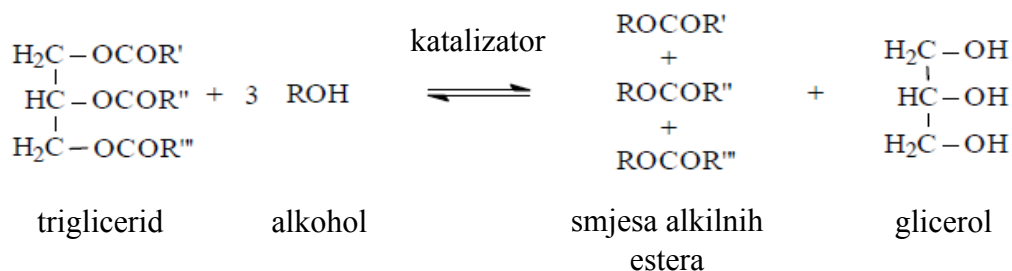
Razdoblje	Temperatura filtrabilnosti	
	Mjerna jedinica	Maksimalna vrijednost
od 16. 04. do 30. 09.	°C	0
od 01. 10. do 15. 11.		- 10
od 01. 03. do 15. 04.		- 10
od 16. 11. do 29. 02.		- 15

Također, propisan je i maksimalni volumni udio alkoholnih estera višemasnih kiselina (biodizela) do kojeg se smije namješavati s mineralnih dizelskim gorivom, a da namješano gorivo i dalje bude smatrano dizelskim gorivom (a ne biogorivom, čija je kvaliteta propisana drugim normama). Taj volumni udio iznosi 7,0. Ukoliko je namješšan veći udio od navedenog dobavljač ima obvezu označavanja istoga.<sup>34</sup> Obično se takve smjese označavaju sa B10, B30, B60 i slično, gdje broj označava volumni udio biodizela u smjesi s mineralnim dizelskim gorivom. Može se primjenjivati i čisti biodizel koji se označava sa B100 (također je dostupan i na nekim benzinskim postajama u Hrvatskoj).<sup>23</sup>

## 2.2. Transesterifikacija

Reakcija transesterifikacije je organska reakcija u kojoj jedan ester prelazi u drugi zamjenom alkoksidne skupine.<sup>35</sup> Takva reakcija između estera i alkohola se naziva i alkoholiza (npr. uporabom butanola – butanoliza).<sup>36</sup> Da bi se povećala konverzija ulja u ester, alkohol mora biti dodan u suvišku. Stehiometrijski reagiraju 3 mola alkohola i 1 mol triglicerida (ulja ili masti) što rezultira s 3 mola estera višemasnih kiselina (biodizela) i jednim molom glicerola.<sup>23</sup> Tako sintetiziran glicerol može se, izdvojen i pročišćen, koristiti u kemijskoj industriji za proizvodnju krema i sapuna, aditiva za goriva, te za zbrinjavanje otpada.<sup>37</sup>

Reakcija transesterifikacije prikazana je na slici 2.4..



**Slika 2.4.** Transesterifikacija biljnih ulja.<sup>35</sup>

Uz ester i alkohol, za sintezu biodizela koriste se i razni katalizatori koji ubrzavaju reakciju. Razlikuju se kiseli, bazični i enzimski katalizatori. Prednosti i nedostaci svake od triju vrsta katalizatora dani su u tablici 2.4.

**Tablica 2.4.** Prednosti i nedostaci različitih vrsta katalizatora za reakciju transesterifikacije.<sup>38</sup>

Vrsta katalizatora	Prednosti	Nedostaci
Homogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vrlo brze reakcije – 4000 puta brže od kiselo katalizirane transesterifikacije</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osjetljivi na prisustvo slobodnih masnih kiselina</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blagi reakcijski uvjeti koji nisu energetski zahtjevni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 % dolazi do nastanka sapuna</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Katalizatori poput NaOH i KOH lako su dostupni i razmjerno jeftini</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nastanak sapuna dovodi do manje konverzije ulja u biodizel i do poteškoća pri pročišćavanju biodizela</li> </ul>
Heterogeni bazični katalizator	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relativno velike brzine reakcije u odnosu na kiselo kataliziranu transesterifikaciju</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prilikom izlaganja zraku dolazi do trovanja katalizatora</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetski zahtjevni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osjetljivi na prisustvo slobodnih masnih kiselina zbog bazičnih svojstva</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lako odvajanje katalizatora iz produkta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ukoliko je udio slobodnih masnih kiselina veći od 2 % dolazi do nastanka sapuna</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe katalizatora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nastanak sapuna dovodi do manje konverzije ulja u biodizel i do poteškoća pri pročišćavanju biodizela</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Jako male brzine reakcije</li> </ul>

Homogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poželjna metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Korozivni katalizatori poput sumporne kiseline mogu uzrokovati koroziju u reaktoru i cjevovodima</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Problematično odvajanje katalizatora iz produkta</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blagi reakcijski uvjeti, nisu energetske zahtjevni</li> </ul>	
Heterogeni kiseli katalizator	<ul style="list-style-type: none"> <li>Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kompleksna sinteza katalizatora uzrokuje povišene troškove</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zahtjeva povišene temperature, dugu provedbu reakcije i veći omjer alkohola i ulja</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Istovremeno se odvijaju transesterifikacija i esterifikacija</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energetski zahtjevno</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe katalizatora</li> </ul>	
Enzimi	<ul style="list-style-type: none"> <li>Neosjetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Jako male brzine reakcije (sporije od kiselo kataliziranih reakcija)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poželjnija metoda ukoliko se upotrebljava ulje slabije kvalitete</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Visoka cijena</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blagi reakcijski uvjeti (blaži od onih potrebnih za homogenu bazičnu kataliziranu reakciju)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Osjetljiv na alkohol, obično metanol koji može deaktivirati enzim</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Jednostavno pročišćavanje produkta</li> </ul>	

Katalitički sustav za reakciju transesterifikacije može biti homogen i heterogen.

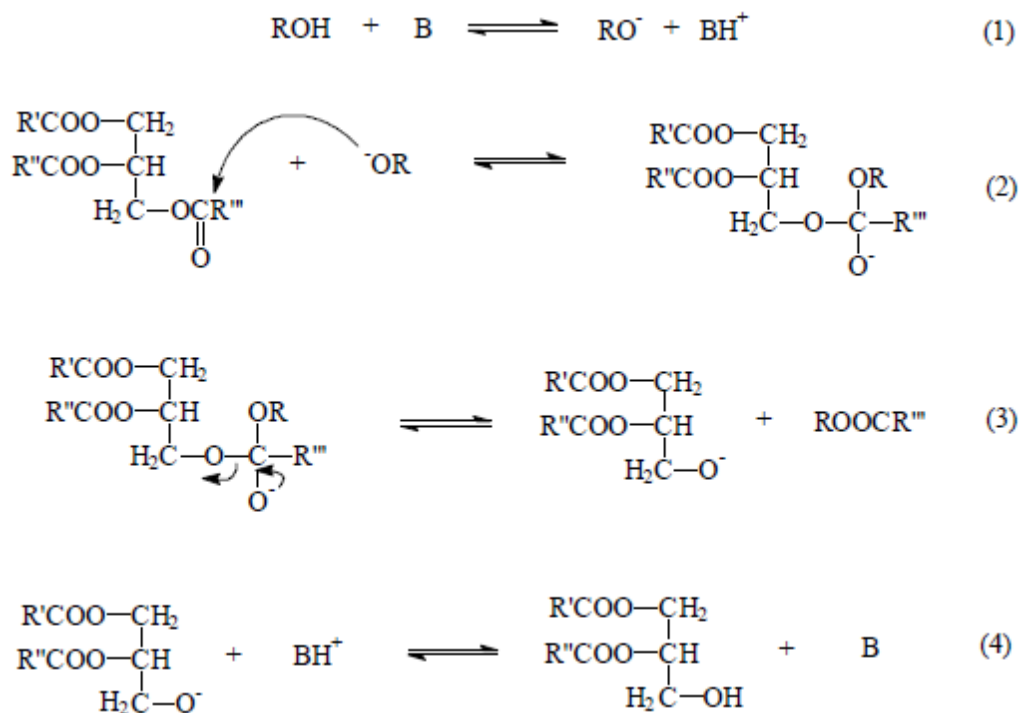
Heterogeni su razvijeni s ciljem minimiziranja problema homogenih sustava. Lakše se izdvajaju iz smjese produkata te se mogu ponovo upotrijebiti. Njihovom primjenom ne dolazi do pojave saponifikacije.<sup>23</sup>

Osim omjera ulja i alkohola, na transesterifikaciju utječu i temperatura, vrsta katalizatora, čistoća reaktanata (sadržaj vode i slobodnih masnih kiselina u ulju), vrsta alkohola, udio katalizatora te vrijeme provođenja reakcije.<sup>35</sup>

### 2.2.1. Bazično katalizirana transesterifikacija

Osim toga što su bazični katalizatori manje korozivni od kiselih, oni zahtijevaju blaže reakcijske uvjete te više ubrzavaju reakciju transesterifikacije od enzima i kiselih katalizatora. Uz to, često rezultiraju većim konverzijama ulja u biodizel.<sup>23</sup> Mehanizam bazično katalizirane transesterifikacije prikazan je na slici 2.5. Uključuje nukleofilni napad alkoksidne skupine na

vezu estera s gliceridom.<sup>36</sup> Bazično katalizirana transesterifikacija provodi se u tri koraka u kojima nastaju međuproizvodi: monogliceridi i digliceridi. U prvom koraku reagiraju alkohol i katalizator tvorivši protonirani katalizator i alkoksid koji je jaka baza. U drugom koraku alkoksid napada karbonilnu skupinu triglicerida pri čemu nastaje tetraedarski intermedijer koji se u 3. koraku raspada na alkilni ester i anion diglicerida. Anion diglicerida deprotonira katalizator regenerirajući ga čime se omogućava iniciranje novog ciklusa.



**Slika 2.5.** Mehanizam homogene bazično katalizirane transesterifikacije biljnih ulja ( $B$  = bazični katalizator;  $R$  = alkilna skupina alkohola;  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  = alifatski lanac masnih kiselina).<sup>35</sup>

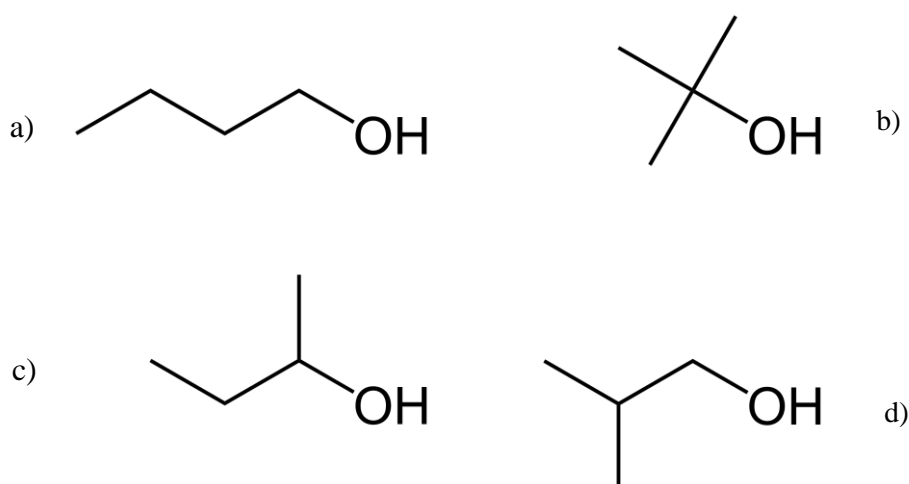
Najčešće korišteni bazični katalizatori su natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH) jer su razmjerno jeftini te vrlo reaktivni. S druge strane, njihovo korištenje može dovesti do reakcije saponifikacije. Saponifikacija je reakcija između slobodnih masnih kiselina (koje se često nalaze u ulju i mastima) i alkalijskih baza prilikom čega nastaju sapuni. Osim toga, sadržaj većih količina vode u ulju može dovesti do neželjene reakcije hidrolize triglicerida čime nastaje dodatna količina slobodnih masnih kiselina. Pojava sapuna otežava (onemogućuje) izdvajanje produkata iz reakcijske smjese. Također, saponifikacijom se troši katalizator na neželjenu reakciju, što rezultira sintezom manjih količina biodizela. U konačnici, uklanjanje tih katalizatora iz smjese produkata dovodi do povećanih troškova proizvodnje biodizela.<sup>23</sup>

### 2.3. Dizelsko gorivo

Mineralno dizelsko gorivo je jedan od glavnih proizvoda rafinerijske preradbe sirove nafte. Ono je smjesa ugljikovodika pri čemu se broj ugljikovih atoma nalazi u rasponu od 15 do 25. Dobiva se namješavanjem petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja raspona vrelišta  $t_v = 160 - 340^\circ\text{C}$ . Svoju primjenu pronalazi u dizelskom motoru s unutarnjim izgaranjem gdje tlačenjem dolazi do samozapaljenja smjese goriva i zraka. Time se omogućuje pogon automobila, traktora, kamiona, brodova i vlakova i dr.<sup>30</sup>. Obično se pod pojmom dizelsko gorivo podrazumijeva mineralno dizelsko gorivo, dobiveno iz nafte. Gorivo za dizelove motore je i biodizel koji se zajedno s hidro-obrađenim (zelenim) i FTS-dizelom ubraja u obnovljiva dizelska goriva.

### 2.4. Butanol

Butanol je alkohol koji u svojoj strukturi sadrži četiri ugljikova atoma. Njegova opća formula je  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Bezbojan je i zapaljiv.<sup>9</sup> Može se miješati s etanolom, eterima i drugim organskim otapalima. Može se koristiti kao otapalo, u kozmetici, formulacijama deterdženata, lijekovima, antibioticima, hormonima i vitaminima. Butanol se može pojaviti u četiri različite strukture (izomera): normalni (*n*)-butanol (a), *izo*(*i*)-butanol (c), *sek*-butanol (d) i *terc*-butanol (b).



Slika 2.6. Strukture (izomeri) butanola<sup>10</sup>

**Tablica 2.5.** Svojstva i glavna primjena izomera butanola<sup>39</sup>

	<i>n</i> - butanol	<i>sek</i> - butanol	<i>izo</i> - butanol	<i>terc</i> - butanol
<b>Gustoća (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,81	0,806	0,802	0,789
<b>Temperatura vrelišta (°C)</b>	118	99,5	108	82,4
<b>Temperatura tališta (°C)</b>	-90	-115	-108	25 - 26
<b>Refrakcijski indeks (n<sub>20D</sub>)</b>	1,399	1,3978	1,3959	1,3878
<b>Temperatura zapaljenja (°C)</b>	35	22 - 27	28	11
<b>Motorni oktanski broj</b>	78	32	94	89
<b>Glavna primjena</b>	Otapala za boje i smole; Plastifikatori; Kozmetika; Aditiv za benzin	Otapalo; Uklanjanje boja; Parfemi i umjetni okusi	Otapalo i aditiv za boje; Aditiv za benzin; Uklanjanje boja; Dodatak tintama	Otapalo; Uklanjanje boja; Aditiv benzinu za povećanje oktanskog broja i oksigenate

Osim što se koristi kao otapalo i kemijski intermedijer, može se upotrebljavati kao gorivo. Zbog dobrih svojstava kao što su visoka vrijednost topline, viskoznosti, izrazite hidrofobnosti i niske korozivnosti, butanol ima potencijal biti kvalitetno gorivo u budućnosti. Svojstva butanola i ostalih goriva ili homologa prikazana su u tablici.

**Tablica 2.6.** Svojstva butanola i ostalih goriva

<b>Gorivo</b>	<b>Oktanski broj</b>	<b>Cetanski broj</b>	<b>Toplina isparavanja (MJ/kg)</b>	<b>Energija izgaranja (MJ/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Granica zapaljivosti (vol%)</b>	<b>Tlak zasićenja (kPa) na 38°C</b>
<b>Benzin</b>	80 – 99	0 – 10	0,36	32	0,6 – 0,8	31,01
<b>Metanol</b>	111	3	1,2	16	6,3 – 6,5	31,69
<b>Etanol</b>	108	8	0,92	19,6	4,3 – 19	13,8
<b>Butanol</b>	96	25	0,43	29,2	1,4 – 11,2	2,27

Butanol pokazuje dobra svojstva u usporedbi sa svojim homolozima kao što su *sek* – butanol, *izo* – butanol i *terc* – butanol te drugim gorivima kao što su benzin i etanol. Štoviše, kad se etanol miješa s benzinom (u udjelu manjem od 10%) pojavljuju se određeni nedostaci. Prvo, toplinska vrijednost etanola je 6 puta manja u odnosu na benzin. Potrošnja goriva će se povećati za 5% ako motor nije modificiran. Drugo, tokom gorenja etanola dolazi do nastajanja octene kiseline, koja je korozivna za pojedine dijelove automobila. Kad je udio etanola u gorivu veći od 15% tada je nužno gorivu dodati aditive. Treće, etanol je higroskopan te uslijed

separacije kapljevite faze ona sadržava veliku količinu vode. Osim toga, etanol nije lako aditivirati te se javljaju problemi prilikom njegova transporta i skladištenja naspram benzina.

U usporedbi s etanolom, butanol predvladava te nedostatke i pokazuje odgovarajuće prednosti. Primjerice, butanol ima višu energijsku vrijednost i veću efikasnost zapaljenja. Omjer goriva i zraka te energijska vrijednost butanola imaju sličnu vrijednost benzinu što omogućuje miješanje butanola s benzinom u svim omjerima. Butanol je manje nestabilan i eksplozivan, ima visoku točku paljenja i nizak tlak isparavanja što ga čini sigurnijim za rukovanje i transport kroz cijevi. Butanol se kao gorivo može koristiti direktno ili u smjesama s benzinom ili dizelom pri čemu nisu potrebne modifikacije motora.<sup>39</sup>

### 2.4.1. Proizvodnja butanola

Najveći dio butanola ( u protuvrijednosti 7 – 8,5 mil. \$) se sintetizira kemijskim postupcima temeljenim na okso – sintezi, Reppeovoj sintezi i hidrogenaciji krotonaldehida. Međutim, butanol dobivenim takvim postupcima se trenutno iz ekonomskih razloga ne može razmatrati kao alternativa komponenta za gorivo. Još jedna od obećavajućih postupaka je temeljena na fermentaciji pri čemu se koriste različiti biološki izvori uz uporabu Gram – pozitivnih bakterija iz roda *Clostridium*. Na taj način dobiva se mješavina acetona, butanola i etanola (aceton – butanol – etanol fermentacija, ABE).<sup>11,12</sup> Unatoč tome, ABE postupak je ograničen visokom cijenom supstrata za fermentaciju, inhibicijom procesa zbog butanola te niskom koncentracijom butanola u konačnom proizvodu.<sup>13</sup>

Prvi pokušaj mikrobiološke proizvodnje butanola predstavio je Louis Pasteur 1861. godine, međutim, tek je početkom 20. stoljeća Chaim Weizmann razvio metodu proizvodnje butanola na industrijskoj razini koristeći bakterije iz roda *Clostridium*.<sup>14</sup> Do sredine 60 – ih godina 20. stoljeća postupak mikrobiološke proizvodnje butanola bio je skuplji od petrokemijskog postupka dobivanja<sup>15</sup> te se 80 – ih godina javio interes za korištenjem bakterije *Clostridium* za ABE fermentaciju uslijed porasta cijene nafte.<sup>16</sup>

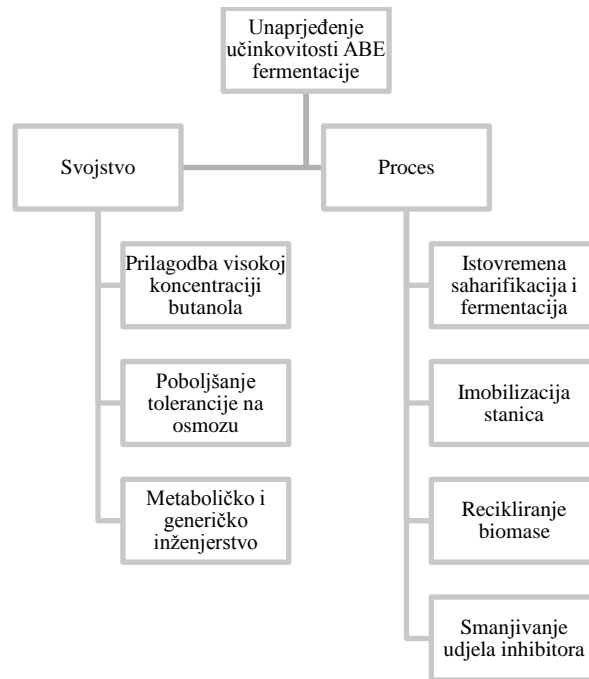
Industrijska fermentacija butanola sastoji se od dvije faze: 1) acidogeneza (pretvaranje šećera u organske kiseline) i 2) solventogeneza (proizvodnja otapala)<sup>17</sup>. U prvoj fazi fermentacije eksponencijalno se povećava broj bakterija pri čemu proizvode organske kiseline (uglavnom acetate i butirate). Kako završava prva faza fermentacije proizvodnja organskih



kiselina se snižava uslijed prelaska bakterija u drugu fazu fermentacije i sniženja pH vrijednosti supstrata<sup>18,19</sup>. Organske kiseline, koje su proizvedene u prvoj fazi fermentacije, zajedno s solventogenim enzimima predstavljaju ključne elemente solventogeneze. Naime, u drugoj fazi se acetati i butirati koriste kao supstrati za biosintezu acetona i butanola<sup>20</sup>. Glavni produkt druge faze jest butanol, zajedno s mješavinom acetona i etanola. Na kraju solventogeneze, koncentracija butanola dostiže razinu pri kojoj prestaje metabolizam bakterija.<sup>21</sup>

Kao najprihvatljivija strategija za ekonomičnu proizvodnju butanola predloženo je korištenje ekstrahiranog šećera iz obrađene celulozne biomase kao fermentacijskog supstrata<sup>40,41</sup>. Naime, poljoprivedni, industrijski i drvni otpad sastoji se od velike količine celuloze, hemiceluloze i pektina<sup>42</sup>. Međutim, dobivanje fermentirajućeg šećera iz ovih lignoceluloznih materijala zahtijeva fizikalnu, kemijsku i biološku predobradbu. Usprkos tome, poljoprivedni otpad predstavlja najperspektivniji lignocelulozni supstrat koji se može koristiti za sintezu butanola<sup>43,44,45</sup>. Velike količine takvog materijala, kao što su istrunulo voće i povrće, žitarice, stabljike, klipovi i ljuske se proizvode tijekom žetve i prerade što rezultira povećanjem ekonomskih troškova te utječe na onečišćenje okoliša. Prehrambeni proizvodi, posebno voće i povrće, se odbacuju u svim fazama proizvodnog procesa zbog čega su neprikladni za ljudsku upotrebu.

U konvencionalnim klostridijskim postupcima fermentacije može se postići prinos butanola od 16 – 17 g/L koristeći najpogodnije bakterije. Stoga se neprestano teži razvoju sojeva bakterija u svrhu povećanja prinosa butanola.



**Slika 2.7.** Strategije za razvoj proizvodnje biobutanola<sup>46</sup>

#### 2.4.1.1. Poboljšanje procesa

Istovremena hidroliza pšenične slame u jednostavni šećer i njegova fermentacija u butanol je atraktivna alternativa uporabi skupocjene glukoze u fermentacijskim procesima. Quareshi i suradnici<sup>47,48,49</sup> su proveli jedno- i dvostupanjske fermentacijske pokuse kako bi procijenili učinak šaržnog postupka na proizvodnju butanola iz različitih polisaharidnih materijala koristeći različite kombinacije njegove prethodne obrade. Ispitivanja su pokazala da je najveći prinos butanola ostvaren u slučaju istodobne hidrolize i fermentacije pšenične slame s miješanjem pomoću stripiranja plinom. Iako su u hidrolizatu bili prisutni različiti monosaharidi, suplementacija sa šećerom je pomogla poboljšati produktivnost šaržnih fermentacija.

Osim inhibicije proizvoda, drugi faktori također mogu utjecati na fermentaciju butanola. To uključuje inhibiciju supstrata, inhibiciju koncentracije soli, prisutnost mrtvih stanica, niska koncentracija vode, akumulacija makromolekula (polisaharida), nedostatak hranjivih tvari i difuzija O<sub>2</sub> kada se hranjive tvari dodaju u fermentator<sup>50,51,52</sup>. Glavni inhibitori fermentacije lignocelulozne biomase su spojevi prisutni u lignoceluloznom hidrolizatu kao što su soli, furfurali, hidroksimetilfurfural, octena, ferulska, glukuronska, kumarska kiselina i različiti fenolni spojevi. Inhibitori se mogu ukloniti obradom hidrolizata

kalcijskim hidroksidom ili drugim hidroksidima. Quareshi i suradnici su otkrili da je predobrada s alkalnim peroksidom značajno poboljšao prinos butanola iz enzimatske hidrolize pšenične slame pomoću bakterije *C. beijerinckii*<sup>50</sup>.

Visoki procesni troškovi povezani s nekim sirovinama, toksičnost proizvoda i niska koncentracija proizvoda su neki od izazova prisutnih u proizvodnji biobutanola. Identificiranje izazova koji su prisutni u pretvorbi lignocelulozne biomase u biobutanol i procjena ključnih poboljšanja procesa mogu doprinijeti komercijalno većoj atraktivnosti biobutanola.<sup>53</sup>

Upotrebom bioreaktora s vlaknastim slojem katalizatora, Huang i suradnici<sup>54</sup> su postigli znatno veći prinos butanola iz kukuruza koristeći bakterije soja *C. acetobutlicum* nego što se očekivalo korištenjem konvencionalnih kontinuiranih fermentacijskih tehnika. Korištenjem maslačne kiseline kao supstrata skratila se faza proizvodnje kiseline (acidogeneza) i povećalo trajanje faze proizvodnje otapala (solventogeneza). Prema istraživanju Quareshia i suradnika<sup>55</sup>, ograničenje hranjivih tvari treba koristiti kako bi se izbjegao prekomjeran rast stanica u pakiranim slojevima katalizatora.

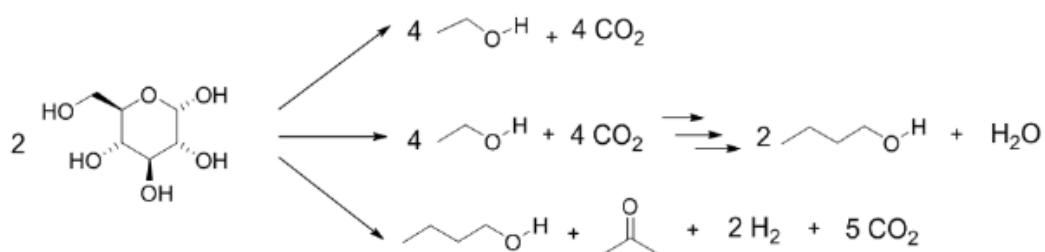
Trenutne tehnologije za proizvodnju biobutanola fermentacijom uključuju njegovo pročišćavanje. Sanchez Ramirez i suradnici su napravili usporedbu destilacije parnim stripiranjem korištenjem destilacijskih kolona i destilacijske kolone koja sadrži kolonu za ekstrakciju kapljevina – kapljevina. Rezultati su pokazali da je druga destilacijska kolona bila učinkovitija<sup>56</sup>. Mariano i suradnici<sup>51</sup> su također pokazali zanimljivu metodu kojom se može dobiti više butanola iz njegove sinteze. Sama aparatura se sastojala od tri jedinice: fermentatora, sustava zadržavanja stanica i vakuumske posude. Na taj način dobivene su koncentracije butanola iznad 20 g/L. Osim toga, obećavajuća metoda je i ekstraktivna fermentacija gdje se nastoji smanjiti učinak inhibicije butanola. U tom postupku istovremeno se proizvodi butanol te se on selektivno uklanja kako bi njegova koncentracija u fermentacijskom mediju bila što niža.<sup>57</sup>

Fermentacija u kojoj je integrirano stripiranje plinom je atraktivna tehnologija za sintezu veće količine biobutanola. U dvostupanjskom procesu stripiranja plinom integriranog s ABE fermentacijom proizvedeno je više ABE s većom proizvedenom količinom butanola. To je bio rezultat smanjenja inhibicije butanola uzrokovanim njegovim obnavljanjem.

### 2.4.1.2. Poboljšanje svojstava

Mehanizam na kojem se temelji utjecaj bakterije *C. acetobutylicum* na proizvodnju butanola je nedovoljno istražen. Prema istraživanjima Wanga i suradnika<sup>58</sup> ključni čimbenici koji utječu na metabolički odgovor *Clostridiuma* na proizvodnju butanola su promjena u sastavu masnih kiselina bakterijskih stanica te njihov utjecaj na unutarstanični metabolizam i koncentraciju osmoregulacije. Autori također sugeriraju da stanice bakterije *C. acetobutylicum* mijenjaju udio acilnih zasićenih lanaca višemasnih kiselina i razgranatih lanaca amino kiselina u svrhu održavanja integriteta pod utjecajem butanola. Povećana razina pojedinih aminokiselina može također biti odgovorna za porast tolerancije bakterija *C. acetobutylicum* na butanol. Liu i suradnici<sup>59</sup> su razvili pristup skladištenja 1-butanolglicerola radi poboljšanja tolerancije na butanol i sprječavanja izmjene produkta u *C. acetobutylicum* tokom dugotrajnog čuvanja.

Primjena metaboličkog inženjerstva ima potencijal povećati proizvodnju butanola<sup>60</sup>. Strategije kojima se sprječava razaranje bakterijskih stanica butanolom dobivenim fermentacijskim postupkom uključuje genetičko inženjerstvo sojeva koji proizvode velike količine butanola<sup>53</sup>. Tako su Lin i suradnici<sup>61</sup> izvršili mutagenezu sekvence deoksiribonukleinske kiseline (DNK) odgovorne za stvaranje butanola. Mutirani soj bakterije *C. acetobutylicum* dobiven je obogaćivanjem razrijeđenog *n* – butanola. Takav soj bakterija je pokazao znatno višu toleranciju na butanol nego originalni soj. Sustavni razvoj metaboličkog inženjerstva klostridija može doprinijeti potpuno novim biosintetskim putevima dobivanja butanola i razvoj novih sojeva koji mogu nadvladati trenutna ograničenja fermentacije butanola.<sup>62-69</sup>



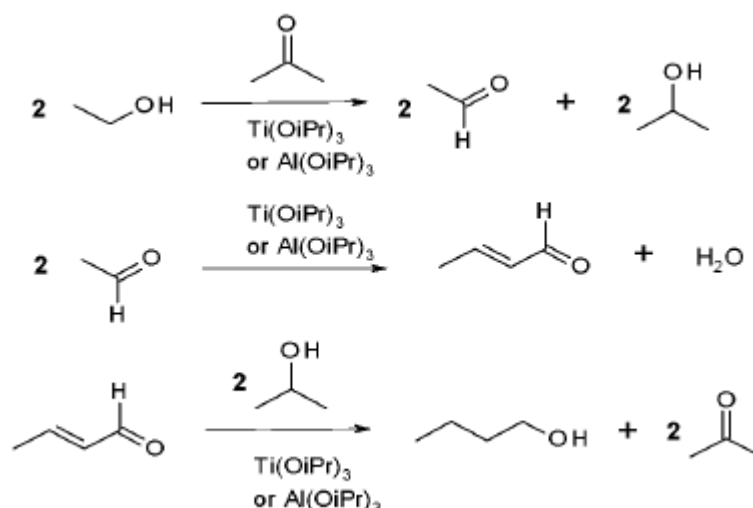
**Slika 2.8.** Aceton – butanol – etanol (ABE) fermentacija s bakterijama *Clostridium*<sup>62-69</sup>

Metaboličko inženjerstvo zahtijeva analizu metaboličkog sustava i kinetiku unutarstaničnih reakcija. Pritom je potrebno mijenjati ne samo sadržaj proteina u organizmu

nego i njihov enzimatski profil. Identifikacija i modeliranje ključnih enzimatskih reakcija za omjer butanola u *C. acetobutylicum* je stoga prvi korak u kreiranju metabolički proizvodnog soja<sup>63,68-70</sup>. U prvoj polovini 20. stoljeća, u potpunosti su identificirana dva genoma bakterije *Clostridium* koji proizvode butanol. Kad su otkriveni geni koji proizvode aceton i butanol, genetskom modifikacijom je pokušano smanjiti ili eliminirati proizvodnju acetona tokom fermentacije butanola. Pritom je korištena TargeTron tehnologija kojom je eliminiran gen acetoacetatne dekarboksilaze koji je odgovoran za proizvodnju acetona<sup>70</sup>. To je rezultiralo povećanjem udjela proizvedenog butanola i smanjenje udjela proizvedenog acetona.

### 2.4.1.3. Kemijski postupak proizvodnje butanola iz bioetanola

Klasični pristup proizvodnji butanola iz bioetanola se sastoji od tri koraka. Prvo se komercijalni proizvod temeljito dehidrira dok ne prijeđe u strukturu anhidrida. On se potom oksidira s acetonom u prisutnosti aluminijevog izopropanolata kako bi se dobio acetaldehid. Visokohlapljiv acetaldehid se odvaja frakcijskom destilacijom. U drugom koraku se acetaldehid kondenzira u izrazito alkalnoj okolini čime se dobiva krotonaldehid. U posljednjem koraku se krotonaldehid hidrogenira u butanol u reakciji s izopropanolom u prisutnosti titana ili aluminijevog izopropanolata.<sup>46</sup>



**Slika 2.9.** Kondenzacija dehidriranog bioetanola u butanol u prisutnosti aluminijevog (ili titanijevog) izopropanolata<sup>46</sup>

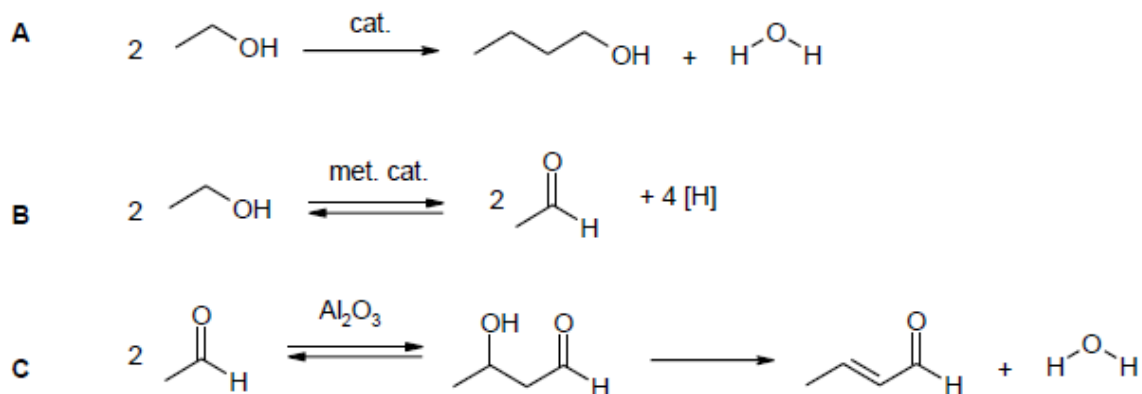
U literaturi je pronađeno još niz primjera u kojima se opisuje katalitička dimerizacija koja vodi do pretvorbe etanola u  $n$  – butanol koristeći stehiometrijski ili nestehiometrijski hidroksiapatit, čvrste baze, zeolite, ugljik dobiven iz kokosovih ljuski, metale modificirane oksidima, paladijeve sustavi modificirani s KOH kao katalizatorom. Te su tehnologije obuhvaćale dvofazne procese koji su se provodili u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora s konverzijama u području od 10 do 20% i selektivnosti do 70% u slučaju da se kao polazni materijal koristio apsolutni etanol. Još jedan obećavajući postupak za pretvorbu bioetanola u butanol je proveden u tekućoj fazi nanese na čvrsti katalizator u visokotlačnom malom reaktoru. Pritom su kao katalizatori korišteni prijelazni metali (iridij, rutenij, rodij, paladij, srebro, zlato) na aluminiju. Pri optimalnim uvjetima je ostvarena konverzija od 18% i selektivnost od 60% pri 250°C.<sup>71-73</sup>

Izvještaj Wua i suradnika<sup>74</sup> obuhvaća detaljan popis homogenih i heterogenih katalizatora koji se koriste u procesu pretvorbe etanola u butanol kao i sažetak predloženih reakcijskih mehanizama za te sustave. Posebno su značajni katalitički procesi u tekućoj fazi<sup>75</sup> zbog niskih energetske potrebe te potreba za plinovitim materijalima. Unatoč provedenom napretku, učinkovita pretvorba bioetanola u butanol u tekućoj fazi još predstavlja izazov. To se posebno odnosi na separaciju produkata iz smjesa dobivenih iz industrijskih postrojenja.<sup>76</sup>

#### **2.4.1.4. Jednostupanjski kontinuirani proces proizvodnje butanola katalitičkom konverzijom bioetanola u pod-/superkričnom stanju**

Fluidi u pod-/superkričnom stanju imaju svojstva pogodna za mnoge reakcije. To se javlja zbog veće difuzivnosti, niže viskoznosti i povećane topljivosti komponenti medija u superkričnom stanju. Takvu fazu etanol postiže kada su vrijednosti tlaka i temperature iznad kritične vrijednosti, 240,7°C i 60,6 atm<sup>77</sup>.

Ghazi Askar i Xu<sup>78</sup> su opisali postupak nanošenja apsolutnog etanola na kruti katalizator u mikroreaktoru pod tlakom. Za reakciju su bili korišteni Ni i Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji su bili nanaseni na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vrijednost konverzije i sastav proizvoda je ovisio o uvjetima reakcije (radna temperatura i tlak) te količini nikla na katalizatorima. Općenito viši tlakovi i temperature pogoduju konverziji i selektivnosti butanola. Međutim, ako temperatura prijeđe 300°C, dolazi do stvaranja neželjenih plinovitih produkata. Najaktivniji katalizator je bio 8% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Najviša selektivnost, prinos  $n$  – butanola i konverzija etanola je postignuta za kontinuirani reaktor s nepokretnim slojem katalizatora i s katalizatorom 8% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Slika 2.10.** Kondenzacija bioetanola u butanol u prisutnosti katalizatora (A) uz istodobne elementarne transformacije (B) i (C)<sup>46</sup>

Reakcija prikazana na slici predstavlja višestupanjski proces u kojem je oksidacija etanola u acetaldehid (B) popraćena s aldolnom reakcijom acetaldehida. Dehidracija aldolnog reakcijskog proizvoda rezultira formiranjem krotonaldehida (C) koji se u konačnici reducira u butanol. Etanol se podvrgava dehidrogenaciji uslijed kontakta s metalnim centrima katalizatora Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri čemu se stvara acetaldehid i vodik. Acetaldehid se podvrgava aldolnoj reakciji u prisutnosti aluminijskog oksida pri čemu nastaje 3-hidroksibutanol. On se pretvara u krotonaldehid dehidracijom. Krotonaldehid se reducira s vodikom koji je nastao u prvom koraku reakcije (A) pri čemu nastaje butilaldehid. On se dalje reducira vodikom u butanol.<sup>46</sup>

#### 2.4.2. Izravna primjena biobutanola kao motornog goriva

Biobutanol kao alternativno gorivo ima sve širu primjenu u motorima s unutarnjim izgaranjem. U skladu s time razvilo se i nekoliko firmi koje su specijalizirane za proizvodnju biobutanola kao što su Butamax, Gevo, Butyl Fuel LLC, ZeaChem itd. Snažan razvoj i otvaranje firmi za proizvodnju biobutanola omogućilo je pojavu automobila pogonjenih isključivo na biobutanol. Tako imamo primjer Davida E. Rameya<sup>79</sup> koji je 90-ih godina 20. stoljeća demonstrirao automobil pogonjen pomoću biobutanola. Pokazao je da je pogonom na biobutanol njegov automobil imao bolja svojstva okretnog momenta i puno veću prijeđenu kilometražu naspram benzina. Ono što je važno napomenuti jest da prije dodavanja biobutanola nisu provedene nikakve modifikacije na motoru automobila, što nije bilo slučaj kod korištenja smjese 85 % etanola i 15 % benzina.



**Slika 2.11.** Prvi automobil pogonjen na čisti biobutanol

Biobutanol, u usporedbi s benzinom i etanolom, teže se zapaljuje i gori jednoliko. Naspram etanola, biobutanol se može transportirati kroz postojeće cijevi za transport nafte bez ikakvih opasnosti. U razdoblju od 1998. – 2003. David Ramey je pokušao komercijalizirati proizvodnju biobutanola. Problem je nastao u tome što se biobutanol nije nalazio u bazama Nacionalnog laboratorija za obnovljive izvore energije (National Renewable Energy Laboratory) i Odjela za energiju (Department of Energy) kao obnovljivo gorivo pa nitko nije želio u to investirati. Prije nego što je realizirao put duž Amerike, David Ramey je testirao svoj automobil u stanicima za ispitivanje kvalitete zraka. Njihovi testovi su pokazali da je biobutanol smanjio količinu ugljikovodika za 95 %, udio ugljikova monoksida na 0,01 % i količinu  $\text{NO}_x$  spojeva za 37 % u usporedbi s benzinom. Vrijednosti tih parametara su bili ispod minimalnih vrijednosti u skladu s njihovim standardima.

Tokom proizvodnje biobutanola, nastojao se razriješiti problem povećanja prinosa butanola. U samom procesu ABE fermentacije velik udio šećera se pretvara u nepotrebne produkte kao što su octena, mliječna, propionska i maslačna kiselina. Snižanjem pH vrijednosti bakterije mijenjaju svoju morfologiju te prelaze u solventogensku fazu u kojoj se kiseline pretvaraju u aceton, etanol, izopropanol i butanol pri čemu proizvodnja maslačne kiseline omogućuje sintezu butanola. On je pretpostavio da će se maslačna kiselina direktno



pretvoriti u butanol. U skladu s time, dodao je 3 % - tnu maslačnu kiselinu u aktivni slad te je uočio kako bakterije probavljaju slad i pretvaraju ga u butanol. Na taj način ostvario je dvostruko veći prinos butanola, točnije 9,5 litara butanola na 35,2 litre sirovine uz eliminaciju nepoželjnih proizvoda. Ono što je još važno napomenuti jest da je proizvedeno 24 % više energije iz sirovine (u ovom primjeru je to bio kukuruz) kojom je proizveden butanol nego da je proizveden etanol. S obzirom na to da taj proces proizvodi i vodik koji se može sakupljati i vraćati u proces može se proizvesti do 42 % više energije proizvodnjom butanola nego etanola.

Još jedan uspješan primjer primjene biobutanola jest trkaći automobil Dyson Racing koji je 2010. godine osvojio utrku American Le Mans Series (ALMS) što je bio prvi slučaj da je automobil pogonjen na biobutanol pobijedio u takvoj utrci.<sup>80</sup>



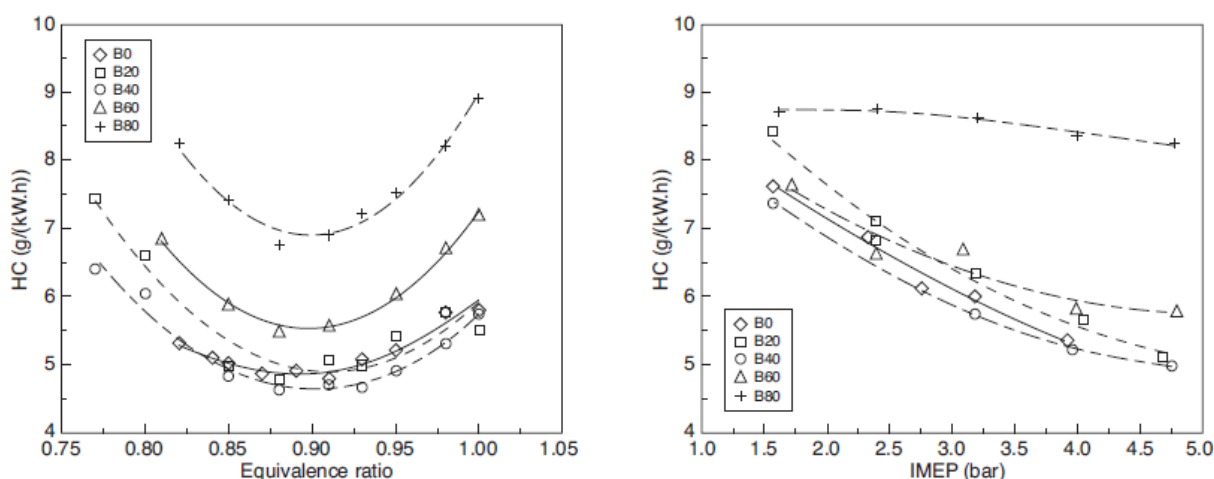
Slika 2.12. Trkaći automobil Dyson Racing<sup>81</sup>

### 2.4.3. Primjena biobutanola kao motornog goriva u smjesi s benzinom

Biobutanol kao obnovljivo motorno gorivo nalazi primjenu i u smjesama s benzinom. Tako je Alasfour proučavao smjese benzina i butanola. U jednocilindričnom motoru je mjerio

učinkovitost motora pri različitim omjerima goriva i zraka u smjesi 30 % *izo* - butanola i 70 % benzina. Rezultati su pokazali 7 % - tno smanjenje snage motora nego što je postignuto korištenjem čistog benzina<sup>82</sup>. U drugom radu<sup>83</sup> je stavio u funkciju emisiju NO<sub>x</sub> spojeva i omjera goriva i zraka. Rezultati su pokazali smanjenje vrijednosti NO<sub>x</sub> spojeva za vrijednosti omjera goriva i zraka od 0,90 do 1,05 uz korištenje smjese *izo* – butanol i benzin. U konačnici je analiziran utjecaj NO<sub>x</sub> spojeva na vrijeme zapaljenja goriva. Pokazalo se da povećanje potrebnog vremena zapaljenja goriva direktno utječe na povećanje udjela NO<sub>x</sub> spojeva.<sup>84</sup>

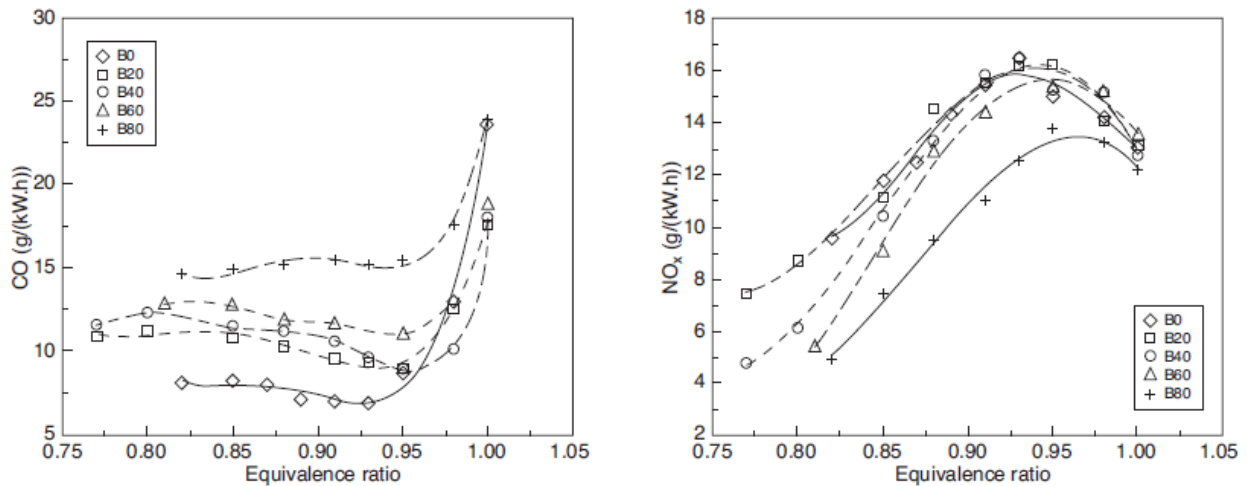
Dernotte i suradnici<sup>85</sup> su ispitivali smjese *n* - butanola i benzina u benzinskom motoru. Korišten je četverotaktni benzinski motor u koji su injektirane različite smjese *n* - butanola i benzina te su analizirane pri različitim količinama injektiranog goriva, različitim vremenima zapaljenja i različitim omjerima goriva i zraka. Pritom su analizirane smjese s 20, 40, 60 i 80 % butanola. Kod analize nepotpunog izgaranja može se uočiti da smjese do 40 % butanola pokazuju slične ili nešto niže vrijednosti nepotpuno izgorenog ugljikovodika, dok su daljnjim povećanjem te vrijednosti značajno više. Analizom tlaka pri kojem se injektira gorivo je pokazalo da povećanje tlaka snižava vrijednost nepotpuno izgorenog ugljikovodika pri čemu smjesa s 80 % butanola ima najvišu vrijednost.



**Slika 2.13.** Ovisnost količine nepotpuno izgorenog ugljikovodika o omjeru goriva i zraka (lijevo) i tlaku pri kojem je injektirano gorivo (desno)<sup>85</sup>

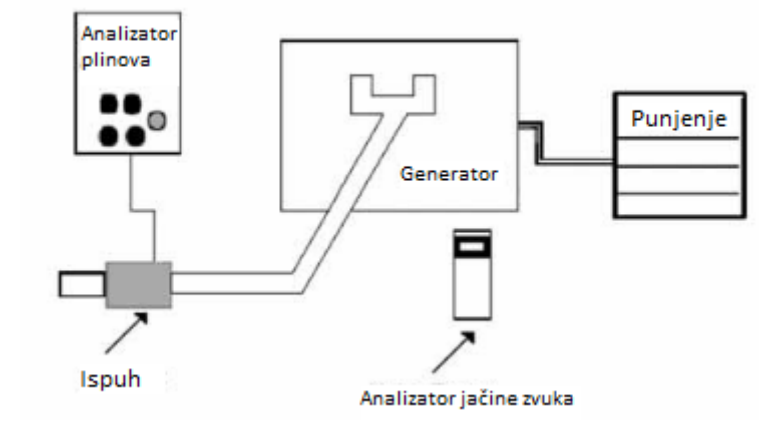
Kod analize emisije ugljičnog monoksida uočljivo je da smjese do 60 % butanola emitiraju manju količinu ugljičnog monoksida naspram čistog benzina, dok smjesa s 80 % butanola emitira slične količine ugljičnog monoksida kao i benzin. To se može pripisati tome da omjer goriva i zraka kontrolira količinu CO do vrijednosti kada se količina CO značajnije

ne mijenja. Niže vrijednosti CO rezultat su toga da je prisutna dovoljna količina kisika koja omogućava oksidaciju ugljikovodika. Povećanje vrijednosti CO rezultat je nepotpunog izgaranja jer se pogoršava kvaliteta izgaranja. Za emisiju  $\text{NO}_x$  spojeva za smjese do 60 % butanola nisu uočene značajnije promjene. Kod smjese s 80 % butanola promjena je značajnija. To se pripisuje nepotpunom izgaranju te smjese, pri čemu se otpušta manje topline i u konačnici emitira i manja količina  $\text{NO}_x$  spojeva.



**Slika 2.14.** Ovisnost emisije ugljičnog monoksida (lijevo) i  $\text{NO}_x$  spojeva (desno) o omjeru goriva i zraka<sup>85</sup>

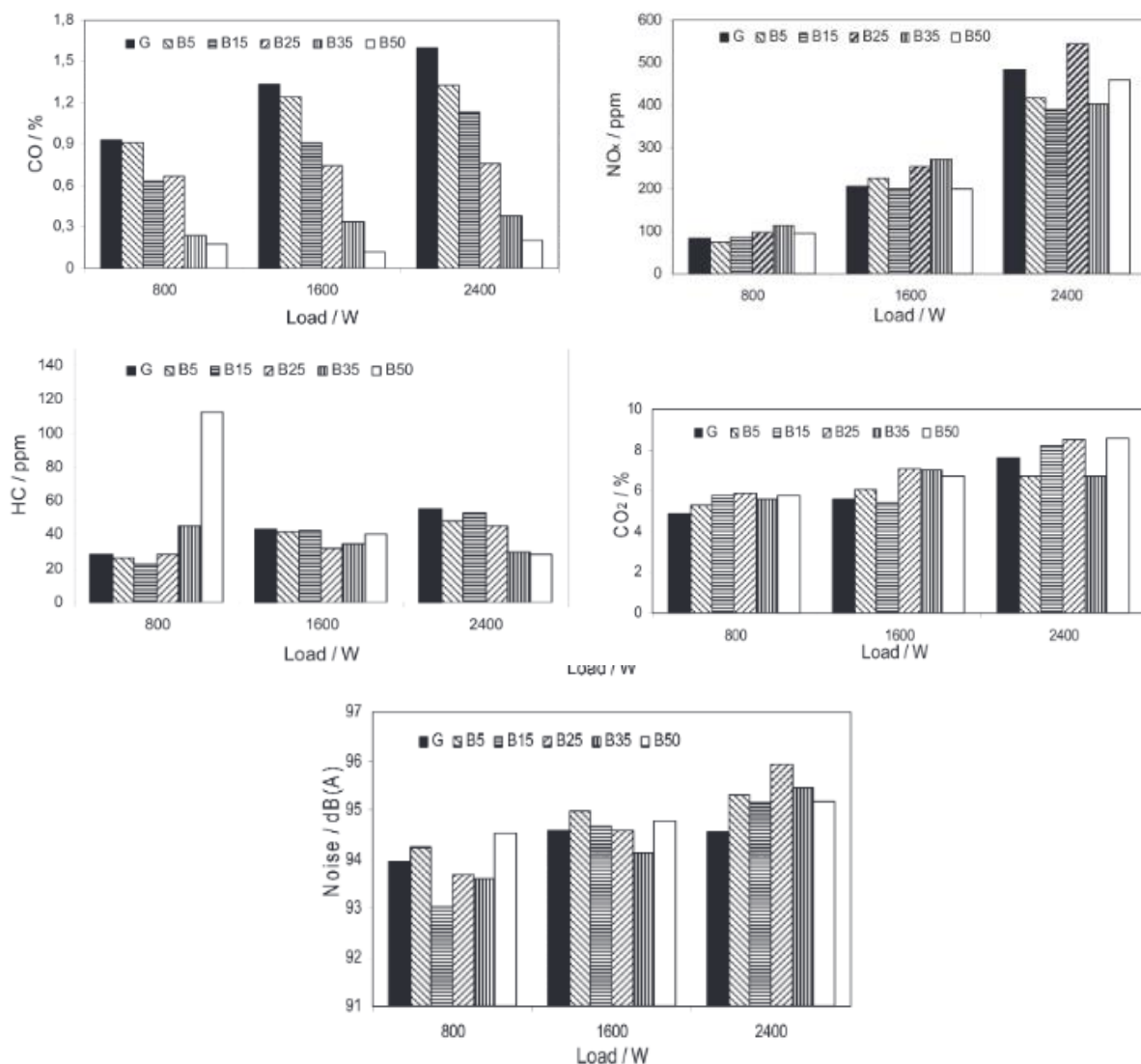
Yasar je također analizirao djelovanje mješavina butanola i benzina na emisiju ispušnih plinova i buke. Pritom je koristio jednocilindrični benzinski motor, a shema aparature je prikazana na slici.



**Slika 2.15.** Shematski prikaz aparature<sup>86</sup>

Pomoću analizatora plina ispitivane su količine CO i CO<sub>2</sub>, količina nepotpuno izgorenog ugljikovodika te jačina buke. Mjerenja su provedena za smjese do 50 % butanola i pri snagama motora od 800 do 2400 W.

Mjerenja su pokazala da se udio CO povećanjem udjela butanola i povećanjem snage motora smanjuje zbog toga što kisik prisutan u tim smjesama pospješuje potpunije izgaranje smjese. Pri manjim snagama motora udio nepotpunog izgaranja goriva je veći nego u slučaju benzina, a smanjuje se povećanjem udjela butanola u smjesama i snage motora. Udio NO<sub>x</sub> spojeva se povećanjem udjela butanola u smjesama i snage motora povećava te poprima sličnu vrijednost kao i za čisti benzin što odgovara tome da benzin i butanol imaju skoro identične oktanske brojeve. Udio CO<sub>2</sub> se ne mijenja značajnije s promjenom udjela butanola. Razina buke se povećava s povećanjem snage motora te ima najvišu vrijednost kod smjese s 15 % butanola.

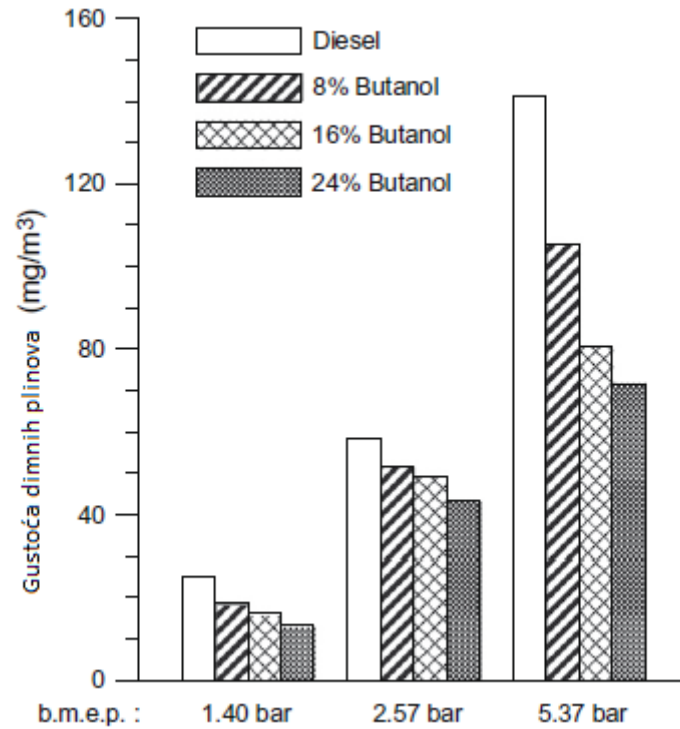


**Slika 2.16.** Ovisnost udjela CO (gore lijevo), NO<sub>x</sub> (gore desno), nepotpuno izgorjenih ugljikovodika (sredina lijevo), CO<sub>2</sub> (sredina desno) i razine buke (dolje) o opterećenju motora<sup>86</sup>

Iliev<sup>87</sup> je istraživao svojstva smjesa  $n$  – butanola i benzina uz pomoć simulacije jednodimenzijskog modela motora. Ispitivao je performanse motora, kao i njegove emisije. Uočio je da povećanjem udjela butanola u smjesama s benzinom smanjuje snaga kočenja motora. Sam dodatak butanola ne utječe značajnije na snagu motora, ali se na većim brzinama okretaja može primijetiti pad krivulje snage naspram čistog benzina. Razlog tome može biti niska kalorijska vrijednost butanola. Karakteristike izgaranja  $n$  – butanola su različite od benzina s obzirom na to da je latentna toplina  $n$  – butanola veća od benzina. U skladu s time,  $n$  – butanol apsorbira više topline potrebne za isparavanje i gorenje. Povećanjem udjela  $n$  – butanola dolazi do smanjenja vrijednosti okretnog momenta. Zbog niske kalorijske vrijednosti butanola, očekivano je da njegovim dodatkom dolazi do sniženja vrijednosti okretnog momenta. Unatoč tome, prisutnost kisika u butanolu je utjecao da su za 5 i 10 % - tne smjese vrijednosti slične vrijednosti benzina. Daljnji dodatak butanola, uz smanjenje omjera goriva i zraka utječe na poboljšano izgaranje u komori. Udio nepotpunog izgaranja ugljikovodika i CO se smanjuje s povećanjem udjela  $n$  – butanola zbog prisutnosti kisika iz butanola koji pospešuje izgaranje goriva i oksidaciju CO. Povećanje udjela  $n$  – butanola snižava i udio NO<sub>x</sub> spojeva uslijed niske vrijednosti latentne topline zbog čega snižava temperaturu u cilindru te sprječava nastajanje dušikovih spojeva.

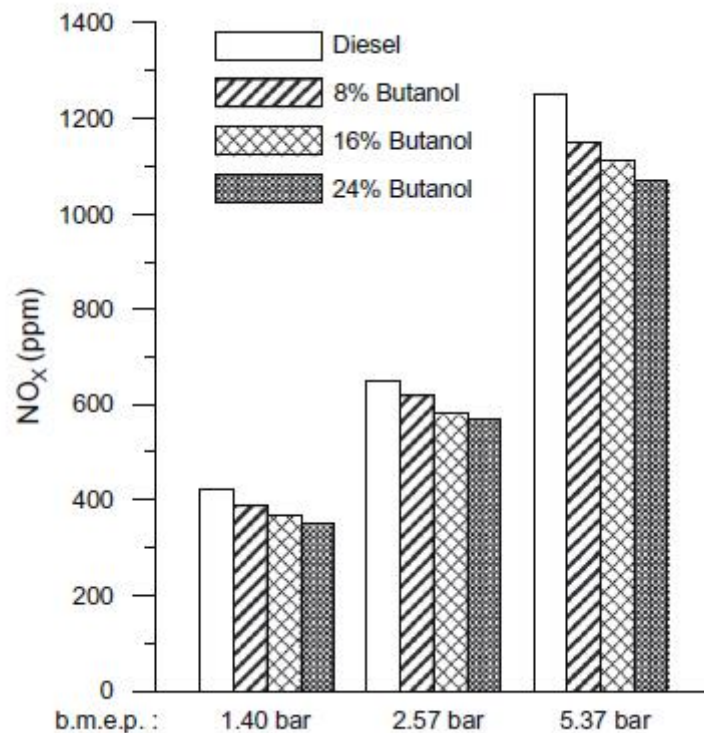
#### **2.4.4. Primjena biobutanola kao motornog goriva u smjesi s dizelom**

Biobutanol također nalazi primjenu kao motorno gorivo u smjesama s dizelom. Rakopoulos i suradnici<sup>88</sup> su ispitivali karakteristike smjesa  $n$  - butanola i dizela. Analizirali su smjese s 8, 16 i 24 %  $n$  – butanola te proučavali učinkovitost dizelskog motora i količinu emitiranih plinova. Mjerenja su provedena na laboratorijskom jednocilindričnom dizelskom motoru. Iz dobivenih vrijednosti gustoće dimnih plinova vidljivo je da smjese butanola i dizela emitiraju značajno nižu količinu dimnih plinova naspram čistog dizela pri čemu je sniženje emisije plinova izraženije s povećanjem udjela butanola u smjesi. To je posljedica povećanja udjela kisika u smjesi koji pokazuje dominantan utjecaj, a utječe na potpunije izgaranje smjese.



**Slika 2.17.** Ovisnost gustoće dimnih plinova o srednjem efektivnom tlaku kočenja<sup>88</sup>

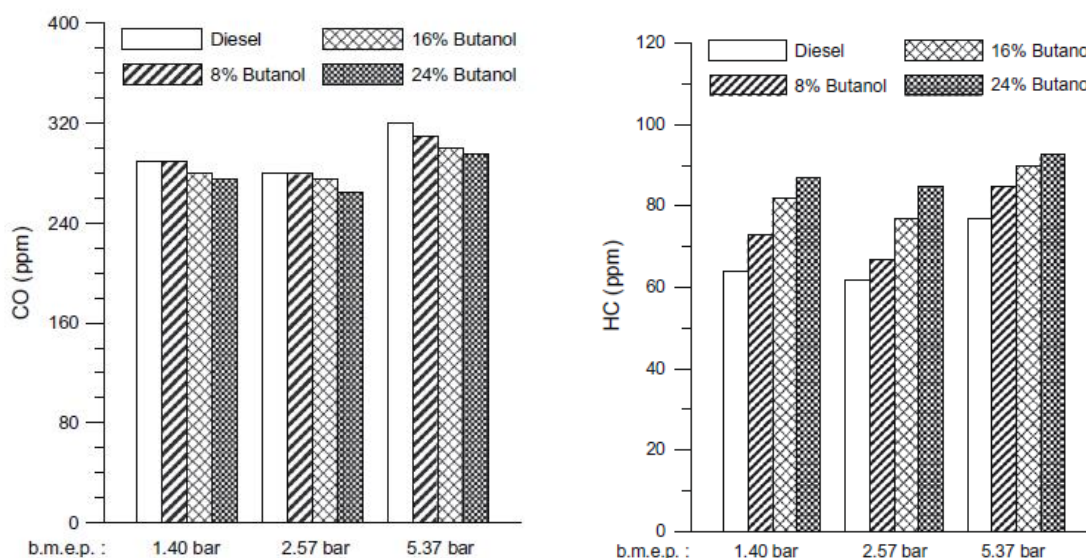
Kod ispitivanja emitirane količine NO<sub>x</sub> spojeva vidljivo je da smjese s butanolom imaju nešto niže vrijednosti naspram čistog dizela. Razlog tome jest utjecaj temperature na potiskivanje utjecaja butanola (niža kalorijska vrijednost, viša toplina isparavanja).





**Slika 2.18.** Ovisnost udjela NO<sub>x</sub> spojeva o srednjem efektivnom tlaku kočenja<sup>88</sup>

Udio CO je u smjesama s butanolom niži naspram čistog dizela. S povećanjem udjela butanola taj trend sniženja udjela postaje izraženiji. Udio nepotpunog izgaranja ugljikovodika je u smjesama s butanolom viši u odnosu na čisti dizel te se on povećava s povećanjem udjela butanola. Razlog toj pojavi može biti sporije isparavanje i lošije miješanje goriva i zraka zbog više topline isparavanja smjesa s butanolom te pojava skupljanja butanola u zonama gdje ne može doći do pojave plamena.



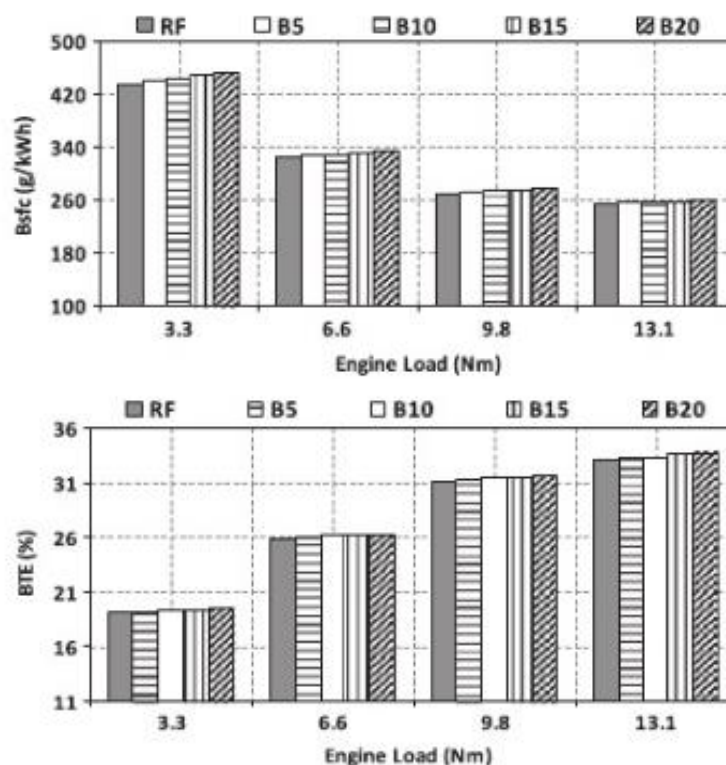
**Slika 2.19.** Ovisnost udjela emitiranog ugljičnog monoksida i nepotpunog izgaranja ugljikovodika o srednjem efektivnom tlaku kočenja<sup>88</sup>

Shukla i suradnici<sup>89</sup> su ispitivali smjese 5 i 10 % butanola s dizelom te su proučavali njihova fizikalno – kemijska svojstva, korozivnost, tribološka svojstva.

Kako je gustoća  $n$  – butanola slična gustoći dizela, njegov dodatak u malim udjelima nije značajnije utjecao na promjenu gustoće smjesa. Međutim, butanol je utjecao na sniženje viskoznosti. Na taj način pogoduje boljem raspršivanju smjese i boljoj atomizaciji unutar komore za izgaranje. Kod ispitivanja triboloških svojstava vidljivo je da se za čisti dizel povećanjem temperature smanjuje promjer istrošenosti i koeficijent trenja. Uzrok tome jest prisutnost aditiva koji utječu na mazivost dizela. Kod smjesa s butanolom došlo je do povećanja promjera istrošenosti i koeficijenta trenja. U usporedbi s čistim dizelom, vrijednosti koeficijenta trenja i promjera istrošenosti za smjese su znatno niže što može značiti da

dodatak butanola poboljšava tribološka svojstva. Dodatak butanola povećava brzinu korozije i prodiranja korozije u materijal što je nepoželjna karakteristika.

Dogan<sup>90</sup> je također ispitivao smjese 5, 10, 15 i 20 % *n* - butanola s dizelom te je ispitivao performanse motora korištenjem tih smjesa te emisiju plinova u atmosferu. Ispitivanja su provedena u jednocilindričnom četverotaktnom dizelskom motoru pri različitim opterećenjima. Iz analize specifične potrošnje goriva i toplinske učinkovitosti motora može se vidjeti da dodatak butanola neznatno povećava vrijednosti obaju svojstava. Općenito, motor zahtijeva više goriva korištenjem smjesa butanola i dizela nego što je to u slučaju korištenja čistog dizela kako bi generirao isti izlazni moment zbog nižeg sadržaja topline u smjesama. Stoga je očekivano povećanje specifične potrošnje goriva s povećanjem udjela *n* – butanola zbog nižeg sadržaja energije. U usporedbi sa specifičnom potrošnjom goriva, toplinska učinkovitost motora je znatno veća. Razlog toga jest povećan sadržaj kisika, koji poboljšava izgaranje smjesa. Osim toga, utjecaj ima i nizak cetanski broj *n* – butanola koji uzrokuje odgađanje zapaljenja smjese što povećava toplinsku učinkovitost motora.

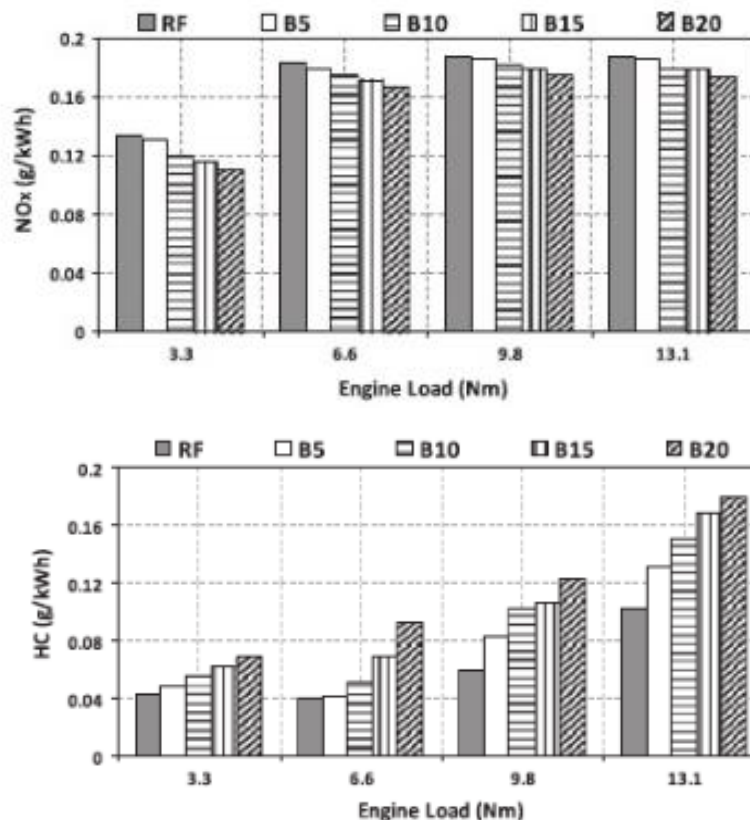


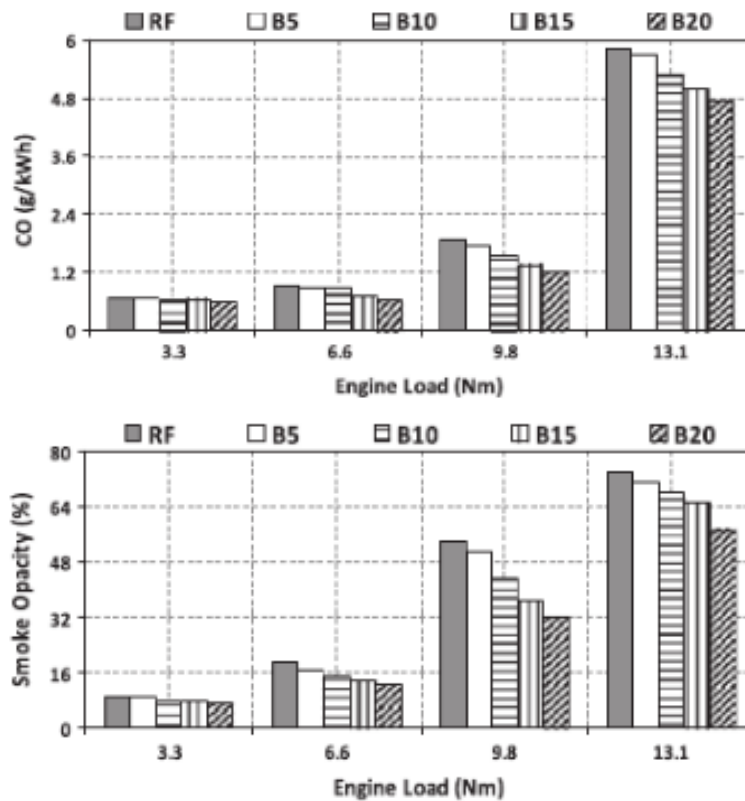
**Slika 2.20.** Specifična potrošnja goriva (gore) i toplinska učinkovitost motora (dolje) u ovisnosti o opterećenju motora<sup>90</sup>

Kod analize emitiranih NO<sub>x</sub> spojeva vidljivo je da povećanjem udjela butanola dolazi do sniženja vrijednosti emisije tih spojeva. Poznato je da temperatura i prisutnost kisika



potiču nastajanje NO<sub>x</sub> spojeva. Povećan udio kisika i niži cetanski broj pogoduju njihovom formiranju. S druge strane, smjese *n* – butanola i dizela imaju nizak sadržaj energije i više toplinu isparavanja. U konačnici to rezultira sniženjem emisije NO<sub>x</sub> spojeva. Kod analize emisije nepotpuno izgorjenih ugljikovodika može se uočiti da povećanjem udjela butanola dolazi do emisije veće količine neizgorjenog ugljikovodika. Razlog tome jest kombinirani utjecaj nižeg cetanskog broja i više topline isparavanja smjesa. Nizak cetanski broj omogućuje smjesi duže vrijeme da ispari. Viša toplina isparavanja rezultira sporijim isparavanjem i povećanjem udjela ugljikovodika. U slučaju emisije ugljičnog monoksida vidljivo je da povećanje udjela butanola snižava emisiju CO. Prisutnost kisika omogućuje potpuno izgaranje goriva te snižava emisiju ugljičnog monoksida. Emisija dimnih plinova se značajno smanjila dodatkom butanola u smjesi s dizelom zbog prisutnosti veće količine kisika i manje količine ugljika nego što je to u slučaju čistog dizela.





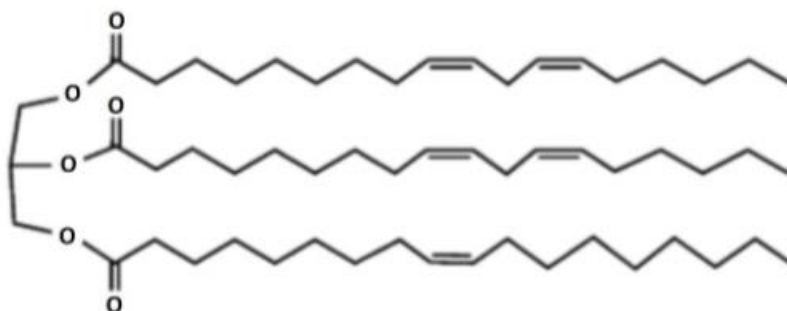
Slika 2.21. Ovisnost udjela NO<sub>x</sub>, nepotpuno izgorjenih ugljikovodika, CO i emisije dimnih plinova o opterećenju motora<sup>90</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Suncokretovo ulje

Za reakciju transesterifikacije korišteno je jestivo suncokretovo ulje čiji je proizvođač Zvijezda plus d.o.o. Na slici 3.1. prikazana je molekula triglicerida iz sastava suncokretova ulja koja se sastoji od dvije molekule linolne masne kiseline i jedne molekule oleinske masne kiseline.



**Slika 3.1.** Molekula triglicerida iz sastava suncokretovog ulja

### 3.1.2. Butanol

Za provedbu pokusa koristio se *n* – butanol proizvođača CARLO ERBA Reagents, a njegova svojstva se nalaze u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Svojstva butanola proizvođača CARLO ERBA Reagents

Svojstvo	Vrijednost
Molekulska masa	74,12 g/mol
Gustoća	≈ 0,810 kg/L
Čistoća	≥ 99,5 %
Udio slobodnih kiselina	≤ 0,0008 %
Udio vode	≤ 0,1 %

### 3.1.3. Mineralni dizel

Korišten je mineralni dizel nabavljen od INA-e koji zadovoljava normu o kvaliteti dizelskog goriva (HR EN 590) (za neke opće zahtjeve i propisane mjerne metode za danu normu pogledati tablicu 2.2., stranica 9).

### 3.1.4. Katalizator

U svrhu ubrzavanja reakcije transesterifikacije korišten je bazični katalizator kalijev hidroksid (KOH).

**Tablica 3.2.** Svojstva KOH

Svojstvo	Vrijednost
Molekulska masa	56,11 g/mol
Gustoća	~ 2,04 g/cm <sup>-3</sup>
Čistoća	~ 85 %
Talište	360 °C
Vrelište	1320 °C

### 3.1.5. Ostali materijali

Prilikom ekstrakcije korištena je sumporna kiselina proizvođača Sigma – Aldrich čija se svojstva nalaze u tablici 3.3.

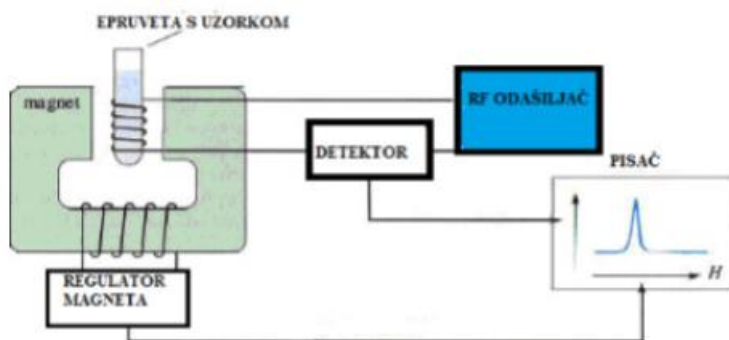
**Tablica 3.3.** Svojstva sumporne kiseline

Svojstvo	Vrijednost
Molekulska masa	98,08
Gustoća	~ 1,84 g/cm <sup>-3</sup>
Čistoća	95 – 97 %

## 3.2. Mjerne tehnike

### 3.2.1. Nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>H NMR)

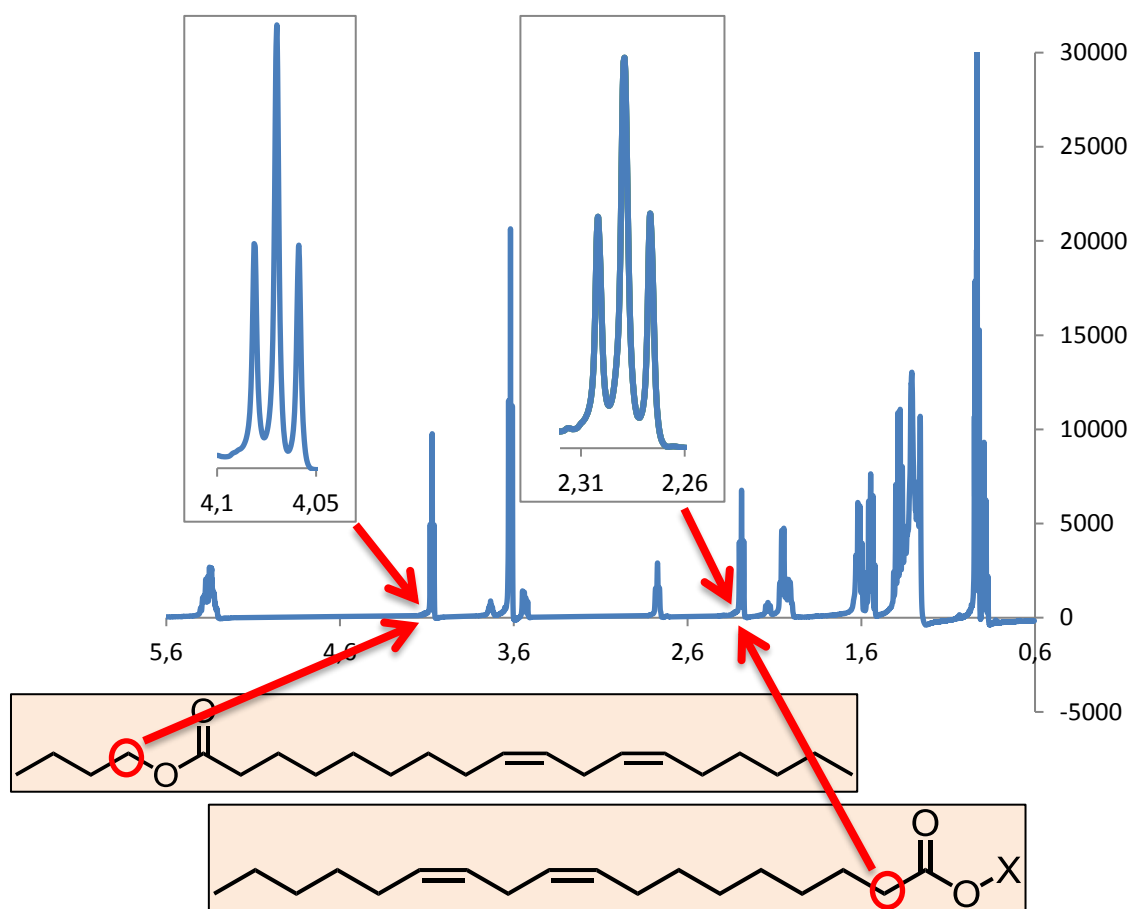
NMR je analitička kemijska metoda koja se koristi za određivanje sastava i čistoće uzorka. NMR spektroskopijom se mogu analizirati jezgre s neparnim atomskim brojem poput <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ili <sup>15</sup>N. Najčešća tehnika koja se koristi je <sup>1</sup>H NMR, gdje se promatra jezgra najrasprostranjenijeg izotopa vodika <sup>1</sup>H.<sup>91</sup> NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna dijela: magneta, odašiljača elektromagnetskog zračenja, detektora i pisača, što možemo vidjeti na slici 3.2.



**Slika 3.2.** Shema NMR spektrometra.

Magnet stvara magnetsko polje, dok odašiljač elektromagnetskog zračenja emitira zračenje određene frekvencije, a djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje. Nakon apsorpcije energije, dolazi do izjednačavanja razlike energije spina jezgre, te se postiže uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Na detektoru se detektiraju apsorbirana i emitirana energija, a na pisaču se dobiva ispis spektra.

Prilikom NMR analize suncokretovog ulja, vrlo su značajni signali s kemijskim pomacima 2,0 ppm, 2,3 ppm i na 2,8 ppm. Te signale stvaraju protoni koji se nalaze na specifičnim položajima u masnim kiselinama. Protoni koji imaju signal na oko 2,0 ppm upućuju da je u blizini njih dvostruka veza, protoni koji imaju signal na oko 2,3 ppm upućuju da je u blizini esterska skupina, a signal pri oko 2,8 ppm označava protone između konjugiranih dvostrukih veza. U produktima se nalaze isti signali koji su uvijek jednakih površina i označavaju identične skupine. Konverzija ulja u biodizel se može izračunati pomoću  $^1\text{H}$  NMR analize, tako da se integriraju površine ispod signala koji su značajni, a to su signali na oko 2,3 ppm i 4,1 ppm. Signal na približno 2,3 ppm pripada  $\text{CH}_2$  skupini uz ugljik vezan na karboksilnu grupu u molekulama FASE, ulja, diglicerida i monoglicerida, a signal na oko 4,1 ppm pripada  $\text{CH}_2$  skupini vezanoj na kisikov atom u molekuli FASE (slika 3.3). Dobivene konverzije ulja u FASE dale su nam informaciju o valjanosti izabranih procesnih uvjeta.



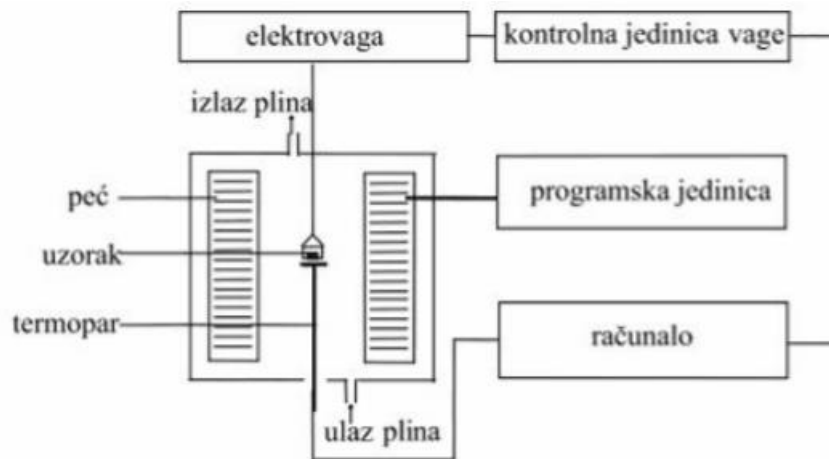
**Slika 3.3.** Određivanje konverzije ulja u FAME pomoću  $^1\text{H}$  NMR spektra. X predstavlja strukturu ulja, monoglicerida, diglicerida i FAME.

Za NMR analizu odvajaju se mali dio uzorka te se nosi u Centar za NMR Instituta Ruđer Bošković. Uzorci su snimljeni na 600 MHz na instrumentu Bruker Avance uz otapalo, deuterirani kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske postojanosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena i/ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji,

dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri zadanoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5 % - tnog ili 10 % - tnog gubitka mase.<sup>92</sup> Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja prikazana je na slici 3.4.

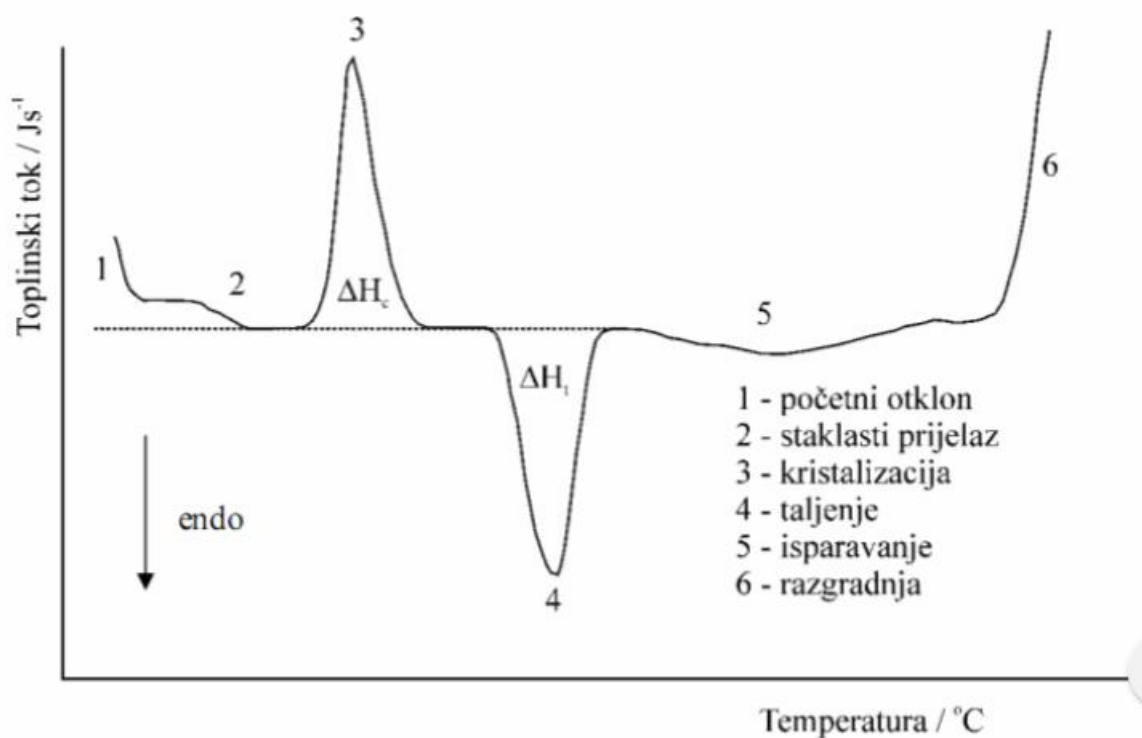


**Slika 3.4.** Shema TGA instrumenta.

### 3.2.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) instrumentalna je tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (nekoliko miligrama). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog, referentnog materijala zadanom brzinom. Mjeri se razlika dovedene energije u ispitivani i referentni uzorak kao funkcija temperature pri izlaganju kontroliranom temperaturnom programu. Za vrijeme DSC mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ( $\Delta T = 0$ ), a da bi se to ostvarilo uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski

kapacitet,  $C_p$ , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta,  $\Delta C_p$ , temperature faznih prijelaza (talište,  $T_t$ ; staklište,  $T_g$ ; kristalište,  $T_c$ ), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije,  $\Delta H_c$ ; toplina taljenja,  $\Delta H_t$ ), kao i podaci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji)<sup>92</sup>. Zbirna DSC krivulja prikazana je na slici 3.5. Uzorci su se hladili od 25 °C do -80 °C.

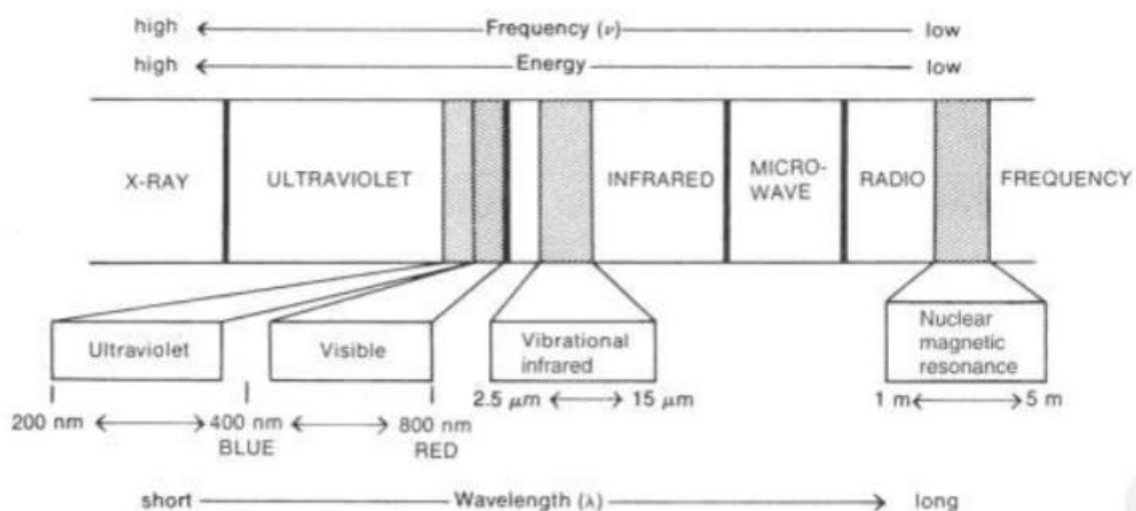


Slika 3.5. Zbirna DSC krivulja.

### 3.2.4. Infracrvena (IR) spektroskopija

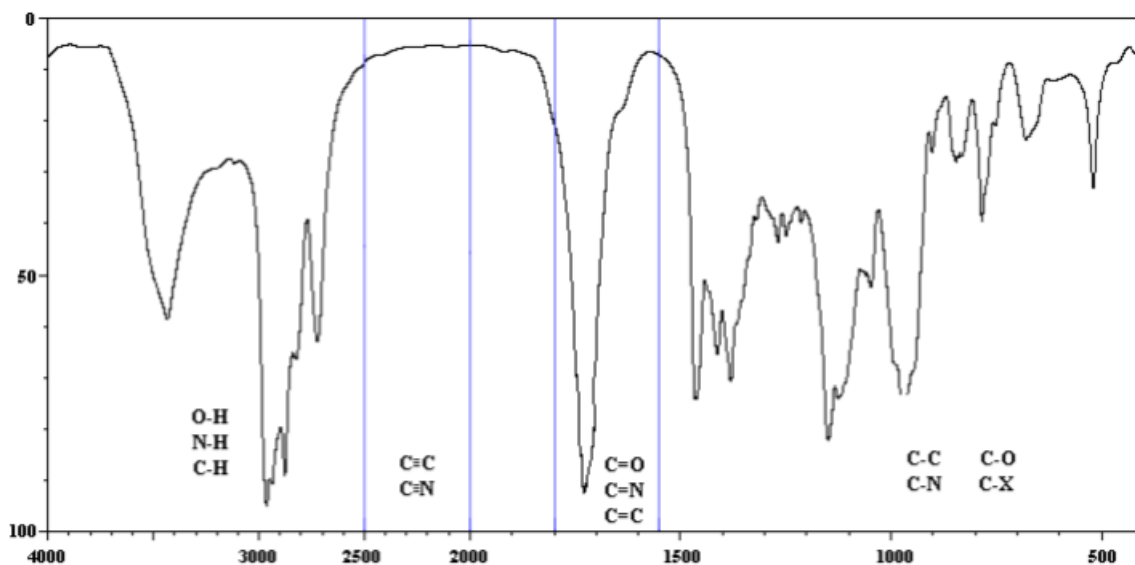
Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada se govori o IR spektroskopiji, podrazumijeva se područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih duljina od 2,5-15,0 mm (Slika 3.6.).





**Slika 3.6.** Spektar elektromagnetskog zračenja

IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Infracrveni spektar (Slika 3.7.) prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ), a na ordinati apsorbancija (%).<sup>93</sup>



**Slika 3.7.** Infracrveni (IR) spektar

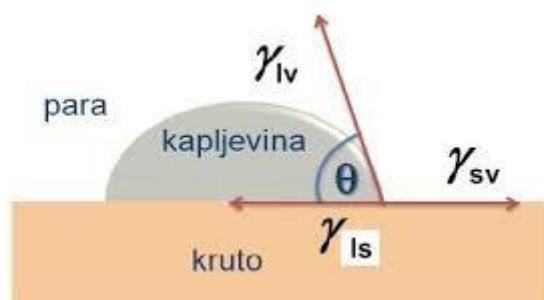
Područje od 500-1500  $\text{cm}^{-1}$ , naziva se područje “otiska prsta” (*fingerprint region*), prema kojem se sa potpunom sigurnošću može tvrditi radi li se o identičnoj molekuli ili ne

uspoređujući dva infracrvena spektra. Kada govorimo o ugljikovodicima, treba istaknuti da se karakteristične vibracije C-H rastezanja nalaze uvijek u području od 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ . C-H veze u kojima je veći udio *s* karaktera veze su kraće, jače i pokazuju vibracije pri višim frekvencijama, pa se tako C-H veze na *sp* centrima javljaju kod 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ , C-H veze na *sp*<sup>2</sup> centrima javljaju se kod 3080  $\text{cm}^{-1}$ , dok se C-H veze na *sp*<sup>3</sup> centrima nalaze kod oko 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Kada se govori o višestrukim vezama, frekvencije vibracija rastezanja C-C veze su jedine korisne. Tako C-C dvostruke veze pokazuju signale pri 1620-1680  $\text{cm}^{-1}$ , dok C-C trostruke veze pokazuju signale pri 2100-2260  $\text{cm}^{-1}$ . Svi ovi signali odsutni su u simetričnim dvostrukim i trostrukim vezama.

Osnovna komponenta sustava je instrument za spektroskopiju u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom signala, Bruker Vertex 70, s ATR dodatkom (*attenuated total reflection*) za površinsku analizu i plinskim detektorom. Na prizmu instrumenta se stavila kap uzorka. Instrument je opremljen s MIR (*middle-infrared*) izvorom svjetla koji emitira u srednjem infracrvenom području od 370 do 7500  $\text{cm}^{-1}$ . Sve je povezano s računalom koje pomoću programa upravlja sustavom.

### 3.2.5. Kontaktni kut

Kontaktni kut je mjera kojom se opisuje kvaliteta močenja (interakcija između krute i tekuće faze) neke čvrste površine. Definira se kao kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi koja je u kontaktu s čvrstom površinom.<sup>94</sup>

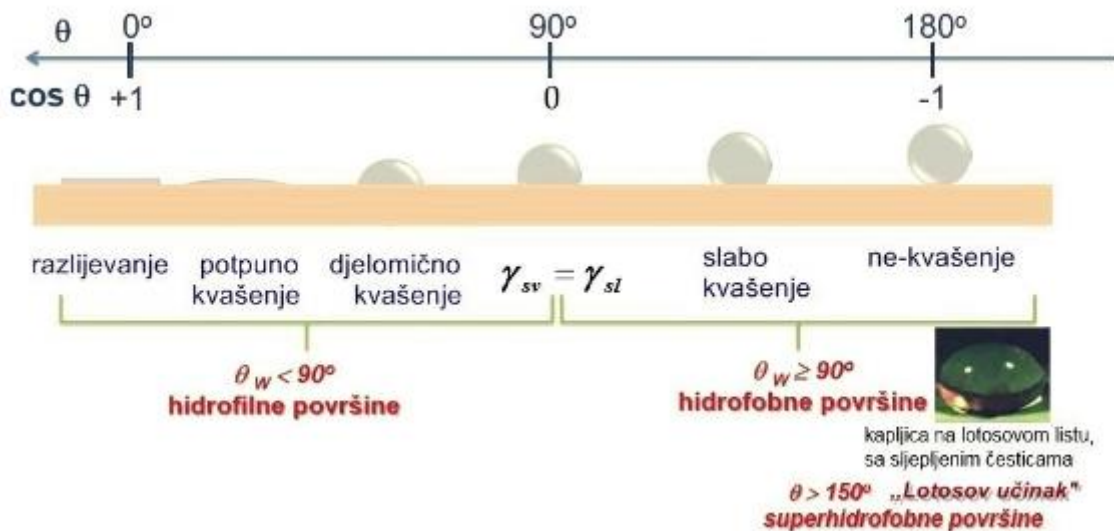


**Slika 3.8.** Određivanje kontaktnog kuta<sup>94</sup>

Kontaktni kut opisuje se pomoću Youngove jednadžbe<sup>95</sup>:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos \theta$$

gdje  $\gamma_{sv}$  predstavlja napetost površine na granici faza krutina/para,  $\gamma_{sl}$  napetost površine na granici faza krutina/kapljevina,  $\gamma_{lv}$  napetost površine na granici faza kapljevina/para<sup>95</sup>. Sama vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na hidrofobnost ili hidrofilnost. Tako za vrijednosti kutova ispod  $90^\circ$  govorimo o hidrofilnim površinama, a za vrijednosti iznad  $90^\circ$  o hidrofobnim površinama.



**Slika 3.9.** Karakterizacija površine prema iznosu kontaktnog kuta  $\theta$ <sup>94</sup>

### 3.2.6. Reologija

Reologija je znanost o deformaciji i karakteristikama tečenja materijala pod djelovanjem vanjskih sila.<sup>96</sup>

Smična brzina se definira kao relativna brzina laminarnog tečenja usporednih slojeva tekućeg tijela pri djelovanju smičnog opterećenja.<sup>97</sup> Izražava se preko sljedećeg izraza:

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{x} \text{ [1/s]}$$

gdje  $V$  predstavlja protok fluida, a  $x$  udaljenost između slojeva fluida.<sup>98</sup>

Smično naprezanje se definira kao naprezanje koje nastaje kad vanjske sile djeluju tangencijalno na površinu tijela.<sup>99</sup> Izražava se preko sljedećeg izraza:

$$S = \frac{V}{bd}$$

gdje  $V$  predstavlja smičnu silu,  $b$  širinu odabranog segmenta tijela, a  $d$  debljinu odabranog segmenta tijela.<sup>100</sup>

Dinamička viskoznost se definira kao sila potrebna za pokretanje sloja fluida površine jednoga kvadratnog metra i debljine jednoga metra brzinom od jednoga metra u sekundi<sup>101</sup>. Određuje se iz sljedećeg izraza:

$$F = -\eta^* \frac{dv}{dy}$$

gdje  $F$  predstavlja silu na jedinicu površine između dva sloja fluida,  $\eta$  dinamičku viskoznost, a  $\frac{dv}{dy}$  gradijent brzine, tj. brzina kojom se relativna brzina gibanja mijenja od sloja do sloja.

Predznak – označava da sila djeluje suprotno smjeru brzine gibanja.<sup>102</sup> Veza između smičnog naprezanja i dinamičke viskoznosti predočava se sljedećim izrazom<sup>103</sup>:

$$\eta = \frac{S}{\gamma}$$

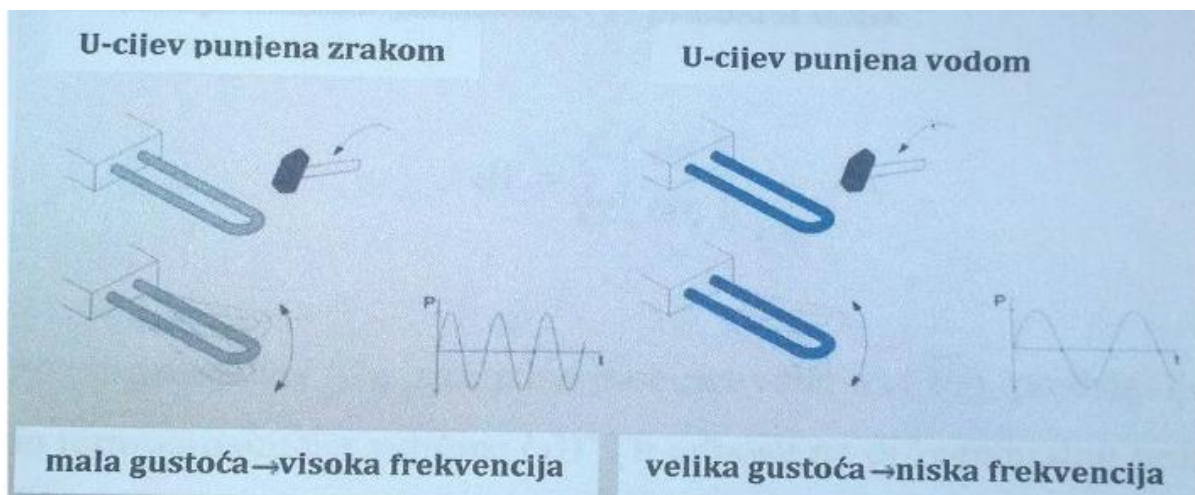
### 3.3 Metode ispitivanja svojstava smjesa

#### 3.3.1. Kinematička viskoznost – metoda po Stabingeru (ASTM D 7042)

Uzorak se unese u mjernu ćeliju pri strogo kontroliranoj i poznatoj temperaturi. Dinamička viskoznost se određuje na temelju ravnotežne sile kočenja vrtložne struje unutrašnjeg cilindra pod djelovanjem smičnog naprezanja uzorka. Kinematička viskoznost se izračuna tako da se dinamička viskoznost podijeli s gustoćom.<sup>104</sup>

#### 3.3.2. Gustoća pri 15 °C - metoda s oscilirajućom U-cijevi (EN ISO 12185)

Metodom s oscilirajućom U-cijevi gustoća kapljevine se može odrediti s preciznošću do  $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ . Mehanički oscilator napravljen u obliku U-cijevi, vibrira na frekvenciji rezonancije oscilatora. Frekvencija rezonancije oscilatora ovisi o njegovoj masi. Uvođenjem uzorka u sustav mijenja se ta frekvencija te joj se upravo iz te promjene može izračunati gustoća. Prikaz promjene frekvencije uvođenjem različitog uzorka u U-cijev dan je na slici 3.8. Uređaj se mora kalibrirati pomoću dvije tekućine poznate gustoće. Odabire se tvar čija gustoća obuhvaća raspon gustoća koji se treba izmjeriti.<sup>105</sup>



Slika 3.10. Karakteristična frekvencija oscilirajuće U-cijevi.

### 3.3.3. Mazivost – ocjenjivanje mazivosti uporabom vibracijskog uređaja visoke frekvencije (HFRR) (HRN EN ISO 12156-1)

Mjeri se veličina udubine stvorena na željeznoj kugli koja 75 minuta vibrira i pritišće tanjur masom 200 g. Između njih se nalazi uzorak fluida. Nakon 75 minuta se određuje veličina udubine pod mikroskopom pri čemu su moguće dvije metode: snimanje digitalnom kamerom (ona ima prednost) i vizualnim zapažanjem.<sup>106</sup>

### 3.3.4. Točka filtrabilnosti – metoda postupnog hlađenja (HRN EN 116)

Uzorak se pri određenoj temperaturi usisava kroz filtar određenog promjera ( $d = 45 \mu\text{m}$ ) pomoću podtlaka pri čemu se mjeri vrijeme potrebno da se napuni pipeta volumena 20 ml. Posude s uzorcima se nalaze u kupelji čija se temperatura definira s obzirom na temperaturu testnog uzorka. Temperatura se snižava u koracima od  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ona temperaturna vrijednost pri kojoj je prvi puta vrijeme potrebno za punjenje pipete dulje od 60 sekundi je CFPP (engl. *cold filter plugging point*).<sup>107</sup>

## 3.4. Sinteza butilnih estera viših masnih kiselina (FABE)

Proces sinteze FABE provodio se u reaktoru od 1000 mL. Nakon što je sintetiziran i pročišćen, FABE je namješšan s mineralnim dizelskim gorivom i butanolom u zadanim udjelima (Tablica 4.1.). Za te su se mješavine ispitivale gustoća, mazivost, temperatura filtrabilnosti i kinematička viskoznost (Slika 4.3.).

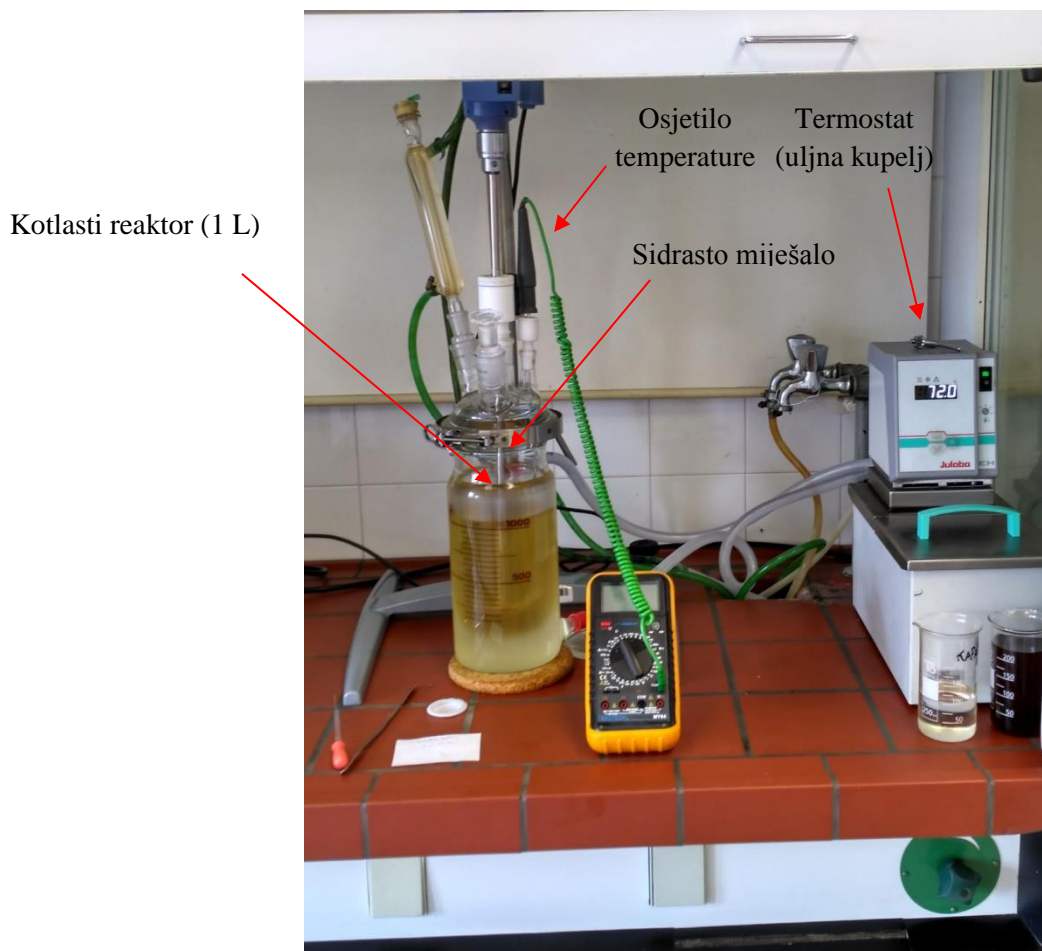
### 3.4.1. Provedba sinteze

Prije provedbe sinteze, u tikvici od 1000 mL prethodno je pripremljena smjesa  $n$  – butanola i KOH koja se miješala na magnetskom miješalu 24 sata.



**Slika 3.11.** Tikvica s otopinom  $n$  – butanola i KOH na magnetskom miješalu

Pokusi su se provodili u kotlastom reaktoru od 1000 mL, u kojem se nalazilo sidrasto miješalo i osjetilo temperature koje je služilo za mjerenje temperature reakcijske smjese. Cijela reakcijska smjesa, u kojoj je molarni omjer butanol / ulje bio 7,5:1, grijana je preko uljne kupelji koja je pritjecala kroz plašt reaktora, a aparatura je prikazana na slici 3.12.



**Slika 3.12.** Aparatura za reakciju sinteze FABE

U kotlasti reaktor dodaje se smjesa butanola (u koji je dan prije dodan katalizator te miješan na magnetskoj miješalici) i ulja koja se zagrijavala na temperaturu od 70 °C. Kad je postignuta ta temperatura, pokrene se štoperica koja mjeri vrijeme reakcije. Tokom čitavog vremena se reakcijska smjesa miješa miješalom čiji su okretaji namješteni na 200 okr min<sup>-1</sup>. Nakon završetka reakcije uzima se uzorak za NMR analizu i pohranjuje u zamrzivač.

### 3.4.2. Pročišćavanje smjese produkata

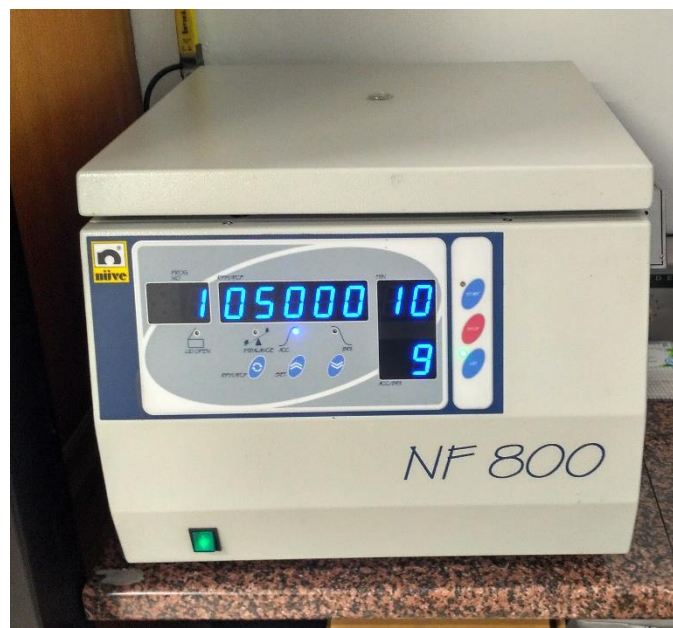
Nakon što se sintetizira FABE potrebno ga je pročistiti. To je uključivalo uparavanje u rotacionom uparivaču LABORATA 4000 proizvođača Heidolph pod sniženim tlakom pri temperaturi od 80 - 100 °C i 90 – 180 okr min<sup>-1</sup> čime se uklanja butanol koji je dodan u suvišku.





**Slika 3.13.** Uparavanje na rotacionom uparivaču

Nakon uparavanja se ostatna smjesa centrifugira u centrifugi NF 800 SANTRIFUJ proizvođača Kabul pri  $6500 \text{ min}^{-1}$  pri čemu dolazi do odvajanja slojeva: gornji sloj koji predstavlja čisti FABE, dok donji sloj predstavlja zaostali talog (glicerol + KOH + zaostali FABE). U donji sloj je nadodano par kapi destilirane vode te je sve zajedno centrifugirano kako bi se izdvojila dodatna količina FABE koja je prethodno zaostala u donjem sloju.



**Slika 3.14.** Centrifugiranje FABE u centrifugi





**Slika 3.15.** Tijek pročišćavanja Fabe

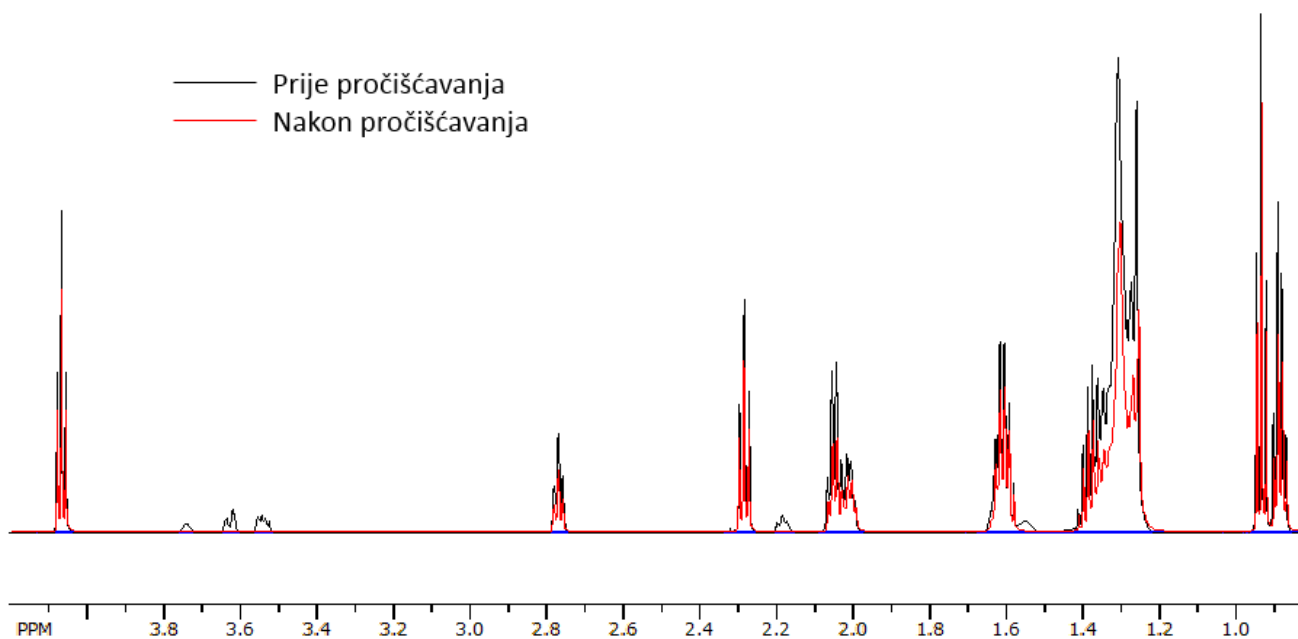


**Slika 3.15.** Fabe prije centrifuge (lijevo) i nakon centrifuge (desno)

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati pročišćavanja Fabe

Analiza čistoće Fabe provedena je  $^1\text{H}$  NMR tehnikom. Njom se uspoređivao intenzitet signala butanola i glicerola u NMR spektru uzorka Fabe. Manji intenzitet tih signala pokazatelj je bolje pročišćenog uzorka Fabe. Usporedba  $^1\text{H}$  NMR spektra pročišćenog i nepročišćenog Fabe – nalazi se na slici 4.1.



**Slika 4.1.** Usporedba FBE prije i nakon pročišćavanja

Iz samog spektra se može vidjeti da su u potpunosti uklonjeni butanol i glicerol, čiji su se signali nalazili na oko 3,6 ppm.

## 4.2. Namješavanje i ispitivanje svojstava smjesa

Nakon pripreve dovoljne količine pročišćenog FBE, uslijedilo je njegovo namješavanje s mineralnim dizelom i butanolom te ispitivanje svojstava dobivenih smjesa. Sastavi smjesa nalaze se u tablici. 4.1.

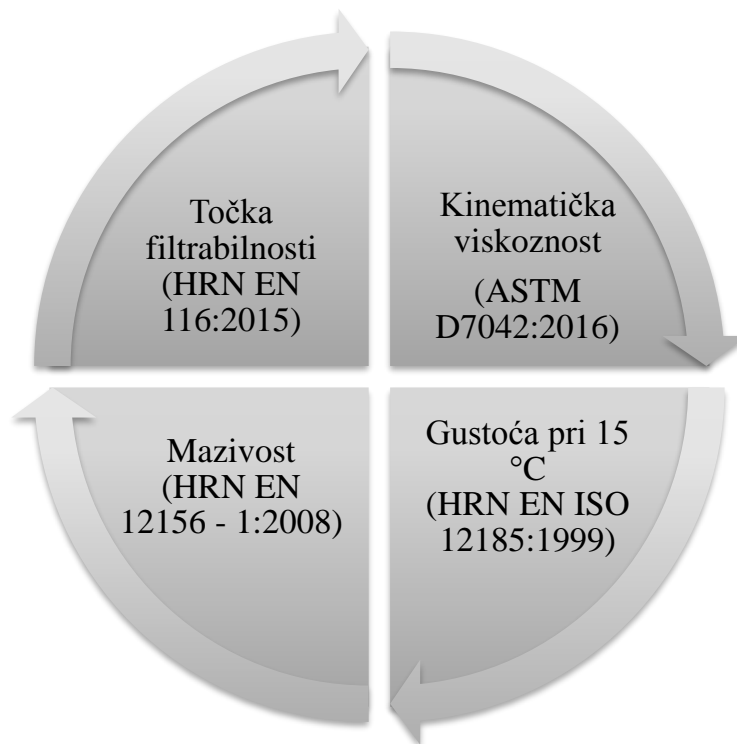
**Tablica 4.1.** Sastavi ispitnih smjesa

Dizel / vol. %	FABE / vol. %	Butanol / vol. %	Ime mješavine
95	5	0	D95F5
	4	1	D95F4B1
	3	2	D95F3B2
	2	3	D95F2B3 (1)
	1	4	D95F1B4
	0	5	D95B5
90	10	0	D90F10
	9	2	D90F8B2
	6	4	D90F6B4 (1)
	4	6	D90F4B6
	2	8	D90F2B8 (1)
	0	10	D90B10
	2	3	D95F2B3 (2)
	2	3	D95F2B3 (3)
	6	4	D90F6B4 (2)
	2	8	D90F2B8 (2)



**Slika 4.2.** Pripravljene smjese dizela, FABE i butanola

Svojstva koja su se ispitivala za priređene smjese i pripadajuće norme prikazani su na slici 4.3.



**Slika 4.3.** Ispitivana svojstva i pripadajuće norme.

#### 4.3.1. Rezultati ispitivanja svojstava namješanih smjesa

Rezultati ispitanih svojstava namješanih uzoraka dani su u tablici 4.2.

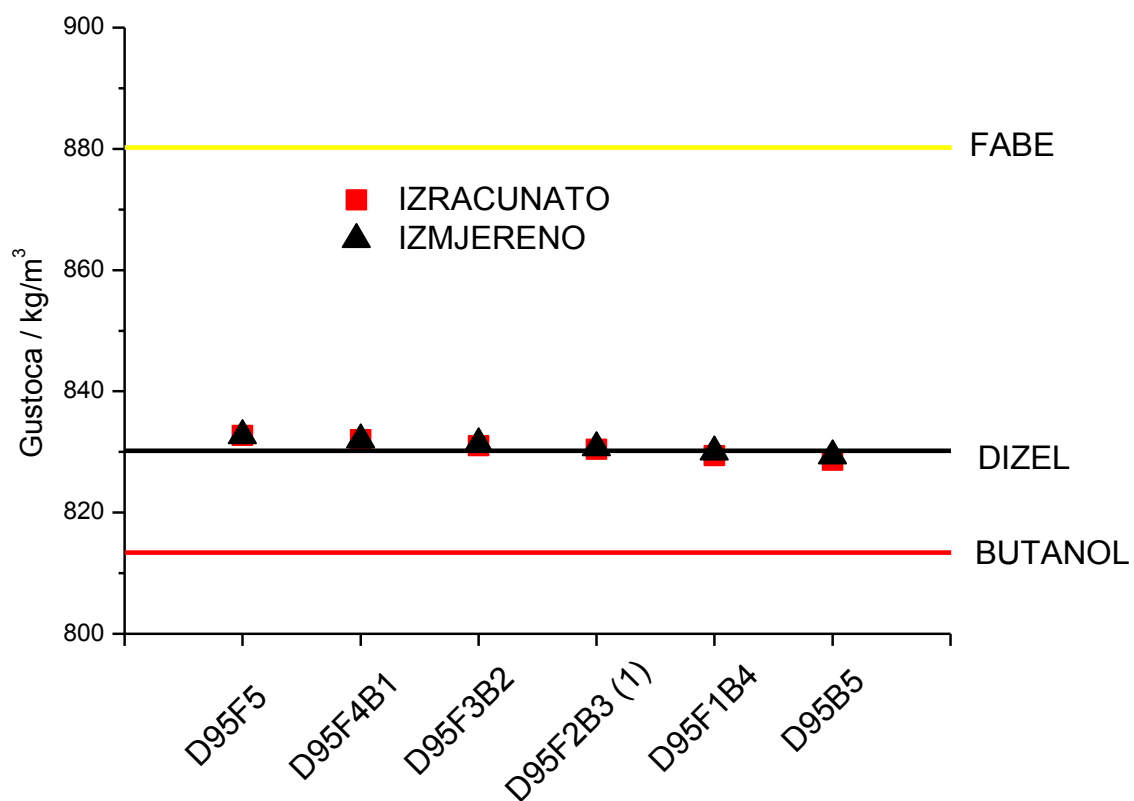
**Tablica 4.2.** Ispitivana svojstva priređenih smjesnih goriva

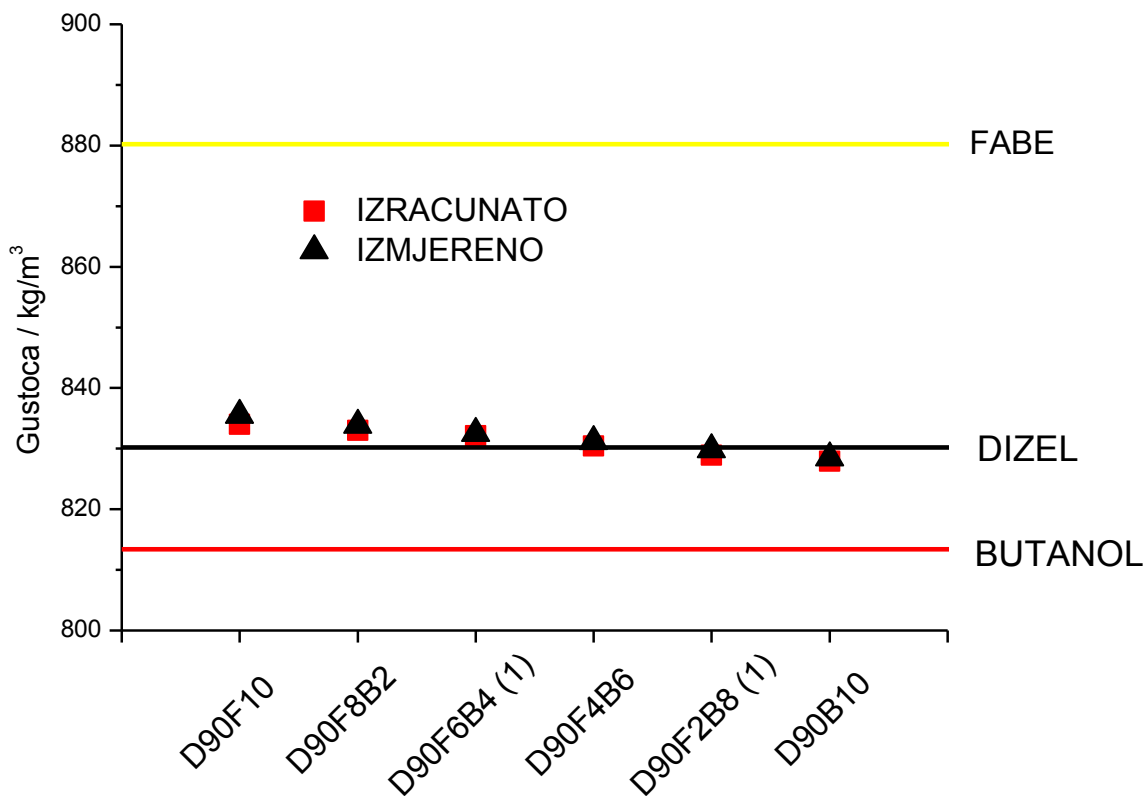
Ispitivano svojstvo (norma)				
UZORAK	Gustoća (HRN EN ISO 12185) kg / m <sup>3</sup>	CFPP (HRN EN 116) °C	Viskoznost (ASTM D 7042) mm <sup>2</sup> / s	Mazivost (EN ISO 12156-1) µm
D95F5	832,7	-9	2,830	271
D95F4B1	832,0	-9	2,745	267
D95F3B2	831,0	-9	2,665	424
D95F2B3 (1)	830,4	-9	2,624	384
D95F1B4	829,4	-9	2,566	497
D95B5	828,6	-9	2,501	506
D90F10	834,0	-9	2,897	297
D90F8B2	833,0	-9	2,760	252
D90F6B4 (1)	832,1	-9	2,682	288
D90F4B6	830,4	-8	2,577	381

D90F2B8 (1)	828,9	-9	2,499	457
D90B10	827,9	-9	2,450	556
D95F2B3 (2)	830,2	-9	2,613	340
D95F2B3 (3)	830,0	-9	2,602	357
D90F6B4 (2)	831,5	-9	2,669	203
D90F2B8 (2)	829,0	-9	2,511	371

#### 4.3.1.1. Gustoća pri 15 °C

Grafički prikazi rezultata za gustoću pri 15 °C nalaze se na slici 4.4.





**Slika 4.4.** Gustoća pri 15 °C

Najveću gustoću ima FABE, a najmanju butanol. Gustoća za dizel se nalazi između. Razlike eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti gustoća smjesa se kreću do 0,2 %.

Kod dvokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F5 i D95B5) vidi se da dodatak FABE povećava gustoću smjese, dok dodatak butanola utječe na smanjenje gustoće. Ranija istraživanja su pokazala da kraća duljina lanca uz povećanje broja dvostrukih veza direktno utječe na povećanje gustoće biodizela<sup>108</sup>. U ovom slučaju prisutna esterska skupina i dvostruke veze u lancu molekule FABE pospješuju interakcije s molekulom dizela te utječu na povišenje vrijednosti gustoće smjese.

Kod trokomponentnih sustava s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F4B1, D95F3B2, D95F2B3 i D95F1B4) vidljivo je da povećanjem udjela FABE i smanjenjem udjela butanola dolazi do povećanja gustoće smjesa, razmjerno njihovom udjelu.

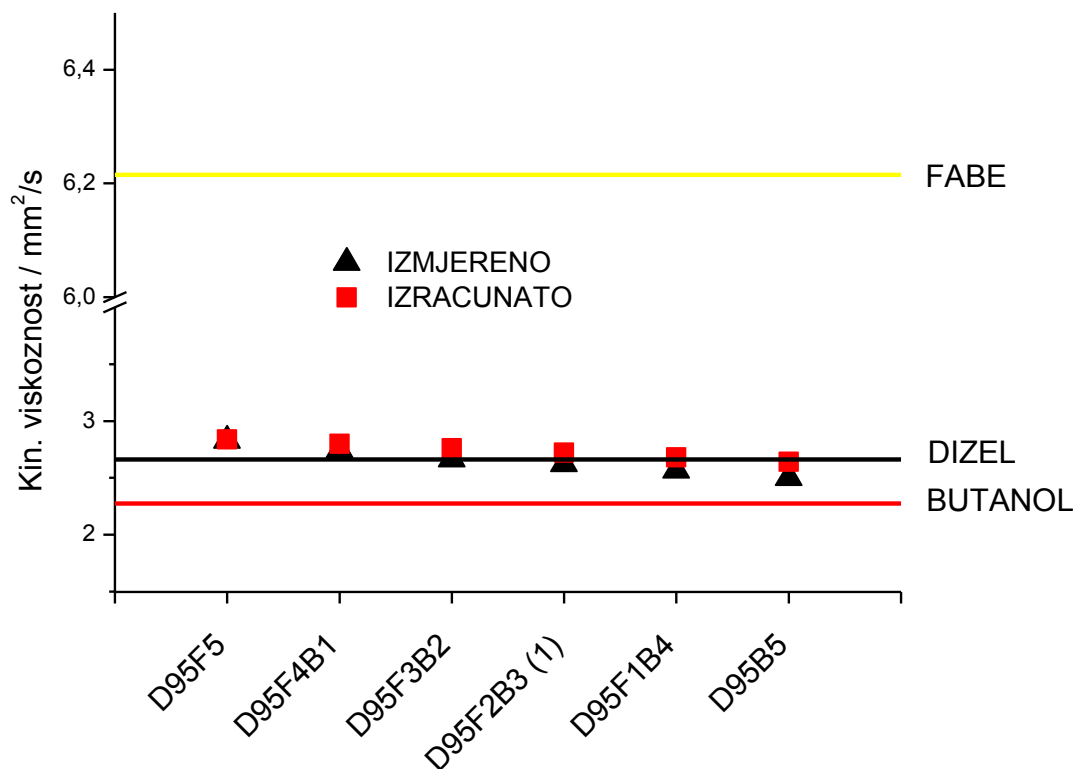
Za dvokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F10 i D90B10) vidljivo je da kao i za 95% - tne smjese, povećanje udjela FABE povećava gustoću smjese pri čemu je ta razlika izraženija naspram smjese s 5 % udjela FABE.

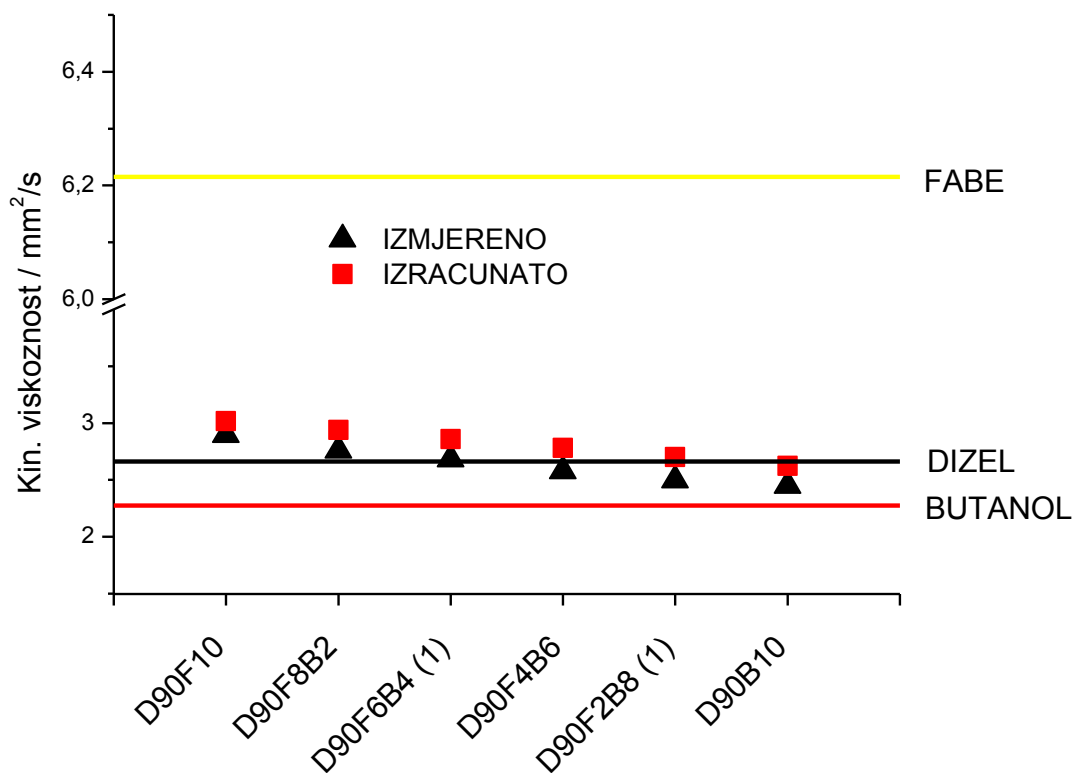
Za trokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F8B2, D90F6B4, D90F4B6 i D90F2B8) vidljivo je da povećanjem udjela FABE, uz smanjenje udjela butanola dolazi do povećanja gustoće smjesa.

Važno je napomenuti da su eksperimentalno dobivene vrijednosti gustoća unutar zadanih granica ( $810,0 - 845,0 \text{ kg/m}^3$ ) za ispitivano svojstvo te su u skladu s normom HR EN 590 (Goriva za motorna vozila – Dizelsko gorivo – Zahtjevi i metode ispitivanja). Gore opisane međuovisnosti su linearne, pa možemo pretpostaviti da je gustoća smjesa idealno, aditivno svojstvo gdje nema značajnog utjecaja molekulskih međudjelovanja. Prema tome su i eksperimentalni podaci (crne točke) vrlo bliski izračunatima (crvene točke) na temelju jednadžbe aditivnosti.

#### 4.3.1.2. Kinematička viskoznost

Grafički prikazi rezultata za kinematičku viskoznost pri  $T = 40 \text{ °C}$  nalaze se na slici 4.5.





**Slika 4.5.** Kinematička viskoznost

Najveću viskoznost ima Fabe, a najmanju butanol. Viskoznost dizela se nalazi između, ali znatno bliže vrijednosti za butanol. Razlike između eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti kinematičke viskoznosti se kreću u rasponu od 0,3 do 7,5 %, a ona raste s povećanjem udjela butanola u smjesama.

Ranija istraživanja su pokazala da na povećanje vrijednosti viskoznosti kod biodizela utječe povećanje duljine lanca (broj ugljikovih atoma) u dijelu estera koji je pripadao „kiselinskom“ dijelu kao i povećanje broja ugljikovih atoma u dijelu estera koji je pripadao alkoholu<sup>109</sup>. Geller i Goodrum su otkrili da je viskoznost čistih i zasićenih triglicerida od 6 do 18 ugljikovih atoma s ugljikovim brojem povezan preko polinoma drugog reda<sup>110</sup>. Kako se povećava segment „kiselinskog“ i „alkoholnog“ dijela u esteru, povećava se i stupanj nasumičnih molekularnih međudjelovanja i posljedično s time viskoznost. Ta pojava postaje još izraženija pri nižim temperaturama, gdje su molekularni pomaci ograničeni<sup>111</sup>. Viskoznost se također povećava s povećanjem stupnja zasićenosti. Tako konformacija dvostruke veze utječe na viskoznost: cis – konformacija dvostruke veze dat će nižu viskoznost naspram trans konformacije. To je posebno značajno za ulja koja su djelomično hidrogenizirana i sadrže velik broj lanaca trans masnih kiselina<sup>109</sup>. Pozicija dvostruke veze ima manji utjecaj na viskoznost. Primjerice, dvostruka veza na kraju molekule ima malen utjecaj na sniženje



viskoznosti<sup>112</sup>. Rodriguez i suradnici su otkrili da prisutnost jedne dvostruke veze u molekuli biodizela povisuje viskoznost, dok već u prisutnosti dvije ili tri dvostruke veze dolazi do smanjenja viskoznosti. Ta pojava se pripisuje tome da prisutnost jedne dvostruke veze pojačava molekulska međudjelovanja između p – elektrona dvostruke veze. Takva vrsta interakcija je moguća zbog prostorne geometrije cis konformacije dvostruke veze koja omogućuje blisko pakiranje između molekula. S druge strane, kod struktura s dvije i tri dvostruke veze viskoznost je bila niža uslijed prostorne geometrije kod takvih molekula gdje alternirajuće dvostruke veze, koje se nalaze u cis konformaciji, vode ka konformaciji zavojnice što ometa pristup sp<sup>2</sup> atomima iz dvostruke veze kod susjednih molekula<sup>111</sup>.

Kod dvokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F5 i D95B5) vidljivo je da se dodatkom FABE povećava viskoznost sustava. U takvom sustavu molekula FABE zbog „kiselinskog“ i „alkoholnog“ dijela u esteru doprinosi većem broju međudjelovanja s dizelom što u konačnici utječe na povećanje viskoznosti. Dodatkom butanola viskoznost se smanjuje. Polarnost alkohola je inducirana hidroksilnom grupom koja je jedna od najpolarnijih kemijskih grupa<sup>113</sup>. Općenito, biodizelska goriva imaju nižu polarnost s esterskom grupom koja jedina doprinosi polarnosti molekule te alifatskog lanca koji je izrazito nepolaran. Kod smjesa alkohola i biodizela, polarne grupe obiju komponenata se privlače pri čemu tvore trenutne dipole. Osim toga, intenzitet tih interakcija je određen formiranjem vodikovih veza<sup>114</sup>. Dizelsko gorivo je kompleksna mješavina različitih kemijskih komponenata, od visoko nepolarnih n - alkana do djelomičnog polarnih aromatskih ugljikovodika. U smjesi alkohola i dizela, aromatske strukture mogu tvoriti interakcije s hidroksilnom grupom alkohola tvoreći kratkotrajne dipole (međumolekulske sile su slabije nego kod vodikovih veza)<sup>114</sup>. Interakcije između alkohola i biodizela su snažnije nego interakcije između alkohola i dizela zbog snažnijih interakcija hidroksilne i esterske grupe naspram interakciji hidroksilne grupe i aromatskih ugljikovodika<sup>115</sup>.

Kod trokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F4B1, D95F3B2, D95F2B3 i D95F1B4) je vidljivo da povećanjem udjela FABE, uz sniženje udjela butanola, dolazi do povećanja viskoznosti. Razlog tome su snažne interakcije molekule FABE koja u sustavu s butanolom i dizelom doprinosi povećanju viskoznosti. Također su prisutne interakcije između nepolarnih dijelova dizela i FABE što u konačnici dodatno povećava viskoznost takvog sustava.

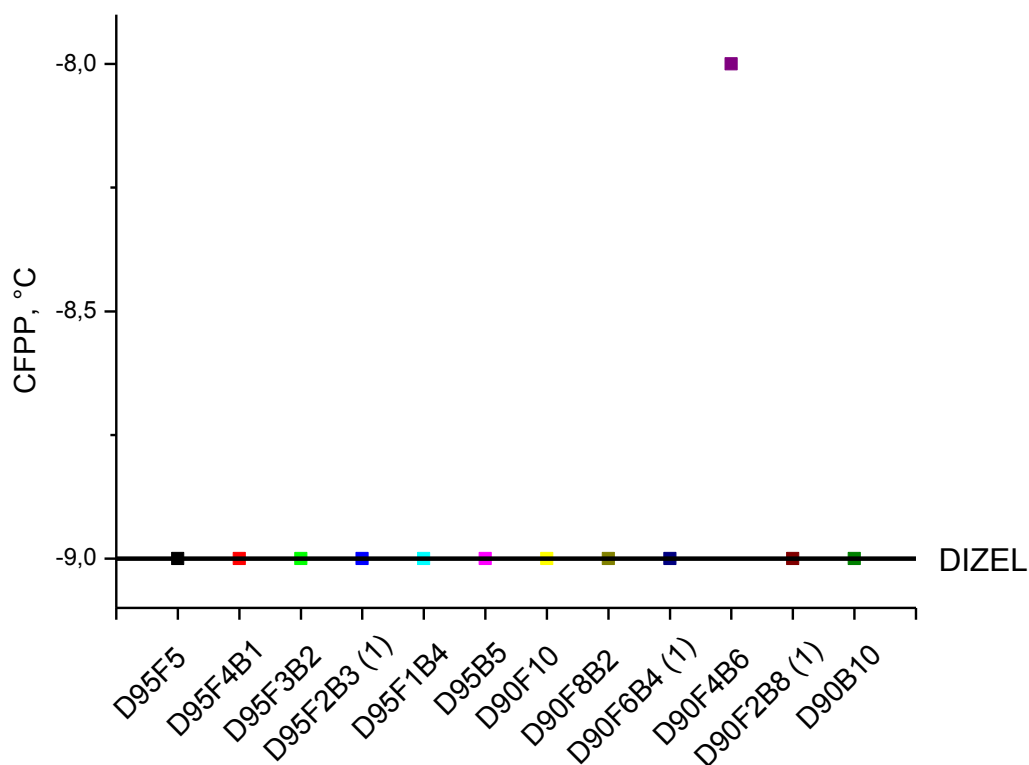
Za dvokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F10 i D90B10) je vidljivo da se kao i za smjese s 95 % -tnim udjelom dizela dodatkom FABE povećava viskoznost, dok se dodatkom butanola viskoznost smanjuje.

Za trokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F8B2, D90F6B4, D90F4B6, D90F2B8) vidljivo je da povećanje udjela FABE, uz smanjenje udjela butanola povećava vrijednost viskoznosti.

Dobivene eksperimentalne vrijednosti su u granicama (2,000 – 4,500 mm<sup>2</sup>/s) za ispitivano svojstvo i u skladu s normom HR EN 590. Uz pretpostavku da je kinematička viskoznost aditivno svojstvo (idealno ponašanje), može se zaključiti da eksperimentalni rezultati prate trend kretanja, ali uz značajno odstupanje od izračunatih idealnih vrijednosti viskoznosti. To je posebno izraženo kod smjesa s 90 % - tnim udjelom dizela gdje se odstupanja eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti kinematičke viskoznosti kreću u rasponu od 0,3 do 7,5%. Kod tih smjesa su prisutne snažne interakcije hidroksilne i esterske grupe koje snizuju vrijednost viskoznosti naspram vrijednosti koja je dobivena računom.

#### **4.3.1.3. Točka filtrabilnosti (CFPP)**

Grafički prikaz za točku filtrabilnosti nalazi se na slici 4.6.

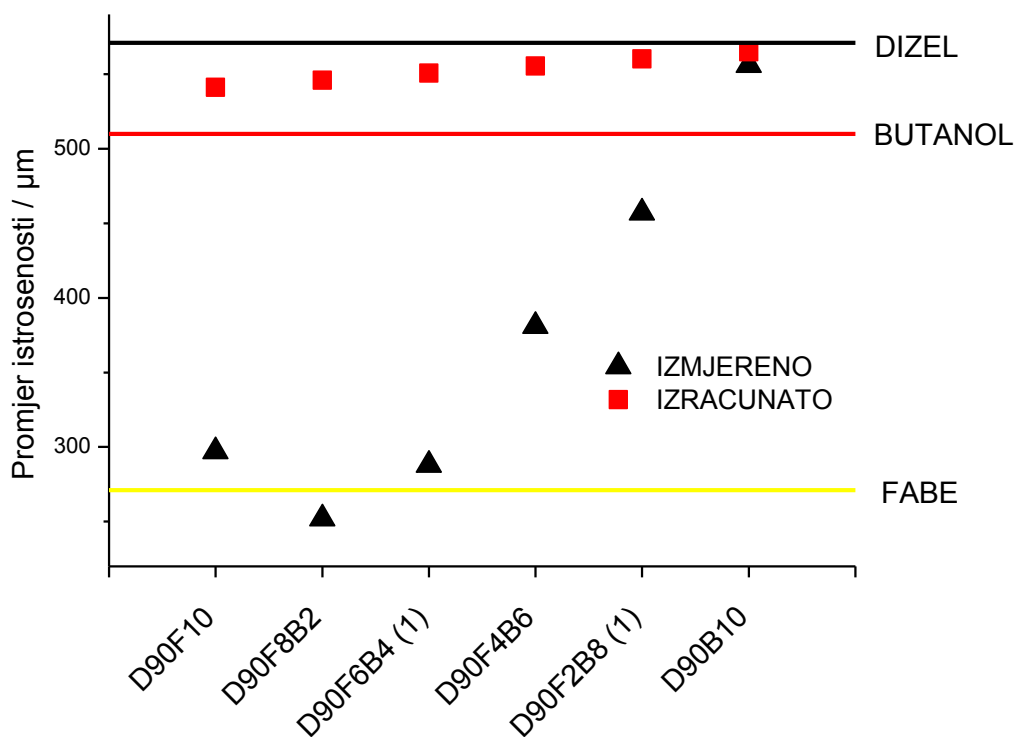
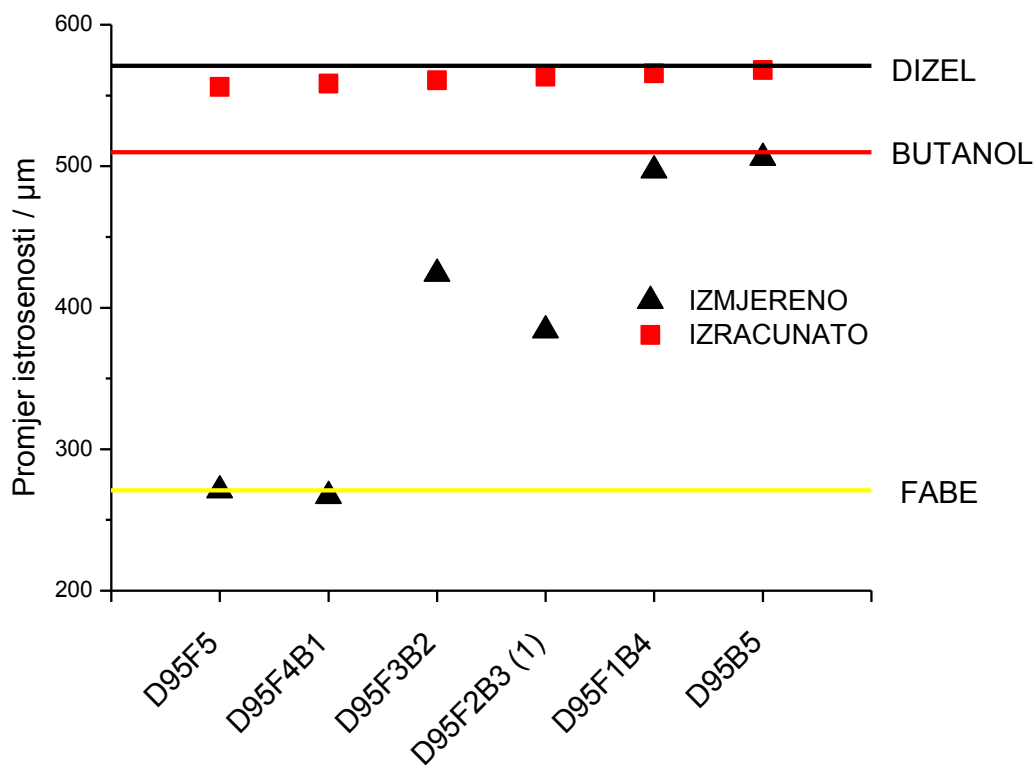


**Slika 4.6.** Točka filtrabilnosti

Iz grafičkog prikaza se može vidjeti da dodatak FASE ili butanola ne utječe značajno na točku filtrabilnosti smjese. Razlog tome jest činjenica da su i FASE i butanol dodani u malim udjelima naspram dizela te stoga nisu mogli značajnije utjecati na vrijednosti točke filtrabilnosti i s obzirom na sastav koji nije parafinski. Dobivene eksperimentalne vrijednosti točke filtrabilnosti, koje se kreću u rasponu od -8 do -9 °C, ne zadovoljavaju granice za ispitivano svojstvo u skladu s normom HR EN 590 za zimsko razdoblje, a uzrok tome jest što je za namješavanje korišten ljetni, neaditivirani dizel koji ima visoku točku filtrabilnosti (-9 °C). U tom slučaju bi trebalo dodati aditive za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava te na taj način sniziti točku filtrabilnosti do vrijednosti definirane normom.

#### 4.3.1.4. Mazivost

Grafički prikaz za mazivost nalazi se na slici 4.7.



Slika 4.7. Mazivost

Najlošiju mazivost, odnosno najveći promjer istrošenja ima dizel, najbolju mazivost FABE, a mazivost butanola se nalazi između, bliže vrijednosti za čisti dizel. Razlike

vrijednosti eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti promjera istrošenja se kreću u rasponu od 1,6 do 53,8 %.

Kod dvokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F5 i D95B5) vidljivo je da povećanje udjela FABE izrazito utječe na poboljšanje mazivosti. Razlog tome jest vidljiva iz strukture FABE – a gdje butilni ester FABE poboljšava granični sloj između smjese i metalne površine na koju se nanosi uzorak<sup>116</sup>. Dodatak butanola utječe na pogoršanje mazivosti. Općenito vrijedi da se povećanjem molekulske mase alkohola povećava promjer istrošenja (mazivost se pogoršava). U sustavu dizela i butanola, butanol više utječe na pogoršanje mazivosti u odnosu na dizel zbog svoje niže viskoznosti koja sprječava formiranje kompaktnog hidrodinamičkog sloja<sup>117,118</sup>. Osim toga, odsustvo aromatskih komponenti i prisustvo hidroksilne grupe uzrokuje pogoršanje mazivosti dodatkom alkohola<sup>119</sup>

Kod trokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F4B1, D95F3B2, D95F2B3 i D95F1B4) vidljivo je poboljšanje mazivosti povećanjem udjela FABE i smanjenjem udjela butanola, no uz izražene oscilacije postupnom promjenom sastava. Tako sustav s 1 % FABE ne pokazuje izrazito poboljšanje mazivosti jer FABE ima u premalom udjelu da bi interakcijama utjecao na formiranje tanjeg hidrodinamičkog sloja i zbog prisutnosti butanola koji ima nisku viskoznost. Već za sustav s 2 % FABE uočava se veliko poboljšanje mazivosti i izrazit utjecaj butilnog estera FABE na promjenu vrijednosti promjera istrošenja. Kod 3 % FABE vrijednost promjera istrošenja se neočekivano povećava, makar se očekivao trend snižavanja vrijednosti. To pokazuje koliko su nepredvidive interakcije između hidroksilne i esterske grupe i kako one mogu značajno utjecati na poboljšanje ili pogoršanje svojstva. Svakako bi trebalo napraviti i više neovisnih mjerenja. Sustav s 4 % FABE iznimno poboljšava mazivost pri čemu je vrijednost istrošenosti čak i nešto ispod vrijednosti čistog FABE. Tu se pokazuje snažnija interakcija estera s površinom koja potiskuje nepovoljne učinke butanola i pripadajuće hidroksilne grupe.

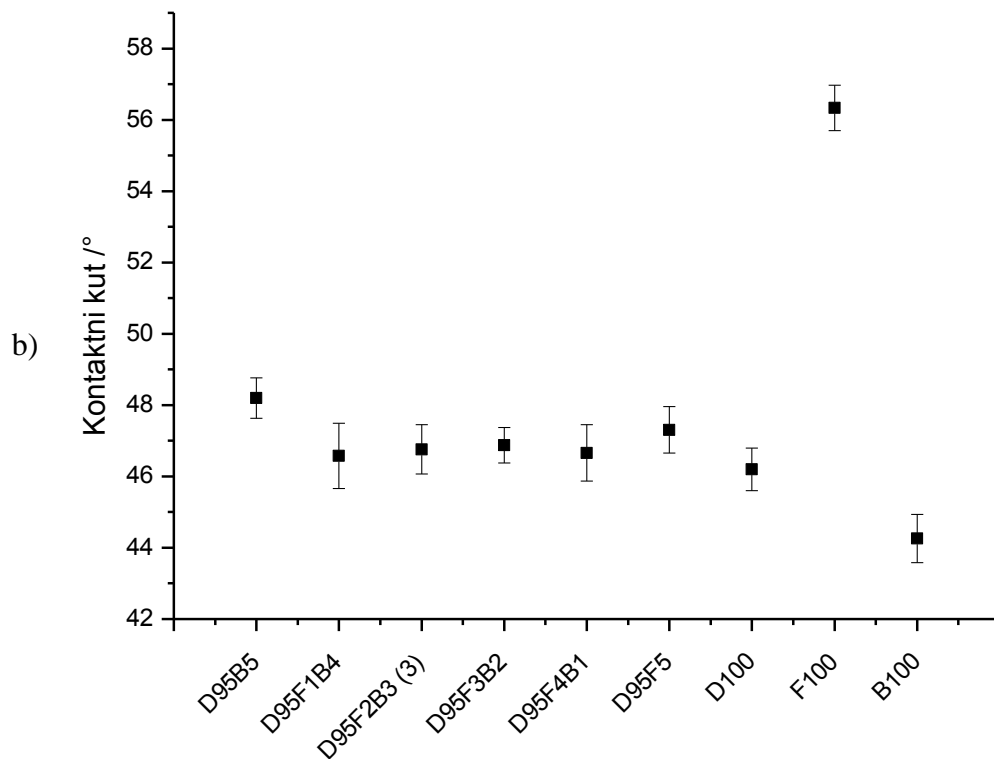
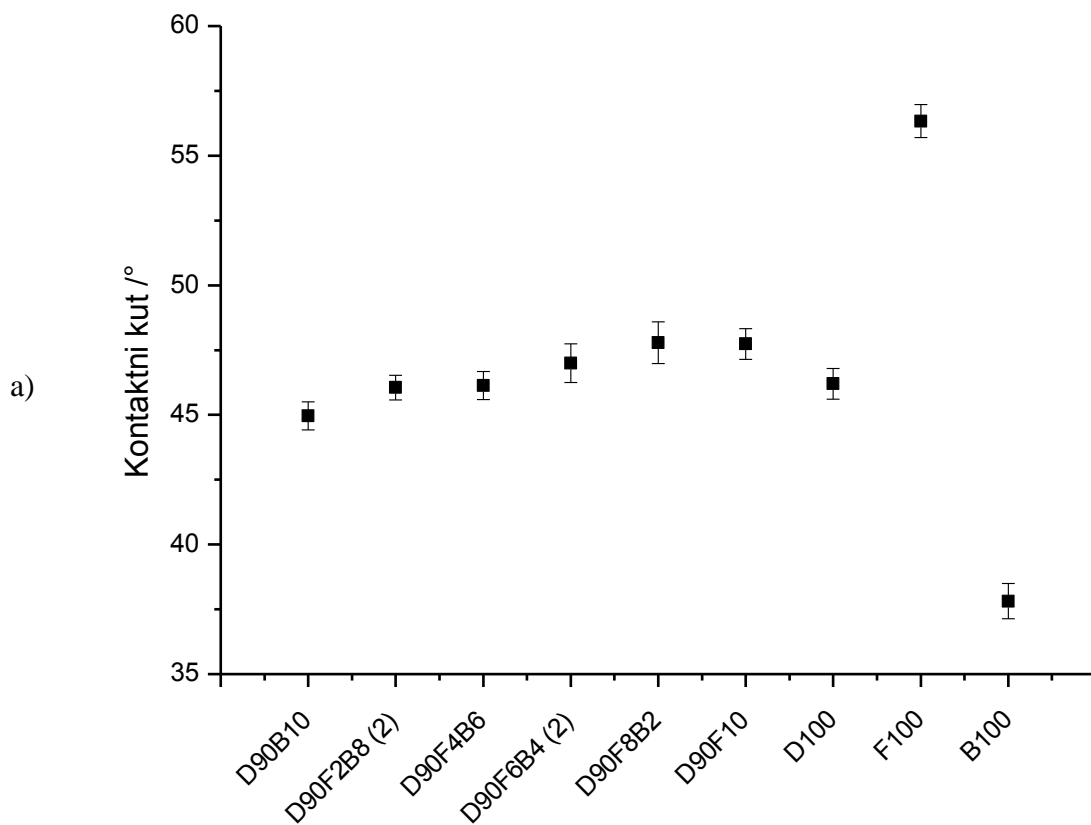
Za dvokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F10 i D90B10) vidljivo je da dodatak FABE značajno poboljšava mazivost. Međutim, u usporedbi sa smjesom s 5% FABE vrijednost promjera istrošenosti je znatno viša. U tom sustavu je dizel prisutnošću aromatskih komponenti u interakciji s molekulom FABE djelomično potisnuo njegov utjecaj što bi trebao biti razlog više vrijednosti promjera istrošenosti. Dodatkom butanola mazivost se značajno pogoršala. U usporedbi sa smjesom s 5 % butanola promjer istrošenja se neznatno smanjio.

Za trokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F8B2, D90F6B4, D90F4B6 i D90F2B8) vidljivo je da se povećanjem udjela FABE i sniženjem udjela butanola poboljšava mazivost. Za razliku od smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela uočljiv je kontinuiran trend poboljšanja mazivosti bez nekih značajnijih odstupanja. Ono što bi bilo zanimljivo izdvojiti jest sustav s 8 % FABE koji ima najbolju mazivost i to značajno ispod vrijednosti za čisti FABE. Za pouzdaniju raspravu, treba napraviti više mjerenja i uzeti u obzir mjernu nesigurnost metode.

U konačnici je vidljivo značajno odstupanje eksperimentalnih i teorijski izračunatih vrijednosti. Gledajući normu HRN EN 590, može se zaključiti da su vrijednosti promjera istrošenosti za smjese D95B5 i D95F1B4 te D90B10 iznad graničnih vrijednosti (460  $\mu\text{m}$ ) za navedenu normu te ju stoga ne zadovoljavaju. Ostale smjese se nalaze unutar granica za navedenu normu. Veliko odstupanje teorijski izračunatih od izmjerenih vrijednosti ukazuje na specifične površinske pojave u ispitivanom sustavu uzrokovane molekulskim međudjelovanjima na granici faza čvrsto / kapljevito, poput specifične adsorpcije.

#### **4.3.1.5. Kontaktni kut**

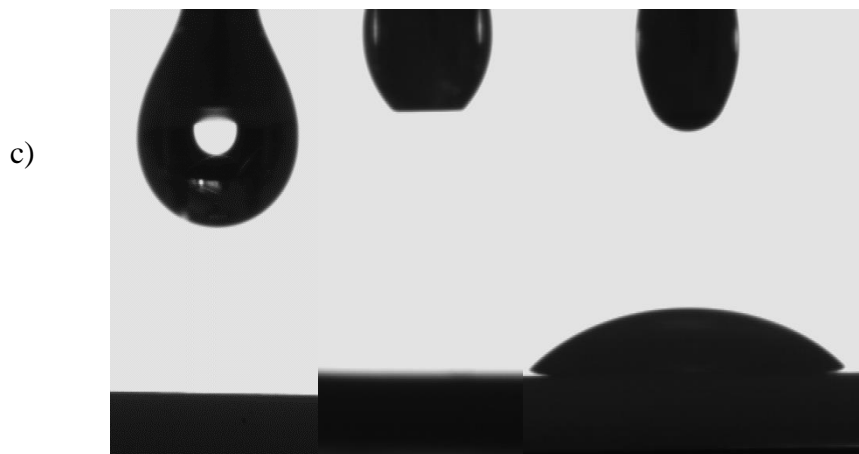
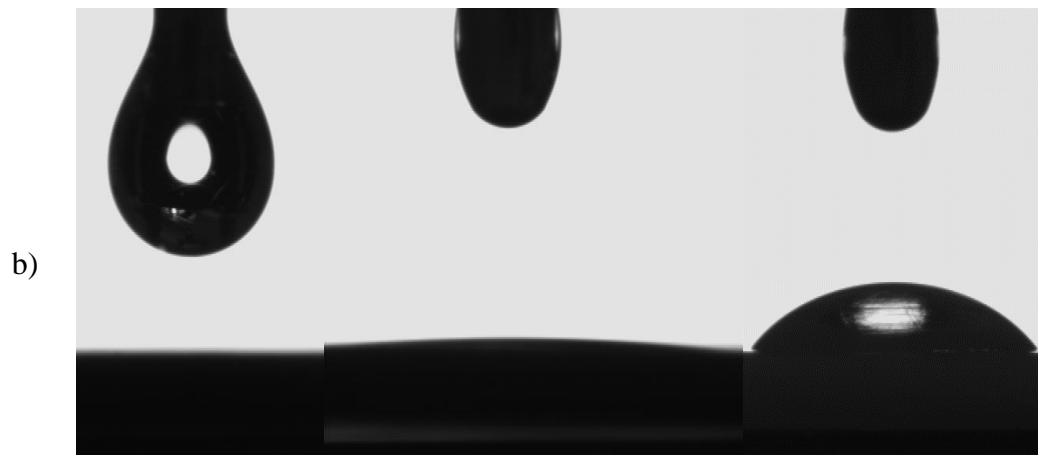
Grafički prikaz rezultata mjerenja kontaktnog kuta nalazi se na slici 4.8.



**Slika 4.8:** Kontaktni kut za: a) smjese s 90 % -tnim udjelom dizela, b) smjese s 95 % -tnim udjelom dizela na teflonskoj podlozi

Mjerenja kontaktnog kuta su rađena na metalnoj i teflonskoj podlozi pomoću goniometra (instrument za određivanje kontaktnog kuta).

Na sljedećim slikama će biti prikazan kontakt uzoraka s metalnom i teflonskom podlogom te snimljena kap.

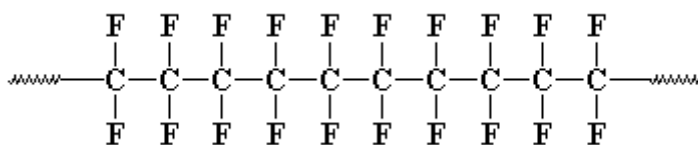




**Slika 4.9.** Snimljena kap (lijevo), kontakt kapi s metalnom (sredina) i teflonskom podlogom (desno) za: a) butanol (B100); b) FABE (F100); c) dizel (D100)

Iz gornjih slika je vidljivo da je za slučaj butanola i dizela u kontaktu s metalnom podlogom došlo do razlijevanja kapi. Razlog tome je to što je vrijednost napetosti površine za te komponente niži od kritične napetosti površine ( $\gamma_c$ ) te u kontaktu s metalnom podlogom pokazuju kontaktni kut od  $0^\circ$  ( $\cos \theta = 1$ ). Kritična napetost površine ( $\gamma_c$ ) je povezana s svojstvom kvašenja krutine. Opisuje relativni stupanj površinske energije komponente u krutom stanju.<sup>95</sup> Kako se povećava napetost površine, smanjuje se kontaktni kut zbog jačeg adsorpcijskog vezanja<sup>94</sup>. Tako u slučaju molekule FABE napetost površine poprima vrijednost iznad kritične pa je snažna adsorpcija FABE na metalnu podlogu uvjetovala potpuno kvašenje metalne podloge.

Kod kontakta FABE, dizela i butanola na teflonsku podlogu došlo je do djelomičnog kvašenja površine. Razlog za to leži u strukturi teflona.



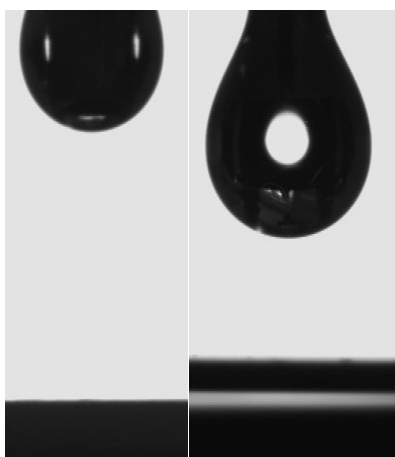
**Slika 4.10.** Struktura teflona<sup>120</sup>

Iz strukture je vidljivo da se ona sastoji od ugljikovih i fluorovih atoma. Fluorove atome karakterizira visoka elektronegativnost zbog čega imaju snažne interakcije s ugljikovim atomima u lancu. Osim toga, teflonska podloga je izuzetno hrapava te ima visoku energiju površine.<sup>121</sup> To su sve razlozi zbog kojih je politetrafluoretilen (PTFE, teflon) izrazito hidrofoban. Stoga je kontakt FABE, dizela i butanola s izrazito hidrofobnom površinom rezultirao djelomičnim kvašenjem površine. Pritom je za FABE dobiven najveći kontaktni kut, za butanol najmanji, a kontaktni kut dizela se nalazi između.

Ta pojava rezultat je toga što je u strukturi FABE prisutan dugački lanac koji pripada linoleinskoj kiselini te dva kisikova atoma, a ranija istraživanja su pokazala da se povećanjem broja atoma kisika, kao i povećanjem duljine lanca u strukturi molekule povećava i kontaktni

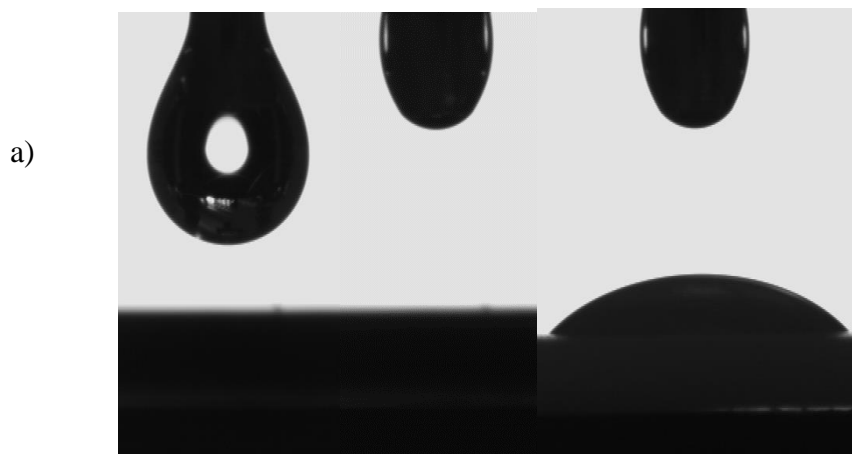
kut same molekule.<sup>122</sup> Tu je bitno naglasiti da puno veći doprinos u povećanju kontaktnog kuta ima povećanje duljine lanca, nego veći broj kisikovih atoma u strukturi.

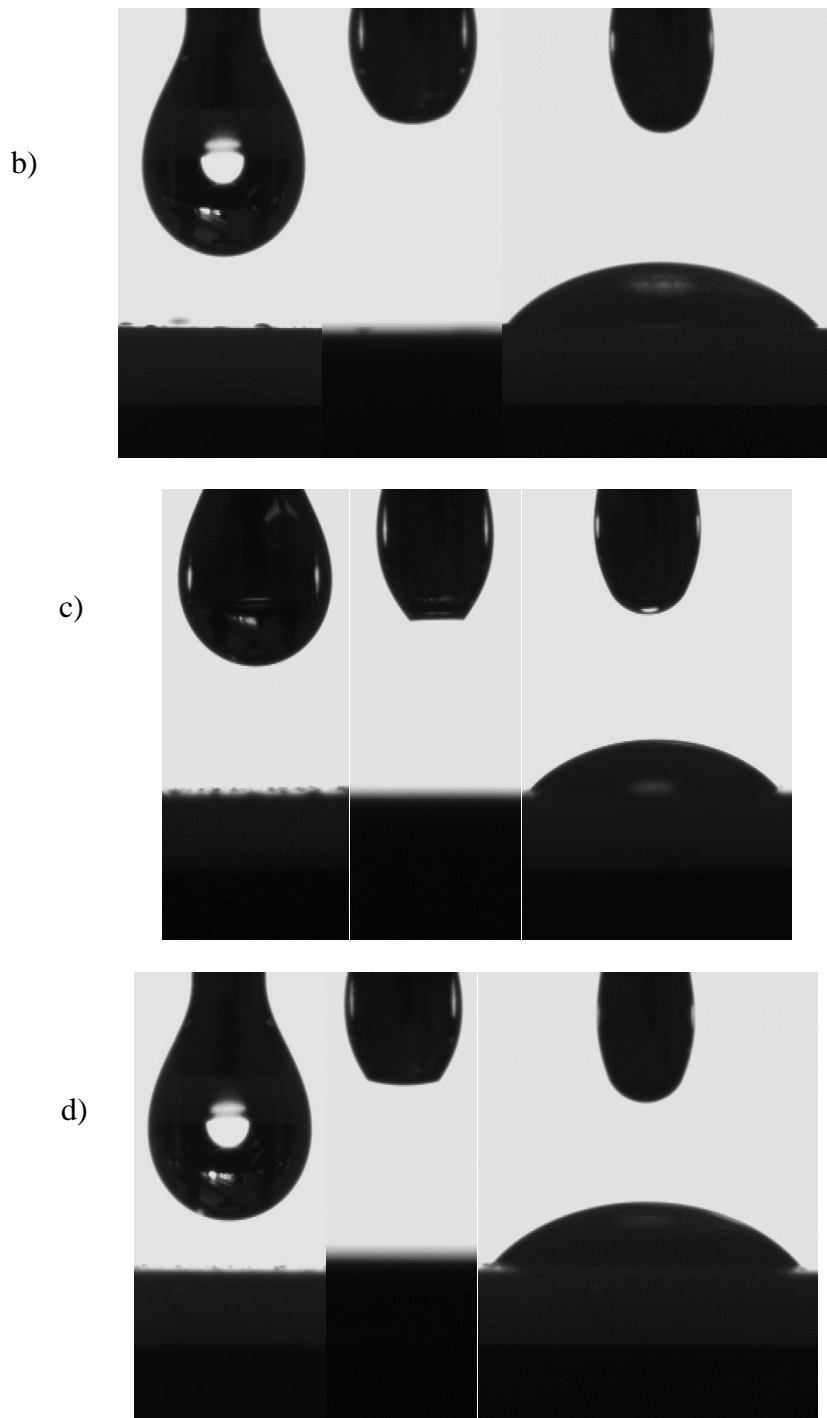
Kod dvokomponentnih smjesa s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F10 i D90B10) je vidljivo da kod smjese s 10 vol. % butanola dolazi do sniženja kontaktnog kuta za  $1,2^\circ$  u odnosu na vrijednost za čisti dizel. U takvom sustavu udio butanola je premalen da bi imao značajniji doprinos u interakciji s dizelom. Kod smjese s 10 vol. % FABE vidljiv je utjecaj dodatka FABE koji povećava kontaktni kut za  $1,5^\circ$  naspram vrijednosti za čisti dizel. U takvom sustavu i pri manjim udjelima dolaze do izražaja interakcije FABE s dizelom koje utječu na promjenu vrijednosti kontaktnog kuta.



**Slika 4.11.** Snimka kapi za D90B10 (lijevo) i D90F10 (desno)

Kod trokomponentnih smjesa s 90 % - tnim udjelom dizela (D90F8B2, D90F6B4, D90F4B6, D90F2B8) može se uočiti sljedeće. Povećanjem udjela FABE zbog prisustva kisikovih atoma dolazi do postupnog povećanja kontaktnog kuta. U tim sustavima povećanje udjela butanola nema značajnijeg utjecaja na smanjenje kontaktnog kuta.

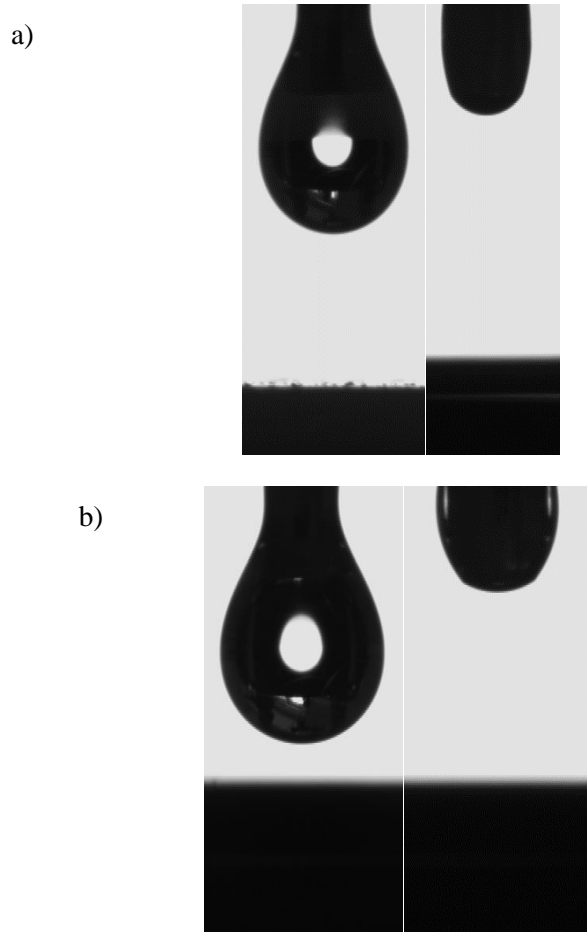




**Slika 4.12.** Snimljena kap (lijevo), kontakt kapi s metalnom (sredina) i teflonskom podlogom (desno) za: a) D90F2B8; b) D90F4B6; c) D90F6B4; d) D90F8B2

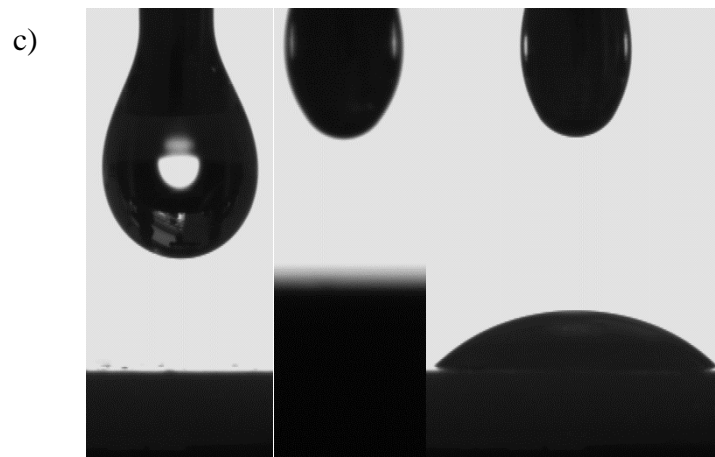
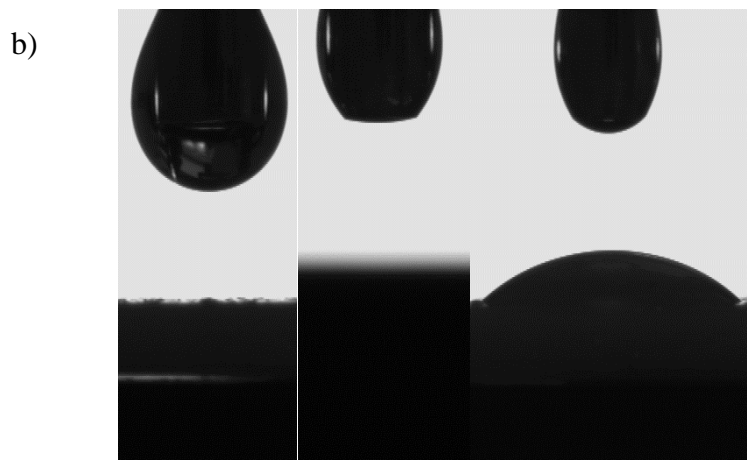
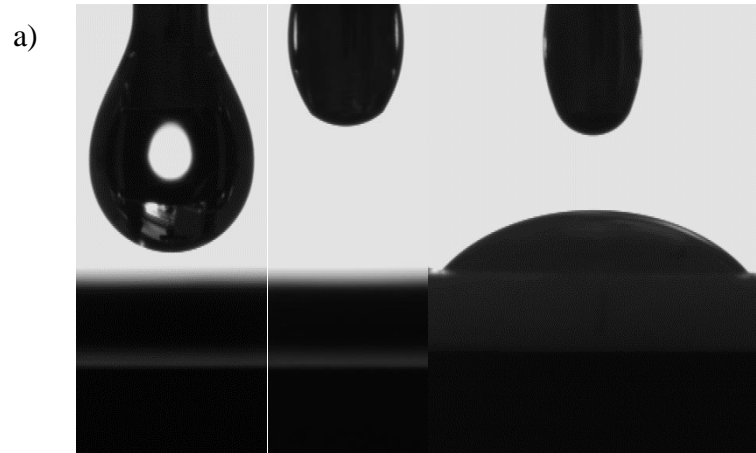
U slučaju dvokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95B5 i D95F5) vidljivo je da smjesa s 5 vol. % butanola ima veći kontaktni kut u odnosu na vrijednost za čisti dizel. U takvom sustavu butanol je, unatoč tome što ga ima u jako malom udjelu, utjecao na značajnije povećanje kontaktnog kuta. Naime, butanol je prisustvom hidroksilne grupe u svojoj strukturi u interakciji s molekulama dizela povećao hidrofilnost smjese i na taj način

povećao i kontaktni kut za tu smjesu. Kod smjese s 5 vol. % FABE kontaktni kut je viši u odnosu na vrijednost za čisti dizel. Međutim, kad se uspoređi s vrijednosti kontaktnog kuta za smjesu D90F10 izgledno je da se vrijednost kontaktnog kuta neznatno smanjila. S obzirom da su se mjerenja kontaktnog kuta za sve smjese radila dva puta, kod oba slučaja se pokazala viša vrijednost kontaktnog kuta za smjesu D95B5 u odnosu na D95F5.

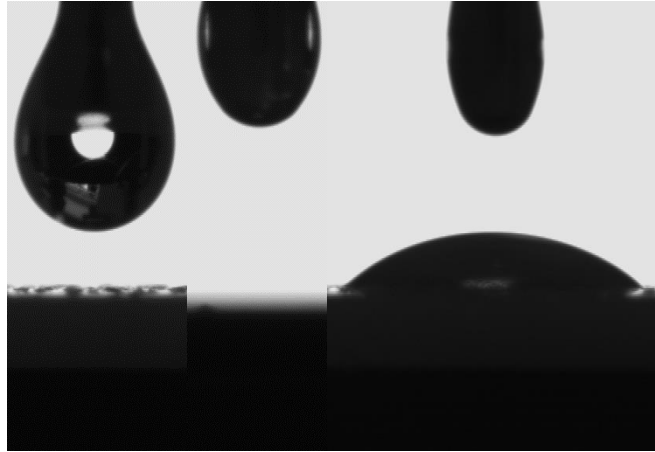


**Slika 4.13.** Snimljena kap (lijevo), kontakt kapi s metalnom podlogom (desno) za: a) D95B5; b) D95F5

Kod trokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela (D95F1B4, D95F2B3, D95F3B2, D95F4B1) vidljivo je sljedeće. Povećanjem udjela FABE kontaktni kutovi imaju slične vrijednosti. Zbog velikog udjela dizela u tim smjesama niti FABE, niti butanol svojim prisustvom i interakcijama ne uspijevaju značajnije utjecati na promjenu kontaktnog kuta.



d)

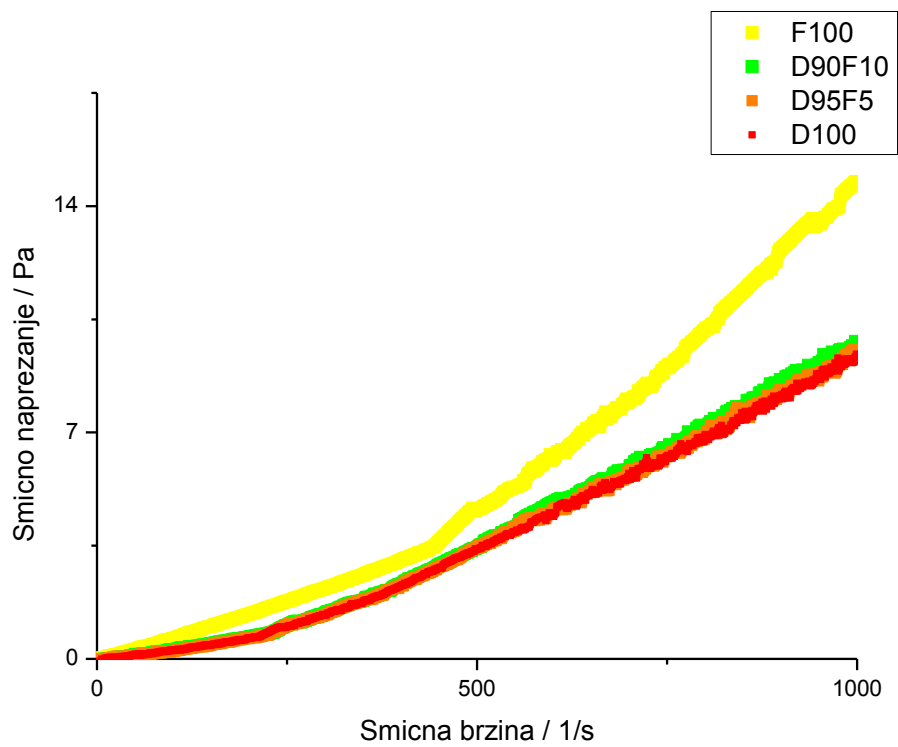
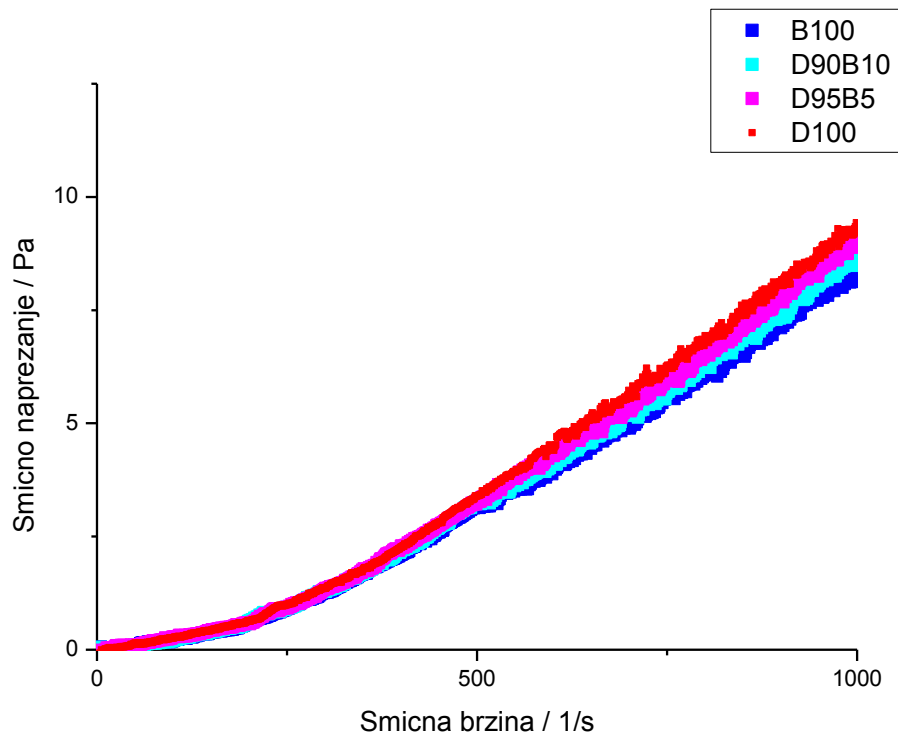


**Slika 4.14.** Snimljena kap (lijevo), kontakt kapi s metalnom (sredina) i teflonskom podlogom (desno) za: a) D95F1B4; b) D95F2B3; c) D95F3B2; d) D95F4B1

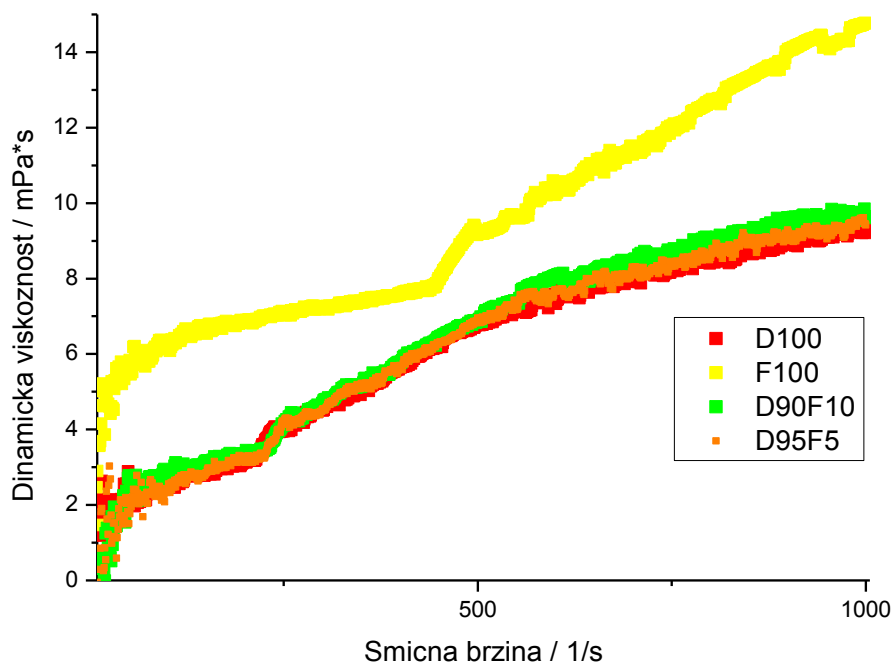
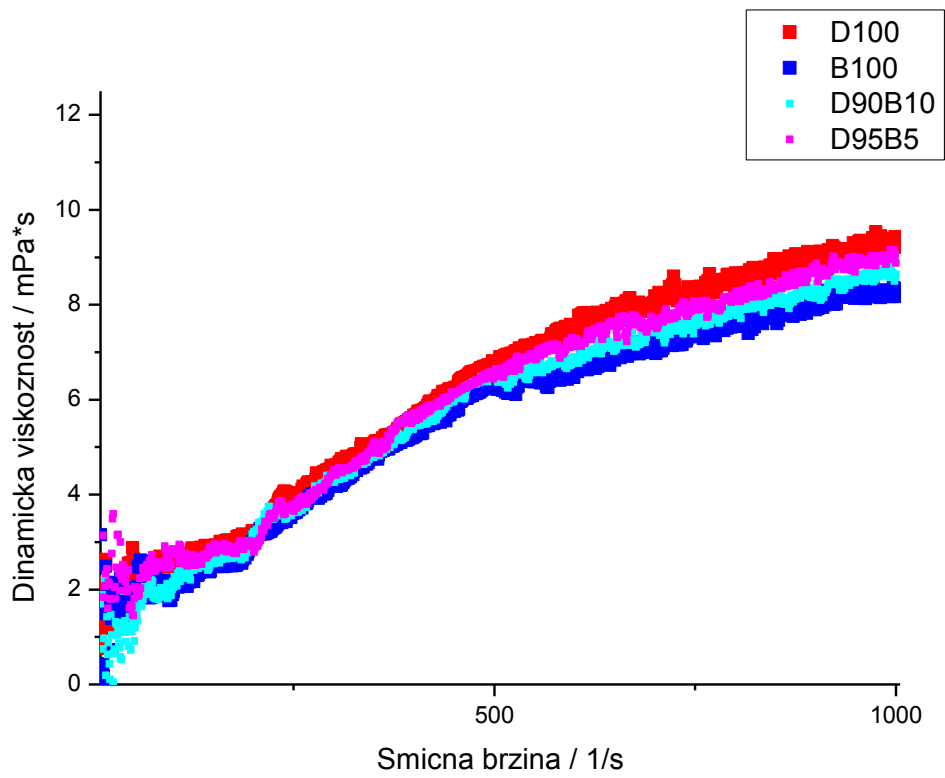
Na temelju dobivenih rezultata kontaktnog kuta može se zaključiti sljedeće. Pri udjelima dizela do 90 vol. % mali udjeli FABE svojim interakcijama u sustavu značajnije utječu na povećanje kontaktnog kuta. Za takve sustave povećanje udjela butanola nema značajnijeg utjecaja na promjenu vrijednosti kontaktnog kuta. Kod 95 % - tnog volumnog udjela dizela niti FABE, niti butanol svojim interakcijama ne utječu na promjenu kontaktnog kuta zbog dominantnog djelovanja dizela u tim sustavima.

#### **4.3.1.6. Reologija**

Na sljedećim grafovima bit će prikazani smična naprezanja i dinamička viskoznost te ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za prethodno pripravljene smjese.

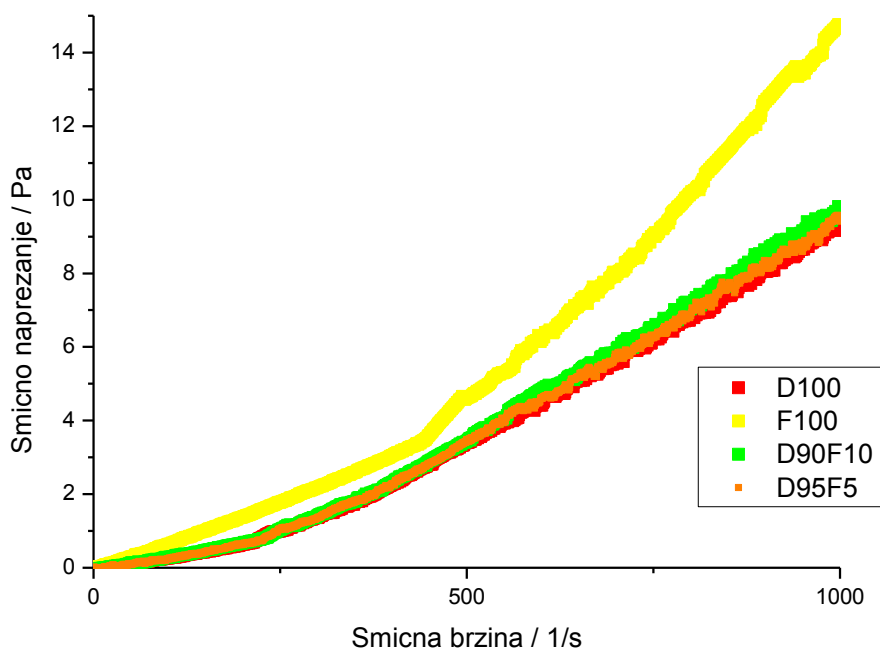
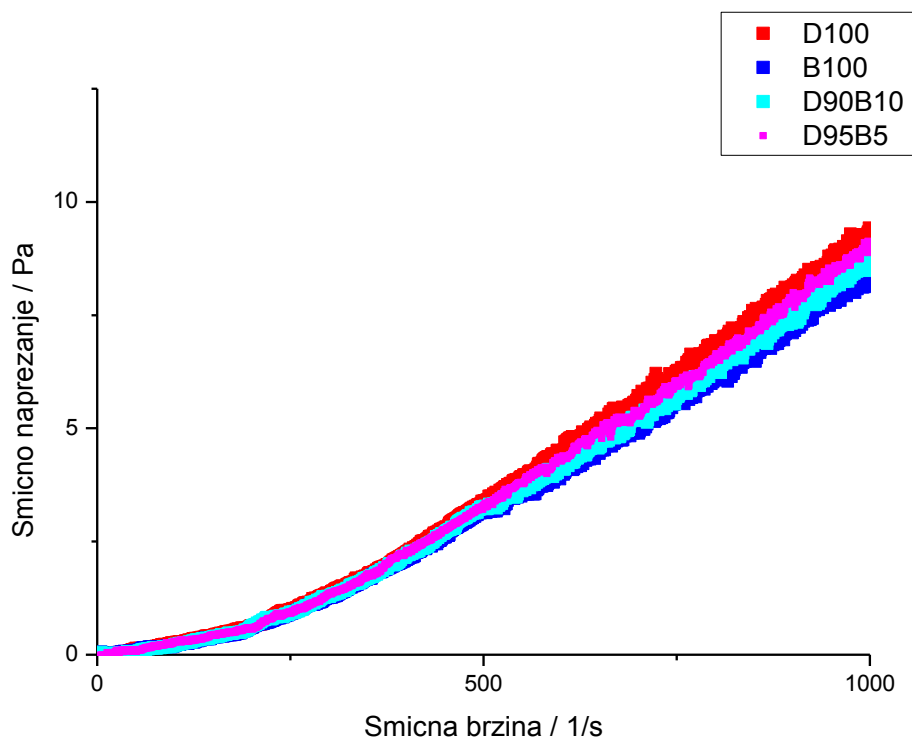


**Slika 4.15.** Grafički prikaz smičnih naprezanja za pripravljene smjese



**Slika 4.16.** Grafički prikaz dinamičke viskoznosti za pripravljene smjese





**Slika 4.17.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za pripravljene smjese

Za slučaj grafičkog prikaza smičnog naprezanja vidljivo je da najveću vrijednost smičnog naprezanja ima F100. Razlog tome leži u strukturi same molekule budući da sadrži

dvostruke veze i dva kisikova atoma, od kojih je jedan dvostruko vezan, pa je i očekivano da će trebati djelovati najvećom silom kako bi došlo do pojave naprezanja. Najmanju vrijednost ima butanol što je također uvjetovano njegovom strukturom gdje je prisutan kratak lanac i hidroksilna grupa koja ne utječe na povećanje naprezanja. Vrijednost smičnog naprezanja za dizel se zbog njegove strukture i sastava nalazi između.

Gledajući dvokomponentne smjese, vidi se da se povećanjem udjela FABE povećava i smično naprezanje što je i očekivano jer dodatak FABE zbog složenosti njegove strukture zahtijeva primjenu veće sile kako bi došlo do pojave naprezanja u takvom sustavu. Međutim, razlika smičnog naprezanja za smjesu s 5 i s 10 vol. % FABE iznosi 1,9 %.

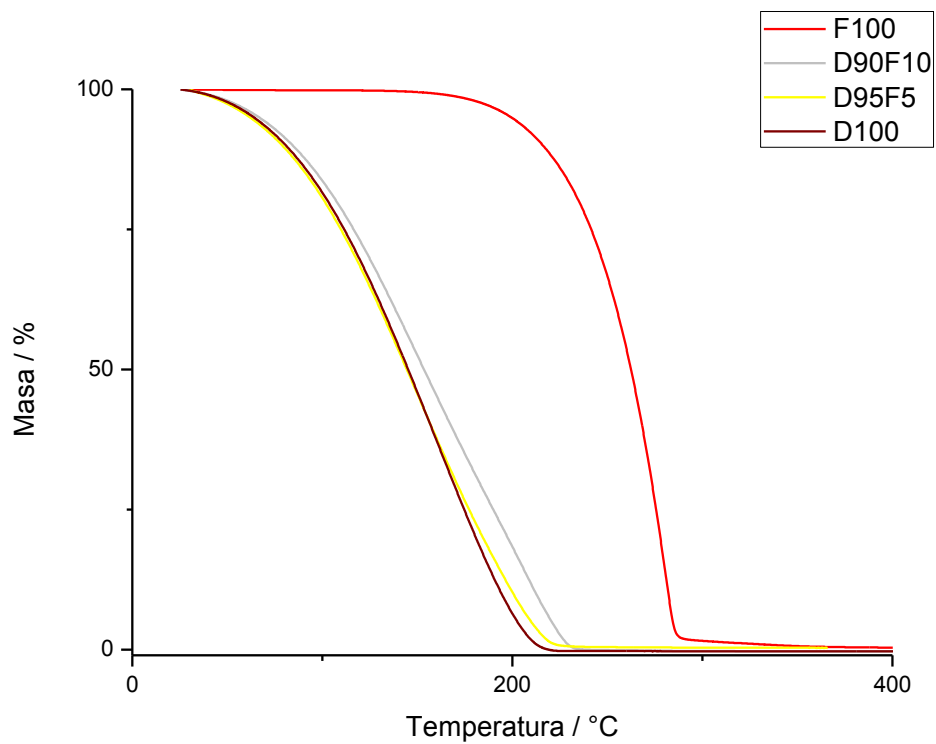
Povećanjem udjela butanola snizuje se vrijednost smičnog naprezanja što se također može pripisati njegovoj strukturi gdje se njegovim dodatkom smanjuje sila za istovrsna naprezanja u takvom sustavu. Razlika smičnih naprezanja za smjesu s 5 i s 10 vol. % butanola iznosi 2,7 %.

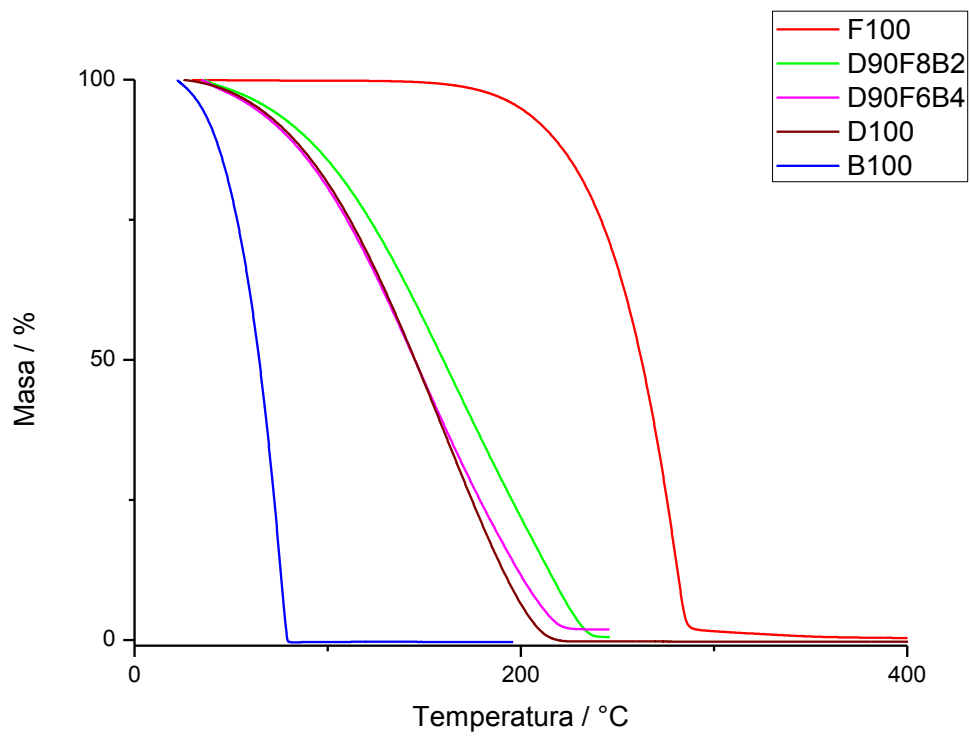
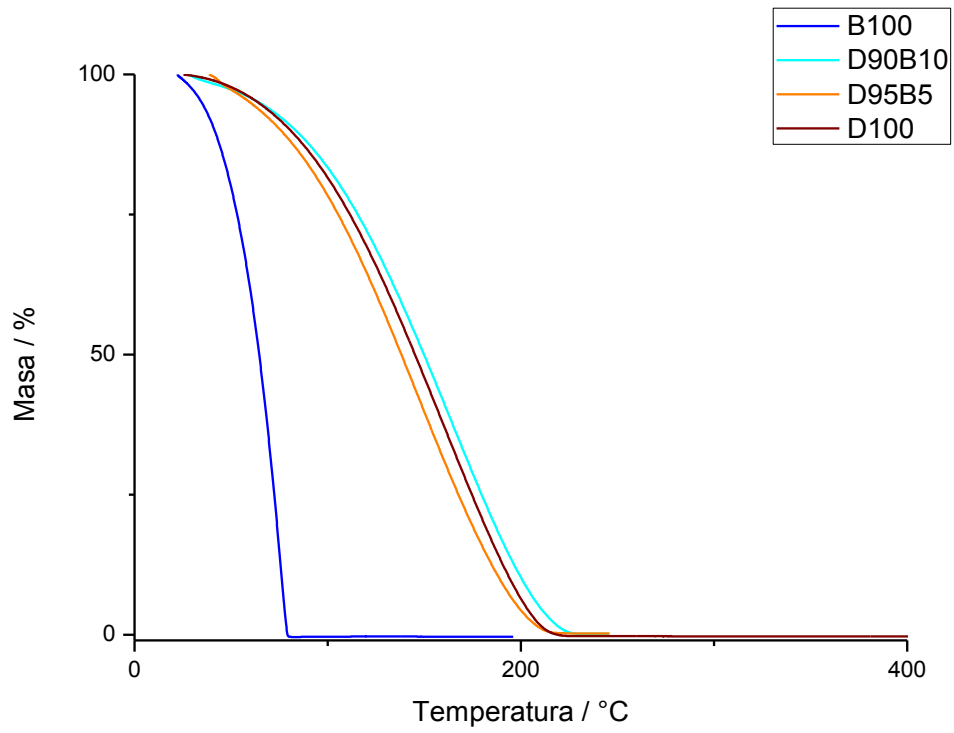
Za slučaj grafičkog prikaza dinamičke viskoznosti vidljivo je da najveću dinamičku viskoznost ima FABE, što se može pripisati njegovoj strukturi gdje je prisutna složenija molekula koja sadrži dvostruke veze pa je shodno tome potrebna i veća sila za pokretanje sloja FABE. Najmanju vrijednost dinamičke viskoznosti ima butanol, što slijedi iz njegove strukture - jednostavnija molekula gdje nisu toliko snažne interakcije pa je posljedično i manja dinamička viskoznost. Vrijednost dinamičke viskoznosti za dizel se vjerojatno zbog duljih parafinskih lanaca nalazi između.

Promatrajući dvokomponentne smjese, može se uočiti da se povećanjem udjela FABE povećava i dinamička viskoznost što je i očekivano jer FABE zbog interakcija koje formira u sustavu s dizelom zahtijeva i veću silu kojom će se pokrenuti sloj fluida. Također je vidljivo da razlika dinamičke viskoznosti između smjese s 5 i 10 vol. % FABE iznosi 1,9 %. Povećanjem udjela butanola snizuje se vrijednost dinamičke viskoznosti što je također očekivano uzevši u obzir strukturu butanola koji svojim interakcijama s dizelom smanjuje vrijednost dinamičke viskoznosti, tj. silu potrebnu za pokretanje takvog sustava. Tu je uočljivo da razlika između dinamičke viskoznosti za smjesu s 5 i 10 vol. % iznosi 2,7 %.

### 4.3.1.7. Termogravimetrijska analiza

Na sljedećim grafovima su prikazani dobiveni rezultati termogravimetrijske analize (TGA).



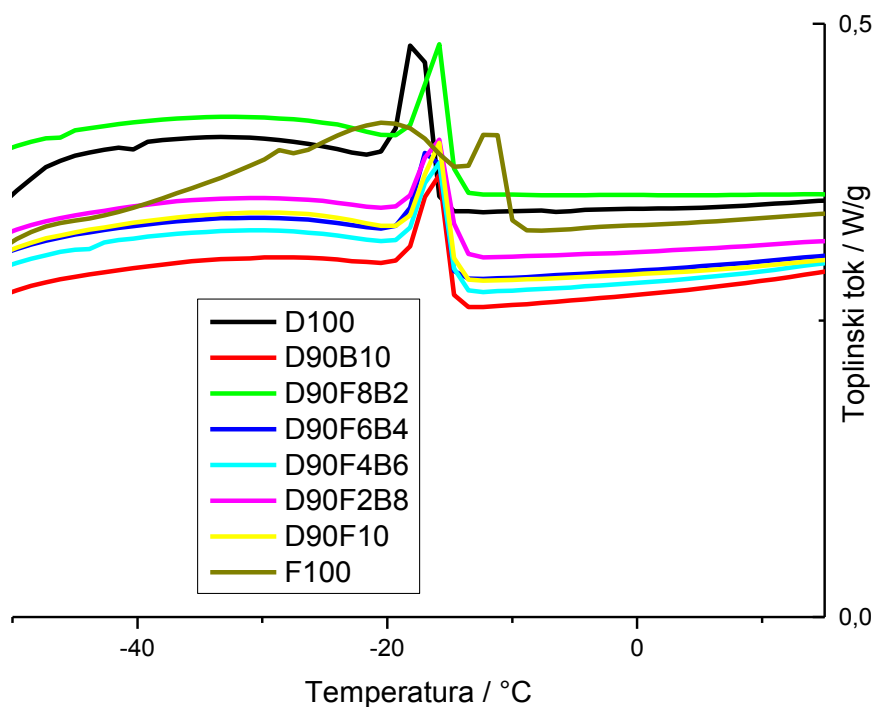


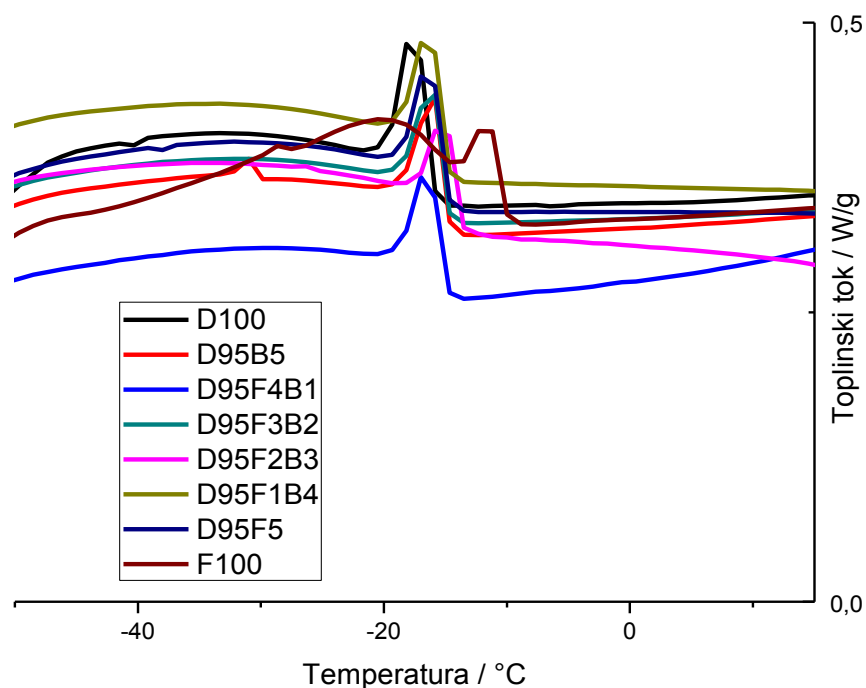
**Slika 4.18.** Rezultati TGA ispitivanja u struji dušika

Iz grafičkog prikaza je vidljivo da čisti FABE u potpunosti isparava pri temperaturi od 400 °C, butanol pri temperaturi od 80 °C, a dizel pri temperaturi od 240 °C. Za dvokomponentne smjese dizel – butanol i dizel – FABE (D90F10, D90B10, D95F5, D95B5) uočava se da dodatkom FABE dolazi do povećanja temperature na kojoj dolazi do potpunog isparavanja smjese. Razlog tome leži u strukturi FABE gdje povećanje duljina lanca i smanjenje broja dvostrukih veza utječu na povećanje temperature isparavanja<sup>123</sup>. Tako je temperatura potpunog isparavanja za smjesu s 10 % FABE nešto viša u odnosu na smjesu s 5 % FABE. Dodatkom butanola dolazi do sniženja temperature isparavanja smjese. Kod trokomponentnih smjesa (D90F8B2 i D90F6B4) povećanje udjela FABE, uz smanjenje udjela butanola utječe na povećanje temperature isparavanja smjese. Istraživanja su pokazala da kisik vezan za karboksilnu grupu pridonosi znatnijoj hlapljivosti smjese naspram situacije kad je vezan za hidroksilnu grupu<sup>124</sup>.

#### 4.3.1.8. DSC

Rezultati mjerenja za DSC nalaze se na slici 4.19.





**Slika 4.19.** Rezultati DSC ispitivanja; brzina promjene temperature  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Iz grafičkog prikaza krivulje hlađenja je vidljivo da čisti dizel ima jedan izraziti vrh kristalizacije (dugolančanih parafina) s maksimumom na  $-18,2 \text{ °C}$ . U slučaju čistog FABE mogu se uočiti dva vrha, jedan na temperaturi od  $-12,3 \text{ °C}$ , a drugi na  $-20,5 \text{ °C}$ . Prvi pik predstavlja zasićene komponente, a drugi nezasićene. Čisti butanol ne kristalizira u definiranom temperaturnom području.

Kod dvokomponentnih smjesa s 90 % - tnim udjelom dizela vidljivo je da dodatak FABE ili butanola neznatno povećava temperaturu kristalizacije za te smjese. Za slučaj FABE to se može pripisati činjenici da u svojoj strukturi sadrži velik udio zasićenih komponenti koje kristaliziraju na višoj temperaturi pa sukladno tome u interakciji s dizelom utječe na povišenje temperature kristalizacije smjese. Butanol zbog polarosti, niskog tlaka i topline isparavanja također utječe na povišenje temperature kristalizacije smjese.

Kod trokomponentnih smjesa s 90 % - tnim udjelom dizela povećanje udjela FABE, uz sniženje udjela butanola neznatno povišuje temperaturu kristalizacije smjesa. Obje komponente u takvom sustavu doprinose povećanju temperature kristalizacije, a razlike nisu izražene zbog toga što su prisutne u razmjerno malim udjelima.

Kod dvokomponentnih smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela također se može uočiti da dodatkom FABE ili butanola dolazi do neznatnog povećanja temperaturu kristalizacije. U usporedbi sa smjesama s 90 % - tnim udjelom dizela ne uočavaju se značajne razlike u vrijednostima kristalizacije.

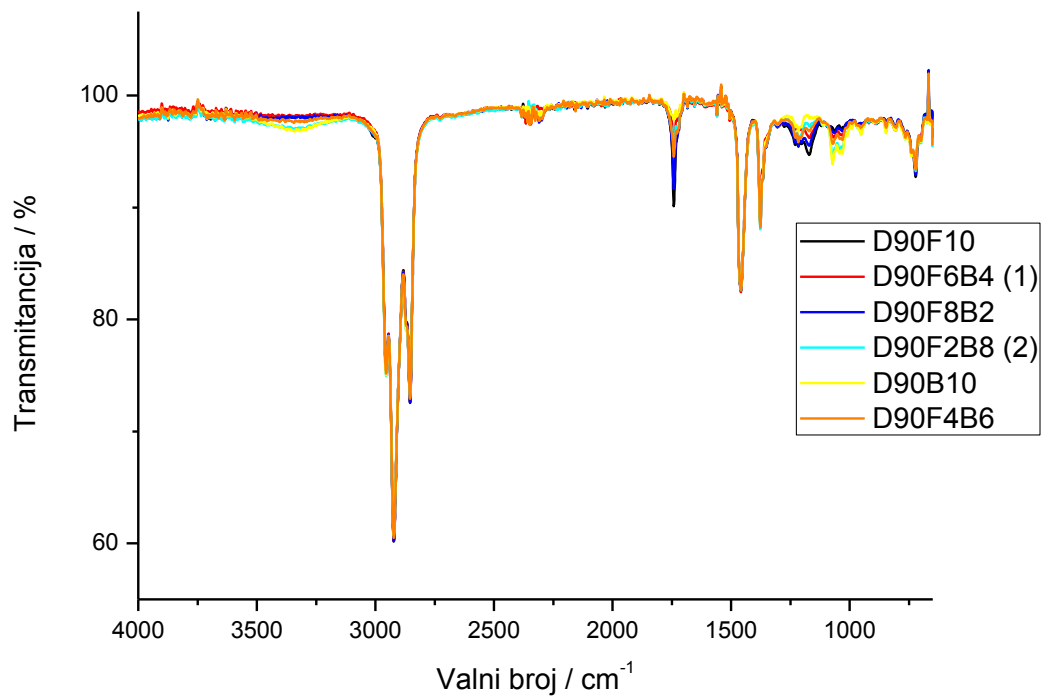
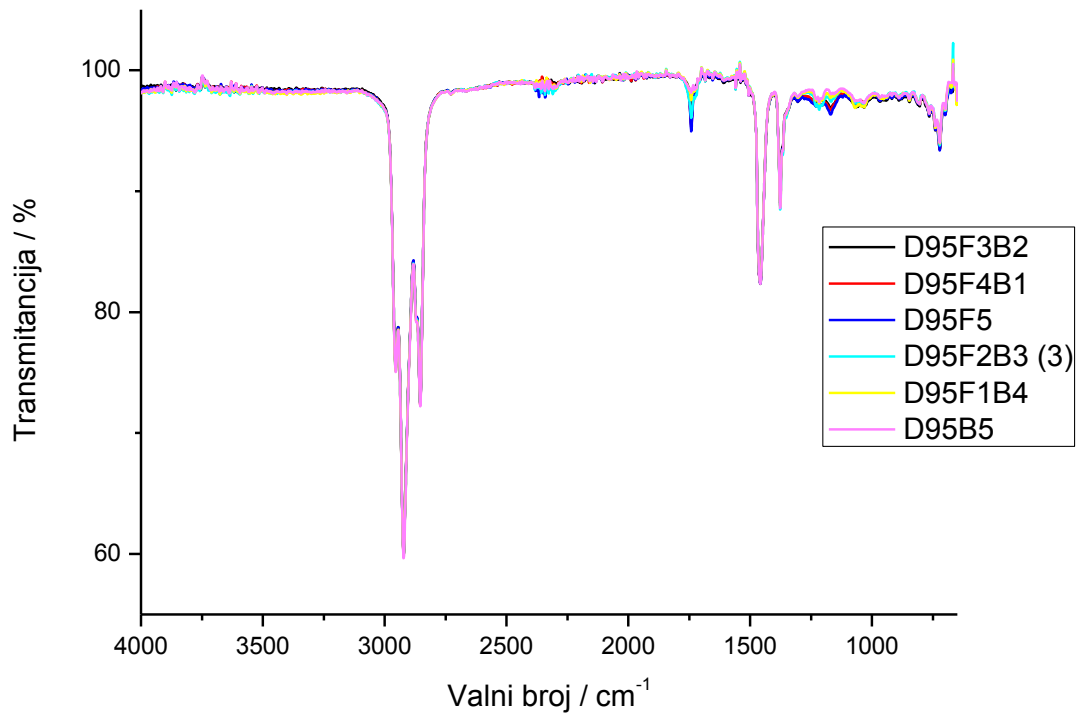
**Tablica 4.3.** Temperature maksimuma kristalizacije i entalpije kristalizacije za priredene smjese

Smjesa	Temperatura maksimuma kristalizacije / °C	Entalpija kristalizacije / W/g
D100	-18,2	29,2
D90B10	-15,8	22,4
D90F8B2	-15,8	30,9
D90F6B4	-17,0	24,7
D90F4B6	-15,8	23,9
D90F2B8	-15,8	26,0
D90F10	-15,8	24,6
F100	-12,3	30,6
	-20,5	
D95B5	-15,8	27,2
D95F4B1	-17,0	22,8
D95F3B2	-15,8	28,4
D95F2B3	-15,8	27,4
D95F1B4	-17,0	31,6
D95F5	-17,0	28,9

Za trokomponentne smjese s 95 % - tnim udjelom dizela povećanje udjela FABE, uz smanjenje udjela butanola, neznatno povisuje temperaturu kristalizacije smjesa. U usporedbi sa smjesama s 90 % - tnim udjelom dizela nisu vidljive neke značajne razlike u vrijednostima.

#### 4.3.1.9. FTIR

Rezultati analize na FTIR - u nalaze se na slici.



**Slika 4.20:** Rezultati FTIR ispitivanja



Za dvokomponentne i trokomponentne smjese s 95 % - tnim udjelom dizela može se uočiti izostanak širokog pika na  $3200\text{ cm}^{-1}$  koji je karakterističan za OH skupinu. To je rezultat izvrsne mješljivosti sustava koja omogućuje da do udjela od 5 vol. % butanola spektrometar ne detektira njegovu prisutnost. Također nije vidljiv odziv butanola na  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Kod signala na  $1716\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnog za estersku grupu, vidljivo je povećanje intenziteta signala s povećanjem udjela FABE. To je i očekivano jer od svih komponenti u sustavu jedino FABE ima estersku grupu pri čemu molekula nije potisnuta interakcijama dizela i butanola.

Za dvokomponentne i trokomponentne smjese s 90 % - tnim udjelom dizela može se uočiti pojava širokog pika na  $3200\text{ cm}^{-1}$  i to za smjese koje sadrže više od 5 vol. % butanola. To znači da u takvim sustavima butanola ima u dovoljnom udjelu pri kojem se može i detektirati na FTIR – u. Taj pik se povećava s povećanjem udjela butanola. Kod signala na  $1716\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnog za estersku grupu, vidljivo je povećanje intenziteta signala s povećanjem udjela FABE kao i u slučaju smjesa s 95 % - tnim udjelom dizela. To je i očekivano jer od svih komponenti u sustavu jedino FABE ima estersku grupu.

## 5.ZAKLJUČAK

Ispitivanje utjecaja molekulskih međudjelovanja na svojstva mješavina obnovljivog i mineralnog dizelskog goriva pokazalo je sljedeće:

1. na gustoću smjesa veći utjecaj ima FABE nego butanol zbog dugačkog lanca u strukturi molekule FABE i nezasićenih dvostrukih veza koje u trokomponentnom sustavu s butanolom i dizelom interakcijama rezultiraju povećanjem gustoće smjesa
2. na kinematičku viskoznost smjesa značajno je međudjelovanje između esterske i hidroksilne grupe kod molekula FABE i butanola; osim toga, povećanju kinematičke viskoznosti pogoduje i duljina „alkoholnog“ i „kiselinskog“ segmenta u molekuli FABE te broj dvostrukih veza
3. na točku filtrabilnosti ne utječu dodatak butanola niti FABE
4. dodatak FABE značajno poboljšava mazivost čemu posebno pogoduje butilni dio estera, butanol zbog hidroksilne grupe u trokomponentnim sustavima značajno

pogoršava mazivost; snažna međudjelovanja esterske i hidroksilne skupine uvjetuju oscilacijama vrijednosti promjera istrošenja za trokomponentne sustave

5. za smjese s 90% - tnim udjelom dizela dodatak FABE je utjecao na povećanje vrijednosti kontaktnog kuta, dok ga je dodatak butanola neznatno smanjio; za 95% - tne smjese dodatak FABE je snizio vrijednost kontaktnog kuta – dominantno međudjelovanje dizela u sustavu
6. dodatak FABE uvjetovao je povećanje smičnih naprezanja u sustavima u kojima se nalazio – veća sila potrebna za naprezanje uvjetovana njegovom strukturom; dodatak butanola snižava smično naprezanje, ali je u sustavu s dizelom djelovanje molekule FABE dominantnije
7. dodatak FABE povećava toplinsku postojanost sustava – dugačak lanac u molekuli zajedno s većim stupnjem zasićenosti pogoduje višoj temperaturi na kojoj dolazi do izgaranja smjese; dodatak butanola snižava temperaturu – stvara reaktivniji sustav koji reagira pri nižoj temperaturi
8. dodatak FABE ili butanola neznatno mijenja temperaturu kristalizacije smjesa

Uspoređujući rezultate dobivene ispitivanjem odgovarajućim metodama i vrijednosti navedene u normi o kvaliteti dizelskog goriva HRN EN 590 slijedi da pripremljene smjese nisu zadovoljile neke potrebne vrijednosti koje zahtjeva norma. Razlog tome jest činjenica da je za namješavanje korišteno dizelsko gorivo bez aditiva.

Ovako pripremljene mješavine bi se mogle koristiti u motorima s unutarnjim izgaranjem pod uvjetom da se namješavaju s aditiviranim dizelskim gorivom koji će potrebne karakteristike dovesti na odgovarajuće vrijednosti definirane normom.

U konačnici, prije njihove primjene u motorima s unutarnjim izgaranjem potrebno je provesti istraživanje za druga važna neistražena svojstva (primjerice cetanski broj) te ispitati njihov utjecaj na okoliš (emisije ispušnih plinova).

## 6. POPIS SIMBOLA

vol. % - volumni udio

ABE (engl. *Acetone-butanol-ethanol*) – aceton-butanol-etanol fermentacija

ASTM - engl. American Society for Testing and Materials – Američko društvo za ispitivanja i materijale

B – butanol (*n* – butanol)

BMEP (engl. Break Mean Effective Pressure) – srednje efektivni tlak kočenja

BSFC (engl. Brake specific fuel consumption) – specifična potrošnja goriva

CB – cetanski broj

CFPP (engl. Cold Filter Plugging Point) – točka filtrabilnosti

CP (engl. Cloud Point) – točka zamućenja

D – dizelsko goriva

DSC (engl. Differential scanning calorimetry) – diferencijalna pretražna kalorimetrija

EN – europska norma

F – butilni ester masnih kiselina

FAME (engl. Fatty acid methyl esters) – metilni esteri masnih kiselina

FAEE (engl. Fatty acid ethyl esters) – etilni esteri masnih kiselina

FABE (engl. Fatty acid buthyl esters) – butilni esteri masnih kiselina

FTS (engl. Fischer Tropsch Synthesis) – Fischer Tropschova sinteza

HFRR (engl. High Frequency Reciprocating Rig) – vibracijski uređaj visoke frekvencije

HRN – hrvatska norma

IMEP (engl. Indicated Mean Effective Pressures) – srednje indicirani tlak motora

ISO (engl. International Organization for Standardization) – Međunarodna organizacija za standardizaciju

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

ppm (engl. parts per million) – dijelova na milijun (koncentracija)

TGA (engl. Thermogravimetric analysis) – termogravimetrijska analiza

$t_v$  - temperatura vrelišta

## 7. LITERATURA

1. Gullison RE, Frumhoff PC, Canadell JG, Field CB, Nepstad DC, Hayhoe K, Avissar R, Curran LM, Friedlingstein P, Jones CD, Nobre C. Tropical forests and climate policy. *Science* 2007; 316: 985–986.
2. D.Gopal ,R.Thippa Reddy: Exploitation of Conventional Energy Resources–Impacts on Environment–A legal Strategy for Sustainable Development, 2015 4th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications Volume 82 of IPCBEE (2015)
3. Petra Patakova, Daniel Maxa, Mojmir Rychtera, Michaela Linhova, Petr Fribert, Zlata Muzikova, Jakub Lipovsky, Leona Paulova, Milan Pospisil, Gustav Sebor and Karel Melzoch (August 1st 2011). Perspectives of Biobutanol Production and Use, Biofuel's Engineering Process Technology, Marco Aurélio dos Santos Bernardes, IntechOpen, DOI: 10.5772/16464.
4. <http://www.izvorienergije.com/biogoriva.html> (pristupljeno 26.5.2019.)
5. [http://www.energetika.potrosac.hr/images/pdf/BIOMASA\\_KAO\\_IZVOR\\_ENERGIJE\\_I\\_ENERGETSKA\\_UCINKOVITOST\\_OBITELJSKIH\\_KUCA.pdf](http://www.energetika.potrosac.hr/images/pdf/BIOMASA_KAO_IZVOR_ENERGIJE_I_ENERGETSKA_UCINKOVITOST_OBITELJSKIH_KUCA.pdf) (pristupljeno 26.5.2019.)
6. <https://www.studentenergy.org/topics/biofuels> (pristupljeno 26.5.2019.)
7. [http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web\\_sites/02-03/biofuels/what\\_biodiesel.htm](http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm) (pristupljeno 30.5.2019.)
8. Sinčić D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I, *Kem. Ind.* 63 (1-2) (2014) 19-31
9. Bharathiraja, B. *i ostali*. Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68**, 788–807 (2017).
10. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Butanol\\_isomers.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Butanol_isomers.PNG) (pristupljeno 1.6.2019.)
11. Kumar, M.; Goyal, Y.; Sarkar, A.; Gayen, K. Comparative Economic Assessment of ABE Fermentation Based on Cellulosic and Non-Cellulosic Feedstocks. *Appl. Energy* **2012**, 93, 193–204. [CrossRef]

12. Jurgens, G.; Survase, S.; Berezina, O.; Sklavounos, E.; Linnekoski, J.; Kurkijärvi, A.; Väkevä, M.; van Heiningen, A.; Granström, T. Butanol Production from Lignocellulosics. *Biotechnol. Lett.* **2012**, *34*, 1415–1434. [[CrossRef](#)]
13. Kamiński, W.; Tomczak, E.; Górak, A. Biobutanol-production and purification methods. *Biobutanol-metody wytwarzania i oczyszczania. Ecol. Chem. Eng. Sci.* **2011**, *18*, 31–37.
14. Ndaba, B.; Chiyanzu, I.; Marx, S. N-Butanol Derived from Biochemical and Chemical Routes: A Review. *Biotechnol. Rep.* **2015**, *8*, 1–9. [[CrossRef](#)]
15. Rose, A.H. *Industrial Microbiology*; Butterworths: London, UK, 1961.
16. Zeikus, J.G. Chemical and fuel production by anaerobic bacteria. *Annu. Rev. Microbiol.* **1980**, *34*, 423–464. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Jones, T.J.; Woods, D.R. Solvent production. In *Clostridia*; Minton, N.P., Clarke, D.J., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1989; pp. 105–144.
18. Johnson, M.J.; Peterson, W.H.; Fred, E.B. Oxidation and reduction relations between substrate and products in the acetone-butylalcohol fermentation. *J. Biol. Chem.* **1931**, *91*, 569–591.
19. Bahl, H.; Andersch, W.; Braun, K.; Gottschalk, G. Effect on pH and butyrate concentration on the production of acetone and butanol by *Clostridium acetobutylicum* growing in a continuous culture. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1982**, *14*, 17–20. [[CrossRef](#)]
20. Fond, O.; Matta-Ammouri, G.; Petitdemange, H.; Engasser, J.M. The role of acids on the production of acetone and butanol by *Clostridium acetobutylicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1985**, *22*, 195–200. [[CrossRef](#)]
21. Bowles, L.K.; Ellefson, W.L. Effects of butanol on *Clostridium acetobutylicum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *50*, 1165–1170. [[PubMed](#)]
22. Činjenice o biodizelu. Dostupno na: [http://www.izvorienergije.com/energija\\_cinjenice/cinjenice\\_biodizel.html](http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html).
23. Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M. & Ednildo, A. Biodiesel: An Overview. **16**, 1313–1330 (2005).
24. Faraguna, F., Racar, M., Glasovac, Z. & Jukić, A. Correlation method for conversion determination of biodiesel obtained from different alcohols by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. (2017). doi:10.1021/acs.energyfuels.6b02855
25. Bez naslova. Dostupno na: <https://metaefficient.com/uncategorized/biodiesel-faq.html>.
26. Bouaid, A., El boulifi, N., Hahati, K., Martinez, M. & Aracil, J. Biodiesel production

- from biobutanol. Improvement of cold flow properties. *Chem. Eng. J.* **238**, 234–241 (2014).
27. Sun, Y. *i ostali*. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol and 1-butanol conditions. *Fuel* **135**, 530–536 (2014).
28. Sánchez, M., Bergamin, F., Peña, E., Martínez, M. & Aracil, J. A comparative study of the production of esters from Jatropha oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. *Fuel* **143**, 183–188 (2015).
29. Verma, P., Sharma, M. P. & Dwivedi, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **56**, 319–333 (2016).
30. Janović, Z. Nafta. u *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi* (ur. Jukić, A.) 61–86 (Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011).
31. Sertić-Bionda, K. *Procesi prerade nafte - predavanja.* (2006).
32. Sinčić, D. *Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje.* (PREHRAMBENO - BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET, 2008).
33. Struna | Hrvatsko strukovno nazivlje. Dostupno na: <http://struna.ihjj.hr/search-do/?q=mazivost&naziv=1&polje=0#container>.
34. *Uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva i načinu praćenja i izvješćivanja te metodologiji izračuna emisija stakleničkih plinova u životnom vijeku isporučenih goriva i energije.* (2017).
35. Schuchardt, U., Sercheli, R. & Matheus, R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **9**, 199–210 (1998).
36. Levec, J. Transesterification of canola , palm , peanut , soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **123**, 108–120 (2014).
37. Bevilacqua, A., Aragão-leoneti, V., Valle, S., Borges, W. & Oliveira, D. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renew. Energy* **45**, 138–145 (2012).
38. Racar, M. Djelotvornost novih gvanidinskih katalizatora i optimiranje procesa dobivanja biodizela metodom odzivnih površina. (Sveučilište u Zagrebu, 2014).
39. Hongjuan Liu, Genyu Wang and Jianan Zhang (March 20th 2013). The Promising Fuel-Biobutanol, Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques, Zhen Fang, IntechOpen, DOI: 10.5772/52535

40. Lee, S.Y.; Park, J.H.; Jang, S.H.; Nielsen, L.K.; Kim, J.; Jung, K.S. Fermentative butanol production by clostridia. *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *101*, 209–228. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Zverlov, V.V.; Berezina, O.; Velikodvorskaya, G.A.; Schwarz, W.H. Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: Use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 587–597. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*; Chemical Industry Press: Beijing, China; Springer Science Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 2014.
43. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Cotta, M.A. Butanol production from wheat straw hydrolysate using *Clostridium beijerinckii*. *Bioprocess Biosys. Eng.* **2007**, *30*, 419–427. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Dien, B.; Hector, R.E.; Cotta, M.A. Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part I—Use of barley straw hydrolysate. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 559–565. [[CrossRef](#)]
45. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Hector, R.E.; Dien, B.; Hughes, S.; Liu, S.; Iten, L.; Bowman, M.J.; Sarath, G.; Cotta, M.A. Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part II—Use of corn stover and switchgrass hydrolysates. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 566–571. [[CrossRef](#)]
46. Beata Kolesinska, Justyna Fraczyk, Michal Binczarski, Magdalena Modelska, Joanna Berlowska, Piotr Dziugan, Hubert Antolak, Zbigniew J. Kaminski, Izabela A. Witonska and Dorota Kregiel: Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production: Trends and Perspectives , *Materials* 2019, *12*(3), 350
47. Qureshi, N.; Ezeji, T.C.; Ebener, J.; Dien, B.S.; Cotta, M.A.; Blaschek, H.P. Butanol production by *Clostridium beijerinckii*. Part I: Use of acid and enzyme hydrolyzed corn fiber. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5915–5922. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Hector, R.E.; Hughes, S.R.; Cotta, M.A. Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using *Clostridium beijerinckii*: Part I—batch fermentation. *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 168–175. [[CrossRef](#)]
49. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Hector, R.E.; Cotta, M.A. Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using *Clostridium*

- beijerinckii: Part II—Fed batch fermentation *Biomass Bioenergy* **2008**, 32, 176–185. [[CrossRef](#)]
50. Qureshi, N.; Saha, B.C.; Hector, R.E.; Cotta, M.A. Removal of fermentation inhibitors from alkaline peroxide pretreated and enzymatically hydrolyzed wheat straw: Production of butanol from hydrolysate using *Clostridium beijerinckii* in batch reactors. *Biomass Bioenergy* **2008**, 32, 1353–1358. [[CrossRef](#)]
51. Mariano, A.P.; Costa, C.B.B.; Angelis, D.F.; Filho, F.M.; Atala, D.I.P.; Maciel, M.R.W.; Filho, R.M. Optimisation of a continuous flash fermentation for butanol production using the response surface methodology. *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, 88, 562–571. [[CrossRef](#)]
52. Zheng, Y.N.; Li, L.Z.; Xian, M.; Ma, Y.J.; Yang, J.M.; Xu, X.; He, D.Z. Problems with the microbial production of butanol. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, 36, 1127–1138. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Kumar, M.; Gayen, K. Developments in biobutanol production: New insights. *Appl. Energy* **2011**, 88, 1999–2012. [[CrossRef](#)]
54. Huang, W.-C.; Ramey, D.E.; Yang, S.-T. Continuous production of butanol by *Clostridium acetobutylicum* immobilized in a fibrous bed reactor. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2004**, 113, 887–898. [[CrossRef](#)]
55. Qureshi, N.; Lai, L.L.; Blaschek, H.P. Scale-up of a high productivity continuous biofilm reactor to produce butanol by adsorbed cells of *Clostridium beijerinckii*. *Food Bioprod. Process.* **2004**, 82, 164–173. [[CrossRef](#)]
56. Sánchez-Ramírez, E.; Quiroz-Ramírez, J.J.; Segovia-Hernández, J.G.; Hernández, S.; Ponce-Ortega, J.M. Economic and environmental optimization of the biobutanol purification process. *Clean Technol. Environ.* **2016**, 18, 395–411. [[CrossRef](#)]
57. Grady, M.C.; Jahic, M.; Patnaik, R. A Method for Producing Butanol Using Two-Phase Extractive Fermentation. U.S. Patent No. 12/478,389, 4 June 2009.
58. Wang, Y.-F.; Tian, J.; Ji, Z.-H.; Song, M.-Y.; Li, H. Intracellular metabolic changes of *Clostridium acetobutylicum* and promotion to butanol tolerance during biobutanol fermentation. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2016**, 78, 297–306. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Liu, X.; Gua, Q.; Liao, C.; Yu, X. Enhancing butanol tolerance and preventing degeneration in *Clostridium acetobutylicum* by 1-butanol–glycerol storage during long-term preservation. *Biomass Bioenerg* **2014**, 69, 192–197. [[CrossRef](#)]
60. Kushwaha, D.; Srivastava, D.; Mishra, I.; Upadhyay, S.N.; Mishra, P.K. Recent trends in biobutanol production. *Rev. Chem. Eng.* **2018**. [[CrossRef](#)]



61. Lin, Y.L.; Blaschek, H.P. Butanol production by a butanol-tolerant strain of *Clostridium acetobutylicum* in extruded corn broth. *Appl. Environ. Microbiol.* **1983**, *45*, 966–973. [[PubMed](#)]
62. Hartmanis, M.G.N.; Gatenbeck, S. Intermediary metabolism in *Clostridium acetobutylicum*: Levels of enzymes involved in the formation of acetate and butyrate. *Appl. Environ. Microbiol.* **1984**, *47*, 1277–1283.
63. Duerre, P. Fermentative production of butanol—the academic perspective. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, 331–336. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Jin, C.; Yao, M.; Liu, H.; Lee, C.F.; Ji, J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4080–4106. [[CrossRef](#)] *Materials* **2019**, *12*, 350 20 of 22
65. Lee, J.; Jang, Y.S.; Choi, S.J.; Im, J.A.; Hyohak Song, H.; Cho, J.H.; Seung, D.Y.; Papoutsakis, E.T.; Bennett, G.N.; Lee, S.Y. Metabolic Engineering of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 for Isopropanol-Butanol-Ethanol Fermentation. *Appl. Environ. Microbiol.* **2012**, *78*, 1416–1423. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Tashiro, Y.; Yoshida, T.; Noguchi, T.; Sonomoto, K. Recent advances and future prospects for increased butanol production by acetone-butanol-ethanol fermentation. *Eng. Life Sci.* **2013**, *13*, 432–445. [[CrossRef](#)]
67. Torres, N.V.; Voit, E.O. *Pathway Analysis and Optimization in Metabolic Engineering*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2002.
68. Papoutsakis, E.T. Engineering solventogenic clostridia. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2008**, *19*, 420–429. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
69. Davis, G.; Kayser, K.J. (Eds.) *Chromosomal Mutagenesis*; Humana Press Inc.: Totowa, NJ, USA, 2008.
70. Jiang, Y.; Xu, C.; Dong, F.; Yang, Y.; Jiang, W.; Yang, S. Disruption of the acetoacetate decarboxylase gene in solvent-producing *Clostridium acetobutylicum* increases the butanol ratio. *Metab. Eng.* **2009**, *11*, 284–291. [[CrossRef](#)]
71. Koda, K.; Matsuura, T.; Obora, Y.; Ishii, Y. Guerbet reaction of ethanol to n-butanol catalyzed by iridium complexes. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 838–839. [[CrossRef](#)]
72. Lenerda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R. Hydroformulation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *111*, 203–237. [[CrossRef](#)]
73. Riittonen, T.; Toukoniitty, E.; Madnani, D.K.; Leino, A.K.; Kordas, K.; Szabo, M.; Sapi, A.; Arve, K.; Wärnå, J.; Mikkola, J.P. One-pot liquid-phase catalytic conversion

- of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide—The effect of the active metal on the selectivity. *Catalysts* **2012**, 2, 68–84. [[CrossRef](#)]
74. Wu, X.; Fang, G.; Tong, Y.; Jiang, D.; Liang, Z.; Leng, W.; Liu, L.; Tu, P.; Wang, H.; Ni, J.; et al. Catalytic Upgrading of Ethanol to n-Butanol: Progress in Catalyst Development. *Chem. Sustain. Chem.* **2018**, 11, 71–85. [[CrossRef](#)]
75. Wiebus, E.; Cornils, B. Water soluble catalysts improve hydroformulation of olefins. *Hydrocarb. Process.* **1996**, 75, 63–66.
76. Michaels, W.; Zhang, H.; Luyben, W.L.; Baltrusaitis, J. Design of separation section in an ethanol-to-butanol process. *Biomass Bioenergy* **2018**, 109, 231–238. [[CrossRef](#)]
77. Lu, J.; Boughner, C.E.; Liotta, C.L.; Eckert, C.A. Nearcritical and supercritical ethanol as a benign solvent: Polarity and hydrogen-bonding. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 198, 37–49. [[CrossRef](#)]
78. Ghaziaskar, H.S.; Xu, C.C. One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bio-ethanol at its sub-/supercritical state. *RSC Adv.* **2013**, 3, 4271–4280. [[CrossRef](#)]
79. David Ramey: Butanol: The other alternative fuel, [https://www.researchgate.net/publication/284806414 Butanol The other alternative fuel](https://www.researchgate.net/publication/284806414_Butanol_The_other_alternative_fuel)
80. <http://www.biobutanol.com/Butanol-Fuel-RoadTest.html> (pristupljeno 4.7.2019.)
81. <https://www.autoblog.com/2010/03/15/officially-official-dyson-mazda-lola-to-run-biobutanol-blend-i/#slide-1873177> (pristupljeno 4.7.2019.)
82. Alasfour F.N. (1997) Butanol -A single-cylinder engine study: Availability analysis, *Appl. Therm. Eng.* **17**, 6, 537-549.
83. Alasfour F.N. (1998) NOx emission from a spark-ignition engine using 30% iso-butanol – gasoline blend: Part 1: Preheating inlet air, *Appl. Therm. Eng.* **18**, 5, 245-256.
84. Alasfour F.N. (1998) NOx emission from a spark-ignition engine using 30% iso-butanol – gasoline blend: Part 2: Ignition timing, *Appl. Therm. Eng.* **18**, 8, 609-618
85. J. Dernet, C. Mounaim-Rousselle, F. Halter and P. Seers: Evaluation of Butanol–Gasoline Blends in a Port Fuel-injection, Spark-Ignition Engine, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 65 (2010), No. 2, pp. 345-351

86. A. Yasar: EFFECTS OF ALCOHOL-GASOLINE BLENDS ON EXHAUST AND NOISE EMISSIONS IN SMALL SCALED GENERATORS, METABK 49(4) 335-338 (2010)
87. Simeon Iliev: Investigation of N-Butanol Blending with Gasoline using a 1-D Engine Model (<https://www.scitepress.org/Papers/2017/62847/62847.pdf>)
88. D.C. Rakopoulou, C.D. Rakopoulou, E.G. Giakoumis, A.M. Dimaratos, D.C. Kyritsis: Effects of butanol–diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine, Energy Conversion and Management 51 (2010) 1989–1997
89. M. K. Shukla, G.D. Thakre, R.C. Saxena, Y.K. Sharma, A.K. Jain and S.K. Singal: Butanol /Diesel Blends as a CI engine fuel: Physico-chemical and Engine Performance Characteristics Evaluation
90. Oguzhan Dogan: The influence of n -butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions, Fuel 90 (2011) 2467 – 2472
91. Putnik, A., Mehić, E. & Džalto, S. Optimiranje i modeliranje procesa proizvodnje biodizela iz otpadnih ulja uz gvanidinski katalizator. (Sveučilište u Zagrebu, 2017).
92. [https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI\\_RAD ANA PAIC.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD_ANA_PAIC.pdf). (pristupljeno 4.7.2019.)
93. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/Nastavni\\_tekst\\_Molekulska\\_spektroskopija.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf). (pristupljeno 4.7.2019.)
94. Leskovic M., predavanje Karakterizacija površine, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT, 2016
95. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes, Barry Arkles, Gelest Inc., Morrisville, PA, reprinted with permission from the October 2006 issue of Paint & Coatings Industry magazine, 2 –10
96. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/REOLOGIJA.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/REOLOGIJA.pdf) (pristupljeno 9.6.2019.)
97. <http://struna.ihjj.hr/naziv/smicna-brzina/7286/> (pristupljeno 9.6.2019.)
98. <https://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/338534-What-is-Shear-Rate-and-Why-is-it-Important/> (pristupljeno 9.6.2019.)
99. <http://struna.ihjj.hr/naziv/smicno-naprezanje/7627/> (pristupljeno 9.6.2019.)
100. <https://www.quora.com/What-is-the-shear-stress-formula> (pristupljeno 9.6.2019.)
101. <http://struna.ihjj.hr/naziv/dinamicka-viskoznost/28975/> (pristupljeno 9.6.2019.)

102. N. Bolf: MJERNA I REGULACIJSKA TEHNIKA, Kem. Ind. 68 (1-2) (2019) 90–93
103. VISCOSITY OF 1-BUTANOL AND DIESEL FUEL BLENDS, J. Safarov, U. Ashurova, B. Ahmadov, A. Shahverdiyev, E. Hassel, PPOR, Vol. 18, No. 4, 2017, pp.316-330
104. <https://hrcak.srce.hr/file/132655>. (pristupljeno 4.7.2019.)
105. <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ktfst%3A185/datastream/PDF/view>. (pristupljeno 4.7.2019.)
106. <http://koehlerinstrument.com/products/high-frequency-reciprocating-rig-hfrr/>. (pristupljeno 4.7.2019.)
107. <http://31.45.242.218/HZN/Todb.nsf/cd07510acb630f47c1256d2c006ec863/61da108598df561ac1257d51002abde4?OpenDocument>. (pristupljeno 4.7.2019.)
108. Alptekin, E.; Canakci, M., (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew. Energ.*, 33 (12), 2623-2630
109. Knothe, G.; Steidley, K. R., (2005a). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84 (9), 1059-1065
110. Geller, D. P.; Goodrum, J. W., (2000). Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 (2), 111-114
111. Rodrigues, J. A.; Cardoso, F. P.; Lachter, E. R.; Estevo, L. R.M.; Lima, E.; Nascimento, R. S. V., (2006). Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83 (4), 353-357
112. Knothe, G., (2005b). Viscosity of biodiesel. In: Knothe, G.; van Gerpen, J.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*, Chapter 6.2. AOCS Press, Champaign, IL, USA.
113. Hérberger K, Zenkevich IG. Comparison of physicochemical and gas chromatographic polarity measures for simple organic compounds. *J Chromatogr A* 2010;1217:2895–902
114. Lapuerta M, Rodríguez-Fernández J, García-Contreras R, Bogarra M. Molecular interactions in blends of alcohols with diesel fuels: Effect on stability and distillation. *Fuel* 2015;139:171–9.
115. M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, D. Fernández-Rodríguez, R. Patiño-Camino: Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels, *Fuel Volume 199*, 1 July 2017, Pages 332-338
116. Nel, P. Ramiro, J. Ríos, L.A. Cold flow properties of palm oil biodiesel. *Fac. Ing. Univ. Antioquía*. 42 (2007) 94-104.

117. Canter, N. Special report: boundary lubricity additives, *Tribology & Lubrication. Technology Magazine* 63 (2009) 10-18.
118. Luo, L., Wen, S., Huang, P. Thin film lubrication. Part I. Study on the transition between EHL and thin film lubrication using a relative optical interference intensity technique. *Wear* 194 (1996) 107-115.
119. Wei, D.P., Spikes, H.A. The lubricity of diesel fuels, *Wear* 111 (1986) 217-235.
120. <https://pslc.ws/macrog/ptfe.htm> (pristupljeno 9.6.2019.)
121. [https://www.researchgate.net/post/Why\\_polytetrafluoroethylene\\_PTFE\\_is\\_hydrophobic\\_in\\_nature](https://www.researchgate.net/post/Why_polytetrafluoroethylene_PTFE_is_hydrophobic_in_nature) (pristupljeno 9.6.2019.)
122. Li, X, Fan, H & Fan, X 2015, 'Effect of chemical structure of organics on pore wetting' *Chemical Engineering Science*, vol. 137, pp. 458-465. DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.063
123. Yongbin Lai, Bo Wang, Xiu Chen, Yinnan Yuan, Lei Zhong, Xing Qiao, Yuqi Zhang, Menghong Yuan, Junfeng Shu and Peng Wang, 2015. Thermogravimetric Analysis of Combustion Characteristics of Palm Oil and Rapeseed Oil Biodiesel. *Biotechnology*, 14: 9-15.
124. Lapuerta, Magín, Sánchez-Valdepeñas, Jesús, Barba, Javier, Fernández-Rodríguez, David, Andrés, Juan Pedro, García, Tomás: Analysis of Soot from the Use of Butanol Blends in a Euro 6 Diesel Engine *Energy & fuels* 2019 v.33 no.3 pp. 2265-2277

## 8. ŽIVOTOPIS

Mario Pipunić [REDACTED] Gimnaziju Antun Vrančić, smjer opća gimnazija, upisuje 2010. godine. Maturirao je 2014. s odličnim uspjehom te iste godine upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradio je stručnu praksu na Institutu Ruđer Bošković u Zavodu za fizičku kemiju, Laboratorij za spektrometriju masa. Završni rad je izradio na Zavodu za analitičku kemiju pod mentorstvom izv. prof. Šime Ukića s temom *Kvantifikacija nesigurnosti analitičkih mjerenja*. 2017. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. U sklopu Kemijsko inženjerskih vježbi izradio je znanstveni rad na temu *Utjecaj butanola na svojstva mješavina obnovljivog i mineralnog dizelskog goriva* koji je i predstavio na 26. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera održanom u Šibeniku 2019. godine.