

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Iva Zokić

UVEĆANJE ŠARŽNE EKSTRAKCIJSKE
DEACIDIFIKACIJE SIROVINE ZA SINTEZU BIODIZELA

Zagreb, 2021.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Ovaj rad izrađen je unutar projekta Razvoj sustava za ispitivanje višefaznih strujanja i izgaranja s ciljem povećanja istraživačkih aktivnosti znanstvenog i poslovnog sektora, KK.01.1.1.04.0070., sufinanciranog od strane Europske unije, sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.

Popis kratica:

B5 - dizelsko gorivo s 5% biodizela i 95% dizela

B10 - dizelsko gorivo s 10% biodizela i 90% dizela

DES - engl. *deep eutectic solvent*, niskotemperaturno eutektičko otapalo

EG – etilen-glikol

FAME - engl. *fatty acid methyl esters*, metilni esteri masnih kiselina

FFA - engl. *free fatty acids*, slobodne masne kiseline

G-1 - biodizel prve generacije

G-2 - biodizel druge generacije

G-3 - biodizel treće generacije

GL - glicerol

HBD - engl. *hydrogen bond donor*, donor vodikove veze

IL - engl. *ionic liquids*, ionske kapljevine

KB - kiselinski broj

LLE - engl. *liquid-liquid extraction*, ekstrakcija kapljevine-kapjevina

NO_x - dušikovi oksidi

O - otapalo

OU1 - otpadno ulje iz restorana brze hrane (0,83 % FFA)

OU2 - otpadno ulje iz restorana brze hrane (3,39 % FFA)

OU3 - otpadno ulje iz restorana brze hrane (8,78 % FFA)

SU- suncokretovo ulje (Zvijezda)

U – ulje

Popis simbola:

c , mol/dm³ - množinska koncentracija

d_{32} , m – srednji Sauterov promjer

d_m , m - promjer miješala

dm/dt , kg/s – brzina prijenosa tvari

D , m - promjer reaktora

D_d , m²/s – difuzijski koeficijent za disperznu fazu

D_k , m²/s – difuzijski koeficijent za kontinuiranu fazu

$k \cdot a$, s⁻¹ – volumni koeficijent prijenosa tvari

m , g - masa

\dot{m} , kg/s – maseni protok

M , g/mol - molarna masa
 n , min⁻¹ – brzina vrtnje miješala
 P , W – snaga
 P/V , W m⁻³ – snaga po jedinici volumena
 R – faktor uvećanja
 s – eksponent uvećanja za P/V
 t , min - vrijeme
 V , mL – volumen
 V_i – faktor viskoznosti
 x , % – maseni udio FFA u ulju
 x – eksponent uvećanja za $n \cdot D$
 X , kg/kg – koncentracija FFA u ulju
 y , % – maseni udio FFA u otapalu DES2
 Y , kg/kg – koncentracija FFA u otapalu DES2

Grčka slova:

η , Pa s – dinamička viskoznost
 ρ , kg m⁻³ – gustoća
 σ , mN/m – površinska napetost
 φ , % – volumni udio

Bezdimenzijske značajke:

N_p – značajka snage
 Re – Reynoldsova značajka
 We – Weberova značajka

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Biodizel.....	2
2.1.1 Sirovine za sintezu biodizela	2
2.1.2. Pročišćavanje sirovine za sintezu biodizela	4
2.1.2.1. Ekstrakcija.....	4
2.1.2.2. Odabir otapala za ekstrakciju.....	6
2.2. Eutektička otapala – svojstva i primjena	6
2.3. Uvećanje procesa	9
3. Eksperimentalni dio	11
3.1. Svrha rada	11
3.2. Materijali i metode.....	11
3.2.1. Sirovina.....	11
3.2.2. Kemikalije.....	12
3.3. Mjerenje gustoće i viskoznosti.....	12
3.4. Određivanje snage potrebne za miješanje.....	14
3.5. Detektiranje kontinuirane faze te sklonost sustava koalescenciji.....	15
3.6. Priprava eutektičkih otapala.....	15
3.7. Određivanje kapaciteta otapala	15
3.8. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina.....	15
3.9. Šaržna ekstrakcija	16
3.10. Određivanje kiselinskog broja	16
3.11. Mjerenje površinske napetosti i međupovršinske energije	17
4. Rezultati i rasprava	18
4.1. Mjerenje gustoće i viskoznosti.....	18
4.2. Reološko ponašanje sustava.....	19
4.2.1. Homogeni sustavi.....	19
4.2.2. Heterogeni sustavi bez prijenosa tvari	22
4.2.4. Heterogeni sustavi sa međufaznim prijenosom tvari	26
4.2.5. Utjecaj viskoznosti i gustoće na značajku snage	27
4.3. Ekstrakcijska deacidifikacija	31
4.3.1. Određivanje kapaciteta otapala	31
4.3.2. Utjecaj vremena na djelotvornost ekstrakcije	31
4.3.3. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na djelotvornost ekstrakcije.....	33
4.3.4. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na djelotvornost ekstrakcije.....	34
4.4. Uvećanje procesa	35

5. Zaključci	38
7. Popis literature	40
Sažetak	43
Summary	44
Životopis	45

1. Uvod

Povećana potražnja za energijom, porast cijene sirove nafte, globalno zatopljenje zbog emisije stakleničkih plinova, onečišćenje okoliša i smanjena opskrba fosilnim gorivima ključni su čimbenici zbog kojih je započela potraga za alternativnim izvorima energije. Alternativni izvori energije koriste se kao zamjena za tradicionalna (fosilna) goriva i neki od najznačajnijih uključuju obnovljive izvore (voda, vjetar, solarna energija) te biogoriva.¹ Prema istraživanjima iz 2010., 86 % ukupne utrošene energije u svijetu te 100 % energije utrošene u transportu dobiva se sagorijevanjem fosilnih goriva, a predviđa se kako će do 2030. svjetska potreba za energijom narasti za 50 %.^{1,2} Iz tog se razloga radi na potpunom prijelazu na biogoriva, kao što je biodizel, s ciljem povećanja izvora opskrbe gorivom, dekarbonizacije goriva korištenog za prijevoz, smanjenja emisija stakleničkih plinova i stvaranja novih načina zarade u ruralnim sredinama u kojima se uzgajaju sirovine za proizvodnju biogoriva.¹

Biodizel je obnovljiv, netoksičan, održiv i čist izvor energije, koji je po sastavu smjesa monoalkilnih estera nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina. Ima bolju viskoznost od fosilnih goriva i sličnu kalorijsku vrijednost, zbog čega se može koristiti kao gorivo u dizelskim motorima ili kao dodatak dizelu za smanjenje emisija čvrstih čestica, ugljikovog monoksida i ugljikovodika nastalih sagorijevanjem.^{2,3} Biodizel se komercijalno proizvodi reakcijom transesterifikacije životinjskih masti, ulja repice, kukuruza, palminog ili otpadnog jestivog ulja. Međutim, upotreba biljnih ulja namijenjenih ljudskoj prehrani nije preporučljiva u regijama u kojima može doći do ugrožavanja izvora hrane za stanovništvo te onečišćenja zemljišta i vode. Kao alternativa biljnim uljima može se koristiti ulje dobiveno iz mikroalgi i cijanobakterija. Alge su pogodne za proizvodnju biogoriva zbog svog visokog potencijala (dostupne i zahtijevaju mala ulaganja), a njihovom se upotrebom ujedno rješava problem iscrpljivanja izvora hrane za proizvodnju biogoriva.⁴ Cilj Međunarodne energetske agencije je da se do 2050. poveća broj zemalja koje koriste biogoriva kao izvor energije te da biogoriva zadovolje više od četvrtine svjetske potražnje za gorivima, kako bi se smanjila naša ovisnost o nafti i ugljenu.³

U ovom je radu istražen utjecaj promjene masenih omjera sirovine (suncokretovo i otpadno jestivo ulje) i otapala, brzine i vremena na hidrodinamičke uvjete u sustavu prilikom šaržnog pročišćavanja sirovine za sintezu biodizela, te učinkovitost šaržne ekstrakcije za uklanjanje suviška slobodnih masnih kiselina iz niskokvalitetnih sirovina.

2. Opći dio

2.1. Biodizel

Alternativna goriva za dizelske motore postaju sve važnija zbog smanjenja rezervi nafte i ekoloških posljedica emisije ispušnih plinova nastalih sagorijevanjem nafte. Brojne su studije pokazale da su derivati ulja, poput biodizela, obećavajuća alternativna goriva za dizelske motore. Biodizel je dizelsko gorivo proizvedeno od biljnog ulja ili životinjske masti, koji se sastoje od triglicerida, estera slobodnih masnih kiselina (engl. *free fatty acids*, FFA) i glicerola. Glavne prednosti uporabe biodizela su biorazgradivost i smanjenje emisija. Biodizel ima bolju biorazgradivost od ulja od kojih se proizvodi, a dospijevanjem u okoliš se ne bioakumulira jer mikroorganizmi metaboliziraju metilne estere masnih kiselina (engl. *fatty acid methyl esters*, FAME) i više od 80 % prisutnog biodizela se razgradi unutar 28 dana. Zbog prirodnog podrijetla sirovine iz koje se proizvodi i masenog udjela kisika od 11 %, sagorijevanje biodizela u motorima s unutarnjim izgaranjem smanjuje emisije stakleničkih plinova (ugljikovog dioksida i monoksida, sumporovih oksida), čađe i čvrstih čestica u atmosferu, za razliku od sagorijevanja dizelskog goriva.⁵⁻⁷ Neki od nedostataka biodizela uključuju manji sadržaj energije, veće emisije dušikovih oksida (NO_x) te cijenu i dostupnost sirovine. Sadržaj energije biodizela na volumnoj je bazi manji oko 8,7 %, točnije za jednak volumen injektiranog goriva snaga stroja kod upotrebe biodizela treba biti manja 8,7 %. Glavne prepreke komercijalizaciji biodizela su dostupnost te cijena sirovina, koje čine 70 % proizvodnih troškova biodizela. Nejestiva ulja, masti i otpadna ulja su jeftina, ali ih nema dovoljno, a porast cijena sirovina ugrožava konkurentnost cijene biodizela.^{2,7}

2.1.1 Sirovine za sintezu biodizela

Dostupnost sirovina ključni je parametar koji utječe na ekonomsku izvedivost proizvodnje biodizela.² Biodizelsko se gorivo, na temelju korištene sirovine i njene dostupnosti, klasificira (grupira) u biodizel prve, druge i treće generacije (G-1, G-2 i G-3). Sirovine za sintezu biodizela prve generacije (G-1) čine uglavnom sjemenke uljarica i prehrambenih kultura (usjeva), kao što su grahorice, uljana repica, suncokret i kukuruz. Ulje dobiveno iz ove vrste sirovina sadrži trigliceride, digliceride te malu količinu monoglicerida i iz njega se lako proizvodi ekološki prihvatljivi biodizel. Biodizel prve generacije nije isplativ jer sirovine iz kojih se proizvodi konkuriraju prehrambenoj industriji i previše se iscrpljuju pa dolazi do negativnih učinaka na ljude, okoliš i klimu. Iz tog se razloga G-1 biodizel najčešće miješa s dizelom u goriva B5 i B10 (5 i 10 % biodizel, ostatak dizel), kako bi bio ekonomski isplativiji.^{2,4}

Kako bi se riješio problem uporabe prehrambenih kultura, započela je proizvodnja biodizela druge generacije (G-2) iz sirovine na bazi poljoprivrednog otpada, drvnih ostataka, otpadnog ulja i životinjske masti. Najčešće sirovine za biodizel druge generacije su biljka *Jatropha*, razne trave, sjemenke duhana, otpadno biljno ulje, ulje lososa i morski mango. Sirovine za G-2 biodizel učinkovitije su u usporedbi s onima za G-1 biodizel, jer metilni esteri sadržani u masti životinjskog podrijetla imaju veći oktanski broj, čistoću i kontinuitet. Međutim, zbog nedostatka učinkovite tehnologije nije moguća komercijalna proizvodnja biodizela iz otpadnog ulja. Većina životinjskih masti sadrži visoku koncentraciju zasićenih masnih kiselina, koje otežavaju reakciju transesterifikacije, a ako biodizel dobiven iz otpadnog ulja nije pravilno rafiniran, može se smanjiti vijek trajanja motora. Sirovine za sintezu biodizela treće generacije su mikroorganizmi, mikro- i makroalge. Najčešće se upotrebljavaju mikroalge, koje su, ako se pravilno uzgoje, najperspektivnija sirovina za proizvodnju biodizela. Mikroalge su fotosintetski mikroorganizmi prisutni u slatkim, morskim i otpadnim vodama, koji mogu udvostručiti svoju biomasu unutar 24 sata. Iako za rast i razvoj koriste hranjive sastojke iz otpadne vode i nije potrebna velika površina za njihov uzgoj, što ih čini ekonomski i ekološki isplativima, alge su obvezni fototrofi i zahtijevaju stalni izvor svjetlosti za rast.⁴ Sažeti prikaz klasifikacije sirovina za sintezu biodizela prikazan je na Slici 1.



Slika 1. Klasifikacija sirovina za sintezu biodizela po generacijama.

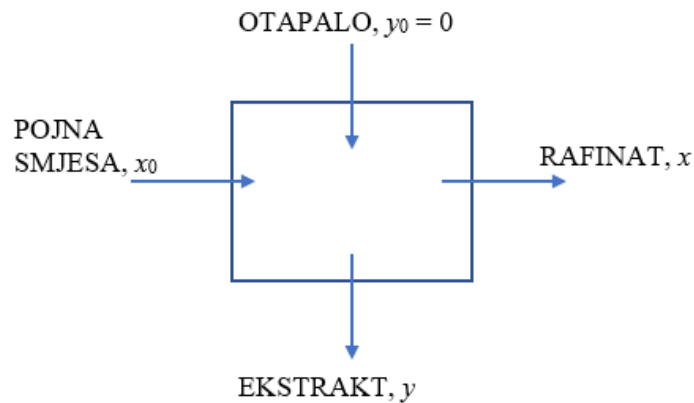
2.1.2. Pročišćavanje sirovine za sintezu biodizela

Globalno gospodarstvo uvelike ovisi o energiji koja se generira iz ugljena, nafte i prirodnog plina. Upotreba otpadnog ulja kao izvora energije moglo bi dovesti do smanjenja ovisnosti o fosilnim gorivima, a ujedno i smanjenja onečišćenja jer se ulje ne bi ispuštalo u okoliš.^{8,9} Prilikom izloženosti ulja visokim temperaturama i kontakta s hranom, dolazi do povećanja sadržaja vlage, čvrstih čestica i FFA pa je otpadno ulje potrebno pročititi prije proizvodnje biodizela.^{9,10} Čvrste čestice zaostale u ulju mogu dospjeti u konačni produkt (biodizel) i uzrokovati stvaranje naslaga, začepljenje cijevi za gorivo ili klipova u motoru. Suvišak vode uklanja se zagrijavanjem, a čvrste čestice filtracijom ili centrifugiranjem.¹⁰ Visoki sadržaj FFA i vlage negativno utječu na transesterifikaciju, jer može doći do reakcije saponifikacije s katalizatorom, pri čemu nastaju površinski aktivne tvari (sapuni). Neke od kemijskih metoda uklanjanja suviška masnih kiselina uključuju kaustično stripiranje, kiselinski kataliziranu transesterifikaciju te pretvorbu FFA u dva koraka. Kod kaustičnog stripiranja se dodatkom alkalija formira sapun, što može rezultirati smanjenjem prinosa biodizela i težom separacijom biodizela od nastalog sapuna. Reakcijom kiselinski katalizirane transesterifikacije se ulje i FFA mogu direktno prevesti u biodizel, ali se ona manje koristi zbog duljeg vremena reakcije i smanjenog prinosa produkta. Suvišak masnih kiselina se u industriji najčešće uklanja pretvorbom u dva koraka, koju čine kiselinski katalizirana esterifikacija i zatim alkalijski katalizirana transesterifikacija. Kod kiselinski katalizirane esterifikacije se djelovanjem kiseline i metanola uklanjaju FFA, nakon čega se preostali metanol može regenerirati i koristiti u sintezi biodizela alkalijski kataliziranom transesterifikacijom.⁸ Uz navedene metode postoje i alternativne metode predobrade sirovine za sintezu biodizela, koje uključuju adsorpciju, ekstrakciju superkritičnim fluidima i ekstrakciju kapljevin-kapljevin.¹¹

2.1.2.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Primjenjuje se kada se separacija ne može provesti destilacijom zbog niske hlapivosti komponenti, kada su prisutne komponente bliskih hlapivosti, toplinski osjetljive komponente ili vrlo malene koncentracije otopljene (ključne) komponente.¹² Tijekom separacije dolazi do nejednolike raspodjele ključne komponente između faza, koja je uzrokovana razlikama u topljivosti tvari između dvije nemješljive faze. Ekstrakcija može biti šaržna i kontinuirana. Šaržna ekstrakcija (Slika 2) je najjednostavnija i može se provoditi u lijevku za odjeljivanje ili šaržnom reaktoru uz miješanje. U aparaturu se

dodaje fiksna količina pojne smjese (primarno otapalo i ključna komponenta) i sekundarnog otapala, a dvije se faze miješaju protresanjem ili mehaničkim miješanjem. Prednosti šaržne ekstrakcije su jednostavnost, niski operativni troškovi i fleksibilnost, a nedostatak da je ključna komponenta ograničena ravnotežom. Najčešće se koristi u laboratorijima i pogonima s malim kapacitetom za postupke pranja ili neutralizacije.¹³



Slika 2. Shematski prikaz šaržne ekstrakcije.

U praksi se ipak najviše koristi kontinuirana protustrujna kolonska ekstrakcija, kod koje se teža faza uvodi na vrhu kolone i pod utjecajem gravitacije struji prema dnu, a lakša faza se uvodi na dnu kolone i struji prema vrhu. Zbog stvaranja kapljica dispergirane faze, koje struje kroz kontinuiranu, ostvaruje se velika međufazna površina za prijenos tvari i visoki koncentracijski gradijent između ulaznog i izlaznog toka, što rezultira rafinatom visoke čistoće.^{12,13}

Ekstrakcija kapljevina-kapljevina (engl. *liquid-liquid extraction*, LLE) je separacijska tehnika koja ima dugu povijest i opsežnu primjenu. Koristi se za odvajanje komponenata kapljeviti smjesa, za koncentriranje željenih komponenata smjese ili za pročišćavanje antibiotika, proteina i prirodnih proizvoda. Prednosti LLE su mogućnost višestupnjevite ekstrakcije, robusnost, relativno niski operativni troškovi, rad u fleksibilnim uvjetima (promjena pH, različita otapala) i mogućnost uvećanja procesa (engl. *scaling up*). Nedostatak je upotreba velike količine otapala, dugo trajanje procesa i ograničenost primjene.¹³

Posljednjih se godina sve više pozornosti posvećuje zamjeni konvencionalnih tehnika ekstrakcije tzv. zelenim tehnikama. Negativan utjecaj analitičkih postupaka na okoliš smanjen je upotrebom manjih količina otapala za pripremu uzoraka, uvođenjem automatizacije koja smanjuje količinu otapala i reagensa za mjerenje te razvojem izravnih analitičkih tehnika koje ne zahtijevaju otapala ili reagense. Trenutno su u porastu novorazvijene tehnike ekstrakcije u kojima se koriste ekološki prihvatljivija otapala.¹⁴

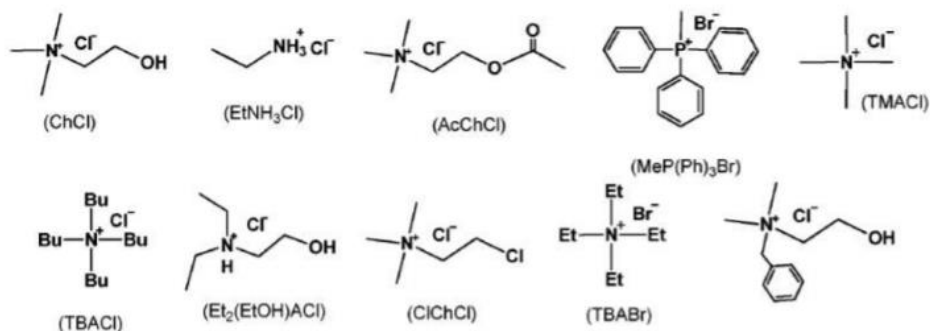
2.1.2.2. Odabir otapala za ekstrakciju

Prilikom miješanja dvije kapljevine mogu biti nemješljive (dva sloja), djelomično mješljive (dva sloja pri određenim uvjetima) ili potpuno mješljive (homogena otopina). Za provođenje ekstrakcije kapljevina-kapljevina treba odabrati otapalo kod kojeg će faze biti djelomično mješljive ili nemješljive kako bi se osigurala separacija. Sposobnost otapala da ekstrahira željenu komponentu ovisi o njegovim fizičkim i kemijskim svojstvima, svojstvima otopljene tvari i prisutnim nečistoćama. Odabrano otapalo treba biti kemijski stabilno, nereaktivno s ključnom komponentom, jeftino, lako dostupno, neotrovno, nezapaljivo i netoksično, mora imati malu viskoznost, nisko vrelište za lakše uklanjanje, nisko ledište i tlak pare za lakše skladištenje i rukovanje te visoku čistoću kako ne bi došlo do onečišćenja uzorka tijekom ekstrakcije. Ne postoji idealno otapalo koje će ekstrahirati samo željenu komponentu, stoga prilikom odabira otapala treba pronaći kompromis između visokog koeficijenta raspodjele i dobre selektivnosti.¹³

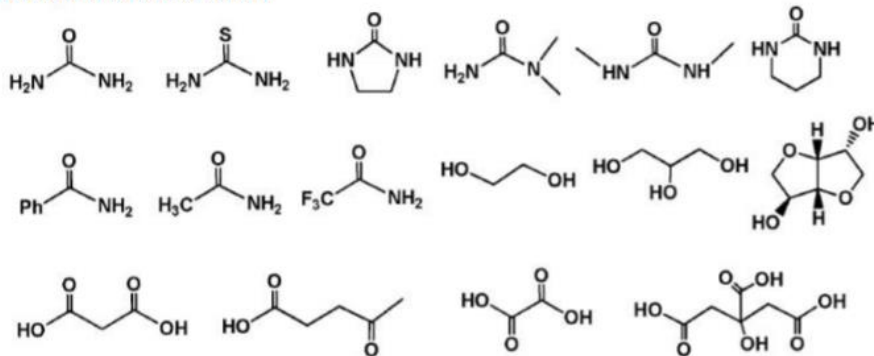
2.2. Eutektička otapala – svojstva i primjena

Hlapljiva organska otapala imaju široku primjenu u znanstvenim i tehnološkim područjima. Zbog toga što su mnoga organska otapala derivati benzina, sve je veća potreba za pronalaženjem zelenih, ekološki prihvatljivijih otapala.¹⁷ Prema smjernicama zelene kemije, idealno otapalo je kemijski i fizički stabilno, slabo hlapljivo, nezapaljivo, jednostavno za uporabu, ekološki prihvatljivo i ima mogućnost recikliranja (ponovne uporabe nakon korištenja).¹⁸ Veliki napredak u zamjeni hlapljivih organskih otapala postignut je skupinom organskih soli s talištima ispod 100 °C, koje se nazivaju ionskim kapljevinama (engl. *ionic liquids*, IL). Međutim, zbog loše biorazgradivosti, toksičnosti i visoke cijene ionske su kapljevine neisplative. Iz tog su razloga 2001. godine uvedena eutektička otapala (engl. *deep eutectic solvents*, DES), koja imaju slična svojstva, ali veću ekološku prihvatljivost te lakšu i jeftiniju proizvodnju od ionskih kapljevinama.^{16,19} Eutektička otapala sadrže velike, asimetrične ione koji imaju malu energiju rešetke, a time i niska tališta. Dobivaju se kompleksiranjem kvarterne amonijeve soli s donatorom vodikove veze (engl. *hydrogen bond donor*, HBD).^{19,20} Na Slici 3 prikazane su strukture kvarternih amonijevih soli i donora vodikove veze, koji se najčešće koriste u proizvodnji eutektičkih otapala.

KVATERNE AMONIJEVE SOLI



DONORI VODIKOVE VEZE



Slika 3. Strukture kvarternih amonijevih soli (gore) i donora vodikove veze (dolje) za proizvodnju eutektičkih otapala.²⁰

Između iona soli i donora vodikove veze mogu nastati razne interakcije. Uglavnom se radi o vodikovim vezama, no moguće su i elektrostatske sile te van der Waalsove interakcije. Delokalizacija naboja do koje dolazi interakcijom između iona i donora vodikove veze odgovorna je za sniženje tališta smjese u odnosu na tališta pojedinih komponenata.^{17,19} Većina postojećih eutektičkih otapala sadrži kolin-klorid, kvarterni amonijev kation, koji je netoksičan, jeftin i obično se koristi kao vitaminski dodatak hrani za životinje.¹⁷ Općenito se eutektička otapala dijele na 4 tipa, kao što je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Tipovi i primjeri eutektičkih otapala.¹⁷

Tip	Sastav	Primjer
I	metalna sol + organska sol	ZnCl ₂ + ChCl
II	hidrat metalne soli + organska sol	CoCl ₂ · 6H ₂ O + ChCl
III	donor vodikove veze + organska sol	urea + ChCl
IV	cinkov ili aluminijev klorid + donator vodikove veze	ZnCl ₂ + urea

Prvo su razvijena eutektička otapala tipa III, iz kojih su zatim razvijane druge smjese. DES tipa III, koji se sastoji od kolin-klorida i donora vodikove veze (amidi, karboksilne kiseline ili alkoholi), najviše se koristi, uglavnom zbog jednostavne pripreme, jeftinih početnih reagensa, svestrane primjene i nereaktivnosti s vodom. DES tipa I sastavljen je od nehidratiranih metalnih halogenida i kvarterne amonijeve soli i najrjeđe se koristi zbog higroskopnosti metala i visoke temperature taljenja. Za razliku od DES tipa I, DES tipa II sadrži hidratizirani metalni halogenid, koji ima nižu cijenu i nije osjetljiv na zrak ili vlagu. Zadnji je razvijen DES tipa IV, koji sadrži halogenide metala i amide ili alkohole, a koristi se za elektrodepoziciju metala, najčešće aluminija. Eutektička se otapala koriste za obradu metala (podmazivanje i premazivanje metala), u elektrokemijskim reakcijama, proučavanje vodljivih polimera, u reakcijama biotransformacije i organskoj sintezi, pročišćavanje ulja ekstrakcijom kapljevinakapljovina te u analitičkoj kemiji za otapanje čvrstih uzoraka, ekstrakciju analita ili kao mobilna faza u kromatografiji.^{16,17}

Fizikalno-kemijska svojstva eutektičkih otapala mogu se prilagoditi određenoj primjeni, uzimajući u obzir vrstu otapala, molarni omjer komponenata i prisutnost vode. Većina postojećih eutektičkih otapala je hidrofilna, no nedavna istraživanja su pokazala da je moguće pripremiti hidrofobni DES, čime se proširuje njegova potencijalna primjenjivost. Općenito imaju malu hlapljivost i zapaljivost, nisko talište i relativno širok raspon temperatura pri kojima su u kapljevitom stanju. Eutektička otapala su u kapljevitom stanju pri sobnoj temperaturi, a njihove točke ledišta ovise o donorima vodikove veze i kvarternim solima koje sadrže. Također, komponente od kojih je pripravljeno otapalo utječu i na viskoznost, zbog čega je raspon viskoznosti iznimno širok, od relativno niskih do visokih vrijednosti.

Iako zasebne komponente eutektičkih otapala većinom nisu toksične i nemaju značajan utjecaj na okoliš, to ne znači nužno da samo otapalo neće biti toksično. Primjerice, toksičnost i citotoksičnost eutektičkih otapala koja sadrže kolin-klorid u kombinaciji s glicerinom, etilen-glikolom, trieten-glikolom i ureom znatno je veća od toksičnosti samih komponenata. Iz tog je razloga prije upotrebe otapala bitno ispitati njegovu toksičnost i utvrditi je li ono biorazgradivo i samim time ekološki prihvatljivo.^{16,17}

2.3. Uvećanje procesa

Jedna od prednosti ekstrakcije kapljevina-kapljevina je mogućnost prenošenja procesa u veće mjerilo i njegovo provođenje u industrijskim razmjerima s gotovo jednakom djelotvornošću.^{13,21} Sam proces uvećanja eksperimenata često je ograničen sirovinom, željenim produktom ili procesnim uvjetima pa ispada neisplativ. Također, prevođenje u veće mjerilo podrazumijeva upotrebu procesne opreme veće zapremnine ili više procesnih jedinica manje zapremnine, čime se u oba slučaja povećava ukupni kapacitet postrojenja i stopa proizvodnje. Stoga je prije odluke na uvećanje nužno razmotriti sve parametre promatranog procesa kako bi se utvrdilo je li uvećanje financijski i proizvodno isplativo.²¹

Neke od tradicionalnih metoda uvećanja, kao što je određivanje vrijednosti bezdimenzijskih značajki procesa na laboratorijskoj skali i njihova primjena na industrijskoj skali, nisu komercijalno primjenjive, zato što je nemoguće sa sigurnošću tvrditi da bezdimenzijske značajke sadrže sve bitne parametre procesa. Danas se najčešće koriste 4 metode uvećanja procesa, koje uključuju grubo uvećanje, modeliranje, empirijski pristup i kombinaciju modeliranja i empirijskog pristupa. Grubo uvećanje se bazira na činjenici da je pilot postrojenje samo manja verzija industrijskog postrojenja, zbog čega se u svim mjerilima procesa zadržavaju iste vrijednosti ključnih parametara (vrijeme zadržavanja, prijenos tvari, prijenos topline, brzina miješanja). Ova se metoda uvećanja često koristi u naftno-prerađivačkoj industriji, gdje nije moguće precizno odrediti kinetičke modele za sve prisutne komponente. Kod modeliranja se uzimaju u obzir kemijski, fizikalni i hidrodinamički čimbenici koji mogu utjecati na rad procesne jedinice prilikom uvećanja. Valjanost modela se provjerava provođenjem eksperimenata u pilot postrojenju uz praćenje utjecaja promjene parametara, kao što je brzina strujanja fluida. Modeliranje se u kemijskoj industriji često koristi za procese u kojima dimenzije reaktora znatno utječu na hidrodinamičke uvjete, konverziju i selektivnost reakcije. Empirijski pristup uvećanju provodi se u više različitih mjerila, od laboratorijskog do pilot postrojenja, pri čemu se podešavaju parametri poput vremena zadržavanja, brzine miješanja, pH vrijednosti i temperature kako bi se postigla željena djelotvornost procesa. Rezultat je dijagram koji opisuje trend promjena u sustavu, a koristi se za ekstrapolaciju kod uvećanja procesa na komercijalnu razinu. Empirijski pristup nije pouzdan jer se vrijednosti parametara za uvećanje ne mogu točno odrediti, nego samo procijeniti. Najčešće se koristi za procese polimerizacije i fermentacije u šaržnim reaktorima, ako nije primjenjiva metoda grubog uvećanja ili modeliranje procesa.

Kombinacija empirijskog pristupa i modeliranja provodi se tako da se u prvom koraku empirijski procijenjene vrijednosti parametara interpretiraju putem simulacija (modela) i po potrebi se optimiraju. U drugom se koraku empirijski podaci koriste za procjenu valjanosti i prilagodbu modela, koji se zatim koristi za dizajniranje sljedećeg koraka uvećanja. Ovakav kombinirani i stupnjeviti pristup uvećanju procesa smanjuje mogućnost pogreške i povećava uspješnost.²²

Osim već navedenih, moguće je i direktno uvećanje procesa za komercijalnu upotrebu. Direktno uvećanje podrazumijeva projektiranje i konstruiranje bez prethodnog istraživanja i razvoja, čime je vjerojatnost neuspjeha puno veća.²² Uvećanje alternativnih, ekološki prihvatljivijih procesa složenije je i skuplje od uvećanja konvencionalnih procesa jer trenutno nije moguće direktno uvećanje od laboratorijskog do industrijskog mjerila. Nužan je međukorak ispitivanja u pilot postrojenjima kako bi se prikupile informacije za bolje sagledavanje i sigurnije uvećanje cjelokupnog procesa.²³

Provođenjem eksperimenta u tri ili više posuda za miješanje (u više mjerila) dobiva se trend uvećanja, koji je moguće ekstrapolirati za provođenje procesa u većem mjerilu. Eksperimenti se u svim posudama provode pri odgovarajućim brzinama vrtnje miješala uz mjerenje snage potrebne za postizanje stanja potpune disperzije. Zatim se za sva promatrana mjerila određuje vrijednost narinute snage po jedinici volumena i grafički prikazuje kao ovisnost $\ln\left(\frac{P}{V}\right)$ na y-osi o $\ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)$ na x-osi. Na temelju jednadžbi pravca određuje se koji podaci imaju najpravilniji trend porasta i oni se ekstrapoliraju za dobivanje dimenzija reaktora u većem mjerilu. Postupak uvećanja opisuju jednadžbe 1 i 2.

$$\left(\frac{P}{V}\right)_2 = \left(\frac{P}{V}\right)_1 \cdot \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^s = \left(\frac{P}{V}\right)_1 \cdot R^s \quad (1)$$

$$n_2 = n_1 \cdot \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^x \quad (2)$$

3. Eksperimentalni dio

3.1. Svrha rada

Svrha eksperimentalnog dijela rada je:

- utvrditi utjecaj fizikalnih svojstava sustava s i bez prijenosa tvari na ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajki u geometrijski sličnim miješalicama različitih veličina
- eksperimentalno odrediti ravnotežu kapljevina – kapljevina za proces ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz otpadnog jestivog ulja pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat – etilen-glikol (1:10)
- istražiti utjecaj kvalitete sirovine, hidrodinamičkih uvjeta, masenog omjera otapala i ulja na efikasnost ekstrakcijske deacidifikacije pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi kalijeva karbonata
- definirati kriterij uvećanja procesa šaržne ekstrakcijske deacidifikacije

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Sirovina

Tijekom provedbe eksperimenata korišteno je više ulja (Slika 4) koja sadrže trigliceride, glicerol i različite udjele slobodnih masnih kiselina. Koncentracija slobodnih masnih kiselina u otpadnim jestivim uljima nabavljenim od Agroproteinke d.d. bila je 0,83 i 42,25 %. Ova dva ulja korištena su za pripremu ulja sa 3,39 i 8,78 % FFA. Za eksperimente bez prijenosa tvari korišteno je svježije suncokretovo ulje, Zvijezda, s 0,05 % FFA.



Slika 4. Otpadno jestivo ulje iz restorana brze hrane (0,83 %, 3,39 % i 8,78 % FFA).

3.2.2. Kemikalije

Popis korištenih kemikalija dan je u Tablici 2. Kolin-klorid, etilen-glikol i kalijev karbonat su prije pripreve eutektičkih otapala vakuumski sušeni pri 60 °C tijekom 8 sati. Druge kemikalije nisu pročišćavane prije upotrebe.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija.

Kemikalija	Čistoća	Proizvođač	CAS broj
kolin-klorid (ChCl, C ₅ H ₁₄ ClNO)	99%	Acros Organics	67-48-1
kalijev karbonat (K ₂ CO ₃)	p.a.	Lach-Ner	584-08-7
etilen-glikol (EG, C ₂ H ₆ O ₂)	p.a.	T.T.T.	107-21-1
glicerol (GL, C ₃ H ₈ O ₃)	p.a.	Lach-Ner	56-81-5
dietil-eter (C ₄ H ₁₀ O)	p.a.	Honeywell	60-29-7
etanol (EtOH, CH ₃ CH ₂ OH)	96%	KEFO	64-17-5
otopina KOH u etanolu	0,1 M	VWR Chemicals	1310-58-3
otopina KOH u etanolu	0,5 M	Honeywell	019-002-00-8
metanol (MetOH, CH ₃ OH)	HPLC Grade	J.T. Baker	67-56-1
kalijev hidroksid (KOH)	p.a.	Kemika	1310-58-3

3.3. Mjerenje gustoće i viskoznosti

Gustoća suncokretovog i otpadnog jestivog ulja te korištenih otapala izmjerena je pri sobnoj temperaturi pomoću densitometra Mettler Toledo Densito 30PX prikazanog na Slici 5. Provedena su tri mjerenja te je zabilježena srednja vrijednost.



Slika 5. Densitometar Mettler Toledo Densito 30PX.

Viskoznost čistih otapala (voda, etilen-glikol, glicerol, eutektička otapala DES1 i DES2) i ulja (suncokretovo, otpadno jestivo ulje s 0,83 %, 3,39 % i 8,78 % FFA) izmjerena je pri sobnoj temperaturi na viskozimetru Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer prikazanom na Slici 6.



Slika 6. Viskozimetar Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer.

Gustoća i dinamička viskoznost disperzija/emulzija procjenjuju se pomoću jednadžbi:

$$\rho_m = \varphi_V \cdot \rho_d + (1 - \varphi_V) \cdot \rho_c \quad (3)$$

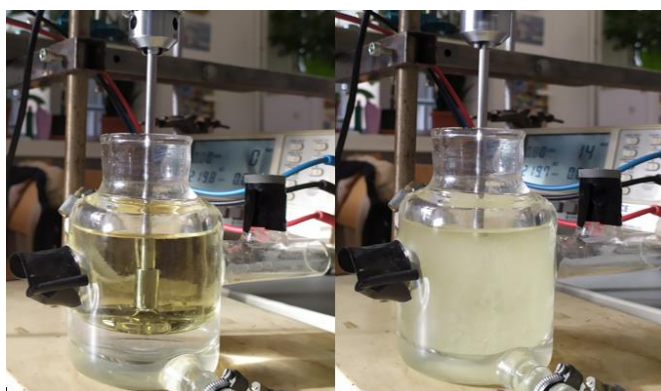
$$\eta_m = \frac{\eta_c}{1 - \varphi_V} \cdot \left(1 + \frac{1,5 \cdot \eta_d \cdot \varphi_V}{\eta_c + \eta_d}\right) \quad (4)$$

3.4. Određivanje snage potrebne za miješanje

Snaga potrebna za miješanje homogenih čistih kapljevina i heterogenih dvofaznih disperzija/emulzija, bez i uz prijenos tvari, mjerena je pomoću analizatora snage DW-6090 pri različitim brzinama vrtnje miješala. Korištene su tri posude za miješanje Rushtonovih dimenzija, promjera $D_1 = 0,055$ m, $D_2 = 0,097$ m i $D_3 = 0,15$ m s pripadajućim turbinskim miješalima sa četiri lopatice nagnute pod kutem od 45° , promjera $d_{m1} = 0,01183$ m, $d_{m2} = 0,0323$ m i $d_{m3} = 0,05$ m. Heterogeni sustavi različitih masenih omjera lakše i teže faze miješani su do brzine vrtnje miješala pri kojoj je postignuto stanje potpune disperzije (Slika 7). U sustavima bez prijenosa tvari lakša faza bilo je suncokretovo ulje, a teža je faza bila voda, etilen-glikol, DES1 ili DES2. Sustav s prijenosom tvari bio je sustav DES2-otpadno jestivo ulje. U Tablici 3 prikazani su sustavi i pripadajući maseni omjeri pri kojima su provedena mjerenja.

Tablica 3. Sustavi i pripadajući maseni omjeri pri kojima je određena snaga potrebna za miješanje.

	Čiste faze	voda-SU	EG-SU	DES1-SU	DES2-SU	DES2-OU
D_1	voda, SU, EG, GL, DES1	0,10:1, 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1, 1:1	0,10:1, 0,25:1, 0,50:1, 1:1	0,10:1	0,10:1, 0,25:1	0,10:1
D_2	voda, SU, EG, EG + razbijalo, GL, DES1	0,10:1, 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1, 1:1	0,10:1, 0,25:1, 0,50:1, 1:1	0,10:1	0,10:1, 0,25:1	0,10:1
D_3	voda, SU, EG, EG + razbijalo, GL, DES1	0,10:1, 0,50:1, 1:1	0,50:1, 1:1	/	0,10:1, 0,25:1	0,10:1



Slika 7. Sustav voda:SU=0,25:1 u reaktoru D_1 prije miješanja (lijevo) i u stanju potpune disperzije (desno).

3.5. Detektiranje kontinuirane faze te sklonost sustava koalescenciji

Određivanje koja je faza kontinuirana provedeno je mjerenjem električne vodljivosti pomoću standardne konduktometrijske ćelije, TetraCon 325/C. Sklonost heterogenog sustava koalescenciji ispitana je praćenjem vremena potrebnog za potpunu separaciju faza nakon miješanja.

3.6. Priprava eutektičkih otapala

Kalijev karbonat, kolin-klorid i etilen-glikol sušeni su pri sniženom tlaku i 60 °C prije same pripreve otapala. Osušene komponente, donor i akceptor vodikove veze, vagane su u definiranom molnom omjeru te su miješane pri sniženom tlaku i povišenoj temperaturi do postizanja bistre homogene kapljevine (40 mbar i 60 °C). Pripravljena su dva otapala: DES1 (ChCl-EG) - kolin-klorid-etilen-glikol (1:2,5) i DES2 (K₂CO₃ – EG) - kalijev karbonat-etilen-glikol (1:10).

3.7. Određivanje kapaciteta otapala

Kapacitet otapala DES2 je prema proceduri²⁴ određen za otpadna jestiva ulja s 0,83 %, 3,39 % , 8,78 % i 42,15 % FFA. Pomoću menzure je odmjereno 200 mL otpadnog ulja i odgovarajući volumen DES2 (sukladno volumnim omjerima 1:10, 1:20, 1:40, 1:50 i 1:60) i preneseno u lijevak za odjeljivanje. Sustav DES2-OU se u lijevku tresao 300 puta tijekom 5 minuta, nakon čega je centrifugiran 5 minuta pri 3500 o/min. Kako bi se prekinuo prijenos tvari, uzorci su odmah nakon centrifugiranja dekantirani i zatim im je određen kiselinski broj.

3.8. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina

Mjerenja su provedena u miješalici promjera $D_1 = 0,055$ m, pri stalnoj brzini vrtnje od 800 o/min i omjeru 0,10:1, kako bi se smanjila količina nastalog otpada. Korištena su otpadna ulja različite početne koncentracije FFA (0,83 %, 3,39 % i 8,78 %). Mijenjalo se vrijeme trajanja ekstrakcije te je nakon separacije faza određivan udio FFA u rafinatnoj fazi, odnosno pročišćenom ulju. Ravnoteža je postignuta nakon postizanja stalne koncentracije FFA u rafinatu.

Udio FFA u ulju, izražen u postotku, računa se iz izmjerenog kiselinskog broja:

$$x = \frac{KB}{1,99} \quad (5)$$

3.9. Šaržna ekstrakcija

Mjerenja su provedena u miješalici promjera $D_1 = 0,055$ m. Istražen je utjecaj početne koncentracije FFA u otpadnom ulju (0,83 %, 3,39 % i 8,78 %), masenog omjera otapala i ulja (0,10:1, 0,25:1, 0,50:1, 0,75:1 i 1:1) i hidrodinamičkih uvjeta (200, 400, 600 ili 800 o/min) na efikasnost ekstrakcije. Nakon ekstrakcije uzorci su (Slika 8) centrifugirani 5 minuta pri 3500 o/min dok se nije razbistrila gornja faza (pročišćeno ulje), zatim su dekantirani i određen im je kiselinski broj.



Slika 8. Uzorci iz sustava DES2:otpadno ulje = 0,10:1 prije (lijevo) i nakon centrifugiranja (desno).

Kako bi se definirao kriterij uvećanja, provedeni su eksperimenti u sva tri ekstraktora uz maseni omjer otapala i otpadnog jestivog ulja 0,10:1, vrijeme trajanja ekstrakcije od 15 minuta te brzinu vrtnje miješala pri kojoj se postiže stanje potpune disperzije.

Efikasnost ekstrakcije računa se korištenjem sljedećeg izraza:

$$\varepsilon = \frac{KB_F - KB_R}{KB_F} \quad (6)$$

Ovdje su KB_F i KB_R kiselinski brojevi ulja prije i nakon ekstrakcije.

3.10. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj (KB) je pokazatelj udjela FFA u ulju i određen je titrimetrijski. Na analitičkoj je vagi u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL odvagano 1, 2, 3 ili 5 grama sirovine ili pročišćenog ulja. Ulje je otopljeno dodatkom smjese etanola i dietil-etera (1:1) na način da je dodano 30 mL za uzorke mase 1, 2 i 3 g i 50 mL za uzorke mase 5 g. U tikvicu su zatim dodane 3 kapi fenolftaleina i titrirano je 0,1 M otopinom KOH u etanolu do promjene boje iz žute u blijedo ružičastu. Na temelju izvagane mase uzorka, koncentracije i utrošenog volumena otopine KOH u etanolu izračunat je kiselinski broj prema jednadžbi:

$$KB = \frac{M(KOH) \cdot c(KOH) \cdot V(KOH)}{m(\text{uzorak})} = \frac{56,1 \cdot 0,1 \cdot V(KOH)}{m(\text{uzorak})} = \frac{5,61 \cdot V(KOH)}{m(\text{uzorak})} \quad (7)$$

Kod većih utrošaka titrirano je 0,5 M otopinom KOH te je tada jednadžba glasila:

$$KB = \frac{56,1 \cdot 0,5 \cdot V(KOH)}{m(\text{uzorak})} = \frac{28,05 \cdot V(KOH)}{m(\text{uzorak})} \quad (8)$$

3.11. Mjerenje površinske napetosti i međupovršinske energije

Površinska napetost i međupovršinska energija izmjereni su *Du Nouy ring* metodom pri sobnoj temperaturi pomoću tenziometra prikazanog na Slici 9.



Slika 9. Tenziometar DCAT-8T, Dataphysic.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Mjerenje gustoće i viskoznosti

Tablica 4. Izmjerene i literaturne vrijednosti gustoće, viskoznosti i površinske napetosti sirovina i otapala korištenih u radu.

Otapalo	$\eta \cdot 10^2, \text{Pa s}$	ρ, kgm^{-3}	$\sigma, \text{mN/m}$
voda	0,089	997,000	72,700 (K.Han)
EG	1,610	1110,000	48,600 (Azizian)
80% EG + 20% voda	0,761	1066,300	49,500 (Wang)
GL	95,400	1260,000	64,500 (Benedetto)
90% GL + 10% voda	15,260	1233,100	66,030 (Takamura)
80% GL + 20% voda	4,420	1209,400	66,840 (Takamura)
DES1	3,550	1117,060	55,800
DES2	13,800	1255,900	48,000
SU (0,05% FFA)	5,210	918,600	31,900
OU1 (0,83% FFA)	7,947	914,670	31,500
OU2 (3,39% FFA)	7,936	914,630	30,600
OU3 (8,78% FFA)	7,712	914,300	30,500

Tablica 5. Vrijednosti gustoća i viskoznosti emulzija procijenjene pomoću jednadžbi 3 i 4.

Maseni udio O/U	Sustav	$\varphi_v, \%$	$\eta \cdot 10^2, \text{Pa s}$	ρ, kgm^{-3}
0,10	voda-SU	8,430	5,571	925,210
0,25		18,720	6,292	933,280
0,50		31,530	7,495	943,330
0,75		40,870	8,698	950,640
1,00		47,880	9,886	956,140
0,10	etilen-glikol-SU	7,650	5,663	933,230
0,25		17,140	6,523	951,410
0,50		29,260	7,955	974,610
1,00		45,280	10,821	1005,270
0,10	DES1-SU	7,600	5,767	933,680
0,10	DES2-SU	6,790	5,867	941,490
0,25		15,460	7,041	970,740
0,10	DES2-OU1	6,790	9,077	937,830

Za provođenje eksperimenta odabrane su kapljevine širokog raspona gustoća, viskoznosti i površinskih napetosti kako bi se utvrdile eventualno prisutne matematičke ovisnosti u promatranom rasponu svojstava. U Tablici 4 prikazane su izmjerene i literaturne vrijednosti gustoće, viskoznosti i površinske napetosti sirovina i otapala, a u Tablici 5 su vrijednosti gustoća i dinamičkih viskoznosti emulzija procijenjene pomoću jednadžbi 3 i 4. S obzirom na to da je u svim eksperimentima kapljevina veće gustoće bila disperzna faza, gustoća emulzija povećava se s povećanjem volumnog udjela disperzne faze. U sustavima voda-ulje i etilen-glikol-ulje je manje viskozna kapljevina disperzna faza pa se viskoznost emulzije povećava s povećanjem volumnog udjela disperzne faze. Međutim, kod sustava eutektičko otapalo-ulje, u kojem je viskoznija kapljevina disperzna faza, dolazi do suprotne pojave te se viskoznost emulzije smanjuje s povećanjem udjela disperzne faze.

4.2. Reološko ponašanje sustava

Snaga potrebna za miješanje jednofaznih i dvofaznih sustava izmjerena je u širokom rasponu brzine vrtnje miješala, pri čemu su heterogeni dvofazni sustavi miješani do postizanja stanja potpune disperzije. Mjerenja su provedena u tri geometrijski slične posude za miješanje. Rezultati eksperimenata su grafički prikazani kao ovisnost privedene snage po jedinici volumena, P/V [W/m^3], o brzini vrtnje miješala, n [min^{-1}].

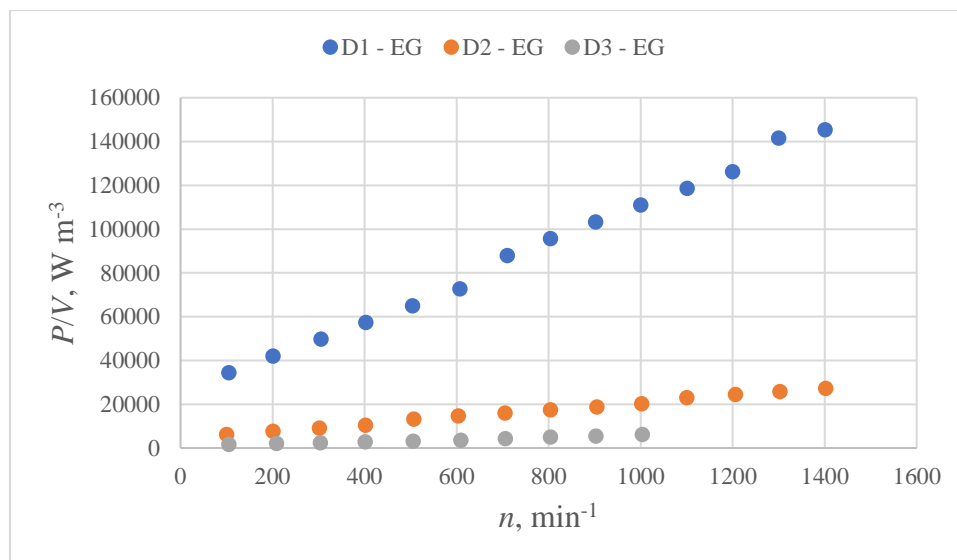
4.2.1. Homogeni sustavi

Tijekom miješanja homogenih sustava bilježena je brzina vrtnje miješala pri kojoj dolazi do pojave vrtloga (Slika 10). Na Slici 11 prikazana je ovisnost privedene snage po jediničnom volumenu o brzini tijekom miješanja etilen-glikola. Privedena snaga po jediničnom volumenu linearno raste s porastom brzine miješanja. Snaga koju je potrebno dovesti za ostvarenje određenih uvjeta strujanja ovisi o geometriji reaktora i miješala te fizikalnim svojstvima ispitivanih kapljevina. S povećanjem veličine posude za miješanje smanjuje se snaga potrebna za miješanje jer je zbog većeg promjera miješala potrebno dovesti manju snagu za ostvarenje istih uvjeta strujanja. Prva pojava vrtloga može se uočiti kao porast privedene snage. Daljnjim povećanjem brzine vrtnje miješala sve se više zraka umješava u kapljevinu pri čemu sustav postaje dvofazan, što dovodi do novog porasta snage i odstupanja od linearne ovisnosti. To se najbolje vidi na primjeru prikazanom na Slici 11 za miješanje u posudi najmanjih dimenzija.

Vrtlog se pojavljuje pri brzini vrtnje miješala od 600 min^{-1} , a pri brzini vrtnje miješala od 1300 min^{-1} mjehurići zraka su dispergirani u cijelom volumenu kapljevine.

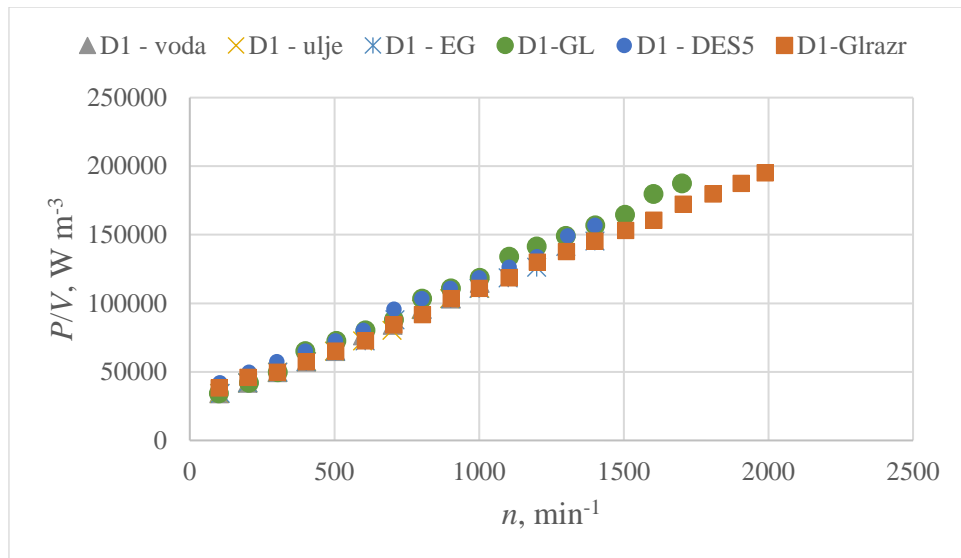


Slika 10. Pojava vrtloga kod miješanja etilen-glikola pri brzini vrtnje miješala $n = 1004 \text{ min}^{-1}$ u posudi za miješanje promjera D_3 .



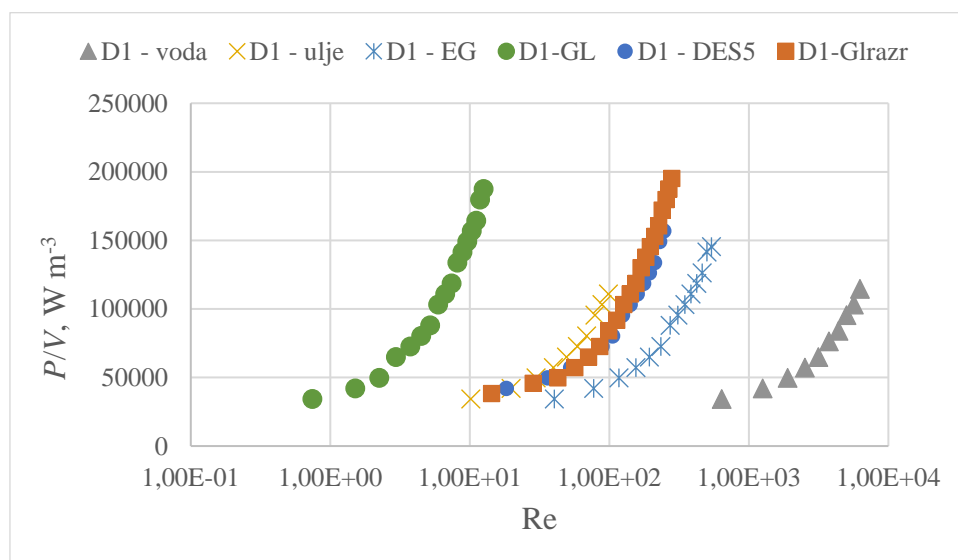
Slika 11. Ovisnost privedene snage po jediničnom volumenu o brzini vrtnje miješala tijekom miješanja etilen-glikola u sve tri posude za miješanje.

Na Slici 12 prikazan je utjecaj svojstava kapljevina na privedenu snagu po jediničnom volumenu u posudi za miješanje promjera $0,055 \text{ m}$ (D_1). Može se uočiti da, s porastom viskoznosti i gustoće kapljevine, do formiranja vrtloga i disperzije mjehurića zraka dolazi pri većim brzinama vrtnje miješala.



Slika 12. Ovisnost privedene snage po volumenu o brzini vrtnje miješala u posudi za miješanje promjera D_1 .

Ako se sad prikaže ovisnost privedene snage po jediničnom volumenu o Reynoldsovoj značajki, utjecaj gustoće i viskoznosti se može jasnije uočiti (Slika 13). Povećanjem viskoznosti i gustoće kapljevine potrebno je dovesti veću snagu za postizanje istog režima strujanja u posudi za miješanje. Tijekom miješanja vrlo viskoznih kapljevine, poput glicerola, u širokom rasponu brzine vrtnje miješala režim strujanja je laminaran. Sve ostale kapljevine, osim vode, koja se nalazi u turbulentnom području, nalaze se u prijelaznom području.



Slika 13. Ovisnost privedene snage po volumenu o Reynoldsovoj značajki u posudi za miješanje promjera D_1 .

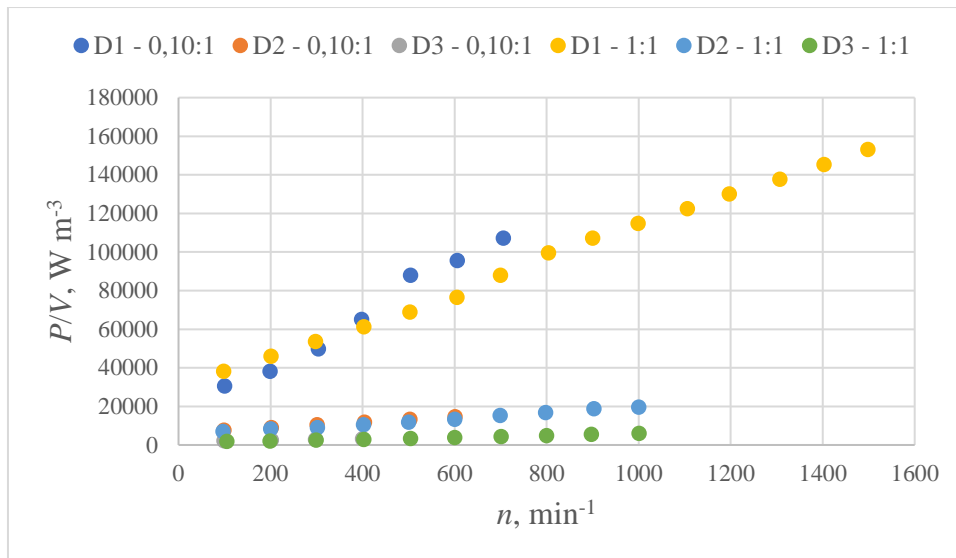
4.2.2. Heterogeni sustavi bez prijenosa tvari

Sustavi voda-SU, EG-SU, DES1-SU i DES2-SU miješani su do stanja potpune disperzije (nastanka emulzije), pri čemu je minimalna brzina potrebna za dispergiranje kapljica jedne faze u drugoj određena vizualno (Slika 14). Minimalna brzina pri kojoj dolazi do dispergiranja ovisi o razlici u gustoći disperzne i kontinuirane faze ($\Delta\rho = \rho_d - \rho_c$), omjeru gustoća emulzije i kontinuirane faze (ρ_e/ρ_c), promjeru miješala, viskoznosti i međupovršinskoj napetosti.²⁵ Iako je bilo moguće vizualno odrediti koja je faza kontinuirana, a koja disperzna, kod nekih je sustava postojala mogućnost inverzije faza, zbog čega je mjerena električna vodljivost. Sve su emulzije imale vodljivost 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što znači da je u svim eksperimentima ulje bilo kontinuirana faza. Nakon mjerenja vodljivosti emulzije su ostavljene da stoje do 30 minuta. Tijekom tog perioda nije došlo do razdvajanja faza, što znači da je došlo formiranja stabilnih emulzija, koje nisu sklone koalescenciji. Naime, u sustavima koji su skloni koalescenciji do separacije faza dolazi za manje od 5 minuta. Iako je koalescencija često poželjna kod ekstrakcije, takve je sustave teško matematički opisati.

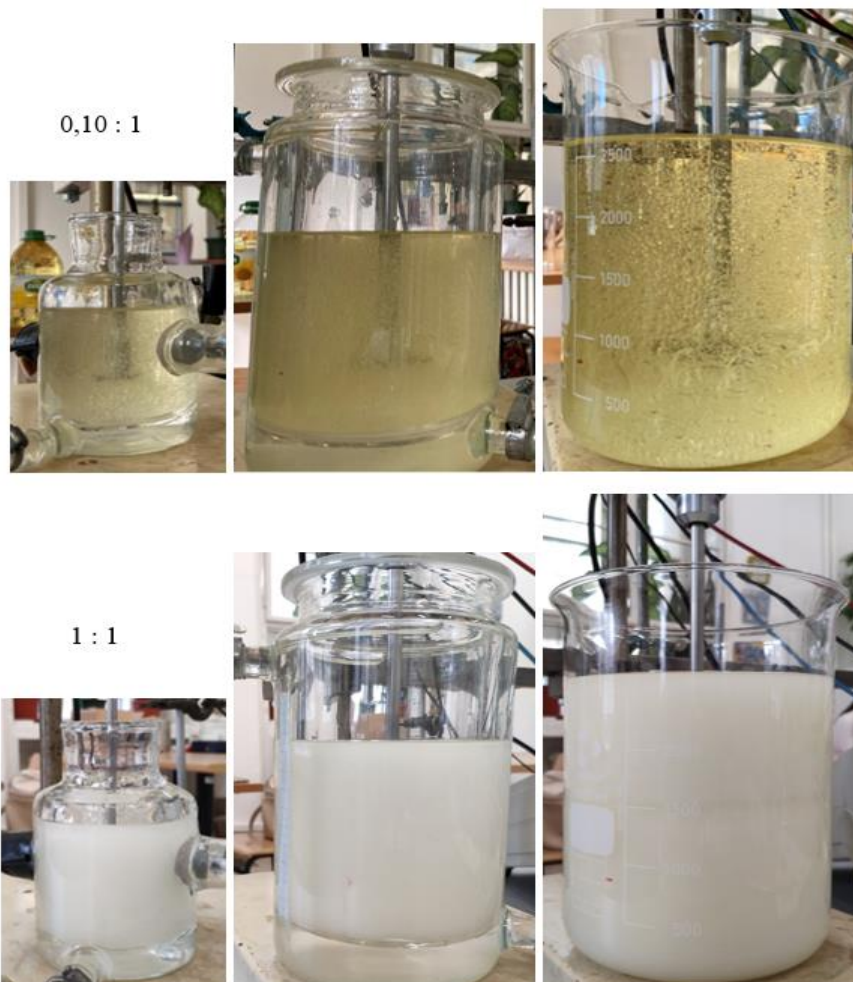


Slika 14. Stanje potpune disperzije pri brzini vrtnje miješala 1005 min^{-1} u sustavu EG:SU=0,10:1 u posudi za miješanje promjera D_2 .

Na Slici 15 prikazan je utjecaj veličine posude za miješanje na ovisnost privedene snage po jediničnom volumenu pri različitim brzinama vrtnje miješala za dva masena omjera vode i ulja. Povećanjem posude za miješanje u pravilu se, pri manjoj brzini vrtnje miješala, postiže stanje potpune disperzije. Kako se radi o geometrijski sličnim posudama, s povećanjem promjera posude za miješanje povećava se i veličina miješala, koja lakše stvaraju vrtloge.

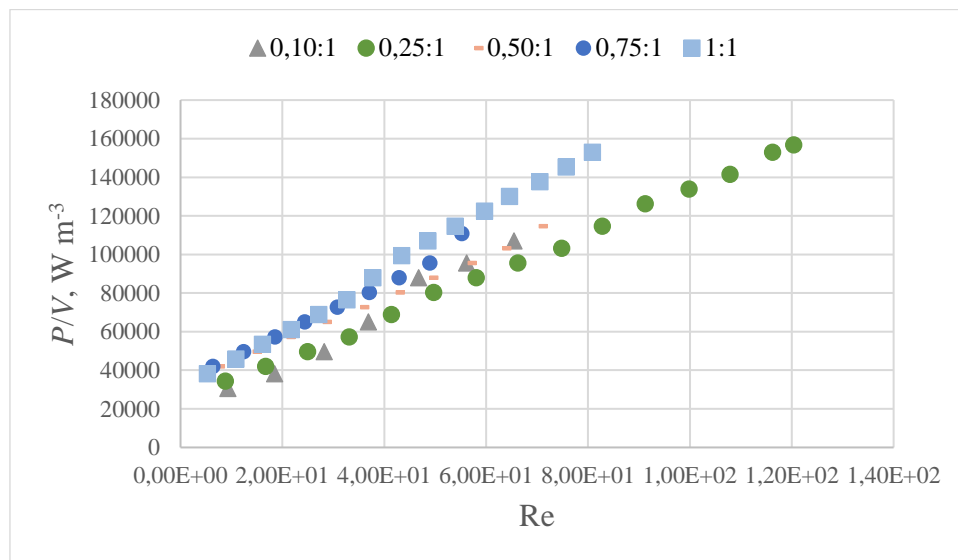


Slika 15. Ovisnost privedene snage po volumenu o brzini vrtnje miješala za sustav voda:SU= 0,10:1 i 1:1 u sve tri posude za miješanje.

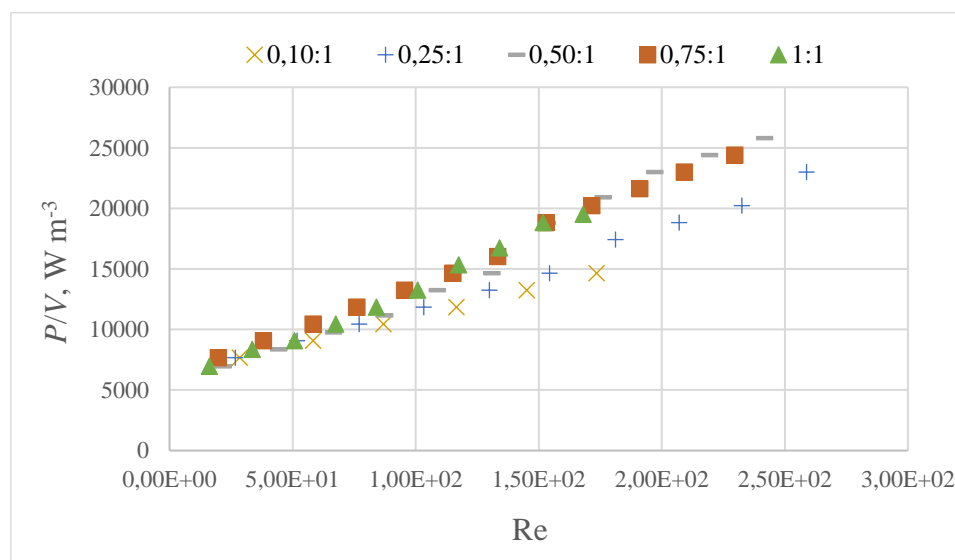


Slika 16. Stanje potpune disperzije u sve tri posude za miješanje pri različitim masenim omjerima vode i ulja.

Stvaranjem vrtloga se povećava kinetička energija i sila koja djeluje na fluid, zbog čega je za umješavanje kapljevina u svim sustavima bilo potrebno narinuti manju snagu. Odstupanje u navedenom pravilu može se uočiti pri većim volumnim udjelima disperzne faze. Osim toga kad je postignuto stanje potpune disperzije, pri masenom omjeru 0,10:1 voda se u obliku relativno velikih kapi dispergirala u ulju dok je pri većim masenim omjerima formirana emulzija (Slika 16).

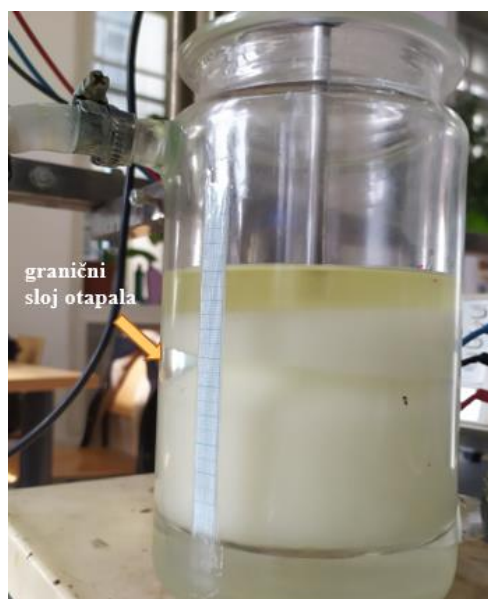


Slika 17. Ovisnost snage po volumenu o Reynoldsovoj značajki za sustav voda:SU= 0,10, 0,25, 0,50, 0,75 i 1:1 u posudi za miješanje promjera D_1 .



Slika 18. Ovisnost snage po volumenu o Reynoldsovoj značajki za sustav voda:SU=0,10, 0,25, 0,50, 0,75 i 1:1 u posudi za miješanje promjera D_2 .

Na Slikama 17-18 prikazani su rezultati miješanja sustava voda:SU=0,10, 0,25, 0,50, 0,75 i 1:1 u posudama za miješanje promjera D_1 i D_2 . Sustavi su miješani do postizanja stanja potpune suspenzije. Općenito vrijedi pravilo da, što se veći volumen jedne faze mora dispergirati u drugu, potrebna je veća snaga. Takvo se ponašanje može uočiti na ovisnostima dobivenim pri masenim omjerima vode i ulja do 0,50:1, što odgovara volumnim udjelima disperzne faze, odnosno vode, manjim od oko 32 %. U nekim sustavima (primjerice voda:SU=0,75:1, Slika 19) je porastom volumnog udjela disperzne faze (vode) došlo do razdvajanja sloja vode uz stijenke reaktora i promjene uvjeta strujanja, što je za posljedicu zahtijevalo veću brzinu vrtnje miješala za postizanje stanja potpune disperzije. U sustavima voda:SU i EG:SU kod većih volumnih udjela disperzne faze bilo koja od faza može biti kontinuirana, zbog čega, tijekom miješanja, s povećanjem brzine vrtnje može doći i do inverzije faza. Takve oscilacije protoka u pravilu pospješuju miješanje kapljevina i stanje potpune disperzije se postiže pri jednakim ili nižim brzinama miješanja, nego u sustavima s manjim udjelom vode (Slika 15). Osim toga, s povećanjem brzine vrtnje miješala se, pri većim volumnim udjelima disperzne faze, tijekom miješanja mogu izmjenjivati disperzna i kontinuirana faza. S povećanjem dimenzija posude za miješanje je, pri malim brzinama vrtnje miješala, utjecaj volumnog udjela disperzne faze manji zbog korištenja miješala većih lopatica. Na odstupanja od očekivanog vladanja vezanog za porast volumnog udjela disperzne faze utječe i položaj miješala. Što je miješalo bliže granici faza, lakše će se jedna faza dispergirati u drugoj.

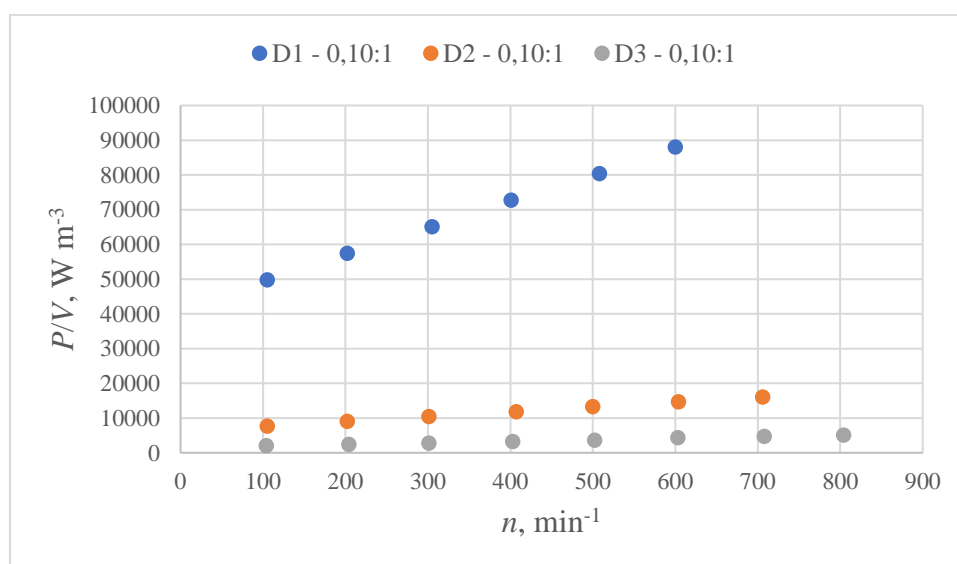


Slika 19. Sustav voda:SU=0,75:1 u posudi za miješanje promjera D_2 pri brzini vrtnje miješala $n = 903 \text{ min}^{-1}$.

Slični su rezultati dobiveni prilikom miješanja etilen-glikola i ulja te niskotemperaturnih eutektičkih otapala i ulja, a stanje potpune disperzije postignuto je pri većim brzinama vrtnje miješala u odnosu na sustave s vodom.

4.2.4. Heterogeni sustavi sa međufaznim prijenosom tvari

Nakon provedenih eksperimenata bez prijenosa tvari istraženo je kako veličina posude za miješanje utječe na brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune disperzije tijekom miješanja otapala DES2 i otpadnog jestivog ulja, OU1. Dobiveni su rezultati prikazani na Slici 20.



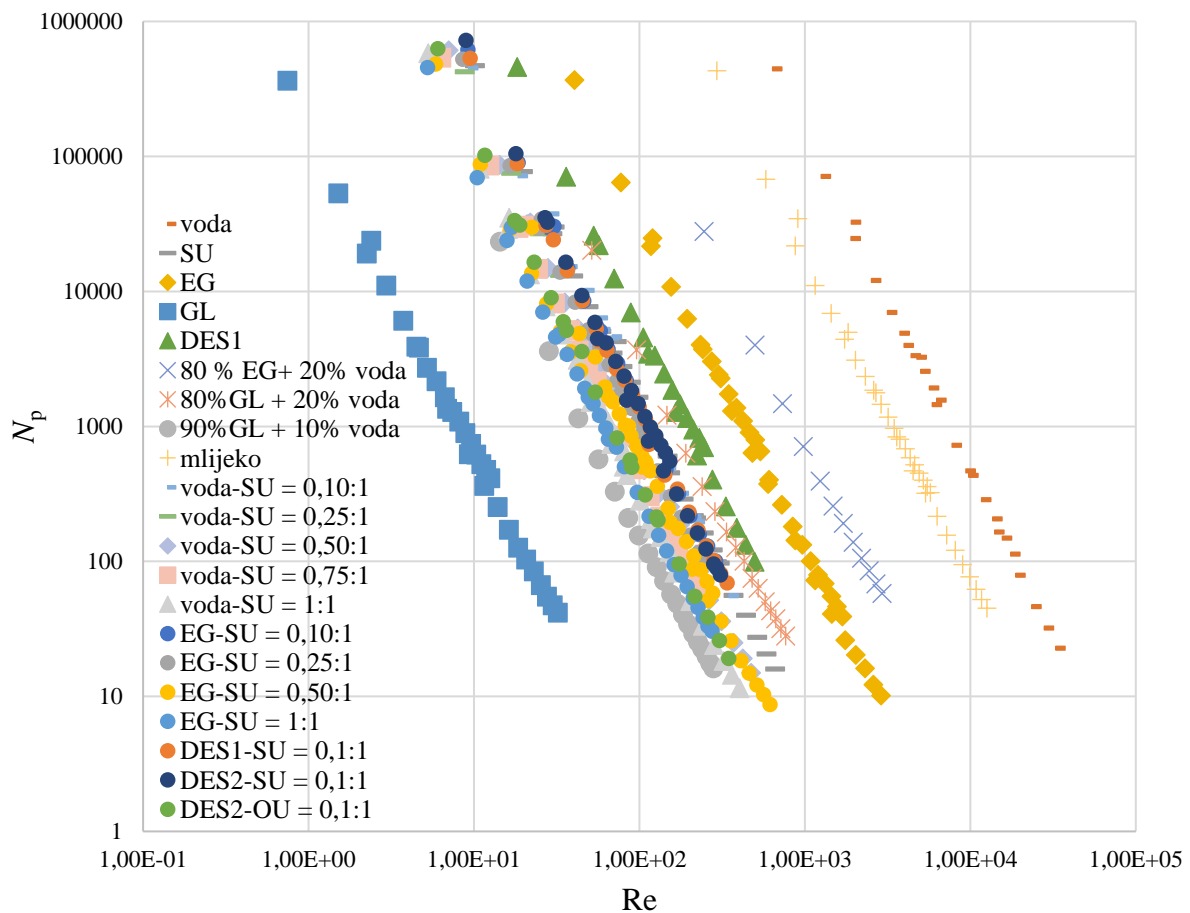
Slika 20. Ovisnost privedene snage po volumenu o brzini vrtnje miješala za sustav DES2:OU1= 0,10:1 u sve tri posude za miješanje.

S povećanjem promjera posude za miješanje smanjuje se snaga potrebna za miješanje pri istoj brzini vrtnje miješala, kao i kod svih istraženih sustava. Međutim, može se uočiti da se s porastom promjera posude stanje potpune disperzije postiže pri većim brzinama vrtnje miješala. Ovakvo se ponašanje može objasniti promjenjivim svojstvima obiju faza tijekom međufaznog prijenosa tvari, što može rezultirati i povećanom međusobnom mješljivosti faza. Usporede li se rezultati s onima dobivenim bez prijenosa tvari, uočava se da se stanje potpune disperzije u sustavu u kojem dolazi do prijenosa tvari postiže pri znatno manjoj brzini vrtnje miješala. Suncokretovo i otpadno jestivo ulje imaju sličnu gustoću, ali je viskoznost suncokretovog ulja manja od one otpadnog ulja pa se pretpostavljalo da će za umješavanje sustava DES2:OU biti potrebna veća snaga.

Međutim, najveća snaga po jedinici volumena zabilježena je u sustavu DES2:SU, zato što na reološko ponašanje emulzija, osim viskoznosti, utječe i međupovršinska napetost. Otpadno ulje, koje ima veći udio FFA, ima i nižu međupovršinsku napetost²⁶, pa se otapalo lakše dispergira u ukupnom volumenu kontinuirane faze, odnosno ulja.

4.2.5. Utjecaj viskoznosti i gustoće na značajku snage

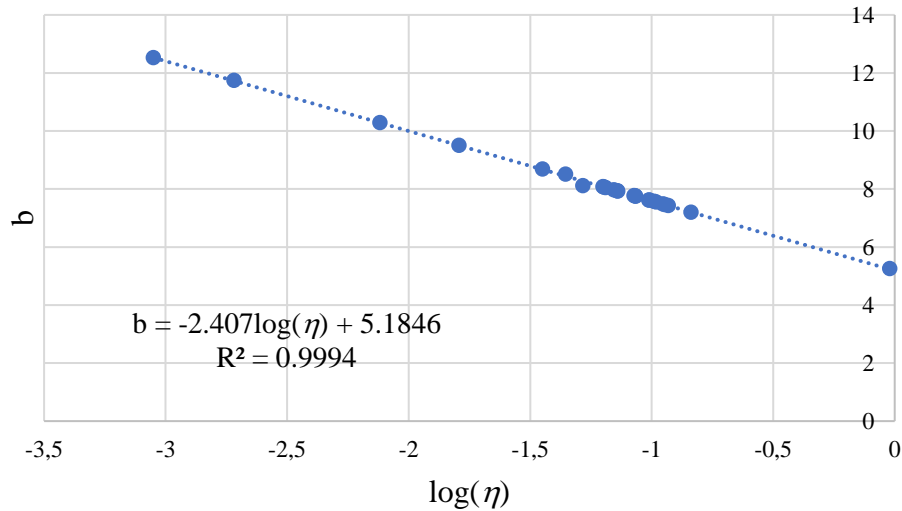
Za sve istražene homogene i heterogene sustave izračunata je značajka snage te prikazana u ovisnosti o Reynoldsovoj značajki na Slici 21. Dobivene linearne ovisnosti $N_p = f(Re)$, odnosno $\log(N_p) = a \cdot \log(Re) + b$, karakterizira isti nagib, s obzirom da su svi eksperimenti provedeni u geometrijski sličnim miješalicama. Odsječak na y-osi, s druge strane, ovisi o gustoći i viskoznosti sustava koji se miješa.



Slika 21. Ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajki.

Na temelju izmjerenih gustoća i viskoznosti čistih faza i emulzija te prikazanih ovisnosti značajke snage o Reynoldsovoj bezdimenzijskoj značajki ($N_P = f(Re)$), izvedene su korelacije koje povezuju značajku snage s gustoćom i viskoznošću korištenih kapljevin. Za odabrani raspon viskoznosti od 0,089 mPas do 970 mPas ovisnost odsječka b o viskoznosti može se opisati jednadžbom pravca:

$$b = -2,407 \cdot \log(\eta) + 5,1846 \quad (9)$$



Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti iznosa odsječka b o viskoznosti ispitanih emulzija.

Jednadžba 9 primjenjiva je za homogene i heterogene sustave, a uvrštenjem u osnovnu jednadžbu $N_P = f(Re)$, dobiva se korelacija koja omogućuje procjenu značajke snage pri određenoj viskoznosti i brzini miješanja (za vrijednost Re manju od $3,3 \cdot 10^4$):

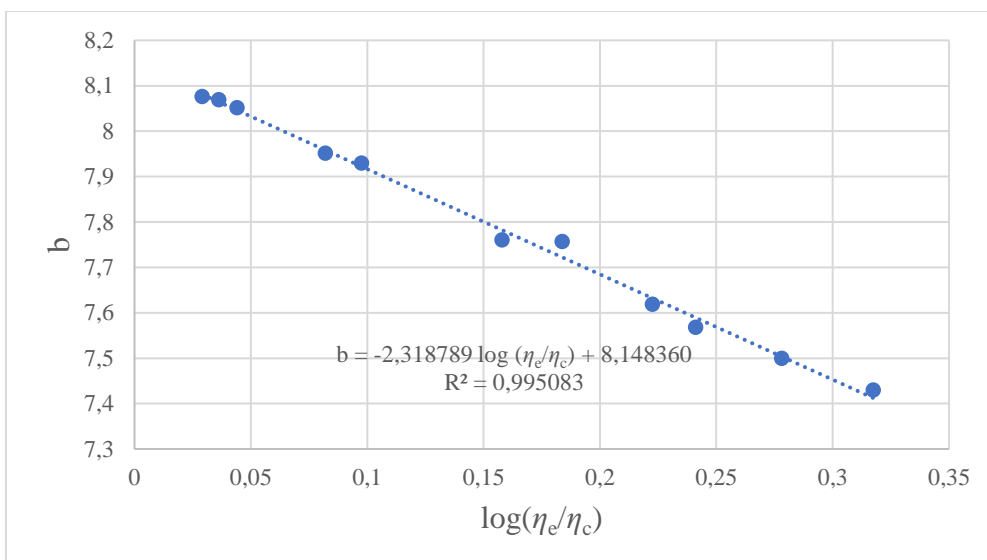
$$N_P = 1,53 \cdot 10^5 \cdot Re^{-2,473} \cdot (\eta_e)^{-2,407} \quad (10)$$

Ako se odsječak b prikaže ovisno o omjeru viskoznosti za heterogene sustave, dobiva se također linearna ovisnost:

$$b = -2,3188 \cdot \log\left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right) + 8,1484 \quad (11)$$

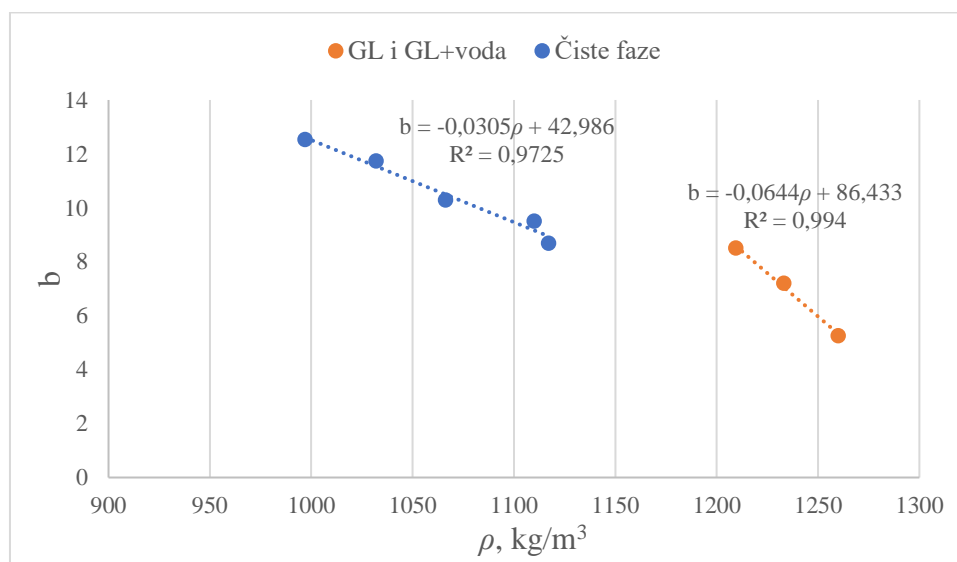
Uvrštenjem u ovisnost $N_P = f(Re)$, dobiva se bezdimenzijska korelacijska jednadžba:

$$N_P = 1,4 \cdot 10^8 \cdot Re^{-2,473} \cdot \left(\frac{\eta_e}{\eta_c}\right)^{-2,319} \quad (12)$$



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti iznosa odsječka b o omjeru viskoznosti ispitanih emulzija.

Na Slikama 24 i 25 prikazane su ovisnosti odsječka b o gustoći.



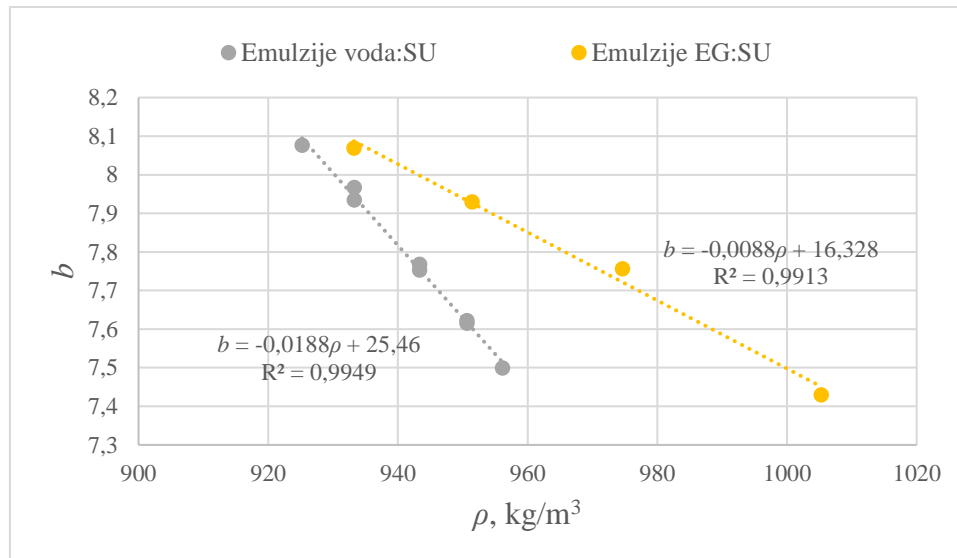
Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti iznosa odsječka b o gustoći čistih faza.

Za promatrani raspon gustoća čistih faza i emulzija nije bilo moguće opisati ovisnost b o gustoći pomoću jedne korelacije, stoga se za jednofazne sustave u rasponu gustoća od 997 do 1117 kg/m³ koristi jednadžba:

$$b = -0,305 \cdot \rho + 42,986 \quad (13)$$

dok se za jednofazne sustave u rasponu od 1206 do 1260 kg/m³ koristi jednažba:

$$b = -0,0644 \cdot \rho + 86,433 \quad (14)$$



Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti iznosa odsječka b o gustoći emulzija sustava voda:SU i EG:SU.

Za emulzije dvofaznih sustava su, ovisno o razlici u gustoći između dviju faza, izvedene dvije korelacije za sustave voda:SU i EG:SU (Slika 25). Za emulzije sustava voda:SU ($\Delta\rho = 78,4$) koristi se jednažba:

$$b = -0,0188 \cdot \rho + 25,46 \quad (15)$$

a za emulzije sustava EG:SU ($\Delta\rho = 191,4$) jednažba:

$$b = -0,0088 \cdot \rho + 16,328 \quad (16)$$

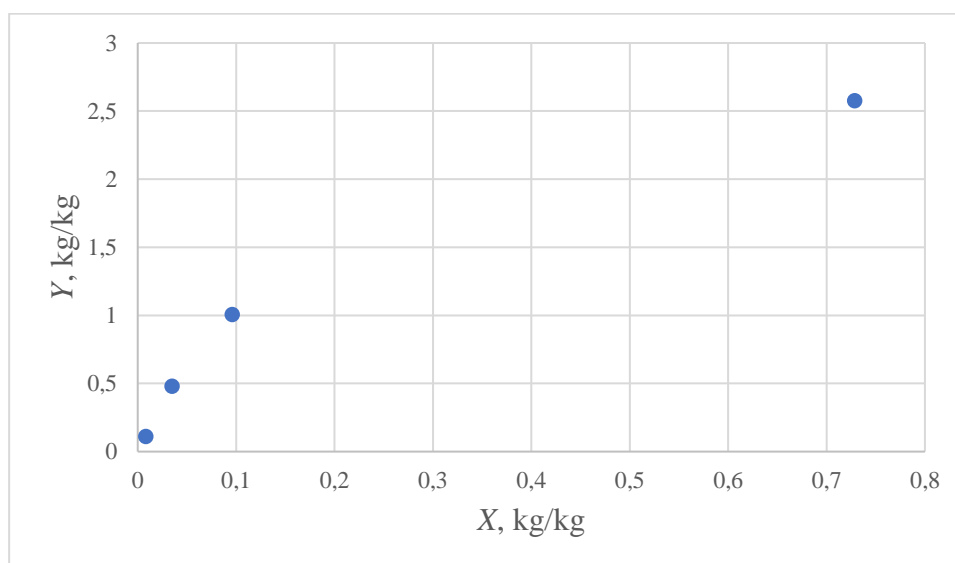
Iz navedenih jednažbi moguće je izvesti ovisnost $b = f(\rho) = -c \cdot \rho + d$, čijim se uvrštavanjem u osnovnu jednažbu za određivanje značajke snage dobiva jednažba:

$$N_p = 10^{-c \cdot \rho + d} \cdot Re^a \quad (17)$$

4.3. Ekstrakcijska deacidifikacija

4.3.1. Određivanje kapaciteta otapala

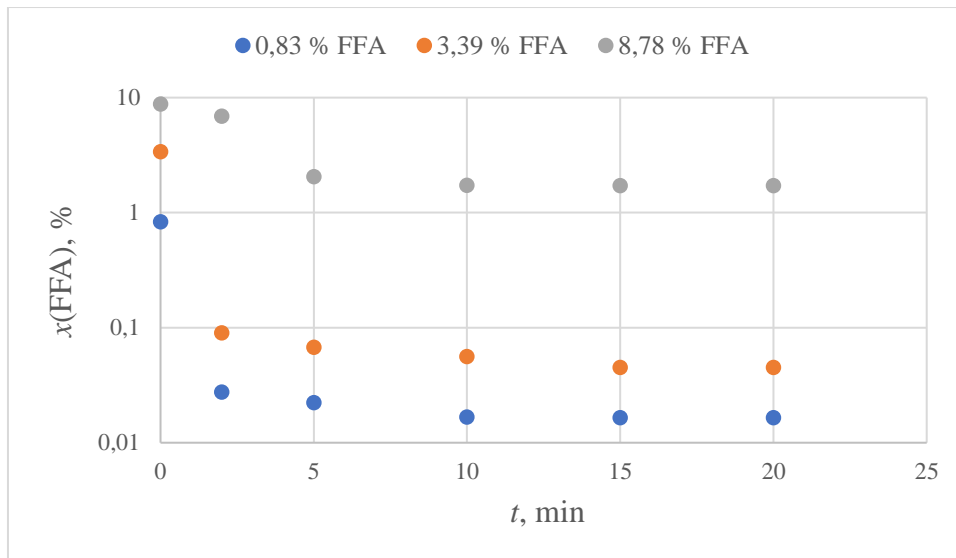
Kapacitet otapala DES2 određen je sukladno proceduri opisanoj u poglavlju 3.4. Na temelju literaturnih podataka o uspješnosti uklanjanja FFA iz otpadnog jestivog ulja pri omjeru DES2:OU=0,10:1²⁷, u ovom je radu kapacitet otapala određen i za maseni omjer 0,05:1. Korištena su ulja s 0,83 %, 3,39 %, 8,78 % i 42,15 % FFA. Iz rezultata prikazanih na Slici 26 vidljivo je da s porastom koncentracije FFA u ulju (X) raste i koncentracija FFA u otapalu (Y), tj. raste koncentracija FFA koju otapalo može ukloniti iz ulja kako bi ga pročistilo. Na temelju toga može se zaključiti kako je DES2 prikladno otapalo za uspješno uklanjanje FFA iz otpadnog jestivog ulja.



Slika 26. Grafički prikaz kapaciteta otapala preko koncentracije FFA u ulju (X) i u otapalu DES2 (Y).

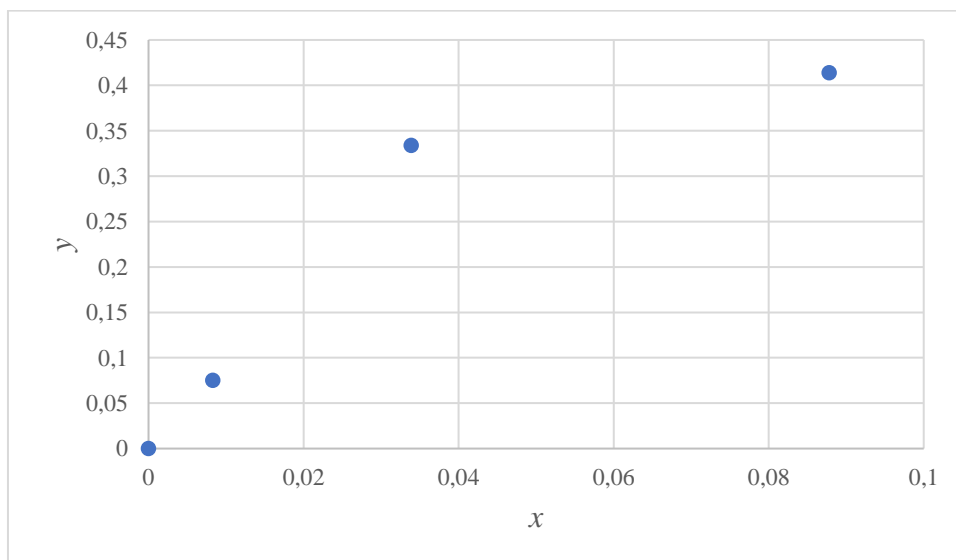
4.3.2. Utjecaj vremena na djelotvornost ekstrakcije

Kod pročišćavanja ulja ekstrakcijom sa selektivnim otapalom se ravnotežno stanje može procijeniti mjerenjem vremena potrebnog za maksimalnu djelotvornost uklanjanja FFA. Za određivanje vremena ekstrakcije potrebnog za postizanje ravnotežnog stanja korištena su tri ulja s 0,83 %, 3,39 % i 8,78 % FFA pri masenom omjeru otapala i ulja 0,10:1 te brzini vrtnje miješala od 800 min^{-1} . Ekstrakcija je provedena tijekom 2, 5, 10, 15 i 20 minuta, nakon čega su titrimetrijski određeni kiselinski brojevi i izračunati udjeli FFA, a dobiveni su rezultati prikazani na Slici 27.



Slika 27. Grafički prikaz masenog udjela FFA u ulju u ovisnosti o vremenu ekstrakcije.

Iz grafičkog prikaza smanjenja udjela FFA u ulju nakon ekstrakcije (Slika 27) može se zaključiti da je ravnoteža za sve početne koncentracije FFA u ulju postignuta nakon 15 minuta. Kratko vrijeme kontakta faza potrebno za postizanje ravnoteže posljedica je velike topljivosti FFA u odabranom eutektičkom otapalu. Koncentracija FFA u otapalu izračunata je iz bilance tvari. Ravnotežni dijagram prikazan je na Slici 28.



Slika 28. Grafički prikaz ravnoteže sustava DES2:OU=0,10:1 kao ovisnost udjela FFA u ulju (x) o udjelu FFA u otapalu DES2 (y).

4.3.3. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na djelotvornost ekstrakcije

Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na djelotvornost ekstrakcije ispitan je na uljima s 3,39 % i 8,78 % FFA pri brzinama vrtnje miješala od 200, 400, 600 i 800 min⁻¹ tijekom 15 minuta te masenom omjeru otapala i ulja od 0,10:1. Rezultati su prikazani u Tablici 6.

Za procjenu srednjeg Sauterovog promjera kapi, d_{32} , korištena je jednadžba koja se pokazala uspješnom za sustave koji nisu skloni koalescenciji²⁸:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = 0,054 \cdot (1 + 3 \cdot \varphi_V) \cdot We^{-0,6} \cdot \left[1 + 4,42 \cdot (1 - 2,5 \cdot \varphi_V) \cdot V_i \cdot \left(\frac{d_{32}}{d_m} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{3}{5}} \quad (18)$$

Tablica 6. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na koncentraciju FFA, djelotvornost ekstrakcije, brzinu prijenosa tvari, srednji Sauterov promjer te volumne koeficijente prijenosa tvari u sustavu DES2:OU=0,10:1 s uljima s 3,39 % i 8,78 % FFA.

x_F , %	n , rpm	x_R , %	ε , %	$dm/dt \cdot 10^6$, kgs ⁻¹	$d_{32} \cdot 10^5$, m	$k_a \cdot a \cdot 10^4$, s ⁻¹	$k_c \cdot a \cdot 10^4$, s ⁻¹
3,39	200	2,860	15,567	0,672	26,129	0,820	10,659
	400	0,081	97,596	4,094	15,242	1,008	10,363
	600	0,079	97,676	4,097	11,160	1,008	10,363
	800	0,056	98,340	4,124	8,956	1,009	10,360
8,78	200	8,271	5,794	0,686	25,5879	0,867	11,288
	400	2,113	75,936	8,426	15,047	1,288	10,578
	600	2,077	76,347	8,469	11,054	1,291	10,574
	800	1,713	80,495	8,896	8,887	1,314	10,535

Porastom brzine vrtnje miješala dobiva se ulje sve manjeg sadržaja FFA. Povoljniji hidrodinamički uvjeti pri većoj brzini vrtnje miješala rezultiraju redukcijom otpora prijenosu količine gibanja i tvari te se formiraju kapi manjeg promjera, čime se povećava specifična međufazna površina (površina prijenosa tvari) i ostvaruje veća brzina prijenosa tvari. Maksimalna vrijednost brzine prijenosa tvari zabilježena je pri 800 min⁻¹ za oba ulja i veća je za ulje s većom početnom koncentracijom FFA. Djelotvornost procesa također raste s porastom brzine vrtnje miješala. Usprkos većim brzinama prijenosa tvari, ostvarenim s uljem većeg udjela FFA, djelotvornost je manja od one ostvarene s uljem manjeg udjela FFA. Naime, tijekom ekstrakcije raste koncentracija FFA u otapalu, što rezultira redukcijom pokretačke sile za prijenos tvari iz ulja u otapalo. Osim toga, kako raste udio FFA u otapalu raste i viskoznost otapala, što također nepovoljno utječe na djelotvornost ekstrakcije.

Volumni koeficijent prijenosa tvari, koji je jedan je od glavnih parametara potrebnih za uvećanje procesa, izračunat je za disperznu i kontinuiranu fazu pomoću jednadžbe:

$$\dot{m} = \frac{m_{ulja} \cdot \Delta X}{t} = k_d a \cdot \Delta y \cdot V_d \cdot \rho_d = k_c a \cdot \Delta x \cdot V_c \cdot \rho_c \quad (19)$$

Na temelju izračunatih vrijednosti volumnih koeficijenata prijenosa tvari može se zaključiti da se veći otpor prijenosu tvari nalazi na strani disperzne faze, odnosno otapala. S obzirom da je otapalo veće viskoznosti, takav rezultat je i očekivan.

4.3.4. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na djelotvornost ekstrakcije

Rezultati ispitivanja utjecaja masenog omjera otapala i ulja na djelotvornost ekstrakcije prikazani su u Tablici 7. Korištena su ulja s 3,39 % i 8,78 % FFA pri masenim omjerima DES2:OU=0,10, 0,25, 0,50 i 0,75:1. Brzina vrtnje miješala bila je 800 min⁻¹, a vrijeme trajanja ekstrakcije 15 minuta.

Tablica 7. Utjecaj masenog omjera otapala i ulja na koncentraciju FFA, djelotvornost ekstrakcije, brzinu prijenosa tvari, srednji Sauterov promjer te volumne koeficijente prijenosa tvari u sustavu DES2:OU s uljima s 3,39 % i 8,78 % FFA.

x_F , %	$m(\text{DES2})/m(\text{WCO})$	x_R , %	ϵ , %	$dm/dt \cdot 10^6$, kgs ⁻¹	$d_{32} \cdot 10^5$, m	$k_d \cdot a \cdot 10^4$, s ⁻¹	$k_c \cdot a \cdot 10^4$, s ⁻¹
3,39	0,10	0,056	98,340	4,124	8,953	1,009	10,360
	0,25	0,045	98,670	3,742	9,167	0,906	9,366
	0,50	0,159	95,294	3,116	7,672	0,763	8,073
	0,75	0,884	73,901	2,135	4,513	0,576	7,130
8,78	0,10	1,713	80,495	8,896	8,883	1,314	10,535
	0,25	0,102	98,836	9,659	9,072	1,265	9,312
	0,50	0,319	96,362	8,044	7,521	1,060	7,951
	0,75	4,964	43,458	3,301	4,288	0,527	7,232

Na temelju rezultata prikazanih u Tablici 7 može se zaključiti da maseni omjer otapala i ulja te početna koncentracija FFA u ulju utječu na djelotvornost ekstrakcije FFA pomoću odabranog otapala. Za oba se ulja najučinkovitiji pokazao maseni omjer 0,25:1. Međutim, valja napomenuti da je za omjer 0,10:1 kod ulja s 3,39 % FFA zabilježena približno jednaka djelotvornost od 98,34 %, što je s ekološkog i ekonomskog aspekta (utrošak otapala i sirovine te količina otpada koji nastaje u procesu) znatno povoljnije.

Pri većim masenim omjerima (0,50 i 0,75:1) dolazi do pada djelotvornosti ekstrakcije i brzine prijenosa tvari. S porastom masenog omjera otapala i ulja, formiraju se kapi manjeg promjera, što rezultira povećanjem specifične međufazne površine, pa je bilo očekivano da će rasti i brzina prijenosa tvari.²⁹ Međutim, s porastom udjela disperzne faze raste i viskoznost disperzije zbog čega se povećava otpor prijenosu tvari. Osim toga, pri većem masenom omjeru otapala i ulja su kapi gušće pakirane u disperziji/emulziji, zbog čega je dio kapi u direktnom kontaktu pa je stvarna površina prijenosa tvari još manja od procijenjene. Kako sustav nije sklon koalescenciji, a smjer prijenosa tvari je iz kontinuirane u disperznu fazu, prijenos tvari se zaustavlja jer se između kapi u kontaktu nalazi samo vrlo tanki sloj kontinuirane faze. Također, literatura³⁰ navodi da pri većim početnim koncentracijama FFA u sirovini i većim masenim omjerima može doći do djelomične neutralizacije FFA bazičnim otapalom, pri čemu nastaju sapuni, koji predstavljaju dodatni otpor međufaznom prijenosu tvari i smanjenu djelotvornost deacidifikacije. Kao posljedica svega navedenog, procijenjene vrijednosti volumetrijskih koeficijenata prijenosa tvari opadaju s porastom masenog omjera.

4.4. Uvećanje procesa

Osnovna pretpostavka prilikom izvođenja kriterija uvećanja procesa ekstrakcijske deacidifikacije bila je da će isti stupanj izmiješanosti, odnosno provođenje ekstrakcije pri brzini vrtnje miješala pri kojoj je postignuto stanje potpune disperzije, rezultirati jednakom djelotvornošću ekstrakcije. S tom su svrhom provedeni eksperimenti u tri geometrijski slične posude za miješanje. Odabrano je ulje početne koncentracije FFA od 3,39 %. Maseni omjer otapala (DES2) i ulja bio je 0,10:1 a ekstrakcija je trajala 15 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 8.

Tablica 8. Utjecaj veličine posude za miješanje na potrebnu brzinu vrtnje miješala, djelotvornost ekstrakcije, brzinu prijenosa tvari, srednji Sauterov promjer te volumne koeficijente prijenosa tvari u sustavu DES2:OU2=0,10:1.

$x_F, \%$	D, m	n, min^{-1}	$\varepsilon, \%$	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^6, \text{kgs}^{-1}$	$d_{32} \cdot 10^5, m$	$ka \cdot a \cdot 10^4, s^{-1}$	$kc \cdot a \cdot 10^4, s^{-1}$
3,39	0,055	900	98,409	4,308	8,199	1,019	10,360
	0,097	800	98,023	23,542	6,722	1,019	10,362
	0,150	700	97,641	86,730	5,845	1,018	10,363

S porastom veličine posude za miješanje smanjuje se brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune disperzije i povećava brzina prijenosa tvari. Kako se radi o geometrijski sličnim posudama za miješanje, s porastom veličine posude raste i promjer miješala, odnosno veličina lopatica. Rotacijom lopatica većih dimenzija ostvaruju se povoljniji hidrodinamički uvjeti te se formiraju kapi manjeg promjera. Intenzivnije miješanje stvara veća smična naprezanja i formira se veći primarni vrtlog, koji jačom silom djeluje na fluide u miješalici. Zbog toga je u većoj posudi veća specifična međufazna površina, a time i veća brzina prijenosa tvari. Volumni koeficijenti prijenosa tvari za obje faze i djelotvornost ekstrakcije imaju približno jednake vrijednosti, što je u skladu s glavnim načelom uvećanja procesa, prema kojem rezultati moraju biti približni ili gotovo jednaki.²¹

Dobiveni rezultati omogućavaju izvođenje kriterija uvećanja s obzirom da sustavi nisu skloni koalescenciji. Primjenom izvedene korelacijske jednadžbe za procjenu značajke snage (jednadžba 12) je izračunata snaga potrebna za miješanje u sve tri posude za sustav u kojem dolazi do prijenosa tvari. Kako bi se utvrdilo u kojoj mjeri udio FFA utječe na reološko ponašanje disperzija/emulzija, uspoređeni su sustavi bez (DES2-SU) i s prijenosom tvari (DES2-OU2). U sustavu s prijenosom tvari stanje potpune disperzije postiže se pri manjim brzinama vrtnje miješala zbog manje međupovršinske napetosti. Međupovršinska napetost za sustav DES2-SU iznosi 5,43 mN/m, a za sustav DES2-OU2 0,43 mN/m.

Na temelju grafičkih ovisnosti, temeljenih na jednadžbama 1 i 2, izvedeni su kriteriji uvećanja za sustav bez i s prijenosom tvari:

$$x(FFA) = 0.05 \% \begin{cases} \left(\frac{P}{V}\right)_2 = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{-3.613} \\ \frac{n_2}{n_1} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{0.752} \end{cases} \quad (20)$$

$$x(FFA) = 3.39 \% \begin{cases} \left(\frac{P}{V}\right)_2 = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{-4.353} \\ \frac{n_2}{n_1} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{0.306} \end{cases} \quad (21)$$

S obzirom da je volumni udio disperzne faze mali, eksponent uvećanja korelacijske jednadžbe 2 za sustav DES2-SU približno je jednak literaturnoj vrijednosti (0,75). Navedeni eksponent uvećanja uspješno se primjenjuje za miješanje heterogenih sustava bez prijenosa tvari. Eksponent uvećanja za sustav u kojem dolazi do prijenosa tvari je manji, što je u skladu s manjom brzinom vrtnje miješala potrebnom za postizanje stanja potpune disperzije.

Eksponent uvećanja korelacijske jednadžbe 1 raste s porastom udjela FFA u ulju, što znači da je, zbog veće viskoznosti otpadnog ulja u odnosu na čisto suncokretovo ulje, potrebna veća privedena snaga po jediničnom volumenu.

5. Zaključci

S ciljem definiranja kriterija uvećanja šaržne ekstrakcijske deacidifikacije istraženo je reološko ponašanje homogenih i heterogenih sustava u tri geometrijski slične posude za miješanje Rushtonovih dimenzija. Kako je za uspješno prenošenje rezultata u veće mjerilo potrebno znati u kojoj je mjeri proces osjetljiv na promjene radnih uvjeta, istražen je utjecaj početnog udjela slobodnih masnih kiselina u otpadnom jestivom ulju, hidrodinamičkih uvjeta te masenog omjera otapala i ulja na djelotvornost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz otpadnih jestivih ulja pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat-etilen-glikol (1:10).

Niti jedan od istraženih heterogenih sustava nije sklon koalescenciji, što pojednostavljuje matematički opis procesa. Privedena snaga po jediničnom volumenu opada s porastom veličine posude za miješanje, smanjenjem viskoznosti i gustoće, kao i smanjenjem međupovršinske napetosti u heterogenim sustavima. Utvrđeno je da viskoznost i gustoća sustava koji se miješa utječu na značajku snage te su izvedene odgovarajuće korelacijske jednadžbe koje omogućavaju procjenu značajke snage.

Neovisno o kvaliteti sirovine, ravnoteža se postiže nakon 15 minuta. Na djelotvornost ekstrakcije utječe kvaliteta sirovine, hidrodinamički uvjeti te maseni omjer otapala i ulja. Najveća djelotvornost procesa postiže se pri masenom omjeru otapala i ulja 0,25:1 i brzini vrtnje miješala od 800 min^{-1} . S obzirom da je volumni koeficijent prijenosa tvari na strani kontinuirane faze veći, može se zaključiti da se glavni otpor prijenosu tvari nalazi na strani disperzne faze, odnosno otapala.

Kriterij uvećanja procesa izveden je na temelju rezultata dobivenih provođenjem ekstrakcije u tri geometrijski slična ekstraktora pri brzini vrtnje miješala pri kojoj je postignuto stanje potpune disperzije. Usporedbom kriterija uvećanja za miješanje čistog suncokretovog ulja i eutektičkog otapala, uz pretpostavku da ne dolazi do prijenosa tvari, utvrđeno je da udio slobodnih masnih kiselina utječe na eksponente uvećanja. Daljnja istraživanja trebala bi biti usmjerena na izvođenje općenitog kriterija uvećanja, neovisnog o kvaliteti sirovine.

6. Zahvale

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na svim savjetima, pomoći, trudu i vremenu uložnim u izradu ovog rada za Rektorovu nagradu te na dozama smijeha tijekom dugih dana provedenih u laboratoriju.

Zahvaljujem asistentici Ani Petračić, mag. ing. cheming., na uloženom vremenu, savjetima, strpljenju i najviše na pomoći u borbi sa smrdljivim sirovinama.

Također hvala i tehničaru Željku Pavlinu na pomoći i društvu tijekom rada u laboratoriju.

Hvala mojim prijateljima, posebno Kristini, Dori i Davoru, što su mi uljepšali studiranje, bili uz mene i ohrabivali me kad bih bila na rubu odustajanja.

Na kraju zahvaljujem svojim roditeljima i sestri Ani što su mi omogućili studiranje, bodrili me prije teških ispita i bili mi oslonac na putu do diplome.

Hvala vam što ste vjerovali u mene, bez vas ovo ne bi bilo moguće!

7. Popis literature

1. Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., Biodiesel separation and purification: A review, *Renew. Energ.*, 36 (2011), 437-443.
2. Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R., Karthiga Devi, G., A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 1-2 (2020), 1-6.
3. Shimasaki, C., Understanding Biotechnology Product Sectors, u Shimasaki, C. (ur.), *Biotechnology Entrepreneurship (Second Edition)*, Academic Press, Orlando, 2020, str. 123-149.
4. Shah, S. H., Sustainable Biodiesel Production, u Choudhury, I. A., Hashmi, S. (ur.), *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier B.V., Cambridge, 2020, str. 347-355.
5. Tamalampudi, S., Fukuda, H., Biodiesel, u Moo-Young, M. (ur.), *Comprehensive Biotechnology 2nd Edition*, Elsevier B.V., Saint Louis, 2011, str. 63-70.
6. Roberts, L. G., Patterson, T. J., Biofuels, u Phillip Wexler (ur.), *Encyclopedia of Toxicology*, Academic Press, Waltham, 2014, str. 469-475.
7. Sinčić, D., Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije, *Kem. Ind.*, 63 (2014), 19-31.
8. Chai, M., Tu, Q., Lu, M., Yang, Y.J., Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry, *Fuel Process. Technol.*, 125 (2014), 106-113.
9. Casallas, I. D., Carvajal, E., Mahecha, E., Castrillón, C., Gómez, H., López, C., Malagón-Romero, D., Pre-treatment of Waste Cooking Oils for Biodiesel Production, *Chem. Engineer. Trans.*, 65 (2018), 385-390.
10. Hayyan, A., Hashim, M. A., Hayyan, M., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent, *J. Clean. Prod.*, 65 (2014), 246-251.
11. Petračić, A., Sander, A., Ćurić, M., Furač, D., Šimičević, A., Parlov-Vuković, J., Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u predobradi otpadnih životinjskih masti i pročišćavanju sintetiziranog biodizela, *Kem. Ind.*, 68 (2019), 397-405.
12. Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu: Toplinski separacijski procesi, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011, str. 200-203.

13. Clement, R. E., Hao, C., Liquid-Liquid Extraction - Basic Principles and Automation, u Pawliszyn, J., Lord, H. L. (ur.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists (Vol. 2)*, Academic Press, Oxford, 2012, str. 51-63.
14. Plastiras, O.-E., Andreasidou, E., Samanidou, V., *Microextraction Techniques with Deep Eutectic Solvents*, *Molecules*, 25 (2020), 6026.
15. Yan, Y., Biodiesel, u Wrigley, C. W., Corke, H., Seetharaman, K., Faubion, J. (ur.), *Encyclopedia of Food Grains (2nd Edition)*, Academic Press, Kidlington, 2016, str. 245-250.
16. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*, *Chem. Rev.*, 114 (2014), 11060-11082.
17. Pena-Pereira, F., de la Calle, I., *Solvents and Eutectic Solvents*, u Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., Miró, M. (ur.), *Encyclopedia of Analytical Science (3rd Edition)*, Elsevier B.V., Cambridge, 2019, str. 184-190.
18. Anastas, P., Eghbali, N., *Green chemistry: principles and practice*, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), 301-312.
19. URL: <https://encyclopedia.pub/6999> (pristup 21. ožujka 2021.)
20. Kalhor, P., Ghandi, K., *Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste*, *Molecules*, 24 (2019), 4012.
21. Martínez, J., Sales Silva, L. P., *Scale-up of Extraction Processes* u Rostagno, M. A., Prado, J. M. (ur.), *Natural product extraction: principles and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013, str. 363-398.
22. Harmsen, J., *Industrial Process Scale-up: A Practical Innovation Guide from Idea to Commercial Implementation (1st Edition)*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2013, str. 59-63.
23. Paiva, A., Matias, A., Duarte, A., *How do we drive deep eutectic systems towards an industrial reality?*, *Green Sustain. Chem.*, 11 (2018), 81-85.
24. Grinbaum, B., *Integrated approach to the development of solvent extraction flow sheets*, *Tsinghua Sci. Technol.*, 11 (2006), 207-211.
25. Skelland, A. H. P., Ramsay, G. G., *Minimum Agitator Speeds for Complete Liquid-Liquid Dispersion*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987), 77-81.
26. Cong, Y., Zhang, W., Liu, C., Huang, F., *Composition and Oil-Water Interfacial Tension Studies in Different Vegetable Oils*, *Food Biophys.*, 15 (2020), 229-239.
27. Sander, A., Petračić, A., Vuković, J. P., and Husinec, L., *From coffee to biodiesel - deep eutectic solvents for feedstock and biodiesel purification*, *Separations*, 7 (2020), 22.

28. Weatherley, L. R., *Intensification of Liquid-Liquid Processes* (Cambridge Series in Chemical Engineering), Cambridge University Press, Cambridge, 2020, str. 43–80.
29. Afshar Ghotli, R., Abbasi, M. R., Bagheri, A., Raman, A. A. A., Ibrahim, S., Bostanci, H., Experimental and modeling evaluation of droplet size in immiscible liquid-liquid stirred vessel using various impeller designs, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 100 (2019), 26–36.
30. Petračić, A., Sander, A., Vuković, J. P., Deep eutectic solvents for deacidification of waste biodiesel feedstocks: an experimental study, *Biomass Convers. Biorefin.*, 11 (2021), 1-21.

Sažetak

Uvećanje šaržne ekstrakcijske deacidifikacije sirovine za sintezu biodizela

Iva Zokić

Prvi korak u razvoju novog komercijalnog procesa ekstrakcijske deacidifikacije je provođenje eksperimenata u laboratorijskom mjerilu sa svrhom stjecanja znanja o vladanju istraživanog sustava pri različitim uvjetima provedbe procesa. Nakon toga slijedi prenošenje dobivenih rezultata u veće mjerilo primjenom odgovarajuće metode, testiranje poluindustrijskog postrojenja te dizajn industrijskog postrojenja. Također je neophodno na temelju eksperimenata istražiti kako promjena u veličini uređaja utječe na režim strujanja i međufazni prijenos tvari.

U ovom je radu istraženo kako hidrodinamički uvjeti utječu na reološko vladanje homogenih i heterogenih sustava tijekom miješanja u tri geometrijski slične posude za miješanje Rushtonovih dimenzija. Sa svrhom izvođenja kriterija uvećanja istraženo je kako početni udio slobodnih masnih kiselina, hidrodinamički uvjeti te maseni omjer otapalo-ulje utječu na djelotvornost ekstrakcijske deacidifikacije otpadnog jestivog ulja pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat-etilen-glikol (1:10). Eksperimentalno je određen kapacitet otapala te fazna ravnoteža. Razvijena je nova korelacijska jednadžba koja omogućava procjenu značajke snage uz poznata svojstva disperzije/emulzije (gustoća, viskoznost) te režim strujanja. Utvrđeno je da istraživani heterogeni sustavi nisu skloni koalescenciji čime je olakšan matematički opis miješanja te međufaznog prijenosa tvari. Pri brzini vrtnje miješala $\geq 400 \text{ min}^{-1}$ te masenom omjeru otapala i ulja 0,25:1, ostvaruje se djelotvornost ekstrakcije veća od 98 % neovisno o kvaliteti sirovine. Volumni koeficijent prijenosa tvari veći je na strani kontinuirane faze (ulja) što znači da je brzina prijenosa tvari pod kontrolom prijenosa tvari na strani disperzne faze. Potvrđena je pretpostavka da će isti stupanj izmiješanosti u geometrijski sličnim ekstraktorima rezultirati jednakom djelotvornošću ekstrakcije. Izvedeni su kriteriji uvećanja šaržne ekstrakcijske deacidifikacije te uspoređeni s postupkom miješanja sličnog sustava u kojem ne dolazi do prijenosa tvari.

Ključne riječi: ekstrakcijska deacidifikacija, miješanje, niskotemperaturno eutektičko otapalo, otpadno jestivo ulje, uvećanje procesa

Summary

Scaling up batch extractive deacidification of feedstock for biodiesel synthesis

Iva Zokić

The first step in developing a new commercial extractive deacidification process is to conduct experiments on a laboratory scale with the purpose of acquiring knowledge about the behaviour of the investigated system under different process conditions. This step is followed by the transfer of the obtained results to a larger scale using the appropriate method, testing of the pilot plant and the design of the industrial plant. It is also necessary to investigate experimentally how changing the size of the device affects the flow regime and the interfacial mass transfer.

In this paper, the influence of hydrodynamic conditions on the rheological behaviour of homogeneous and heterogeneous systems during mixing in three geometrically similar Rushton type mixing vessels was investigated. In order to derive the scale-up criteria, it was investigated how the initial free fatty acid content, hydrodynamic conditions and solvent to oil ratio affect the efficiency of extractive deacidification of waste cooking oil using deep eutectic solvent potassium carbonate-ethylene-glycol (1:10). Solvent capacity and phase equilibrium were determined experimentally. A new correlation equation was developed, which enables estimation of the power number with known dispersion/emulsion properties (density, viscosity) and flow regime. It was found that the investigated heterogeneous systems are not prone to coalescence, which facilitated the mathematical description of mixing and interfacial mass transfer. At a mixing speed of 400 rpm and a weight ratio of solvent to oil of 0.25:1, extraction efficiency of more than 98 % is achieved, regardless of the quality of the feedstock. Volumetric mass transfer coefficient is larger for the continuous phase (oil), which means that the rate of mass transfer is controlled by the mass transfer on the side of the dispersed phase. The assumption that the same degree of mixing in geometrically similar extractors will result in equal extraction efficiency was confirmed. Scale-up criteria for batch extractive deacidification were derived and compared with a mixing process of a similar system in which no mass transfer occurs.

Keywords: extractive deacidification, mixing, deep eutectic solvent, waste cooking oil, scale-up

Životopis

Iva Zokić rođena je 28. veljače 1997. godine u Zagrebu. Osnovnoškolsko obrazovanje stekla je pohađajući OŠ Kustošija, nakon čega 2011. godine upisuje XVI. gimnaziju u Zagrebu. Nakon završene srednje škole 2015. godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odraduje 2018. godine u Državnom hidrometeorološkom zavodu u Zagrebu. Preddiplomski studij završava 6. rujna 2019. godine obranom završnog rada na temu "Uklanjanje mikroonečišćivala grafenom modificiranim TiO₂ fotokatalizatorom pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja" pod mentorstvom prof. dr. sc. Ane Lončarić Božić. Po završetku preddiplomskog studija 2019. godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo na istoimenom Fakultetu. Tijekom studija obavlja ulogu demonstratora na kolegijima Mikrobiologija, Zaštita okoliša, Fizikalna kemija, Bioremedijacija, Prijenos tvari i energije, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Mehaničko procesno inženjerstvo i Toplinsko procesno inženjerstvo. U akademskoj godini 2020./2021. dobiva stipendiju Grada Zagreba za izvrsnost i s kolegama objavljuje pregledni rad pod nazivom "Aditivi u plastici – potencijalno štetni učinci na ekosustav".