

**SVEUČILIŠTE U RIJECI**  
**TEHNIČKI FAKULTET**

**INTENZIFIKACIJA PROCESA PROIZVODNJE BIODIZELA**  
**POMOĆU KAVITACIJE**

Doktorska disertacija

mr. sc. Nenad Mustapić

Rijeka, 2012.



**SVEUČILIŠTE U RIJECI**  
**TEHNIČKI FAKULTET**

**INTENZIFIKACIJA PROCESA PROIZVODNJE BIODIZELA**  
**POMOĆU KAVITACIJE**

Doktorska disertacija

mr. sc. Nenad Mustapić

Mentor: prof. dr. sc. Branko Staniša

Rijeka, 2012.



## SAŽETAK

Nakon uvodnih razmatranja u drugom se poglavlju ove disertacije obrađuju kompleksne teoretske osnove hidrodinamičke kavitacije. Opisani su osnovni režimi hidrodinamičke kavitacije i provedena je analiza njihovih osnovnih obilježja. Zatim su dane osnove proučavanja dinamike mjehurića tijekom hidrodinamičke kavitacije. Izvedena je osnovni izraz za opisivanje dinamike mjehurića ili kaverne, a to je Rayleigh-Plasset-ov izraz. Simulacijom Rayleigh-Plasset-ovog izraza proanalizirani su razni utjecajni faktori na dinamiku mjehurića. Opisani su osnovni efekti kavitacije, te su definirani izrazi za izračunavanje izmijenjene energije prilikom kolapsa mjehurića. Parametarskom analizom uočene su dvije grupe parametara kavitacije, a to su parametri tlaka i parametri vremenskih intervala. Provedena je usporedba s akustičnom kavitacijom, te su definirane sličnosti i razlike. Drugo poglavlje završava prikazom različitih matematičkih modela hidrodinamičke kavitacije, od relativno jednostavnijih do složenih, s prikazom rezultata simulacija, posebice dobivenih korelacijskih izraza koji jasno definiraju osnovne konstrukcijske karakteristike hidrodinamičkih kavitatora.

U trećem poglavlju se obrađuje konvencionalni proces proizvodnje biodizela. Dane su osnove tog procesa, te su razmotreni svi aspekti cjelokupnog tehnološkog procesa proizvodnje biodizela iz obrađenih biljnih ulja s mogućim alternativnim rješenjima. Treće poglavlje je zaključeno s pregledom novih konstrukcija reaktora za intenziviranje procesa transesterifikacije. Cilj ovog pregleda je usporedba različitih tehnika i tehnologija proizvodnje biodizela, koji imaju potencijal primjene u konvencionalnom procesu, ali i u budućim alternativnim proizvodnim procesima.

U četvrtom poglavlju dan je pregled korištenja novih kemijskih reakcija i tehnologija u proizvodnji biodizela. Opsežnom analizom stručne i znanstvene literature zaključeno je da su istraživanja novih procesa proizvodnje biodizela u posljednjih nekoliko godina usmjerena prema narednim ciljevima:

- upotreba jeftinijih sirovina za proizvodnju biodizela, koje u pravilu imaju visoke udjele slobodnih masnih kiselina (nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela),
- korištenje novih kemijskih reakcija pri proizvodnji biodizela iz nekonvencionalnih sirovina i/ili korištenje kemijskih reakcija gdje glicerol nije nusprodukt i
- implementacija novih tehnologija intenziviranja kemijskih reakcija koje se koriste u proizvodnji biodizela iz postojećih i/ili novih sirovina.

Ovi trendovi istraživanja novih načina proizvodnje biodizela obuhvaćeni su problematikom koja se obrađuje u ovoj disertaciji. Ispituje se mogućnost upotrebe tehničkih masnih kiselina kao sirovine za proizvodnju biodizela. Tehničke masne kiseline su nusproizvod procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja.

Slobodne masne kiseline sadržane u tehničkim masnim kiselinama pretvaraju se u metil estere masnih kiselina ili biodizel pomoću kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Predloženo je korištenje metil acetata kod reakcije esterifikacije, čime bi se umanjio problem nastajanja vode kao produkta kemijske reakcije. Predloženo je da se postupak proizvodnje biodizela u drugom stupnju obrade, gdje se preostali trigliceridi pretvaraju u metil ester masnih kiselina ili biodizel, realizira korištenjem reakcije triglicerida s octenom kiselinom, uz sumpornu kiselinu kao katalizator, gdje bi umjesto glicerola nastajao triacetin.

Četvrto poglavlje završava analizom alternativnih kemijskih reakcija u proizvodnji biodizela, a to su esterifikacija slobodnih masnih kiselina, gliceroliza slobodnih masnih kiselina i hidroliza triglicerida.

Nakon definiranja hipoteze disertacije u petom poglavlju, u šestom poglavlju opisana je konstrukcija eksperimentalnog postrojenja i dan je opis provedenih eksperimenata. Bitni elementi su odabir konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice na osnovu opsežne teoretske analize procesa hidrodinamičke kavitacije, te eksperimentalno određivanje pogonskih parametara koji omogućuju intenziviranje procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Također su eksperimentalno ispitani neki utjecajni faktori na proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina, kao što su koncentracija katalizatora i udio metanola.

Analiza dobivenih rezultata eksperimenata provedena je u sedmom poglavlju, dok su zaključci i smjernice za daljnja istraživanja prezentirani u osmom poglavlju.

## ABSTRACT

After introductory considerations the second chapter of this dissertation deals with the complex theoretical background of hydrodynamic cavitation. Then the basics of studying the dynamics of bubbles or cavities in hydrodynamic cavitation are presented. The basic expression for describing the dynamics of bubbles or cavities, being Plasset-Rayleigh model, is derived. The basic effects of cavitation are described, and expressions for calculating the changed energy during the collapse of bubbles or cavities are defined. The parametric analysis identifies two groups of cavitation parameters, and these are the parameters of pressure and time interval. A comparison with acoustic cavitation is made, and similarities and differences are defined. The second chapter concludes with the presentation of different mathematical models of hydrodynamic cavitation, from relatively simple to complex, showing the results of simulations, in particular of the obtained correlation expressions that clearly define the basic construction characteristics of hydrodynamic cavitators.

The third chapter deals with the conventional production process of biodiesel. The basics of this process are given, and all aspects of the entire biodiesel production process from processed vegetable oils with possible alternatives are given consideration to. The third chapter concludes with a review of new reactor constructions for the intensification of the transesterification process. The aim of this review is to compare different techniques and technologies for biodiesel production, which have potential applications in the conventional process, but also in future alternative production processes.

The fourth chapter gives an overview of the use of new technologies and chemical reactions in the production of biodiesel. An extensive analysis of technical and scientific literature leads to the conclusion that the research of new processes for biodiesel production in recent years has been directed toward the following goals:

- use of cheaper raw materials for biodiesel production, which typically have high portions of free fatty acids (non-conventional raw materials for biodiesel production),
- use of new chemical reactions in the production of biodiesel from non-conventional raw materials and / or use of chemical reactions where glycerol is not a byproduct and
- implementation of new technologies to intensify chemical reactions that are used in biodiesel production from existing and / or new raw materials.

These trends in research into new methods of biodiesel production are included in the problems that are dealt with in this dissertation. The possible use of technical fatty acids as a raw material for biodiesel production is examined. Technical fatty acids are a byproduct of the refining process or neutralization of edible vegetable oils, and are characterized by a high portion of free fatty acids, typically from 50% to 75%, and low cost compared with the price of processed (refined) oil.

Free fatty acids contained in technical fatty acids are converted into methyl esters of fatty acids, or biodiesel through the chemical reaction of esterification of free fatty acids with methanol and sulfuric acid as catalyst. It has been suggested to use methyl acetate in the esterification reaction, which would reduce the problem of formation of water as the product of a chemical reaction. It has been suggested that the process of biodiesel production in the second stage of processing, where the remaining triglycerides are converted into methyl ester of fatty acids biodiesel, is implemented using the reaction of triglycerides with acetic acid, together with sulfuric acid as a catalyst where triacetin is formed instead of glycerol.

The fourth chapter concludes with an analysis of alternative chemical reactions in the production of biodiesel, and these are esterification of free fatty acids, glycerolysis of free fatty acids and triglyceride hydrolysis.

After defining the hypothesis of the dissertation in the fifth chapter, the sixth chapter describes the construction of experimental facilities, and a description of experiments is given. The essential elements are the selection of the design characteristics of the cavitation orifice plate on the basis of the extensive theoretical analysis of the hydrodynamic cavitation process, and the experimental determination of the operating parameters that enable the intensification of the esterification process of free fatty acids. Some factors influencing the esterification process of free fatty acids, such as catalyst concentration and methanol portion, have been experimentally tested.

The analysis of the results of experiments are carried out in the seventh chapter, while the conclusions and directions for further research are presented in the eighth chapter.



## **PREDGOVOR**

Opsežnom analizom stručne i znanstvene literature može se zaključiti da su istraživanja novih procesa proizvodnje biodizela u posljednjih nekoliko godina usmjerena prema narednim ciljevima:

- upotreba jeftinijih sirovina za proizvodnju biodizela, koje u pravilu imaju visoke udjele slobodnih masnih kiselina (nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela),
- korištenje novih kemijskih reakcija pri proizvodnji biodizela iz nekonvencionalnih sirovina i/ili korištenje kemijskih reakcija gdje glicerol nije nusprodukt i
- implementacija novih tehnologija intenziviranja kemijskih reakcija koje se koriste u proizvodnji biodizela iz postojećih i/ili novih sirovina.

Ovi trendovi istraživanja novih načina proizvodnje biodizela obuhvaćeni su problematikom koja se obrađuje u ovoj disertaciji. Eksperimentalno je istražena upotrebe tehničkih masnih kiselina kao sirovine za proizvodnju biodizela. Tehničke masne kiseline su nusprodukt procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja.

Slobodne masne kiseline sadržane u tehničkim masnim kiselinama pretvaraju se u metil estere masnih kiselina ili biodizel pomoću kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Nakon teoretskog razmatranja predloženo je korištenje metil acetata kod reakcije esterifikacije, čime bi se umanjio problem nastajanja vode kao produkta kemijske reakcije.

Hidrodinamička kavitacija je učinkovito sredstvo intenziviranja procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom.

Tehničke masne kiseline predstavljaju alternativnu sirovinu za proizvodnju biodizela (metil estera masnih kiselina), posebice zbog svoje relativno povoljne cijene koštanja.

## SADRŽAJ:

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
1.1. BIODIZEL – UVODNO RAZMATRANJE	1
1.2. KAVITACIJA – UVODNO RAZMATRANJE	5
1.3. SADRŽAJ DISERTACIJE	9
<b>2. ANALIZA PROCESA HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE</b>	<b>11</b>
2.1. OSNOVNI KAVITACIJSKI REŽIMI PRI STRUJANJU VODE KROZ PRIGUŠNICU	11
2.2. ANALIZA DINAMIKE MJEHURIĆA TIJEKOM HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE	24
2.2.1. <i>Generalni efekti hidrodinamičke kavitacije</i>	24
2.2.1.1. Vanjski efekti kavitacije	24
2.2.1.2. Unutarnji efekti kavitacije	26
2.2.2. <i>Izvođenje Rayleigh-Plesset-ove jednadžbe</i>	27
2.2.3. <i>Primjena Rayleigh-Plesset-ove jednadžbe na hidrodinamičku kavitaciju</i>	30
2.2.4. <i>Izmijenjena energija prilikom kolapsa mjehurića</i>	38
2.3. PARAMETARSKA ANALIZA PROCESA HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE	39
2.3.1. <i>Osnovni parametri hidrodinamičke kavitacije</i>	41
2.3.1.1. Parametri tlaka	43
2.3.1.2. Parametri vremenskih razmjera	44
2.3.2. <i>Numerička simulacija dinamike mjehurića</i>	46
2.3.2.1. Faza rasta mjehurića	46
2.3.2.2. Faza kolapsa mjehurića	47
2.3.2.3. Reakcijski volumen, vrijeme reakcije i kemijski efekti	48
2.4. PREGLED MATEMATIČKIH MODELA PROCESA HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE I DOBIVENI KORELACIJSKI IZRAZI	52
2.4.1. <i>Matematički model Gogate-Pandit</i>	52
2.4.1.1. Definiranje korelacije za veličinu prinosa hidrodinamičke kavitacije	58
2.4.2. <i>Poboljšani matematički model dinamike mjehurića koji uzima u obzir međusobno djelovanje mjehurića (model Moholkar-Pandit)</i>	59
2.4.3. <i>Matematički model kavitirajućeg fluida kao kontinuuma</i>	60
2.4.4. <i>Matematički model kavitacijskog klastera mjehurića</i>	61
2.4.5. <i>Matematički model hidrodinamičke kavitacije u reaktoru s kavitacijskom prigušnicom, s uvažavanjem kemijskih reakcija u mjehuriću</i>	62
2.4.5.1. Utjecaj kemijske reakcije na dinamiku mjehurića ili kaverni	69
2.4.5.2. Utjecaj početnog polumjera mjehurića ili kaverni	72
2.4.5.3. Utjecaj veličine tlaka ispred kavitacijske prigušnice	73
2.4.5.4. Utjecaj konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice	75
2.4.5.5. Definiranje konstrukcijskih korelacija	77
<b>3. PROCESI PROIZVODNJE BIODIZELA</b>	<b>79</b>
3.1 KONVENCIONALNI PROCES PROIZVODNJE BIODIZELA	79

---

3.1.1	<i>Kemijski princip procesa transesterifikacije triglicerida s (metilnim) alkoholom</i>	79
3.1.2	<i>Alkoholi u procesu transesterifikacije</i>	91
3.1.3	<i>Katalizatori u procesu transesterifikacije</i>	94
3.1.3.1	Lužnati katalizatori	94
3.1.3.2	Kiseli katalizatori	97
3.1.4	<i>Tehnološki procesi u proizvodnji biodizela</i>	99
3.1.4.1	Proces transesterifikacije	99
3.2	<b>NOVE KONSTRUKCIJE REAKTORA ZA INTENZIFIKACIJU PROCESA TRANSESTERIFIKACIJE</b>	112
3.2.1	<i>Statičke miješalice</i>	113
3.2.2	<i>Reaktori s mikrokanalima</i>	114
3.2.3	<i>Oscilatorni protočni reaktori</i>	115
3.2.5	<i>Hidrodinamički kavitacijski reaktori</i>	115
3.2.6	<i>Rotacijski cijevi reaktor</i>	118
3.2.7	<i>Mikrovalni reaktori</i>	119
3.2.8	<i>Membranski reaktori</i>	120
3.2.9	<i>Reaktivna destilacija</i>	121
3.2.10	<i>Centrifugalni kontaktori-separatori</i>	122
3.2.11	<i>Zaključno razmatranje o novim konstrukcijama reaktorima za proizvodnju biodizela</i>	124
<b>4.</b>	<b>KORIŠTENJE NOVIH KEMIJSKIH REAKCIJA I TEHNOLOGIJA U PROIZVODNJI BIODIZELA</b>	<b>126</b>
4.1.	PROCES ESTERIFIKACIJE SLOBODNIH MASNIH KISELINA	133
4.2	PROCES GLICEROLIZE SLOBODNIH MASNIH KISELINA	145
4.3.	PROCES HIDROLIZE TRIGLICERIDA	151
4.4	KORIŠTENJE DIMETIL KARBONATA I METIL ACETATE U PROIZVODNJI BIODIZELA	157
<b>5.</b>	<b>DEFINIRANJE HIPOTEZE DISERTACIJE</b>	<b>163</b>
<b>6.</b>	<b>KONSTRUKCIJA I OPIS EKSPERIMENTALNOG POSTROJENJA I PROVEDENIH EKSPERIMENATA</b>	<b>164</b>
6.1	KONSTRUKCIJA EKSPERIMENTALNOG PILOT POSTROJENJA	164
6.2	PROCEDURA ODABIRA I DIMENZIONIRANJA HIDRODINAMIČKIH KAVITACIJSKIH REAKTORA	169
6.3	ODABIR KONSTRUKCIJSKIH KARAKTERISTIKA KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE ZA PROCES ESTERIFIKACIJE TEHNIČKIH MASNIH KISELINA	179
6.4	OPIS PROVEDENIH EKSPERIMENATA	183
<b>7.</b>	<b>ANALIZA DOBIVENIH REZULTATA</b>	<b>189</b>
<b>8.</b>	<b>POSTIGNUTI ZNANSTVENI DOPRINOS I ZAKLJUČCI</b>	<b>197</b>
<b>9.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>197</b>
<b>10.</b>	<b>POPIS OZNAKA</b>	<b>212</b>
<b>11.</b>	<b>POPIS SLIKA</b>	<b>217</b>

---

<b>12. POPIS TABLICA</b>	<b>222</b>
<b>13. PRIVITAK</b>	<b>224</b>
13.1 FOTOGRAFIJE PILOT POSTROJENJA	224



## 1. UVOD

### 1.1. Biodizel – uvodno razmatranje

Ideja o korištenju biljnih ulja kao pogonskog goriva za dizelske motore datira još od početka prošlog stoljeća. Rudolf Diesel provodio je testove svojih modela motora koristeći biljna ulja kao gorivo [2], te je na Svjetskoj izložbi u Parizu 1900. godine demonstrirao prototip svog motora pokretanog uljem od kikirikija. Sama ideja korištenja biljnih ulja potekla je od tadašnje francuske vlade, a strateški cilj je bio razvoj proizvodnje goriva u tadašnjim francuskim afričkim kolonijama. U to vrijeme i druge europske zemlje, kao na primjer Belgija, Italija, Njemačka i Velika Britanija, razmatrale su slične strateške planove, što je rezultiralo nizom članaka o mogućnostima korištenja biljnih ulja kao pogonskih goriva. Međutim, ubrzo je gorivo na bazi nafte postalo dostupno u velikim količinama i po višestruko nižim cijenama, što je smanjilo interes za biljna ulja. Tek sedamdesetih godina prošlog stoljeća, uslijed prve velike naftne krize i ubrzanog razvoja ekološke svijesti stanovništva, ponovno su otkrivena biljna ulja kao alternativa postojećim fosilnim gorivima.

Glavni problem implementacije biljnih ulja u motorima sa unutarnjim izgaranjem je njihova viskoznost koja je deset do dvadeset puta veće vrijednosti od onih koje imaju suvremena fosilna goriva. Visoka vrijednost viskoznosti uzrokuje loše raspršivanje goriva, a kao posljedica toga javlja se nepotpuno izgaranje goriva u cilindrima motora. Visoka točka paljenja biljnih ulja, te njihova tendencija toplinskoj i oksidacijskoj polimerizaciji, dovodi do stvaranja nakupina na sapnicama i do pojave razrjeđivanja ulja za podmazivanje motora. Zbog ovih problema dugotrajni pogon motora biljnim uljima, ili mješavinama tih ulja s mineralnim gorivima, dovodi do oštećenja motora. Ovaj problem moguće je riješiti na dva načina, ili motor konstrukcijski prilagoditi takvoj vrsti goriva, ili prilagoditi takva (bio)goriva postojećim konstrukcijama motoru, što predstavlja jednostavnije rješenje.

Biljna ulja i životinjske masti uglavnom sadrže triglicerole ili trigliceride. Trigliceridi su esteri masnih kiselina s alkoholom glicerolom (ili glicerinom). Trigliceridima je glicerol noseću osnovu na koju su pričvršćene tri iste ili različite masne kiseline. Te različite masne kiseline koje su vezane u trigliceridima uzrokuju različita fizikalna pa i kemijska svojstva dotičnih biljnih ulja i životinjskih masti.

Biodizel se kemijski definira kao metil (etil i sl.) ester masnih kiselina. Teoretski gledano biodizel se može proizvesti od niza sirovina kao što su jestiva biljna ulja (ulje uljene repice, sojino ulje, suncokretovo ulje, ulje kikirikija i sl.), nejestiva biljna ulja (jatrofa i sl.),

životinjskih masti (goveđi loj, masti od peradi i sl.), od recikliranih masti i ulja (otpadno jestivo ulje i kafilerijske masti), od otpadnih tvari (masti iz separatora ulja i masti), od nuzproizvoda iz procesa proizvodnje jestivih ulja (tehničke masne kiseline), od ribljeg ulja, te od ulja dobivenog procesuiranjem određenih vrsta algi. Izbor biljnog ulja koji će se koristiti za proizvodnju biodizela ovisi o geografskom položaju dotične zemlje, odnosno o dostupnosti dotične sirovine.

Većina današnje masovne proizvodnje biodizela zasniva se na kemijskoj reakciji transesterifikacije (preesterifikacije) triglicerida sa alkoholom uz korištenje lužnatih katalizatora. Zbog relativno niske cijene u procesu transesterifikacije najčešće se koristi metilni alkohol ili metanol, a kao osnovna sirovina koriste se jestiva biljna ulja i masti. Kako je ranije navedeno biodizel se može proizvesti od različitih vrsta alkohola i različitih sirovina, međutim strogo gledano standardi za biodizelsko gorivo propisuju da se biodizel proizvodi od metanola i određene vrste jestivih biljnih ulja. Europska norma za biodizel EN 14214 [1] kreirana je tako da u potpunosti preferira metil esteru masnih kiselina proizveden od ulja uljene repice i metanola, dok Američka norma ASTM D 6751 preferira ulje soje i metanol kao sirovine za proizvodnju biodizela.

Glavni razlog zašto se biljna ulja i životinjske masti pretvaraju u biodizel je smanjivanje viskoznosti polazne sirovine, čime se realizira princip prilagodbe takvih (bio)goriva postojećim konstrukcijama motoru. S druge strane, postoji čitav niz proizvođača koji nude motore koji su posebno prilagođeni za korištenje biljnog ulja kao pogonskog goriva.

Činjenica da se biodizel može koristiti u konvencionalnim dizelskim motorima upućuje na zaključak da postoje određene sličnosti tog goriva sa petrodizelom. Kvaliteta biodizelskog goriva određuje se nizom značajki, kao što su ogrijevna vrijednost goriva, kinematički viskozitet, stinište, oksidacijska stabilnost, mazivost, kvaliteta zapaljenja goriva koja se izražava cetanskim brojem, itd.

Tehnički univerzitet u Grazu prvi je krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća proizvodio i testirao metilni ester proizveden od repičinog ulja [3] kao zamjenu za dizelsko gorivo. Prvo industrijsko postrojenje za tu vrstu biodizela počelo je s radom 1991. godine u Aschachu u Austriji, a 1996. izgrađena su prva dva velika industrijska postrojenja u Rouenu u Francuskoj i u Leeru u Njemačkoj.

Opsežnim istraživanjima uočeno je niz prednosti biodizela u usporedbi sa petrodizelom:

- biodizel je moguće proizvoditi iz obnovljivih izvora energije domaćeg porijekla, čime se smanjuje ovisnost o uvozu nafte,
- biodizel je biorazgradiv, pa je time ekološki prihvatljivije gorivo od petrodizela,

- emisija štetnih spojeva u ispušnim dimnim plinovima je osjetno manja pri upotrebi biodizela (osim emisije NO<sub>x</sub>-a),
- viša vrijednost temperature zapaljenja goriva doprinosi većoj sigurnosti pri korištenju i skladištenju biodizela i
- biodizel ima puno veću mazivost od petrodizela. Niskosumporno petrodizelsko gorivo ima malu mazivost, pa dodatak od 1 % do 2 % biodizela omogućuje da ovo gorivo ima zadovoljavajuću vrijednost mazivosti.

Korištenjem veće količine jestivih biljnih ulja za proizvodnju biodizela, rezultiralo je porastom cijene tih ulja na svjetskom tržištu. Međutim, stalni rast cijene nafte na svjetskom tržištu omogućuje da biodizel, uz državne subvencije proizvođačima biodizela, cijenom ipak može konkurirati petrodizelu. Veliki potencijal u smislu povećavanja ekonomske isplativosti proizvodnje biodizela predstavlja upotreba manje skupih sirovina kao što je to otpadno jestivo ulje ili druge vrste recikliranih masti i ulja.

Važno fizikalno svojstvo biodizela je mogućnost njegovog miješati s petrodizelom u raznim omjerima. U mnogim zemljama Evropske unije i SAD koriste se mješavine biodizela i petrodizela. Takve mješavine goriva označavaju se sa slovom B, te s brojem koji predstavlja postotak biodizela u mješavini. Tako na primjer B20 je oznaka za petrodizelsko gorivo s 20 % biodizela. Ako u petrodizel umiješamo do 5 % biodizela (B5), tada takvo gorivo podliježe standardima za petrodizel, jer se u tim količinama biodizel ne smatra biogorivom, već aditivom petrodizelu. Ta granica je 2010. godine pomaknuta na vrijednost od 7 % udjela biodizela (B7).

U cilju zaštite okoliša Hrvatska Vlada je Uredbom o kakvoći biogoriva (N.N. 178/2004) propisala minimalni udio biogoriva i drugih obnovljivih goriva za potrebe prijevoza, a kao nacionalni cilj do 31. prosinca 2010. godine propisano je da udio biogoriva u ukupnom udjelu goriva mora iznositi minimalno 5,75 %. Taj cilj nažalost nije ostvaren te se može zamijetiti trend kašnjenja implementacije biodizela u praksi.

Biodizelsko gorivo mora odgovarati zahtjevima koje propisuje norma EN 14214 [1] „Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods“ koja je stupila na snagu 30. listopada 2004. Karakteristike biodizela prema EN 14214 dane su u tablici 1.1.

Norma EN 14214 definira i stabilnost biodizelskog goriva pri hladnom vremenu, kako je to dano u tablici 1.2. Ukoliko je stabilnost biogoriva pri hladnom vremenu neadekvatna, ili ako su temperature niže od navedeni, preporuka je da se koristi sustav predgrijavanja goriva.



Dizel motori većih snaga koji se koriste za pogon teretnih vozila dostižu vrijednost termičkog stupnja djelovanja i do 43 %, za razliku od motora za putnička vozila koji rade po otto principu, koji postižu najvišu vrijednost termičkog stupnja djelovanja od 37 %. U uvjetima gradske vožnje, dakle u području smanjenog opterećenja motora, prednosti dizel motora u smislu manje potrošnje goriva još više dolaze do izražaja. Posljedica manje potrošnje goriva je manja emisija CO i CO<sub>2</sub> u okoliš.

Tablica 1.1. Karakteristike biodizela prema normi EN 14214

Svojstvo	Granice	Mjerne jedinice
Sadržaj (metil) estera	≥ 96,5	% m/m
Gustoća na 15 °C	860 – 900	kg/m <sup>3</sup>
Viskoznost na 40 °C	3,5 – 5,0	mm <sup>2</sup> /s
Viskoznost na -20 °C	≤ 48	mm <sup>2</sup> /s
Plamište	≥ 110	°C
CFPP	vidi EN590	°C
Sadržaj sumpora	≤ 10,0	mg/kg
CCR/10% ostataka destilacije	≤ 0,30	% m/m
Cetanski broj	≥ 51,0	-
Pepeo sulfata	≤ 0,02	% m/m
Sadržaj vode	≤ 0,05	mg/kg
Ukupno zaprljanje	≤ 24	mg/kg
Korozija bakra (3 h na 50 °C)	klasa 1	ocjena
Oksidacijska stabilnost	≥ 6,0	h
Neutralizacijski broj	≤ 0,50	mgKOH/g
Jodni broj	≤ 120	-
Polinezasićeni metilni esteri	≤ 1,0	% m/m
Sadržaj metanola	≤ 0,20	% m/m
Sadržaj monoglicerida	≤ 0,80	% m/m
Sadržaj diglicerida	≤ 0,20	% m/m
Sadržaj triglicerida	≤ 0,20	% m/m
Slobodni glicerol	≤ 0,02	% m/m
Ukupni glicerol	≤ 0,25	% m/m
Metali grupe I (Na-K)	≤ 5,0	mg/kg
Metali grupe II (Ca-Mg)	≤ 5,0	mg/kg
Sadržaj fosfora	≤ 10,0	mg/kg

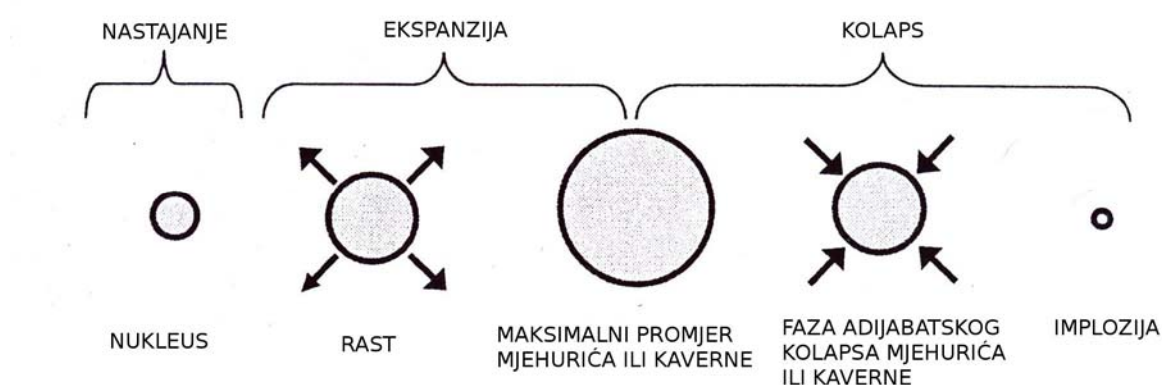
Tablica 1.2. Zahtijevana stabilnost biodizelskog gorivo pri hladnom vremenu prema EN 14214.

Period	Stabilnost pri hladnom vremenu
15.04. – 30.09.	0 °C
01.10. – 15.11.	-10 °C
16.11. – 28.02.	-20 °C
01.03. – 14.04	-10 °C

Korištenje biodizela u dizelskim motorima ima za posljedicu značajno smanjenje neizgorenih ugljikovodika, ugljičnog monoksida i sitnih čestica. Međutim, ovisno o radnom ciklusu motora i korištenoj metodi testiranja, emisija dušikovih oksida se, ili neznatno smanjuje, ili neznatno povećava. Korištenjem biodizela smanjuje se udjel krutog ugljika u česticama, jer kisik kemijski vezan u biodizelu omogućuje potpunije izgaranje ugljika u CO<sub>2</sub>, dok je udjel sulfata u krutim česticama potpuno eliminiran pošto u biodizelu nema sumpora.

## 1.2. Kavitacija – uvodno razmatranje

Kavitacija je pojava nastajanja, rasta (ekspanzije) i rapidnog kolapsa mjehurića ili kaverni u (gibajućem) kapljevitom fluidu. Kod odgovarajućih uvjeta prvo se dešava nastajanje mjehurića, zatim slijedi rast, te se na kraju ovog procesa dešava kolaps odnosno implozija mjehurića, kako je to prikazano na slici 1.1. Tijek procesa kavitacije odvija se unutar kratkog vremenskog intervala od 10<sup>-8</sup> do 10<sup>-6</sup> sekundi. Implozija mjehurića može izazvati mikroskopsku pojavu kratkotrajnih visokih temperatura i tlakova koji mogu doseći vrijednosti i od 1000 bara i 5000 °C, te se formiraju mikro mlazovi koji dosežu brzinu od preko 100 m/s.



Slika 1.1. Prikaz mehanizma kavitacije.

Postoje četiri osnovne vrste kavitacije, s obzirom na načina pobuđivanja te pojave [4]:

1. hidrodinamička kavitacija koja nastaje kao posljedica velikog pada tlaka u gibajućoj kapljevini koja je uzrokovana lokalnim velikim porastom kinetičke energije fluida,
2. akustična kavitacija koja nastaje kao posljedica varijacije tlaka u kapljevini kada kroz nju prolaze ultrazvučni valovi,
3. optička kavitacija koja nastaje kao posljedica djelovanja svjetlosti visokog intenziteta ili lasera na kapljevine i
4. kavitacija koju uzrokuju čestice (čestična kavitacija) koja nastaje kao posljedica djelovanja različitih elementarnih čestica (na primjer protona) na kapljevine.

U stručnoj literaturi najopširnije su opisana ispitivanja i primjene akustične i hidrodinamičke kavitacije. Hidrodinamička kavitacija odvija se pri manjim frekvencijama (turbulencije) nego što je to slučaj kod akustične kavitacije, te su pojave pri kolapsu mjehurića relativno manjeg intenziteta. Akustična kavitacija odvija se u rasponu frekvencije ultrazvuka od 20 kHz do 1 MHz. U laboratorijskim uvjetima primjena ultrazvučne kavitacije dala je obećavajuće rezultate, ali visoka cijena uređaja kojima se realizira ultrazvučna kavitacija glavni je uzrok njene ograničene upotrebe u praksi. Relativno jednostavna konstrukcija uređaja i odlična energetska iskoristivost hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora obećava veliki popotencijal praktične primjene hidrauličke kavitacije. U fokusu proučavanja ove disertacije bit će hidrodinamička kavitacija.

Hidrodinamičku kavitaciju može se podijeliti u naredne podvrste [5]:

1. pomična ili putujuća kavitacija,
2. mirujuća ili statična kavitacija,
3. vrtložna kavitacija i
4. vibracijska kavitacija.

Pomičnu ili putujuću kavitaciju karakterizira pojava individualnih tranzientnih mjehurića koji se formiraju u kapljevini, a koji se kreću zajedno s kapljevinom te za to vrijeme ekspandiraju i kolabiraju. Pojam mirujuće ili statične kavitacije opisuje pojavu javlja se javlja pri uvjetima kada tok kapljevine velikom brzinom prolazi pored uronjenog krutog tijela, što ima za posljedicu nastajanje kavitacijskog džepa na površini uronjenog tijela. Taj kavitacijski džep stabilan je u kvazistacionarnom smislu. Kod vrtložne kavitacije mjehurići nastaju u središtu vrtloga u zonama velikih smičnih naprezanja. Ovakvi mjehurići mogu biti pomični ili mirujući. U sve tri prethodne vrste hidrodinamičke kavitacije određen element kapljevine prolazi samo jedanput kroz zonu kavitacije. Kod vibracijske kavitacije brzina gibanja

kapljevine izložene vibrirajućem tijelu tako je mala da je dani element kapljevine izložen velikom broju kavitacijskih ciklusa.

U većini hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora potencira se izazivanje pomične ili putujuće kavitacije. Za valjanu konstrukciju hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora potrebno je poznavati dinamiku kavitacijskih mjehurića, posebice dva vrlo važna aspekta, a to su maksimalna veličina mjehurića prije njegovog naglog kolapsa (slika 1.1) i životni vijek pojedinog mjehurića. Veličina kavitacijskog mjehurića određuje magnitudu tlačnih pulzacija, te na taj način i intenzitet kavitacije. Životni vijek pojedinog kavitacijskog mjehurića određuje udaljenost koju on prevali od mjesta svog nastanka pa do njegovog naglog kolapsa što predstavlja mjeru za određivanje aktivnog volumena reaktora gdje se odvijaju svi efekti kavitacije.

Na osnovu konstrukcijskih karakteristika kavitacijski reaktori koji koriste hidrodinamičku kavitaciju mogu se podijeliti na:

1. visokotlačne homogenizatore,
2. kinetičke homogenizatore,
3. kavitacijske venturijeve cijevi i
4. kavitacijske prigušnice.

U ovoj disertaciji razmatrat će se konstrukcija kavitacijskih reaktora baziranih na kavitacijskim prigušnicama. Istraživat će se utjecaj konstrukcijskih i pogonskih parametara na intenzitet kavitacije, te utjecaj intenziteta kavitacije na proces proizvodnje biodizela iz tehničkih masnih kiselina.

Hidrodinamička kavitacija se u tehničkoj praksi kod hidrauličkih strojeva tretira kao izrazito štetna pojava koja se mora izbjeći pri normalnom radu u svakodnevnoj eksploataciji, kao što je to slučaj kod pogonskih vijaka brodova, vodnih turbina, pumpi, hidrokriila itd. Ovakva nekontrolirana hidrodinamička kavitacija može dovesti do ozbiljnih erozivnih oštećenja dijelova spomenutih uređaja.

Nasuprot tome u nekim drugim postrojenjima kavitacija može naći potencijalnu primjenu. Znanost i industrija pokazuju najviše interesa za primjenu akustične i hidrauličke kavitacije zbog relativno jednostavne kontrole i upravljanja kavitacijskim procesima, te mogućnosti generiranja potrebnog intenziteta kavitacije za ubrzavanje odvijanja različitih kemijskih reakcija i fizikalnih procesa. Stoga navedene vrste kavitacije pronalaze sve veću primjenu pri intenziviranju kemijskog procesa kao što je to na primjer biološka obrada vode, biotehnologija, sonokristalizaciji, proizvodnja biogoriva, pa čak i u nano-tehnologiji.

Dakle, najvažnije pojave u procesu kavitacije je nastajanje, rast ili ekspanzija i posebice kolaps mjehurića, pri čemu se na mikroskopskom nivou javlja kratkotrajni veliki skokovi tlaka i temperature, ranga vrijednosti nekoliko tisuća bara i stupnjeva kelvina. U različitim sustavima različite su i posljedice kolapsa kaverni. Kod kemijskih reakcija koje se odvijaju u homogenoj kapljevitoj fazi kao posljedice kolapsa kaverni javljaju se dva efekta. Mjehurići sadrže pare kapljevine i/ili otopljene volatilne reagense ili plinove. Tijekom kolapsa ta je para izložena ekstremno visokim temperaturama i tlakovima, što ima za posljedicu fragmentiranje molekula te generiranje reaktivnih čestica slobodnih radikala. Drugi efekt koji se javlja kao posljedica kolapsa mjehurića je pojava mikro-mlaza kapljevine koja prilikom kolapsa prodire u nestajuću kavernu, što ima za posljedicu pojave velikih sila na mikroskopskom nivou, koje su dovoljno velike da pokidaju veze kod polimernih molekula, te se javljaju polimerne forme s manjom molekularnom masom. Aktivacija u heterogenim sustavima uglavnom je posljedica mehaničkih efekata kavitacije. U heterogenom sustavu krutina/kapljevina kolaps kaverni rezultira značajnim strukturalnim i mehaničkim defektima na krutim česticama. Kolapsi kaverni blizu površine krute čestice izazivaju asimetrične mikro-mlazove kapljevine koji ispunjavaju prazninu poslije nestanka odnosno implozije kaverni, a koji su usmjereni prema toj površini. Ti mikro-mlazovi kapljevine imaju isti efekt kao i visokotlačno rezanje fluidom, te dolazi do erozije površinskog sloja materijala. Ti mlazovi mogu aktivirati krute katalizatore, te povećavaju transfer mase ka površini na način da prekidaju granični sloj i premještaju materijal koji se nalazi na aktivnim pozicijama. Kolaps kaverni na krutoj površini, posebice kod praškastog materijala, proizvodi dovoljno energije da može izazvati fragmentaciju čestica, tako da nastaju vrlo fine (nano) čestice. U heterogenom sustavu kapljevina/kapljevina kolaps kaverni na ili blizu dodirne granice kapljevina izaziva prekidanje granice i intenzivno miješanje kapljevina, što ima za posljedicu nastajanje vrlo finih emulzija. Kada se formiraju takve fine emulzije značajno se povećava površina dodira između kapljevina koje međusobno kemijski reagiraju, što povećava intenzitet odnosno brzinu odvijanja takve reakcije. Iz navedenog se može zaključiti da kavitacija može pozitivno djelovati na kemijske reakcije na slijedeći način [6]:

- povećava se brzina odvijanja kemijske reakcije,
- povećava se prinos reakcije,
- koriste se niži tlakovi i temperature nego u slučaju konvencionalnih postupaka,
- reducira se induksijski period kod kemijskih reakcija,
- povećava se efikasnost katalizatora koji se koriste u reakciji i

- iniciraju se kemijske reakcije zbog generiranja reaktivnih slobodnih radikala.

### 1.3. Sadržaj disertacije

Nakon uvodnih razmatranja o biodizelu i kavitaciji, u drugom poglavlju ove disertacije se obrađuju kompleksne teoretske osnove hidrodinamičke kavitacije. Opisani su osnovni režimi hidrodinamičke kavitacije i provedena je analiza njihovih osnovnih obilježja. Zatim su dane osnove proučavanja dinamike mjehurića tijekom hidrodinamičke kavitacije. Izvedena je Rayleigh-Plasset-ov izraz kao osnovni izraz za opisivanje dinamike mjehurića tijekom kavitacije. Korištenjem Rayleigh-Plasset-ovog izraza proanalizirani su razni utjecajni faktori na dinamiku mjehurića. Opisani su osnovni efekti kavitacije, te su definirani izrazi za izračunavanje izmijenjene energije prilikom kolapsa mjehurića. Parametarskom analizom uočene su dvije grupe parametara kavitacije, a to su parametri tlaka i parametri životnog vijeka mjehurića. Korištenjem navedenih parametara provedena je i usporedba s akustičnom kavitacijom, te su definirane osnovne sličnosti i razlike između ovih tipova kavitacije. Drugo poglavlje završava teoretski pregledom različitih matematičkih modela korištenih za opisivanje hidrodinamičke kavitacije, s prikazom rezultata (simulacija) dotični matematičkih modela, koji su prikazani u obliku korelacijskih izraza kojima se definiraju osnovne konstrukcijske karakteristike hidrodinamičkih kavitatora.

U trećem poglavlju se obrađuje konvencionalni proces proizvodnje biodizela. Dane su osnove tog procesa, te su razmotreni svi aspekti cjelokupnog tehnološkog procesa proizvodnje biodizela iz obrađenih jestivih biljnih ulja s mogućim alternativnim rješenjima. Treće poglavlje je zaključeno pregledom novih konstrukcija reaktora za intenziviranje procesa proizvodnje biodizela. Cilj ovog pregleda je usporedba različitih tehnika i tehnologija proizvodnje biodizela, koji imaju potencijal primjene u konvencionalnom procesu, ali i u novim alternativnim proizvodnim procesima.

U četvrtom poglavlju dan je pregled korištenja novih kemijskih reakcija i tehnologija u proizvodnji biodizela. Opsežnom analizom stručne i znanstvene literature uočeno je da su istraživanja novih procesa proizvodnje biodizela u posljednjih nekoliko godina usmjerena prema narednim ciljevima:

- upotreba jeftinijih sirovina za proizvodnju biodizela, koje u pravilu imaju visoke udjele slobodnih masnih kiselina (nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela),

- korištenje novih kemijskih reakcija pri proizvodnji biodizela iz nekonvencionalnih sirovina i/ili korištenje kemijskih reakcija gdje glicerol nije nusprodukt i
- implementacija novih tehnologija intenziviranja kemijskih reakcija koje se koriste u proizvodnji biodizela iz postojećih i/ili novih sirovina.

Ovi trendovi istraživanja novih načina proizvodnje biodizela obuhvaćeni su problematikom koja se obrađuje u ovoj disertaciji. Ispituje se mogućnost upotrebe tehničkih masnih kiselina kao sirovine za proizvodnju biodizela. Tehničke masne kiseline su nusprodukt procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja.

Slobodne masne kiseline sadržane u tehničkim masnim kiselinama pretvaraju se u metil estere masnih kiselina ili biodizel pomoću kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Predloženo je korištenje metil acetata kod reakcije esterifikacije, čime bi se umanjio problem nastajanja vode kao produkta kemijske reakcije. U drugom se stupnju proizvodnje biodizela preostali trigliceridi pretvaraju u metil ester masnih kiselina ili biodizel. Četvrto poglavlje završava teoretskom analizom potencijalne upotrebe alternativnih kemijskih reakcija u proizvodnji biodizela kao što su to esterifikacija slobodnih masnih kiselina, gliceroliza slobodnih masnih kiselina i hidroliza triglicerida.

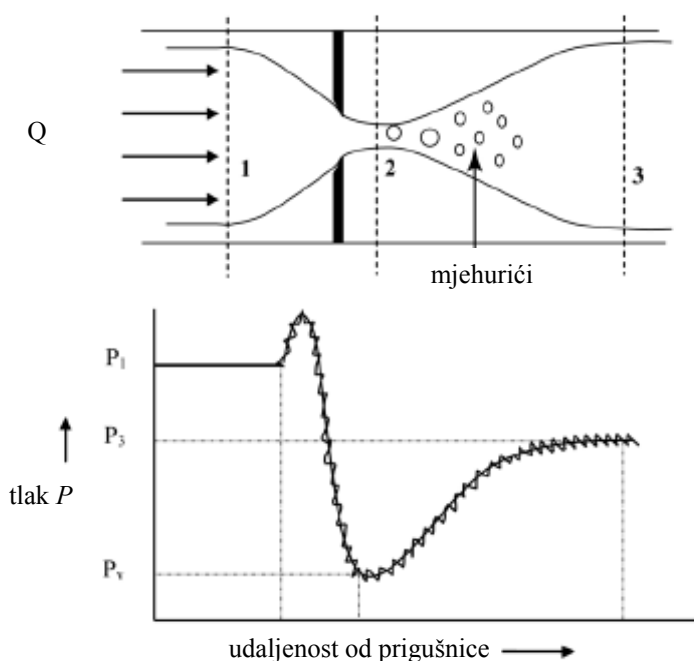
Nakon definiranja hipoteze disertacije u petom poglavlju, u šestom poglavlju opisana je konstrukcija eksperimentalnog postrojenja i dan je opis provedenih eksperimenata. Izvršen je odabir konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice koji je proveden na osnovu opsežne teoretske analize procesa hidrodinamičke kavitacije dan u predhodnim poglavljima, a koji omogućuje uspješno provođenje intenziviranja dotične kemijske reakcije. Provedeno je eksperimentalno određivanje pogonskih parametara koji omogućuju intenziviranje procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Također su eksperimentalno ispitani neki utjecajni faktori koji utječu na proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina, kao što su to koncentracija katalizatora i udio metanola.

Analiza dobivenih rezultata eksperimenata provedena je u sedmom poglavlju, dok su zaključci i obrazloženje znanstvenog doprinosa koji su realizirani u ovoj disertaciji prezentirani u osmom poglavlju.

## 2. ANALIZA PROCESA HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE

### 2.1. Osnovni kavitacijski režimi pri strujanju vode kroz prigušnicu

Osnova za proučavanje kavitacijskih režima je strujanje vode kroz prigušnicu sa kružnim otvorom. Na slici 2.1. prikazano je strujanje fluida kroz prigušnicu uz prikaz promjene tlaka tijekom takvog strujanja fluida. U prigušnici dolazi, zbog nagle promjene poprečnog presjeka toka, do povećanja brzine strujanja fluida, što ima za posljedicu pad tlaka u fluidu. Odmah iza prigušnice najniža je vrijednost tlaka u sustavu (vena contracta), a nizvodno u točki 3 (udaljenost od prigušnice je osam promjera cijevi) dolazi do potpunog povrata brzine na početnu vrijednost, te do djelomičnog oporavka tlaka (slika 2.1.).



Slika 2.1. a) Prikaz strujanja fluida kroz prigušnicu (točka 1 uzvodno od prigušnice, točka 2 u vena contracti iza prigušnice i točka 3 nizvodno iza prigušnice). b) Prikaz promjene tlaka fluida pri strujanju fluida kroz prigušnicu.

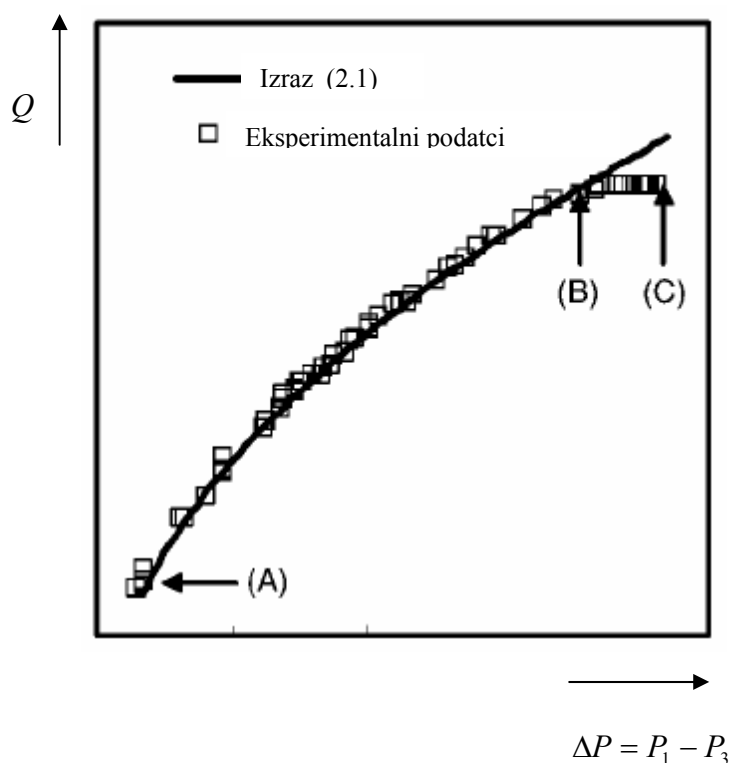
Veliki broj znanstvenika proučavao je značajke hidrodinamičke kavitacije pri strujanju vode kroz prigušnice [7-20]. Na osnovu eksperimentalnih istraživanja zaključeno je da se strujanje fluida kroz prigušnicu može podijeliti u nekoliko karakterističnih režima:

- jednofazno strujanje kapljeviteg fluida kroz prigušnicu,
- prelazak s jednofaznog na dvofazno strujanje fluida odnosno početak kavitacije,



- prelazak sa mjehurićastog dvofaznog toka na tok šupljeg mlaza pare, odnosno pojava zagušene kavitacije i
- superkavitacija.

$$Q = C_D A_C \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho \left[ 1 - \left( \frac{A_0}{A_C} \right)^2 \right]}} \quad (2.1)$$

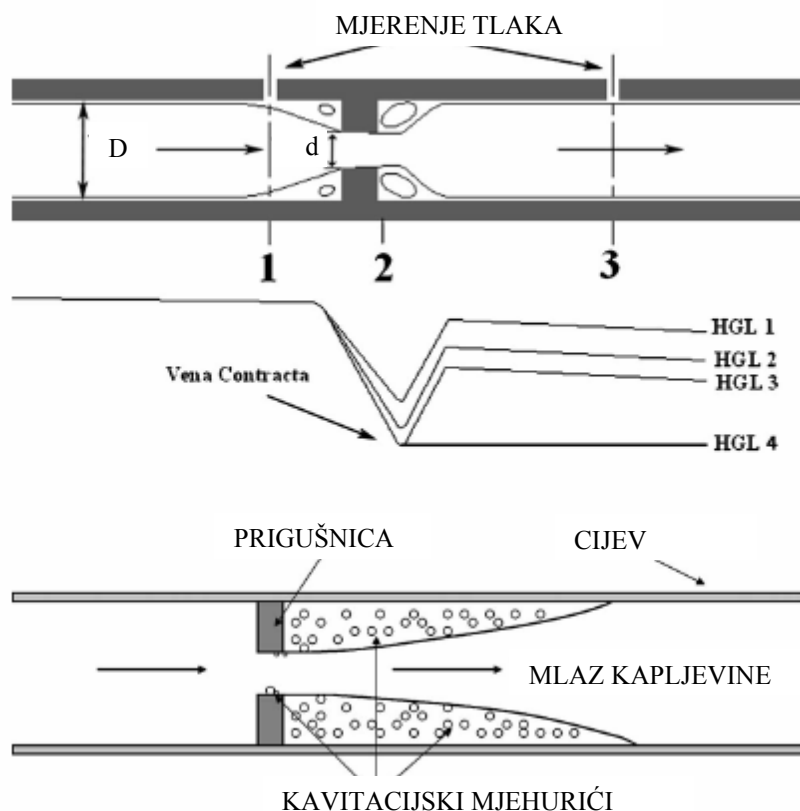


Slika 2.2. Ovisnost protoka  $Q$  o razlici tlakova  $\Delta P$  na prigušnici.

Postavljanjem Bernillijeve jednadžbe između točke 1 (uzvodno od prigušnice) i točke 3 (nizvodno od prigušnice) dobije se izraz (2.1) za vrijednost protoka  $Q$  kroz sapnicu. Koeficijenta protoka  $C_d$  definiran je kao odnos stvarnog i idealnog (strujanje bez gubitaka) protoka  $Q$  kroz sapnicu. Ovisnost razlike tlakova  $\Delta P = P_1 - P_3$  na prigušnici o protoku  $Q$  prikazana je na slici 2.2. Područje od (A) do (B) na slici 2.2. odnosi se na jednofazno strujanje kapljevitog fluida kroz prigušnicu, a izmjereni rezultati u potpunosti prate izračunate vrijednosti pomoću izraza (2.1). Porastom protoka  $Q$  raste i vrijednost pada tlaka  $\Delta P = P_1 - P_3$  sve do neke vrijednosti kada se uz konstantnu vrijednost protoka  $Q$  ostvaruje povećanje

pada tlaka  $\Delta P$ . To područje se na slici 2.2. prostire se od (B) do (C) i vrijedi za kavitacijske protoke različitog intenziteta.

U točki 2 (slike 2.1 i 2.3) je najniža vrijednost tlaka i to mjesto se naziva vena contracta. Na slici 2.3.a prikazani su pomoću hidrauličkih gradijentnih linija (HGL), različiti intenziteti pada tlaka pri strujanju fluida kroz sapnicu.



Slika 2.3. a) Prikaz različitih intenziteta padova tlaka (HGL – hidraulička gradijentna linija) u ovisnosti o različitim protocima kroz sapnicu. b) Shematski prikaz kavitacijskog toka pri početku kavitacije u prigušnici.

Hidraulička gradijentna linija broj 1 (HGL 1) na slici 2.3.a prikazuje promjenu tlaka pri određenoj vrijednosti protoka  $Q$ . Povećanjem te vrijednosti protoka  $Q$  dolazi do smanjenja vrijednosti tlaka u vena contracti, kako je to prikazano pomoću hidrauličke gradijentne linije broj 2 (HGL 2). Daljnjim povećavanjem protoka  $Q$  vrijednost tlaka u veni contracti se smanjuje do vrijednost kod koje dolazi do nastajanja mjehurića otopljenih plinova u kapljevini, te tako dolazi do pojave odplinjavanja fluida. Takva pojava naziva se plinska kavitacija. Daljnjim povećanjem protoka  $Q$  tlak u veni contracti ima nižu vrijednost, ali je ona još iznad vrijednosti tlaka isparavanja za dotični fluid. Intenzitet turbulencije u području

neposredno iza prigušnice može stvoriti snažna vrtložna strujanja što ima za posljedicu stvaranje područja s niskim vrijednostima tlakova, koji su niži od vrijednosti tlaka u veni contracti. To omogućuje odvijanje takozvane parne kavitacije, gdje nastaju mjehurići uslijed isparavanja samog fluida. Ova pojava predstavlja prelazak s jednofaznog na dvofazno strujanje fluida i označava se kao početak kavitacije. Na slici 2.3.b shematski prikazan izgled kavitacijskog toka pri početku kavitacije u prigušnici. Daljnje povećavanje protoka  $Q$  ima za posljedicu da vrijednost tlaka u veni contracti postigne vrijednost tlaka isparavanja za dotični fluid, što na slici 2.3.a prikazuje hidraulička gradijentna linija broj 3 (HGL 3). Dolazi do pojave nastajanja mjehurića vena contracti. Na takav način se realizira fizikalni limit za dotičnu prigušnicu jer se više ne može ostvariti povećanje protoka  $Q$  na uštrb povećanja pada tlaka kroz prigušnicu. Ova pojava naziva se zagušenje prigušnice. Nastavljanje smanjivanja tlaka nizvodno od prigušnice ( $P_3$ ) rezultira nastajanjem mlaza pare u fluidu (HGL 4 na slici 2.3.a), a takva pojava se naziva superkavitacija, gdje je cijev ispunjena oblacima pare koji se mogu protezati i više od sto promjera cijevi nizvodno od prigušnice.

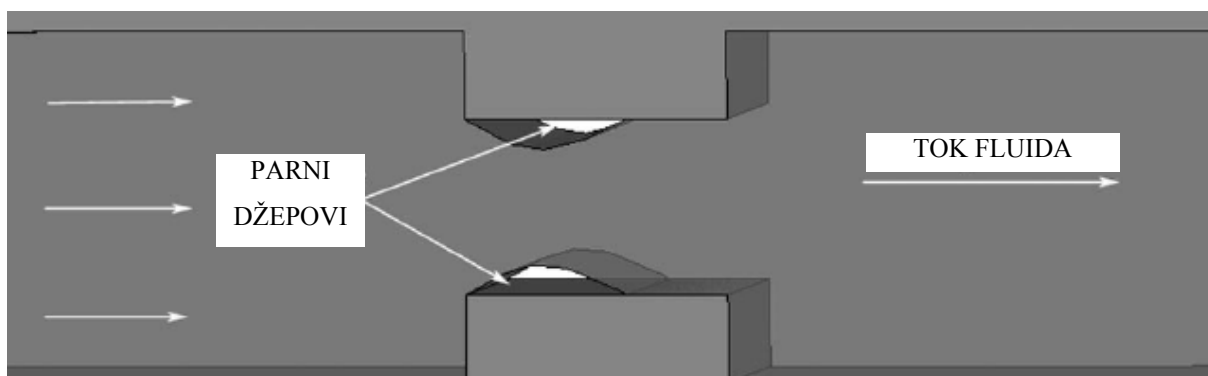
Iz Bernillijeve jednadžbe od točke 2 (na veni contracti) i točke 3 (nizvodno od prigušnice), uz pretpostavku da je visina kinetičke energije u točki 3 (slika 2.1.a) puno manje vrijednosti od visine kinetičke energije u točki 2 (na veni contracti), te se može zanemariti, dobije se naredni izraz

$$\frac{P_3 - P_2}{\frac{1}{2} \rho V_2^2} = 1 \quad (2.2)$$

Iz izraza (2.2) može se zaključiti da je oporavak tlaka u točki 3 proporcionalan dinamičkom tlaku u vena contracti. Ovakva konstatacija je točna samo u slučaju jednofaznog nestlačivog toka fluida, te ne vrijedi u slučaju pojave kavitacije. Kad u sustavu dolazi do pojave kavitacije dio energije fluida je utrošen za stvaranje parne faze u fluidu odnosno mjehurića. Zbog tog razloga vrijednost izraza (2.2) nije jednaka jedinici, nego ima vrijednost manju od jedan. Razlika energije fluida u točkama 2 i 3 predstavlja veličinu kavitacije koja se odigrava između njih. Pretpostavka je da kod kavitacije tlak u točki 2 postiže minimalnu vrijednost koja je jednaka tlaku isparavanja  $P_V$  za dotični fluid koji je funkcija radne temperature fluida. Na taj način je definiran izraz za koeficijent kavitacije  $C_V$

$$C_V = \frac{P_3 - P_V}{\frac{1}{2} \rho v_o^2} \quad (2.3)$$

Brzina  $v_0$  u izrazu (2.3) predstavlja brzinu fluida u prigušnici. Ako je vrijednost koeficijenta kavitacije  $C_V$  veća od jedan to znači da se u fluidu ne odigrava kavitacija. Kada je vrijednost koeficijenta kavitacije  $C_V$  manja od jedinice to znači da se dio energije fluida utrošio za stvaranje parne faze odnosno na kavitaciju. Što je niža vrijednost koeficijenta kavitacije to je više energije utrošeno na proces kavitacije. Otopljene i dispergirane nečistoće prisutne u fluidu pomažu procesu nastajanja parne faze, stoga nekad nije esencijalno dovoljno smanjiti tlak u fluidu da bi došlo do pojave kavitacije.



Slika 2.4. Prikaz pojave nastanka parnih džepova u prigušnici.

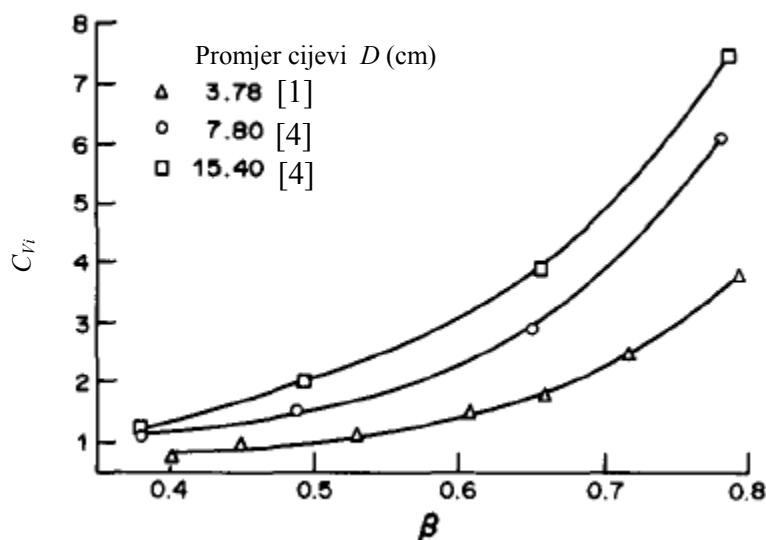
Potvrđeno je eksperimentalnim ispitivanjima [13, 21] i simulacijama procesa kavitacije [23, 24] da se protjecanjem fluida kroz prigušnicu formiraju parni džepovi na samom ulazu u prigušnicu, kako je to prikazano na slici 2.4. Kada je tlak iza prigušnice dovoljno nizak mjehurići pare izlaze iz tih parnih džepova, te se početno pojavljivanje tih mjehurića iz parnih džepova izvan prigušnice smatra kao početak kavitacije. Općenito se početkom kavitacije označava početak pojavljivanja mjehurića ili kaverni iza prigušnice. Različiti autori su ustanovili različite vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$ , kako je navedeno u tablici 2.1.

Tablica 2.1: Vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  i koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  iz literature.

	Hidraulički radijus prigušnice $d_h = 1,70310^{-2}$ m [7]	Hidraulički radijus prigušnice $d_h = 2,96310^{-2}$ m [8]
Koeficijent početka kavitacije $C_{Vi}$	1,95	1,1
Koeficijent zagušene kavitacije $C_{Vz}$	0,57	0,27

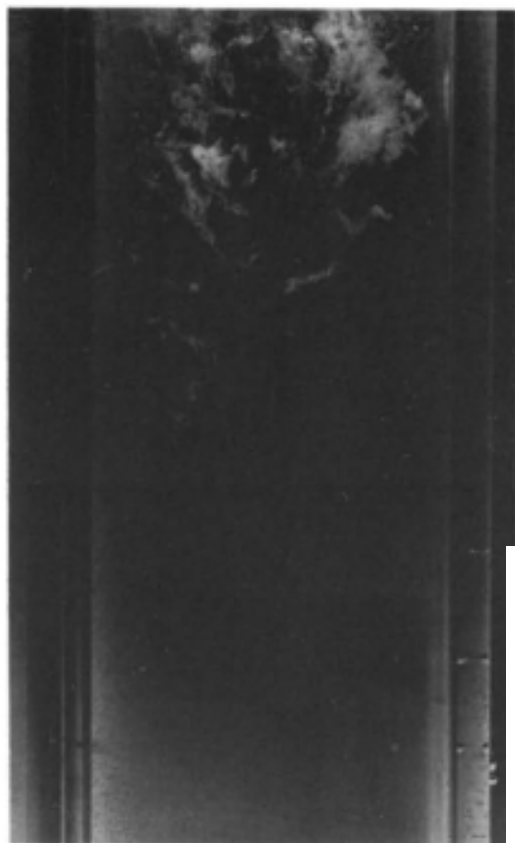
U tablici 2.2. su sve vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  veće od jedinice. Međutim ovdje treba razlikovati pojavu mjehurića koji nastaju zbog difuzije otopljenih plinova u kapljevini, što se naziva plinska kavitacija, odnosno pojavu parne kavitacija, dakle nastajanje mjehurića uslijed isparavanja fluida. Parna kavitacija predstavlja prelazak s jednofaznog na dvofazno strujanje fluida i označava se kao stvarni početak kavitacije [8].

Koeficijent početka kavitacije  $C_{Vi}$  ne mijenja se s brzinom strujanja fluida kroz prigušnicu i ne ovisi o tlaku  $P_3$  nizvodno od prigušnice ni o tlaku  $P_1$  ispred prigušnice [7], te ima konstantnu vrijednost za datu prigušnicu. Vrijednost koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  povećava se približno linearno s povećanjem vrijednosti  $\beta$ , ali ovisi i o promjeru cjevovoda kako je to prikazano na slici 2.5. Značajka prigušnice  $\beta$  predstavlja omjer promjera otvora prigušnice ( $d$ ) i promjera cijevi ( $D$ ).



Slika 2.5. Prikaz ovisnosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  o parametru  $\beta$  i o promjeru cijevi ( $D$ ).

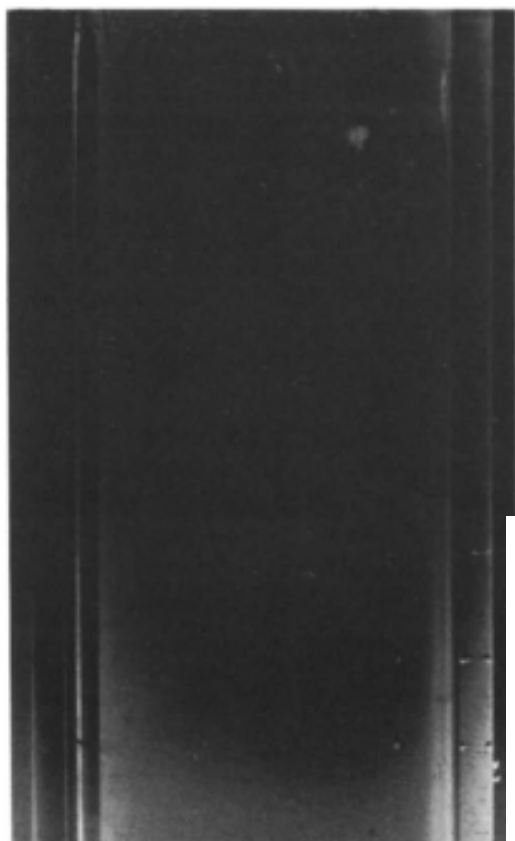
Na slici 2.6. od a) do h) prikazani su različiti stadiji razvoja hidrodinamičke kavitacije na prigušnici. Nakon početka kavitacije s povećanjem brzine strujanja fluida kroz prigušnicu, dolazi do smanjivanja vrijednosti koeficijenta kavitacije, te dolazi do rasta bijelog oblaka pare, čija se duljina povećava nizvodno od vena contracte na izlazu iz prigušnice (slika 2.6. od c) do e)). Kod određenih kritičnih uvjeta vodena para blizu stijenke cijevi postaje kontinuirana faza s manjom količinom dispergiranih kapljica fluida, kako je o prikazano na slici 2.6. g). Kada se pojavi kontinuirana parna faza koja okružuje mlaz kapljevito fluida s vena contractom onda se govori o zagušenoj kavitaciji. U vena contracti tlak je jednak tlaku isparavanja  $P_v$  za dati fluid.



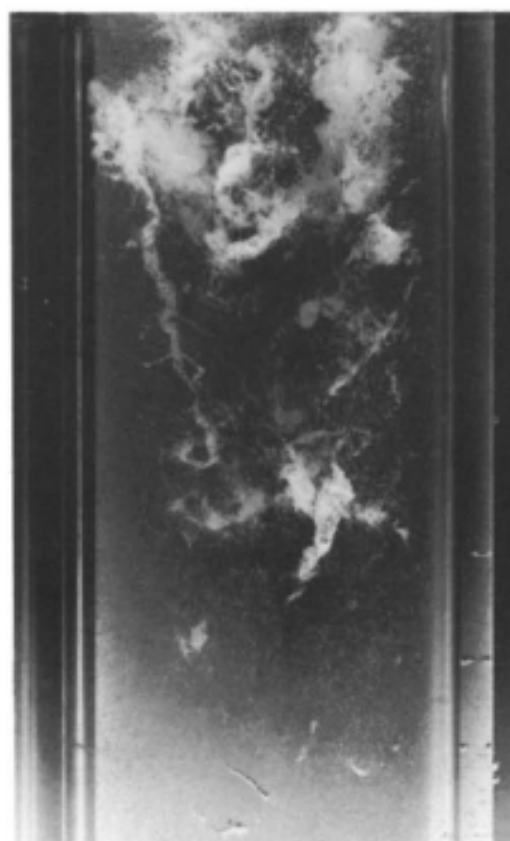
a)  $C_v = 1.71$   $V = 11.0$  m/s



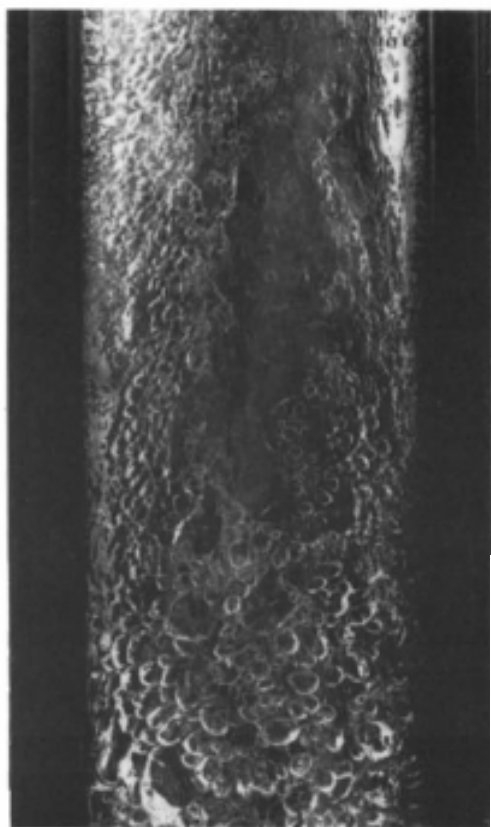
b)  $C_v = 1.42$   $V = 12.6$  m/s



c)  $C_v = 1.26$   $V = 13.6$  m/s



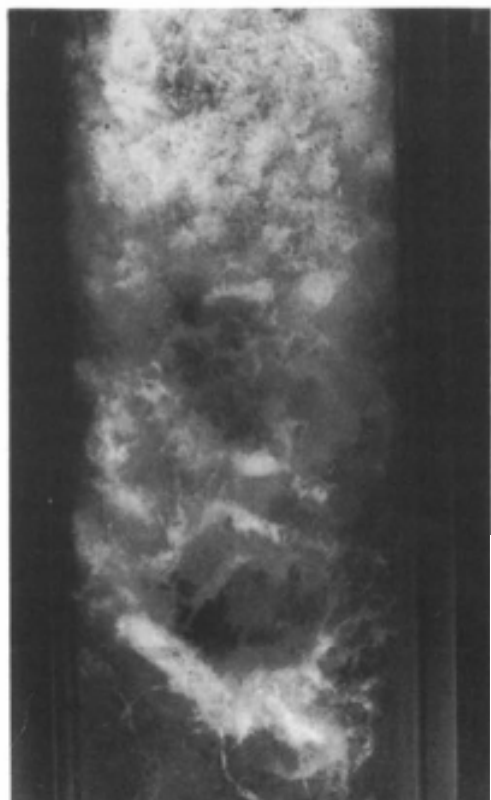
d)  $C_v = 1.00$   $V = 16.0$  m/s



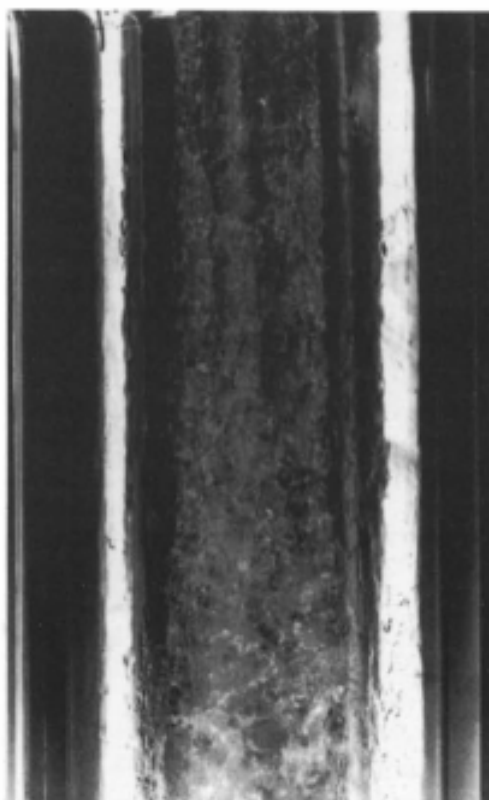
f)  $C_v = 0.911$   $V = 17.2$  m/s



h)  $C_v = 0.881$   $V = 18.1$  m/s



e)  $C_v = 0.947$   $V = 16.6$  m/s



g)  $C_v = 0.881$   $V = 18.1$  m/s

Slika 2.6. Fotografije razvoja kavitacije nizvodno od kavitacijske prigušnice [7].

---

Moguće je izvesti izraz za proračun koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  koristeći naredne izraze. Postavljanjem Bernillijeve jednadžbe između točke 1 uzvodno od prigušnice i točke 2 na veni contracti (slika 2.1.a) dobije se izraz (2.4), gdje  $A_2$  predstavlja površinu mlaza fluida na veni contracti

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2} \rho \left( \frac{V_1}{C_D} \right)^2 \left[ \left( \frac{A_C}{A_2} \right)^2 - 1 \right]. \quad (2.4)$$

Uvođenjem koeficijenta kontrakcije poprečnog presjeka toka na veni contracti  $C_C$  koji predstavlja odnos između  $A_2$  površina mlaza fluida na veni contracti i  $A_O$  površina poprečnog presjeka otvora prigušnice ( $C_C = A_2 / A_O$ ) prvi član u uglatoj zagradi u izrazu (2.4) može se prikazati kao odnos površine poprečnog presjeka cijevi i površine poprečnog presjeka otvora prigušnice.

Postavljanjem jednadžbe količine gibanja između točke 2 na veni contracti (slika 2.1.a) i točke 3 nizvodno od prigušnice dobije se izraz (2.5)

$$P_2 - P_3 = \rho V_3^2 \left( 1 - \frac{A_C}{A_2} \right). \quad (2.5)$$

Ako se izraz (2.5) uvrsti u izraz za izračun koeficijenta kavitacije  $C_V$  (2.3) uz pretpostavku da je vrijednost tlaka u točki 2 jednaka tlaku isparavanja  $P_2 = P_V$ , te uz korištenje jednadžbe kontinuiteta od otvora u prigušnici do točke 3 nizvodno od prigušnice, dobije se izraz (2.6) za proračun vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$

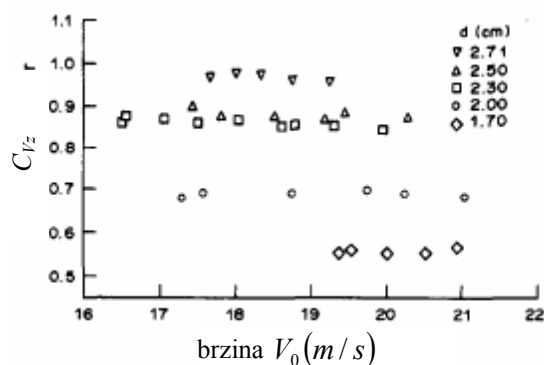
$$C_{Vz} = 2 \left( \frac{A_0}{A_C} \right)^2 \left( \frac{A_C}{A_0} \frac{1}{C_C} - 1 \right). \quad (2.6)$$

Kod velikih brzina strujanja u prigušnici, odnosno kod visokih vrijednosti Reynoldsovog broja utvrđeno je da koeficijenta kontrakcije površine poprečnog presjeka toka na veni contracti  $C_C$  [25] ovisi samo o geometrijskim karakteristikama prigušnice te je dan empirijskim izrazom (2.7)

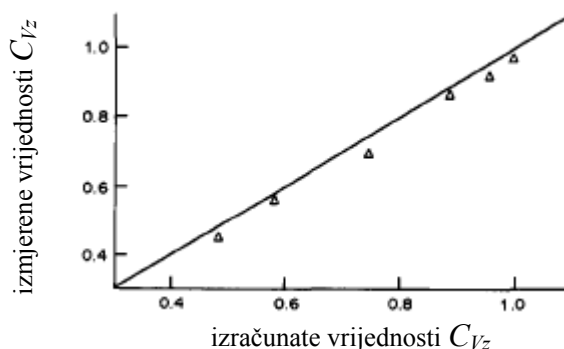
$$C_C = 0.62 + 0.38 \left( \frac{A_0}{A_C} \right)^3. \quad (2.7)$$



Na osnovu izraza (2.6) i (2.7) može se zaključiti da je vrijednost koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  za danu prigušnicu ne ovisi o protoku, brzini fluida i tlakovima, već ovisi samo o geometrijskim karakteristikama prigušnice. Ovaj zaključak je potvrđen i eksperimentalno, jer izmjerene vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  za različite promjere prigušnica ( $d$ ) [7], kako je prikazano na slici 2.7., imaju konstantnu vrijednost za pojedinu prigušnicu. Na slici 2.8. dana je usporedba izmjerenih podataka, prikazanih na slici 2.7., te izračunatih vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  na osnovu izraza (2.6). Može se uočiti vrlo dobro poklapanje izmjerenih i izračunatih vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$ .



Slika 2.7. Izmjerene vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  za različite promjere prigušnice ( $d$ ) [7] (promjer cijevi  $D = 37,8$  mm).



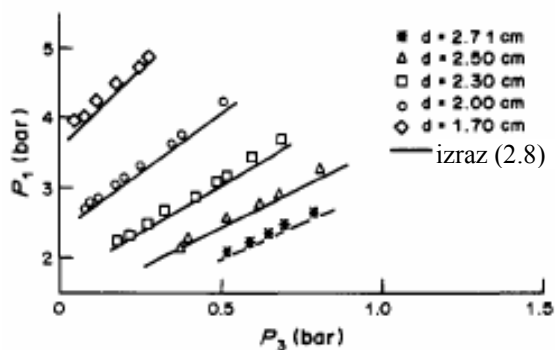
Slika 2.8. Usporedba izmjerenih podataka (slika 2.7.) [7] i izračunatih vrijednosti koeficijenta zagušene kavitacije  $C_{Vz}$  na osnovu izraza (2.6).

Ako se podijele izrazi (2.4) i (2.5), te se uvede pretpostavka da je kod zagušene kavitacije vrijednost tlaka u točki 2 jednaka tlaku isparavanja  $P_2 = P_V$  dobije se izraz (2.8). Izraz (2.8) indicira da kod režima protjecanja fluida na prijelazu iz mjehurićastog dvofaznog toka u

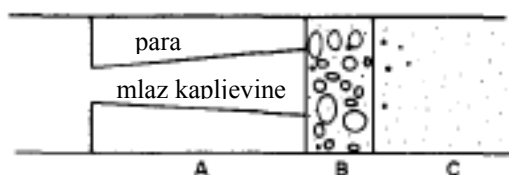
dvofazni tok s mlazom kapljevine u parnom džepu (zagušena kavitacija) postoji uvjet da što je veći tlak nizvodno od prigušnice  $P_3$ , to mora biti veći tlak na ulazu u prigušnicu  $P_1$ . Odnos tlakova iz izraza (2.8) može se pojednostavljeno predstaviti kao odnos tlakova  $P_3/P_1$  pošto je vrijednost tlaka  $P_V$  vrlo mala. Kod zagušene kavitacije odnos tlakova  $P_3/P_1$  ima konstantni vrijednost za datu prigušnicu, pošto vrijednosti  $C_C$  i  $C_D$  kod visokih vrijednosti Reynoldsovog broja ne ovise o brzini strujanja fluida. Na slici 2.9. dan je prikaz usporedbe izmjerenih rezultata za različite promjere prigušnice ( $d$ ) i izračunatih vrijednosti pomoću izraza (2.8) za linearni odnos tlakova  $P_1$  i  $P_3$  kod zagušene kavitacije na prigušnici [7], koji potvrđuje točnost izraza

$$\frac{P_3 - P_V}{P_1 - P_V} = \frac{C_D^2 \left( \alpha - \frac{1}{C_C} \right)}{0.5 \left( \alpha - 1 - \frac{1}{\alpha \cdot C_C^2} \right)} \quad (2.8)$$

U izrazu (2.8)  $\alpha$  predstavlja omjer između površine poprečnog presjeka otvora (jednog ili više) i površine poprečnog presjeka cijevi ( $\alpha = A_O/A_C$ ). Za standardne prigušnice s jednim otvorom vrijedi da je  $\alpha = \beta^2$ .



Slika 2.9. Prikaz usporedbe izmjerenih rezultata za različite promjere prigušnice ( $d$ ) i izračunatih vrijednosti pomoću izraza (2.8) za linearni odnos tlakova  $P_1$  i  $P_3$  kod zagušene kavitacije na prigušnici [7] (promjer cijevi  $D = 37,8$  mm).

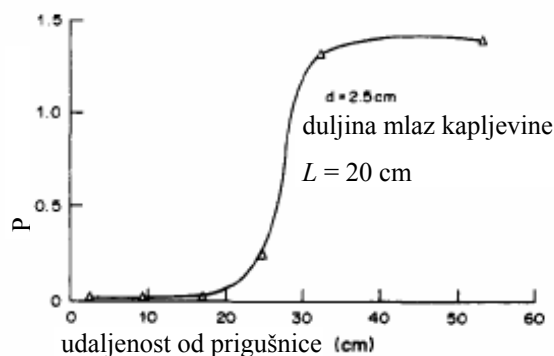


Slika 2.10. Shematski prikaz različitih područja kod pojave superkavitacije.

Kod pojave superkavitacije tok fluida nizvodno od prigušnice može se podijeliti u tri različita područja, kako je to prikazano na slici 2.10.:

- područje A – džep pare koji okružuje mlaz kapljevine,
- područje B (duljina 3 do 5 cm) – pojava bijelih parnih oblaka odnosno velikih mjehurića koji se razbijaju u manje mjehuriće koji kolabiraju i
- područje C – područje gdje više nema kavitacije, samo mala količina mjehurića (zraka) koji se oslobađa iz fluida.

Na slici 2.11. prikazan je tipičan profil tlaka nizvodno od prigušnice kod pojave superkavitacije, gdje je duljina mlaza kapljevine iznosi 20 centimetara. Veličina tlaka u mlazu kapljevine je vrlo mala i kreće se blizu vrijednosti tlaka isparavanja vode. Tlak se počinje naglo povećavati u području B, te postaje nešto veći od atmosferskog tlaka. Režim superkavitacije pri primjeni procesa kavitacije za intenziviranje kemijskih reakcija i fizikalnih procesa svakako treba izbjeći zbog negativnih utjecaja na čitavo postrojenje.



Slika 2.11. Profil tlaka nizvodno od prigušnice kod superkavitacije.

$$P_1 - P_3 = \frac{1}{2} \rho \left( \frac{V_1}{C_d} \right)^2 \left( \frac{1}{\alpha^2 C_c^2} - 1 \right) + \rho V_3^2 \left( 1 - \frac{1}{\alpha C_c} \right). \quad (2.9)$$

Kombinacijom Bernillijeve jednadžbe (izraz (2.4)) i jednadžbe količine gibanja (izraz (2.5)) dobije se izraz (2.9) gdje vrijedi na osnovu jednadžbe kontinuiteta da je  $V_1 = V_3$ .

U tablici 2.2. nabrojane su na pregledan način osnovne vrste režina kavitacije u prigušnici, te su opsana njihova osnovna obilježja. U tablici 2.3. sumirani su osnovni utjecajni faktori kod procesa kavitacije fluida u prigušnicama.

Tablica 2.2. Režimi kavitacije u prigušnici i njihova obilježja.

Režimi kavitacije u prigušnici	Obilježja toka
Početak kavitacije	Pojava na mahove mjehurića pare (kaverni) na rubovima mlaza kapljevine nizvodno od vene contracte [7].
Zagušena kavitacija ili razvijena kavitacija	Bijeli oblak pare s dispergiranim kapljicama fluida koji se proteže u mlazu fluida nizvodno od vene contracte [7].
Superkavitacija	Područje nizvodno od prigušnice dijeli se u tri područja [7]: područje A – velika kaverna pare s mlazom kapljevine u sredini tog parnog džepa, područje B – bijeli oblaci pare gdje se veliki mjehurići raspadaju u manje mjehuriće koji kolabiraju (područje duljine od 3 do 5 cm), područje C – područje bistrine kapljevine gdje kolabiraju pojedini mali mjehurići. Parni oblaci ispunjavaju cijev u duljini većoj od stotinu promjera cijevi nizvodno od prigušnice [9].

Tablica 2.3. Utjecajni faktori kod procesa kavitacije u prigušnicama.

Tip strujanja	Fizikalni parametri	Utjecaj
Jednofazno strujanje	volumenski protok $Q$	$\Delta P$ raste s kvadratom $Q$
	koeficijent protoka $C_D$	vrijednost $C_D$ se smanjuje s povećanjem $\beta$ [7, 13]
Dvofazno strujanje (kavitacija)	koeficijent početka kavitacije $C_{Vi}$	raste s porastom $\alpha$ i $\beta$ [7, 10 i 13] i s povećanjem promjera cijevi [7]
	utjecaj brzine fluida u prigušnici na početak kavitacije	nema utjecaja [7]
	utjecaj tlaka fluida na ulazu u prigušnicu na početak kavitacije	nema utjecaja [7] [10]
	koeficijent zagušene kavitacije $C_{Vz}$	raste s porastom $\alpha$ i $\beta$ [7, 10 i 13]
	utjecaj brzine fluida na prigušnici na zagušenu kavitaciju	nema utjecaja [7] [10]
	utjecaj tlaka fluida na ulazu u prigušnicu na zagušenu kavitaciju	nema utjecaja [7], linearni odnos $P_1$ i $P_3$
	koeficijent protoka $C_D$	konstantna vrijednost [7], mali pad a onda ima konstantnu vrijednost [13], vrijednost opada [19]
superkavitacija	mlaz kapljevine u parnom džepu [7], parni oblaci ispunjavaju cijev nizvodno od prigušnice [9]	

## **2.2. Analiza dinamike mjehurića tijekom hidrodinamičke kavitacije**

### **2.2.1. Generalni efekti hidrodinamičke kavitacije**

Efekti kavitacije mogu se podijeliti, s obzirom na mjesto nastanka, na efekte koji nastaju unutar (kolabirajućih) mjehurića i na efekte koji se odigravaju izvan mjehurića. Efekti koji se odigravaju izvan mjehurića puno su sustavnije istraživani [26]. Na osnovu toga efekti kavitacije se dijele na vanjske i unutarnje efekte.

#### **2.2.1.1. Vanjski efekti kavitacije**

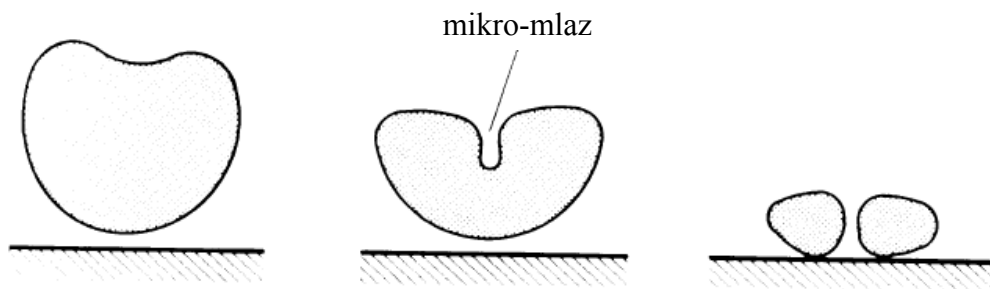
Prisustvo kavitacije dovodi do pojave triju glavnih vanjskih efekata:

- intenzivan zvuk (buka),
- promjena toka fluida i
- oštećenje krutih stijenki zbog erozije.

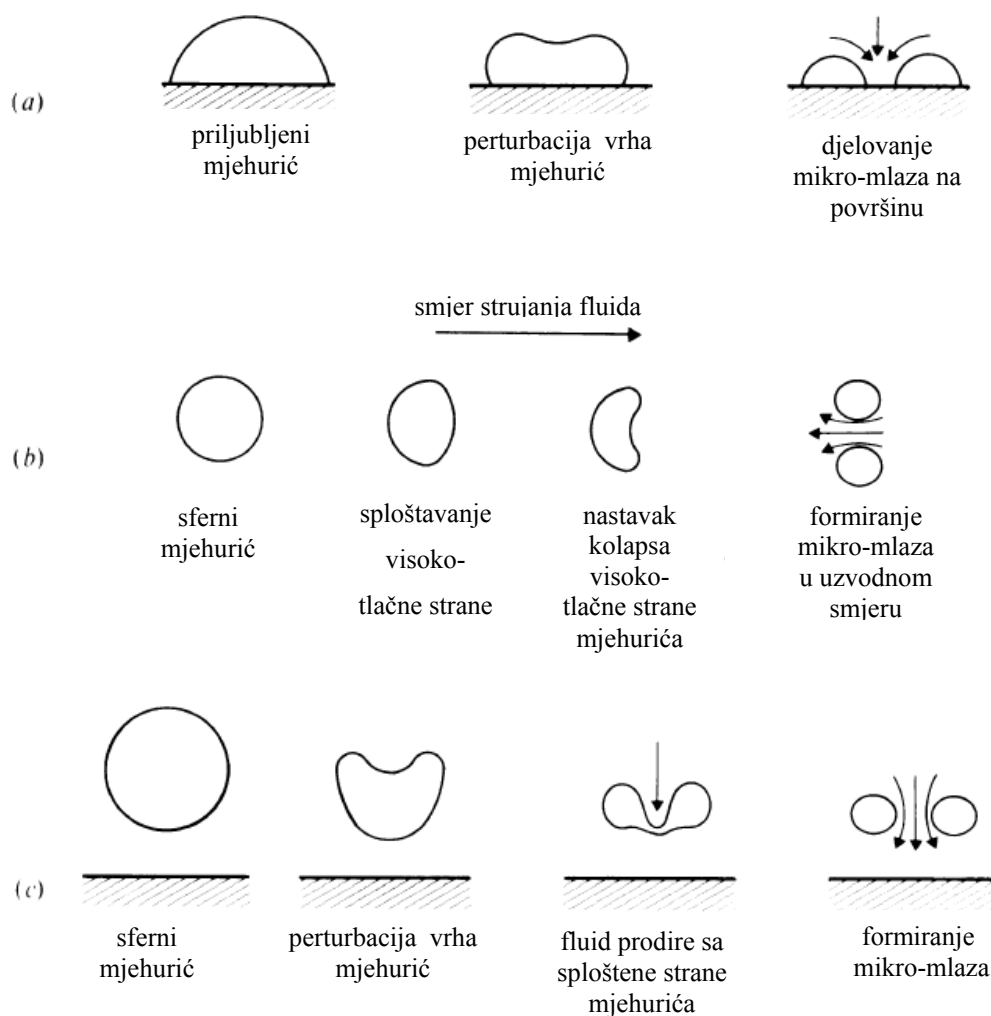
Visokofrekventni zvuk (buka) koji je popratna pojava kavitacije posljedica je kolapsa mjehurića. Značajke zvuka generiranog tijekom kavitacije pogonskih vijaka (propelera) detaljno je proučavan za vojne potrebe, pošto se na takav način može otkriti pozicija vojnog broda ili podmornice.

Kavitacija mijenja način protjecanja fluida. Popratna pojava te promjene toka fluida je smanjivanje površinskih sile u fluidu, što rezultira ograničenjem veličine potiska koji mogu realizirati propeleri, dakle zbog te pojave javlja se ograničenje brzine gibanja brodova [27]. Kod centrifugalnih pumpi pojava kavitacije uzrokuje smanjivanje visine dobave i stupnja djelovanja pumpe. Općenito govoreći kavitacija je kod rada vodnih turbine, pumpi i pogonskih vijaka (propelera) izrazito štetna pojava koju se treba izbjeći u svakodnevnom radu.

Kavitacija izaziva oštećenja krutih stijenki zbog erozije materijala. Utvrđeno je da se kavitacijskom erozijom oštećuju sve vrste materijala. Glavni uzroci erozijskog odnošenja materijala su mehaničke sile koje nastaju zbog formiranja mikro-mlazova kod asimetričnog kolapsa i tlačnih valova uslijed implozije kaverni ili mjehurića [26-28]. Te pojave prikazane su na slikama 2.12. i 2.13.



Slika 2.12. Shematski prikaz stadija nesimetričnog kolapsa mjehurića gdje dolazi do sudara mikro-mlaza i krute površine.



Slika 2.13. Modeli kolapsa mjehurića: a) hemisferni mjehurić priljubljen na stijenu, b) gibajući mjehurić o smjeru gradijenta tlaka, c) kolaps mjehurića u blizini krute stijenske.

Postoji više načina izračuna veličine tlačnog vala uzrokovanog kolapsom mjehurića, a najjednostavniji je aproksimativni izraz za vršnu amplitudu tlaka [26]

$$P_p \approx 100 \frac{R_M P_\infty}{r} . \quad (2.10)$$

Na osnovu izraza (2.10) može se izračunati da za uniformni tlak u okolini mjehurića ( $P_\infty$ ) od 1 bar i na udaljenosti od mjehurića  $r = R_M$ , da je tlačni val približno 100 bar na udaljenosti od jednog maksimalnog polumjera mjehurića ( $R_M$ ). Izraz (2.10) vrijedi za tlačni val izazvan jednim mjehurićem, ali iz prakse je poznato da koherentni kolaps oblaka (klastera) mjehurića radi veća erozijska oštećenja i stvara veću buku od pojedinačnog mjehurića ili kaverne [26], što znači da dolazi do puno većih vrijednosti vršnih amplituda tlaka tlačnog vala izazvanog kolapsom oblaka mjehurića.

Posebno interesantna popratna pojava kod pojave mikro-mlazova i tlačnih valova izazvanih kolapsom mjehurića je povećano miješanje unutar fluida. Takvo lokalno mikroskopsko miješanje fluida ima za posljedicu višestruko povećanje transfera mase. Iako kolaps mjehurića može potencijalno dovesti do značajnog erozivnog oštećenja krutih površina, proizvedena turbulencija može značajno pospješiti procese difuzije i transfera mase unutar fluida, što može značajno ubrzati brzinu odvijanja kemijskih reakcija.

### **2.2.1.2. Unutarnji efekti kavitacije**

Tijekom kolapsa dolazi do dramatičnog porasta tlaka i temperature unutar mjehurića [26, 27]. Prilikom kolapsa mjehurića u vodi ovisno od uvjeta kavitacije [29, 30] mogu nastati temperature čak u iznosu od 2000 do 4000 °C i tlakovi između 100 i 400 bara. Tako je na primjer za mjehurić promjera 1 mm [31] koji kolabira pri konstantnom okolišnjem tlaku, uzevši u obzir prijelaz topline i kondenzaciju plinova, izračunato da je maksimalna temperatura u centru mjehurića 6500 K, dok je na rubu mjehurića maksimalna temperatura 3415 K. Uz pretpostavku uniformnog toplinskog stanja unutar mjehurića i adijabatskih uvjeta, temperatura u mjehuriću iznosi 8786 K.

Kod ovakvih ekstremnih vrijednosti temperaturama i tlakovima koji su kratkotrajno prisutni unutar mjehurića tijekom njegovog kolapsa, dolazi do čitavog niza kemijskih reakcija koji se odvijaju u parnoj fazi. U slučaju vode, uvjeti unutar kaverni ili mjehurića omogućuju da se poneke molekule vodena para raspadaju u slobodne radikale, posebice hidroksilne radikale. Prisustvo malih količina ovakvih radikala omogućuje odvijanje niza kemijskih reakcija. Na

---

osnovu predhodno rečenog može se zaključiti da unutarnji efekti kavitacije omogućuju značajno ubrzavanje kemijskih reakcija.

### 2.2.2. Izvođenje Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe

Postoji nekoliko različitih načina izvođenja Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe kojom se opisuje dinamika mjehurića, odnosno vremenski tijek ekspanzije i kontrakcije (kolapsa) sfernih mjehurića. Rayleigh-Plasset-ova jednadžba opisuje dinamiku pojedinog sfernog mjehurića, a pretpostavlja je da se ostali mjehurići unutar sustava ponašaju identično. Neki autori su [32] zanemarili efekte viskoznosti i površinske napetosti mjehurića ili kaverni, s ciljem pojednostavljenja numeričkog rješavanja ovog izraza i time se ponešto udaljili od originalne verzije izraza kojeg je izveo lord Rayleigh 1917. godine [33]. Nekolicina autora [34-36] koristili su u svojim radovima formulaciju Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe koja je identična ili vrlo slična ovdje izvedenom izrazu.

Iz jednadžbe kontinuiteta mase brzina granice mjehurića ( $u$ ) pri bilo kojoj veličini radijusa mjehurića ( $r$ ) u nekom vremenskom trenutku ( $t$ ) može se opisati narednim izrazom, kako je prikazano na slici 2.14.,

$$u(r, t) = \frac{F(t)}{r^2} , \quad (2.11)$$

gdje se vremenska funkcija  $F(t)$  može opisati izrazom:

$$F(t) = \left[ 1 - \frac{\rho_V(T_B)}{\rho_L} \right] R^2 \frac{dR}{dt} . \quad (2.12)$$

U većini slučajeva vrijedi da je gustoća parne (plinovite) faze  $\rho_V(T_B)$  puno manje vrijednosti od gustoće okolne kapljevite faze  $\rho_L$ , tako da se mogu zanemariti efekti isparavanja i kondenzacije. Uz pretpostavku da nema transporta mase fluida preko granice mjehurića, izraz (2.12) se reducira u

$$F(t) = R^2 \frac{dR}{dt} . \quad (2.13)$$



Ako se pretpostavi strujanje Newton-ovskog fluida, tada za opisivanje ekspanzije i kolapsa sfernog mjehurića koristimo Navier-Stokes-ovu jednadžbu gibanja fluida u radijalnom smjeru

$$-\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} - \nu_L \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{2u}{r^2} \right]. \quad (2.14)$$

Ako izraz za brzinu granice mjehurića (2.11) uvrstimo u izraz (2.14), te se član jednadžbe koji sadrži  $\nu_L$  eliminira, dobije se naredni izraz

$$-\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{dF(t)}{dt} - \frac{2F(t)^2}{r^5}. \quad (2.15)$$

Integracijom izraza (2.15) od  $r$  do  $r \rightarrow \infty$  i od  $P$  do  $P \rightarrow P_\infty$  dobije se izraz

$$\frac{p - p_\infty}{\rho_L} = \frac{1}{r} \frac{dF(t)}{dt} - \frac{1}{2} \frac{F(t)^2}{r^4}. \quad (2.16)$$

Za kompletiranje postupka izvođenja moraju se definirati granični uvjeti za stijenk mjehurića za izraz  $F(t)$ . Funkcija  $F(t)$  definirana je izrazom (2.13), a ravnoteža sila na stijenci mjehurića vrijedi kao rubni uvjet te je dana izrazom

$$\rho_B + \frac{2\sigma}{R} = \rho_{r=R} + \frac{4\mu}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r} \right). \quad (2.17)$$

Ako se u izraz (2.11) za brzinu granice mjehurića uvrstimo izraz (2.13), te se derivira brzina granice mjehurića, dobiva se:

$$u = \frac{R^2 dR}{r^2 dt} \quad \text{i}$$

$$\frac{du}{dr} = \frac{-2R^2}{r^3} \frac{dR}{dt}. \quad (2.18)$$

Kombinacijom izraza (2.16) gdje se uvrsti da je  $P = P_{r=R}$ , s izrazima (2.17) i (2.18) dobije se Rayleigh-Plasset-ova jednadžba za dinamiku mjehurića

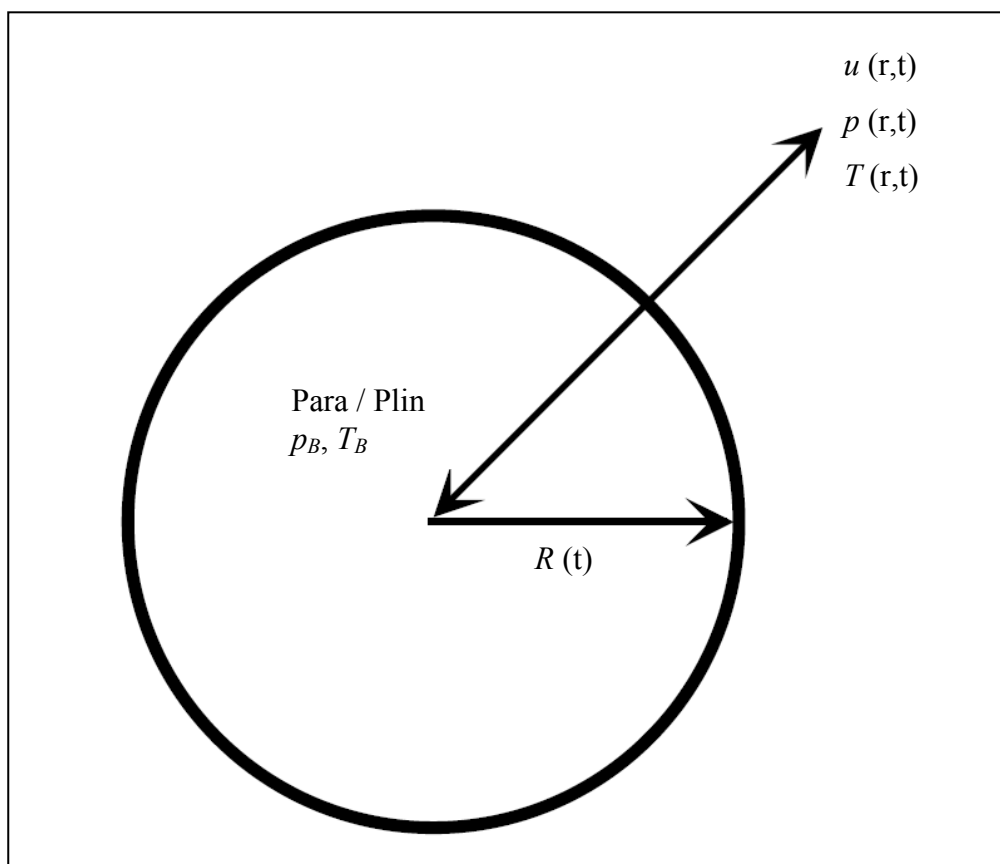
---

$$\frac{p_B(t) - p_\infty(t)}{p_L} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\mu_L}{p_L R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{p_L R}. \quad (2.19)$$

Kako je već ranije navedeno, izraz (2.19) uključuje nekoliko pojednostavljenja. Zanemaren je prijelaz topline i mase tvari preko granica mjehurića, kondenzacija i utjecaj kompresibilnosti plinova, odnosno para. Iako ovi faktori imaju utjecaj na veličinu rezultata dobivenih rješavanjem izraza (2.19), pretpostavka je da se pomoću izraza (2.19) dovoljno točno predviđaju generalni trendovi procesa.

U skoro svim slučajevima, određena količina plina, tipično zraka, bit će neizbježno zarobljena u mjehuriću ili kaverni. Postoji nekoliko načina da se uračuna ovaj efekt, a najjednostavniji način je da se tlak unutar mjehurića  $P_B(t)$  prikaže kao suma tlaka isparavanja fluida i tlaka plina, uz pretpostavku politropske promjene stanja, kod bilo koje veličine mjehurića

$$p_B(t) = p_V(T_B) + p_{G0} \left( \frac{T_B}{T_\infty} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3n'}. \quad (2.20)$$



Slika 2.14. Shematski prikaz modela dinamike mjehurića. Unutrašnjost mjehurića ispunjena je parom i/ili plinom s temperaturom  $T_B$  i tlakom  $P_B$ , koja ekspandira ili kolabira u radijalnom smjeru ( $r$ ) s radijusom  $R(t)$  i brzinom granice mjehurića  $u(t)$ .

U izrazu (2.20)  $P_{G0}$  predstavlja početnu vrijednost tlaka u mjehuriću ili kaverni. Promjena tlaka plina (zraka) u mjehuriću s promjenom radijusa mjehurića može se pretpostaviti da slijedi izotermni proces, kada je vrijednost eksponenta politrope  $n=1$ , ili se može pretpostaviti adijabatska promjena, pa je  $n = \gamma$ . Za idealne plinove kao što je zrak vrijednost  $\gamma$  je jednaka 1.4.

Ako se izraz (2.20) uvrsti u izraz (2.19) te se nekim članovima izraza zamjene mjesta dobije se modificirana Rayleigh-Plasset-ova jednadžba za dinamiku mjehurića koja uzima u obzir sadržaj plina (zraka) u mjehuriću

$$\begin{aligned} & \frac{p_V(T_\infty) - p_\infty(t)}{p_L} + \frac{p_V(T_B) - p_V(T_\infty)}{p_L} + \frac{p_{G0}}{p_L} \left( \frac{T_B}{T_\infty} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3k} \\ & = R^2 \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\mu_L}{p_L R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{p_L R}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Izraz (2.21) moguće je pojednostaviti ako se uvede pretpostavka da temperatura kapljevine faze fluida ima konstantnu vrijednost zbog kratkog vremena odvijanja procesa. Na taj način može se zanemariti drugi član s lijeve strane jednakosti i odnos temperature u drugom članu s lijeve strane jednakosti u izrazu (2.21). Tako se dobije izraz modificirane Rayleigh-Plasset-ova jednadžba za dinamiku mjehurića koja uzima u obzir politropsku promjenu plina (zraka) pri adijabatskom kolapsu mjehurića, gdje je pretpostavljena uniformnu temperature para i/ili plinova unutar kaverne ili mjehurića

$$\frac{p_V(T_\infty) - p_\infty(t)}{p_L} + \frac{p_{G0}}{p_L} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\mu_L}{p_L R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{p_L R}. \quad (2.22)$$

### 2.2.3. Primjena Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe na hidrodinamičku kavitaciju

Upotreba Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe omogućuje modeliranje dinamike mjehurića te bolje razumijevanje utjecaja raznih faktora i njihovih trendova na kompleksni proces njihovog ponašanja. Za rješavanje Rayleigh-Plasset-ove jednadžbe potrebno je poznavati izraz koji opisuje promjenu tlaka u fluidu tijekom strujanja. Mogu se koristiti dva osnovna pristupa za

---

dobivanje izraza promjene tlaka u fluidu: upotreba numeričkih metode simuliranja strujanja fluida u odabranoj geometriji kavitacijskih reaktora i korištenje jednostavnih aproksimativnih izraza. Oba pristupa imaju nedostatak da se ne može sa sigurnošću odrediti početna veličina mjehurića i broj kavitacijskih mjehurića generiranih u sustavu.

Kada fluid struji kroz prigušnicu, dolazi do značajnog povećanja brzine strujanja fluida, što ima za posljedicu nagli pad tlak fluida od ulaznog tlaka ispred prigušnice  $P_1$  do tlaka na veni contracti neposredno iza prigušnice  $P_2$ , koji može postići vrijednost tlaka isparavanja fluida  $P_v$ . Nakon ponovnog ulaska u cijev fluid poprima početnu brzinu, a na određenoj udaljenosti nizvodno od prigušnice (oko osam promjera cjevovoda) dolazi do djelomičnog oporavka vrijednosti tlaka na vrijednost  $P_3$  (slika 2.1). Za potrebe simuliranja dinamike mjehurića moguće je pretpostaviti da se proces oporavka tlaka od  $P_2 = P_v$  do  $P_3$  odvija linearno [34, 36], te se može opisati jednostavnih aproksimativnm izrazom

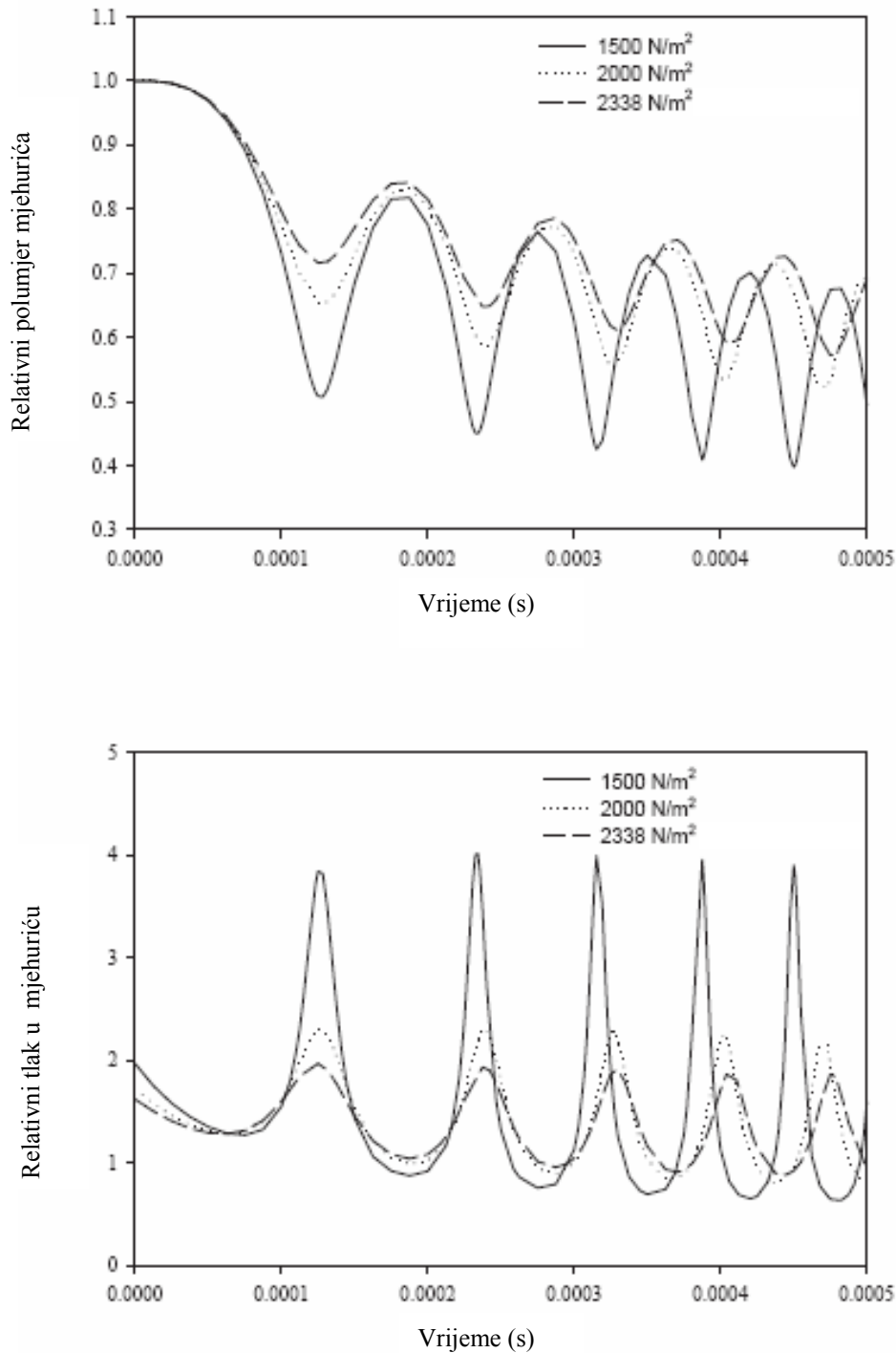
$$p_{\infty} = p_v + \frac{(P_3 - P_v)}{\tau} t, \quad (2.23)$$

gdje je  $\tau$  vrijeme potrebno za djelomični oporavak tlaka. Uvođenjem vremena djelomičnog oporavak tlaka uvelike je pojednostavljeno definiranje promjene tlaka tijekom strujanja fluida kroz sustav, iako je ta vrijednost funkcija niza utjecajnih faktora kao što su to promjer prigušnice, promjer cijevi, veličina ulaznog tlaka ispred prigušnice  $P_1$ , te veličina koeficijenta kavitacije  $C_v$  [34].

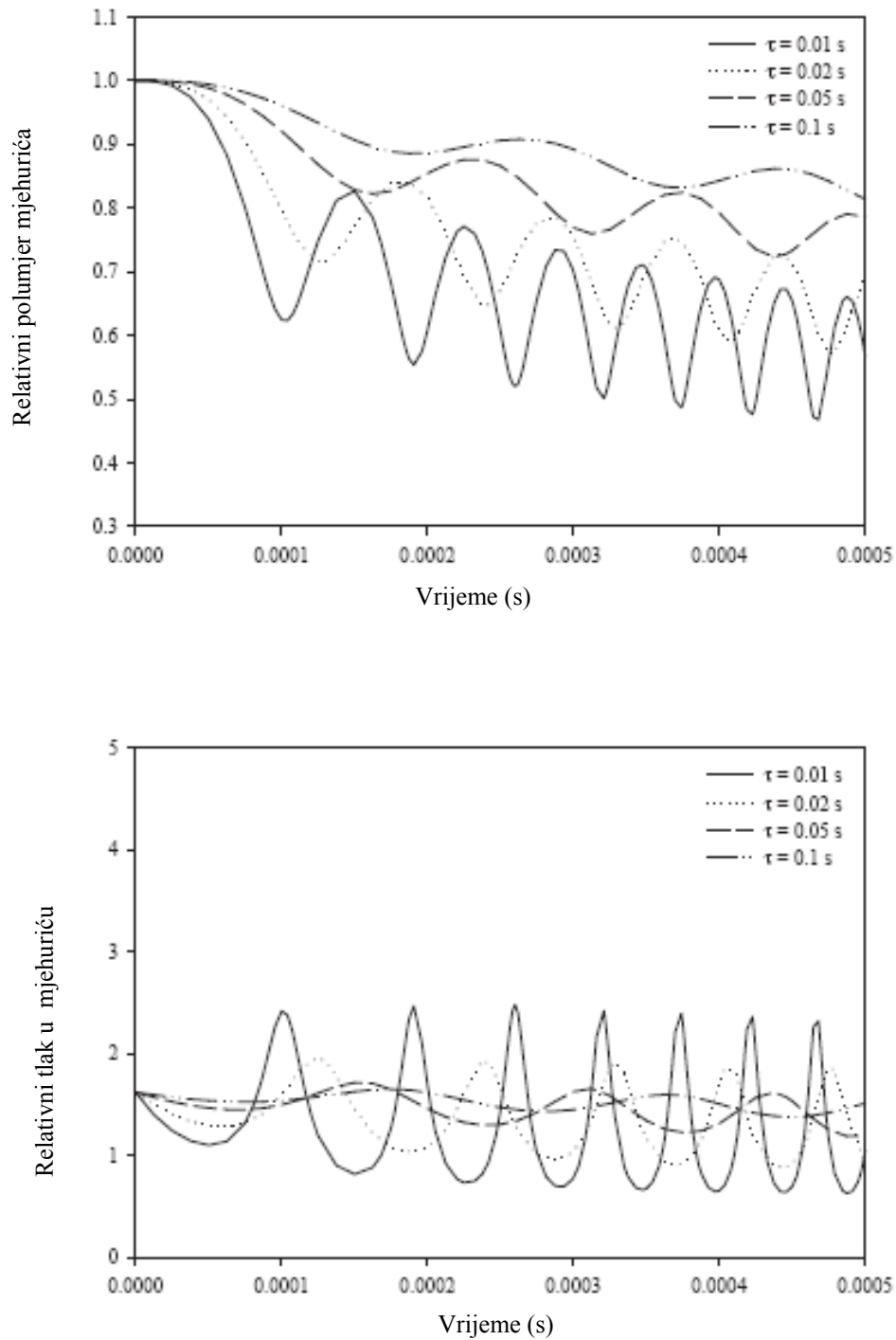
Ako se izraz (2.23) uvrsti u Rayleigh-Plasset-ovu jednadžbu (2.19) moguće je istraživati utjecaje različitih parametara na dinamiku mjehurića tijekom procesa hidrodinamičke kavitacije. Parametri koje su interesantni za istraživanje su: utjecaj veličine oporavljenog tlaka  $P_3$  nizvodno od kavitacijske prigušnice, utjecaj vremena potrebnog za oporavak tlaka  $\tau$ , utjecaj početne veličine polumjera mjehurića  $R_o$ , utjecaj odnosa polumjera otvora prigušnice i promjera cjevovoda  $\beta$ , te utjecaj veličine promjera cjevovoda nizvodno od kavitacijske prigušnice.

U svrhu proučavanja vremenske promjene odnosno dinamike mjehurića koji se formiraju u otvorima kavitacijske prigušnice tijekom procesa hidrodinamičke kavitacije koristit će se izraz (2.22). Taj izraz je modificirani oblik Rayleigh-Plasset-ova jednadžba za dinamiku mjehurića koja uzima u obzir politropsku promjenu plina (zraka) pri adijabatskom kolapsu mjehurića, uz pretpostavku uniformne temperatura pare odnosno plina unutar mjehurića. Prijelaz topline i mase tvari između mjehurića i okolnog fluida je zanemaren zbog kratkoće

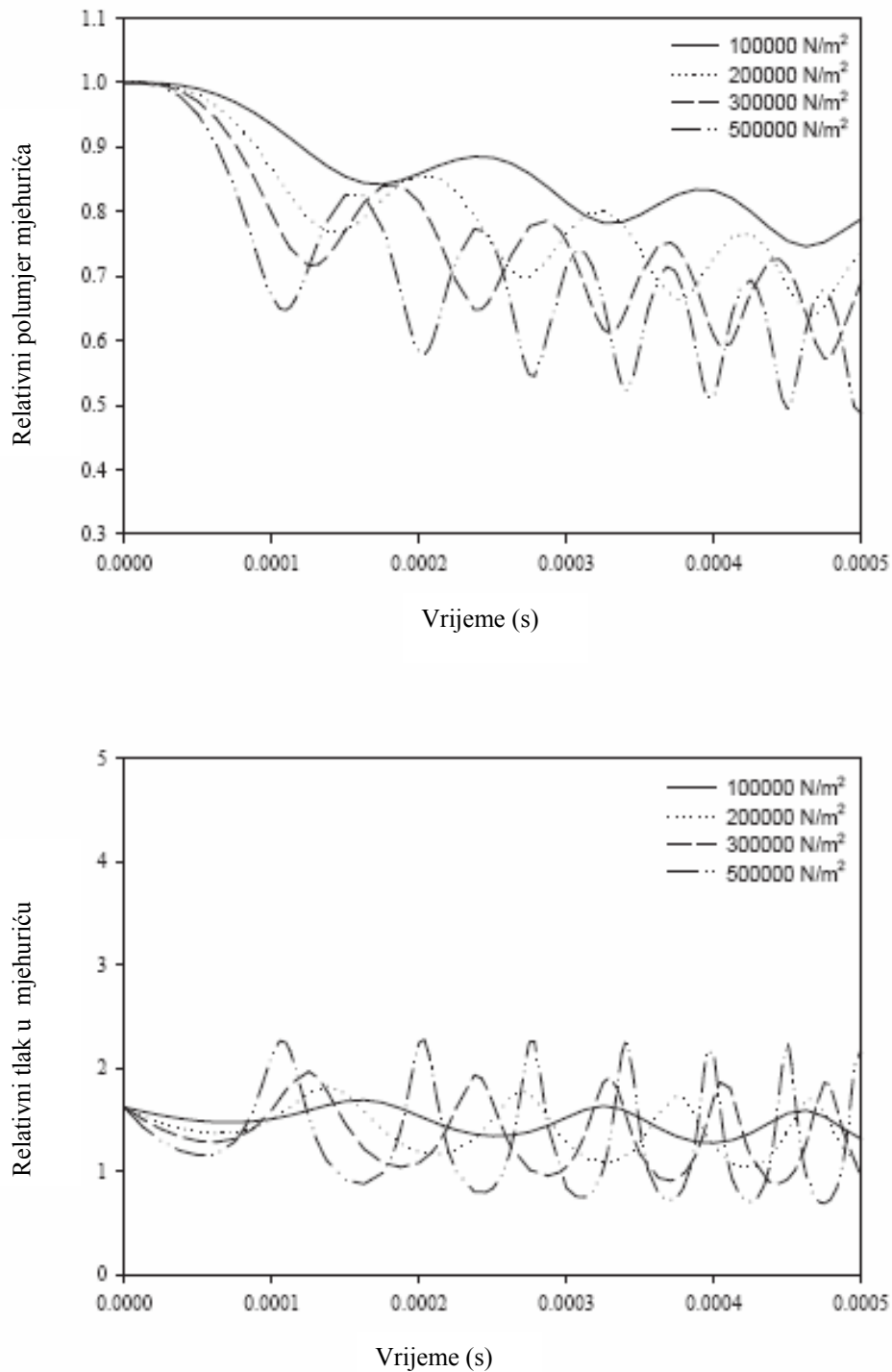
odvijanja čitavog događaja, kao i mogućnost kondenzacije i isparavanja pare unutar mjehurića ili kaverne.



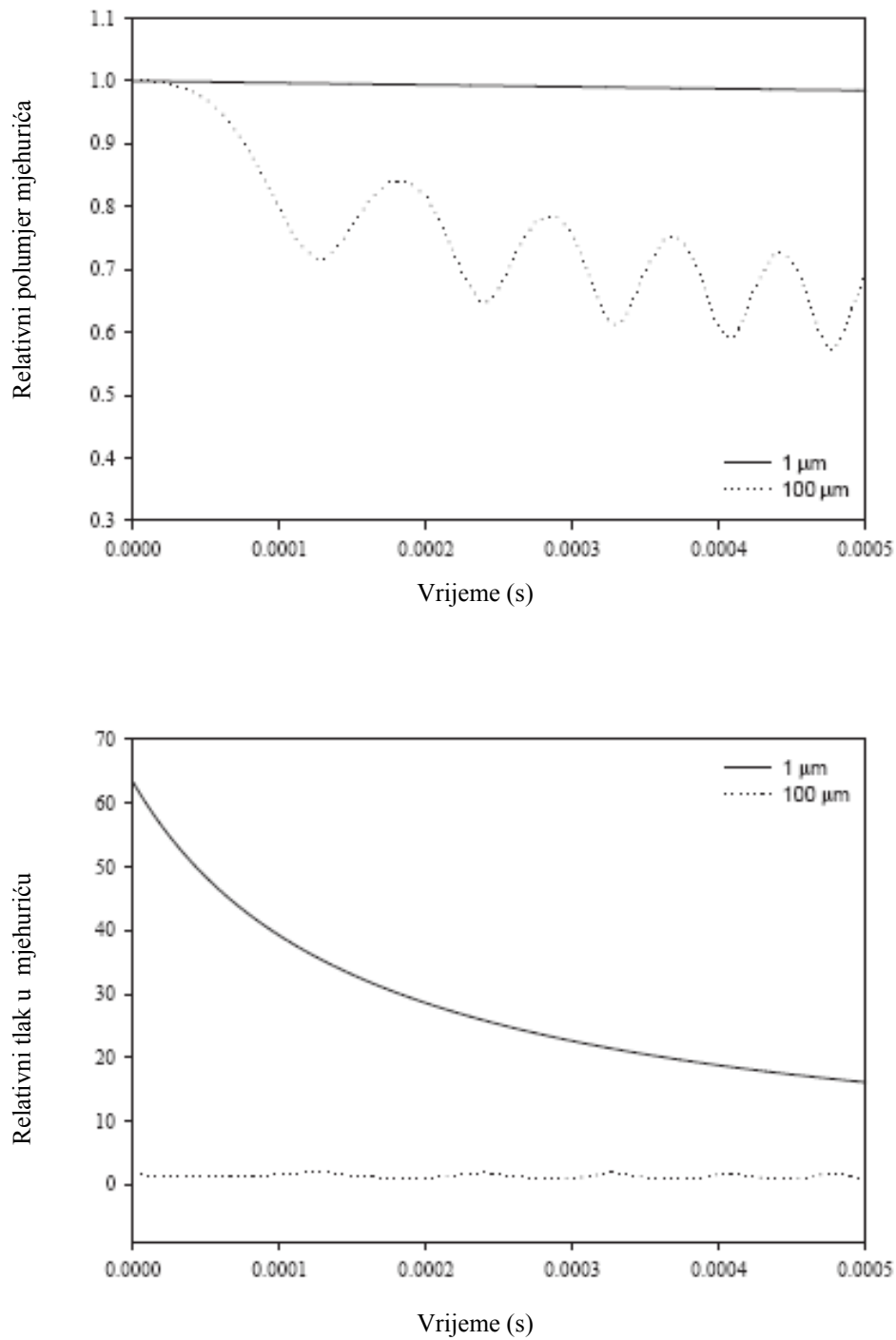
Slika 2.15. Rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitivan utjecaj početne veličine tlaka u mjehuriću ( $\tau = 0,02$  s,  $P_2 = 3$  bar,  $R_0 = 100$   $\mu\text{m}$ ).



Slika 2.16. Rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitivan utjecaj vremena oporavka tlaka ( $P_2 = 2338 \text{ N/m}^2$ ,  $P_3 = 3 \text{ bar}$ ,  $R_o = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ).



Slika 2.17. Rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitan utjecaj veličine oporavljenog tlaka ( $\tau = 0.02$  s,  $P_2 = 2338$  N/m<sup>2</sup>,  $R_o = 100\mu\text{m}$ ).



Slika 2.18. Rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitivan utjecaj početnog polumjera mjehurića ( $\tau = 0.02$  s,  $P_2 = 2338$  N/m<sup>2</sup>,  $P_3 = 3$  bar).



Pomoću aproksimativnog izraza (2.23) pretpostavljena je linearna promjena duž toka fluida. Nagib ove linearne promjene tlaka ovisi o veličini pretpostavljene veličine vremena oporavka tlaka  $\tau$ . Proveden je niz simulacije s ciljem da se ispita utjecaj veličine vremena oporavka tlaka  $\tau$ , početnog polumjera mjehurića  $R_o$ , tlaka iza kavitacijske prigušnice  $P_o$ , te veličine oporavljenog tlaka  $P_3$  na dinamiku mjehurića.

Modificirani Rayleigh-Plesset-ov izraz (2.22) je nelinearna jednadžba, pa je korišten algoritam POLYMATH [37] pogodan za rješavanje takvih diferencijalnih matematičkih izraza. Grafički prikaz rezultata simulacije dani su u dijagramima na slikama od 2.15. do 2.18. Na apscisi svih dijagrama prikazano je vrijeme ( $t$ ), dok su na ordinatama dane vrijednosti promjene relativnog radijusa mjehurića i promjene relativne vrijednosti tlaka u mjehuriću. Relativni radijus mjehurića predstavlja veličinu trenutnog polumjera podijeljenu s početnom veličinom polumjera mjehurića. Relativna vrijednosti tlaka u mjehuriću predstavlja omjer trenutne vrijednosti tlaka u mjehuriću i vrijednosti tlaka okolnog fluida u istom vremenskom trenutku. Relativna vrijednosti tlaka u mjehuriću u trenutku gdje egzistira minimalna vrijednosti relativnog radijusa mjehurića dostiže maksimalnu vrijednost. Relativna vrijednosti tlaka u mjehuriću predstavlja indirektnu mjeru impulsa tlačnog udarnog vala koji se u tom trenutku generira u okolnom fluidu.

Na slici 2.15. prikazani su rezultati vremenske promjene mjehurića gdje je ispitivan utjecaj početne veličine tlaka u mjehuriću uz zadane parametre  $\tau = 0.02$  sekunde,  $P_3 = 3$  bar i  $R_o = 100 \mu\text{m}$ . Početni tlak u mjehuriću je mijenjan u rasponu od 2338 Pa (tlak isparavanja vode pri 20 °C) pa do 1500 Pa. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se smanjivanjem početne veličine tlaka u mjehuriću povećava veličina vremenske pulzacije veličine mjehurića. Kako vrijeme protiče tako vremenske pulzacije mjehurića imaju sve veću frekvenciju. Smanjivanje vrijednosti početnog tlaka u mjehuriću ima za posljedicu porasta relativne vrijednosti tlaka. U svim slučajevima je zapažena pojava smanjivanja vrijednosti relativnog radijusa mjehurića sa tijekom vremena.

Na slici 2.16. prikazani su rezultati vremenske promjene (dinamike) mjehurića gdje je ispitivan utjecaj vrijednosti vremena oporavka tlaka pri minimalnom početnom tlaku u mjehuriću ( $P_2$ ) od 2338 N/m<sup>2</sup>, oporavljenom tlaku ( $P_3$ ) od 3 bara, te početnom polumjeru mjehurića ( $R_o$ ) od 100  $\mu\text{m}$ . Vrijednost vremena oporavak tlaka je varirano u rasponu od 0.01 sekunde pa do 0.1 sekunda. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da manja vrijednost vremena oporavka tlaka ima za posljedicu povećanje frekvencije i veličine vremenske pulzacije mjehurića. Smanjivanje vrijednosti vremena oporavka tlaka ima za posljedicu

porasta impulsa relativne vrijednosti tlaka izazvane pulzacijom mjehurića. Iz rezultata se može uočiti da je vrijeme oporavka tlaka vrlo važan parametar koji značajno utječe na intenzitet kavitacije, odnosno na frekvenciju i veličinu vremenske pulzacije mjehurića.

Eksperimentalno je utvrđeno da je vrijeme oporavak tlaka funkcija promjera otvora kavitacijske prigušnice, promjera cjevovoda nizvodno od prigušnice, koeficijenta kavitacije, te tlaka ispred kavitacijske prigušnice. Kod različitih eksperimenata na istoj prigušnici geometrijske dimenzije kavitacijske prigušnice i pripadnog cjevovoda su konstantne vrijednosti, tako da su tlak ispred kavitacijske prigušnice i veličina koeficijenta kavitacije glavni faktori kojima se kontrolira veličine vremena oporavak tlaka. Promjenom veličine tlaka ispred kavitacijske prigušnice također se regulira i veličina koeficijenta kavitacije i obrnuto. Iz navedenog se može zaključiti da se određenom veličinom tlaka ispred kavitacijske prigušnice i veličinom koeficijenta kavitacije utječe na frekvenciju i intenzitet kolapsa mjehurića iza kavitacijske prigušnice, a time i na intenzitet kavitacije.

Na slici 2.17. prikazani su rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitivan utjecaj veličine oporavljenog tlaka pri vremenu oporavka tlaka ( $\tau$ ) od 0.02 sekunde, početni tlak u mjehuriću ( $P_2$ ) od 2338 N/m<sup>2</sup>, te početnom polumjeru mjehurića ( $R_0$ ) od 100  $\mu$ m. Oporavljeni tlak je variran u rasponu od 1 bar do 5 bara. Iz rezultata simulacije se može zaključiti da se povećavanjem vrijednosti oporavljenog tlaka povećava frekvencija i veličine vremenske pulzacije mjehurića. Oporavljeni tlak ovisi o veličini pada tlaka na kavitacijskoj prigušnici, te stoga ovisi o geometrijskim karakteristikama (promjer otvora) prigušnice i o veličini tlaka ispred kavitacijske prigušnice.

Na slici 2.18. prikazani su rezultati simulacije dinamike mjehurića gdje je ispitivan utjecaj početnog polumjera mjehurića, uz vrijeme oporavka tlaka ( $\tau$ ) od 0.02 sekunde, minimalni početni tlak u mjehuriću ( $P_2$ ) od 2338 N/m<sup>2</sup>, te veličina oporavljenog tlaka od 3 bara. Simulacije su provedene za mjehurić s početnim polumjerom od 1  $\mu$ m i 100  $\mu$ m. Iz rezultata simulacije može se zaključiti da povećavanjem početnog polumjera mjehurića od 1  $\mu$ m na 100  $\mu$ m dolazi do povećanja frekvencije i veličine vremenske pulzacije mjehurića. Broj i početna veličina mjehurića još predstavljaju izazov pri definiranju njihovih utjecajnih parametara, kako pri eksperimentalnim, tako i pri numeričkim proučavanjima procesa hidrodinmike kavitacije.

Generalni zaključak koji se može izvesti na osnovu provedenih simulacija je da na proces hidrodinamičke kavitacije, odnosno na dinamiku mjehurića, bitno utječe čitav niz faktora.

#### 2.2.4. Izmijenjena energija prilikom kolapsa mjehurića

Potrebno je procijeniti veličinu izmijenjene energije između mjehurića ili kaverne s okolnom kapljevnom tijekom procesa kavitacij. Ta se energija transferira s mjehurića ili kaverne na okolni fluid u obliku mehaničkog rada, odnosno kao tlačni valovi i mikromlazovi fluida. Energija emitirana tijekom kolapsa mjehurića ili kaverne može se analizirati kao adijabatski kolaps mjehurića ili kaverne ispunjenog plinom. U trenutku početka kolapsa mjehurić ili kaverna ima svoj maksimalni polumjer  $R_{max}$ , na kraju kolapsa polumjer je  $R$ , kod tlaka  $P$  fluida koji okružuje mjehurić ili kavernu. Ako se pretpostavi da će mjehurić ili kaverna tijekom odvijanja kolapsa zadržati sferni oblik, onda se rad generiran tijekom kolapsa može opisati izrazom (2.24)

$$W = \frac{4}{3} \pi P (R_{max}^3 - R^3) . \quad (2.24)$$

U slučaju konačnog kolapsa mjehurića ili kaverne vrijednost polumjer  $R$  je jednaka nuli, te se dobije izraz (2.25) za ukupni rad koji se transferira u fluid koji okružuje mjehurić ili kavernu

$$W = \frac{4}{3} \pi P (R_{max}^3) . \quad (2.25)$$

Snaga koja se transferira u fluid koji okružuje mjehurić ili kavernu tijekom kolapsa dobije se tako da se rad podijeli s vremenom trajanja kolapsa  $t$ , te se dobije izraz (2.26)

$$\dot{W} = \frac{4}{3} \pi R_{max}^3 \frac{P}{t} . \quad (2.26)$$

Vrijeme potrebno za kolaps mjehurića ili kaverne može se odrediti korištenjem Rayleigh-ovog izraza (2.27), gdje je  $\rho$  gustoća fluida koji okružuje mjehurić ili kavernu

$$t = 0.91 R_{max} \sqrt{\frac{\rho}{P}} . \quad (2.27)$$

Ako se izraz (2.27) uvrsti u izraz (2.26) dobije se konačna formulacija izraza za snagu koja se transferira u fluid koji okružuje mjehurić ili kavernu tijekom kolapsa

$$\dot{W} = 4.6R_{\max}^2 \sqrt{\frac{P^3}{\rho}} . \quad (2.28)$$

Pretpostavi li se da je debljina sloja fluida oko mjehurića ili kaverne  $\delta$  puno manja od  $R_{\max}$  maksimalnog polumjera mjehurića ili kaverne, tada se može izračunati masa fluida na koju utječe energija koja se generira tijekom kolapsa mjehurića ili kaverne, koja je dana izrazom (2.29)

$$m = 4\pi R_{\max}^2 \rho \delta . \quad (2.29)$$

Moguće je, ako se izraz (2.28) podijeli s izrazom (2.29), može se izračunati energija disipacije po jedinici mase fluida iz izraza (2.30)

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}}{m} = 0.366 \frac{1}{\delta} \left( \frac{P}{\rho} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (2.30)$$

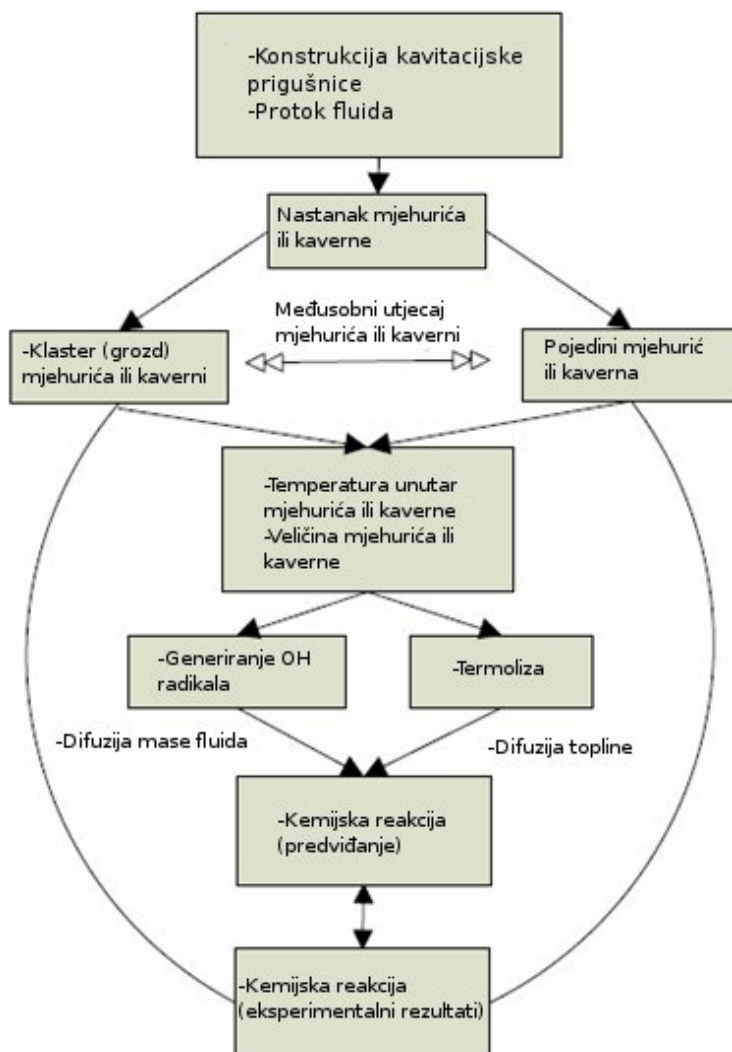
Na osnovu izraza (2.21) može se zaključiti da veličina energija disipacije po jedinici mase fluida ne ovisi o veličini mjehurića ili kaverne, nego je funkcija veličine tlaka i gustoće fluida koji okružuje mjehurić ili kavernu i debljine sloja fluida  $\delta$ . Ako se pretpostavi da debljina sloja fluida  $\delta$  oko mjehurića ili kaverne ne ovisi o njegovoj veličini, onda se veličinom tlaka oko mjehurića ili kaverne može kontrolirati veličina energije producirana tijekom procesa kavitacije.

### **2.3. Parametarska analiza procesa hidrodinamičke kavitacije**

Upotreba procesa hidrodinamičke kavitacije u praktične svrhe razmatra se kao alternativa praktičnom korištenju ultrazvučne kavitacije, zbog značajno manjeg utroška energije i jednostavne izvedbe uređaja većih kapaciteta. Ultrazvučna kavitacija je teoretski i eksperimentalno opsežno istraživana, što nije slučaj sa hidrodinamičkom kavitacijom.

Iako ekstrapolacija podataka o ultrazvučnoj kavitaciji olakšava proučavanje hidrodinamičke kavitacije, objavljen je mali broj eksperimentalnih ili teoretskih analogija ova dva procesa [38]. Stečena saznanja o ultrazvučnoj kavitaciji potrebno je prilagoditi uvjetima koji se javljaju kod hidrodinamičke kavitacije. Tek je u nekoliko posljednjih godina razvijena

teoretska osnova procesa hidrodinamičke kavitacije, te još predstoji veliki posao u tom smislu.



Slika 2.19. Shematski prikaz procesa hidrodinamičke kavitacije.

S inženjerskog stajališta primjena hidrodinamičke kavitacije u praksi trebala bi imati za cilj konstrukciju relativno jednostavnih, ali energetski učinkovit uređaja za intenziviranje kemijskih reakcija i fizikalnih procesa. Na slici 2.19. prikazana je jednostavna shema procesa hidrodinamičke kavitacije. Konstruiranje hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora je postupak određivanje osnovnih konstrukcijskih (geometrijskih) dimenzija reaktora. Hidrodinamički kavitacijski reaktori mogu biti izvedeni u obliku kavitacijske prigušnice s jednim ili više otvora, u obliku venturijeve cijevi, koja se sastoji od konvergentnog i divergentnog dijela, ili nekim drugim oblicima kavitacijskih komora koji će biti navedeni kasnije. Posebna pažnja u ovoj disertaciji bit će posvećena konstrukciji kavitacijske prigušnice s više otvora, koja se u

praksi pokazala vrlo učinkovita za intenziviranje čitavog niza kemijskih reakcija i fizikalnih procesa. Pogonski parametri hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora su veličina protoka fluida i veličina pogonskog tlaka u reaktoru. Pravilnim odabirom konstrukcijskih (geometrijskih) dimenzija i pogonskih parametara hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora stvaraju se uvjeti za nastajanje kavitacijskih mjehurića ili kaverni, koji nakon volumenske pulzacije kolabiraju uz pojavu visokih tlakova i temperatura. Proces hidrodinamičke kavitacije se može analizirati kao zbroj izoliranih mjehurića ili kaverni, ili kao klaster (grozd) mjehurića ili kaverni koji međusobno djeluju jedan na drugoga. Broj mjehurića ili kaverni, vremenska promjena njihove veličine (dinamika mjehurića ili kaverni), te veličina temperature i tlaka pri kolapsu mogu se odrediti iz eksperimentalnih rezultata (kod sonoluminiscencije i/ili iz nekih kemijskih reakcija) ili teoretski iz računalnih simulacija matematičkog modela procesa hidrodinamičke kavitacije. U kavitacijskom mjehuriću ili kaverni se tijekom njegovog životnog vijeka odvijaju različiti fizikalni i kemijski procesi kao što su prijelaz topline i mase fluida između mjehurića i okolnog fluida, odvijanje kemijskih reakcija od kojih je najvažniji proces nastajanja slobodnih OH radikala, te promjena faza fluida (isparavanje i kondenzacija). U prethodnom poglavlju su navedeni vanjski u unutarnji efekti hidrodinamičke kavitacije koji mogu utjecati na odvijanje različitih kemijskih reakcija i fizikalnih procesa u kavitirajućem fluidu. Jedan od zadataka znanstvenog istraživanja hidrodinamičke kavitacije, je razvoj matematičkih modela koji će omogućiti točnu simulaciju odvijanja različitih kemijskih reakcija i fizikalnih procesa u kavitirajućem fluidu. Usporedba rezultata simulacije tih različitih kemijskih reakcija i fizikalnih procesa i eksperimentalnih rezultata, koristiti će kao povratna informacija u utvrđivanju valjanosti matematičkih modela.

### **2.3.1 Osnovni parametri hidrodinamičke kavitacije**

Relativno je jednostavno izvesti eksperimente s hidrodinamičkom kavitacijom, te izmjeriti posljedice njenog djelovanja s obzirom na danu kemijsku reakciju ili fizikalni proces, ali stvarno razumijevanje tog procesa može se postići samo kada se identificiraju osnovni parametri, te se shvati njihov utjecaj na fizičke i kemijske mehanizme.

Uobičajeno je povezati intenziviranje promatranog fizikalnog procesa ili kemijske reakcije s veličinom temperature ili tlaka pri kolapsu mjehurića ili kaverne. Međutim, uzimanje u obzir samo tih utjecajnih faktora može dovesti do kontradiktornih zaključaka. Objavljen je velik broj parametarskih analiza ultrazvučne kavitacije koje su dale zanimljive teorije [39-42]. Uređaji za ultrazvučnu kavitaciju su posebno prikladni za takve parametarske analize jer

osiguravaju jednostavne i brze načine podešavanja pojedinih osnovnih parametara kao što su frekvencija ili intenzitet ultrazvuka. Takvi ultrazvučni reaktori u laboratorijskim uvjetima omogućuju laganu kontrolu kemijskih i fizikalnih svojstava fluida.

Utjecaj fizikalnih svojstava fluida, kao što su koncentracija otopljenih plinova, temperatura fluida ili površinska napetost opsežno su ispitivani kod ultrazvučne kavitacije, te se rezultati i zaključci mogu ekstrapolirati u hidrodinamičku kavitaciju. Problemi koji se javljaju zbog problema kontrole i vrednovanja parametara koji su većinom povezani s veličinom tlačnog impuls pri kolapsu mjehurića ili kaverne ograničuju opseg i dosljednost parametarskih ispitivanja kod hidrodinamičke kavitacije. Imati punu kontrolu nad procesom zahtijeva izvjestan stupanj fleksibilnosti kod konstrukcije hidrodinamičke kavitacijske komore, te pri postizavanju radnog tlaka i brzine strujanja fluida. Gogate i suradnici izvršili su eksperimentalna ispitivanja s različitim kavitacijskim prigušnicama [43], dok su Arrojo i suradnici koristili različite konstrukcije kavitacijskih prigušnica za identifikaciju nekih osnovnih parametara procesa [44].

Impuls tlaka kod ultrazvučne kavitacije je definiran radim tlakom, frekvencijom i intenzitetom (amplitudom intenziteta). Utjecaji ovih parametara se mogu relativno lako proučavati jer se mogu pojedinačno kontrolirati primjenom konvencionalnih uređaja za ultrazvučnu kavitaciju. Impuls tlaka koji nastaje kod hidrodinamičke kavitacije je kvantitativno i kvalitativno različita veličina. Umjesto mirujućeg fluida kojim se širi tlačni val, kako je to slučaj kod ultrazvučne kavitacije, kod hidrodinamičke kavitacije promjena tlaka je posljedica promjene brzine gibanja fluida. Parametarska ispitivanja kod hidrodinamičke kavitacije puno su kompleksnija nego kod ultrazvučne kavitacije. Promjena tlaka je funkcija brzine strujanja fluida i konstrukcije hidrodinamičke kavitacijske komore, ali na polja tlaka i brzina utječe pad tlaka što onemogućuje potpunu kontrolu procesa. Tlačni impulsi kod hidrodinamičke kavitacije su nesinusoidalni i nesimetrični. Da bi se potpuno opisao tlačni impuls kod hidrodinamičke kavitacije, potrebne su dvije grupe parametara. Prvu skupinu parametara čine ulazni tlak (tlak ispred kavitacijske prigušnice), minimalni tlak u sustavu (na veni contracti iza kavitacijske prigušnice) i izlazni odnosno oporavljeni tlak, a drugu skupinu parametara čine vremenski razmjeri odnosno vrijeme potrebno za smanjenje i oporavak tlaka. Ulazni tlak (tlak ispred kavitacijske prigušnice) je veće vrijednosti nego izlazni odnosno oporavljeni tlak jer dolazi do pada (gubitka) tlaka u sustavu. Najznačajnija razlika između ultrazvučne i hidrodinamičke kavitacije upravo je ta druga skupina parametara (vrijeme potrebno za smanjenje i oporavak tlaka).

### 2.3.1.1. Parametri tlaka

Ulazni tlak odnosno tlak ispred kavitacijske prigušnice, obično se koristio kao glavni parametar u većini eksperimentalnih studija hidrodinamičke kavitacije. Razlog tomu je mogućnost jednostavnog mjerenja i kontrole ove varijable procesa, a ne njegova fizikalna važnost u procesu. Suslick i suradnici su ustanovili da je minimalni ulazni tlak od 130 bara potreban za otkrivanje oksidacije jodida [45], dok su za istu reakciju Kumar i suradnici proučavali kemijsku aktivnost kod 1,5 bara [47]. Postoje i drugi primjeri takvih razlika. Kakegawa i suradnici su koristili ulazne tlakove od 80 do 140 bara za razgradnju dibenzo-p-dioksina [48], dok su Chahine i suradnici dobili optimalne rezultate s različitim organskim zagađivačima (kao što su alaklor, malation ili klorheksadin) s ulaznim tlakovima reda veličine nekoliko bara [46]. U svim tim istraživanjima ulazni tlak je smatran kritičnim parametrom, ali je očit zaključak da zbog nedostatka dosljednosti postoji mala korelacija između rezultata i varijable ulaznog tlaka, ili drugim riječima da je fizikalno značenje ovog parametra previše nedefinirano [49].

Minimalni tlak igra značajnu ulogu u procesu, te djeluje kao pogonska sila tijekom povećanja mjehurića i utječe kako na količinu mjehurića ili kaverni koje doživljavaju eksplozivan rast tako i na maksimalnu veličinu koju postižu mjehurići ili kaverne

$$P_{\min}(UK) = P_{OK} - \sqrt{12cp} \quad i \quad (2.31)$$

$$P_{\min}(HK) = P_{ul} \frac{1}{2} \rho (v_{\max}^2 - v_{ul}^2) - \Delta P \quad . \quad (2.32)$$

Minimalni tlak ( $P_{\min}$ ) postignut kod ultrazvučne kavitacije (UK) i hidrodinamičke kavitacije (HK) može se izračunati pomoću izraza (2.31) i (2.32), gdje  $P_{OK}$  predstavlja tlak okolne kapljevine,  $I$  je intenzitet sonifikacije, odnosno to je ulazna snage po jedinici površine sonifikatora,  $\rho$  je gustoća kapljevine i  $c$  je brzina zvuka u kapljevini. U izrazu (2.32)  $P_{ul}$  predstavlja ulazni tlak u sustav,  $v_{\max}$  je maksimalna brzina kapljevine koja se realizira u hidrodinamičkoj kavitacijskoj komori,  $v_{ul}$  je ulazna brzina kapljevine, a  $\Delta P$  je gubitak tlaka duž hidrodinamičke kavitacijske komore.

Kod ultrazvučne kavitacije minimalni tlak ovisi o intenzitetu sonifikacije, dok kod hidrodinamičke kavitacije ovisi o maksimalnoj brzini fluida koja je funkcija konstrukcije kavitacijske komore i protoka fluida. Intenzitet sonifikacije je vjerojatno najproučavaniji parametar u sonokemiji, zato jer ga je lagano kontrolirati. Povećanje intenziteta sonifikacije



dovode do stvaranja većih mjehurića i stvara se veći broj mjehurića, te dolazi do intenziviranja kemijskih reakcija i fizikalnih procesa. Prema nekim autorima prekomjerna intenziteti sonifikacije može dovesti do smanjene sonoluminiscencije [50, 51], ili smanjenja brzine kemijske reakcije [40]. Pri takvim uvjetima gustoća oblaka mjehurića ili kaverni postaje prevelika, uzrokujući zaštitne efekte [52], dolazi do srastanje mjehurića ili kaverni te općenito međusobno djelovanje mjehurića smanjuje ukupni učinak procesa. Važnost  $P_{min}$  kod ultrazvučne kavitacije dolazi do izražaja na višim frekvencijama ultrazvuka kada kratki vremenski period za razdvajanje sprečava rast pojedinih mjehurića ili kaverni. Kod hidrodinamičke kavitacije vremenski period za razdvajanje je puno duži što ima za posljedicu stvaranje oblaka mjehurića velike gustoće, što u nekim slučajevima može biti analogno ultrazvučnoj kavitaciji s velikim intenzitetom sonifikacije. Dakle, kod hidrodinamičke kavitacije potrebno je pronaći način kontrole gustoće oblaka mjehurića ili kaverni, što više poboljšati energetska učinkovitost u odnosu na ultrazvučnu kavitaciju, te izbjeći nepovoljna međusobna djelovanja mjehurića.

Obnovljeni tlak je obično približno jednak atmosferskom tlaku, te se lako modificira s kontrolnim uređajem za prigušivanje ili pločom za stagnaciju iza hidrodinamičke kavitacijske komore. Premda to podrazumijeva dodatne gubitke tlaka i manju energetska učinkovitost, povećanje obnovljenog tlaka može pomoći u kontroli prevelikog rasta mjehurića ili kaverni i povećati intenzitet pri kolapsu mjehurića ili kaverni.

### **2.3.1.2. Parametri vremenskih razmjera**

Najznačajnija razlika između hidrodinamičke i ultrazvučne kavitacije jesu vremenski razmjeri koji se javljaju kod tih procesa. Ultrazvučni valovi nastaju uslijed rezonantne vibracije određene vrste materijala pod djelovanjem električne energije. Eksperimenti su provedeni s ultrazvučnim pretvaračima frekvencije od 20 kHz do preko 1 MHz. Ultrazvučna kavitacija se odvija s periodom ekspanzije odnosno kompresije mjehurića od 1 do 50  $\mu$ s (mikrosekundi). Uz intenzitet sonifikacije, frekvencija je osnovni parametar kod ultrazvučne kavitacije. Istražujući područje frekvencije od 20 do 100 kHz, Cum i suradnici [53] dobili su maksimalni prinos kemijske reakcije oksidacije joda kod frekvencije 60 kHz. Petrier i suradnici [54] su ustanovili da je bila optimalna frekvencija za oksidaciju fenola i ugljikovog tetraklorida 200 kHz, a Jiang i suradnici [55] su ustanovili istu optimalnu frekvenciju za razgradnju klorofenola.

Povećanje frekvencije ultrazvuka ima za posljedicu veći broj kolapsa mjehurića po jedinici vremena što povećava brzine odvijanja kemijske reakcije. Osim toga veći broj kolapsa

mjehurića po jedinici vremena povećavaju difuziju  $\text{OH}^-$  radikala u okolnu kapljevinu. Kod ultrazvučna kavitacije veći broj kolapsa mjehurića po jedinici vremena također znači i manje raspoloživog vremena za rast mjehurića.

Zbog tih razloga visoka frekvencija ultrazvuka uzrokuje generiranje manjih mjehurića ili kaverni, te se zahtijeva veći intenzitet sonifikacije za poticanje rasta mjehurića. Flynnu je predložio kriterij prema kojemu mjehurić ili kaverna mora postići neku minimalnu vrijednost odnosa  $R_{max} / R_0$  ( $R_{max}$  je maksimalni polumjer mjehurića, a  $R_0$  je početni polumjer mjehurića ili kaverne) da bi kavitirao, na primjer  $R_{max} / R_0 > 2$  za mjehuriće zraka u vodi [19, 20]. Iznad te minimalne vrijednosti odnosa  $R_{max} / R_0$  povećavaju se inercijski efekti koji uzrokuju snažnije kolapse mjehurića ili kaverni. Zato kod visokih frekvencija ultrazvuka nastaju mjehurići ili kaverne manjih dimenzija i s manjim nivoom energije, ali zato nastaje veći broj mjehurića ili kaverni u jedinici vremena, te se povećava difuzija  $\text{OH}^-$  radikala u okolnu kapljevinu. Kod niskih frekvencija ultrazvuka nastaju veći mjehurići ili kaverne koji imaju veće vrijednosti tlakova i temperatura pri kolapsu. S druge strane smanjuje se veličina difuzije  $\text{OH}^-$  radikala u okolnu kapljevinu, te se smanjuje broj ciklusa po jedinici vremena. Ovi suprotni efekti dovode do zaključka da se maksimalna kemijska aktivnost realizira na srednjim vrijednostima frekvencije ultrazvuka. Međutim, Petrier i suradnici su zaključili da se maksimalna kemijska razgradnja nekih spojeva po ciklusu uvijek dešava na nižim frekvencijama ultrazvuka [54].

Vremenski razmjeri kod hidrodinamičke kavitacije mogu se izračunati uzimajući u obzir vrijeme zadržavanja fluida u kavitacijskoj komori te uspostavljanjem analogije s frekvencijom kod ultrazvučne kavitacije. Vrijednosti vremenskih razmjera ovise o veličini protoka fluida i dimenzijama hidrodinamičke kavitacijske komore. Volumen hidrodinamičkih kavitacijskih komora kreće se u rasponu od  $4 \times 10^{-6}$  do  $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , a njih napajaju višestepene pumpe s protocima od 3 do  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , što znači da je vremenski razmjer kod hidrodinamičke kavitacije od 1 do 50 ms (milisekundi), što iznosi tri reda veličine više nego kod ultrazvučne kavitacije. Kod hidrodinamičke kavitacije imamo tlačni impuls u srazmjerno dužem vremenu odvijanja (u odnosu na ultrazvučnu kavitaciju) koji je definiran s tri relativno neovisna vremenska parametra. Ti vremenski parametri su vrijeme potrebno za pad tlaka na minimalnu vrijednost u hidrodinamičkoj kavitacijskoj komori (ne predstavlja bitni parametar jer se u tom periodu ne dešava ni rast ni kolaps mjehurića), vrijeme potrebno za rast mjehurića, te vrijeme potrebno za oporavak tlaka koji ima veliku ulogu tijekom kolapsa mjehurića ili kaverni.

Uvjeti kod hidrodinamičke kavitacije su približno slični ultrazvučnoj kavitaciji kod niske frekvencije ultrazvuka.

---

### **2.3.2. Numerička simulacija dinamike mjehurića**

Nakon identifikacije glavnih parametara i njihove uloge u procesu hidrodinamičke kavitacije simulacija vremenske promjene veličine pojedinačnih mjehurića ili kaverni može biti koristan alat za bolje razumijevanje dinamike mjehurića. Gong i Hart [60] su razvili matematički model koji je definiran kao sustav jednačbi za potrebe simulacije ultrazvučne kavitacije, primjenjujući pojedinačni impuls hidrodinamičkog tlaka umjesto sinusoidalnog kontinuiranog tlačnog val koji se javlja kod ultrazvučne kavitacije. Matematički model se sastoji od Rayleigh-Plessetove jednačbe, jednačbe održanja energije i jednačbe stanja idealnog plina za plinove unutar mjehurića. Kako je ranije objašnjeno Rayleigh-Plessetova jednačba opisuje promjenu polumjera ( $R$ ) i brzinu stijenke ( $dR/dt$ ) mjehurića tijekom procesa kavitacije. Rješavanjem jednačbe održanja energije i jednačbi stanja idealnih plinova u mjehuriću ili kaverni, dobiju se vremenske promjene temperature i tlaka plinova u mjehuriću ili kaverni. Numerička integracija sustava jednačbi provedena je pomoću softverskog paketa Mathematica® s ulaznim podacima uzetim iz literature i iz eksperimentalnih mjerenja.

#### **2.3.2.1. Faza rast mjehurića**

Polazna točka kod procesa kavitacije je vrijeme potrebno za rast mjehurića koji ovisi o profilu promjene tlaka i njegovom karakterističnom vremenskom intervalu. Veličina rasta mjehurića ili kaverne koja je dan odnosom  $R_{max} / R_0$  ima kritičan utjecaj na inercijalne efekte tijekom nizvodnog kolapsa mjehurića ili kaverne. Nukleusi mjehurića moraju svladati otpore koji nastaju uslijed površinske napetosti fluida, a koji su obrnuto proporcionalni polumjeru mjehurića ili kaverne. Da to postignu mora oko njih vladati dovoljno mala vrijednost minimalnog tlaka fluida  $P_{min}$ , jer u suprotnom nukleusi mjehurića ostvaruju marginalni porast uz stabilnu oscilaciju i ne stvaraju značajne efekte pri kompresiji (kolapsu). Istovremeno već formirani veći mjehurići imaju malu prirodnu frekvenciju te zahtijevaju dulje vrijeme za rast. U takvim uvjetima kod ultrazvučne kavitacije, gdje je raspoloživo vrijeme za rast mjehurića vrlo kratko, ili pri velikoj frekvenciji ultrazvuka, dolazi do efekta vibracija mjehurića bez daljnjih promjena. Ovi ograničavajući efekti se mogu djelomično ublažiti korištenjem većih intenziteta sonifikacije, čime se osigurava dovoljno nizak minimalni tlak u fluidu. Iz prethodnog se može zaključiti da postoji minimalni tlak koji predstavlja prag kavitacije, odnosno da postoji amplituda minimalnog ultrazvučnog tlaka koja je potrebna da nukleusi mjehurića rastu eksplozivno, te da kasnije kolabiraju implozivno [49]. Ovdje je uočena jedna od glavnih prednosti hidrodinamičke kavitacije u odnosu na ultrazvučnu kavitaciju. Zbog

karakterističnog dužeg vremena za rast mjehurića većina jezgri mjehurića koji ulaze u kavitacijsku komoru dosežu visoke vrijednosti odnosa  $R_{max} / R_0$ . Zbog toga se maksimizira broj kavitacija po ciklusu. Rast mjehurića ili kaverni ne zahtijeva vrlo niske vrijednosti minimalnog tlaka  $P_{min}$ , odnosno energetski zahtjevi da se postigne granica kavitacije su značajno niži nego kod ultrazvučne kavitacije. Također je važno uzeti u obzir da kod hidrodinamičke kavitacije fluid koji struji i prisutna turbulencija imaju tendenciju stvaranja većih mjehurića koji rezoniraju kod tlačnih impulsa male frekvencije što može predstavljati potencijalnu prednost u odnosu na ultrazvučnu kavitaciju male frekvencije.

### **2.3.2.2. Faza kolaps mjehurića**

Glavni faktori koji utječu na kolaps pojedinačnog mjehurića su uvjeti kroz koje je on prolazi tijekom vremena rasta mjehurića, te oporavak tlaka u fluidu, koji je definiran vrijednošću oporavljenog tlaka i veličinom vremena oporavka tlaka. Vrijeme oporavka tlaka je značajan parametar jer utječe na brzinu stijenke ( $dR/dt$ ) tijekom kolapsa mjehurića, jer se smanjuje gubitak energije pri većim brzinama stijenke tijekom kolapsa, pa se smanjenjem vrijednosti vremena oporavka tlaka u mjehurićima odigravaju adijabatske promjene.

Na disipaciju energije i konačnu temperaturu pri kolapsu mjehurića utječe samo vrijeme potrebno za kolaps mjehurića. Kada stijenka mjehurića dosegne maksimalnu brzinu, gubici energije i temperatura pri kolapsu postaju konstantne vrijednosti. Ranije je spomenuto, da je vrijeme oporavka tlaka kod ultrazvučne kavitacije ranga vrijednosti od  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  sekundi. Zato, čak i kod najnižih frekvencija ultrazvučne kavitacije mjehurići će kolabirati s maksimalnim brzinama stijenki mjehurića, a povećanje frekvencije nema značajni utjecaj. S druge strane takve promjene su vrlo značajne za karakteristične vremenske parametre kod hidrodinamičke kavitacije. To je dobar primjer kako beznačajni parametar kod ultrazvučne kavitacije može biti važan za hidrodinamičku kavitaciju.

Dok velike frekvencije oscilacije tlaka u fluidu smanjuju rast mjehurića, male frekvencije uzrokuju spore brzine oporavka tlaka koje postaju ograničujući faktor tijekom kolapsa mjehurića ili kaverne. Zato se preporučaju konstrukcije hidrodinamičkih kavitacijskih komora gdje će se ubrzati oporavak tlaka. Kako je naznačeno u izrazu 2.33, dimenzionalna proučavanja i simulacije potvrđuju da je karakteristično vrijeme oporavka tlaka ( $\Delta t_{op}$ ) proporcionalno promjeru kavitacijske prigušnice ( $d_o$ ) i obrnuto proporcionalno maksimalnoj brzini mlaza fluida kroz prigušnicu ( $v_{max}$ ). Zato manji otvori na kavitacijskoj prigušnici i/ili veći protok fluida kroz kavitacijsku prigušnicu uzrokuju veće brzine oporavka tlaka. Nažalost, smanjuje se energetska učinkovitost takvih konfiguracija. Mogući način realizacije velikih

brzina oporavka tlaka bila bi upotreba kavitacijske prigušnice s više otvora, ali istog ukupnog protočnog poprečnog presjeka. Povećanjem broja otvora na kavitacijskoj prigušnici i smanjenjem njihovog promjera, povećava se brzine oporavka tlaka bez značajnih dodatnih gubitaka tlaka [59]

$$\Delta t_{op} \approx \frac{d_0}{v_{max}} . \quad (2.33)$$

### **2.3.2.3. Reakcijski volumen, vrijeme reakcije i kemijski efekti**

Kavitacija je heterogeni fenomen koja nastaje kao zbroj pojedinačnih dinamičkih elemenata odnosno mjehurića ili kaverni. Proučavanje ponašanja tih pojedinačnih elemenata je korisno i nužno, ali ukupna ocjena procesa zahtijeva ekstrapolaciju ovih pojedinačnih rezultata na čitav sustav. Uvođenjem pretpostavke da mjehurići djeluju jedan na drugog, te da formiraju klastere (grozdove) mjehurića ili kaverni, kavitacija se mora promatrati kao suma pojedinačnih mjehurića ili kaverni koje međusobno djeluju i koji tako tvore reakcijski volumen.

Teoretski gledano, pojam reakcijskog volumena odgovara volumenu gdje se odvija proces kavitacije tijekom kolapsa mjehurića ili kaverni. Reakcijski volumen je dinamička varijabla koja se vrlo teško određuje. Zbog tog razloga obično se razmatra određen broj mjehurića ili kaverni koje prolaze implozijske kolapse, te tako tvore tlačni impuls. Kod hidrodinamičke kavitacije je duži period rasta mjehurića ili kaverni (u usporedbi sa ultrazvučnom kavitacijom), pa se zato stvaraju mjehurići ili kaverne većih dimenzija, što ima za posljedicu veću gustoću klastera (grozda) mjehurića ili kaverni. Direktnim opažanjem moguće je ustanoviti da se kod ultrazvučne kavitacije, čak i kod najniže frekvencije, teško uočava klaster mjehurića ili kaverni. Kod hidrodinamičke kavitacije relativno je lako proizvesti mjehuriće i vrlo guste klastere mjehurića. Na takav način se maksimizira reakcijski volumen. Uočeno je da se povećanje kemijske aktivnosti po ciklusu realizira smanjenjem frekvencije [56]. Rast mjehurića ili kaverni povećava međusobna djelovanje između mjehurića ili kaverni.

Optimalna konfiguracija kavitacijske komore ima stoga zadatak realizirati veliku količinu mjehurića jednolike razdiobe kroz cijeli volumen. Kod venturijeve cijevi ugradnja stagnacionih tijela u divergentni kanal omogućuje kontrolu rasta mjehurića ili kaverni na način da dolazi do povećavanja tlaka u izlaznom dijelu kanala, dakle dolazi do veće brzine oporavka tlaka. Efekti stagnacionih tijela slični su onima pri ugradnji organa za prigušivanje

iza kavitacijskih prigušnica. Iako ugradnja stagnacionih tijela i organa za prigušivanje uzrokuju dodatne gubitke tlaka, bilo bi korisno ispitati njihove efekte na različitim lokacijama u konfiguraciji hidrodinamičkih kavitacijskih komora. Kavitacijske prigušnice s više otvora predstavljaju alternativno konstrukcijsko rješenje kojim se ostvaruje kontrola rasta mjehurića ili kaverni i promoviranje intenzivnih kolapsa mjehurića ili kaverni. Kavitacijske prigušnice s više otvora omogućuju homogenu razdiobu mjehurića ili kaverni, te povećavaju brzinu oporavka tlaka (u usporedbi sa prigušnicom sa jednim otvorom).

Stvarno vrijeme za odvijanje kemijskih reakcija odgovara zbroju karakterističnih vremena realizacije temperaturnih maksimuma koji se dešavaju tijekom procesa kavitacije. Taj period vremena proporcionalan je broju kolapsa u jedinici vremena i karakterističnom vremenu odvijanja pojedinačnog kolapsa mjehurića ili kaverne. Rezultati simulacije dinamike pojedinačnih mjehurića ili kaverni ukazuju da se vrijeme kolapsa mjehurića ili kaverne logaritamski smanjuje s vremenom oporavka tlaka. Vrlo niske frekvencije kod hidrodinamičke kavitacije mogu ozbiljno ograničiti stvarno vrijeme reakcije procesa budući da je broj kolapsa po jedinici vremena vrlo malen u usporedbi s visokofrekventnim faktorima kod ultrazvučne kavitacije.

Vrste kemijskih reakcija koje će se odvijati tijekom procesa kavitacije ovise o karakteristikama kolapsa mjehurića ili kaverne. Kako je naglasio Henglein [3] kemijske reakcije se odvijaju na tri različita mjesta u kavitirajućem fluidu:

- kemijski najintenzivniji procesi se odigravaju u jezgri mjehurića ili kaverne gdje se događa termolitička razgradnja hlapljivih otopljenih supstanci i nastaju OH<sup>•</sup> radikali,
- nešto manje aktivan je granični sloj plina i/ili pare između jezgre mjehurića ili kaverne i okolne kapljevine i
- kapljevina koja okružuje mjehurić ili kavernu, u koju difundira određena količina OH<sup>•</sup> radikala i uzrokuje oksidacijske procese.

Tijekom kolapsa mjehurića ili kaverne temperature se u središtu mjehurića penju na vrijednost od 5000 K, te 2000 K u graničnom sloju mjehurića [43] uzrokujući termolitičku razgradnju većine prisutnih kemijskih spojeva. S druge strane, vodena para disocira u ion vodika i OH hidroksilne radikale koji u određenim okolnostima mogu difundirati u kapljevini i tamo sudjelovati u kemijskim reakcijama.

OH<sup>•</sup> radikali su ekstremno nestabilni spojevi, te je njihova difuzija u kapljevitu okolnu fazu popraćena s velikim brojem paralelnih reakcija kao što su rekombinacija s drugim radikalima, ili reakcija s drugim kemijskim agensima. Povećanje difuzije OH<sup>•</sup> radikala direktno je povezana s povećanjem intenziteta kemijskih reakcija u kapljevitoj fazi. Veći broj manjih

mjhurić ili kaverni ima veliku kontaktnu površinu između mjehurića i okolnog fluida čime se pospješuje difuzija OH radikala u okolnu kapljevину. Veća brzina stijenke mjehurića ili kaverne prilikom kolapsa također povećava prijenos OH radikala u kapljevitu fazu [65].

Prema tomu, različiti uvjeti kod procesa kavitacije stimuliraju različite vrste kemijskih reakcija. Oksidacija u kapljevini (nehlapljive i hidrofilne tvari) zahtijeva povećanje difuzije OH<sup>•</sup> radikala u kapljevitu fazu, što se može realizirati tako da se generiraju mali i brzi mjehurići ili kaverne, odnosno da se realiziraju visoke frekvencije. Oksidacija u plinovitoj (parovitoj) fazi (hlapljive hidrofobne tvari) zahtijeva visoke temperature pri kolapsu mjehurića ili kaverne što se realizira pri kolapsu velikih mjehurića ili kaverne pri niskim frekvencijama. Goel i suradnici potvrdili su ova predviđanja i dobili maksimalni stupanj konverzije hlapljivog trikloretilena s niskofrekventnim ultrazvukom [65]. Postoji veći broj tvari koje se koncentriraju na kontaktnoj površini plina i tekućine (nehlapljive hidrofobne tvari). Veliki broj organskih zagađivača mogu se ubrojiti u te tvari. Difuzija OH<sup>•</sup> radikala u kontaktnu površinu plina i kapljevine događa se značajnom brzinom, a temperatura je također dovoljno visoka za pokretanje termolize. U ovom slučaju pod pojmom "volumena" gdje se odvija kemijska reakcija misli se na ljuske ili slojeve kapljevine oko mjehurića ili kaverne gdje se koncentriraju takve tvari. Eksperimentalno je dokazano da hidrodinamička kavitacija djeluje efikasno kod kemijskih reakcija s hidrofobnim tvarima [49, 66 i 67].

Kao rezime prethodnih razmatranja u tablici 2.4. prikazani su pozitivni i negativni utjecaji osnovnih parametara kod hidrodinamičke kavitacije za odgovarajuće konstrukcije kavitatora.

Tablica 2.4 Pozitivni i negativni efekti osnovnih parametara kod hidrodinamičke kavitacije i odgovarajućih konstrukcija

	Period razrjeđenja		Period kompresije		Tlak kod ispuštanja	
	Dug	Kratak	Dug	Kratak	Velik	Malen
Pozitivni efekti	veliki mjehurići, manji prag kavitacije	izbjegava se prevelika gustoća oblaka mjehurića	ništa	burniji kolaps, veća difuzija OH· radikala	izbjegava se prevelika gustoća oblaka mjehurića, burniji kolaps	energetski učinkovitije
Negativni efekti	prevelika gustoća oblaka mjehurića	veći prag kavitacije, manji mjehurići	manje burni kolaps, manja difuzija OH· radikala	ništa	energetski neučinkovito ako je prevelik, može spriječiti rast mjehurića	prevelika gustoća oblaka mjehurića
Moguće izvedbe	venturijeva cijev s dugim grlom	prigušnica s jednim otvorom ili s više otvora	prigušnica s jednim otvorom ili venturijeva cijev	ploče za stagnaciju i/ili prigušnice s više otvora	ploče za stagnaciju i uređaj za prigušivanje	atmosferski tank ili tank s podtlakom



## 2.4. Pregled matematičkih modela hidrodinamičke kavitacije i dobiveni korelacijski izrazi

U poglavlju 2.2. dani su rezultati simulacije dinamike mjehurića koja se bazira na rješavanju Rayleigh-Plesset-ove jednačbe. Velik broj znanstvenih radova bavi se formuliranjem matematičkih modela koji opisuju ponašanje mjehurića u procesu kavitacij, a koji uzimaju u obzir niz utjecajnih faktora. Matematički modeli omogućuju simulaciju procesa kavitacije u odabranim geometrijskim konfiguracijama kavitacijskih reaktora. Pomoću rezultata simulacije definirani su korelacijski izrazi, te su dane preporuke za konstrukciju i pogonske parametre hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora. Pažljivom konstrukcijom hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora moguće je stvoriti uvjeta pri kolapsu kaverni ili mjehurića koji su identični ultrazvučnoj kavitaciji, ali uz utrošak znatno manje količine energije u usporedbi s ultrazvučnim reaktorima.

U narednom poglavlju analizirat će se rezultati najvažnijih teoretskih razmatranja i simulacija procesa u hidrodinamičkim kavitacijskim reaktorima. Rad Gogate i Pandita [67] može poslužiti kao osnovna literatura i pregled literature starijih konstrukcijskih rješenja vezanih uz konstrukciju hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora koji datiraju prije 2000. godine.

Prvi korak u izradi hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora je proučavanje i razumijevanje odnosa između intenziteta hidrodinamičke kavitacije, te radnih parametara reaktora i konstrukciji kavitacijske prigušnice

### 2.4.1. Matematički model Gogate-Pandit

Gogate i Pandit [68] objavili su matematički model hidrodinamičke kavitacije pomoću kojeg su numerički ispitali utjecaj radnih parametara, kao što su ulazni tlak u reaktor, početna veličina mjehurića i utjecaj promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici na dinamičko ponašanje pojedinačnog mjehurića.

U matematičkom modelu pretpostavljeno je turbulentno strujanje fluida. Kod turbulentnog toka fluida kroz cjevovod dolazi do fluktuacije ili kolebanja tlaka zbog pojave perturbacije (poremećaja) brzine fluida kao posljedice formiranja vrtloga. Kod turbulentnog toka fluida trenutna brzina u  $x$  smjeru dana je izrazom

$$v_x = \bar{v}_x + \bar{v}'_x \quad , \quad (2.34)$$

gdje je  $\bar{v}_x$  vremenski osrednjena vrijednost turbulentne brzine u bilo kojoj točki fluida, a  $\bar{v}_x'$  je trenutna vrijednost fluktuirajućeg (kolebajućeg) dijela brzine turbulencije. S ciljem da se pojednostavi model turbulencije, a da se sačuvaju sve bitne karakteristike takvog fizikalnog fenomena, uvedene su neka pretpostavke koje pojednostavljaju matematički model turbulencije. Amplituda fluktuirajućeg dijela brzinine u x smjeru strujanja fluida definirati kao  $(\bar{v}_x')^2$ , što predstavlja srednju vrijednost kvadrata svih trenutačnih vrijednosti fluktuirajućeg (kolebajućeg) dijela brzine turbulencije. Na istovjetan način se mogu definirati i izrazi za amplitude fluktuirajućih dijelova brzinina u y i z smjeru strujanja fluida. Na osnovu tih izraza definiran je izraz za veličinu specifične turbulentne kinetičke energije po jedinici mase fluida kao

$$e_{kt} = -\frac{1}{2} [(\bar{v}_x')^2 + (\bar{v}_y')^2 + (\bar{v}_z')^2] . \quad (2.35)$$

Veličina disipacije turbulentne kinetičke energije definira se kao veličina vremenske promjene specifične turbulentne kinetičke energije po jedinici mase fluida, dana je izrazom (2.36)

$$P_{tke} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [(\bar{v}_x')^2 + (\bar{v}_y')^2 + (\bar{v}_z')^2] , \quad (2.36)$$

te ako se pretpostavi izotropno turbulentno strujanje, tako da vrijedi  $\bar{v}_x' = \bar{v}_y' = \bar{v}_z' = \bar{v}'$ , tada se izraz (2.36) reducira u izraz (2.37)

$$P_{tke} = -\frac{3}{2} \frac{d}{dt} (\bar{v}')^2 . \quad (2.37)$$

Za izotropno turbulentno strujanje, može se definirati odnos između trenutne vrijednosti fluktuirajućeg (kolebajućeg) dijela brzine turbulencije  $\bar{v}'$  i duljine vrtloga  $l$ , pomoću specifične turbulentne kinetičke energije po jedinici mase fluida  $P_{tke}$ , koji je dan izrazom (2.38)

$$P_{tke} = \frac{(\bar{v}')^3}{l} . \quad (2.38)$$

Frekvencija perturbacijskog dijela brzine unutar turbulentnih vrtloga može se izraziti jednostavnim izrazom (2.39)

$$f_T = \frac{\bar{v}'}{l} . \quad (2.39)$$

Specifične turbulentne kinetičke energije po jedinici mase fluida  $P_{tke}$  može se izračunati iz odnosa umnoška ukupnog pada tlaka i volumenskog protoka fluida i mase fluida koji se nalazi u području oporavka tlaka. Mase fluida koji se nalazi u području oporavka tlaka izračuna se kao umnožak volumena fluida u području oporavka tlaka i gustoće fluida. Volumena fluida u području oporavka tlaka se izračuna uz pretpostavku da je duljina oporavka tlaka jednaka osam promjera cjevovoda. Veličina disipacije energije uslijed trenja fluida o stijenke cjevovoda iznosi od 2 % do 5 % od disipacije turbulentne kinetičke energije, pa je iz tog razloga i zanemarena u ovom razmatranju. Za određivanje duljine vrtloga (2.35) pretpostavljen je Prandtlov model vrtloga. Prandtlovi vrtlozi su vrtlozi srednje veličine te su izabrani uz pretpostavku da najbolje odgovaraju geometriji i strujanju kakvo se javlja u kavitacijskim prigušnicama. U skladu s izabranim modelom veličina duljine turbulentnog vrtloga određuje se prema izrazu (2.40)

$$l = 0.08 d , \quad (2.40)$$

gdje  $d$  predstavlja polumjer otvora kroz kojeg struji fluid. U području blizu kavitacijske prigušnice duljina vrtloga iznosi  $0.08 d_o$  (promjer otvora). Kada tok ekspandira i zauzme čitav promjer cijevi, te dolazi do oporavka tlaka, duljina vrtloga je jednaka  $0.08 d_c$  (promjer cijevi). U izrazima (2.38) i (2.39) uvrštava se srednja vrijednost duljine vrtloga, tako da je  $d = (d_o + d_c) / 2$ .

Osnovna jednadžba matematičkog modela za simulaciju dinamike pojedinačnog mjehurića ili kaverne je Rayleigh-Plesset-ova jednadžba, koja izvedena i objašnjena u poglavlju 2.2 ove disertacije. Pretpostavljen je linearni oporavak tlaka nizvodno od kavitacijske prigušnice, gdje je potrebno poznavati vrijeme potrebno za oporavak tlaka. Uz poznavanje vrijednosti brzine fluida u otvoru kavitacijske prigušnice i brzine fluida u cijevi, vrijeme potrebno za oporavak tlaka se izračunava iz prvog i trećeg Newton-ovog zakona gibanja. Na takav način se može odrediti veličina tlaka, a uz pomoć Bernulli-jeve jednadžbe se može odrediti veličina brzine fluida u bilo kojoj točki nizvodno od kavitacijske prigušnice. U Bernulli-jevoj jednadžbi nije uzeta u obzir varijacija tlaka uslijed turbulencije, jer je usvojena pretpostavka uniformnog intenziteta turbulencije kroz čitav razmatrani volumen fluida. Trenutna vrijednost

fluktuirajućeg (kolebajućeg) dijela brzine turbulencije je superponirana lokalnoj prosječnoj turbulentnoj brzini  $v_t$ , te je pretpostavljena sinusoidalna promjena koja ovisi o veličini njene frekvencije  $f_T$  (izraz (2.39)). Na takav način je definiran izraz (2.41) za turbulentnu brzinu u bilo kojoj točki nizvodno od kavitacijske prigušnice ( $t$  je vremenski korak numeričke integracije)

$$v_m = v_t + \bar{v}' \sin(2\pi f_T t) . \quad (2.41)$$

Turbulentna brzina definirana izrazom (2.41) uvrštava se u Bernulli-jevu jednadžbu, te se dobije izraz (2.42) za proračun tlaka fluida u bilo kojoj točki nizvodno od kavitacijske prigušnice, koji uzima u obzir fluktuaciju (kolebanje) tlaka uslijed turbulencije

$$P_t = P_v + \frac{1}{2} \rho v_0^2 - \frac{1}{2} \rho v_m^2 - \Delta P . \quad (2.42)$$

Tlak  $P_t$  definiran izrazom (2.42) uvrštava se u Rayleigh-Plesset-ovu jednadžbu. U izrazu (2.42)  $v_0$  predstavlja brzinu fluida u otvoru prigušnice, dok je  $v_m$  brzina fluida nizvodno odprigušnice.

Tijekom rasta ili ekspanzije pretpostavljena je izotermna promjena u mjehuriću, dok je u kasnijoj fazi kolapsa mjehurića usvojena Flynn-ova pretpostavka [71]. Ta pretpostavka konstatira da promjena stanja u mjehuriću ili kaverni tijekom kolapsa postaje adijabatska kada parcijalni tlak unutar mjehurića ili kaverne postane jednak tlaku isparavanja okolnog fluida.

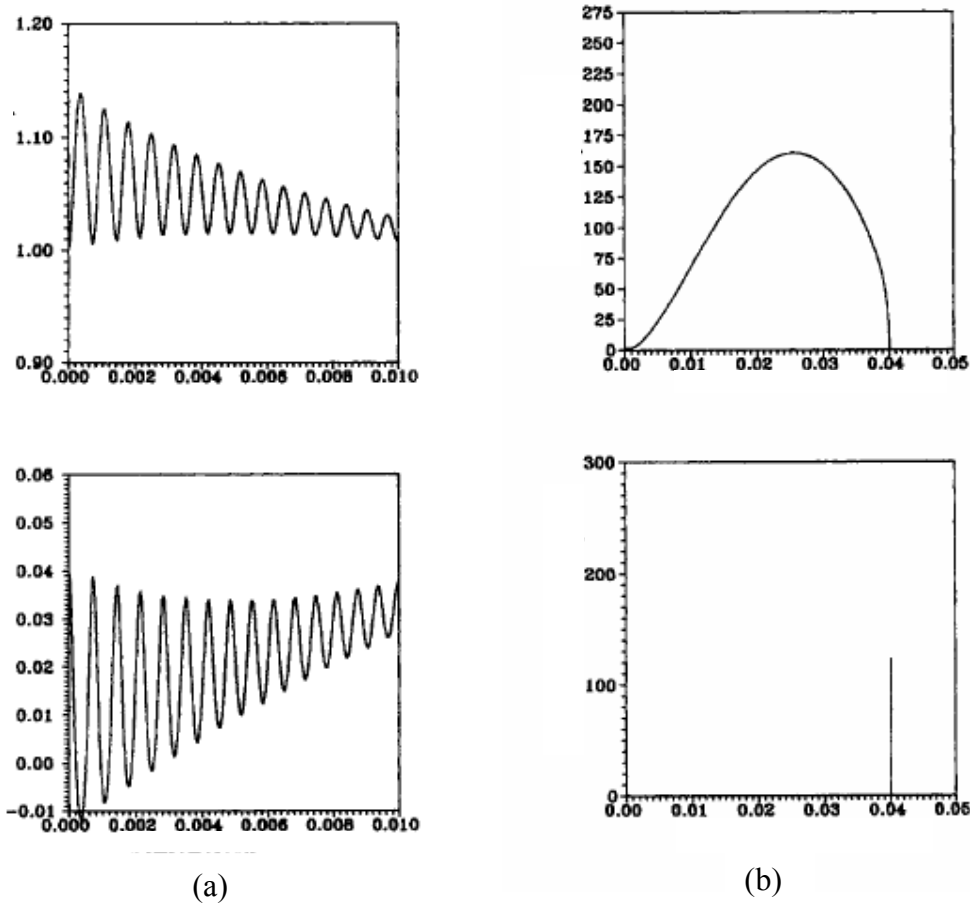
Rayleigh-Plesset-ova jednadžba vrijedi sve dok je brzina stijenke mjehurića manja od 1500 m/s, jer je to brzina zvuka u vodi. Do te vrijednosti pretpostavka nestlačivosti fluida vrijedi, ali iznad te vrijednosti brzine stijenke utvrđeno je da se kod pretpostavke adijabatskeog kolapsa dobivaju preniske vrijednosti tlaka pri kolapsu mjehurića [72]. Zbog toga je uvedena pretpostavka stlačivosti fluida, te se iznad brzine stijenke mjehurića od 1500 m/s koristi izraz koji su predložili Tomita i Shima [73, 74].

$$R\ddot{R} \left( 1 - \frac{2\dot{R}}{C} + \frac{23\dot{R}^2}{10C^2} \right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left( 1 - \frac{4\dot{R}}{3C} + \frac{7\dot{R}^2}{5C^2} \right) + \frac{1}{\rho l} + \left[ p_\infty(t) - p_{2(r=R)} + \frac{R}{C} (\dot{p}_\infty(t) - \dot{p}_{1(r=R)}) + \frac{1}{C^2} \left\langle -2R\dot{R}(\dot{p}_\infty(t) - p_{1(r=R)}) + \frac{1}{2} (p_\infty(t) - p_{1(r=R)}) \left( R^2 + \frac{3}{\rho l} (p_\infty(t) - p_{1(r=R)}) \right) \right\rangle \right] = 0. \quad (2.43)$$

U izrazu (2.43)  $P_1$  i  $P_2$  su funkcije od  $R$  i dane su izrazima (2.44) i (2.45)

$$P_{1(r=R)} = p_v + p_{go} \left( \frac{R_o}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{r} - \frac{4\mu}{R} \dot{R} \quad (2.44)$$

$$P_{2(r=R)} = P_{1(r=g)} - \frac{4\mu}{3\rho C^2} (\dot{P}_{\infty(t)} - \dot{P}_{1(r=R)}) \quad (2.45)$$



Slika 2.20 Prikaz vremenske promjene polumjera i tlaka u mjehuriću za situaciju gdje je zanemarena turbulencija (a), te za slučaj kad je turbulencija uzeta u obzir (b). ( $d = 25$  mm,  $d_o = 12.5$  mm, oporavljeni tlak iznosi 3 bara,  $f_T = 2.239$  kHz i  $R_o = 10$   $\mu$ m)

Simulacija se prekida kada odnos trenutnog polumjera i početnog polumjera mjehurića postane manja od 0.1.

U stvarnosti se u području hidrodinamičke kavitacije nalazi veliki broj mjehurića. S ciljem da se simulira realna situacija, prvo je potrebno odrediti ukupan broj nastalih mjehurića ili

kaverni, a onda se proračuna totalni impuls tlaka na način da se tlak pri kolapsu jednog mjehurića ili kaverne pomnoži sa brojem nastalih mjehurića. Detaljna analiza određivanja broja nastalih mjehurića dana je u odgovarajućoj stručnoj literaturi [75]. Preliminarni rezultati indiciraju da se veličina proračunatog tlačnog impulsa pri kolapsu klastera (grozda) mjehurića ili kaverni ne razlikuje značajno od veličine totalnog impulsa tlaka [72].

Osnovni zaključak koji se nameće nakon provedbe simulacije ovako definiranog matematičkog modela je da turbulencija značajno utječe na dinamiku mjehurića. Na slici 2.20 prikazana je vremenska promjena polumjera i tlaka u mjehuriću ili kaverni za situaciju gdje turbulencija nije uzeta u obzir (a), te za slučaj kad je turbulencija uzeta u obzir (b). Vidljive su značajne razlike odvijanja vremenskih promjena polumjera mjehurića i tlaka pri kolapsu mjehurića.

Na temelju rezultata simulacije dinamike pojedinačnog mjehurića ili kaverne i usporedbe s eksperimentalnim rezultatima [76] ustanovljena su naredna preporuke pri konstrukciji i odabiru pogonskih parametara hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora:

#### 1. Veličina ulaznog tlaka u hidrodinamički kavitacijski reaktor.

Potrebno je koristiti što veću vrijednost tlaka na ulasku u hidrodinamički kavitacijski reaktor, ali je potrebno izbjeći stanje super-kavitaciju, na način da se izabere određena optimalna vrijednost ulaznog tlaka u reaktor. Neke smjernice o početku pojave superkavitacije i ovisnosti kritičnog radnog tlaka o parametrima sustava mogu se naći u literaturi [77]. Uočeno je da se kavitacijski prinosi kemijskih reakcija smanjuju kada se ulazni tlak povećava iznad određene vrijednosti ulaznog tlaka u hidrodinamički kavitacijski reaktor [76]. Veličina optimalnog ulaznog tlaka u hidrodinamički kavitacijski reaktor specifična je za pojedinu konfiguraciju reaktora i vrstu kemijske reakcije ili fizikalnog procesa koji se u njemu intenzivira.

#### 2. Fizikalno-kemijska svojstva kapljevine i početni polumjer mjehurića pri kavitaciji.

Potrebno je realizirati niže početne veličine nukleusa mjehurića u reaktoru, a fizikalno-kemijska svojstva kapljevite faze mogu se podesiti [78]. Ako se izaberu kapljevine s niskim tlakom zasićenja, manje viskoznosti i s većom površinskom napetosti stvaraju se dobri uvjeti za nagli kolaps mjehurića ili kaverni.

#### 3. Veličina promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici.

Potrebno je provesti postupak optimizacije veličine promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici kod svake nove primjene hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora. Veći promjeri

otvora na kavitacijskoj prigušnici preporučuju se za namjene koje zahtijevaju primjenu intenzivne kavitacije, dok se kavitacijska prigušnica s manjim promjerom otvora, ali s većim brojem otvora, treba odabrati za primjenu gdje je potreban manji intenzitet kavitacije [76].

4. Postotak slobodne protočne površine na kavitacijskoj prigušnici (omjer ukupne površine otvora na prigušnici i površine poprečnog presjeka cijevi)

Moraju se koristiti manje veličine slobodne protočne površine za dobivanje visokih intenziteta kavitacije, jer brzina oporavka i veličina pada tlaka na kavitacijskoj prigušnici utječu na dinamiku i kolaps kaverni, a time i na željene korisne učinke procesa kavitacije. Eksperimenti s oslobodenjem joda iz vodene otopine kalij jodida [76] su pokazali da povećanje slobodne protočne površine s 25 mm<sup>2</sup> na 140 mm<sup>2</sup> smanjuje kavitacijski prinos za red veličine. Korelacija koju su razvili Gogate i Pandit [70], za procjenu veličine tlaka pri kolapsu mjehurića ili kaverne koji je funkcija navedenih parametara predstavlja prvi korak prema razvoju generaliziranih izraza koji se koriste pri konstrukciji hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora

$$P_c = 7527(F)^{-2.55}(P_1)^{2.46}(R_0)^{-0.80}(d_o)^{2.37} . \quad (2.46)$$

U korelaciji (2.46) potrebno je početnu veličinu nukleusa mjehurića ili kaverni  $R_0$  uvrstiti u milimetrima, ulazni tlak u hidrodinamički kavitacijski reaktor  $P_1$  potrebno je uvrstiti u barima, promjer otvora na kavitacijskoj prigušnici  $d_o$  u milimetrima, a postotak slobode protočne površine kavitacijske prigušnice  $F$  potrebno je uvrstiti u postotcima, dok tlak kolapsa kaverni ima vrijednost u barima. Korelacija (2.46) vrijedi za područja vrijednosti radnih parametara:

- početni polumjeri mjehurića  $R_0 = 0,01 - 0,1$  mm,
- tlak ispred kavitacijske prigušnice  $P_1 = 1 - 8$  bara,
- promjer otvora kavitacijske prigušnice  $d_o = 1 - 3$  mm i
- postotak slobode strujne površine otvora na kavitacijskoj prigušnici  $F$  od 10 do 20 % (od površine poprečnog presjeka cijevi).

#### **2.4.1.1. Definiranje korelacije za veličinu prinosa hidrodinamičke kavitacije**

Naredni korak u konstrukciji hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora je razvoj jednadžbe za kvantifikaciju kavitacijskih efekata na neku kemijsku reakciju. Gogate i suradnici [82] koristili su Weissler-ovu kemijsku reakciju za procjenu kavitacijskog prinosa u različitim hidrodinamičkim kavitacijskim reaktorima (različite vrste kavitacijskih prigušnica i kinetički

homogenizator). Definirana je jednostavna metodologija za određivanje kavitacijskog prinosa odnosno kvantifikaciju kemijskih učinaka hidrodinamičke kavitacije za određenu modelsku kemijsku reakciju

$$\text{prinos kavitacije} = D \times P_C^x \quad (2.47)$$

U jednadžbi (2.37)  $D$  i  $x$  su konstante koje ovise o konstrukcijskim karakteristikama kavitacijske prigušnice, pogonskim parametrima i vrsti kemijske reakcije. U izrazu (2.47) tlak pri kolapsa mjehurića ili kaverne  $P_C$  uvrštava se u barima, dok se vrijednost prinosa kavitacije izražava u g/(J/ml). Valja napomenuti da je izraz (2.46) samo polazište u utvrđivanju strategije konstrukcije hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora, te da vrijedi za specifičnu kemijsku reakciju.

#### **2.4.2. Poboljšani matematički model dinamike mjehurića koji uzima u obzir međusobno djelovanje mjehurića (model Moholkar-Pandit)**

Matematički model koji opisuje dinamiku pojedinačnog mjehurića ne uzima u obzir interakciju između mjehurića tijekom kavitacije. Moholkar i Pandit [73] modificirali su matematički model s ciljem proučavanja interakcije više mjehurića tijekom kavitacije. Analiza provedena na primjeru venturijeve cijevi kao hidrodinamičkog reaktora te je proučen utjecaj pogonskih i geometrijskih parametara kao što su veličina oporavljenog tlaka, omjer površina grla venturijeve cijevi i cijevi, početna veličina udjela (frakcija) volumena mjehurića u fluidu i početna veličina mjehurića.

Rezultati simulacije potvrdili su da međusobna interakcija mjehurića ima značajan utjecaj na mjehurićasti kavitacijski tok fluida.

Na temelju rezultata dobivenih iz simulacija dane su naredne preporuke za konstrukciju i pogonske parametre venturijeve cijevi kao hidrodinamičkog reaktora:

- (1) Povećanje tlaka na ulazu u venturijevu cijev, a time i konačnog obnovljenog tlaka na izlazu, rezultira kraćim životnim ciklusom mjehurića, te se smanjuje kavitacijski aktivni volumen mjehurića nizvodno od grla venturijeve cijevi, ali se intenziviraju kavitacijski efekti u obliku povećanja pulzirajućeg tlaka prilikom kolapsa mjehurića. Ovaj fenomen može se koristiti kako bi se intenziviralo odvijanje relativno sporih kemijskih reakcija.
- (2) Promjenom omjera površina presjeka grla venturijeve cijevi i cijevi omogućuje se dobra kontrola kavitacijske aktivnosti. Povećanjem vrijednosti omjera površina presjeka grla venturijeve cijevi i cijevi povećava se aktivni volumen mjehurića.



(3) Doprinos mjehurića s manjim početnim promjerom pri kavitacijskim učincima veći je nego doprinos mjehurića s većim početnim promjerom. Iako postoji velika varijacija početnih veličina mjehurića koji nastaju nizvodno od grla venturijeve cijevi, utvrđeno je da se djelomična kontrola početne veličine mjehurića može realizirati tako da se fluid tijekom protjecanja kroz grlo venturijeve cijevi izloži ultrazvuku.

#### **2.4.3. Matematički model kavitirajućeg fluida kao kontinuuma**

Venturijeva cijev i kavitacijska prigušnica s više otvora u pravilu su najčešće geometrijske izvedbe hidrodinamičkih reaktora koji se koriste za određenu primjenu. Korištenjem matematičkih modela procesa kavitacije u venturijevoj cijevi i kavitacijskoj prigušnici [74] provedeno je istraživanje komparativnim simuliranjem utjecaj nekoliko radnih parametara na gibanje mjehurića u kavitacijskom toku kroz ove dvije geometrijske izvedbe hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora. Kod venturijeve cijevi realizira se stabilno oscilatorno radijalno gibanje mjehurića zbog linearnog gradijenta oporavka tlaka, dok se kod kavitacijske prigušnice javlja dodatni oscilacijski gradijent tlaka zbog turbulentne fluktuacijske brzine pa je radijalno gibanje mjehurića kombinacija stabilnog i oscilatornog tipa ponašanja. Zaključeno je da je intenzitet kavitacije iz tih razloga veći kod kavitacijskih prigušnica nego što je to slučaj kod venturijeve cijevi. Korištenje simulacije pri istraživanju procesa hidrodinamičke kavitacije omogućilo je uočavanje odgovarajućih trendova u intenzitetu odvijanja procesa kavitacije realiziranih u hidrodinamičkim kavitacijskim reaktorima koji su povezani s radnim i konstrukcijskim parametrima koji mogu činiti osnovicu za optimiranje konstrukcije i pogonskih parametara reaktora. Matematički model [74] omogućuje kvantifikaciju temperature i impulsa tlaka za dani skup konstrukcijskih parametara reaktora.

Na osnovu analize rezultata simulacija dobiveni su naredni načelni zaključci o području upotrebe i načinu pogona venturijeve cijevi i kavitacijske prigušnice:

(1) Upotreba kavitacijskih prigušnica s više otvora nužna je kod intenzivnih kemijskih reakcija, dok je kod realizaciju kemijskih reakcija manjeg intenziteta, te pri realizaciji fizikalnih procesa, upotreba venturijeve cijevi prikladnija i energetski učinkovitija.

(2) U slučaju upotrebe venturijeve cijevi, najekonomičnija strategija za povećanje intenziteta kavitacije je smanjenje duljine venturijeve cijevi, ali bi se kod većih volumetrijskih protoka fluida moglo pojaviti ograničenje zbog mogućnosti pojave nestabilnog protoka i superkavitacije. Sličan problem s može pojaviti kod povećanja intenziteta kavitacije smanjenjem vrijednosti omjera promjera grla venturijeve cijevi prema promjeru cijevi.

(3) Kod kavitacijskih prigušnica, najprikladniji način kontrole intenziteta kavitacije su konstrukcijski parametri omjer otvora prigušnice prema promjeru cijevi i veličina protočnog presjeka, gdje je bitan broj i veličina otvora na kavitacijskoj prigušnici.

(4) Povećanje promjera cjevovoda nizvodno od kavitacijske prigušnice omogućuje brži oporavak tlaka u toku fluida, te predstavlja mogućnost za intenziviranje efekata kavitacije, ali je povezano sa povećanjem volumetrijskog protoka fluida kako bi se realizirala ista vrijednost koeficijenta kavitacije.

#### 2.4.4 Matematički model kavitacijskog klastera mjehurića

Istraživanja su pokazala [75] da pojedini mjehurić osciliraju pod utjecajem oscilacija susjednih mjehurića, a ti efekti vjerojatno su nastali zbog kombiniranog efekta kolapsa nekoliko mjehurića ili kaverni, odnosno klastera (grozda) mjehurića. Proučavanje klastera mjehurića gdje na kolaps mjehurića ili kaverni utječe dinamika susjednih mjehurića s određenim prijenosom odnosno transferom energije, pruža realističniju sliku odvijanja procesa kavitacije. Autori su razvili matematički model [75] koji opisuje utjecaj klastera (grozda) mjehurića na proces kavitacije. Na osnovu rezultata numeričke simulacije matematičkog modela predložene su konstrukcijske korelacije kojima se realizira potrebna veličina intenziteta kavitacije u obliku izraza za veličinu tlaka pri kolapsu mjehurića  $P_c$ , kao i izraza za veličinu aktivne zone kavitacije  $V_w$ , koja određuje područje gdje je tlak kolapsa mjehurića veći ili jednak od vrijednosti tlaka koji može uzrokovati kemijsku reakciju

$$P_c = 0,3023(P_3)^{0,972} (r_{0k})^{-0,714} (d_0)^{0,539} (\gamma)^{0,9316} (r_k / r_{0k})^{-2,604} \quad , \quad (2.48)$$

$$V_w = 2,0395(P_s)^{-1,2929} (P_2)^{1,2195} (r_0)^{2,2229} (d_0)^{0,5925} (\gamma)^{0,1251} \quad . \quad (2.49)$$

U izrazu (2.49)  $P_s$  je početni tlak (granični tlak) aktivnog volumena kavitacije, čija veličina ovisi o vrsti kemijske reakcije koja se intenzivira hidrodinamičkom kavitacijom. Izrazi (2.48) i (2.49) vrijede za slijedeće veličine parametara:

- tlak nizvodno od prigušnice ( $P_3$ ) od 1 do 5 bara,
- početni polumjer klastera mjehurića ili kaverni ( $r_{0k}$ ) od 0.001 do 0.02 m,
- promjer otvora prigušnice ( $d_0$ ) od 0.015-0.03 m,
- udio prenesene (transferirane) energije ( $\gamma$ ) od 0.25 do 0.50 i
- početni veličina pojedine kaverne unutar klastera ( $r_k$ ) = 1  $\mu$ m,  $r_k/r_{0k}$  = 0,1-0,9.

Pojam dinamike klastera kaverni čini se realnijim fizikalnim opisom u usporedbi s pojmom pojedinačne kaverne premda treba provesti točnu kvantitativnu usporedbu između dinamike klastera mjehurića i pojedinačnog mjehurića s ciljem da se dobiju pouzdane preporuke u vezi pogonskih parametara i konstrukcijskih karakteristika hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora. Nedostatak opisa procesa kavitacije pomoću klastera mjehurića je taj da nema informacija o broju klastera nastalih u sustavu, koji je nužan da bi se kvantificirao ukupan kavitacijski intenzitet u reaktoru. Potreban je daljnji razvoj matematičkog modela koji opisuje dinamiku klastera mjehurića.

#### **2.4.5. Matematički model hidrodinamičke kavitacije u reaktoru s kavitacijskom prigušnicom, s utjecajem kemijskih reakcija u mjehuriću**

U članku [79] dan je izvrstan pregled različitih aspekata dinamike mjehurića u procesu kavitacije, te se taj rad smatra jednim od osnovnih referentnih radova na tom području. Matematičko modeliranje procesa kavitacije provodi se već desetljećima sa ciljem objašnjenja niza pojava, počevši od sonoluminiscencije mjehurića koji kavitiraju, pa sve do objašnjenja praktičnih efekta kemijskih reakcija.

U proceduri konstruiranja učinkovitih kavitacijskih reaktora, potrebno je posvetiti veću pažnju utjecaju procesa kavitacije na različite kemijske reakcije. Veličina kemijskih transformacija može se dovesti u korelaciju s padom tlaka  $i$  / ili veličinom temperature, ili se može pratiti brzina stvaranja slobodnih radikala kao posljedica intenziteta procesa kavitacije. Predloženi su različiti matematički modeli za kvantifikaciju kemijskih transformacija, gdje se dovodi u vezu gibanje (dinamika) mjehurića i kinetika određene kemijske reakcije. Važno je napomenuti da prihvatljivost rezultata matematičkog modela, kao i načini rješavanja jako ovise o pretpostavkama korištenim u formuliranju matematičkog modela i aproksimacijama koje se koriste pri rješavanju. Većina matematičkih modela temeljili opisuju vremensku promjenu radijusa mjehurića pomoću konvencionalne Rayleigh-Plesset-ove jednadžbe za dinamiku mjehurića. Najvažniji nedostatak ove jednadžbe, iako je relativno jednostavna za rješavanje, je da jednadžba pretpostavlja nestlačivost fluida, što rezultira odstupanjima rezultata jednadžbe od realne situacije, osobito u fazi kolapsa mjehurića gdje je machov broj veći od 1. U novije vrijeme je dinamika plina unutar kolabirajućeg mjehurića opisana korištenjem Navier-Stokes-ovih jednadžbi za stlačivi fluid [80, 81]. Takvi detaljni matematički modeli izvedeni su s ciljem da se pokaže da na stanje plina pri kolapsu mjehurića značajno utječu procesi kao što su prijenos topline i mase fluida, vrsta kemijske reakcije i nejednolik tlak u unutrašnjosti mjehurića. Svi ovi fizikalni i kemijski fenomeni nisu uzeti u obzir u formulaciji

Rayleigh-Plesset-ove jednadžbe. Najznačajniji teoretski doprinosi u ovom području [80, 82-92] nabrojani su u tablici 2.5, gdje je dat pregled važnijih doprinosa definiranju matematičkih modela dinamike mjehurića ili kaverni u procesu kavitacije.

U većini radova navedenih u tablice 2.5 autori su se uglavnom usmjerili na proučavanje reaktora s akustičnom kavitacijom, te su pokušali su definirati vezu između gibanja (dinamike) mjehurića i kinetike određene kemijske reakcije. Dinamiku mjehurića kod hidrodinamičke kavitacije simulirali su Pandit i suradnici [91, 93], ali pri definiranju matematičkog modela nisu uzeli u obzir kemijske reakcije koje se odvijaju u mjehuriću. U čitavom nizu radova je dokazano da su hidrodinamički kavitacijski reaktori superiorniji u odnosu na akustične (ultrazvučne) kavitacijske reaktore s obzirom na energetske učinkovitost za danu kemijsko/fizikalnu transformaciju i s obzirom na mogućnost realizacije prototipa pomoću modela [94, 95].

U radu [75] razmatrani su hidrodinamički utjecaji toka fluida kroz kavitacijsku prigušnicu, koja uzrokuje smanjenje tlaka u vena contracti, te se stvaraju mjehurići ili kaverne s djelomičnim isparavanjem kavitirajućeg fluida. Predloženi matematički model strujanja koristi Keller-Miksisovu jednadžbu za opisivanje dinamike mjehurića [76, 77]. S ciljem što realnije formulacije problema, predloženi matematički model uzima u obzir:

- stlačivost fluida,
- prijenos mase tvari preko granica mjehurića,
- toplinski tok preko granica mjehurića,
- isparavanje i kondenzaciju parne i plinovite faze u mjehuriću,
- kemijske reakcije koje se odvijaju unutar mjehurića i
- turbulentno strujanje fluida.

Konačni cilj upotrebe ovog matematičkog modela je izvođenje konstrukcijskih korelacija za predviđanje intenziteta kavitacije i efekata kemijske reakcije koji su karakterizirani kavitacijskim prinosom. Važno je napomenuti da se u radu [75] analiziraju samo kemijske reakcije koje nastaju unutar mjehurića te služe za kvantifikaciju kavitacijskog intenziteta koji se realizira u trenutku kolapsa mjehurića.

Na temelju rezultata simulacije donesene su neke preporuke koje se tiču upotrebe optimalnih radnih parametara za maksimizaciju efekata kavitacije. Matematički model se bazira na pretpostavci da su mjehurići sfernog oblika, a električni efekti upravljaju ponašanjem deformiranim kavitacijskim mjehurićima. Za opis dinamike mjehurića koristi se Keller-Miksis-ova jednadžba [76, 77] čiji se u generalnom obliku može zapisati kao

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c}\right) \frac{p_a - p_l}{p} + \frac{R}{p_c} \frac{d}{dt} [p_a - p_l]. \quad (2.50)$$

Razlika tlakova  $P_a - P_l$  iz prethodnog izraza (2.50) definirana je izrazom (2.51)

$$p_a - p_l = p_g - \frac{2\sigma}{R} - p_0 + P_A \sin(\omega t) + 3 \int_R^{\infty} \frac{\tau_{rr}}{r} dr. \quad (2.51)$$

Izraz (2.50) uzima u obzir kompresibilnost fluida, te je prikladnija od Rayleigh–Plesset-ovog izraza za simulaciju oscilacija velikih amplituda mjehurića ili kaverni. Točnost Keller–Miksis-ove jednadžba je ograničena na relativno male vrijednosti Mach-ovog broja.

Tablica 2.5 Pregled važnijih doprinosa definiranju matematičkih modela dinamike mjehurića u procesu kavitacije.

Znanstveni radovi	Značajke matematičkog modela
Kamath i ostali [81]	Razdvojili su kinetiku kemijske reakcije od Rayleigh-Plesset-ovog izraza s ciljem predviđanja dobivanja OH· radikala.
Naidu i ostali [83]	Predložili su pojednostavljeni model temeljen na Rayleigh Plesset-ovom izrazu i kinetici kemijske reakcije za predviđanje brzine nastajanja OH· slobodnih radikala i utjecaja parametara kao što su koncentracija reaktanata, temperatura reakcije itd.
Yasui [84]	Objasnili su kemijske reakcije i promjenu neravnotežne faze kod kolapsa mjehurića u uvjetima sonoluminiscencije mjehurića.
Sochard i ostali [85, 86]	Modelirali dobivanje slobodnih radikala u mjehurićima (kavernama) tako da su uzeli u obzir neravnotežnu promjenu faze i interdifuziju plina/pare pomoću Rayleigh-Plesset-ovog izraza.
Gong i Hart [87]	Modelirali neke trendove koji se uočeni kod eksperimenata u sonokemiji tako što su povezivali kemijske reakcije s Rayleigh-Plesset-ovim izrazom.
Colussi i ostali [88]	Kombinirali su kemijsku reakciju s gibanjem mjehurića ili kaverni kao i neravnotežnu promjenu faze.
Moss i ostali [80]	Razmatrali su inkluziju vodene pare kao uzrok različitih fenomena koji se odvijaju u mjehurićima ili kavernama izazvanim

	kavitacijom
Storey i Szeri [89]	Uzeli su u obzir prisustvo vodene pare, odvijanje kemijske reakcije, neravnotežnu promjenu faza, prijelaz topline i mase tvari kao i rekombinaciju radikala i koristili su jednadžbe kontinuiteta i jednadžbu gibanja za realističan opis događanja u mjehuriću.
Moholkar i Pandit [91]	Simulirali su dinamiku mjehurića ili kaverni prilikom hidrodinamičke kavitacije uzimajući u obzir utjecaj turbulentnog strujanja fluida, ali uz zanemarivanje prijelaza topline i mase tvari između mjehurića i okolnog fluida i kemijskih reakcija koja se događa u mjehuriću.
Lohse i Toegel [90]	Matematički model dinamike mjehurića kod akustične (ultrazvučne) kavitacije koja se temelji na kemijskim reakcijama koje se događaju u mjehuriću povezali uz uzimanje u obzir prijelaz topline i mase tvari zbog difuzije i promjene faze.
Arrojo i Benito [92]	Matematički model dinamike mjehurića ili kaverni kod hidrodinamičke kavitacije zasnovanoj na Rayleigh-Plesset-ovoj jednadžbi s izmjenom topline s okolnim fluidom, ali bez kvantifikacije nastalih OH radikala u mjehuriću.

Matematički model može se podijeliti u dva dijela, na model koji opisuje dinamiku mjehurića i model turbulentnog strujanja fluida. Model dinamike mjehurića bazira se na formulacijama koje su razvili Togel i suradnici [90]. Matematički model dinamike mjehurića ili kaverni definiran je sa dvadeset izraza koji uključuje naredne formulacije:

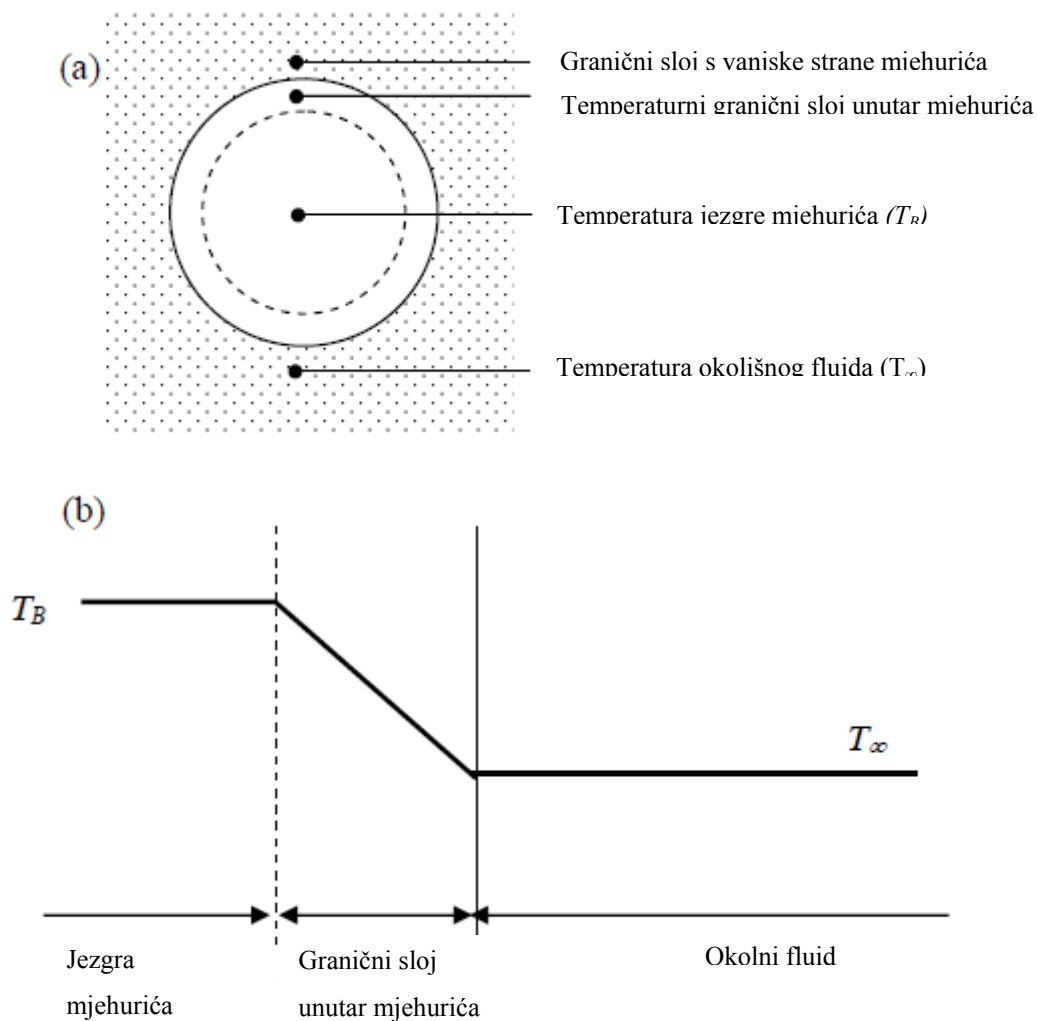
- Keller-Miksis-ovu jednadžbu dinamike mjehurića.
- Izraz za prijelaz ili transfera mase fluida koji uzimaju u obzir:
  - faznu promjenu (vodene) pare koja se može kondenzirati na graničnoj površini i mjehurića i kapljevine,
  - difuzijski transfer (prijelaz) nekondenzirajućih plinova ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, itd.),
  - promjena masene koncentracije pojedinih kemijskih spojeva zbog kemijskih reakcija koje se odigravaju u mjehuriću.
- Jednadžba održanja energije za modeliranje prijenosa topline kondukcijom i latentne topline između mjehurića kaverne i okolne kapljevine.

U matematičkom modelu je definirano 45 različitih kemijskih reakcija koje se odvijaju u mjehuriću, uključujući reakcije disocijacije gdje nastaju OH radikali. Detalji o modeliranju kemijskih reakcije mogu se pronaći u odgovarajućoj stručnoj literaturi [90]. Matematički

model ne uzima u obzir prostornu raspodjelu masenih koncentracija pojedinih kemijskih spojeva unutar mjehurića. Taj efekt je uzet u obzir tako što je volumen mjehurića podijeljen na dva dijela, na jezgri dio odnosno granični sloj, kako je to prikazano na slici 2.21. Debljina graničnog sloja gdje se odvija prijenos topline i mase fluida izračunava se kroz cijeli životni vijek kaverne, te se oba područja mjehurića razmatraju zasebno. Ovaj pristup uvelike smanjuje kompleksnost matematičkog opisa problema, koji bi inače rezultirao s nekoliko parcijalnih diferencijalnim jednačini i tako ograničio praktičnu primjenljivost takvog matematičkog modela. Detaljnu prostornu razdiobu temperatura i koncentracije tvari unutar kavitacijskog mjehurića proučavali su Socharda i suradnici [86]. Uočeno je da se temperatura i koncentracija pojedinih tvari unutar mjehurića ili kaverne naglo mijenja u graničnom sloju. Temperaturni profil fluida na granici između mjehurića ili kaverne i okolnog fluida.

Jednačine održanja energije također zasebno opisuju dva područja mjehurića. U jezgrenom dijelu mjehurića temperatura  $T_B$  tijekom kolapsa raste adijabatski. U graničnom sloju mjehurića dolazi do naglog pada temperature fluida. Pretpostavljeno je da je temperatura okolnog fluida  $T_\infty$  konstantna te se određuje iz jednačine održanja energije mjehurića. Na slici 2.21 b) prikazan je pretpostavljeni temperaturni profil fluida na granici između mjehurića i okolnog fluida.

Općenito uzevši turbulencija utječe na dinamiku mjehurića na dva načina. Turbulentni fluktuirajući tlak u fluidu koji teče oko mjehurića, posljedica je fluktuirajućeg dijela turbulentne brzine fluida, utječe na dinamiku mjehurića. Iz modela turbulencije izračunavaju se veličina fluktuacije tlaka i frekvencija turbulencije koja se bazira na disipaciji snage po jedinici mase fluida nizvodno od kavitacijske prigušnice. Drugi utjecaj koji ima turbulencija na dinamiku mjehurića ili kaverni je taj što smična naprežanja u fluidu izazvana turbulentnim strujanjem fluida ograničavaju veličinu mjehurića.



Slika 2.21 a) Prikaz podjele volumena mjehurića na dva dijela, na jezgreni dio, odnosno na dio graničnog sloja. b) Temperaturni profil fluida na granici između mjehurića i okolnog fluida.

Ranije je opisan matematički model turbulencije kojeg su razvili Gogate i Pandit [93]. U mjehurićima se stvaraju kavitacijski uvjeti kada ih na to pobude vanjske promjene tlaka. Kod akustične kavitacije ultrazvuk izaziva takve promjene tlaka, dok kod hidrodinamičke kavitacije turbulentne promjene (fluktuirajućeg) tlaka iza kavitacijske prigušnice, ili nizvodno od grla venturijeve cijevi, pobuđuju mjehuriće te nastaju kavitacijski uvjeti. Smična naprezanja u fluidu izazvana turbulentnim strujanjem fluida ograničavaju veličinu mjehurića, te se uvodi kriterij stabilnosti mjehurića pomoću maksimalne vrijednosti Weberovog broja. Kod akustične kavitacije kavitacijski mjehurići se stvaraju u skoro nepokretnoj kapljevini, a strujanje tekućine se događa samo u blizini pretvornika. Tipična brzina strujanja fluida koja se javlja u ultrazvučnim kavitatorima je reda veličina 0,5 m/s [94], dok su brzine fluida kod



hidrodinamičke kavitacije reda veličine  $\sim 20$  m/s. Turbulentna smična naprezanja koje djeluje na mjehuriće kod hidrodinamičke kavitacije mnogo su veće nego turbulentna smična naprezanja kod akustične (ultrazvučne) kavitacije. Zato je potrebno razmotriti uvjete stabilnosti mjehurića kod hidrodinamičke kavitacije. Kriterij stabilnosti mjehurića ograničava maksimalnu vrijednost Weberovog broja. U kasnijem razmatranju će se vidjeti da maksimalna veličina koju postiže mjehurić jako ovisi o količini vodene pare koja je prisutna u mjehuriću, kao i o količini nastalih OH radikala. Kriterij stabilnosti mjehurića na osnovu maksimalne vrijednosti Weberovog broja uvelike mijenja dinamiku mjehurića kod hidrodinamičke kavitacije, jer bi u suprotnom dinamika mjehurića bila slična onoj kod akustične (ultrazvučne) kavitacije.

Stabilnost mjehurića pri turbulentnim strujanju fluida male viskoznosti je od ključnog značenja za veliki broj procesa gdje se odvijaju reakcije između plinske i kapljevite faze. Hinze je predložio [95] da se maksimalni promjer stabilnog mjehurića ili kaverne ( $d_m$ ) određuje prema Weberovom broju

$$We_e = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad , \quad (2.52)$$

gdje je  $v'^2$  fluktuirajući dio turbulentne brzine,  $d$  je promjer mjehurića ili kaverne, a  $\rho$  i  $\sigma$  su gustoća odnosno površinska napetost fluida. Ova bezdimenzionalna veličina proporcionalna omjeru inertne sile koja deformira mjehurić i sile površinske napetosti koja stabilizira mjehurić. Mjehurić će se raspasti ako je vrijednost Weberov broj ( $We$ ) veća (ili jednaka) od vrijednosti kritičnog Weberovog broja  $We_c = 4,7$ . Tako je maksimalna veličina mjehurića  $d_m$  definirana uvjetom

$$d_m = \frac{4.7\gamma}{\rho v'^2} \quad . \quad (2.53)$$

Kada se rješava Keller-Miksis-ova jednačina definirana izrazom (2.50), primjenjuje se kriterij stabilnost mjehurića ili kaverni putem maksimalne vrijednosti Weberovog broja u svakoj fazi životnog ciklusa mjehurića. Ako veličina mjehurića premašuje maksimalno dozvoljenu veličinu  $d_m$ , veličina mjehurića se izjednačava sa  $d_m$  koja se određuje u skladu s izrazom (2.53).

Opisani matematički model hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora s kavitacijskom prigušnicom koji uzima u obzir hidrodinamičke utjecaje i kemijske reakcije u mjehuriću

poslužio je za simulaciju ponašanja mjehurića. Proučavan je utjecaj slijedećih radnih i konstrukcijskih parametara na dinamiku mjehurića ili kaverni, odnosno na intenzitet kavitacije:

- utjecaj kemijske reakcije na dinamiku mjehurića,
- utjecaj početnog radijusa mjehurića na dinamiku mjehurića,
- utjecaj tlaka ispred kavitacijske prigušnice na dinamiku mjehurića i
- utjecaj konstrukcijske karakteristike kavitacijske prigušnice na dinamiku mjehurića.

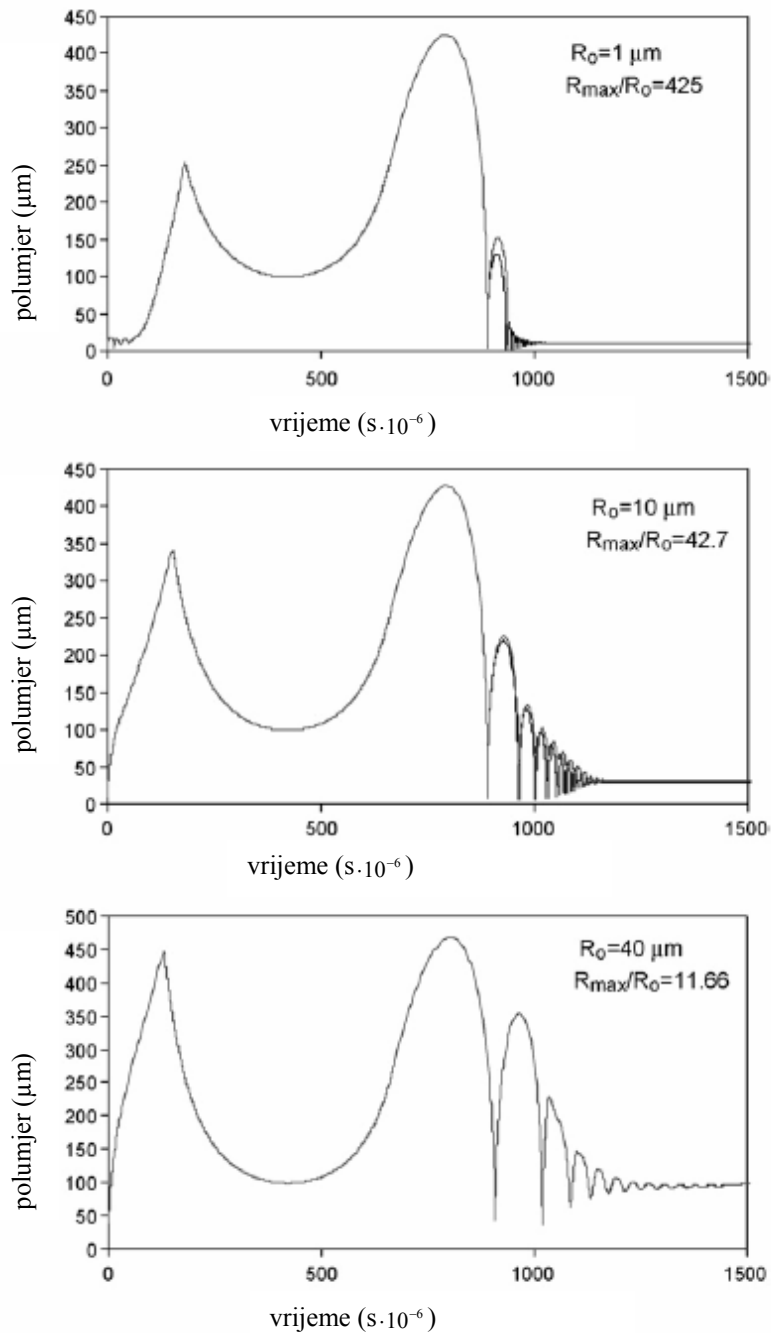
#### **2.4.5.1. Utjecaj kemijske reakcije na dinamiku mjehurića**

Na slici 2.22 prikazana je dinamika mjehurića početnog promjera od 1, 10 i 40  $\mu\text{m}$  sa ili bez kemijskih reakcija u mjehuriću uz tlak ispred kavitacijske prigušnice od 3 bara, promjer cijevi 50 mm, promjer otvora kavitacijske prigušnice 5 mm, a broj otvora kavitacijske prigušnice je 4, dok brzina fluida u otvoru kavitacijske prigušnice iznosi 23 m/s, čime se je realizirao koeficijent kavitacije  $C_V$  od 0.6 [75]. Pretpostavka da se kemijske reakcije ne događaju u mjehuriću nači da se masa kemijskih spojeva prisutnih u mjehuriću ne mijenja zbog kemijskih reakcija, već kaverna izmjenjuje masu fluida s okolnom kapljevinom, ili isparavanjem i kondenzacijom vode i/ili difuzijom plinova koji se ne mogu kondenzirati u mjehuriću ili kaverni. Prema rezultatima numeričke simulacije procesa (slika 2.22) za sve početne veličine radijusa mjehurića odvijanje ili ne odvijanje kemijskih reakcija u mjehuriću ne utječe bitno na vremenska promjena polumjera mjehurića. Iako na dinamika mjehurića kemijske reakcije bitno ne utječu, ali zato bitno utječu na veličinu tlaka i temperature kod kolapsa mjehurića. Posebice je temperatura kod kolapsa mjehurića značajno niža kada se u kaverni događaju kemijske reakcije. To je posljedica odvijanja endotermnih reakcija disocijacije koje se događaju u mjehuriću tijekom faze kolapsa. Vrijednosti tlaka kod kolapsa mjehurića su više kada se uzima u obzir da se kemijske reakcije odvijaju u mjehuriću. Razlog je povećanje broja molekula koje su nastale iz reakcija disocijacije tijekom faze kolapsa mjehurića.

Pri matematičkom modeliranju kavitacijskog intenziviranja fizikalnih transformacija kao na primjer stvaranje nanočestica, kristalizacija, emulzifikacija i uništavanje stanica mikroorganizama, kemijska reakcija se može zanemariti sa stanovišta dinamičkom modelu mjehurića. Međutim za kemijske reakcije koje se intenziviraju pomoć kavitacije, kao što su obrada otpadnih voda (oksidacija) i kemijske sinteze, gdje je potrebno kvantificirati OH radikale dobiven iz mjehuriću, kemijske reakcije koje se događaju u mjehuriću potrebno je uključiti u matematički modele dinamike mjehurića.

Rezultati su pokazali da koncentracija vodene pare ostaje približno konstantna kroz životni vijek mjehurića što pokazuje da su isparavanje i kondenzacija vode mnogo brži procesi nego što je to dinamika mjehurića osim u fazi kolapsa mjehurića. U fazi kolapsa mjehurića prijenos mase tvari i topline prestaje, ali se molarna koncentracija vodene pare povećava zbog adijabatskog stlačivanja. Koncentracija molekula O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> u mjehuriću ostaje skoro konstantan što pokazuje da je difuzija plinova u i iz mjehurića vrlo polagan proces. Međutim, u trenutku kolapsa mjehurića zbog povećanog tlaka mala količina plinova koji se ne mogu kondenzirati, difundiraju iz mjehurića u okolnu kapljevину.

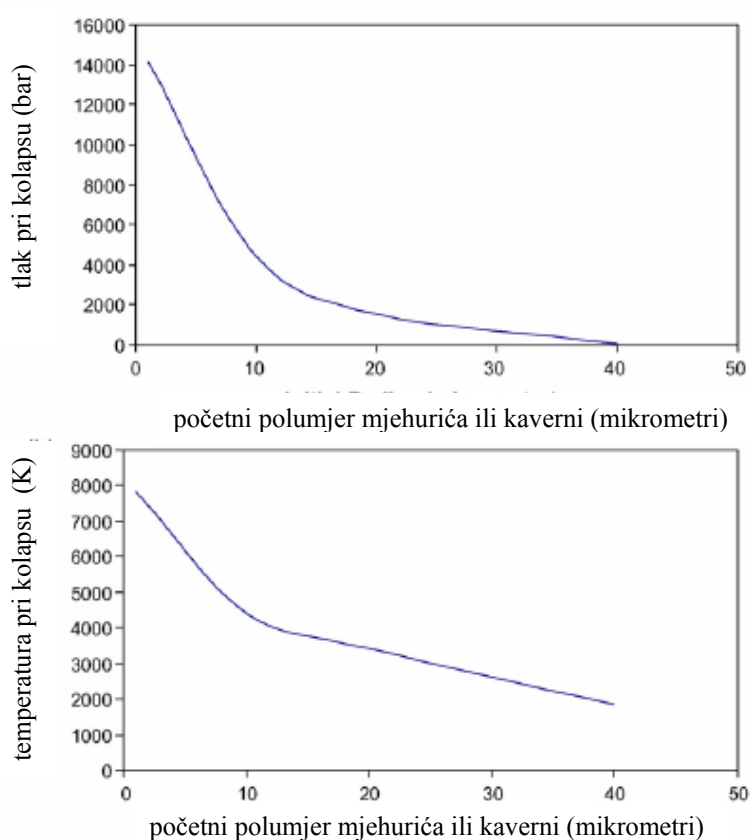
OH radikali nastaju samo tijekom faze kolapsa mjehurića kada su tlak i temperatura u kaverni dovoljno veliki da uzrokuju reakcije disocijacije. Kada OH radikali nastanu, oni započinju proces oksidacije druge kemijskih spojeva prisutnih u mjehuriću. Količina nastalih OH radikala pri kolapsu smanjuje se ako se smanjuje veličine tlaka pri kolapsu mjehurića. Zbog toga je predložena korelacija za predviđanje broja OH radikala temeljeno na radnim i geometrijskim parametrima hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora.



Slika 2.22 Vremenska promjena polumjera mjehurića za različite početne veličine mjehurića  $R_0$  sa i bez kemijskih reakcija (tlak ispred prigušnice 3 bara, temperatura fluida 298 K, promjer prigušnice/promjer cijevi = 0,1, promjer cijevi je 5 cm, koeficijent kavitacije je 0,6) [75].

### 2.4.5.2. Utjecaj početnog polumjera mjehurića

Moholkar i Pandit [96] su zaključili da je nužno procijeniti dinamiku mjehurića različitih veličina pri istim uvjetima, te su preporučili da se pretpostave početni radijusi mjehurića u rasponu od 1 do 50  $\mu\text{m}$ . U većini praktičnih situacija kod kojih se javlja visokoenergetska kavitacija, kao što su to sustavi koji uključuju sonokemijske, biološke i erozivne efekte, mjehurići ili kaverne se ne ponašaju kao izolirane jedinice modelirane prema teoriji o pojedinačnom mjehuriću. U radu Leightona i suradnika [97] detaljno se raspravlja o pojmu populacije mjehurića.



Slika 2.23 Promjena veličina tlaka (a) i temperature (b) pri kolapsu mjehurića u ovisnosti o veličini početnog polumjera mjehurića.

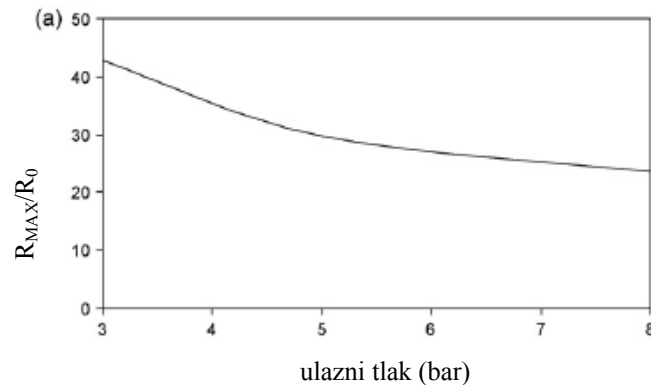
Premda je teško kontrolirati početnu veličinu mjehurića u hidrodinamičkim kavitacijskim reaktoru, manipuliranje fizikalno-kemijskim svojstvima tekućine i prisutnost otopljenih plinova u kapljevinu može naznačiti početnu veličinu mjehurića. Na slici 2.22. Prikazana je vremenska promjena polumjera mjehurića za različite početne veličine mjehurića  $R_0$  od 1, 10 i 40  $\mu\text{m}$ . Omjer maksimalnog polumjera naspram početnog polumjera tijekom oscilacije veći

je za manje mjehuriće. Kada mjehurić početno povećava svoj volumen u mlazu kapljevine velike brzine u blizini kavitacijske prigušnice, velike turbulentne smične sile djeluje na mjehurić što utječe da se on razdvaja (dijeli) zbog kriterija kritičnog Weberovog broja. Najveća veličina koju mjehurić može postići, uvelike ovisi o uvjetima lokalnog turbulentnog strujanja. Vrijednost odnosa  $R_{max}/R_o$  se smanjuje kako se povećava veličina početnog polumjera mjehurića. Na slici 3 (a, b) prikazana je veličina tlaka i temperature pri kolapsu u ovisnosti o veličini početnog polumjera mjehurića. Veličine impulsa tlaka i temperature nastalih u trenutku kolapsa smanjuju se sa povećanjem početnog polumjera mjehurića, zato jer je veličina impulsa tlaka pri kolapsu proporcionalna omjeru maksimalnog polumjera i početnog polumjera mjehurića.

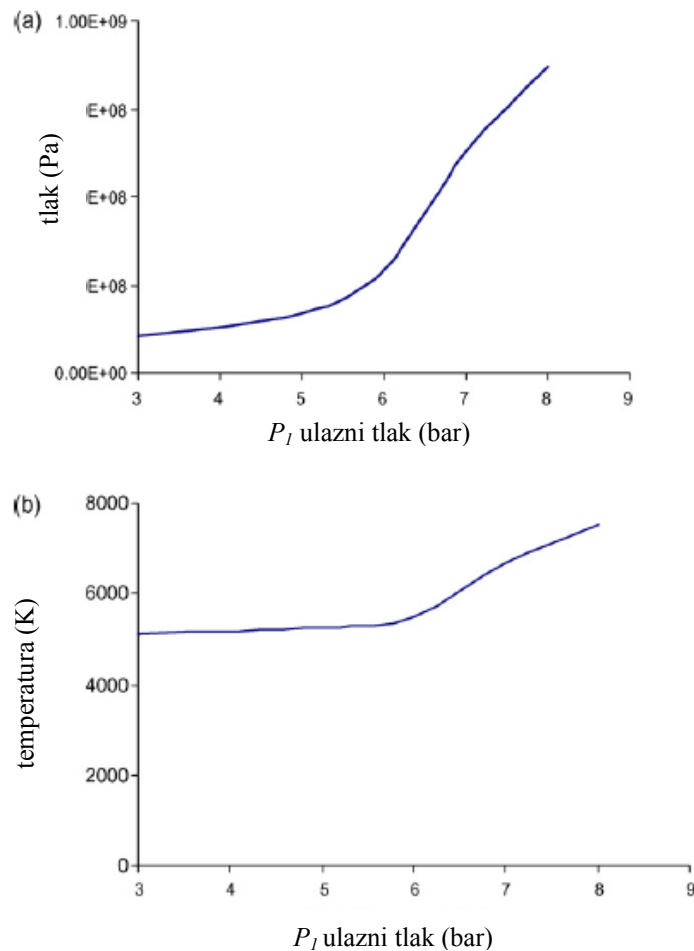
Mjehurići koji su imali različite početne polumjere dosežu isti maksimalni radijus zbog ograničenja maksimalnog Weberovog broja, količina vodene pare prisutna u trenutku maksimalne veličine ( $R_{max}$ ) mjehurića ili kaverne je jednaka u svim mjehurićima, pa količina OH radikali stvorenih u trenutku kolapsa mjehurića ostaju gotovo jednaka kod svih mjehurića bez obzira na veličinu početnog polumjera. Teško je odrediti točnu veličinu mjehurića ili kaverne koja nastaje u hidrodinamičkom kavitacijskom reaktoru i zato nije moguća direktna verifikacija rezultata simulacija eksperimentima. Kada se tlak zasićenja fluida poveća, kod inače sličnih radnih uvjeta, veličina mjehurića koji nastaju pri kavitaciji se poveća, što rezultira smanjivanjem veličine impulsa tlaka pri kolapsu mjehurića. Ova pojava je i eksperimentalno dokazana [98].

#### ***2.4.5.3. Utjecaj veličine tlaka ispred kavitacijske prigušnice***

Simulacijom je ispitan utjecaj veličine tlaka ispred kavitacijske prigušnice na vremensku promjenu polumjera mjehurića, te na veličinu impulsa tlaka pri kolapsu mjehurića. Vrijednost tlaka ispred kavitacijske prigušnice varirana je od 3 do 8 bara. Intenzitet kolapsa mjehurića ovisi o brzini oporavka turbulentnog tlaka iza kavitacijske prigušnice. Povećanjem tlaka ispred prigušnice općenito se povećava tlak iza prigušnice, brzina protoka fluida i veličina disipacije energije u sustavu što rezultira povećanjem padu tlaka kroz kavitacijsku prigušnicu te povećanjem unesene snage po jedinici mase fluida.



Slika 2.24. Prikaz trenda smanjenja vrijednosti omjera maksimalnog i početnog polumjera mjehurića ( $R_{max}/R_0$ ) s povećavanjem tlaka ispred kavitacijske prigušnice.



Slika 2.25. Promjena veličine tlaka (a) i temperature (b) pri kolapsu mjehurića u ovisnosti o veličini tlaka ispred kavitacijske prigušnice.

Uslijed povećanja fluktuirajućeg dijela brzine kavitacije  $v'$  zbog povećanja unesene snage po jedinici mase smanjuje se maksimalni polumjer kojeg mogu postići mjehurići na osnovu

kriterija maksimalnog Weberovog broja (izraz (2.53)). Povećavanjem tlaka ispred kavitacijske prigušnice mijenja se dinamika mjehurića jer se ograničava rast mjehurića te se može uočiti trend smanjenja vrijednosti odnosa maksimalnog i početnog polumjera mjehurića, kako je to prikazano na slici 2.24.

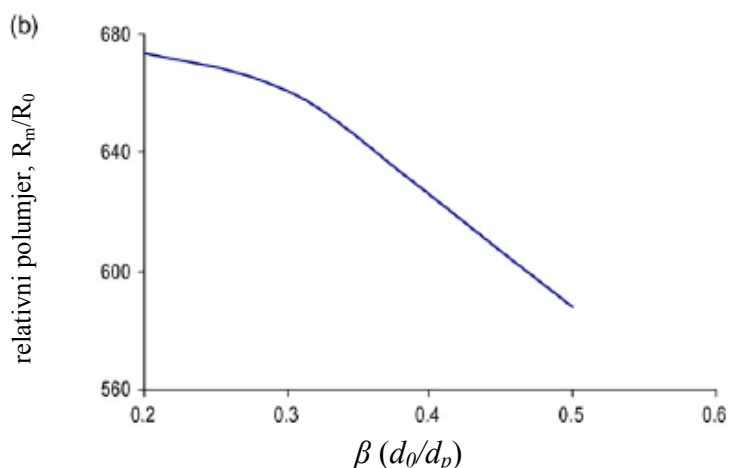
Veličina dotoka vodene pare tijekom ekspanzije ovisi o veličini maksimalnog promjera mjehurića. Može se uočiti trend smanjenja količine vodene pare u mjehuriću s povećanja tlaka ispred kavitacijske prigušnice što ima za posljedicu smanjenje količine OH radikala koji nastaju u reakciji disocijacije tijekom kolapsa mjehurića.

Na slici 5 prikazana je promjena veličina tlaka (a) i temperature (b) pri kolapsu mjehurića u ovisnosti o veličini tlaka ispred kavitacijske prigušnice. Veličina ukupnog tlaka pri kolapsu, koji se računa kao tlak pri kolapsu pojedinog mjehurića puta broj mjehurića u sustavu, može se početi smanjivati kada se premaši određena vrijednost veličine tlaka na ulazu kavitacijske prigušnice, kada do izražaja dolazi utjecaj smanjenja broja mjehurića. Zato se može zaključiti da postoji optimalna veličina tlaka na ulazu u kavitacijsku prigušnicu, za neki zadani protok fluida, kada se postiže maksimalni učinak procesa kavitacije u sustavu. Eksperimentalna istraživanja uništavanja mikroorganizama u vodi pokazuju da se postotak uništenih mikroorganizama povećava do neke određene vrijednosti tlaka na ulazu u kavitacijsku prigušnicu, a zatim dolazi do smanjenja postotka uništenih mikroorganizama [99]. Slični eksperimentalni rezultati potvrđuju postojanje optimalne vrijednosti tlaka ispred kavitacijske prigušnice kada se realiziraju maksimalni prinosi kavitacije kod odvijanja pojedinih kemijskih reakcija.

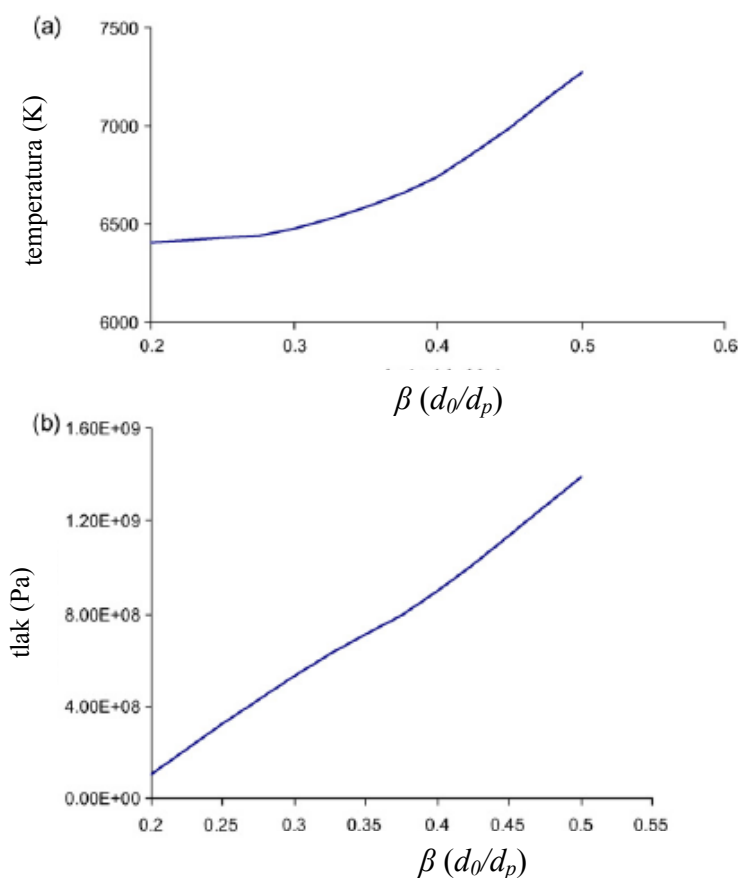
#### ***2.4.5.4. Utjecaj konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice***

Izvršene su simulacije da se ustanovi ovisnost ponašanja mjehurića o promjeru kavitacijske prigušnice. Povećavanje vrijednosti omjera promjera kavitacijske prigušnice prema promjeru cijevi ( $d_o/d_p$ ) povećava unesenu snagu po jedinici volumena fluida, što ima za posljedicu povećanje fluktuirajućeg dijela brzine turbulencije  $v'$  i povećanje vrijednosti frekvencije turbulencije  $f = v'/e$ . Veća vrijednost frekvencija turbulencije ograničava odnosno smanjuje veličinu maksimalnog polumjera mjehurića (izraz (2.53)).





Slika 2.26 Prikaz promjene vrijednosti omjera maksimalnog i početnog polujera mjehurića ( $R_{max}/R_0$ ) u ovisnosti o veličini vrijednosti omjera promjera kavitacijske prigušnice prema promjeru cijevi ( $d_0/d_p$ ). (Početna veličina promjera mjehurića  $R_0$  je  $1 \mu\text{m}$ , temperatura fluida je 298 K, veličina tlaka na ulazu u kavitacijsku prigušnicu je 3 bara, a veličina koeficijenta kavitacije je 0,6.)



Slika 2.27. Promjena veličine tlaka (a) i temperature (b) pri kolapsu mjehurića u ovisnosti o veličini vrijednosti omjera promjera kavitacijske prigušnice prema promjeru cijevi ( $d_0/d_p$ ).

Na slici 2.26. je prikazana promjena vrijednosti omjera maksimalnog i početnog polumjera mjehurića ili kaverne ( $R_{max}/R_0$ ) u ovisnosti o veličini vrijednosti omjera promjera kavitacijske prigušnice prema promjeru cijevi ( $d_o/d_p$ ). Kako je prethodno objašnjeno, smanjenje vrijednosti omjera maksimalnog i početnog polumjera mjehurića ( $R_{max}/R_0$ ) ima za posljedicu smanjenje količine vodene pare i količine nastalih OH radikala u mjehuriću.

Na slici 2.27. (a) i (b) se može vidjeti da povećanje promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici ima za posljedicu povećanje vrijednosti tlaka i temperature pri kolapsu mjehurića. Ova pojava se može pripisati promjeni vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  kao i vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  s promjenom otvora na kavitacijskoj prigušnici. Ranije je već spomenuto da su Yan i Thorpe [100] dokazali da se vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  povećava s porastom promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici. Isti trend promjene vrijedi i za vrijednost radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$ . Sve dok je, s povećanjem promjera otvora kavitacijske prigušnice, povećanje vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  manje od povećanja vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$ , veličina kavitacije se povećava pri istoj vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije. Ova konstatacija je eksperimentalno potvrđena u hidrodinamičkom kavitacijskom reaktoru na modelskoj reakciji razgradnje kalij jodida KJ [101] uz promjenu vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  od 0.05 do 2.

#### **2.4.5.5. Definiranje konstrukcijskih korelacija**

Tlak i temperatura pri kolapsu mjehurića su funkcija različitih radnih parametara (veličina tlaka ispred kavitacijske prigušnice, promjer otvora kavitacijske prigušnice, početni polumjer mjehurića), te utječu na prinos hidroksilnih radikala tijekom kolapsa mjehurića i količine (broj molekula) vodene pare tijekom ekspanzije mjehurića. Mjehurić koji pulsira u kapljevini (na primjer vodi), a koji sadrži zrak (plin), sadrži primarno argon, budući da molekule dušika, kisika i vodene pare koje difundiraju u mjehurić tijekom ekspanzije, stvaraju topljive spojeve tijekom kompresije i kolapsa mjehurića. Među očekivanim produktima kemijskih reakcija unutar mjehurića nalaze se i OH radikali.

Kavitacijski prinos OH radikala može se opisati korelacijom koja kvantificira utjecaj tlaka pri kolapsu mjehurića, tlaka ispred kavitacijske prigušnice, promjera otvora kavitacijske prigušnice i početnog polumjer mjehurića.

Promjena veličine tlaka i temperature pri kolapsu mjehurića u ovisnosti o početnom promjeru mjehurića ili kaverni, o veličini tlaka ispred kavitacijske prigušnice i o veličini vrijednosti omjera promjera kavitacijske prigušnice prema promjeru cijevi ( $d_o/d_p$ ), prikazani su na

slikama 2.23., 2.25. i 2.27.. Matematički opis utjecaja tih radnih parametara dan je narednim korelacijama

$$P_c = C_1 [R_0^{-1.2042} P_1^{2.1949} (d_0/d_p)^{-0.4732}] , \quad (2.54)$$

$$T_c = C_2 [R_0^{-0.2877} P_1^{0.3579} (d_0/d_p)^{0.1303}] \text{ i} \quad (2.55)$$

$$OH = C_3 [R_0^{0.2428} P_1^{-4.6457} (d_0/d_p)^{-0.4732}] , \quad (2.56)$$

gdje se  $P_c$  tlak pri kolapsu mjehurića ili kaverni izračunava u paskalima ( $\text{N/m}^2$ ), dok se početni promjer mjehurića ili kaverni  $R_0$  zadaje u  $\mu\text{m}$ , a veličina tlaka ispred kavitacijske prigušnice  $P_1$  u barima. Korelacije od (2.54) do (2.56) vrijede za naredno područje vrijednosti radnih parametara koji se obično koriste kod hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora:

- početni polumjer mjehurića ili kaverni ima vrijednost od 1  $\mu\text{m}$  do 150  $\mu\text{m}$ ,
- tlak ispred kavitacijske prigušnice je od 3 do 8 bara i
- vrijednost omjera promjera prigušnice prema promjeru cijevi je od 0.2 do 0.5.

Uz pretpostavku linearne ovisnosti  $P_c$ ,  $T_c$  i  $OH$  o radnim parametrima ( $R_0$ ,  $P_1$ ,  $d_0/d_p$ ) u korelacijama od (2.54) do (2.56) izračunate su vrijednosti konstanti  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  koje imaju vrijednost  $8 \times 10^8$ , 3633,3 odnosno  $4.0 \times 10^{13}$ .

Razvoj korelacije se temelji na rezultatima dobivenim rješavanjem teoretskih jednadžbi matematičkog modela. Korelacije od (2.54) do (2.56) se mogu koristiti pri konstrukciji i pogonu hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora s kavitacijskom prigušnicom.

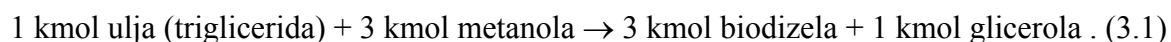
### 3. PROCESI PROIZVODNJE BIODIZELA

#### 3.1 Konvencionalni proces proizvodnje biodizela

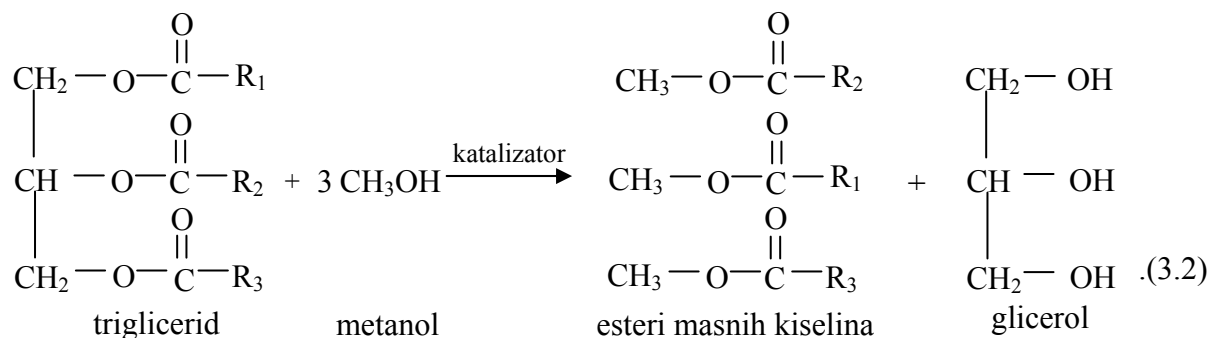
##### 3.1.1 Kemijski princip procesa transesterifikacije triglicerida s (metilnim) alkoholom

Osnovni kemijski proces koji se koristi pri proizvodnji biodizela iz obrađenih (rafiniranih) biljnih ulja je proces transesterifikacije. Sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela moraju proći kroz različite procese predobrade prije nego se procesom transesterifikacije pretvore u biodizel.

Stehiometrijski odnosi kemijske reakcije biljnih ulja ili životinjskih masti (triglicerida) s metanolom (metilni alkohol) u procesu transesterifikacije pri proizvodnji biodizela (metil estera masnih kiselina) glasi



Izraz (3.1) može se napisati u simboličkom obliku



U izrazu (3.2)  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  predstavljaju različite masne kiseline koje su u molekuli triglicerida vezane za glicerol. U uljima biljnog porijekla i mastima životinjskog porijekla uglavnom se pojavljuju šest masnih kiselina (tablica 3.1.).

Tablica 3.1: Masne kiseline koje sačinjavaju sastav masti i ulja.

Naziv masne kiseline	Formula masne kiseline	Oznaka
palmitinska kiselina (heksadekadaska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
palmitoleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16:1
stearinska kiselina (oksidekadaska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1
linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
linolenska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3

U oznakama masnih kiselina (treća kolona u tablici 3.1.) prva brojka predstavlja broj ugljikovih atoma u lancu, dok drugi broj predstavlja broj dvostrukih veza u dotičnoj masnoj kiselini. Broj ugljikovih atoma u masnim kiselinama većinom je paran, a u broj ugljikovih atoma ubraja se i onaj vezan s kisikom na kraju lanca masne kiseline koji se zato naziva karboksilni ugljik. U tablici 3.3. dani su udjeli pojedinih masnih kiselina prisutni u raznim mastima i uljima. U tablicama 3.4. do 3.8. dan je pregled svih masnih kiselina, te neki važni podaci o njima.

Zbog jednostavnosti razmatranja neka se kao uzorak odabere ulje koje se sastoji isključivo od triglicerida u kojima se na sva tri mjesta masnih kiselina nalazi oleinska kiselina (18:1). Takvi trigliceridi se nazivaju trioleini. Triolein reagira s metanolom u kemijskoj reakciji transesterifikacije u točno određenim stehiometrijskom omjeru, kako je to prikazano u izrazu (3.3). Dakle, jedna molekula trioleina reagira s tri molekule metanola, te nastaju tri molekule metil oleata (biodizela), koji se ubraja u posebnu vrstu metil estera masnih kiselina, te jedna molekula glicerola. Odnosno, jedan g-mol (gram-mol) trioleina reagira s tri g-mola metanola, te nastaju tri g-mola metil oleata (biodizela) i jedan g-mol glicerola. Jedan g-mol neke tvari je onoliko grama tvari koliko iznosi molekularna masa te tvari. Postupak proračuna molekularnih masa sudionika u procesu transesterifikacije trioleina s metanolom dan je u tablici 3.2.

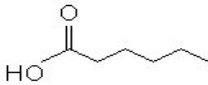
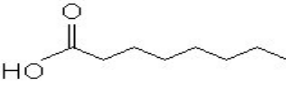
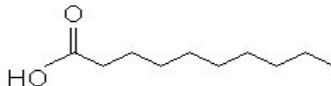

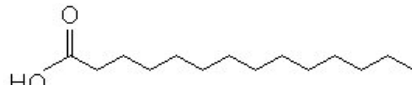
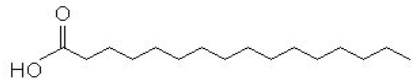
Tablica 3.2: Proračun molekularne mase sudionika u procesu transesterifikacije trioleina s metanolom.

Element	Molekularna masa			
C	12.011			
H	1.008			
O	16.000			
spoj	Broj C atoma	Broj H atoma	Broj O atoma	Molekularna masa
triolein	57 x 12.011	104 x 1.008	6 x 16.000	885.459
metanol	1 x 12.011	4 x 1.008	1 x 16.000	32.043
metil oleat (biodizel)	19 x 12.011	36 x 1.008	2 x 16.000	296.497
glicerol	3 x 12.011	8 x 1.008	3 x 16.000	92.097

Tablica 3.3: Udio pojedinih masnih kiselina prisutan u raznim mastima i uljima

	12:0 [m %]	14:0 [m %]	16:0 [m %]	16:1 [m %]	18:0 [m %]	18:1 [m %]	18:2 [m %]	18:3 [m %]	Druge masne kiseline [m %]	Jodni broj [ g j <sub>2</sub> /100g ]
<b>Palmino ulje</b> ( <i>Elaeis guineensis</i> )	0.5	1-2	40-48	-	4-5	37-46	9-11	0.3	<b>C 20:0:</b> 0.3	53-57
Palmin olein	0.5	1	31.5	-	3	49	14	0.3	<b>C 20:0:</b> 0.4	-
Palmin stearin	0.3	1.5	62	-	5	24.5	6	0.3	<b>C 20:0:</b> 0.4	-
<b>Uljana repica</b> ( <i>Brassica napus</i> )									<b>C 20:1:</b> 1-2 <b>C 22:0:</b> 0.5	
Nisko-eručna kiselina	-	-	3-5	-	1-2	55-65	20-26	8-10	<b>C 20:0:</b> 1	96-117
Visoko-eručna kiselina	-	-	2-4	-	1-2	14-18	13	8-10	<b>C 20:1:</b> 7-9 <b>C 22:1:</b> 45-52 <b>C 24:1:</b> 1	98-108
<b>Sojino ulje</b> ( <i>Glycine max</i> )		-	11-12	-	3-5	23-25	52-56	6-8	-	121-143
<b>Suncokretovo ulje</b> ( <i>Helianthus annuus</i> )	-	-	6	-	3-5	17-22	67-74	-	<b>C 22:0:</b> 0.6	127-142
Visoko-oleinska kiselina		-	4	-	4	78	13	-	-	85
<b>Ulje uljane repice</b>	-	-	3.49	-	0.85	64.40	22.30	8.23	-	-
<b>Svinjska mast</b>	-	1-2	28-30	-	12-18	40-50	7-13	-	-	-
<b>Loj</b>	-	3-6	24-32	-	20-25	37-43	2-3	-	-	-
<b>Otpadno jestivo ulje</b>	-	2.43	23.24	3.79	12.96	44.32	6.97	0.67	-	-
<b>Kafilarijska mast</b>	-	1.66	22.83	3.13	12.54	42.36	12.09	0.82	-	-

Tablica 3.4: Pregled masnih kiselina i njihov izgled (MEMK-metil ester masnih kiselina, EEMK-etil ester masnih kiselina)

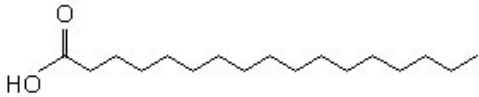
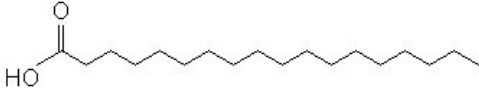
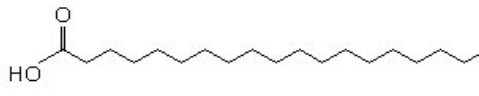
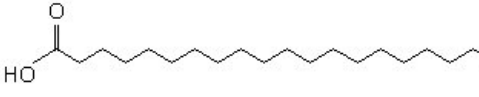
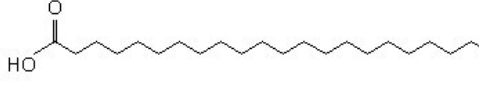
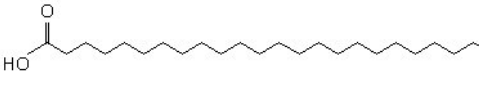
Naziv	Formula	Dvostruke veze	Struktura		Molarna masa [kg/kmol]	Talište [°C]	Temp. ključanja <sup>a</sup> [°C]
<b>Heksanska kiselina</b> (Kapronska kiselina)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C6:0		Masne kis.	116.16	-1.5	205
				MEMK	130.19	-71	151
				EEMK	144.21	-67.6	166.6
<b>Oktanska kiselina</b> (Kaprilna kiselina)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C8:0		Masne kis.	144.21	16.5	239.3
				MEMK	158.24	-40.5	193
				EEMK	172.27	-43.1	208.5
<b>Dekadska kiselina</b> (Kaprinska kiselina)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	C10:0		Masne kis.	172.27	31.5	270
				MEMK	186.30	-18	224
				EEMK	200.32	-20	244
<b>Dodekadska kiselina</b> (Laurinska kiselina)	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C12:0		Masne kis.	200.32	44	131
				MEMK	214.35	5	148
				EEMK	228.37	-1.8	269
<b>Tetradekadska kiselina</b> (Miristinska kiselina)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C14:0		Masne kis.	228.38	58	250.5
				MEMK	242.41	18.5	295
				EEMK	256.43	12.3	295
<b>Heksadekadska kiselina</b> (Palmitinska kiselina)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C16:0		Masne kis.	256.43	63	350
				MEMK	270.46	30.5	416.5
				EEMK	284.48	21.5	191

<sup>a</sup> Tlak (mbar) kod kojeg je određena točka ključanja

MEMK - metil ester masnih kiselina

EEMK - etil ester masni kiselina

Tablica 3.5: Pregled masnih kiselina i njihov izgled (MEMK-metil ester masnih kiselina, EEMK-etil ester masnih kiselina)

Naziv	Formula	Dvostruke veze	Struktura		Molarna masa [kg/kmol]	Talište [°C]	Temp. ključanja [°C]
<b>Heptadekanska kiselina</b>	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C17:0		Masne kis.	270.44	61	227
				MEMK	284.47	29	195
				EEMK	298.50	28	171
<b>Oktadekadka kiselina</b> (Stearinska kiselina)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	C18:0		Masne kis.	284.48	71	360
				MEMK	298.51	39.1	442.5
				EEMK	312.54	32	199
	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C19:0		Masne kis.	298.50	69	298
				MEMK	312.53	39.3	190.5
				EEMK	326.56	36.1	198
<b>Eikosanoidna kiselina</b> (Arahidska kiselina)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	C20:0		Masne kis.	312.54	75	245
				MEMK	326.57	54.5	223
				EEMK	340.60	50	296
<b>Dokosanoidna kiselina</b> (Behenijska kiselina)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	C22:0		Masne kis.	340.59	80	306
				MEMK	354.62	55	240
				EEMK	368.65	48.5	255
<b>Lignocerinska kiselina</b>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	C24:0		Masne kis.	368.64	82	
				MEMK	382.67	57	222
				EEMK	396.70	55	308

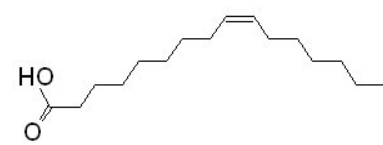
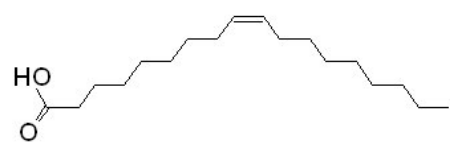
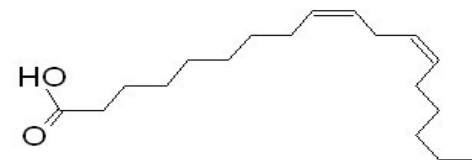
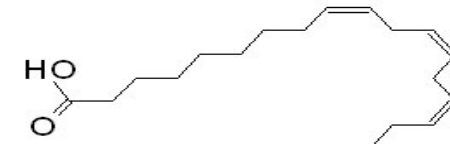
<sup>a</sup> Tlak (mbar) kod kojeg je određena točka ključanja

MEMK - metil ester masnih kiselina

EEMK - etil ester masni kiselina



Tablica 3.6: Pregled masnih kiselina i njihov izgled (MEMK-metil ester masnih kiselina, EEMK-etil ester masnih kiselina)

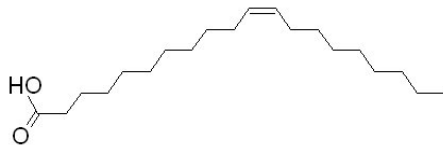
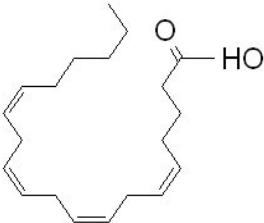
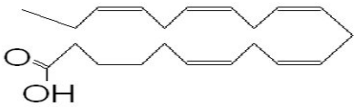
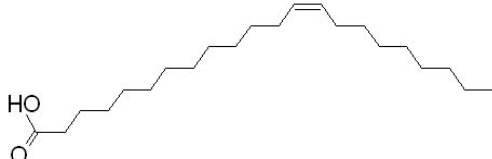
Naziv	Formula	Dvostruke veze	Struktura		Molarna masa [kg/kmol]	Talište [°C]	Temp. ključanja [°C]
(Palmitoleinska kiselina)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C16:1		Masne kis.	254.42	1	210
				MEMK	268.45	-42	110
				EEMK	282.48		
(Oleinska kiselina)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C18:1		Masne kis.	282.47	16	286
				MEMK	296.49	-20	218.5
				EEMK	310.52		216.5
(Linolna kiselina)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C18:2		Masne kis.	280.45	-5	229.5
				MEMK	294.48	-35	215
				EEMK	308.50		272.5
(Linolenska kiselina)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C18:3		Masne kis.	278.44	-11	231
				MEMK	292.46	-55	109
				EEMK	306.49		174

<sup>a</sup> Tlak (mbar) kod kojeg je određena točka ključanja

MEMK - metil ester masnih kiselina

EEMK - etil ester masni kiselina

Tablica 3.7: Pregled masnih kiselina i njihov izgled (MEMK-metil ester masnih kiselina, EEMK-etil ester masnih kiselina)

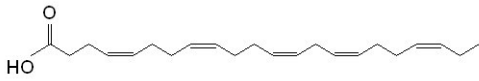
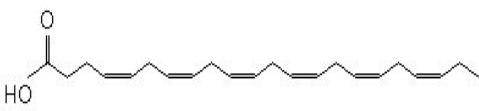
Naziv	Formula	Dvostruke veze	Struktura		Molarna masa [kg/kmol]	Talište [°C]	Temp. ključanja [°C]
(Eikosenoinska kiselina)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C20:1		Masne kis.	310.53	24	
				MEMK	324.56	-15	
				EEMK	338.59		
(Arahidonska kiselina)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C20:4		Masne kis.	304.47	-49	170
				MEMK	318.50		200-210
				EEMK	332.53		
(Eikosapentaen-oična kiselina)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C20:5		Masne kis.	302.46	-54	
				MEMK	316.49		
				EEMK	330.52		
(Eručna kiselina)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	C22:1		Masne kis.	338.58	33.5	265
				MEMK	352.60	-1.5	221.5
				EEMK	366.63		229.5

<sup>a</sup> Tlak (mbar) kod kojeg je određena točka ključanja

MEMK - metil ester masnih kiselina

EEMK - etil ester masni kiselina

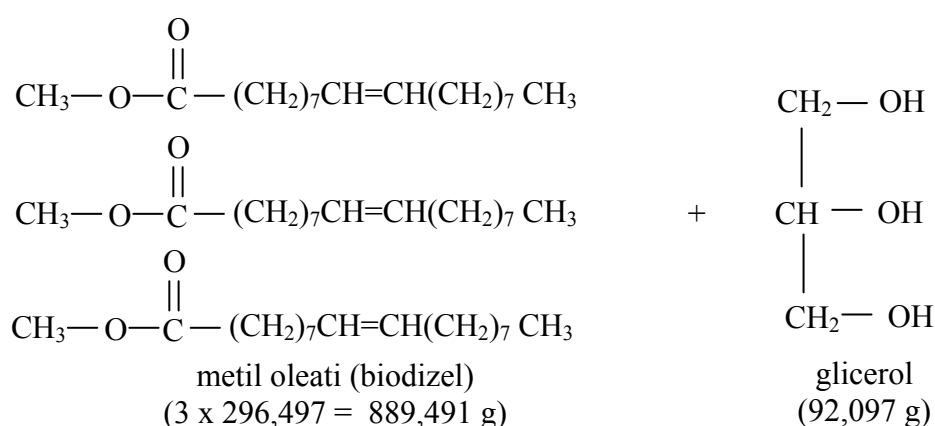
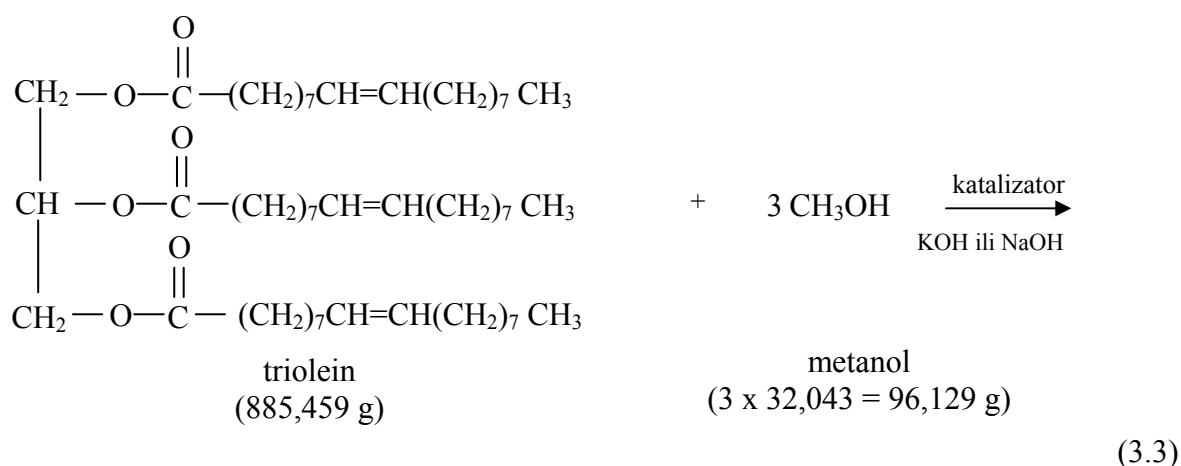
Tablica 3.8: Pregled masnih kiselina i njihov izgled (MEMK-metil ester masnih kiselina, EEMK-etil ester masnih kiselina)

Naziv	Formula	Dvostruke veze	Struktura		Molarna masa [kg/kmol]	Talište [°C]	Temp. ključanja [°C]
(Dokosapentaenska kiselina)	$C_{22}H_{34}O_2$	C22:5		Masne kis.	330.50	-78	330
				MEMK	344.63		222
				EEMK	358.66		
(Dokosaheksaenska kiselina)	$C_{22}H_{32}O_2$	C22:6		Masne kis.	328.24	-44	
				MEMK	342.27		210
				EEMK	356.30		

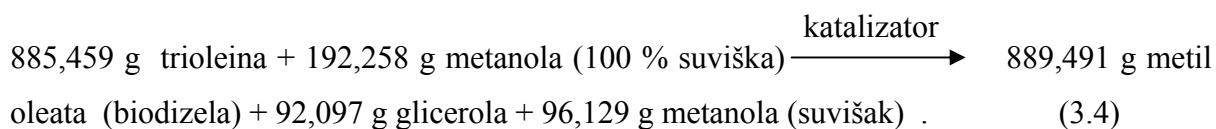
<sup>a</sup> Tlak (mbar) kod kojeg je određena točka ključanja

MEMK - metil ester masnih kiselina

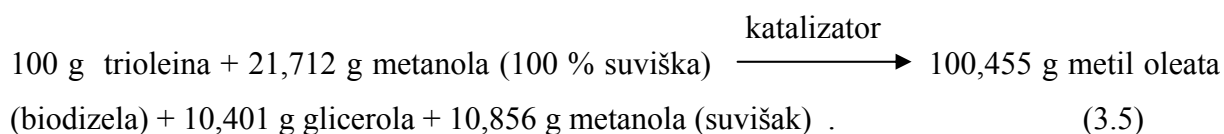
EEMK - etil ester masni kiselina



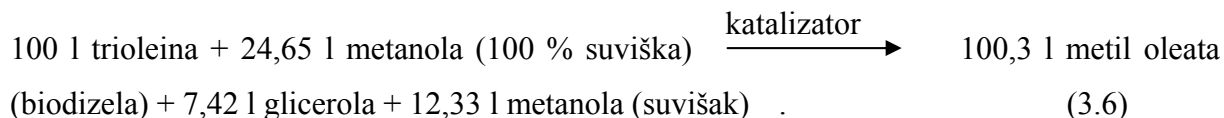
U praksi se uobičajeno dodavanje metanola u suvišku (60 – 100 %) s ciljem da se realizira potpuna reakcija. Općenito vrijedi da se nekoj kemijskoj reakciji pospješuje tijekom ako se u suvišku doda odgovarajući reaktant, odnosno ako se odvodi odgovarajući produkt reakcije. Količine pojedinih reaktanata (trioleina i metanola) i nastalih produkata reakcije u slučaju dodavanja 100 % suviška metanola dane su u izrazu (3.4)



U slučaju kada imamo 100 grama trioleina tada imamo naredne masene odnose reaktanata i produkata reakcije



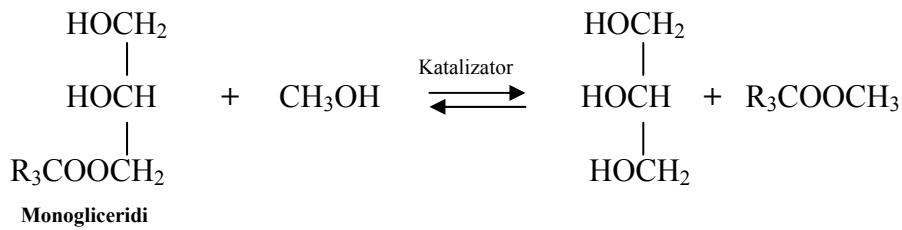
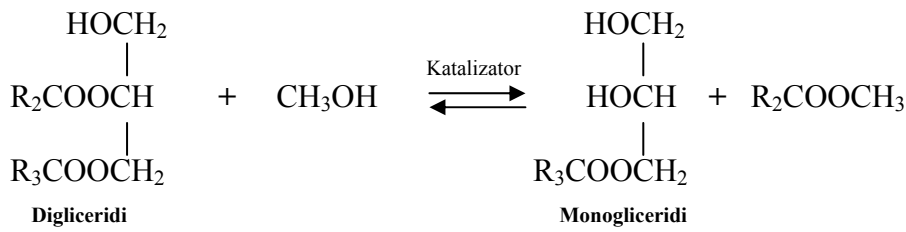
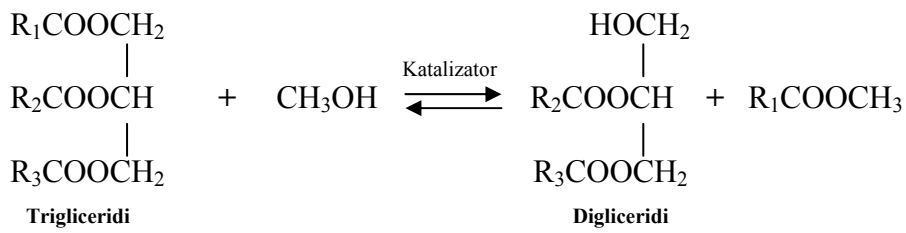
Kao katalizator u reakciji transesterifikacije najčešće se koriste NaOH ili KOH i to 1 % do 2 %, dakle od 1 do 2 g na 100 g trioleina. U fazi razdvajanja produkata reakcije većina katalizatora ostaje u glicerolu. Ukoliko se uvrste vrijednosti za gustoće reaktanata i produkata (tablica 3.9.), masene vrijednosti iz izraza (3.5) mogu se pretvoriti u volumne odnose



Tablica 3.9: Vrijednosti gustoća reaktanata i produkta reakcije u procesu transesterifikacije [106]

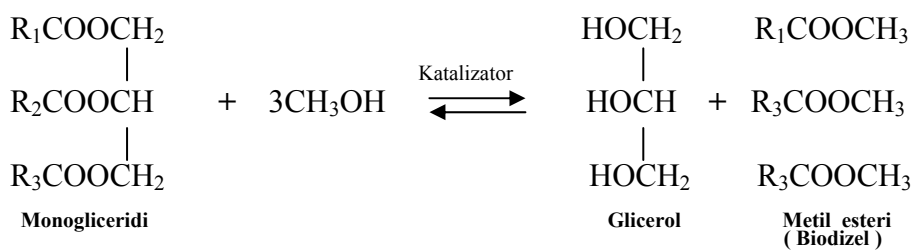
Kemijski spoj	Gustoća (kg/l)
triolein	0,8988
metanol	0,7914
metil oleat	0,8739
glicerol	1,2613

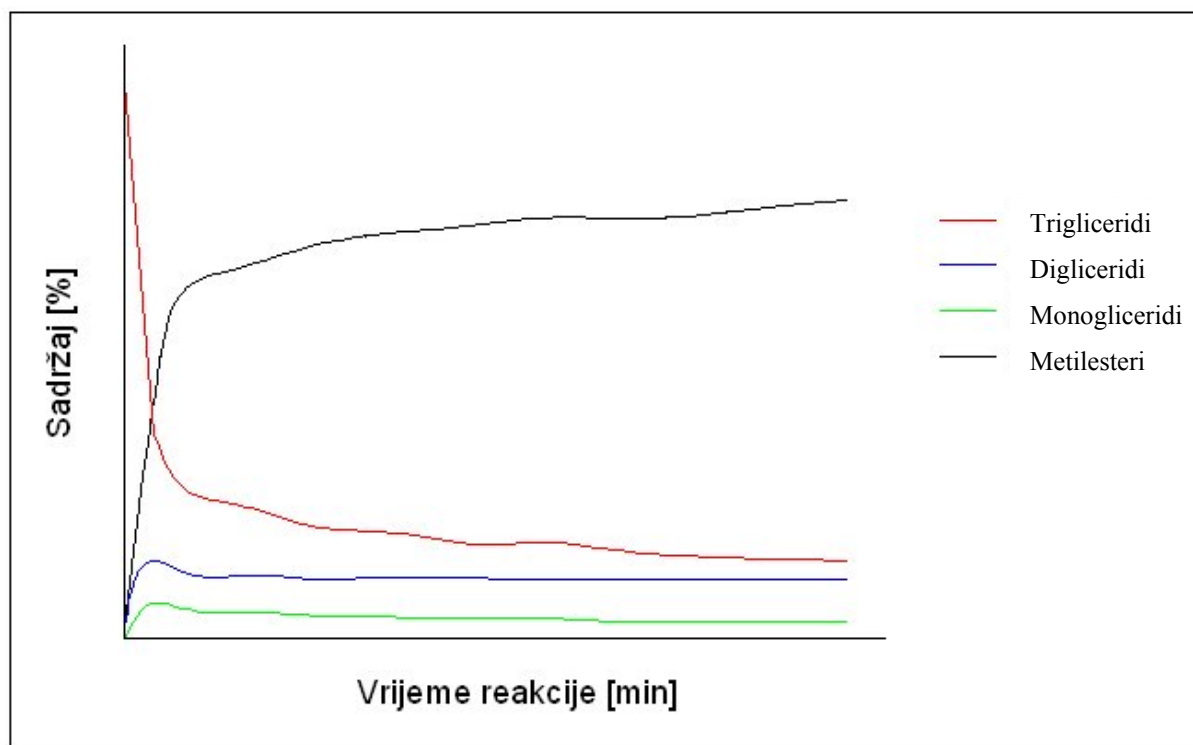
Proces transesterifikacije se sastoji ustvari od tri reverzibilne reakcije, [102] u kojima se molekula triglicerida korak po korak pretvara prvo u diglicerid, zatim u monoglicerid, te na kraju u glicerol. U svakom koraku se potroši jedan g-mol metanola te nastaje jedan g-mol metil estera, kao što je to prikazano u izrazu (3.7). Proces transesterifikacije s metilnim alkoholom (metanolom) naziva se i metanoliza triglicerida. Jedna od prednosti metanolize u usporedbi s procesima transesterifikacije s drugim alkoholima je u činjenici da se dva glavna produkta ove reakcije, glicerol i metil ester masnih kiselina (biodizel), ne mogu miješati tako da tvore zasebne faze, gornju koju čini metil ester masnih kiselina (biodizel), te donju fazu koju čini glicerol. Na takav način dolazi do odstranjivanja glicerola iz reakcijske mješavine što omogućuje visok stupanj pretvorbe reaktanata u biodizel. Stupanj pretvorbe triglicerida u metil ester masnih kiselina (biodizel) može se još više povećati, te istovremeno smanjiti potreban suvišak metanola, ako se metanoliza realizira u dva stupnja. U svakom stupnju reakcije dodaje se dio metanola, te se sloj nastalog glicerola odvađa u svakom stupnju reakcije. Ovo je uobičajen način proizvodnje u većini pogonima za proizvodnju biodizela.



(3.7)

**Ukupna reakcija :**





Slika 3.1: Kinetika reakcije metanolize

Na slici 3.1. prikazana je tipična kinetika reakcije metanolize. Na početku reakcije koncentracija triglicerida kao polaznog materijala brzo se smanjuje, a količina metil estera kao produkta reakcije raste, dok količina monoglicerida i diglicerida doseže maksimum. Profesor Mittelbach i suradnici utvrdili su da je prvi stupanj reakcije najsporiji, gdje u reakciji metanola i triglicerida nastaju digliceridi i metil esteri, dok se ostali stupnjevi reakcije odvijaju puno brže [104]. Za određivanje reda reakcije potrebno je uočiti činjenicu da reakcijska smjesa nije homogena tijekom cijele metanolize. Topivost metanola u uljima i mastima vrlo je mala, tako da na početku procesa metanolize imamo nehomogenu smjesu sa slojem metanola koji se nalazi iznad sloja ulja. Za uspješno odvijanje procesa metanolize potrebno je sve sudionike u reakciji što bolje izmiješati. Metil ester masnih kiselina (biodizel) koji nastaju u reakciji lako se miješaju s metanolom. Tijekom reakcije nastali digliceridi i monogliceridi, te sapuni imaju ulogu emulgatora ulaznih sirovina (reaktanata), te zbog toga reakcijska mješavina nakon kratkog perioda postaje homogena. Kada se nakon određenog vremena oslobodi dovoljna količina glicerola, ponovno se uspostavlja dvofazni sustav, koji se sastoji od gornje faze estera, te donje glicerolske faze. Pokusima je utvrđeno da uslijed postojanja te početne nehomogene smjese, prve količine metil estera nastaju tek nakon par minuta od početka odvijanja procesa. Nakon toga reakcija se odvija prilično intenzivno

(kinetička reakcija drugog reda) nekih deset minuta, kada se proces metanolize drastično usporava. Ovaj fenomen se objašnjava činjenicom što tada dolazi do odvajanja glicerola iz reakcijske smjese, što uzrokuje i odvođenje značajnih količina katalizatora i metanola iz reakcijske zone.

Standardi za biodizel (na primjer EN 14214) dozvoljavaju najviše 0,25 % ukupnog glicerola (glicerina) u biodizelu (tablica 1.2). Što to točno znači? Molekula trioleina jednim se dijelom sastavljena od glicerola, odnosno na molekulu glicerola su kao na osnovu spojene tri molekule oleinske (ili neke druge) masne kiseline. Iz izraza (3.4) slijedi da iz reakcije 1 g-mol trioleina (885,459 g) nastaje 92,097 g glicerola. Iz tih odnosa može se zaključiti da glicerol sačinjava  $92,097/885,459 = 0,104$  odnosno 10,4 % ukupne masa molekule trioleina. Ovaj glicerol se naziva vezani glicerol, jer je kemijski vezan u molekuli trioleina. Vezani glicerol može se nalaziti kemijski vezan u digliceridima i monogliceridima, koji predstavljaju međuspojeve u procesu pretvorbe triglicerida u estere masnih kiselina. Ukupni glicerol u biodizelu sačinjava i vezani glicerol koji je kemijski vezan u nekim spojevima koji su posljedica nepotpune reakcije transesterifikacije kao što su to trigliceridi, digliceridi ili monogliceridi, te slobodni glicerol koji je zaostao u biodizelu nakon odvajanja faza biodizela i glicerola. Dakle, budući da glicerola u trioleinu (općenito to znači u biodizelu) ima 10,4 %, a biodizel može sadržavati ukupnog glicerola najviše 0,25 %, to znači da proces transesterifikacije mora biti  $(10,4-0,25)/10,4 = 97,6$  % dovršen.

### 3.1.2. Alkoholi u procesu transesterifikacije

Najčešće korišteni alkohol u procesu transesterifikacije je metanol zbog svoje relativno niske cijene, te veće reaktivnosti u usporedbi s višim alkoholima. Viša cijena, ali i složeniji procesi proizvodnje biodizela glavni su razlozi što se viši alkoholi ne koriste u proizvodnji biodizela, iako njihovi esteri imaju puno povoljnija niskotemperaturna svojstva u usporedbi s metil esterima.

Korištenjem etanola moguće je proizvesti biodizel (etil ester masnih kiselina) koji bi u potpunosti bio biološko gorivo, ukoliko bi se taj etanol prethodno proizveo procesom fermentacije iz bioloških sirovina (bioetanol).

Prednost korištenja etanola nad metanolom pri proizvodnji biodizela je njegova manja otrovnost, te viša ogrjevna vrijednost proizvedenog biodizela zbog činjenice što molekula etanola ima jedan atom ugljika više od metanola. Proces proizvodnje biodizela s etanolom, tako zvana etanoliza, energetski je zahtjevniji proces, te je složeniji proces razdvajanja



nastalih faza etil estera od faze glicerola. Iz tih razloga se u većini komercijalnih procesa koristi metanol umjesto etanol.

Još jedna prednost pri korištenju metanola je svojstvo metil estera da se ne miješaju s glicerolom, uslijed čega dolazi do jasnog razdvajanja smjese produkata procesa transesterifikacije na dvije faze.

Metanol se može nabaviti u bezvodnom obliku tako da se s njim ne unosi voda u proces transesterifikacije. Osnovne karakteristike metanola (metilnog alkohola) su da ima malu molekulsku masu, hlapljiv je, nema boje i okusa, te ima vrlo slab miris. Pri tlaku od 1 bar isparava na 65 °C. Metanol je zapaljiv i otrovan, te je potreban pojačan oprez u postupanju s njim.

U tablici 3.10. dani su osnovni podaci za alkohole koji se potencijalno mogli koristiti u proizvodnji biodizela.

Tablica 3.10: Osnovni podaci za alkohole

	Formula	Molekularna masa	Temperatura ključanja (°C)	Talište (°C)	Gustoća ( kg/l )
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32.042	65	-93.9	0.7914
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.069	78.5	-117.3	0.7893
1-Propanol	CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	60.096	97.4	-126.5	0.8035
2-Propanol (iso-Propanol)	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	60.096	82.4	-89.5	0.7855
1-Butanol (n-Butanol)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	74.123	117.2	-89.5	0.8098
2-Butanol	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74.123	99.5	-	0.8080
2-Metil-1-propanol (iso-butanol)	CH <sub>2</sub> OH-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	74.123	108	-	0.8018
2-Metil-2-propanol (tert-butanol)	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	74.123	82.3	25.5	0.7887

### **3.1.3. Katalizatori u procesu transesterifikacije**

Proces transesterifikacije triglicerida s alkoholom (metanol) u osnovi se može izvesti i bez korištenja katalizatora, ali pri visokim temperaturama i tlakovima. Diasakou i suradnici su 1998. godine realizirali 85 %-tnu pretvorbu sojinog ulja u metil estere nakon desetsatne reakcije procesa transesterifikacije pri 235 °C i 62 bara. Prednost realizacije procesa transesterifikacije bez katalizatora je dobivanje metil estera visoke čistoće te glicerola bez prisustva sapuna i katalizatora. Tijekom posljednjih godina uvelike se je eksperimentiralo s korištenjem metanola pri nadkritičnim uvjetima bez korištenja katalizatora, ali tako drastični parametri proizvodnje zahtijevaju vrlo skupu proizvodnju. Isti ekonomski razlozi ograničavaju primjenu korištenja skupih enzima kao katalizatora pri proizvodnji biodizela.

Općenito se proces transesterifikacije može izvesti s lužnatim, kiselim ili enzimskim katalizatorima. Enzimski katalizatori su enzimi lipaze iz raznih mikroorganizama. Zbog svoje osjetljivosti na promjene uvjeta pri kojima se odvija reakcija, te na prisutnost određenih nečistoća, kao i složenost procesa gdje se koriste takvi katalizatori, enzimski katalizatori se zasad ne koriste za praktičnu masovnu proizvodnju biodizela.

#### **3.1.3.1. Lužnati katalizatori**

Proces transesterifikacije sa lužnatim katalizatorom uobičajeni je način proizvodnje biodizela iz obrađenih (rafiniranih) biljnih ulja. Kao lužnati katalizatori najčešće se koriste kalij hidroksid (KOH) ili natrij hidroksid (NaOH). Glavna prednost lužnatih katalizatora pri procesu transesterifikacije, u usporedbi s kiselim katalizatorima, je visok stupanj pretvorbe pri relativno niskim parametrima proizvodnje (temperatura i tlak), te relativno kratko vrijeme odvijanja reakcije. Formo je eksperimentalno potvrdio da se pod istim temperaturnim uvjetima, te pri istim koncentracijama katalizatora, proces transesterifikacije odvija približno 4000 puta brže s lužnatim katalizatorom nego u prisutnosti kiselog katalizatora. Osim toga lužnati katalizatori manje su korozivni, te omogućuju upotrebu jeftinijih (INOX) čelika prilikom gradnje uređaja.

Također, proces transesterifikacije uz prisutnost lužnatih katalizatora zahtjeva korištenje puno manje količine (metilnog) alkohola, nego što je to slučaj prilikom korištenja kiselih katalizatora. Zbog toga su smanjeni gabariti reaktorske posude, ali i čitavog sustava povrata metanola.

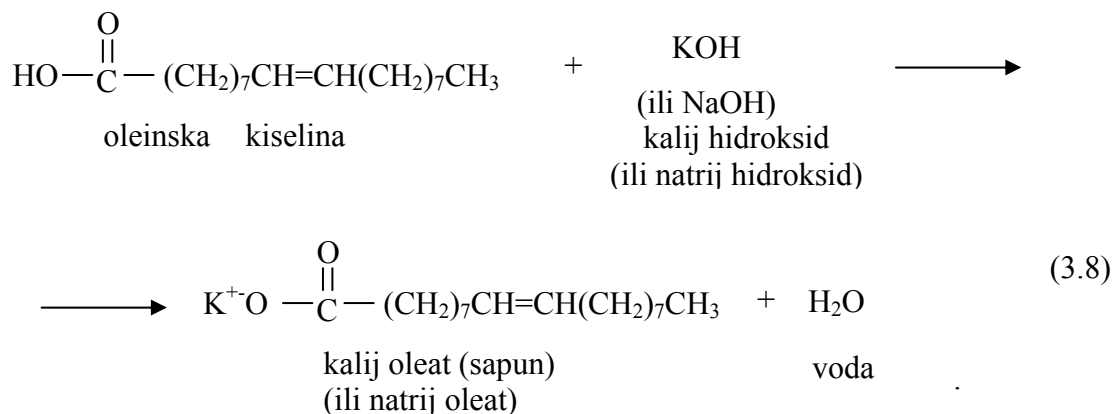
Glavni problem procesa transesterifikacije sa lužnatim katalizatorima je njegova osjetljivost na prisutnost slobodnih masnih kiselina i vode u ulaznoj sirovini. To praktično znači da se

proces transesterifikacije uz prisutnost lužnatih katalizatora optimalno odvija korištenjem visokokvalitetnih obrađenih (rafiniranih) biljnih ulja, koja se odlikuju niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina (manje od 1 % masenog udjela, ili kiselinski broj niži od 1 mg KOH/g) i vode, ali im je i cijena adekvatno visoka.

U svim uljima i mastima koje se mogu koristiti za proizvodnju biodizela uvijek su prisutne određene količine slobodnih masnih kiselina i vode. Upravo prisutna količina slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti određuje kvalitetu te sirovine s obzirom na mogućnost njene pretvorbe u biodizel procesom transesterifikacije uz prisutnost lužnatih katalizatora, a time i njenu cijenu. Kada se u procesu transesterifikacije uz prisutnost lužnatih katalizatora koriste jeftinije ulazne sirovine, kao na primjer otpadno jestivo ulje, koje ima veći sadržaj slobodnih masnih kiselina (od 2 % do 8 % masenog udjela) i vlage (do 5 % masenog udjela), potrebna je predobrada ulaznih sirovina. Kod manjih koncentracija slobodne masne kiseline mogu se odvojiti iz ulazne sirovine dodavanjem vodene otopine KOH (ili NaOH) i glicerola. Pri većim koncentracijama slobodnih masnih kiselina u ulaznoj sirovini preporuča se predobrada esterifikacijom slobodnih masnih kiselina s metanolom uz prisustvo kiseline kao katalizatora.

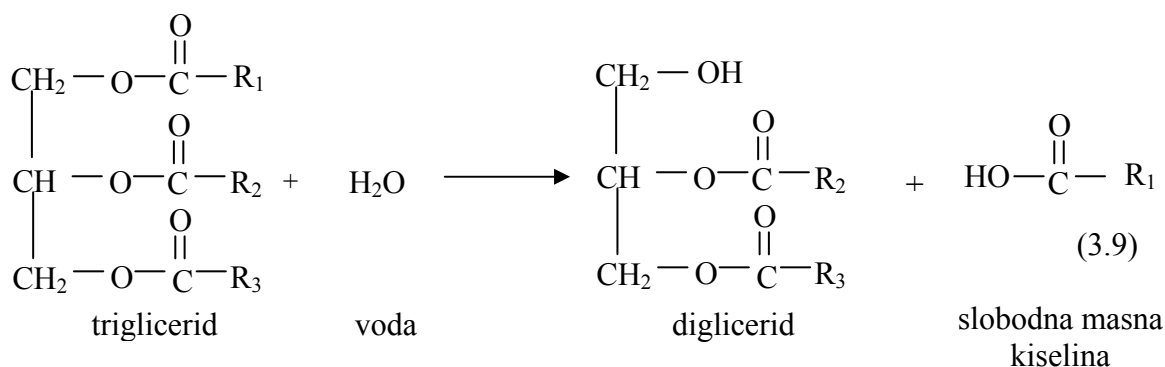
Većina komercijalnih postrojenja za proizvodnju biodizela koriste homogeni lužnati katalizator. Kao što je već napomenuto, zbog svoje povoljne cijene i jednostavnosti rukovanja najčešće se koriste kalij hidroksid (KOH) i natrij hidroksid (NaOH). Ako se KOH ili NaOH otope u alkoholu, nastala otopina sadrži u ravnoteži hidroksidne i alkoksidne ione. Uslijed brzog odvajanja glicerinske faze, u procesu transesterifikacije s metanolom uz prisustvo lužnatih katalizatora, veći dio hidroksida odvaja se iz reakcijske mješavine, tako da nastali metil esteri ne mogu doći u dodir sa hidroksidima. Kalij hidroksid (KOH) ima prednost naspram natrij hidroksida (NaOH), jer kalij hidroksid ubrzava odvajanje faza (glicerola i biodizela) na način da povećava gustoću sloja glicerola pošto on ima veću molekularnu masu. Također je utvrđeno da pri korištenju kalij hidroksida dolazi do otapanja manje količine nastalih metil estera u glicerolskoj fazi, što doprinosi manjem gubitku metil estera u procesu. Prednost natrij hidroksida kao katalizatora je u njegovoj povoljnijoj cijeni. Optimalna koncentracija kalij hidroksida ili natrij hidroksida kreće se u rasponu od 0,5 do 1,0 % od težine ulja. Veća količina slobodnih masnih kiselina u ulaznoj sirovini (do 5 % masenog udjela) može se kompenzirati dodavanjem većih količina KOH ili NaOH. Ta se količina katalizatora treba izračunati, jer u suprotnom prevelika koncentracija katalizatora povećava topivost metil estera u glicerolskoj fazi, tako da značajna količina metil estera (biodizela) zaostane u sloju glicerola nakon razdvajanja faza.

Ako neko ulje sadrži određenu količinu slobodnih masnih kiselina, kao na primjer oleinsku kiselinu, KOH ili NaOH umjesto da kataliziraju proces transesterifikacije, mogu reagirati s oleinskom kiselinom, ili s drugim prisutnim masnim kiselinama, te tada nastaju sapuni, kako je to prikazano u izrazu (3.8).



Ovakva reakcija je nepoželjna iz razloga što ona veže dio katalizatora i to u obliku koji ne doprinosi ubrzanju procesa transesterifikacije. Suvišak sapuna u procesu može onemogućiti daljnje dobivanje biodizela, prvenstveno može zaustaviti razdvajanje glicerola i biodizela, te može stvarati probleme i prilikom pranja biodizela vodom (u slučaju mokrog pranja biodizela).

Prisustvo vode u ulju ili masti također predstavlja problem. Pogotovo pri povišenim temperaturama, voda sudjeluje u procesu hidrolize triglicerida gdje nastaju digliceridi te nastaje i slobodna masna kiselina. U izrazu (3.9) je dana tipična reakcija hidrolize triglicerida. Nastala slobodna masna kiselina u prisutnosti KOH ili NaOH tvori sapune, kako je to prikazano u izrazu (3.8). Prisustvo vode u ulju općenito se manifestira prekomjernim nastajanjem sapuna kao nusreakcije. Sapuni zasićenih masnih kiselina se skrućuju kod temperature okoline, tako da se reakcijska mješavina s previše sapuna može početi gelirati, te nastaje polukruta masa koju je vrlo teško razdvojiti

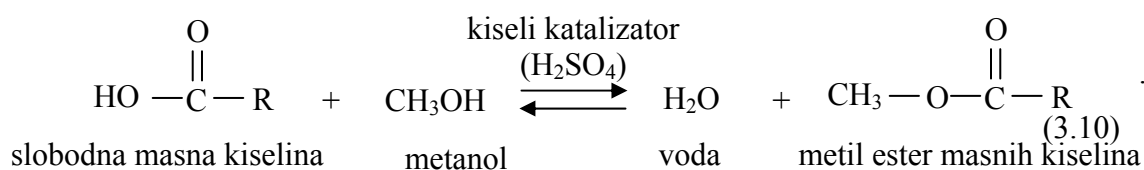


### 3.1.3.2. Kiseli katalizatori

Proces transesterifikacije uz prisustvo kiselih katalizatora puno je sporiji proces u usporedbi s procesom transesterifikacije uz prisutnost lužnatih katalizatora, zahtjeva više radne temperature i tlakove, te se koriste veće količine alkohola. Još jedan nedostatak upotrebe kiselih katalizatora, koji je vjerojatno posljedica visokih radnih temperatura, je povećano nastajanje neželjenih sekundarnih produkata, kao što su dialkil eteri ili glicerol eteri. Prisustvo i najmanjih količina vode (manje od 0,5 % masenog udjela) u ulaznoj sirovini, može značajno smanjiti stupanj pretvorbe sudionika reakcije u metil estere.

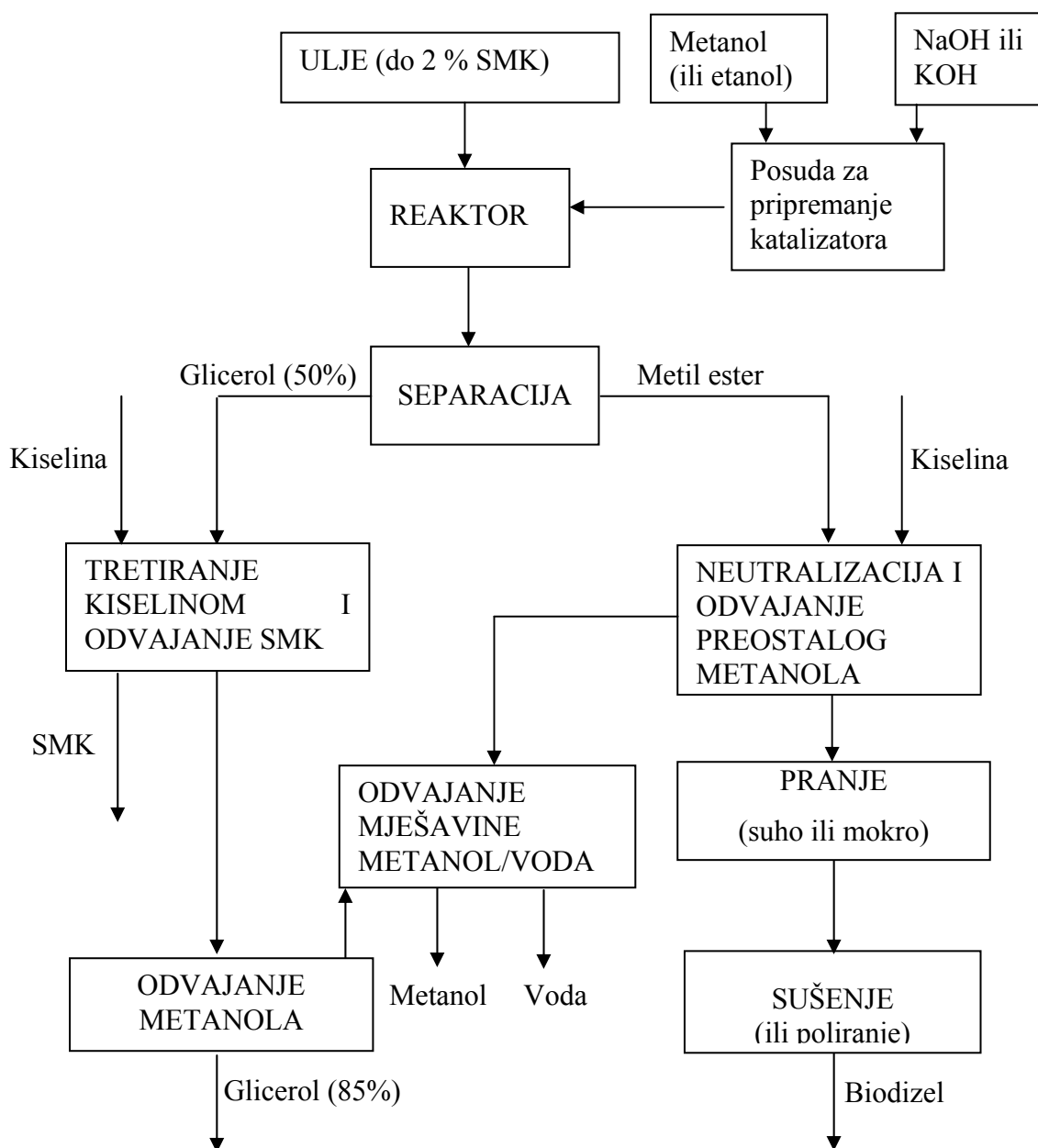
Iz navedenih razloga proces transesterifikacije uz prisustvo kiselih katalizatora se ne koristi kao samostalni proces u industrijskoj proizvodnji biodizela. Međutim ovaj proces često se koristi kao predproces u kojem se esterificiraju slobodne masne kiseline (proces esterifikacije) prisutne u ulaznoj sirovini, nakon čega slijedi uobičajeni proces transesterifikacije uz prisustvo lužnatih katalizatora. Također se ovim načinom obrađuju slobodne masne kiseline koje su dobivene iz sapuna koji su nastali tijekom procesa transesterifikacije s lužnatim katalizatorom, ili iz sapuna nastalih u procesu predobrade otpadnog jestivog ulja odvajanjem slobodnih masnih kiselina korištenjem lužina i glicerola.

Korištenje kiselih katalizatora u procesu esterifikacije slobodnih masnih kiselina koje se nalaze u uljima i mastima, omogućuje predobradu sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina. Proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina uz korištenje kiselih katalizatora dan je izrazom (3.10)



Kiseli katalizator koji se najčešće koristi u praksi je koncentrirana sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Njene prednosti su relativno niska cijena, te svojstvo higroskopnosti, što je naročito važno jer se tako prilikom esterifikacije slobodnih masnih kiselina odstranjuje oslobođena voda iz reakcijske mješavine. Nedostatci su njena korozivnost, tendencija da napada dvostruke veze u nezasićenim masnim kiselinama, te činjenica da koncentrirana sumporna kiselina može stvarati tamniju boju proizvedenog metil estera. Mogu se koristiti i različite sulfonske kiseline. One imaju manju katalitičku aktivnost od koncentrirane sumporne kiseline, međutim stvaraju manje problema pri rukovanju i ne napadaju dvostruke veze u ulaznoj sirovini.

---



Slika 3.2. Principijelna shema industrijske proizvodnje biodizela koja koristi proces transesterifikacije uz korištenje lužnatih katalizatora. (SMK – slobodne masne kiseline)

### 3.1.4. Tehnološki procesi u proizvodnji biodizela

#### 3.1.4.1. Proces transesterifikacije

Prethodno opisani kemijski procesi tvore osnovu industrijske proizvodnje biodizela. Usko su povezani način proizvodnje i kvaliteta proizvedenog biodizela. Principijelna shema industrijske proizvodnje biodizela koji kao osnovu koristi proces transesterifikacije uz korištenje lužnatih katalizatora dana je na slici 3.2.

Ovakav proces pogodan zahtjeva ulazne sirovine koje imaju nizak sadržaj slobodnih masnih kiselina i vode. U tu kategoriju ubrajaju se obrađena (rafinirana) ulja, kao na primjer repičino ulje. Ukoliko sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) ima značajan udio u ulaznoj sirovini, kao što je to slučaj kod otpadnog jestivog ulja, nužna je predobrada na primjer korištenjem procesa esterifikacija slobodnih masnih kiselina s metanolom uz prisutnost kiselih katalizatora. Nakon ovakve predobrade slijedi proces transesterifikacije uz prisustvo lužnatih katalizatora.

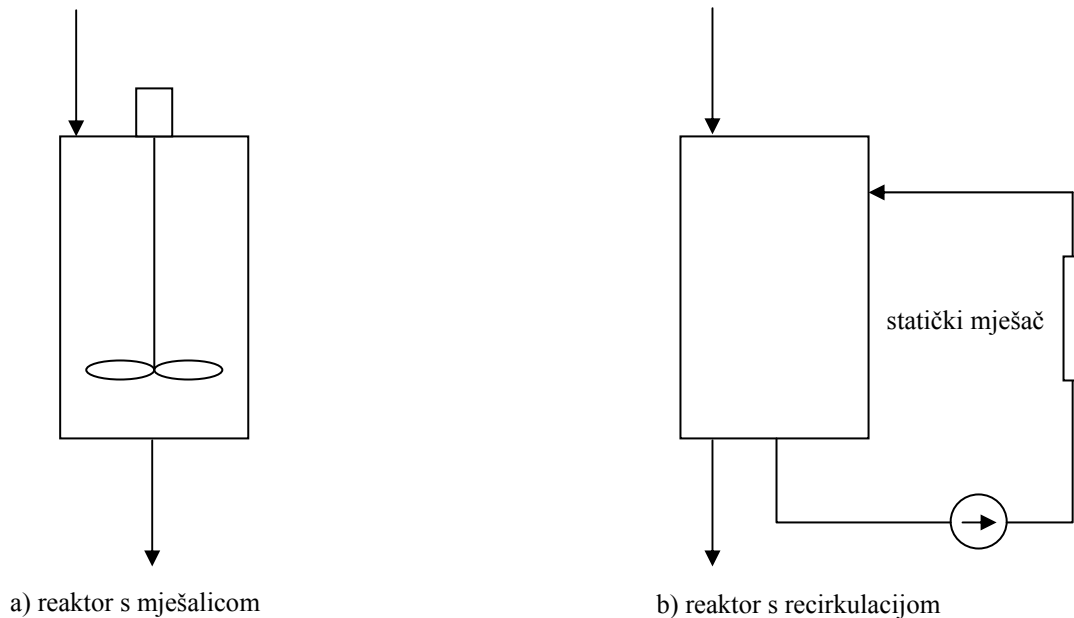
Sirova ulja se obrađuju odnosno rafiniraju kako bi se uklonile nečistoće (fosfati, slobodne masne kiseline, voskovi i boje). Rafiniranje ulja sastoji se od više koraka. Prvi korak pročišćavanja ulja predstavlja postupak degumiranja gdje se uklanjaju fosfati (gume). Ovaj postupak provodi se dodavanjem vode ulju pri temperaturi od 60 do 90 °C nakon čega slijedi centrifugalno odvajanjem vode iz pročišćenog ulja. Naredni korak obrade ulja je neutralizacija ulja s lužinama, gdje se otklanja (užegli) miris slobodnih masnih kiselina. Izbjeljivanje i deodorizacija su metode za uklanjanje boje i mirisa iz ulja. Postupak izbjeljivanja provodi se dodavanjem silikagela ili aktivnog ugljena. Mirisi se odvajaju destilacijom ulja pomoću vodene pare. Postupkom dehidracije ili sušenja ulja uklanjaju se tragovi vode prisutni u uljima.

Kako se može vidjeti na slici 3.2. alkohol (najčešće metanol), (predobrađeno) ulje i lužnati katalizator (KOH ili NaOH) pune se u reaktor, gdje uz intenzivno miješanje pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 60 °C kemijski reagiraju u trajanju od 30 minuta do 1 sat. Uobičajeni postupak je da se prethodno u zasebnoj posudi pripremi otopina lužnatog katalizatora (KOH ili NaOH) i metanola. Međusobnom reakcijom nastaju metoksidi (ili metilati) i voda, kako je prikazano izrazom (3.11). Tijekom ove reakcije nastaje 0,45 grama vode po jednom gramu NaOH, što može izazvati formiranje sapuna prema mehanizmu koji je ranije opisan (izrazi 3.8 i 3.9)

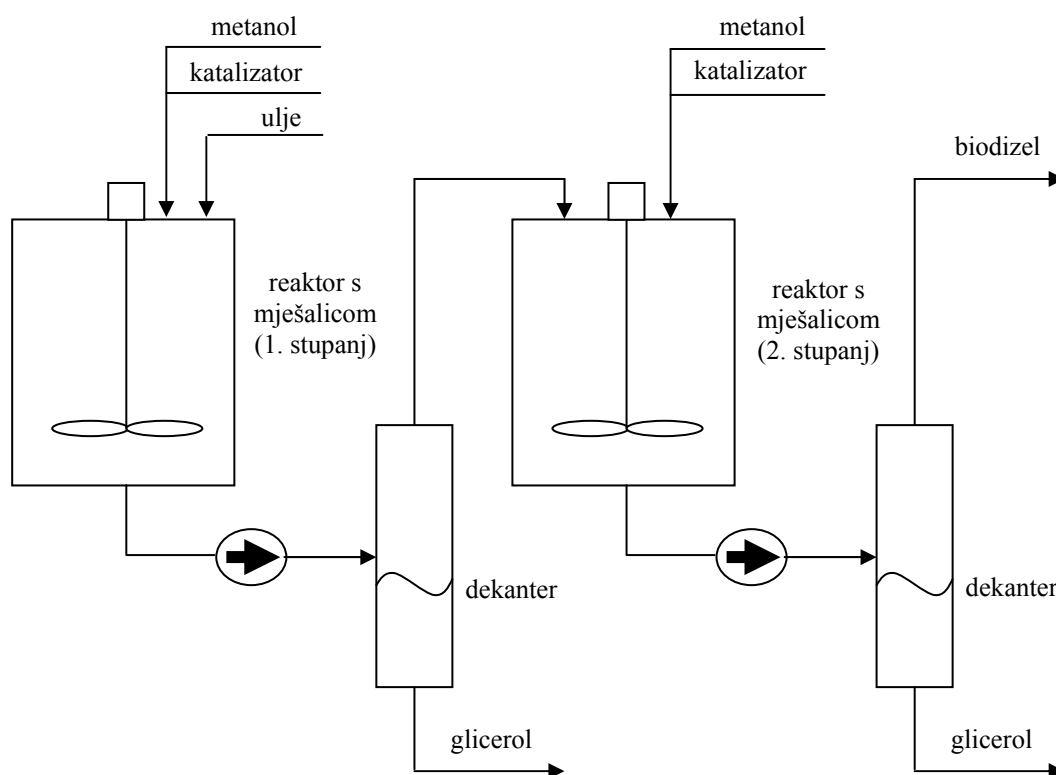




U manjim postrojenjima koriste se šaržni ili diskontinuirani reaktori, čije su principijelne sheme prikazane na slici 3.3. U većim postrojenjima najčešće se koriste kontinuirani procesi proizvodnje biodizela u kontinuiranim reaktorima sa miješalicom ili cijevnim reaktorima. Proces transesterifikacije najčešće se realizira u dvostupanjskim kontinuiranim reaktorima sa miješanjem, gdje se 80 % predviđene količine alkohola i katalizatora dodaje u prvom stupnju reakcije. Izlazni tok iz prvog stupnja (reaktora) prvo prolazi fazu odvajanja nastalog glicerola, a onda ulazi u drugi stupanj reakcije [103]. U drugom kontinuiranom reaktoru s miješanjem dodaje se preostalih 20 % metanola i katalizatora. Ovakav sustav proizvodnje biodizela omogućuje viši stupanj pretvorbe ulaznih sirovina u biodizel, te korištenje manje količine alkohola u usporedbi s jednostupanjskim sustavima. Na slici 3.4. prikazan je dvostupanjski sustav kontinuiranih reaktora s miješanjem.



Slika 3.3. Principijelna shema šaržnih ili diskontinuiranih (batch) reaktora.



Slika 3.4. Principijelna shema dvostupanjskog sustava kontinuiranih reaktora s miješanjem

Homogenizacija reakcijske smjese (metanol, ulje i lužnati katalizator) ključni je parametar za brzinu odvijanja procesa transesterifikacije. Zbog slabe topivosti metanola u ulju i mastima reaktanti na početku procesa tvore nehomogeni sustav u kojemu se u gornjoj fazi nalazi metanol, a u donjoj ulje. Homogenizaciju reakcijske smjese u reaktorima moguće je realizirati na više načina. Najčešće se koriste snažne miješalice (broj okretaja iznad 600 okretaja u minuti) gdje se snažnim i temeljitim miješanjem komponenata vrši homogenizacija ulaznih sirovina, što se pokazalo uspješnim kako za šaržni tako i za kontinuirani način proizvodnje biodizela. Istovjetni rezultati dobivaju se korištenjem recirkulacije reaktanata, te finim miješanjem u specijalnim statičkim mješačima. Upotrebom niskofrekventnog ultrazvučnog zračenja također se stvara fina emulzija ulja i alkohola. Opsežna istraživanja usmjerena su ka korištenju hidrodinamičke kavitacije, te drugih metoda za intenziviranje procesa transesterifikacije.

Osim klasičnih izvedbi reaktorskih posuda kao sustavi za intenziviranje miješanje ulaznih sirovina u praksi se koriste i cijevni reaktori. U ovakvim reaktorima ulazne sirovine putujući kroz reaktor se intenzivno miješaju te dolazi do intenzifikacije reakcije reaktanata. Duljina

cijevi tako je dimenzionirana da nakon izlaska reakcijske smjese iz cijevi imamo skoro završenu reakciju transesterifikacije.

Ako se proces transesterifikacije odvija u nekoliko stupnjeva (obično dva ili tri reaktora u nizu), nužno je nakon svakog od tih stupnjeva odvojiti fazu koja sadrži glicerol, te je ukloniti iz reakcijske smjese. Kada se kao reaktant koristi metanol, odvajanje faza odvija se spontano, odnosno nakon određenog vremena dolazi do taloženja odnosno odvajanja faze koja sadrži glicerol od faze koja sadrži metil estere. Proces odvajanja faza zasniva se na činjenici da se metil esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol (ili glicerol) međusobno vrlo slabo miješaju, te da postoji značajna razlika u gustoći između tih faza. Metil esteri masnih kiselina (biodizel) imaju gustoću od 0,885 g/l, dok faza glicerola ima gustoću od približno 1,05 g/l (gustoća čistog glicerola iznosi 1,26 g/l), a ovisi o količini otopljenog metanola, vode i katalizatora u glicerolu. Ova razlika gustoća omogućuje upotrebu gravitacijskih tehnika za razdvajanje ovih dvaju faza.

Brzina procesa razdvajanja faza metil estera i glicerola ovisi od više utjecajnih činioca. Hlađenjem smjese pospješuje se razdvajanje faza. Intenzivno miješanje reaktanata, koje se provodi u cilju homogenizacije reakcijske smjese, ima za posljedicu da je glicerol dispergirani u reakcijskoj mješavini u vrlo malim kapljicama. Zbog takve dispergiraniosti glicerola potrebno je nekoliko sati da dođe do potpunog razdvajanja faza, preporuka je od 8 do 10 sati. Zbog te činjenice preporučuje se da se intenzitet miješanja smanjuje kako dolazi do napretka procesa transesterifikacije, jer se na taj način smanjuje vrijeme potrebno za razdvajanje nastalih faza. Što je pH vrijednost bliža neutralnoj vrijednosti to se glicerinska faza brže odvaja od faze biodizela. Kod nekih šaržnih sustava proizvodnje reakcijska mješavina se neutralizira na početku procesa razdvajanja glicerina i metil estera.

Prisutnost značajnijih količina mono- di- i triglicerida u završnoj mješavini dovodi do formiranja sloja emulzije između slojeva glicerina i metil estera. U najgorem slučaju faza metil estera ne zadovoljava normiranu kvalitetu biodizela, te je potrebno ponoviti čitav proces proizvodnje. U takvim slučajevima kada se u završnoj reakcijskoj mješavini pri procesu transesterifikacije pojavljuju značajnije količine mono- di- i triglicerida potrebno je ponovno vrednovati čitav tijek reakcije s ciljem da se utvrdi kakva se poboljšanja moraju provesti s ciljem povećanja stupnja pretvorbe ulazne sirovine u metil estere (biodizel).

Proces transesterifikacije u praksi se provodi sa suviškom alkohola s ciljem da se osigura što potpunija pretvorbe u biodizel, te da se postignu veće brzine odvijanja reakcije. Suvišak alkohola raspodjeljuje se između faze estera (cca. 40 %) i faze glicerola (cca. 60 %). Taj alkohol može djelovati kao disperzant za ester u glicerinskoj fazi te za glicerol u fazi estera.

Posljedica toga je potreba za dodatnu obradu produkata reakcije s ciljem da se ostvari normirana kvaliteta biodizela.

U praksi se najčešće koriste mehanički načini razdvajanja faza u što se ubrajaju gravitacijski dekanteri (sa ili bez koalesencijskih filtera) te centrifuge.

Funkcioniranje gravitacijskih dekantera zasniva se na razlici gustoća faza i na vremenu potrebnom za razdvajanje faza. Glavni faktor za dimenzioniranje gravitacijskih dekantera je vremenski interval potreban za potpuno razdvajanje faza. Taj faktor te veličina protoka faza koje se razdvajaju odlučujući su za određivanje veličine dimenzija ovakvih uređaja. Gravitacijski dekanteri izvode se u horizontalnoj i vertikalnoj izvedbi. Za što uspješnije razdvajanje faza estera i glicerola preporuča se da promjer uređaja bude manji, a visina (ili duljina) uređaja da bude veća. Zahtijevani odnos promjera dekantera i visine (ili duljine) dekantera kreće se u omjeru od 5 do 10.

Temperatura fluida u dekanteru utječe na topivost alkohola u obje faze, te na viskoznost faza. Previsoka temperatura u dekanteru može dovesti do isparavanja suviška alkohola što potencijalno može ograničiti istjecanje faze metil estera iz uređaja. S druge strane preniska temperatura povećava viskoznost obje faze. Povećanje viskoznosti može uzrokovati sporiji proces razdvajanja faza.

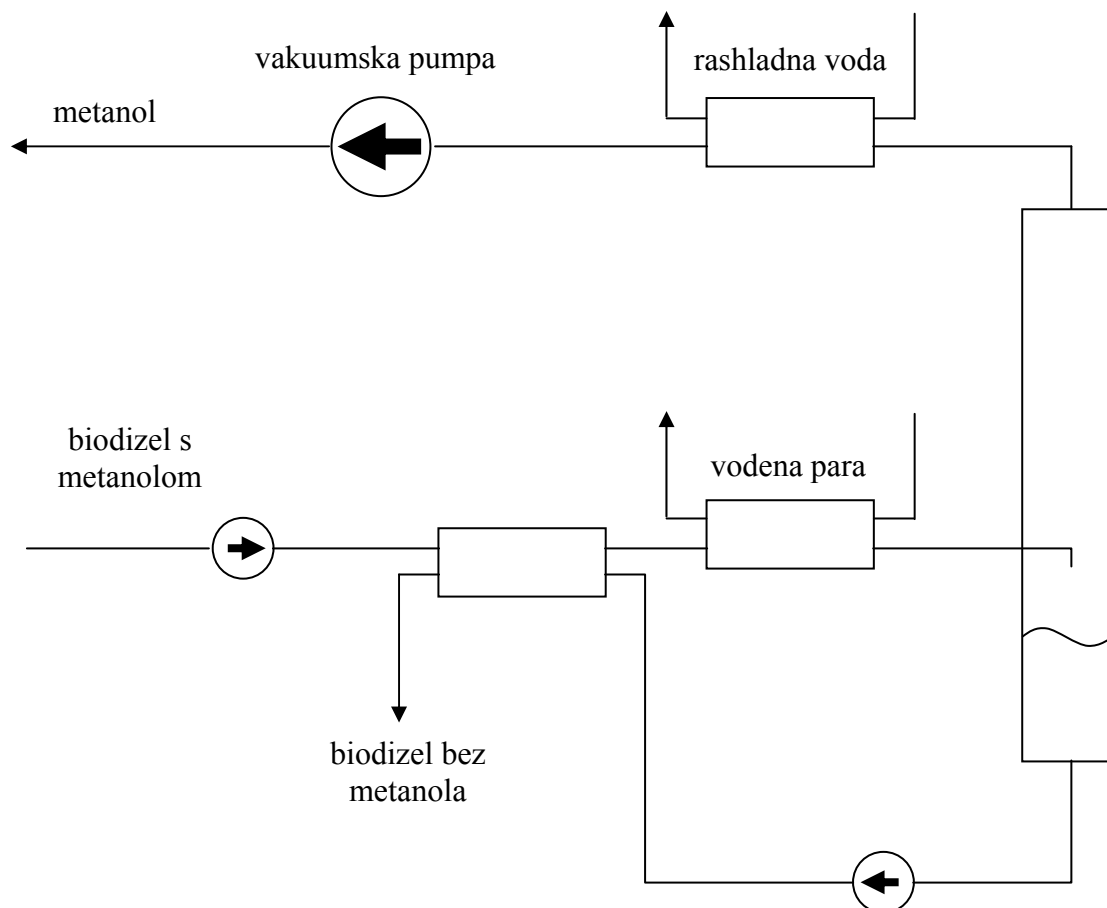
Neka kontinuirana postrojenja za proizvodnju biodizela koriste centrifuge za brzo razdvajanje faza estera i glicerola. U centrifugi se stvara umjetno gravitacijsko polje rotacijom fluida velikim brzinama. U centrifugama se razdvajanje faza realizira trenutno. Veliki nedostatak centrifuga su njihova visoka cijena koštanja te potreba za opsežnim, preciznim, a time i skupim, godišnjim održavanjem.

Gravitacijski dekanteri općenito se češće koriste u praksi zbog svoje niske cijene te minimalnih troškova održavanja. U tablici 3.11. dana je usporedba između gravitacijskih dekantera i centrifuga.

Tablica 3.11: Usporedba između gravitacijskih dekantera i centrifuga

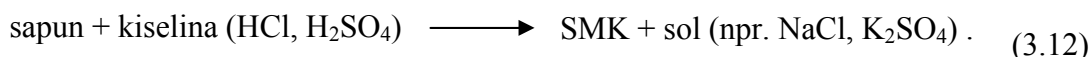
	Dekanter	Centrifuga
Kvaliteta odvajanja faza	visoka	visoka
Brzina odvajanja faza	velika	velika
Potrošnja energije	mala	umjerena
Kapacitet (l/danu)	do 20000,00	velik
Sigurnost od eksplozije	da	s-izvedba
Potreban prostor za ugradnju	velik	mali
Cijena koštanja	niska	visoka
Održavanje	lagano	zahtjevno
Pokretni dijelovi	niti jedan	velik broj

Kako je prikazano na slici 3.2. nakon separacije faza slijedi čišćenje svake od faza. Faza metil estera nakon odvajanja od glicerinske faze podvrgava se procesu odvajanja metanola, nakon koje slijedi postupak neutralizacije biodizela. Povrat metanola provodi se zbog visokih cijena koštanja metanola kao sirovine, pa povrat suviška metanola natrag u proces uvelike smanjuje cijenu proizvodnje biodizela. Metanol se odvaja iz biodizela u isparivačima s padajućim filmom ili u vakuumskim (flash) isparivačima metanola, čija je principijelna shema prikazana na slici 3.5.



Slika 3.5. Principijelna shema odvajanja metanola iz biodizela pomoću vakuumskog (flash) isparivača metanola

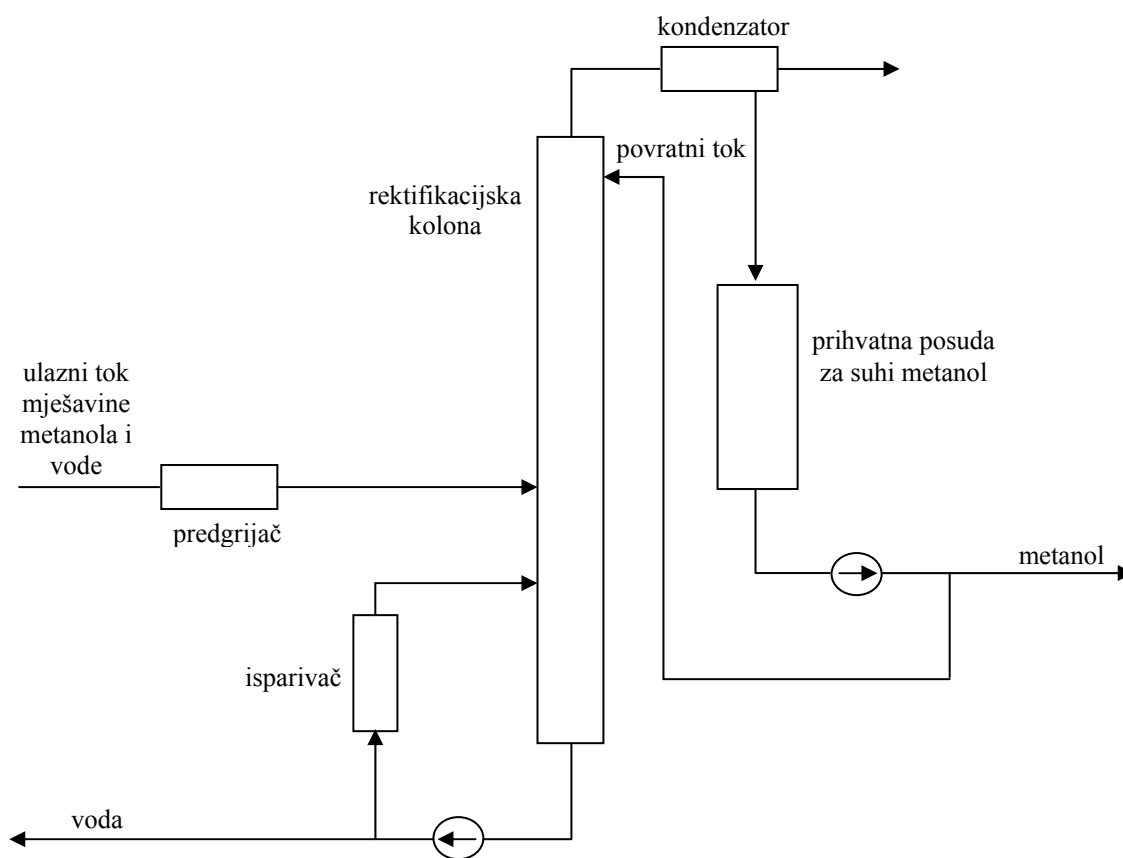
Postupak neutralizacije biodizela provodi se prije postupka mokrog pranja biodizela vodom. Kiselina se dodaje u metil ester s ciljem da se neutralizira ostatak katalizatora te da se razdvoji svaki sapun nastao tijekom reakcije transesterifikacije. Sapuni (natrijevi ili kalijeви) reagiraju s kiselinom (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tako da nastaju soli (npr. NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) topive u vodi te slobodne masne kiseline, kako je to prikazano u izrazu 3.12



Soli se odvajaju tijekom pranja biodizela vodom dok slobodne masne kiseline ostaju u biodizelu. Neutralizacija prije pranja biodizela reducira potrebnu količinu vode te smanjuje potencijal stvaranja emulzije kada se voda za pranje doda biodizelu.

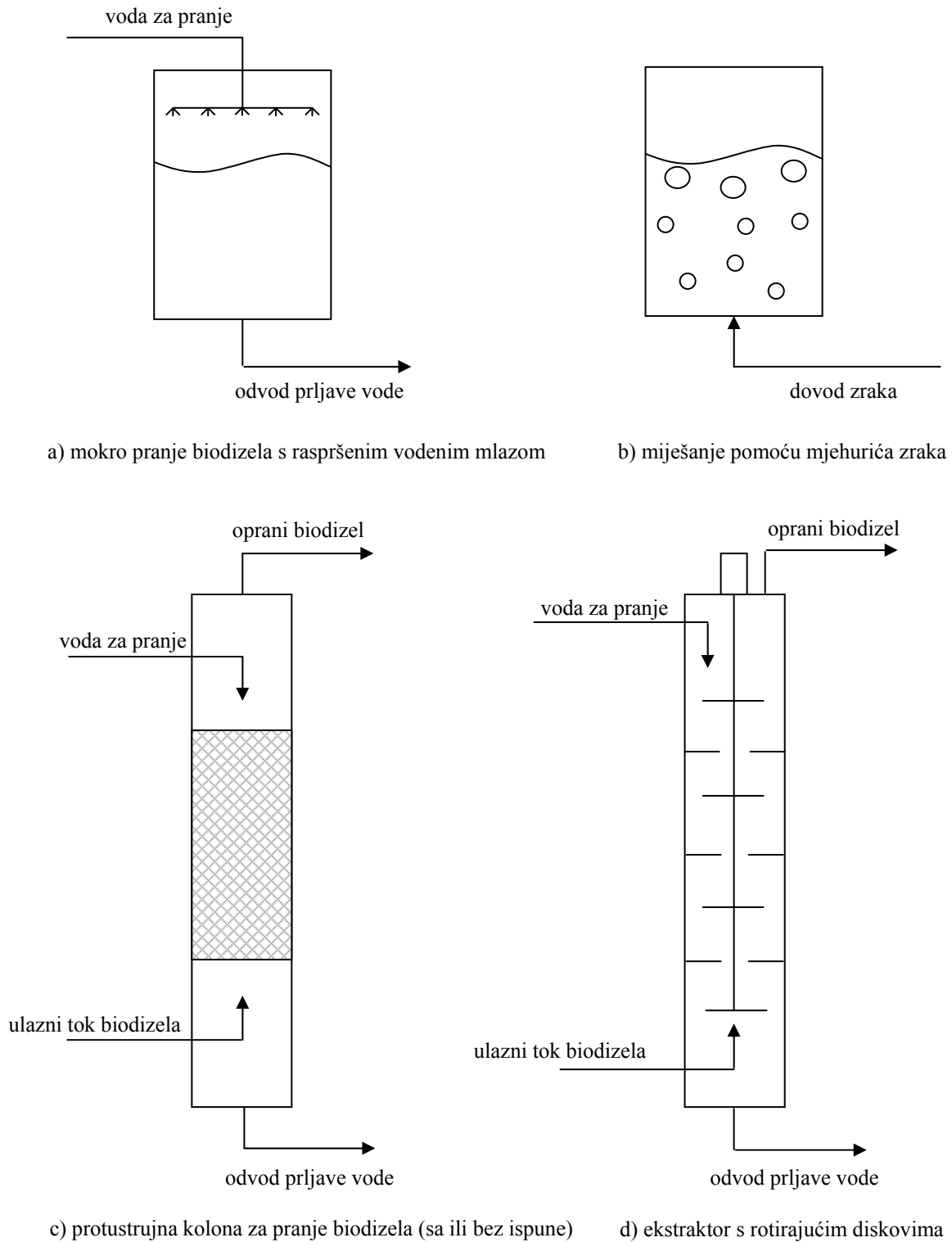
Pranje biodizela vodom ima za cilj odstranjivanje ostataka katalizatora, sapuna, soli, metanola ili slobodnog glicerola iz biodizela. Nakon procesa pranja voda zaostala u biodizelu odvaja se isparivačima pod vakuumom (flash destilacija).

U nekim procesima metanol se odvaja u procesu pranja vodom te se naknadno odvaja iz otpadne vode procesom rektifikacije, kako je to prikazano u principijelnoj shemi na slici 3.6.



Slika 3.6. Shematski prikaz procesa rektifikacije metanola i vode

U procesu pranja biodizela vodom koristi se topla voda s ciljem da se spriječi obaranje estera zasićenih masnih kiselina, te da se uspori formiranje emulzija koristeći polaganu tehniku pranja. Voda za pranje biodizela mora biti omekšana s ciljem da se izbjegne kontaminacija kalcijevim i magnezijevim ionima. Isto tako odvajanjem iona željeza i bakra iz vode za pranje eliminira se izvor katalizatora koji mogu smanjiti stabilnost biodizela tijekom skladištenja.



Slika 3.7: Pranje biodizela vodom

Kod diskontinuiranih sustava za pranje biodizela s vodom pranje se izvodi pomoću finog raspršivanja vode sapnicama iznad biodizela, kako je to prikazano na slici 3.7a. Nekad se miješanje vode za pranje i biodizela pospješuje propuštanjem mjehurića zraka kroz sloj biodizela (slika 3.7b). Nakon nekog vremena odvoji se sloj otpadne vode za pranje na dnu posude za pranje iznad koje pliva sloj opranog biodizela. Nakon odvajanja sloja otpadne vode za pranje postupak se ponavlja još najmanje dva puta. Odvajanje biodizela i vode vrlo je čisto i kompletno. Međutim ravnotežna topivost vode u biodizelu veća je od dozvoljene koncentracije vode u biodizelu propisane standardima za biodizel (EN 14214). Zbog toga u biodizelu nakon postupka pranja s vodom ima veća količina zaostale vode od one dozvoljene standardima za ovu vrstu goriva.

Postoje i kontinuirani sustavi za mokro pranje biodizela i to pomoću protustrujne kolone (sa ili bez ispune) prikane na slici 3.7c te pomoću ekstraktora sa rotirajućim diskovima prikazanog na slici 3.7d [103].

Za odvajanje suviška vode iz biodizela nakon pranja s vodom koriste se u pravilu postupci vakuumske sušenja goriva. Takvi uređaji mogu biti šaržnog ili kontinuiranog karaktera. Obilježje takvih sustava je da takvi uređaji rade pod vakuumom što omogućuje da voda isparava kod relativno niskih temperatura. Ako bi se isparavanje vode odvijalo kod relativno visokih temperatura moglo bi doći do pojave tamne boje goriva što je znak da je došlo do polimerizacije polinezasićenih metil estera.

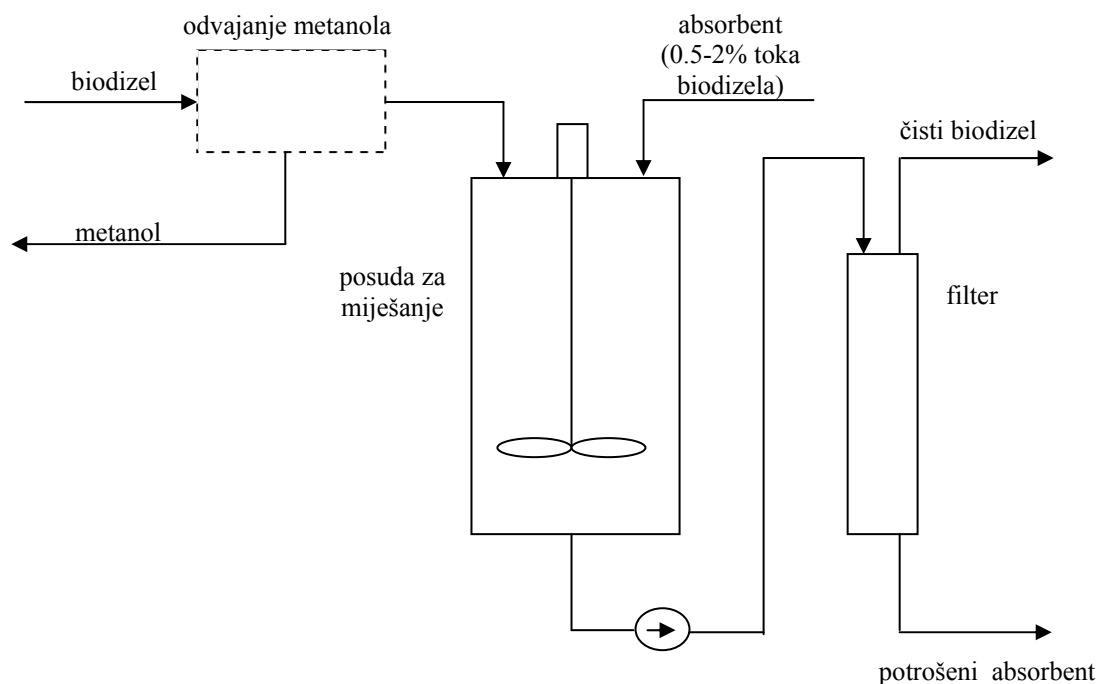
Osim procesa mokrog pranja biodizel može biti podvrgnut procesima suhog pranja. Glavna karakteristika ovih procesa pranja je ta što se ne koristi voda kao sredstvo za pranje, što je glavna prednost ovih procesa, jer se na takav način ne proizvode velike količine otpadnih voda.

Postoje specijalni absorbenti koji selektivno absorbiraju hidrofilne materijale kao što su to glicerol, mono- i digliceridi. Magnesol je tipični predstavnik absorbera koji se koristi za suho pranje biodizela. U neobrađeni biodizel, nakon odvajanja metanola, umješava se odgovarajuća količina absorbenta. Nastala smjesa se dobro promiješa. Nakon toga slijedi postupak filtracije gdje se odvaja absorbent zajedno sa štetnim tvarima iz biodizela. Zaostali absorbent je otpadna tvar koja se mora na odgovarajući način zbrinuti. Postupak suhog pranja biodizela prikazan je na slici 3.8. Ovakav sustav pranja biodizela u praksi se najčešće koristi u malim diskontinuiranim pogonima. Iza suhog pranja biodizela absorbentima obavezno je provesti mikrofiltraciju biodizela što se u praksi naziva poliranjem biodizela.

Korištenje vakuumske destilacije kao završnog postupka čišćenja biodizela ima odgovarajuće prednosti. Na ovaj način se između ostalog provodi i deodorizacija, te se odvajaju i drugi



minorni spojevi, što može imati odgovarajuće prednosti pri proizvodnji biodizela iz sirovina kao što su to na primjer mast iz mastolova.



Slika 3.8. Principijelna shema postupka suhog pranja biodizela pomoću absorbentata

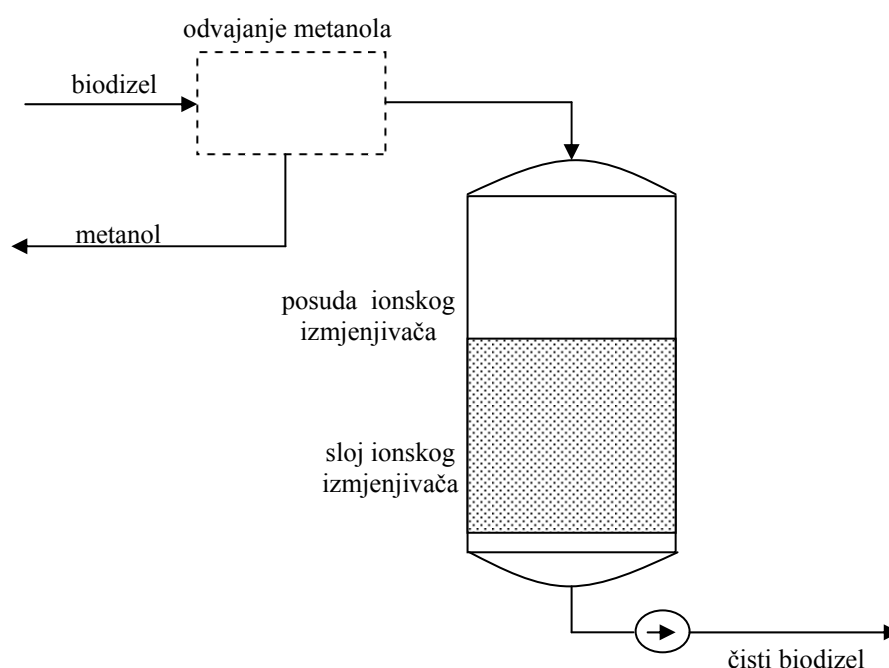
U novije vrijeme neki su proizvođači ionskih masa razvili posebne ionske mase za suho pranje biodizela. Takvi ionski izmjenjivači odvajaju zaostale količine katalizatora (KOH ili NaOH) poznatom tehnikom ionske izmjene, dok se sapuni, gliceroli i metanoli absorbiraju u poroznoj “spužvastoj” strukturi molekula ionskog izmjenjivača. Radni vijek ovakvih ionskih masa je oko pet godina, a regeneriraju se metanolom koji se ponovno koristi u proizvodnji. Na slici 3.9. dan je prikaz procesa suhog pranja biodizela pomoću ionskih izmjenjivača.

Postoje i ionski izmjenjivači predviđeni za suho pranje biodizela koji se ne mogu regenerirati. Oni se nakon određenog vremena rada zamjenjuju s novom količinom takvog ionskog izmjenjivača, dok se istrošeni ionski izmjenjivač zbrinjava kao kruti otpad.

Na tržištu su se pojavili i novi tipovi absorbentata baziranih na celulozi koji su posebno razvijeni za čišćenje biodizela. Kroz sloj takvog apsorbenta propušta se, na istovjetan način kao kod ionskih izmjenjivača, tok biodizela te se iz njega odvajaju glicerol, metanol, sapuni i ostaci katalizatora. Jedan kilogram ovakvog absorbera sposoban je pročititi od 350 do 700 litara biodizela. Nakon toga potrebno je zamijeniti postojeći absorber novim, a istrošeni absorber treba se na odgovarajući način zbrinuti. Proizvođači ovakvih absorbera ističu da su

glavna prednost ovakvog načina suhog pranja biodizela niski proizvodni troškovi po litri biodizela.

Ako se primjenjuje suho pranje obavezni zadnji korak obrade biodizela je fina filtracija goriva koja se naziva poliranje. U pravilu se ulazna sirovina od koje se proizvodi biodizel prvo podvrgne filtraciji do finoće čestica od 100  $\mu\text{m}$ . Završno poliranje biodizela podrazumijeva filtraciju goriva kroz filtere finoće 1  $\mu\text{m}$ , te se absorbira i eventualna zaostala voda u gorivu. Preporuka je da se završna filtracija provodi sa ohlađenim gorivom, s ciljem da se filtracijom odvoji i jedan dio zasićenih estera koji su u kristaliziranom stanju.



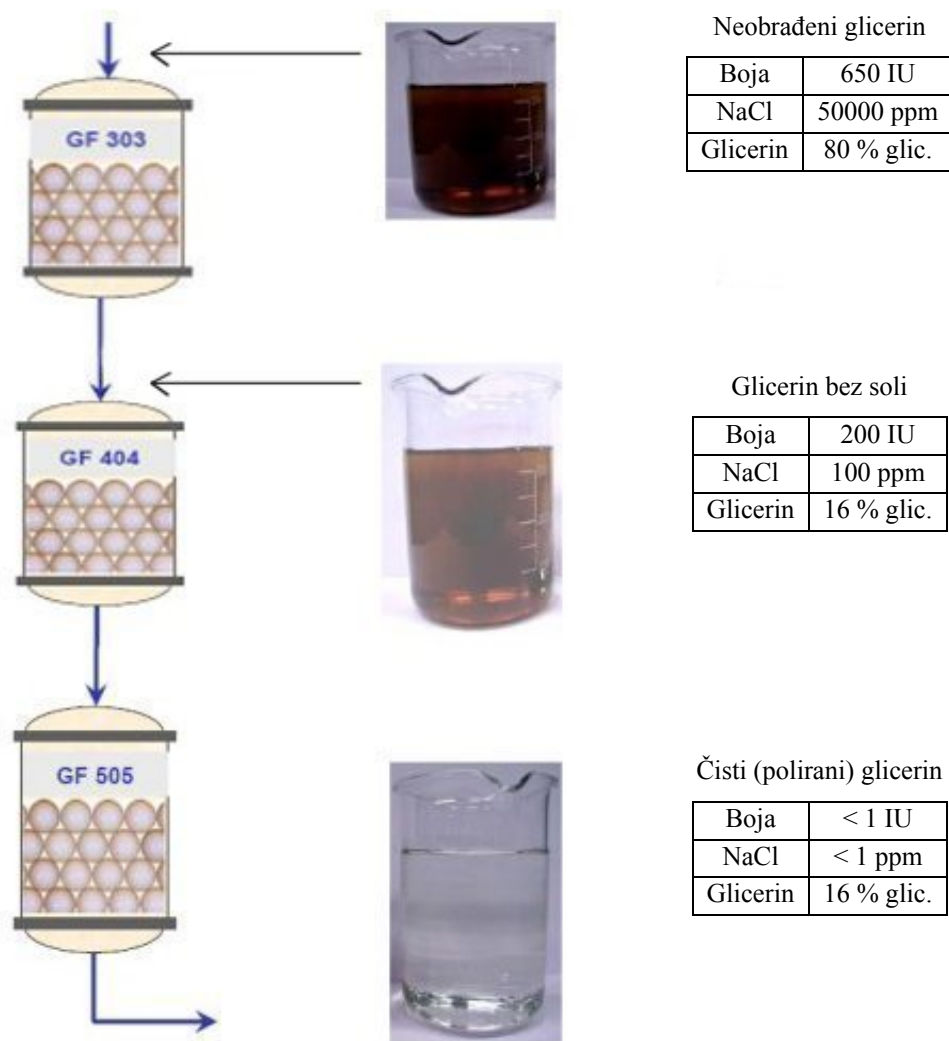
Slika 3.9: Prikaz procesa suhog pranja biodizela pomoću ionskih izmjenjivača

Proizvođači biodizela veliku pažnju posvećuju oksidacijskoj stabilnosti biodizela. Zbog toga što se u biodizelu nalazi veliki broj molekula koje imaju dvostruku vezu on je puno više podložan oksidacijskim procesima nego što je to slučaj sa petrodizelom. Biodizeli koji su proizvedeni od masti imaju manji broj dvostrukih veza, pa su time manje podložni procesu oksidacije, za razliku od biodizela proizvedenih od biljnih ulja. Oksidacijski procesi u biodizelu intenziviraju se pri povećanoj temperaturi te prisustvom zraka. Prisutnost vode također smanjuje životni vijek biodizela. Napredak procesa oksidacije najčešće se mjeri sadržajem peroksida u biodizelu. Postoji veći broj aditiva koji se dodaju s ciljem produžavanja životnog vijeka jestivih ulja, a mogu se koristiti i pri stabiliziranju biodizela.

Namjena druge vrste aditiva je poboljšavanje svojstava biodizela pri niskim temperaturama. Biodizeli koji su proizvedeni od masti imaju manji broj dvostrukih veza što ima za posljedicu da se zamućuju i geliraju pri višim temperaturama nego što je to slučaj s biodizelima proizvedenim od biljnih ulja.

Povrat metanola tijekom proizvodnje biodizela je nužnost pošto se on dodaje u suvišku zbog pospješivanja odvijanja procesa transesterifikacije. Povrat metanola smanjuje troškove proizvodnje biodizela, te eliminira emisiju ove otrovne i zapaljive tvari u okoliš. Metanol ima pri atmosferskom tlaku temperaturu vrenja  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , te je sklon hlapljenju pri sobnoj temperaturi. Metanol se odvaja iz faze metil estera masnih kiselina (biodizela) i iz faze glicerola isparavanjem pri podtlaku te naknadnom kondenzacijom. Druga solucija je odvajanje metanola u isparivačima s padajućim filmom. Metanol se dobro miješa s vodom i glicerolom. Međutim u mastima i uljima topivost mu je relativno mala. Metanol ima veću topivost u biodizelu, ali se ne da potpuno pomiješati s njim. Veća topivost metanola u glicerolu i vodi ima za posljedicu što će on biti prisutniji u toj fazi. Nakon procesa transesterifikacije nastaju faze metil estera masnih kiselina (biodizel) i glicerola (glicerina) u težinskom omjeru od približno 90:10 %, dok je metanol u njima prisutan u težinskom omjeru od približno 40:60 %. Ako metanol ostane tijekom procesa razdvajanja ovih faza on se tada ponaša kao stabilizator faza, te usporava brzinu gravitacijskog razdvajanja faza. Iz ovoga se može zaključiti da je od velike koristi odvojiti metanol prije procesa gravitacijskog razdvajanja faza. Metanol koji je odvojen iz faze metil estera masnih kiselina (biodizela) i iz faze glicerola obično sadrži svu vodu koja je eventualno ušla u proces. Ta se voda mora odvojiti iz metanola prije nego što se metanol ponovno vrati u proces. To se realizira u postrojenju za rektifikaciju metanola i vode, čija principijelna shema je prikazana na slici 3.5. Ako se umjesto metanola koristi etanol ili izopropanol onda je proces rektifikacije vrlo složen pošto oni s vodom čine azeotrope.

Približno 10 % masenog udjela odnosi se na glicerol kao nusproizvod procesa transesterifikacije. Faza glicerola sadrži samo 50 do 60 % glicerola. Ostatak sačinjavaju suvišak metanola, veći dio katalizatora, nastali sapuni u procesu te eventualno ostale nečistoće. U takvom obliku glicerol ima nisku tržišnu vrijednost, ali i eventualno zbrinjavanje može biti složeno. Prisutnost metanola u fazi glicerola postavlja zahtjev da se ona mora tretirati kao opasni otpad.



Slika 3.10: Proces čišćenja glicerola pomoću višestupanjskog sustava ionskih izmjenjivača

Prvi korak u procesu pročišćavanja glicerola najčešće je dodavanje kiseline s ciljem pretvaranja sapuna u slobodne masne kiseline i soli. Slobodne masne kiseline nisu topive u glicerolu te će isplivati na vrh, odakle se mogu pokupiti i naknadno obraditi. Soli ostaju u glicerolu. U slučajevima kada se kao katalizator koristi NaOH dodatkom fosforne kiseline nastaju soli natrijevog fosfata koje se mogu koristiti kao gnojivo. Kada se kao katalizator koristi KOH onda se dodaje sumporna kiselina pa nastaju soli kalijevog sulfata. Nakon tretiranja kiselinama i odvajanja slobodnih masnih kiselina iz faze glicerola odvaja se metanol pomoću vakuumske destilacije. U ovoj fazi glicerol ima približno 84 %-tnu čistoću, te se u pravilu prodaje specijaliziranim tvornicama koje rafiniraju glicerol. Tamo se glicerol

pročišćava do 99,7 %-tne čistoće pomoću vakuumske destilacije i izbjeljivanja s aktivnim ugljenom.

U novije vrijeme razvijene su posebne ionske mase koje se koriste za pročišćavanje glicerola. Na slici 3.10. je prikazan proces čišćenja glicerola pomoću višestepenog sustava ionskih izmjenjivača. Ionske mase se ne regeneriraju nego se zamjenjuju novima nakon određenog vremena korištenja, te se zbrinjavaju na propisan način.

### **3.2 Nove konstrukcije reaktora za intenzifikaciju procesa transesterifikacije**

Kao što je opisano u prethodnom odjeljku, glavina komercijalnih postrojenja za proizvodnju biodizela koristi proces transesterifikacije biljnih ulja i životinjskih masti s metanolom ili etanolom u klasičnim reaktorima (rezervoarima) s miješanjem u prisutnosti baznih katalizatora. Zbog korištenja klasičnih reaktora, rezervoara s miješanjem, javlja se nekoliko glavnih problema u proizvodnom procesu:

- brzina odvijanja kemijske reakcije ograničen je činjenicom da se ulja i alkoholi teško mogu miješati,
- proces transesterifikacije je povratna kemijska reakcija i zato postoji gornja granica pretvorbe ulaznih sirovina u biodizel, osim ako se ne provodi kontinuirano odvođenje produkata kemijske reakcije i
- glavina komercijalnih procesa odvija se kao diskontinuirani proizvodni proces, te stoga izostaju neke od prednosti kontinuiranog rada.

Da bi se savladali ovi problemi u proizvodnom procesu, aktualne konvencionalne tehnike proizvodnje uključuju dugo vrijeme odvijanja procesa transesterifikacije, korištenje velikih molarni omjer alkohola i ulja, te korištenje velikih koncentracija katalizatora. Posljedica toga su visoki proizvodni troškovi i visoka potrošnja energije za proizvodnju i pročišćavanje biodizela, te povrat viška alkohola i katalizatora u proizvodni proces. Dodatni problem može biti i nastajanje značajnih količina otpadne vode tijekom procesa čišćenja biodizela.

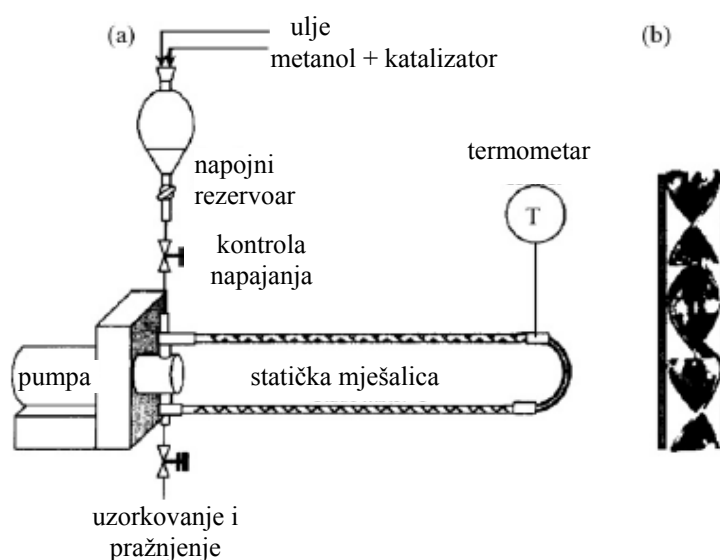
Ako se tome pribroji visoka cijena ulazne sirovine (obrađeno repičino ulje), može se zaključiti da je ekonomična proizvodnja biodizela jako složen zadatak. S ciljem značajnog povećanja ekonomičnosti proizvodnje biodizela razvijene su nove tehnologije za intenziviranje procesa transesterifikacije, koje značajno poboljšaju miješanje i prijenos mase i topline između dvije tekuće faze (ulje i metanol). Generalno gledano, nove tehnologije proizvodnje biodizela, ili koriste nove principe rada reaktora, ili objedinjuju procese reakcije i razdvajanja produkata procesa transesterifikacije. Brzina odvijanja kemijske reakcije transesterifikacije značajno je

povećana. Neke od novih tehnologija uspješno se primjenjuju za komercijalnu proizvodnju, dok su druge još u fazi laboratorijskog ispitivanja ili ispitivanja u pilot postrojenjima. Cilj ovog poglavlja je dati sažeti pregled novih tehnologija za intenziviranje procesa proizvodnje biodizela, s naglaskom na primjenu hidrodinamičke kavitacije.

### 3.2.1. Statičke miješalice

Statičke miješalice sastoje se od specijalno konstruiranih nepokretnih geometrijskih elemenata smještenih unutar cijevi ili kolone, koji omogućuju efikasno radijalno miješanje dvaju kapljevina koje se ne mogu miješati tijekom protjecanja fluida kroz njih. U novije vrijeme, statičke miješalice su upotrebljene u procesu kontinuirane proizvodnje biodizela u kombinaciji s drugom opremom [107, 108].

Thompson i He [109] koristili su statičku miješalicu kao reaktor s kontinuiranim protokom za proizvodnju biodizela iz ulja uljane repice u reakciji s metanolom i natrij hidroksidom kao katalizatorom, kako je prikazano na slici 3.11. Sustav se sastoji od dva statička reaktora napravljena od nehrđajućeg čelika (promjer 4,9 mm i duljina 300 mm). Proizveden je biodizel visoke kvalitete koji je koji zadovoljava američki standard za biodizel ASTM D6584. Optimalni uvjeti proizvodnje su temperatura odvijanja reakcije od 60 °C, koncentracija katalizatora 1,5 % i vrijeme reakcije 30 min. Postignut je ukupan sadržaj glicerida od 0,24 % (težinski) uz molarni omjer metanola prema ulju 6:1.

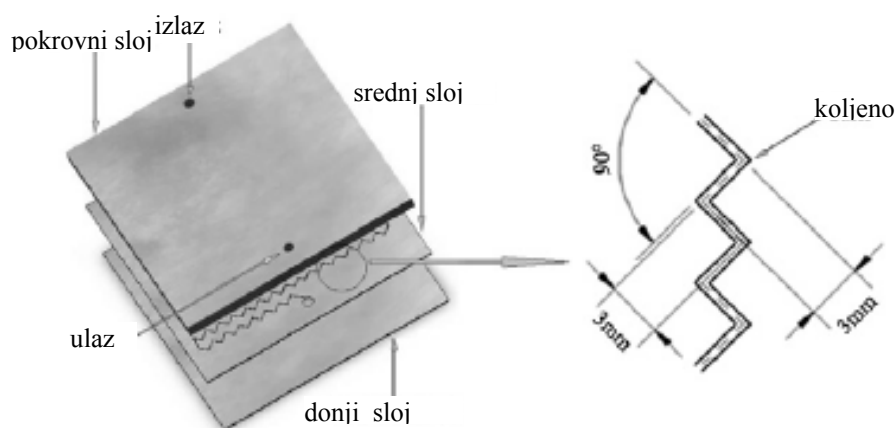


Slika 3.11. a) Eksperimentalni zatvoreni sustav sa statičkom miješalicom. b) Unutarnja struktura statičke miješalice [109].

---

### 3.2.2. Reaktori s mikrokanalima

Reaktori s mikrokanalima mogu realizirati velike brzine kemijske reakcije na način da ostvaruju visok stupanj iskorištenja prijenosa topline i mase, te imaju velikog omjera površine i volumena kao i kratki put difuzije [110]. U literaturi se navodi [111] da se proizvodnja biodizela proizvodi pri umjerenim temperaturama i tlakovima, te da su prinosi kemijske reakcije veći od 90 % pri trajanju reakcije od samo 4 minute. U kapilarnim mikroreaktorima unutarnjih promjera od 0,25 mm eksperimentalno je istraživana proces transesterifikacije nerafiniranog repičinog i pamučnog ulja s metanolom, te KOH kao katalizatorom [112]. Pri vremenu zadržavanja u kapilarnom mikroreaktoru od 5,89 minuta realiziran je prinos metil estera masnih kiselina (biodizela) od 99,4 % kod koncentracije katalizatora od 1 % KOH, uz molarni omjer metanola naspram ulju od 6:1, te kod temperature od 60 °C. Drugačija konstrukcija reaktora sa cik cak mikrokanalima, prikazana na slici 3.12., testirana je za kontinuiranu proizvodnju biodizela [113]. Ova vrsta reaktora ima za cilj intenzifikaciju kemijskog procesa transesterifikacije na načina da se formiraju kapljice reaktanata manjih dimenzija u usporedbi s reaktorima s mikrokanalima koji imaju T ili Y oblik mikrokanala.



Slika 3.12. Prikaz konfiguracije reaktora s mikrokanalima [113]

U reaktoru sa cik caka mikrokanalima pri optimalnim uvjetima tijekom 28 sekundi trajanja kemijske reakcije i pri temperaturi od 56 °C, realiziran je prinos metil estera masnih kiselina (biodizela) od 99,5 % kod molarnog omjera metanola i ulju od 9:1 i uz koncentraciju natrijevog hidroksida kao katalizatora od 1,2 % (težinski u odnosu na masu ulja). Zabilježena je manja specifična potrošnja energije nego kod konvencionalnih reaktora s miješalicom. Reaktor s mikrokanalima ima manje dimenzije pa time omogućuje smanjenje troškova

konstrukcije i pogonskih troškova. Druga prednost reaktora s mikrokanalima je da se lako nadograđuje što se može realizirati paralelnim dodavanjem više reaktora istih dimenzija. Ovakav modularni pristup izgradnje postrojenja za proizvodnju biodizela eliminira rizik od pogrešne procjene kapaciteta proizvodnog pogona.

### **3.2.3. Oscilatorni protočni reaktori**

Oscilatorni protočni reaktori su cijevni reaktori s jednako razmještenim prigušnicama gdje se stvara oscilatorno strujanje pomoću klipnog mehanizma, kako je to prikazano na slici 3. Kada se u reaktor uvedu reaktanti, oscilatorno gibanje realizira intenzivno radijalno miješanje fluida čime se povećava prijelaz (transfer) mase i topline. Reaktor može realizirati duga vremena odvijanja kemijske reakcije, jer stupanj miješanja fluida nije ovisan o veličini Reynoldsovog broja toka reaktanata, već ovisi s oscilatornim uvjetima strujanja. Zato se oscilatorni protočni reaktor konstruira na način da ima relativno mali omjer duljine prema promjeru, čime se poboljšava ekonomičnost proizvodnje biodizela zbog manjih kapitalnih troškova izgradnje reaktora, te troškova pumpanja fluida. Konstruirano je pilot postrojenje s oscilatornim protočnim reaktorom za kontinuiranu proizvodnju biodizela iz repičinog ulja [114]. Reaktor se sastoji od dvije izolirane vertikalne cijevi duljine 1,5 m i unutarnjeg promjera 25 mm. Postignut je maksimalni prinos reakcije transesterifikacije od 99 % nakon 30 min na 50 °C kod molarnog omjera metanola i repičinom ulju od 1,5 uz natrijev hidroksid kao katalizator. Polymer Fluids Group s Univerziteta Cambridge [115] predstavilo je drugo pilot postrojenje s oscilatornim protočnim reaktorom za kontinuiranu proizvodnju biodizela. Eksperimenti se na ovom pilot postrojenju provode od 2004. godine, a kapacitet proizvodnje je 25 l/h. Jedna od prednosti ove tehnologije je realizacija reakcije transesterifikacije s vrlo malim molarnim omjerom metanola i ulja.

### **3.2.5. Hidrodinamički kavitacijski reaktori**

Hidrodinamički kavitacijski reaktori koriste kinetičku energiju strujanja fluida za stvaranje kavitacijskog fenomena kojim se intenziviraju kemijske reakcije. Tijekom procesa kavitacije zbog kolaps mjehurića ili kaverni nastaju vrlo visoke temperature i tlakovi [116]. Kavitacija također intenzivira prijenos mase fluida, dakle intenzivira miješanje reaktanata, zbog stvaranja lokalnih turbulentnih vrtloga i mikrocirkulacije fluida uslijed stvaranja mikro-mlazova [117, 118]. Svi ovi događaji doprinose intenziviranju kemijskih procesa koji su u drugim uvjetima ograničeni prijenosom mase i topline. Kelkar i suradnici [119] ispitivali su

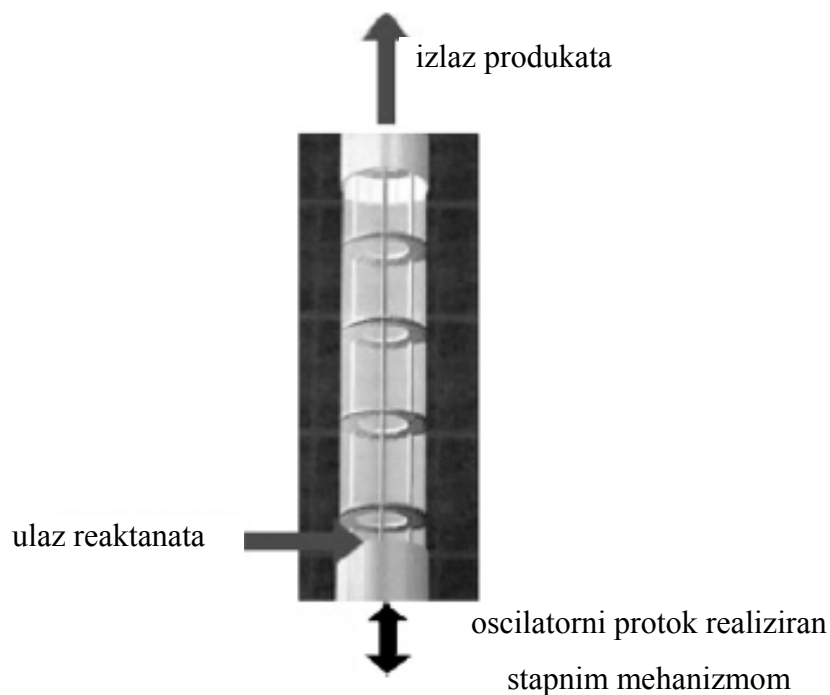


dva različita reaktora, jedan s akustičnom (ultrazvučnom), a drugi s hidrodinamičkom kavitacijom, te su uspoređivali njihov učinak u proizvodnji biodizela iz biljnih ulja. Kod vremena reakcije od 15 minuta dobiven je prinos kemijske reakcije transesterifikacije biljnih ulja i metanola od 90 %, s natrijevim hidroksidom kao katalizatorom. Sa stajališta energetske učinkovitosti hidrodinamička kavitacija (od  $1 \times 10^{-4}$  do  $2 \times 10^{-4}$  g/J) je oko 40 puta učinkovitija od akustične (ultrazvučne) kavitacije (od  $5 \times 10^{-6}$  do  $2 \times 10^{-5}$  g/J), te 160 do 400 puta učinkovitija nego reaktori s konvencionalnim postupcima miješanja fluida [119]. Dodatna prednost hidrodinamičkih kavitatora je ta što je njihova konstrukcija relativno jednostavna, te se srazmjerno jednostavno konstrukcije testirane u pilot postrojenjima mogu primijeniti pri izvedbi komercijalnih proizvodnih postrojenja [120, 121].

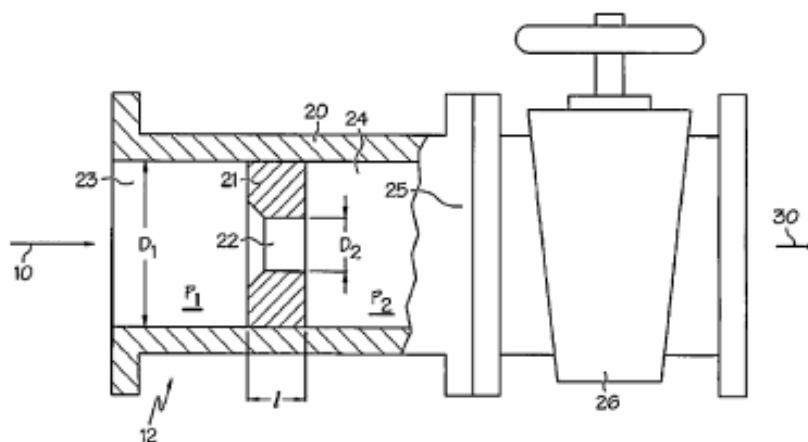
Firma Arisdyne System Inc. [122] razvila je tehnologiju kontrolirane protočne kavitacije (CFC- controlled flow cavitation) za proizvodnju biodizela. Reaktor se sastojao od jedne ili više zona kavitacije koje se realiziraju pomoću (jedne ili više) kavitacijskih prigušnica sa regulacijskim ventilom, čija konstrukcija je prikazana na slici 3.14. Veličina i vrijeme oporavka tlaka reguliraju se dimenzijom otvora kavitacijske prigušnice, veličinom protoka reakcijske smjese kroz kavitacijsku prigušnicu i veličinom hidrauličkim otpora iza kavitacijske prigušnice. Navedena je vrijednost kavitacijskog prinosa pri proizvodnji biodizela od 99 %, nakon prolaska kroz četiri kavitacijske prigušnice u seriji, kod molarnog omjera sojinog ulja i metanola od 1:6 pri temperaturi reaktanata od 60 °C, pri vremenu zadržavanja u reaktoru od nekoliko mikrosekundi. Međutim nisu objavljene nikakve druge informacije u vezi ovog patentiranog postupka, tako da nije moguća nikakva daljnja analiza.

Druga komercijalna konstrukcija reaktora koji koristi hidrodinamičku kavitaciju za intenziviranje procesa transesterifikacije ulja opisana je u literaturi [123]. Tu je opisan reaktor s udarnim valovima (SPR- Shock-Wave Power Reactor) koji se također temelji na "kontroliranoj kavitaciji", a reaktor je prikazan na slici 3.13. Razlika između SPR reaktora s udarnim valovima i CFC reaktora s kontroliranom protočnom kavitacijom je u mehanizmu stvaranja kavitacije. SPR reaktor s udarnim valovima sastoji se od rotirajućeg cilindra s odgovarajućim provrtima ne sebi, koji je pokretan s elektromotorom. Cilindar je smješten u cilindrično kućište tako da je između njih vrlo uzak prostor za strujanje fluida. Biljno ulje, metanol i katalizator se uvode u prostor između kućišta i rotirajućeg cilindra. Specifična geometrija provrta u cilindru i odgovarajuća brzina rotacije cilindra stvaraju razlike u tlaku unutar fluida gdje nastaju kavitacijski mjehurići koji kolabiraju. Kavitacija se kontrolira tako da mjehurići imaju kolaps samo unutar provrta u cilindru, daleko od metalnih površina, te se tako smanjuje opasnost od erozijskih oštećenja materijala konstrukcije. Udarni valovi

pospješuju miješanje reaktanata. Proizvođač tvrdi da je potrebno samo nekoliko sekundi za završetak kemijske reakcije transesterifikacije biljnih ulja ili životinjskih masti. Tvrdi se da reaktor omogućuje upotrebu različitih sirovina s većim postotkom slobodnih masnih kiselina, jer kratko vrijeme reakcije uzrokuje manju saponifikaciju i emulzifikaciju. Kao i za prethodni reaktor, nisu objavljene nikakve informacije o dimenzijama i pogonskim parametrima koje bi omogućile uspješnu eksperimentalnu reprodukciju objavljenih rezultata.



Slika 3.13. Konfiguracija oscilatornog protočnog reaktora [114]

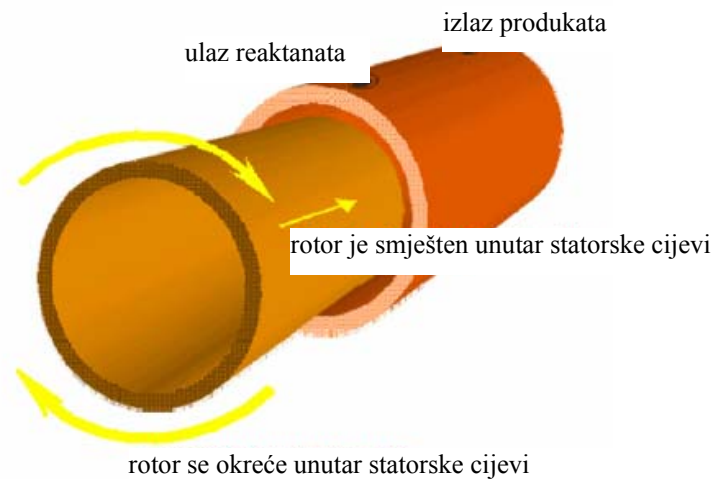


Slika 3.14. Shematski prikaz kavitacijske prigušnice za proizvodnju biodizela s regulacijskim ventilom [122].

---



Slika 3.15. Komercijalni SPR reaktor za proizvodnju biodizela kojeg je razvila firma Hydro Dynamics [124].



Slika 3.16. Shematski prikaz rotacijskog cijevnog reaktora [125].

### 3.2.6. Rotacijski cijevi reaktor

Shematski prikaz rotacijskog cijevnog reaktora dan je na slici 3.16. Ovaj reaktor sastoji se od dvije cijevi. Unutarnja cijev (rotor) se okreće velikom brzinom unutar druge mirujuće vanjske cijevi (stator). Između vanjske i unutarnje cijevi realiziran je vrlo uski prostor. Kada se reaktanti uvedu u prostor između cijevi, stvara se Couett-ovo strujanje i dvije kapljevine se trenutno miješaju, te se zbog velike brzine smicanja kreću u obliku koherentnog tankog filma. Couettovo strujanje uzrokuje veliku brzinu prijenosa mase i vrlo kratko vrijeme miješanja dvaju fluida. Tanki film predstavlja veliku kontaktnu površinu, pa se zbog toga povećava brzina reakcije između dva reaktanta. Skraćuje se vrijeme reakcije i utrošak snage za miješanje fluida u usporedbi s konvencionalnim reaktorima.

Firma Four Rivers BioEnergy Company [126] razvila komercijalni sustav rotirajuće cijevi u cijevi (STT- Spinning Tube in a Tube ). Prema objavljenim podacima rotirajuća cijev u cijevi ubrzava brzine kemijskih reakcija do tri reda veličine. Reakcija transesterifikacije sojinog ulja i metanola za proizvodnju biodizela realizirana je kod vremena zadržavanja od 0,5 sekundi.

Lodha i Jachuck [127] koristili su rotirajuću cijev u cijevi za proizvodnju biodizel iz repičinog ulja s natrijevim hidroksidom kao katalizatorom. U roku 40 sekundi postignuta je konverzija reaktanata u biodizel u iznosu od 98 %, pri radnim temperaturama od 40 °C do 60 °C i kod atmosferskog tlaka. Kratko vrijeme zadržavanja fluida u reaktoru omogućuje da se obrađuju sirovine s velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Veličina reaktora je relativno mala i može se lako nadograđivati.

### **3.2.7. Mikrovalni reaktori**

Mikrovalni reaktori su uređaji koje koriste mikrovalno zračenje za prijenos energije direktno u reaktante, te se na takav način poveća brzina kemijske reakcije. Na takav način se postiže konverzija reaktanata u produkte za kraće vrijeme u usporedbi sa reaktorima koji koriste konvencionalni način zagrijavanja fluida. Budući da mješavina biljnog ulja, metanola i alkohola sadrži i polarne i ionske komponente, mikrovalno zračenje može imati aktivnu ulogu kod efikasnog zagrijavanja reaktanata na zahtijevanu temperaturu [128]. Breccia i suradnici [129] proučavali su transesterifikaciju komercijalnih sjemenskih ulja s metanolom u uvjetima mikrovalnog zračenja. U prisutnosti različitih katalizatora postignuti su prinosi veći od 97 % s vremenima reakcije manjim od 2 minute. Leadbeater i Stencel [130] koristili su mikrovalno zračenje da povećavanje kapaciteta proizvodnje biodizela u šaržnom reaktoru. Biljno ulje i metanol s molarnim omjerom 1:6 i 1 % kalijevog hidroksida (katalizator) zagrijavani su na 50 °C u mikrovalnom aparatu, te je ta temperatura održavana 1 minutu. Isti autori [131] su realizirali kontinuirani proces proizvodnje biodizela pomoću laboratorijskog mikrovalnog reaktora. Uređaj je mogao proizvoditi oko 6 litara biodizela po minuti sa stupnjem konverzije reaktanata od 99 %. Analize utrošene energije su pokazale da je proces kontinuirane proizvodnje biodizela pomoću mikrovalnog grijanja značajno energetski učinkovitiji od klasičnog procesa proizvodnje biodizela u reaktorima s miješalicom. Čitav niz autora provodilo je istraživanja u vezi korištenja mikrovalnih reaktora za proizvodnju biodizela [131, 132 i 133], te su svi potvrdili da ova tehnologija omogućuje efikasnu i ekonomičnu proizvodnju biodizela.

Sve dosad nabrojane nove konstrukcije reaktora intenziviraju kemijski proces transesterifikacije tako što prvenstveno poboljšavaju miješanje ulja i metanola, osim mikrovalnih reaktora koji funkcioniraju na drugačiji način. Intenzitet miješanja statičkih miješalica ovisi o veličini protoka reaktanata ili o veličini brzini strujanja reaktanata kroz geometrijsku konfiguraciju miješalice. U statičkim miješalicama realizira se srednja veličina kapljica reaktanata reda veličine 60  $\mu\text{m}$  kod brzine strujanja fluida od 1,3 m/s [133]. U reaktoru s mikrokanalima također dolazi do stvaranja finih emulzija (nastaju male kapljice metanola i katalizatora u ulju), čime se povećava dodirna granična površina između reaktanata, što ima za posljedicu povećavanje brzina kemijske reakcije u usporedbi s konvencionalnim reaktorima s miješanjem. U reaktoru sa cik cak mikrokanalima kod vremena zadržavanja u reaktoru od 28 sekundi ustanovljena je srednja veličina kapljica od 1,93  $\mu\text{m}$  [113]. Kod oscilatornih protočnih reaktora stupanj miješanja reaktanata ovisi o oscilatornom gibanju ili oscilatornoj frekvenciji fluid, te nije funkcija masenog toka fluida. Eksperimentalno je utvrđeno da oscilatorni Reynoldsov broj mora imati minimalnu vrijednost od 700 da se postigne dobro miješanje reaktanata [114]. U rotacijskim cijevnim reaktorima veliki intenzitet miješanja se realizira velikim smičnim silama koje nastaju u uskom prostoru između statora i rotora. Veličina kapljice koje se realiziraju u hidrodinamičkim kavitacijskim reaktorima i rotacijskim cijevnim reaktorima su manjih dimenzija nego kod drugih reaktora.

### **3.2.8. Membranski reaktori**

Dosad opisane nove konstrukcije reaktora intenziviraju kemijski proces transesterifikacije. Međutim, u uvodu ovog poglavlja je napomenuto da je proces transesterifikacije povratna kemijska reakcija, te zato postoji gornja granica pretvorbe ulaznih sirovina u biodizel, osim ako se ne provodi kontinuirano odvođenje produkata kemijske reakcije. Naredne nove konstrukcije objedinjuju reaktor i separator produkata transesterifikacije (biodizel i metanol), čime se omogućuje da se tijekom transesterifikacije odvede nastali produkti, što ima za posljedicu značajno povećanje prinosa transesterifikacije.

Membranski reaktori konstrukcijski integriraju reaktor i separator produkata transesterifikacije na bazi membrane. Oni povećavaju pretvorbu reaktanata u produkte kod ravnotežnih kemijskih reakcija tako da pomoću membrane tijekom odvijanja kemijske reakcije dolazi do odstranjivanja nekih produkata iz toka reaktanata. Dube i suradnici [134] ispitivali su proizvodnju biodizela iz repičinog ulja i metanola u cijevnom mikromembranskom reaktoru (slika 7). Veličina pora ugljične mikromembrane u reaktoru je

0,05  $\mu\text{m}$ . Unutarnji i vanjski promjeri cijevnog reaktora bili su 6 odnosno 8 mm, dok mu je duljina bila 1200 mm s površinom od 0,022  $\text{m}^2$ . Transesterifikacija repičinog ulja izvršena je pomoću kiselog ili baznog katalizatora u membranskom reaktoru volumena 330 ml u polušaržnom načinu rada sa temperaturama fluida od 60 °C, 65 °C i 70 °C, kod različitih koncentracija katalizatora i pri različitim protocima fluida. Kod velike protoka reaktanata uz kiseli katalizator ostvarena je konverzija od 65 %. Kada se KOH koristi kao katalizator, postignute su konverzije veće od 95 % kod različitih vrijednosti protoka reaktanata. Ustanovljeno je da mikroporozna ugljična membrana selektivno propušta metil ester masnih kiselina ili biodizel, metanol i glicerol, dok ne propušta gliceride (trigliceride, digliceride, monogliceride). Zbog toga u toku permeata nema glicerida te se dobiva biodizel visoke čistoće. Membranski reaktor također je korišten za proizvodnju biodizela iz sirovine s velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina, te je utvrđeno da mikromembrana ne propušta slobodne masne kiseline i sapune. Cao i suradnici [135] istraživali su utjecaje veličine pora mikromembrane na učinak membranskog reaktora. Rezultati analize pokazuju da nije pronađeno ulja u struji permeata, te da su svi uzorci permeata sadržavali biodizel visoke čistoće. Iz navedenog se nameće zaključak da veličina kapljica ulja u membranskom reaktoru nije veća od veličina pora u mikromembrani. Kinetika transesterifikacije repičinog ulja u membranskom reaktoru opisana je u literaturi [136]. Eksperimentalna istraživanja su pokazala da membranski reaktori mogao povećati brzinu odvijanja kemijske reakcije dobrim miješanjem reaktanata u reaktoru i kontinuiranim odstranjivanjem produkata iz reagirajućeg fluida.

### **3.2.9. Reaktivna destilacija**

Reaktivna destilacija (RD) je tehnologija koja također kombinira odvijanje kemijske reakcije i razdvajanje produkata u jednom uređaju. Danas se reaktivna destilacija intenzivno istražuje i nalazi mnogobrojne primjene [137 do 140] zbog mnogobrojnih prednosti u odnosu na konvencionalne uređaje, koji se sastoje od reaktor s fiksnim slojem iza kojeg slijedi destilacijska kolona za razdvajanje produkata. Jedna od najvećih prednosti reaktivne destilacije je da se izbjegava ograničenje stupnja konverzije kod ravnotežnih kemijskih reakcija kontinuiranim odstranjivanjem produkata reakcije. Integracija reaktora i separatora produkata smanjuje investicijske i proizvodne troškove proizvodnog postrojenja.

Za reverzibilnu reakciju transesterifikacije (preesterifikacije) biljnih ulja s alkoholom često se koristi višak alkohola (stehiometrijski omjer ulja i alkohola od 6:1 i više) da se pokrene

ravnoteža reakcije na stranu produkata, te da se na takav način dobiju visoki stupnjevi konverzije reaktanata u produkte. Povrat suviška alkohola iz produkata biodizela i glicerola uključuje dodatne investicijske i operativne troškove, pa upotreba reaktivne destilacije za proizvodnju biodizela može predstavljati ekonomski vrlo povoljno tehnološko rješenje. He i suradnici [141, 142] opisali su novi sustav reaktora koji koristi reaktivnu destilaciju za proizvodnju dizela iz repičinog ulja i metanola i KOH kao katalizatora. Korišten je molarni omjer ulja i metanola od 4:1, a postignut je stupanj konverzije reaktanata u produkte od 95 % za vrijeme boravka u uređaju od 3 minute kod temperature od 65 °C. Eksperimentalni uvjeti reaktora za kontinuiranu reaktivnu destilaciju bili su optimirani za proizvodnju biodizela [143, 144 i 145].

Ovaj proces ima nekoliko prednosti u odnosu na konvencionalne procese proizvodnje biodizela.

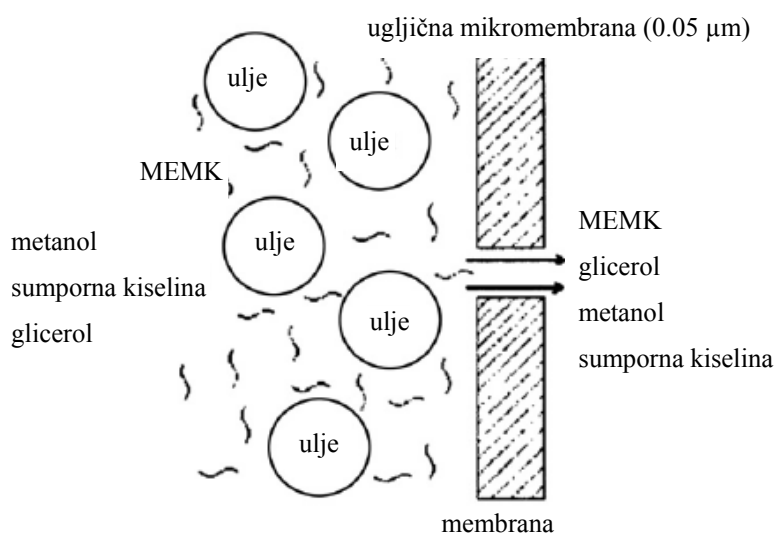
- Kratko vrijeme reakcije i visoki učinak uređaja,
- nema potrebe za velikim suviškom alkohola i
- niži investicijski troškovi zbog male veličine uređaja za reaktivnu destilaciju, te nema potrebe za dodatnim jedinicama za razdvajanje produkata.

W. Douglas [146] patentirao je proces proizvodnje biodizelskog goriva s niskim udjelom sumpora i glicerola korištenjem reaktivne destilacije iz sirovina koje sadrže masne kiseline, glicerirane masne kiseline i glicerol.

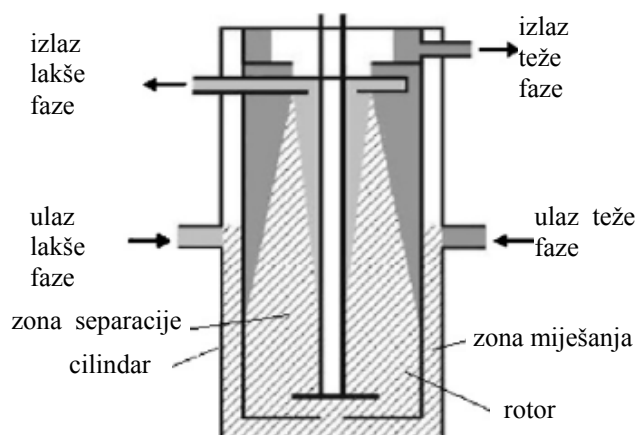
### **3.2.10. Centrifugalni kontaktori-separatori**

Centrifugalni kontaktor-separator je tehnologija koja također integrira reaktor i centrifugalno razdvajanje produkata u jednom uređaju. Sastoji se od zone miješanja reaktanata i zone separacije produkata reakcije, kako je prikazano na slici 3.18. Rotor rotira velikom brzinom unutar stacionarnog cilindra, čime se realizira intenzivno miješanje i dobar prijenos mase reaktanata kod velikih smičnih naprezanja, a istovremeno dolazi do brzog razdvajanja produkata pomoću velike centrifugalne sile. Vrijeme zadržavanja fluida u konvencionalnom centrifugalnom separatoru je kratko i traje oko 10 sekundi što nije dovoljno da se kod ravnotežne kemijske reakcije postigne dovoljno veliki stupanj konverzije reaktanata u produkte. Istraživači iz Oak Ridge National laboratorija [147] modificirali su konstrukciju centrifugalnog kontaktora-separatora i postigli kontrolu vremena boravka reaktanata u uređaju pomoću odgovarajuće konstrukcije zone miješanja.

Kod temperature fluida od 60 °C postignut je stupanj konverzije reaktanata u produkte veći od 99 %, nakon 1 minute boravka reaktanata u uređaju, uz volumenski omjer ulja i metanola od 5:1, te uz upotrebu kalijevog metoksida i kalijevog hidroksida kao katalizatora, pri broju okretaja rotora od 3600 o/min. Dobro razdvajanje produkata postignuto je nakon 3 minute. Ispitivanje je pokazalo da veličine protoka ulja i metanola utječe na konverziju reaktanata u biodizel i glicerol zbog promjene vremena zadržavanja u centrifugalnom reaktoru separatoru. Firma Nu-Energie LLC [148] komercijalizirala je ovu tehnologiju za proizvodnju biodizela.



Slika 3.17. Shematski prikaz proizvodnje biodizela u membranskom reaktoru (MEMK- metil ester masnih kiselina ili biodizel).



Slika 3.18. Shematski prikaz centrifugalni kontaktori-separatori.



### **3.2.11. Zaključno razmatranje o novim konstrukcijama reaktorima za proizvodnju biodizela**

Svaka nova tehnologija opisana u ovom poglavlju ima potencijal povećanja učinkovitosti proizvodnje, te se tako postiže smanjenje proizvodnih troškova. U tablici 3.12. dat je sažet prikaz prednosti ovih novih tehnologija za kontinuiranu proizvodnju biodizela u odnosu na tradicionalni proces proizvodnje u reaktorima s miješalicom. U tablici 3.12. dani su podaci kao što su procjena vremena reakcije, energetska učinkovitost, procjena veličine pogonskih i investicijskih troškova, način regulacije temperature fluida i aktualni status tehnologije. Većina ovih reaktora ili procesnih tehnologija povećavaju brzinu kemijske reakcije intenziviranjem procesa transporta masa reaktanata i njihovog miješanja. Statičke miješalice mogu postići učinkovito radijalno miješanje dok fluid protječe kroz njih. Reaktori s mikrokanalima poboljšavaju učinkovitost prijenosa topline i mase zbog kratke udaljenosti difuzije i povoljnog odnosa između volumena i dodirnih površina reaktanata. Oscilatorni reaktori povećavaju radijalno miješanje i proces transporta mase fluida pomoću neovisnog i upravljivog oscilatornog gibanja fluida. Kod kavitacijskih reaktora dolazi do kolapsa mjehurića ili kaverni što uzrokuje pojavu trenutačnih lokalnih visokih temperatura, tlakova (tlačnih valova) i turbulenciju što rezultira ubrzanjem kemijskih reakcija. Couettovo strujanje pri velikim brzinama smicanja u rotacijskom cijevnom reaktoru uzrokuje veliku brzinu prijenosa mase i intenzivno miješanje fluida. Mikrovalni reaktori povećavaju brzinu reakcije zbog direktnog i efikasnog grijanja mikrovalnim zračenjem koje zamjenjuje konvencionalni način dovođenja toplinske energije fluidu. Membranski reaktori postižu veliku brzinu reakcije selektivnim odstranjivanjem glicerola iz reagirajućeg toka fluida pomoću mikromembrane. Reaktivna destilacija poboljšava učinkovitost proizvodnje biodizela putem razdvajanja produkata procesa transesterifikacije pomoću destilacijom. Velika brzina odvijanja kemijske reakcije znači manje potrebnog vremena za postizavanje dovoljno velikog stupnja pretvorbe reaktanata u produkte (biodizel i glicerol). Dovoljno veliki stupanj pretvorbe reaktanata u produkte može se postići u nekoliko minuta ili čak nekoliko sekundi odvijanja kemijske reakcije, što znači da se biodizel može proizvoditi kontinuirano što povećava učinkovitost proizvodnog procesa.

Druga karakteristika novih tehnologija za intenziviranje kemijskih procesa su puno manje dimenzije uređaja u usporedbi sa konvencionalnom opremom. U reaktorima s mikrokanalima promjer kanala je samo nekoliko stotina mikrometara. Reaktori s oscilatornim strujanjem mogu se konstruirati s manjim omjerom duljine naspram promjera reaktora. Integriranje reaktor i separatora produkata kemijske reakcije u jedan uređaju smanjuje i operativne i

investicijske troškove proizvodnog pogona. Sustavi reaktivne destilacije mogu istovremeno ostvariti povrat suvišnog metanola iz produkata. Centrifugalni kontaktori-separatori eliminiraju potrebu za zasebnim procesom razdvajanja glicerola iz biodizela.

Druga prednost proizašla iz povećanja brzine reakcije omogućuje korištenje manjih molarnih omjer alkohola i ulja. Nove tehnologije za intenziviranje procesa također poboljšavaju fleksibilnost proizvodnje biodizela. Kavitacijski reaktori i rotacijski cijevni reaktori mogu obrađivati različite sirovine s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina zbog kratkog vremena reakcije. Učinkoviti prijenos topline zajedno s velikom brzinom prijenosa mase fluida omogućuje drastično manju potrošnju energije za miješanje fluida nego kod klasičnih reaktora s miješanjem, te dobru kontrolu temperature fluida. Kavitacijski reaktori i mikrovalni reaktori imaju vrlo visoku energetska učinkovitost.

Kvaliteta biodizela je osnovni problem kod njegove današnje komercijalne proizvodnje. Membranski reaktori mogu ostvariti visoku kvalitetu biodizela jer membrana selektivno propuštaju produkte reakcije, dok zadržava gliceride i sapune.

## **4. KORIŠTENJE NOVIH KEMIJSKIH REAKCIJA I TEHNOLOGIJA U PROIZVODNJI BIODIZELA**

Današnja proizvodnja biodizela (metil ester masnih kiselina) većinom se sastoji od standardnih tehnologija koje se baziraju na kemijskoj reakciji preesterifikacije (transesterifikacije) triglicerida (ulja i masti) s metanolom uz prisustvo alkalnih katalizatora (KOH ili NaOH). Prednosti ovog postupka proizvodnje biodizela je što se odvija pri niskim temperaturama (60 °C) i atmosferskom tlaku uz relativno veliku brzinu odvijanja reakcije (unutar jednog sata realizira se 98 % pretvorbe triglicerida u biodizel). Glavni nedostatak ovog procesa je što sirovina mora imati minimalne udjele vode i slobodnih masnih kiselina, jer u protivnom dolazi do značajnog nastajanja sapuna koji izazivaju niz problema u daljnjem postupku proizvodnje. Ulazna sirovina (trigliceridi) mora zadovoljavati naredne karakteristike:

- maksimalni sadržaj slobodnih masnih kiselina 2 % (najbolje manje od 0,5 %),
- maksimalni sadržaj vode od 0.5 % i
- minimalni sadržaj fosfolipida (lecitin, gume).

Stoga se proizvodnja biodizela iz sirovina koje imaju relativno visok udio vode i slobodnih masnih kiselina ne može provesti u većini današnjih pogona za proizvodnju biodizela [149]. Visoka cijena koštanja rafiniranih (obrađenih) ulja iz uljarica (konvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela) dovodi u pitanje ekonomičnost masovne proizvodnje biodizela iz tih sirovina.

Opsežnom analizom stručne i znanstvene literature može se zaključiti da su istraživanja u vezi proizvodnje biodizela u posljednjih nekoliko godina usmjerena na naredne ciljeve:

- upotreba jeftinijih sirovina za proizvodnju biodizela, koje u pravilu imaju visoke udjele slobodnih masnih kiselina (nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela),
- korištenje novih kemijskih reakcija za proizvodnju biodizela iz nekonvencionalnih sirovina i/ili iz reakcija gdje glicerol nije nusprodukt i
- unapređivanje novih tehnologija za intenziviranje novih kemijskih procesa pri proizvodnji biodizela iz nekonvencionalnih sirovina.

U principu se biodizel može proizvesti od bilo kojeg ulja uljarica ili masti životinjskog porijekla (trigliceridi), pa i od otpadnog jestivog ulja sakupljenog iz restorana i domaćinstva,

te od ostalih potencijalnih sirovina. Sve te alternativne sirovine za proizvodnju biodizela mogu se zajedničkim imenom nazvati nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela.

U takve nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela ubrajaju se:

- otpadna jestiva ulja (sadržaj slobodnih masnih kiselina od 2 % do 8 %),
- kafilerijska (tehnička) mast (sadržaj slobodnih masnih kiselina od 10 % do 30 %),
- masti iz separatora ulja i masti iz objekata za pripremu hrane (sadržaj slobodnih masnih kiselina do 60 %),
- masti iz separatora ulja i masti iz postrojenja za obradu otpadnih voda (sadržaj slobodnih masnih kiselina od 60 % do 95 %) i
- nusproizvodi iz obrade ulja, kao destilat deodorizacije i sapunica iz procesa neutralizacije (rafinacije) biljnih ulja (sadržaj slobodnih masnih kiselina oko 40 %) itd.

Naknadnom obradom nusproizvodi iz obrade ulja nastaju tehničke masne kiseline, koje sadrže maksimalno 2 % vode, te oko 96 % slobodnih masnih kiselina.

Glavna karakteristika većeg dijela nekonvencionalnih sirovina za proizvodnju biodizela je visok udio slobodnih masnih kiselina, te visok udio vode i raznih nečistoća. Voda i nečistoće moraju se izdvojiti u složenom postupku predobrade, koji obuhvaća niz procesa kao što su gruba i fina filtracija, higijenzacija, centrifugiranje itd.

Da bi se od ovakvih sirovina mogao proizvesti biodizel potrebno je koristiti drugačije procese proizvodnje nego kao što je to slučaj kod sadašnjih tehnologija za proizvodnju biodizela (samo proces transesterifikacije).

Prema udjelu slobodnih masnih kiselina nekonvencionalne sirovine za proizvodnju biodizela mogu dijele se u četiri osnovne grupe:

- sirovine s niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina (do 2 %),
- sirovine s umjereno visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (do 10 %),
- sirovine s visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (do 60 %),
- sirovine s ekstremno visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (od 60 do 95 %).

Svaka od ovih grupa potencijalnih sirovina za proizvodnju biodizela zahtjeva drugačije procese obrade.

Ako potencijalna sirovina za proizvodnju biodizela nema sadržaj slobodnih masnih kiselina veći do 10 %, tada se odvajanje slobodnih masnih kiselina može izvesti procesom neutralizacije s lužinom. Slobodne masne kiseline reagiraju s lužinom (KOH ili NaOH), a kao produkti nastaju sapuni i voda. Sapuni otopljeni u vodi se lagano odvajaju od ostatka

sirovine (trigliceridi), pa se na ovakav način može izdvojiti cjelokupni udio slobodnih masnih kiselina. Tako obrađena sirovina može se u konvencionalnom postrojenju, koji koristi kemijski proces transesterifikacije triglicerida sa metanolom uz korištenje homogenih lužnatih katalizatora, pretvoriti u biodizel.

Proces proizvodnje biodizela od sirovina s visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (do 60 %), u pravilu je dvostepen. Nakon postupka predobrade, proces proizvodnje dizela moguće je realizirati na dva načina. Prvi način se sastoji od procesa esterifikacije u prvom stupnju obrade, gdje se slobodne masne kiseline uz prisustvo kiselog katalizatora ( $H_2SO_4$ ) i metanola pretvaraju u metil estere masnih kiselina (biodizel). Nakon toga, kao drugi stupanj obrade, slijedi proces transesterifikacije s lužnatim katalizatorom (NaOH ili KOH) gdje se preostali trigliceridi u reakciji s metanolom pretvaraju u biodizel.

Drugi način se sastoji od proces glicerolize u prvom stupnju obrade, gdje slobodne masne kiseline, uz prisustvo cinka u prahu ili cinkovog acetata kao katalizatora, reagiraju sa glicerolom, te nastaju gliceridi, prvenstveno monogliceridi, a u manjoj mjeri digliceridi i trigliceridi. Nakon toga, kao drugi stupanj obrade, slijedi (konvencionalni) proces transesterifikacije s lužnatim katalizatorom (NaOH ili KOH) gdje se smjesa triglicerida, diglicerida i monoglicerida u reakciji s metanolom pretvara u metil ester masnih kiselina ili biodizel. Mali broj postrojenja u svijetu koristi prvi način proizvodnje biodizela gdje se u pravilu kao ulazna sirovina koristi kafilerijska (tehnička) mast.

U stručnoj literaturi se u novije vrijeme mogu naći oskudne informacije o realizaciji procesa za komercijalnu proizvodnju biodizela iz sirovina s ekstremno visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (od 60 do 100 %). To su modularna postrojenja malog kapaciteta (godišnji kapacitet proizvodnje do 5000 tona biodizela) koja kao ulaznu sirovinu za proizvodnju biodizela koriste masti iz mastolova postrojenja za obradu otpadnih voda, koje su inače opasni otpad. Proces proizvodnje biodizela sastoji se od esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom u prisustvu kiselog katalizatora ( $H_2SO_4$ ) u prvom stupnju i transesterifikacije triglicerida i metanola s lužnatim katalizatorom (NaOH ili KOH) u drugom stupnju obrade.

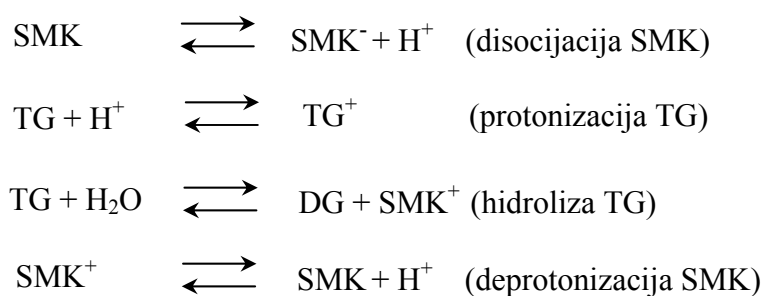
Proces hidrolize triglicerida nameće se kao moguća tehnologija za obrade sirovina za proizvodnju biodizela iz sirovine s ekstremno visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina (od 60 % do 95 %). U procesu hidrolize voda reagira sa trigliceridima, te kao produkti nastaju glicerol i slobodne masne kiseline. Vrlo mali udio triglicerida u sirovinama s ekstremno visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina bi se eliminirao na način da se hidrolizira u slobodne masne kiseline. Dobivena smjesa slobodnih masnih kiselina bi se u drugom stupnju u reakciji esterifikacije s metanolom uz prisustvo kiselog katalizatora pretvorila u metil ester

masnih kiselina ili biodizel. Da bi se ubrzao proces hidrolize potrebno je koristiti visoke tlakove i temperature uz prisustvo odgovarajućih katalizatora. Razvoj reaktora koji bi omogućio ekonomičnu upotrebu ove tehnologije tek predstoji.

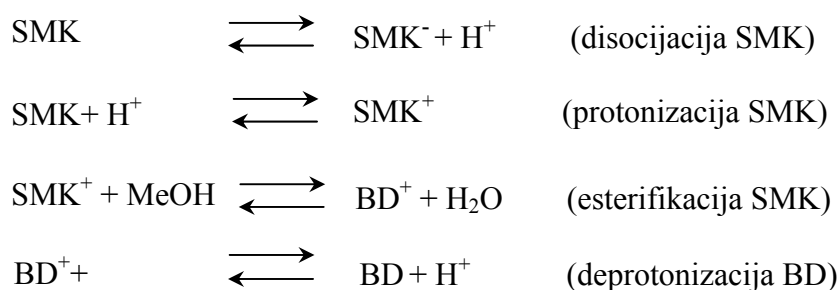
Najveći napredak u rješavanju problema koji nastaju u standardnom procesu transesterifikacije (preesterifikacije), te korištenje novih kemijskih reakcija u proizvodnji biodizela realizirano je u nedkritičnim reaktorima. koji S ciljem da se prevladaju nedostaci konvencionalnog postupka proizvodnje biodizela predložen je postupak transesterifikacije triglicerida s metanolom u nadkritičnim uvjetima bez korištenja katalizatora [150], takozvani Saka postupak. Metanol u kritičnoj točki ima vrijednosti temperature  $T_C = 239\text{ }^\circ\text{C}$  i tlaka  $P_C = 80,9\text{ bara}$  [151]. Eksperimentalno je utvrđeno da se u ovom postupku kao ulazna sirovina mogu koristiti ulja i masti s visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina, jer se simultano odvija i proces esterifikacije [152]. Ovim postupkom može se postići visok postotak pretvorbe triglicerida u biodizela (metil estera masnih kiselina), te ne dolazi do nastajanja sapuna. Također je razdvajanje nastalih produkata procesa transesterifikacije relativno jednostavno, te se dobivaju produkti (biodizel i glicerol) visoke čistoće. Za razliku od standardnog postupka transesterifikacije triglicerida uz prisustvo alkalnih katalizatora, kod transesterifikacije triglicerida u nadkritičnim uvjetima mogu se koristiti i alkoholi s relativno dugim lancima [153]. Glavni nedostatak ove metode što ona zahtjeva ekstremne radne uvjete od  $350\text{ }^\circ\text{C}$  i 430 bara. Kod ovih ekstremnih radnih uvijete može nastupiti izomerizacija nezasićenih masnih kiselina iz cis-tipa u trans-tip, te može doći do dekompozicije nezasićenih masnih kiselina, što rezultira negativnim svojstvima biodizela pri niskim temperaturama [154, 155]. Visoka cijena koštanja i pogona nadkritičnih reaktora najveća je prepreka za implementaciju ove tehnologije proizvodnje biodizela.

Zbog nedostataka Saka postupka razvijen je dvostepeni postupak uz korištenje metanola u nadkritičnim radnim uvjetima, takozvani Saka-Dadan postupak [156]. U prvom stupnju se provodi se hidroliza triglicerida, dakle razdvajanje triglicerida na slobodne masne kiseline i glicerol pomoću vode. Hidroliza je provedi pri temperature od  $270\text{ }^\circ\text{C}$  i tlaku od 70 bara. Kod ovakvih uvijete nije potrebna upotreba katalizatora. Tijekom eksperimenata je uočeno [157] da pri hidrolizi triglicerida, kod visokih tlakova i temperatura, nastale slobodne masne kiseline disociraju te se ponašaju kao kiseli katalizatori, kako je to prikazano na slici 4.1. U drugom stupnju provodi se esterifikacija slobodnih masnih kiselina, nastalim u prvom stupnju ovog postupka, u reakciji s metanolom, a kao produkti nastaju biodizel (metil ester masnih kiselina) i voda. Reakcija esterifikacije se u Saka-Dadan postupku odvija pri vrlo visokim temperaturama i tlakovima ( $270\text{ }^\circ\text{C}$  i 200 bara). Takvi parametri omogućuju da se reakcija

esterifikacije odvija bez katalizatora, odnosno i u ovoj reakciji je ustanovljeno da dolazi do autokatalizacijskog mehanizma slobodnih masnih kiselina [157], kako je to prikazano na slici 4.2. Za ovaj postupak provedena je energetska analiza u realnom industrijskom uvjetima [158], te su provedene procjene dodatnih istraživanja koja je potrebno provesti na putu praktične primjene ovog postupka [159].



Slika 4.1. Ilustracija pretpostavljenog mehanizma ponašanja slobodnih masnih kiselina (SMK) kao kiselih katalizatora, pri hidrolizi triglicerida (TG) kod visokog tlaka i temperature (slične mehanizme je moguće definirati i za hidrolizu diglicerida i monoglicerida)



Slika 4.2. Ilustracija pretpostavljenog mehanizma ponašanja slobodnih masnih kiselina (SMK) kao kiselih katalizatora, pri reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom kod visokog tlaka i temperature (BD – metil ester masnih kiselina, odnosno biodizel; MeOH- metanol).

Realizacija dvostepenog procesa hidrolize triglicerida, nakon koje slijedi esterifikacija nastalih slobodnih masnih kiselina s metanolom, realizirana je i uz korištenje enzima lipaze kao katalizatora u prvom stupnju procesa [160]. Predložen je i naziv za ovaj dvostepeni

proces: hidroesterifikacija. Korištenje enzima kao katalizatora u raznim procesima proizvodnje biodizela općenito je imalo niz pozitivnih svojstava kao što su:

- kemijske reakcije odvijaju se pri nižim temperaturama, što onemogućuje degradaciju produkata i smanjuje potrošnju energije u procesima,
- enzimi su biorazgradivi, te predstavljaju puno manju opasnost za zagađenje okoliša od kemijskih katalizatora (kislina i lužine),
- veća kvaliteta glicerola koji u sebi ne sadrži ni soli niti metanol, pa se čak može koristiti za prehranu životinja,
- produkti reakcije se lakše razdvajaju i
- mogu se koristiti ulazne sirovine niske s visokim udjelima slobodnih masnih kiselina i vode.

Međutim osim pozitivnih osobina koje karakteriziraju enzime, oni imaju niz loših osobina koje sprečavaju šire korištenja enzima kao katalizatora u praktičnoj primjeni:

- visoka cijena koštanja enzima,
- dulje vrijeme odvijanja reakcije, odnosno niže brzine odvijanja reakcije i
- deaktivacija enzima alkoholom.

Drugi bitan faktor koji je utjecao na razvoj novih kemijskih reakcija za proizvodnju biodizela bio je taj što u standardnom postupku putem reakcije preesterifikacije (transesterifikacije) triglicerida (ulja i masti) kao nusproizvod nastaje glicerol. S povećavanjem kapaciteta proizvodnje biodizela na svjetskom tržištu došlo je i do masovne proizvodnje «sirovog» glicerola (glicerina) što je imalo za posljedicu značajno smanjenje njegove tržišne cijene. Ovisno o primijenjenoj tehnologiji proizvodnje «sirovi» glicerol koji nastaje u standardnom postupku reakcije preesterifikacije (transesterifikacije) triglicerida prosječno sadrži od 8 % do 15 % vode, od 1 % do 10 % metanola, značajan udio soli, te male udjele mono- i diglicerida. Za odvajanje vode iz «sirovog» glicerola potrebno je uložiti veliku količinu toplinske energije (destilacija), a i ostali postupci purifikacije značajno povisuju cijene tog nusproizvoda. Kada se uračunaju i transportni troškovi, tada se može tvrditi da kod postojećih cijene pročišćavanje «sirovog» glicerola nije ekonomski isplativo. Ta činjenica je imala za posljedicu gomilanje velikih količina «sirovog» glicerola kod proizvođača biodizela, do tolikih razmjera da se «sirovi» glicerol počeo razmatrati kao ekološki problem. Razmatrani su postupci njegovog zbrinjavanja i uporabe u druge tržišno vrednije proizvode [161].

Jedan od pristupa rješavanja problema produkcije glicerola pri proizvodnji biodizela je korištenje novih kemijskih reakcija u proizvodnji biodizela. Takve nove kemijske reakcije su



transesterifikacije triglicerida s dimetil karbonatom uz korištenje baznih katalizatora [162] i proces interesterifikacije triglicerida (ulja i masti) s metil acetatom. Na takav način nastaju nove vrste biogoriva koje su mješavina metil estera masnih kiselina (biodizela) i drugih gorivih substanci i aditiva. Takva nova biogoriva ne zadovoljavaju striktno standarde za kvalitetu biodizel, kao na primjer EN 14214, pa će u skoroj budućnosti doći do ponovnog preispitivanja definicije biodizel. Značajni znanstveni doprinosi u vezi tehnologije proizvodnje i korištenja dobivenog biogoriva iz kemijskih reakcija ulja i masti s dimetil karbonatom i metil acetatom, tek se očekuju u skoroj budućnosti

Iz dosad iznesenog moguće je izdvojiti niz novih postupaka proizvodnje (novih tehnologija) biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina, gdje se koriste nove kemijske reakcije:

- dvostepeni postupak - esterifikacija slobodnih masnih kiselina (hidroesterifikacija) s kiselim katalizatorom i transesterifikacija (preesterifikacija) triglicerida s metanolom uz prisustvo baznih katalizatora,
- dvostepeni postupak - hidroliza triglicerida i esterifikacija slobodnih masnih kiselina (hidroesterifikacija) s kiselim katalizatorom,
- dvostepeni postupak - gliceroliza slobodnih masnih kiselina i transesterifikacija (preesterifikacija) triglicerida (diglicerida i monoglicerida) s metanolom uz prisustvo baznih katalizatora,
- reakcija triglicerida s dimetil karbonatom,
- reakcija triglicerida s metil acetatom (interesterifikacija) i
- trostepeni proces - hidroliza triglicerida, reakcija slobodnih masnih kiselina s dimetil karbonatom i reakcija glicerola s dimetil karbonatom.

Uočeno je niz mogućih novih kemijskih reakcija za proizvodnju biodizela koji još nisu pobliže istraženi:

- dvostepeni proces - acidoliza triglicerida s octenom kiselinom i esterifikacija slobodnih masnih kiselina,
- dvostepeni proces - gliceroliza slobodnih masnih kiselina i reakcija triglicerida (diglicerida i monoglicerida) s metil acetatom,
- dvostepeni proces - gliceroliza slobodnih masnih kiselina i reakcija triglicerida (diglicerida i monoglicerida) s dimetil karbonatom i
- trostepeni proces - hidroliza triglicerida, reakcija slobodnih masnih kiselina s metil acetatom i reakcija glicerola s metil acetatom.

Iz navedenih (novih) kemijskih reakcija i tehnologija u proizvodnji biodizela može se zaključiti da je težište istraživanja usmjerena na naredne kemijske reakcije:

- esterifikacija slobodnih masnih kiselina (reakcija metanola i slobodnih masnih kiselina s kiselinama kao katalizatorom),
- hidroliza triglicerida (reakcija triglicerida i vode s kiselinom kao katalizatorom),
- acidoliza triglicerida s octenom kiselinom (reakcija octene kiseline s trigliceridima),
- gliceroliza slobodnih masnih kiselina (reakcija glicerola i slobodnih masnih kiselina),
- reakcija triglicerida (diglicerida i monoglicerida) s metil acetatom i
- reakcija triglicerida (diglicerida i monoglicerida) s dimetil karbonatom.

Primjena modernih konstrukcija reaktora koji su opisani u poglavlju 3.2. za intenziviranje novih kemijskih reakcija za proizvodnju biodizela svakako predstavlja tehnološki i znanstveni zadatak u budućnosti. Ova disertacija je mali doprinos na putu razvoja ekonomičnog i ekološki održivog načina proizvodnje biodizela, odnosno biogoriva u cjelini.

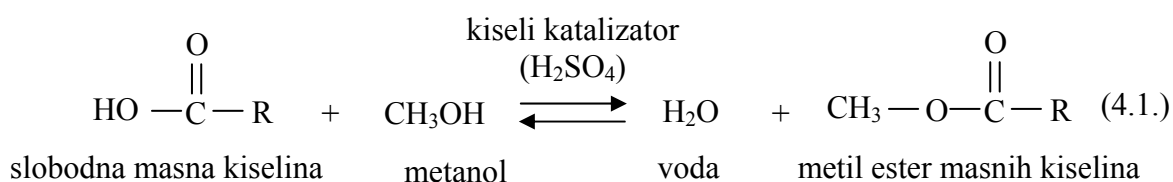
#### **4.1. Proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina**

Proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina uz kiseli katalizator (najčešće  $H_2SO_4$ ) omogućuje proizvodnju metil estera masnih kiselina ili biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina. Većina današnjih komercijalnih postrojenja koja su konstruirana za proizvodnju biodizel iz sirovina sa značajnim sadržajem slobodnih masnih kiselina koriste proces esterifikacije s kiselim katalizatorom kao prvi stupanj obrade, gdje se kao finalni proizvod dobije mješavina biodizela (metil estera masnih kiselina) i triglicerida, uz sadržaj slobodnih masnih kiselina manji od 1 %. Završna proizvodnja biodizela odvija se u drugom stupnju pomoću standardnog procesa transesterifikacije s lužnatim katalizatorom [163]. Zbog važnosti ove kemijske reakcije u proizvodnji biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina potrebno ju je detaljnije proučiti.

U kemijskom procesu esterifikacije, danom u izrazu (4.1.) slobodna masna kiselina reagira sa alkoholom (najčešće s metanolom), uz prisutnost kiselog katalizatora (najčešće  $H_2SO_4$ ), te u ravnotežnoj reakciji nastaju metil ester masnih kiselina (biodizel) i voda. U kemijskoj reakciji transesterifikacije hidroksilna grupa ( $OH^-$ ) iz karboksilnih kiselina (slobodne masne kiseline) zamjenjuje se sa alkoksi grupom (u slučaju metanola to je  $CH_3^-$  metilna grupa) te nastaju esteri (korištenjem metanola nastaju metil esteri masnih kiselina odnosno biodizel). To je ravnotežna reakcija drugog reda [164], te na brzinu odvijanja kemijske reakcije utječe niz faktora, kao što su temperatura reaktanata, te koncentracija katalizatora i reaktanata [165].

Voda koja nastaje u procesu esterifikacije usporava tu reakciju, odnosno potiče ravnotežnu reverznu reakciju hidrolize nastalih metil estera masnih kiselina (biodizela). Voda također uzrokuje deaktivaciju kiselog katalizatora, zato jer u reakciji sa sumpornom kiselinom nastaju  $\text{H}_3\text{O}^+$  ioni. Kemijska stabilnost  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona otežava protonizaciju karbonilne skupine slobodnih masnih kiselina što uzrokuje smanjenje brzine odvijanja reakcije esterifikacije. Utvrđeno je da je negativni utjecaj vode na katalizator u osnovi neovisan o temperaturi odvijanja kemijske reakcije i od molarnih odnosa između reaktanata metanola i slobodnih masnih kiselina. Kao kod svih ravnotežnih reakcija brzina odvijanja kemijske reakcije i postotak pretvorbe reaktanata u produkte povećava se odvođenjem tijekom kemijske reakcije jednog od reaktanata i/ili dodavanjem u suvišku jednog od reaktanata. Stoga, kontinuirano odvođenje vode tijekom reakcije esterifikacije, ne samo da sprečava ravnotežnu reverznu reakciju hidrolize, nego i održava visoku katalitičku aktivnost kiselog katalizator tijekom reakcije.

Najjednostavniji način odvođenja vode tijekom kemijske reakcije je da se reakcija esterifikacije realizira u dva dijela. U prvom se dijelu kemijske reakcije dodaje se metanol u velikom pretičku, s ciljem da se nastala voda iz reakcije esterifikacije otapa u metanolu. Kada se utvrdi da je došlo do uspostavljanja ravnoteže reakcije (udio produkata u reakciji se značajno ne mijenja s vremenom) proces se prekida, te se nastala mješavina ostavi da se razdvoje faze. Gornju fazu sačinjavaju nastali metil esteri masnih kiselina (biodizel) i trigliceridi, dok se donja faza sastoji od metanola i otopljene voda nastale tijekom procesa esterifikacije. Dekantacijom ili odlijevanjem se odvoji faza metanola i vode, te se s gornjom fazom nastavlja drugi dio procesa esterifikacije ponavljanjem iste procedure. Na ovakav način se u dva, ili eventualno u tri dijela, cjelokupan sadržaj slobodnih masnih kiselina pretvori u metil ester masnih kiselina (biodizel). Glavni nedostatak ovakvog postupka je korištenje velike suviška metanola, te obrada suviška tog metanola, što značajno poskupljuje troškove proizvodnje.



Drugi način kontinuiranog odvođenja nastale vode tijekom reakcije esterifikacije bilo bi stvaranje podtlaka u reaktoru, s ciljem da se omogući kontinuirano odvođenje vode isparavanjem. Međutim metanol ima niže vrelište od vode tako da bi se procesom isparavanja odvodio prvenstveno metanol, tako da se ova mjera u praksi ne može učinkovito realizirati.

---

Vrlo učinkovita se pokazala metoda adsorpcije vode upotrebom zeolita 3A tijekom procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom [166]. Korištenjem adsorpcijske kolone u reakciji oleinske kiseline i metanola realiziran je prinos reakcije od 98 %, dok je kod procesa bez odvajanja vode kod istih uvjeta realiziran prinos reakcije manji od 80 %. Čak i korištenjem velikih molarnih odnosa između metanola i slobodnih masnih kiselina [167] nije realiziran puno veći prinos reakcije esterifikacije. Još bolji rezultati su dobiveni u procesu proizvodnje biodizela iz otpadnog kokosovog ulja u reakciji esterifikacije sa etanolom uz adsorpciju vode [168]. Pri 100 °C i molarnom odnosu slobodnih masnih kiselina / etanola od 1:3, uz korištenje sumporne kiseline kao katalizatora (1 % od mase slobodnih masnih kiselina), postignut je prinos reakcije esterifikacije od 99 % u vremenu od 100 minuta.

Van Gerpen i Canakci [163] opsežno su proučavali proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina kao prvi stupanj procesa proizvodnje biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina. Cilj procesa esterifikacije je smanjenje udjela slobodnih masnih kiselina u ulaznoj sirovini na manje od 1 %. To znači da kiselinski broj produkata reakcije esterifikacije mora imati vrijednost manju od 2 mg KOH/g. Kao katalizator korištena je sumporna kiselina. Istraživan je utjecaj niza utjecajnih faktora na pretvorbu slobodnih masnih kiselina u metil ester masnih kiselina (biodizel) uz kiseli katalizator.

Ti utjecajni faktori su:

- molarni odnos slobodnih masnih kiselina i alkohola,
- količina kiselog katalizatora,
- vrijeme odvijanja reakcije,
- vrsta alkohola i
- utjecaj početne količine slobodnih masnih kiselina u sirovini, na konačnu vrijednost u produktu.

Odabrana je temperatura odvijanja reakcije od 60 °C da se izbjegne isparavanje metanola tijekom odvijanja reakcije, te da reactor ne treba raditi pod pretlakom. U pokusima je korišten klasičan reaktor sa miješalicom. Odvijanje kemijske reakcije praćeno je mjerenjem kiselinskog broja izraženog miligramima utrošenog KOH po gramu uzorka.

Budući da masti životinjskog porijekla imaju promjenjive karakteristike, što može utjecati na ponovljivost pokusa, pripremljeni su uzorci koji su simulirali mast na način da je sojinom ulju dodano 20 % i 40 % (težinski) palmitinske kiseline (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, C16:0). Početna vrijednost kiselinskog broja čistog sojinog ulja bila je 0,1 mg KOH/g, a poslije dodatka palmitinske kiseline u iznosu od 20 % i 40 % (težinski) izmjeren je kiselinski broj od 41,33 mg KOH/g

odnosno 91,73 mg KOH/g. Palmitinska kiselina je odabrana iz razloga što je ona dominantna masna kiselina u većini ulja biljnog porijekla i masti životinjskog porijekla.

Prvo je provedeno ispitivanje utjecaja količine katalizatora na proces esterifikacije uzoraka sa 20 % i 40 % palmitinske kiseline. Upotrijebljene su četiri različite količine sumporne kiseline kao katalizatora: 0 %, 5 %, 15 % i 25 % u odnosu na masu palmitinske kiseline. Odabrano je vrijeme odvijanja reakcije od 60 minuta. Nakon početnog miješanja reaktanata, uzorci su uzimani nakon 1 minute, 15 minuta, 30 minuta i 60 minuta, te su izmjerene vrijednosti kiselinskog broja. Uzorci sojinog ulja sa dodatkom 20 % i 40 % palmitinske kiseline bili su u krutom stanju pri sobnoj temperature, pa su zbog toga morali biti zagrijani na višu temperature da bi se mogle izmjeriti vrijednosti kiselinskog broja. Nakon provođenja reakcije u reaktoru u trajanju od 60 minuta, nastala mješavina je ostavljena da se razdvoje faze. Kod uzorka s 5 % masenog udjela katalizatora sumporne kiseline mješavina vode i metanola istaložila se iznad ulja i biodizela. Međutim kod uzorka s masenim udjelom katalizatora sumporne kiseline od 15 % i 25 % mješavina vode i metanola istaložila se ispod sloja triglicerida i biodizela.

U tablici 4.1. prikazani su rezultati eksperimenata koji prokazuju utjecaj količine katalizatora ( $H_2SO_4$ ) i vremena reakcije na vrijednost kiselinskog broja kod reakcije esterifikacije sojinog ulja s 20 % i 40 % dodatka palmitinske kiseline (SMK-slobodna masna kiselina), uz molarni odnos metanola i palmitinske kiseline 9:1. Zbog bolje preglednosti podataka isti rezultati su prikazani u dijagramskom obliku na slikama 4.3. i 4.5. Kako se može vidjeti iz rezultata prikazanih u tablici 4.1., na kraju eksperimenta (nakon 60 minuta) kada se nije koristio katalizator ostvarena je vrijednost kiselinskog broja od 33,38 mg KOH/g. Pošto se ovdje radi o uzorku sojinog ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline koji je imao početnu vrijednost kiselinskog broja od 41,33 mg KOH/g, onda se može izračunati da se je tijekom odvijanja reakcije esterifikacije samo 19,235 % palmitinske kiseline pretvorilo u metil ester palmitinske kiseline (biodizel). Kada je tijekom esterifikacije prisutna sumporna kiselina kao katalizator, može se uočiti početno vrlo naglo smanjivanje vrijednosti kiselinskog broja nakon dodavanja otopine metanola i sumporne kiseline mješavini sojinog ulja i palmitinske kiseline.

Tablica 4.1. Utjecaj količine katalizatora ( $H_2SO_4$ ) i vremena reakcije na vrijednost kiselinskog broja kod reakcije esterifikacije sojinog ulja s 20 % i 40 % dodatka palmitinske kiseline (SMK-slobodna masna kiselina), uz molarni odnos metanola i palmitinske kiseline 9:1.

Tijek vremena odvijanja reakcije	Kiselinski broj (mg KOH/g)						
	Uzorak sa 40 % SMK			Uzorak sa 20 % SMK			
	Količina katalizatora ( $H_2SO_4$ )			Količina katalizatora ( $H_2SO_4$ )			
	5 %	15 %	25 %	0 %	5 %	15 %	25 %
Početna vrijednost	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Nakon dodatka palmitinske kiseline	91,73	91,73	91,73	41,33	41,33	41,33	41,33
1 minuta	27,89	23,52	37,52	38,19	13,66	13,44	14,45
15 minuta	22,40	19,15	21,06	37,07	5,80	2,86	4,30
30 minuta	21,84	14,11	13,17	35,73	3,83	1,15	0,92
60 minuta	18,82	8,09	6,25	33,38	1,77	0,67	0,54

Dakle, neposredno nakon dodavanja otopine metanola i sumporne kiseline odvija se brza reakcija esterifikacije slobodnih masnih kiselina, ali se istovremeno generira i odgovarajuća količina vode koja onda značajno uspori brzinu odvijanja kemijske reakcije. Vrijednost kiselinskog broja u slučaju esterifikacije sojinog ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline s metanolom uz 5 % sumporene kiseline je smanjena nakon 60 minuta reakcije od početne vrijednosti 41,33 mg KOH/g na konačnu vrijednost od 1,77 mg KOH/g. Izračunom se dobije da je 95,72 % palmitinske kiseline pretvorilo u biodizel. Kada se je udio katalizatora sumporne kiseline povećao na količinu od 25 % mase palmitinske kiseline postotak pretvorbe palmitinske kiseline u biodizel povećao se je na vrijednost od 98,69 %, odnosno izmjerena je vrijednost kiselinskog broja od 0,54 mg KOH/g. Vrijednost kiselinskog broja u slučaju esterifikacije sojinog ulja sa dodatkom 40 % palmitinske kiseline s metanolom uz 5 % sumporene kiseline je smanjen nakon 60 minuta reakcije od početne vrijednosti 91,73 mg KOH/g na konačnu vrijednost od 18,82 mg KOH/g. To znači da se je 79,48 % palmitinske kiseline pretvorilo u biodizel. Kada se je udio katalizatora sumporne kiseline povećao na količinu od 25 % od mase palmitinske kiseline postotak pretvorbe palmitinske kiseline u biodizel povećao se je na vrijednost od 93,186 %, odnosno izmjerena je vrijednost kiselinskog broja od 6,25 mg KOH/g. Na slikama 4.4 i 4.6. dan je dijagramski prikaz vremenske promjene postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u biodizel za uzorke sojinog ulja sa dodatkom 20 % i 40 % palmitinske kiseline.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da vrijednost početne količine slobodnih masnih kiselina u sirovini utječe na veličinu postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil ester masnih kiselina (biodizel). Što je veća količina slobodnih masnih kiselina u sirovini to je postotak pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil ester masnih kiselina (biodizel) manji.

U praksi bi primjena katalizatora u količini većoj od 5 % od mase prisutnih slobodnih kiselina imala upitnu ekonomsku opravdanost.

Zatim je provedeno ispitivanje utjecaja upotrebe različitih alkohola na proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Upotrebljen je etanol kod istih eksperimentalnih uvjeta kao metanol, samo što je temperatura u reaktoru bila 75 °C, zato jer etanol ima višu temperaturu vrenja od metanola. Eksperimenti su provedeni sa molarnim odnosom etanola i palmitinske kiseline od 9:1, a upotrebljene su tri različite količine sumporne kiseline kao katalizatora: 5 %, 15 % i 25 % od mase palmitinske kiseline. Odabrano je vrijeme odvijanja kemijske reakcije od 60 minuta. Nakon početnog miješanja reaktanata, uzorci su uzimani nakon 1 minute, 15 minuta, 30 minuta i 60 minuta, te su izmjerene vrijednosti kiselinskog broja. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.2. Vrijednost kiselinskog broja u slučaju esterifikacije sojinog ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline s etanolom uz 5 % sumporene kiseline nakon 60 minuta reakcije veća je nego u reakciji s metanolom, te konačna vrijednost iznosi 3,63 mg KOH/g. To znači da se je u reakciji s etanolom 91,217 % palmitinske kiseline pretvorilo u biodizel, dok je u reakciji s metanolom postotak pretvorbe iznosio 95,72 %. Međutim, analizom rezultata može se zamijetiti da je početna brzina reakcije esterifikacije s etanolom veća od brzine reakcije esterifikacije s metanolom. Naime, vrijednost kiselinskog broja nakon 1 minute reakcije s etanolom iznosila je 4,14 mg KOH/g, dok je u reakciji s metanolom bila 13,66 mg KOH/g. To znači da se je nakon 1 minute odvijanja reakcije s etanolom 89,98 % palmitinske kiseline pretvorilo u biodizel, dok je u reakciji s metanolom postotak pretvorbe iznosio 66,95 %. Može se zaključiti da se odmah nakon dodavanja mješavine etanola i sumporne kiseline mješavini sojinog ulja i 20 % palmitinske kiseline odvija vrlo brza reakcija esterifikacije, gdje nastaje velik postotak metil estera masnih kiselina, ali nastaje i velika količina vode koja jako usporava brzinu reakcije, tako da ona postaje sporija nego u slučaju reakcije s metanolom. Slična zapažanja vrijede za sve pokuse izvedene sa etanolom i sojinim ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline uz 15 % i 25 % sumporene kiseline. Kod svih reakcija esterifikacije sojinog ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline s etanolom, još se više može zapaziti veća brzina odvijanja reakcije nego sa metanolom, samo što su ovdje veće i krajnje vrijednosti pretvorbe palmitinske kiseline u biodizel. Objašnjenje za ovu pojavu je da su se sve reakcije odvijale pri većoj temperaturi (75

$^{\circ}\text{C}$  kod etanola naspram  $60^{\circ}\text{C}$  kod metanola), ali i da je etanol više topiv u uljima i esterima nego što je to metanol. Drugo zanimljivo zapažanje je bilo da se uzorci etil estera masnih kiselina nisu skrućivali kada su stavljani u hladnjak, za razliku od uzoraka metil estera masnih kiselina koji su se u pravilu skrućivali.

Tablica 4.2. Utjecaj količine katalizatora ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i vremena reakcije na vrijednost kiselinskog broja kod reakcije esterifikacije sojinog ulja s 20 % i 40 % dodatka palmitinske kiseline (SMK-slobodna masna kiselina), uz molarni odnos etanola i palmitinske kiseline 9:1.

Tijek vremena odvijanja reakcije	Kiselinski broj (mg KOH/g)					
	Uzorak sa 40 % SMK			Uzorak sa 20 % SMK		
	Količina katalizatora ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )			Količina katalizatora ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )		
	5 %	15 %	25 %	5 %	15 %	25 %
Početna vrijednost	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Nakon dodatka palmitinske kiseline	91,73	91,73	91,73	41,33	41,33	41,33
1 minuta	8,96	6,92	7,80	4,14	4,19	3,35
15 minuta	9,18	7,15	5,35	4,17	3,58	2,46
30 minuta	8,89	5,49	6,61	3,79	3,50	2,73
60 minuta	8,09	5,60	6,45	3,63	3,57	3,0

Rezultati eksperimenata upućuju na zaključak da se sirovine (ulja ili masti) sa sadržajem slobodnih masnih kiselina do 20 % mogu bez većih problema obraditi u procesu esterifikacije sa metanolom i katalizatorom sumpornom kiselinom. Esterifikacija slobodnih masnih kiselina je prvi stupanj obrade, gdje se slobodne masne kiseline pretvaraju u metil ester masnih kiselina odnosno biodizel. Jedan od ciljeva ove disertacije je dokazati da se korištenjem modernih konstrukcija reaktora koji povećavaju intenzitet odvijanja kemijskih reakcija, kao što su to hidrodinamički kavitacijski reaktori, moguće koristiti ulaznu sirovinu s vrlo visokim udjelom slobodnih masnih kiselina za proizvodnju biodizela.

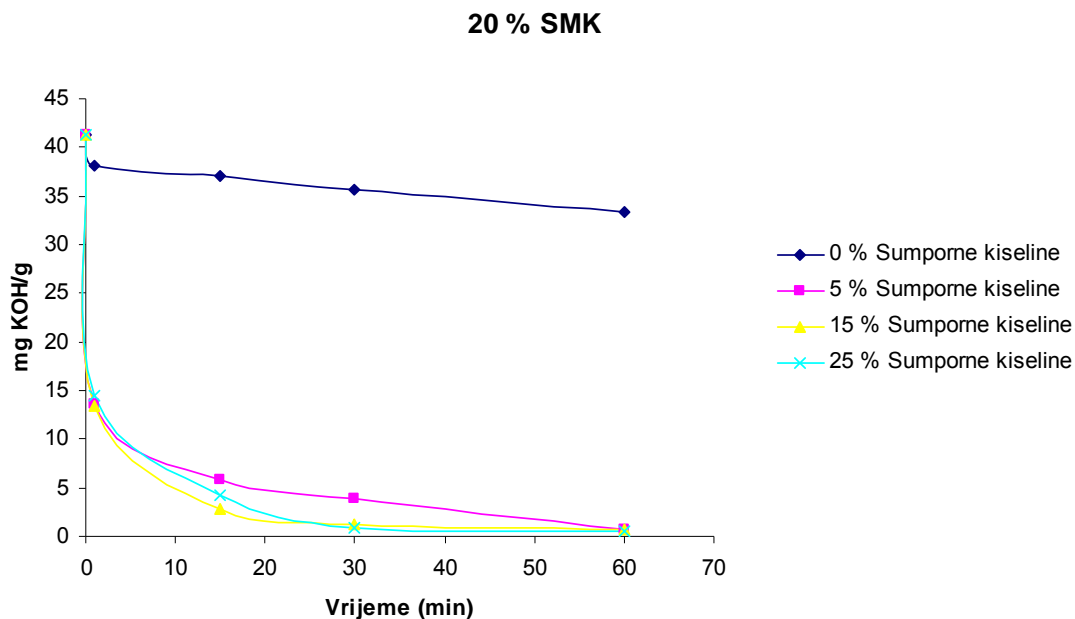
Za ulazne sirovine (ulja ili masti) sa sadržajem slobodnih masnih kiselina većim od 50 % možda je potrebno primijeniti dvodijelni postupak. Prvi dio reakcije esterifikacije provodio se na ranije opisan način. Kada reakcija esterifikacije postigne ravnotežno stanje, ili nakon nekog odabranog vremena reakcije, dobivena mješavina se ostavi minimalno 8 do 12 sati da se razdvoje faze. Odvojenoj mješavini triglicerida, slobodnih masnih kiselina i metil estera masnih kiselina (biodizela) ponovno se dodaju metanol i sumporna kiselina, te se započinje s drugim dijelom reakcije esterifikacije. U pravilu je dovoljno izvesti najviše dva dijela reakcije



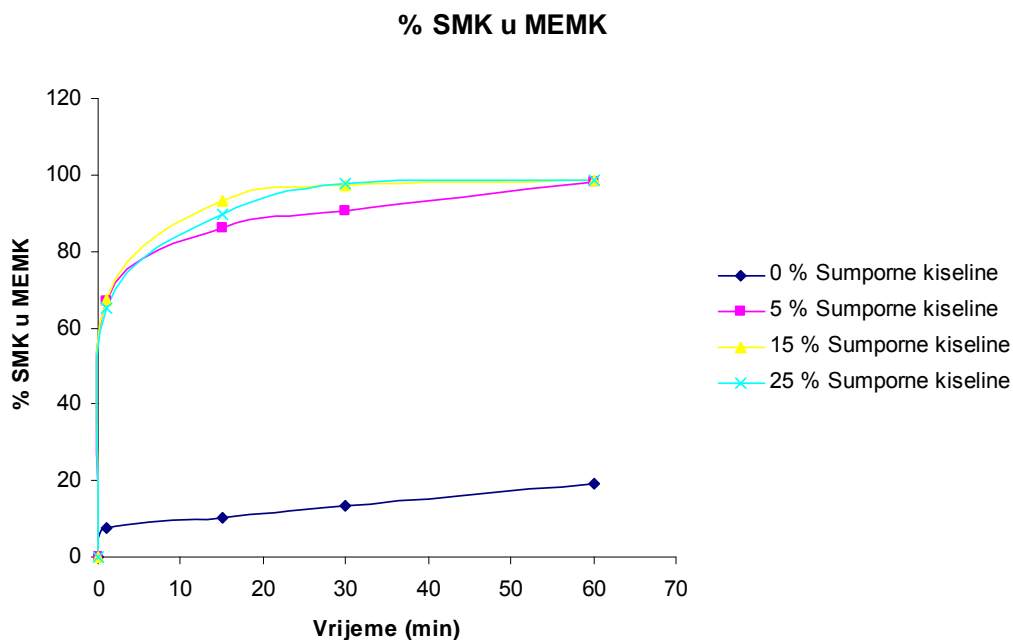
esterifikacije, ali se ovaj postupak može se ponavljati više puta, sve dok se sadržaj slobodnih masnih kiselina ne reducira ispod 1 %. Cilj korištenja dvodijelnog procesa esterifikacije s kiselim katalizatorom je redukcija udjela slobodnih masnih kiselina u sirovini ispod 1 %, uz korištenje umjerenih količina alkohola i kiselih katalizatora. Ispitivan je utjecaj molarnih odnosa alkohola i slobodnih masnih kiselina, vremena reakcije i količine kiselog katalizatora na smanjivanje vrijednosti kiselinskog broja raznih uzoraka kod dvodijelnog procesa esterifikacije pri temperature reakcije od 60 °C. Kao vrijeme trajanja reakcije esterifikacije odabrano je 30 minuta za oba dijela reakcije esterifikacije, tako da ukupno vrijeme trajanja dvodijelne reakcije bude jednako vremenu trajanja jednostepene reakcije. Nakon dobivenih rezultata zaključeno je da bi produženje vremena reakcije na 60 minuta u svakom dijelu dvodijelne reakcije esterifikacije imalo za posljedicu značajno smanjenje utrošenih količina metanola i sumporne kiseline. U prvom dijelu reakcije korišten je molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina 10:1, te je nakon jednog sata trajanja reakcije esterifikacije sojinog ulja sa dodatkom 20% palmitinske kiseline izmjeren kiselinski broj od 2,78 mg KOH/g. Nakon razdvajanja faza u mješavini triglicerida, slobodnih masnih kiselina i metil estera masnih kiselina (biodizela), dodavani su u drugom dijelu procesa esterifikacije različiti molarni omjeri metanola i slobodnih masnih kiselina (od 6:1 do 35:1). Kiselinski broj izmjeren nakon 60 minuta ukupnog trajanja reakcije esterifikacije u svim je slučajevima bio ispod vrijednosti od 2,0 mg KOH/g, kako je prikazano u tablici 4.3. Nakon što se u reakciji esterifikacije vrijednost kiselinskog broja ulazne sirovine smanji na vrijednost ispod 2,0 mg KOH/g, slijedi reakcija transesterifikacije s lužnatim katalizatorom u kojoj preostali trigliceridi reagiraju s metanolom te nastaje biodizel (metal ester masnih kiselina).

Tablica 4.3. Vrijednosti kiselinskog broja nakon drugog stupnja reakcije transesterifikacije za različite molarne omjere metanola i slobodnih masnih kiselina (trajanja reakcije 60 minuta).

Prvi stupanj reakcije: molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina 10:1, količina H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 %, temperature odvijanja reakcije 60 °C, trajanje reakcije 60 minuta.							
Molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina	6:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Kiselinski broj (mg KOH/g) na početku reakcije	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
Kiselinski broj (mg KOH/g) na kraju reakcije	1,71	1,42	1,29	0,98	0,82	0,68	0,49

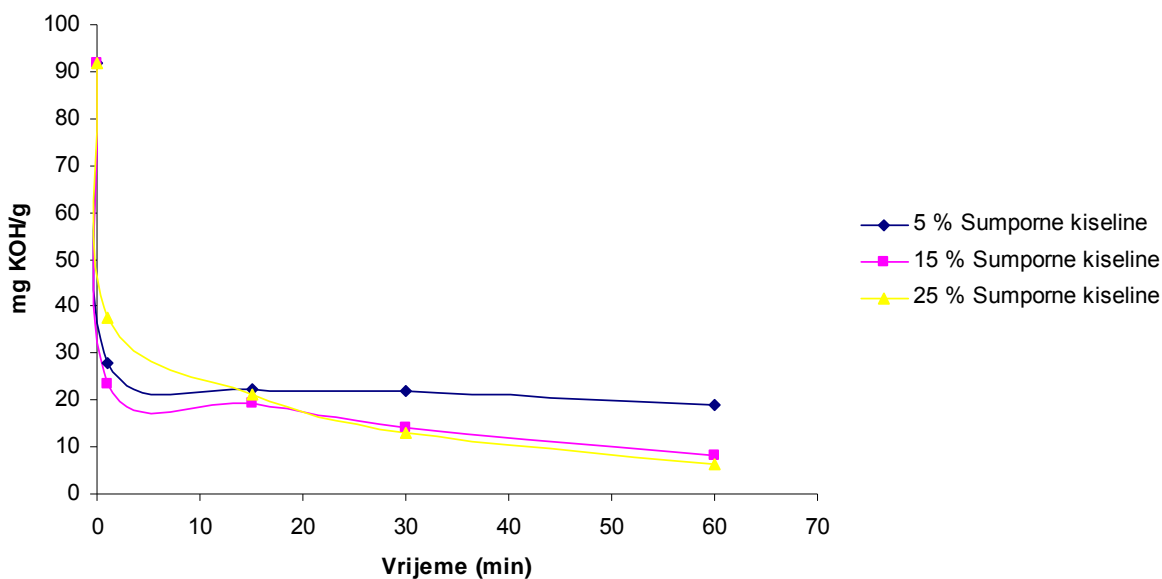


Slika 4.3 Dijagram utjecaja količine katalizatora ( $H_2SO_4$ ) na promjenu vrijednosti kiselinskog broja kod reakcije esterifikacije sojinog ulja s 20 % dodatka palmitinske kiseline (SMK-slobodna masna kiselina), uz molarni odnos metanola i palmitinske kiseline 9:1.



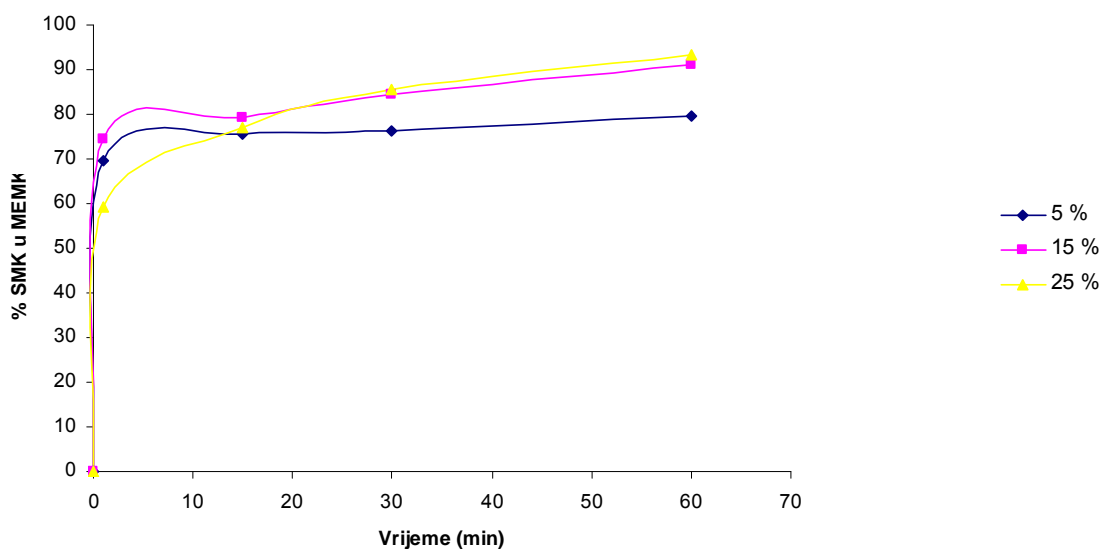
Slika 4.4. Dijagramski prikaz vremenske promjene postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina (SMK) u metil ester masnih kiselina (MEMK) ili biodizel za uzorak sojinog ulja sa dodatkom 20 % palmitinske kiseline.

#### 40 % SMK



Slika 4.5. Dijagram utjecaja količine katalizatora ( $H_2SO_4$ ) na promjenu vrijednosti kiselinskog broja kod reakcije esterifikacije sojinog ulja s 40 % dodatka palmitinske kiseline (SMK-slobodna masna kiselina), uz molarni odnos metanola i palmitinske kiseline 9:1.

#### % SMK u MEMK



Slika 4.6. Dijagramski prikaz vremenske promjene postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina (SMK) u metil ester masnih kiselina (MEMK) ili biodizel za uzorak sojinog ulja sa dodatkom 40 % palmitinske kiseline.

Zaključak je da korištenje dvodijelnog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom predstavlja robustan postupak, koji omogućuje realizaciju željenih konačnih vrijednosti kiselinskog broja (manje od 2,0 mg KOH/g) uz dovoljno rezerve u slučaju većih odstupanja karakteristika ulazne sirovine.

Prethodni pokusi izvođeni su s mješavinom sojinog ulja uz dodatak 20 % i 40 % palmitinske kiseline. Tako su umjetno stvorene ulazne sirovine s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina koje omogućuju ponovljivost eksperimenata. Te umjetno stvorene mješavine simulirale su dvije sirovine u praksi sa visokim udjelom slobodnih masnih kiselina: kafilerijske (tehničke) masti i masti iz separatora ulja i masti. Naknadno su provedeni eksperimenti sa uzorcima kafilerijske masti s ciljem da se utvrdi koliko će se ti rezultati razlikovati od rezultata dobivenih sa umjetno stvorenom ulaznom sirovinom (sojino ulje s dodatkom 20 % palmitinske kiseline). U pravilu kafilerijske (tehničke) masti imaju od 10 % do 30 % slobodnih masnih kiselina, ovisno o godišnjem dobu. Imaju puno veći udio zasićenih masnih kiselina, pa su pri sobnoj temperature u krutom agregatnom stanju. Dobiveni uzorak slobodne masne kiseline imao je vrijednost kiselinskog broja 25,15 mg KOH/g što odgovara udjelu slobodnih masnih kiselina od približno 12 %.

Uzorak kafilerijske masti prvo je zagrijan na 60 °C, nakon čega je profiltriran kroz polipropilenski filter gradacije 105 µm. Proces esterifikacije izveden je uz dodatak 5% (mase prisutnih slobodnih masnih kiselina) sumporne kiseline kao kiselog katalizatora, uz molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina 7,4:1. Temperatura reaktanata tijekom procesa iznosila je 60 °C, a reakcija je trajala 30 minuta, nakon čega je smjesa ostavljena preko noći da razdvoje faze. Gornju fazu sačinjavala je mješavina vode i metanola, koja je odvojena, dok je donja faza, koju je sačinjavala mješavinu triglicerida (masti) i metil estera masnih kiselina (biodizela), imala vrijednost kiselinskog broja od 14,63 mg KOH/g. To je puno veća vrijednost kiselinskog broja nego u slučaju reakcije sojinog ulja s dodatkom 20% palmitinske kiseline kod istih uvjeta (vrijeme trajanja reakcije 30 minuta, 5 % sumporne kiseline, temperature reakcije 60 °C i molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina 7,4:1), gdje je izmjerena vrijednost kiselinskog broja od 8,31 mg KOH/g. Analizom je utvrđeno da je sadržaj vode u uzorku bio 0,2 %, a da je nakon reakcije u uzorku bilo 0,9 % vode. Ta količina vode u uzorku je puno manje vrijednosti od količine vode koja nastaje tijekom procesa esterifikacije. Kafilerijska mast općenito ima nesaponificirani materijal, koji može imati utjecaj na odvijanje reakcije esterifikacije. Utvrđeno je da se nesaponificirani materijal

akumulira u međusloju između vode za ispiranje i metal estera masnih kiselina (biodizela) nakon procesa transesterifikacije.

Ponovljen je pokus s kafilerijskom mašću, ali je povećan molarni omjer metanola i slobodnih masnih kiselina na 20:1, uz vrijeme trajanja reakcije od 60 minuta. Nakon tog pokusa izmjerena je vrijednost kiselinskog broja donje faze (mješavina triglicerida (masti) i metil estera masnih kiselina (biodizela)) od 5,22 mg KOH/g.

Tablica 4.4. Utjecaj vrijednosti omjera metanola i SMK (SMK -slobodne masne kiseline) na vrijednost kiselinskog broja reakcije esterifikacije kafilerijske masti (drugi stupanj reakcije, početna veličina kiselinskog broja 5,22 mg KOH/g, 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Omjer metanola i SMK	Vrijeme trajanja reakcije (minute)	Vrijednost kiselinskog broja (mg KOH/g)
20:1	60	1,64
30:1	60	1,19
40:1	60	0,74

Tablica 4.5. Prikaz rezultata eksperimenta dvodijelnog procesa esterifikacije uzorka masti iz separatora ulja i masti uz dodatak 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz vrijeme trajanja reakcije u svakom dijelu procesa od 60 minuta.

Omjer metanola i SMK	Vrijednost kiselinskog broja (mg KOH/g) 1. pokus	Vrijednost kiselinskog broja (mg KOH/g) 2. pokus
početna vrijednost	66,08	66,08
20:1 (prvi stupanj)	5,20	5,10
40:1 (drugi stupanj)	2,08	1,98

Korištenjem materijala iz prvog dijela reakcije, nastavljen je proces esterifikacije u drugom dijelu reakcije s tri različita omjera slobodnih masnih kiselina i biodizela (metil estera masnih kiselina) uz 5 % sumporne kiseline i vrijeme trajanja reakcije od 60 minuta. Promjene vrijednosti kiselinskog broja nastale mješavine dane su u tablici 4.4.

Nabavljen je i uzorak masti iz separatora ulja i masti nepoznatog sastava, dok mu je izmjeren kiselinski broj u vrijednosti od 66.08 mg KOH/g što odgovara udjelu slobodnih masnih kiselina od 33 %. Za takav uzorak provedena su dva eksperimenta dvodijelnog procesa esterifikacije čiji rezultati su dani u tablici 4.5. U prvom dijelu reakcije esterifikacije korišten je omjer metanola i slobodnih masnih kiselina 20:1, a u drugom dijelu procesa omjer je iznosio 40:1, uz 10 % sumporne kiseline kao katalizatora u svakom dijelu reakcije.

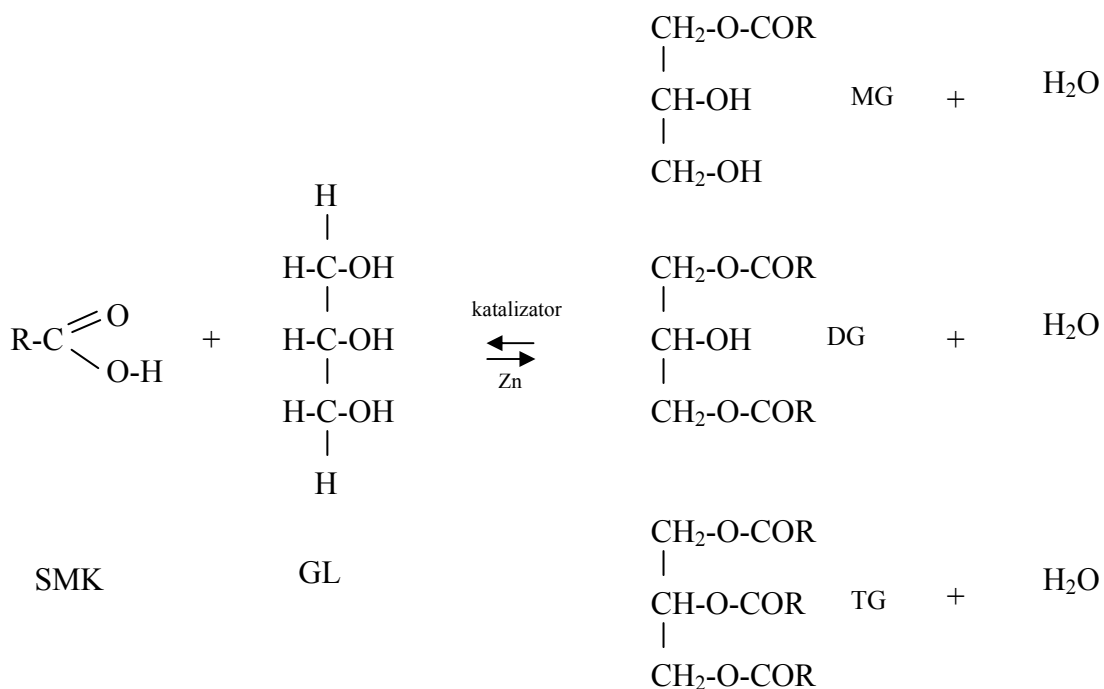
---

Dobiveni rezultati eksperimenata jasno prikazuju sve osobine kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina sa metanolom (i etanolom) uz sumpornu kiselinu kao katalizator, te će poslužiti za usporedbu i pripremu eksperimenata u okviru ove disertacije.

## 4.2 Proces glicerolize slobodnih masnih kiselina

U prethodnom poglavlju opisana je esterifikacija kao kemijska reakcija koja omogućuje proizvodnju biodizela iz sirovina koje imaju značajan udio slobodnih masnih kiselina i to kao samostalna reakcija, ili kao jedna od reakcija u cjelokupnom proizvodnom procesu proizvodnje biodizela [169, 170].

U procesu esterifikacije slobodne masne kiseline reagiraju s alkoholom, najčešće metanolom, te uz kiseli katalizator (sumporna kiselina) u kemijskoj reakciji kao produkti nastaju metil esteri masnih kiselina (biodizel) i voda kao nusprodukti. Međutim, ako slobodne masne



SMK - Slobodne masne kiseline

GL- Glicerol

MG- Monoglicerid

DG- Diglicerid

TG- Triglicerid

(4.2)

kiseline reagiraju sa složenijim alkoholima, onda je to specijalna vrsta esterifikacije koja se naziva gliceroliza. Gliceroliza je također ravnotežna kemijska reakcija gdje slobodne masne kiseline reagiraju s glicerolom, a kao produkti nastaju gliceridi (monogliceridi, digliceridi i trigliceridi) i voda, kako je to prikazano u zbirnoj reakciji (4.2). Istovjetno kao kod esterifikacije, nastajanje vode tijekom glicerolize predstavlja najveći problem, a da bi se ravnoteža reakcije pomakla na lijevo, voda se tijekom glicerolize mora odstranjivati iz reakcijske posude. U literaturi je spomenuto nekoliko heterogenih katalizatora za povećanje konverzije reaktanata u produkte kao što su cink ili cinkov klorid [171].

Pretpostavka je da se gliceroliza može koristiti kao prvi stupanj pretvorbe sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina (u pravilu od 5 % do 60 %) u biodizel. Pomoću glicerolize se slobodne masne kiseline pretvore u gliceride (monogliceride, digliceride i trigliceride), a zatim se u drugom stupnju gliceridi pretvaraju u metil estere masnih kiselina (biodizel) pomoću klasičnog procesa preesterifikacije (transesterifikacije) s metanolom uz prisustvo lužnatih katalizatora (KOH ili NaOH).

Drugi problem koji se javlja kod reakcije glicerolize je njena relativno mala brzina, te se zbog toga mora odvijati pri relativno visokim temperaturama. Također treba napomenuti da upotreba većeg suviška glicerola uvijek ne mora rezultirati porastom konverzije reaktanata u produkte [172].

Ako se gliceroliza odvija pri previsokim temperaturama odvija nastaju neželjeni procesi razgradnje i reakcije oksidacije, te može nastati produkt tamne boje jakog neugodnog mirisa s niskim sadržajem monoglicerida [173]. Zbog toga je maksimalna temperatura ograničena na 250 °C.

Jedan od najvažnijih faktora brzine odvijanja procesa glicerolize je veličina kontaktne površine između slobodnih masnih kiselina i glicerola, što ovisi o njihovoj međusobnoj topljivosti. Glicerol i slobodne masne kiseline imaju značajno različite gustoće, pa svako povećanje temperature reakcije ima za posljedicu povećanje prijenosa mase reaktanata i povećava se njihova međusobna topljivost. Ovaj proces se može poboljšati i miješanjem jer se tako dodatno povećava kontaktna površina između reaktanata.

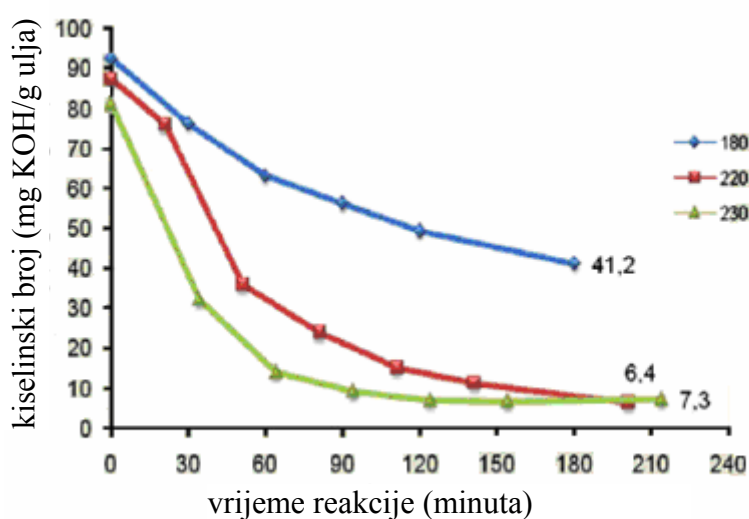
U procesu glicerolize prvenstveno nastaju monogliceridi, ali kao nusproizvodi prisutni su i digliceridi i trigliceridi. Nakon završetka reakcije glicerolize, nastali produkti se trebaju ohladiti da se spriječi svaka reverzija monoglicerida. Glicerol koji nije izreagirao u reakciji odvaja se dekantiranjem (odlijevanjem) ili vakuumskom destilacijom i recikliranjem natrag u reaktor. Nakon odstranjivanja glicerola neizreagirani monogliceridi se mogu odvojiti vakuumskom destilacijom [174].

---

Gomes i Vergueiro [175] istraživali su primjenu glicerolize kao prvog stupnja obrade sapuna iz procesa rafinacije biljnih ulja koji imaju visok sadržaj slobodnih masnih kiselina (20 % i 50 %). Potencijalna upotreba ovih sirovina za proili su utjecaj nekoliko eksperimentalnih varijabli na proces glicerolize. Te eksperimentalne varijable su: veličina suvišak glicerola u reakciji, temperatura odvijanja reakcije, koncentracija katalizatora u procesu, brzina miješanja, vrsta katalizatora i vrijeme reakcije. Faktorsko planiranje eksperimenata omogućuje nakon detaljne analize utvrđivanje međusobnog djelovanja utjecajnih faktora [176].

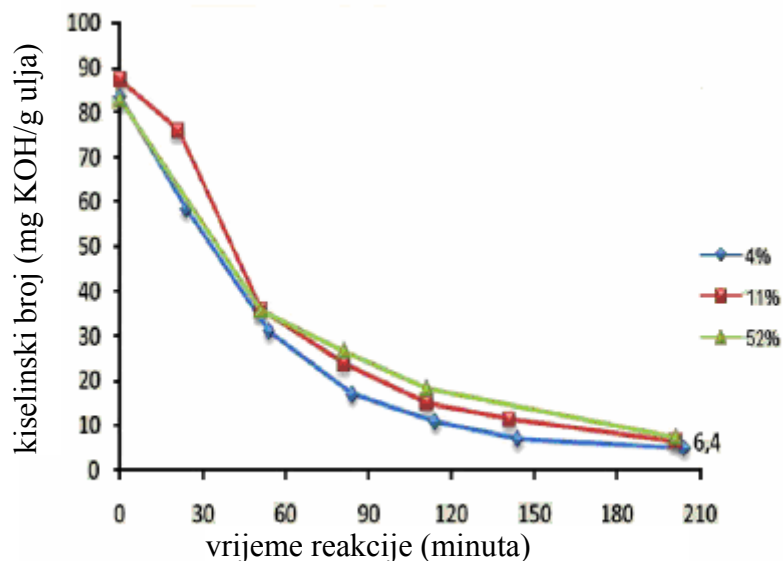
Kao polazna sirovina upotrebljeni su sapuni iz industrijskih procesa neutralizacije (rafinacije) sojinog ulja. Ova sirovina sadrži sapune (oko 60 %), ulje (oko 20 %), soli i vodu (oko 20 %), a nakon laboratorijske obrade dobivena je mješavina slobodnim masnim kiselinama i trigliceridima, koja je poslužila kao osnovan sirovina (reaktant) u procesu glicerolize.

Mješavini triglicerida i slobodnih masnih kiselina dodavan je glicerol u konvencionalnom reaktoru sa miješalicom koji je bio opremljen i s kondenzatorom para. Uzorci uzeti iz reaktora analizirani su bez daljnjeg pročišćavanja. Pretvorba slobodnih masnih kiselina u gliceride (prvenstveno monogliceride) tijekom odvijanja procesa glicerolize praćena je određivanjem kiselinskog broja uzoraka. Kiselinski broj se izražava u miligramima utrošenog KOH po 1 gramu ulja i daje informaciju o količini slobodnih masnih kiselina u ispitivanom uzorku. Kiselinski broj uzoraka određen je prema EN 14104, dok je EN ISO 12185 korišten za određivanje gustoće uzoraka. Sva ispitivanja su provedena dvostruko za svaki test. Dobiveni rezultati su aritmetička srednja vrijednost.



Slika 4.7. Utjecaj temperature odvijanja reakcije na proces glicerolize.





Slika 4.8. Utjecaj veličine suviška glicerola na reakciju glicerolize

Za proučavanje utjecaja temperature na reakciju glicerolize izvršena su ispitivanja sa temperaturama reaktanata od 180 °C, 220 °C i 230 °C. Rezultati su prikazani na slici 4.7. Povećanje temperature ima za posljedicu povećanje brzine reakcije procesa glicerolize. Iz rezultata mjerenja je uočeno da je efekt značajnog povećanja brzine reakcije glicerolize vidljiv kada se temperatura reaktanata poveća sa 180 °C na 220 °C, dok ta razlika nije značajna kad se temperatura reaktanata poveća sa 220 °C na 230 °C. Zato su se svi ostali eksperimenti provodili na temperaturi reaktanata od 220 °C. Postotak slobodnih masnih kiselina (kao % oleinske kiseline) izračunava se pomoću izraza (4.3)

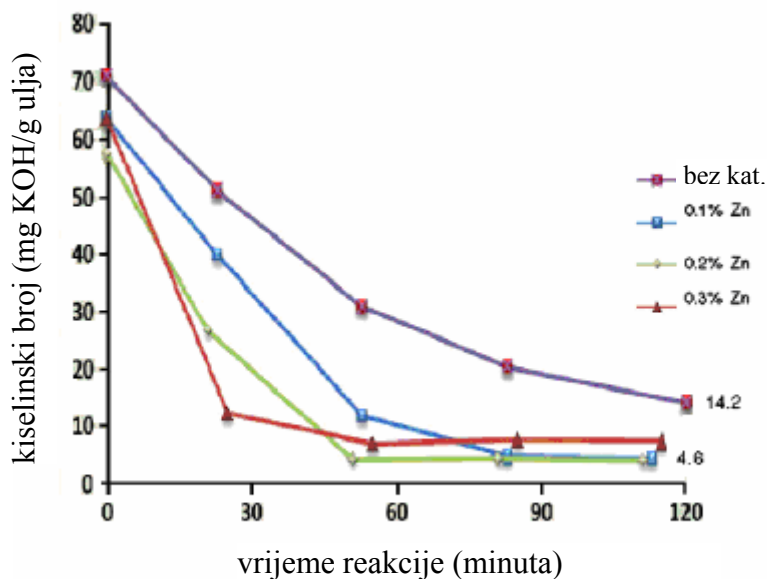
$$\text{SMK (\% kao } C_{18:1}) = \text{KB} \times (M_{\text{SMK}}/M_{\text{KOH}}) \times (100/1000) , \quad (4.3)$$

gdje su:

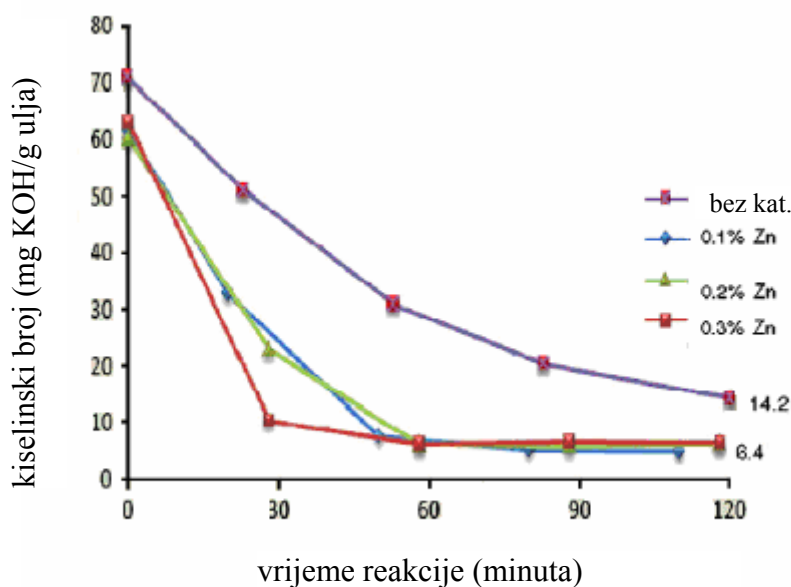
$M_{\text{SMK}}$  = molarna masa oleinske slobodne masne kiseline C18:1 (g/mol)

$\text{KB}$  = kiselinski broj uzorka (mg KOH/g ulja)

$M_{\text{KOH}}$  = molarna masa KOH (g/mol)



Slika 4.9. Utjecaj količine cinka kao katalizatora na proces glicerolize (bez kat. - bez katalizatora).

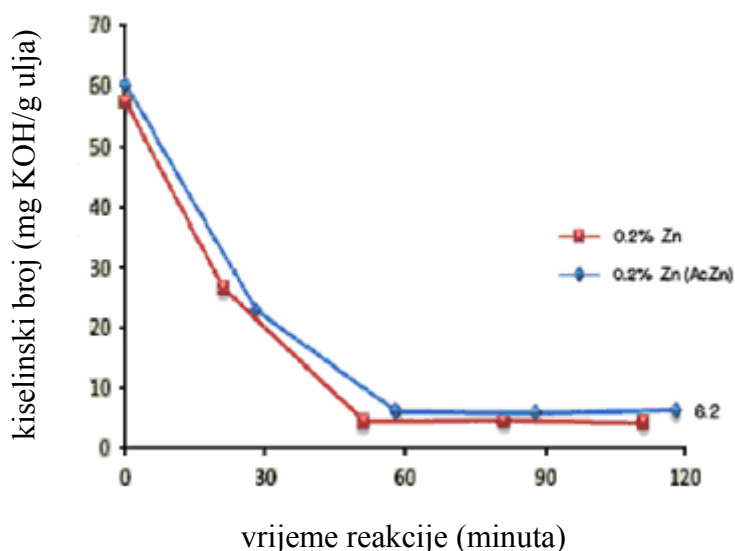


Slika 4.10. Utjecaj količine cinkovog acetata kao katalizatora na reakciju glicerolize (bez kat. znači bez katalizatora).

Utjecaj suviška glicerola na reakciju glicerolize eksperimentalno je istražen za suvišak glicerola od 4 %, 11 % i 52 %. Rezultati su prikazani na slici 4.8. Utvrđeno je da veličina

suvišak glicerola u reakciji glicerolize ne utječe značajno na povećanje brzine odvijanja reakcije na temperaturi od 220 °C. Iz tog razloga su sva daljnja ispitivanja provedena korištenjem suviška glicerola od 10 % (molarni omjer glicerola i slobodnih masnih kiselina bio je 1,10).

Eksperimentima je također utvrđeno da povećanje brzine miješanja u reaktoru s 300 na 500 o/min nema velikog utjecaja na povećanje brzine odvijanja reakcije glicerolize. Također je uočeno da, kod ispitivanja provedenih bez korištenja katalizatora, brzina miješanja od 300 o/min nije dovoljna da se dobije adekvatna mješavina slobodnih masnih kiselina i glicerola. U ranijim istraživanjima je uočeno da upotreba metalnih katalizatora pospješuje kinetiku kemijske reakcije glicerolize koja je korištena za proizvodnju monoglicerida iz ulja i masti [177]. Eksperimentalno je ispitan utjecaj dva različita katalizatora na proces glicerolize: cink u prahu i dehidrirani cinkov acetat. Kod svih ispitivanja masa katalizatora bila je 0.1 %, 0.2 % i 0.3 % od mase slobodnih masnih kiselina. Rezultati su prikazani na slikama 4.9, 4.10 i 4.11. Rezultati eksperimenata pokazuju da oba katalizatora imaju isti utjecaj na kinetiku reakcije (slika 4.11). Također se može uočiti da povećanje postotka mase katalizatora povećava brzinu reakcije glicerolize unutar prvih 60 minuta odvijanja reakcije, a nakon tog perioda taj se utjecaj gubi.



Slika 4.11. Utjecaj vrste katalizatora na proces glicerolize.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se proces gliceroliza može koristiti kao prvi stupanj proizvodnog procesa proizvodnje biodizela iz sirovina sa značajnim sadržajem slobodnih masnih kiselina, u rasponu od 5 % do 60 %. U eksperimentu je sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulaznoj sirovini smanjen sa 50 % na 5 % nakon 3 sata reakcije glicerolize na 220 °C uz 0.2 % cinka u prahu kao katalizatora. U najpovoljnijem uvjetima sa 0,1 % cinkovog praha kao katalizatora, dobiveno je 94,7 % metilestera i 1,1 % slobodnih masnih kiselina.

Kao bitan zaključak može se navesti da su potrebna daljnja opsežna ispitivanja koja će pobliže istražiti sve mogućnosti praktične primjene ove kemijske reakcije u procesima proizvodnje biodizela (metil estera masnih kiselina). Proces glicerolize predstavlja alternativu procesu esterifikacije slobodnih masnih kiselina kao prvi stupanj procesa proizvodnje biodizela (metil estera masnih kiselina) iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina. Nakon procesa glicerolize slobodnih masnih kiselina, nakon dekantacije odnosno razdvajanja faza, u drugom stupnju obrade se iz nastale mješavine triglicerida, diglicerida i monoglicerida u procesu transesterifikacije (preesterifikacije) s metanolom i KOH ili (NaOH) kao katalizatorom dobiva metil ester masnih kiselina ili biodizel. Iz procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina se kao ulazna sirovina za drugi stupanj proizvodnje biodizela dobiva mješavina metil estera masnih kiselina ili biodizel i trigliceridi. U drugom stupnju proizvodnje se u procesu transesterifikacije (preesterifikacije) preostali trigliceridi u reakciji s metanolom i u prisustvu KOH ili (NaOH) kao katalizatora, pretvaraju u metil ester masnih kiselina ili biodizel. Što je bio veći udio slobodnih masnih kiselina u ulaznoj sirovini to će u drugom stupnju proizvodnje trebati manje kemikalija za proces transesterifikacije ili preesterifikacije, te će nastajati manja količina glicerola kao nusprodukta reakcije.

### **4.3. Proces hidrolize triglicerida**

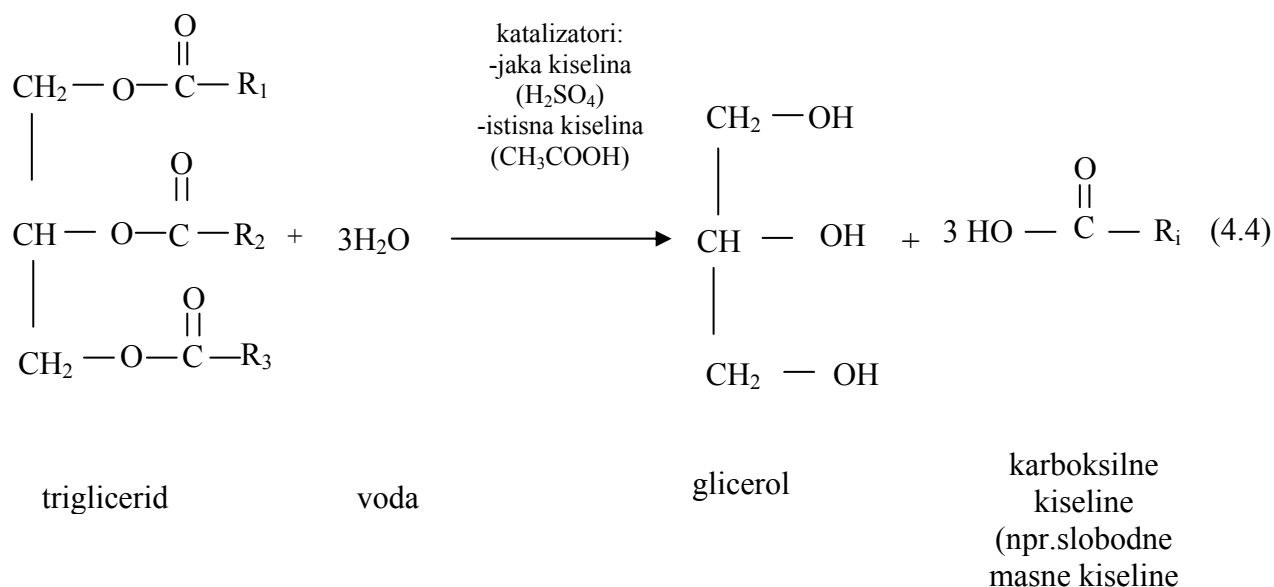
U kemijskom procesu hidrolize triglicerida kao reaktanti sudjeluju trigliceridi (različita ulja i /ili masti) i voda, a kao produkti reakcije nastaju karboksilne kiseline, najčešće slobodne masne kiseline i glicerol.

Trigliceridi se komercijalno hidroliziraju u koprodukte karboksilne kiseline i glicerol u reakciji s vodom pri visokom tlaku i temperaturi (50 bara i 250 °C), što zahtjeva vrlo skupo postrojenje. Takav postupak proizvodnje traje 2 sata, a postotak konverzije se kreće između 96 % i 99 %. Kod ovakvih uvjeta intenzivira se proces polimerizacije ulja i masti te njihovih produkata, što ima za posljedicu izrazito tamnu boju proizvedenih slobodnih masnih kiselina.

Dalje se produkti razdvajaju korištenjem postupka destilacije s vodenom parom u vakuumu. Oba postupka (hidroliza i vakuumska destilacija) energetski su ekstenzivni procesi.

Drugi komercijalni postupak za hidrolitičku proizvodnju karboksilnih kiselina i glicerola je takozvani Twichell-ov postupak. U tom postupku pomiješaju se trigliceridi s vodom i alkil benzen sulfonskom kiselinom, te smjesa vrije uz dodatak vodene pare 36 do 48 sati. Polimerizacija produkata (tamna boja slobodnih masnih kiselina), dugo vrijeme reakcije, te značajan utrošak vodene pare, značajni su nedostaci Twichell-ovog postupka.

Meade i suradnici [178] predložio je reakciju triglicerida s octenom kiselinom uz prisustvo jake kiseline kao katalizatora (izraz 4.5) uz pomoć manje količine vode (napomenuto je da bi 2% vode predstavljalo skoro optimalnu količinu). Produkt ove reakcije bile bi karboksilne kiseline (najčešće slobodne masne kiseline) dobivene od triglicerida i triacetin. Kod uvjeta koje su propisali Meade i njegovi suradnici ova reakcija se odvija srazmjerno sporo, tako da se 90 % pretvorbe reaktanata dešava tek nakon 24 sata. Cilj ove kemijske reakcije je dobivanje triacetina kao koprodukta. Octene kiselina ovdje predstavlja stehiometrijski reaktant (nije katalizator) koja sudjeluje pri nastanku triacetina.



$i = 1, 2, 3$

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  – ugljikovodični lanci (alkilne skupine)

Cilj je provesti hidrolizu triglicerida kod relativno niskog tlaka i temperature, što značajno smanjuje cijenu reaktora. Zbog toga se u postupku koristi takozvana istisna kiselina, na primjer octena kiselina, koja na kraju kemijske reakcije ima istu masu, tako da zapravo u ovoj kemijskoj reakciji sudjeluje kao katalizator. Dakle u procesu hidrolize triglicerida potrebno je

upotrijebiti dovoljnu količinu vode, tako da se stvore vodena i uljna faza, uz prisustvo istisne kiseline i jake kiseline kao katalizatora. Dakle, zbirna reakcija može se opisati izrazom (4.4) Reakcija (4.4) je zbirna reakcija, dakle sastoji se od čitavog niza osnovni kemijskih reakcija i općenito se odvija u dva koraka. U prvom koraku reagiraju trigliceridi s istisnom kiselinom, a manjim dijelom i s molekulama vode, te nastaju vodotopivi gliceridi i nešto glicerola, što potencira nastajanje slobodnih masnih kiselina od istisnutih karboksilnih kiselina. U ovom koraku kemijske reakcije se kataliziraju pomoću jake kiseline, a katalitičko djelovanje jakih kiselina potpomognuto je djelovanjem molekula vode. Pod pojmom vodotopivi gliceridi ovdje se misli na gliceride koji imaju topivost u vodi veću od reaktanata triglicerida, dakle topivost u vodi veću od 0,01 % kod temperature koja je odabrana za odvijanje reakcije. Kakve karakteristike imaju vodotopivi gliceridi ovisi o sastavu triglicerida koji se obrađuju i o vrsti istisne kiseline koja se koristi. Na primjer ako se kao istisna kiselina upotrijebi octena kiselina, vodotopivi gliceridi nastaju kada se prosječno dvije karboksilne kiseline u molekuli triglicerida zamijenjene (istisnu) s molekulama octene kiseline. Napomenimo da je octena kiselina također spada u karboksilne kiseline, pa postupkom istiskivanja (ili zamjene) u molekuli triglicerida zamjenjujemo karboksilne su dužim lancima (pretežito masne kiseline) s karboksilnom kiselinom kraćeg lanca (octena kiselina). U pojedinim slučajevima kemijska reakcija se mora dogoditi na jednoj ili više pozicija glicerola u molekuli triglicerida prije nego što nastupi zahtijevana vodotopivost. Takav proces hidrolize može se odigrati na karboksilnoj kiselini koja je sastavni dio reaktanta triglicerida ili na karboksilnoj kiselini koja je dio molekule triglicerida na kojoj je već došlo do djelomičnog istiskivanja (zamjene) karboksilne kiseline od strane octene kiseline (acidoliza). Ovi vodotopivi gliceridi sastavljeni su od triglicerida, diglicerida i/ili monoglicerida. U ovom koraku reakcije nije bitno koje će se sve vrste vodotopivih glicerida generirati. Bitna činjenica je da se u prvom koraku reakcije stvore gliceridi sa povećanom topljivošću u vodi u usporedbi sa početnim trigliceridima (reaktantima). Ti novonastali vodotopivi gliceridi djelomično se ekstrahiraju u prisutnu vodenu fazu, koja je nastala zato jer se za odvijanje ove reakcije koristi dovoljna količina vode tako da se formiraju uljna (trigliceridna) i vodena faza. Ovaj proces otapanja glicerida u vodi treba voditi do njegove potpune rerealizacije, tijekom kojeg se uvode novonastali vodotopivi trigliceridi u novi okoliš gdje mogu lagano kemijski reagirati u drugom koraku reakcije i stvoriti produkte glicerol i karboksilne kiseline.

U drugom koraku (zbirne) kemijske reakcije (4.4) prvenstveno reagiraju vodotopivi gliceridi s molekulama vode, te kao produkti nastaju karboksilne kiseline i glicerol (glicerol). Potrebno je naglasiti da u ovim reakcijama s vodom reagiraju kako preostale karboksilne kiseline koje

su ostale vezane na glicerol tako i molekule istisne kiseline koje su se u prvom koraku vezale za glicerol nakon što su istisnule karboksilnu kiselinu iz molekule triglicerida. Ovu reakciju katalizira prisutna jaka kiselina. Nastali glicerol otapa se u vodenoj fazi, dok karboksilne kiseline kao produkt postaje dio uljne faze što omogućuje kasnije relativno jednostavno razdvajanje produkata. U reakciji koju je predložio Meade i suradnici [178] umjesto glicerola nastaje triacetin koji se otapa u produktima, dakle karboksilnim kiselinama.

Jedna od funkcija vodene faze je ekstrakcija vodotopivih glicerida koji nastaju tijekom prvog koraka. Ta ekstrakcija je potpomognuta miješanje vodene faze (umjerenim brojem okretaja miješalice ili na drugi način). Kako je već ranije naglašeno, nije definirano koji sve to vodotopivi gliceridi nastaju tijekom prvog koraka reakcije. Njihov kemijski sastav ovisi ne samo o vrsti triglicerida i istisne kiseline, nego se radi o čitavom nizu različitih kemijskih spojeva koji se i mijenjaju kako se odvijaju kemijske reakcije. U određeno trenutku u prvom koraku reakcije na svakoj od tri pozicije na glicerolu mogu se nalaziti hidroksilna skupina, lanci izvorne karboksilne skupine i/ili istisne kiseline.

Općenito ovim postupkom mogu se hidrolizirati trigliceridi koji sadrže lance karboksilne kiseline koji imaju od 6 do 26 atoma ugljika, te mogu biti zasićene ili nezasićene (mono i poli nezasićene). Također u molekuli triglicerida mogu biti iste ili različite karboksilne kiseline, pa su u izrazu (4.4) karboksilne kiseline označene s slovom R i različitim indeksima (1, 2 ili 3). Kao reaktant u reakciji hidrolize može sudjelovati neki određeni triglicerid, međutim trigliceridi reaktanti su u praksi obično mješavina različitih triglicerida koji sačinjavaju određena ulja i masti. Kao pogodna sirovina za proces hidrolize mogu se koristiti različita otpadna ulja i masti, koji osim triglicerida sadrže značajne udjele diglicerida, monoglicerida i slobodnih karboksilnih kiselina (u pravilu u obliku slobodnih masnih kiselina).

Uloga molekula vode u reakciji hidrolize triglicerida je trostruka. U prvom koraku zbirne reakcije (4.4) gdje se odvija acidoliza (razgradnja molekula triglicerida pomoću istisne kiseline) triglicerida gdje se formiranju vodotopivi gliceridi, voda služi kao promotor katalizatoru jakoj kiselini, jer omogućuje aktivitet jake kiseline, te takvim djelovanjem ubrzava čitavu kemijsku reakciju. Nadalje, ranije je napomenuto da je potrebno upotrijebiti onoliku količinu vode koja će omogućiti formiranje vodena faza koja ima ulogu ekstrakcije novonastalih vodotopivih glicerida, te da se taj proces otapanja provede u potpunosti. Voda u drugom koraku sudjeluje u reakciji hidrolize vodotopivih glicerida te oslobađa molekule istisne kiseline koja je omogućila nastajanje vodotopivih glicerida u prvom koraku zbirne reakcije.

Općenito se količina vode kreće u granicama od 10 % do 100 % s obzirom na masu triglicerida koji sudjeluju u reakciji. Ako bi se koristila količina vode koja bi premašila tu količinu, potrebno je obratiti pažnju da se katalizator jaka kiselina na taj način ne razrijedi do vrijednosti koja bi smanjila brzinu odvijanja kemijskih reakcija. Kao osnovna veličina uzima se količina vode u iznosu 8 % od mase triglicerida koji sudjeluju u reakciji hidrolize. Kad se hidroliziraju različita otpadna ulja i masti, potrebno je uračunati i potrebnu količinu vode za reakciju sa digliceridima i monogliceridima. U praksi će količina vode koja omogućuje formiranje uljne i vodene faze ovisiti prvenstveno od upotrebene vrste triglicerida i istisne kiseline. Ukoliko se upotrijebi manja količina vode kao jedan od produkata nastaju glicerini (na primjer triacetin) a ne glicerol. Razlog ovoj pojavi je taj što istisna kiselina, zbog male količine prisutne vode, postaje reaktant i sudjeluje u procesu odvajanja karboksilnih kiselina od glicerina u molekuli triglicerida. Preporuka je prvo odrediti potrebne količine istisne kiseline i katalizatora jake kiseline s obzirom na količinu triglicerida koji se obrađuju, a onda dodati onoliku količinu vode koja će omogućiti formiranje dviju faza (uljnu i vodenu).

Istisna kiselina sudjeluje u prvom koraku reakcije na način da (kao što samo ime kaže) «istiskuje» (zamjenjuje) lance karboksilnih kiselina u molekuli triglicerida, te na taj način stvara vodotopive gliceride. Ako se reakcija izvede s dovoljnom količinom vode, u drugom koraku reakcije molekule istisne kiseline se u vodotopivim gliceridima zamjenjuju s OH<sup>-</sup> hidroksilnom skupinom (nastalom raspadom molekule vode), te kao jedan od konačnih produkata nastaje glicerol, koji ostaje otopljen u vodenoj fazi. Istisnu kiselinu smatramo katalizatorom jer se količinski ne troši u konačnoj reakciji. Kao istisne kiseline koriste se različite vrste karboksilnih kiselina s kratkim lancima i malom molekularnom težinom kao što su mravlja kiselina (metanska kiselina), octena kiselina (etanska kiselina) i propanska kiselina (propionska kiselina). Preporuka je kao istisne kiseline koristiti mravlju kiselinu i posebice octenu kiselinu. Moguće je koristiti kao istisnu kiselinu i mješavinu dviju različitih karboksilnih kiselina, na primjer mješavinu mravlje i octene kiseline. Potrebna količina istisne kiseline kreće se u iznosu od 50 % do 500 % od količine triglicerida koji se hidroliziraju. Na primjer za hidrolizu repičinog odnosno sojinog (rafiniranog) ulja preporuka je upotrijebiti octenu kiselinu kao istisnu kiselinu u količini od 300 % od količine tretiranog ulja. Ukoliko se koristi istisna kiselina u količini koja je manja od 10 % od količine triglicerida doći će do značajnog smanjenja brzine odvijanja zbirne reakcije. Ukoliko se ne upotrijebi istisna kiselina tada se zbirna reakcija (4.4) odvija zanemarivo malom brzinom. Ovdje se pretpostavlja da se zbirna reakcija odvija u klasičnom reaktoru s miješalicom, uz umjerene veličine tlaka i



temperature. Tijek odvijanja zbirne reakcije (4.4) u reaktorima drugačije konstrukcije potrebno je tek ispitati.

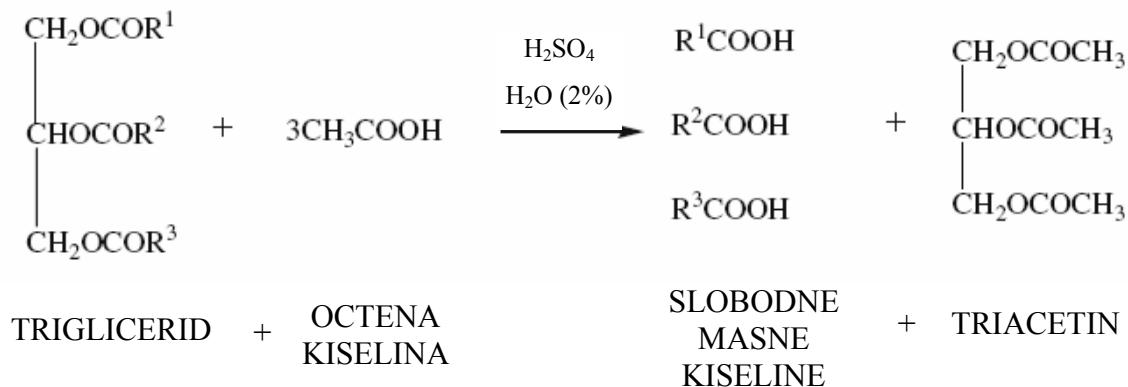
Kao jaka kiselina može se koristiti bilo koja kiselina koja katalizira reakciju acidolize. Kiselina može biti organska i neorganska, ali nikako ne smije biti neka od karboksilnih kiselina. Prikladne anorgamske kiseline su sve one čija vodena otopina ima vrijednost koeficijenta  $pK_a$  ( $pK_a = -\log_{10} K_A$ ;  $K_A$ -konstanta disocijacije kiseline) manju od 4 na sobnoj temperaturi [179]. Sumporna kiselina je najpogodniji odabir katalizatora za anorgansku jaku kiselinu. Osim sumporne kiseline podesni kandidati za katalizator u obliku jake kiseline su: klorna kiselina, perklorna kiselina, dušična kiselina, fosforna kiselina i florna kiselina. Organske kiseline koje su pogodne za katalizator u obliku jake kiseline su sve nekarboksilne kiseline čija vodena otopina na sobnoj temperaturi ima vrijednost koeficijenta  $pK_a$  manju od 2 [180]. Organske kiseline koje zadovoljavaju ovaj uvjet su: metan sulfonična kiselina, naftalen sulfonična kiselina, triflormetil sulfonična kiselina i toluen sulfonična kiselina. Mogu se kao katalizator koristiti i jake kiseline u krutom agregatnom stanju kao na primjer jako kisele kationske ionske izmjenjivačke mase (smole) u obliku gela ili makromrežaste strukture. U ovoj reakciji moguće je koristiti i mješavinu jakih kiselina. Kao najpogodniji katalizator za reakciju (4.4) smatra se sumporna kiselina, koji se koristi u količini od minimalno 2% do maksimalno 20 % mase reaktanata triglicerida. Kada se koristi manja količina sumporne kiseline od preporučene vrijednosti dolazi do značajnog usporavanja brzine odvijanja reakcije (4.4), a kada se koristi veća količina od preporučene vrijednosti tada se javlja potreba za većim sustavom povrata katalizatora, povećava se cijena proizvodnje i povećava se mogućnost pojave drugih kemijskih reakcija.

Hidroliza triglicerida uobičajeno se realizira u klasičnom reaktoru s miješalicom pri relativno niskim temperaturama između 120 °C i 160 °C i pri tlaku od cca. 9 bara. Takvi uvjeti u reaktoru omogućuju korištenje relativno jeftinijih konstrukcijskih materijala.

Vrijeme potrebno za realizaciju kemijske reakcije hidrolize triglicerida ovisi od čitavog niza utjecajnih faktora. Općenito korištenje većih masenih udjela istisne kiseline kao katalizatora i/ili jake kiseline kao katalizatora i/ili povećanje temperature odvijanja reakcije ima za posljedicu povećanje brzine odvijanja kemijske reakcije. Na kraju reakcije dobije se mješavina koju ostavimo da se gravitacijski razdvoje dvije faze u obliku dva sloja fluida. Gornji sloj fluida (uljna faza) sastoji se od produkata karboksilnih kiselina, manje količine istisne kiseline i niskog sadržaja mono- i diglicerida kao nečistoća. Donji sloj (vodena faza) sastoji se od vode, glicerina (glicerola), većeg dijela istisne kiseline, određena količina monoacitna i diacetina i katalizatora jake kiseline. Pranje uljne faze pomoću vode omogućuje

---

odvajanje karboksilnih kiseline (produkata reakcije) od istisne kiseline, koji se kasnije odvoji destilacijom. Ukoliko se upotrijebi odgovarajuća količina vode za pranje, nastala mješavina istisne kiseline i vode može se ponovno upotrijebiti u novoj kemijskoj reakciji



$R_1, R_2, R_3$  – ugljikovodični lanci (alkilne skupine) . (4.5)

Jedan od mogućih procesa proizvodnje biodizela iz sirovina s izrazito visokim udjelom slobodnih masnih kiselina (na primjer od 85 % na više) mogao bi se realizirati tako da se u prvom stupnju obrade izvede hidroliza triglicerida sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom (izraz 4.4), a nastale slobodne masne kiseline zajedno sa već postojećim u sirovini bi se u drugom stupnju proizvodnje pretvorile u biodizel pomoću reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina.

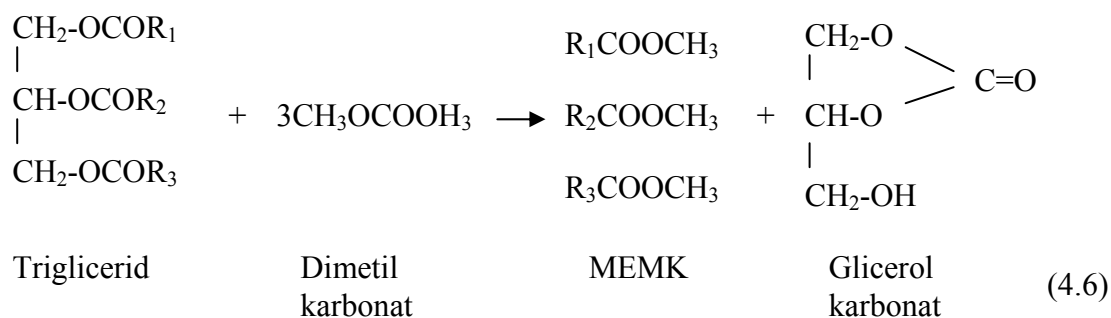
Svakako bi valjalo ispitati i mogućnost proizvodnje biodizela iz istih sirovina tako da se razgradnja triglicerida provede s octenom kiselinom (acidoliza) u prvom stupnju obrade, kako je to dano u izrazu 4.5. Nastali triacetin iz reakcije (izraz 4.5) ostaje u biodizelu, jer se on i onako koristi kao aditiv raznim vrstama goriva. Na taj način bi se izbjeglo stvaranje glicerola tijekom cjelokupnog proizvodnog procesa.

#### 4.4 Korištenje dimetil karbonata i metil acetate u proizvodnji biodizela

U kemijske reakcije koje imaju potencijal korištenja u proizvodnji biodizela mogu se ubrojiti i transesterifikacija triglicerida s dimetil karbonatom uz korištenje baznih katalizatora [181]. Kao produkti ove reakcije nastaju metil esteri masnih kiselina (biodizel), te ciklički esteri glicerol karbonata masnih kiselina, kako je prikazano u izrazu 4.6. Umjesto glicerola kao nusprodukt reakcije nastaju glicerol karbonati i bikarbonati. Na taj način nastaje nova vrsta biogoriva kao mješavina ovih dvaju estera i metil estera masnih kiselina (biodizela) koji je

dobila naziv DMC-biodizel. Utvrđeno je da ova kemijska reakcija ima niz prednosti naspram standardne kemijske reakcije preesterifikacije (transesterifikacije) triglicerida s metanolom uz prisustvo alkalnih katalizatora (KOH ili NaOH). Dimetil karbonat manje je toksičan od metanola, te se može proizvoditi u industrijskim postupcima koji su sigurni za okoliš. Reakcija transesterifikacije (preesterifikacije) s dimetil karbonatom odvija se također kod relativno niskih temperatura i tlakova. Glicerol karbonati i bikarbonati imaju nisku toksičnost, te se mogu koristiti kao aditivi, ili mogu poslužiti za proizvodnju drugih kemikalija. DMC-biodizel ima nešto slabija fizikalna svojstva pri nižim temperaturama od biodizela proizvedenog samo s metanolom, ali je utvrđeno da ima odlična svojstva kao aditiv petrodizelu i to do udjela od 20 %. Međutim, upotreba baznih katalizatora (KOH ili NaOH) limitira upotrebu dimetil karbonata samo na primjenu kod sirovina s vrlo niskim udjelom slobodnih masnih kiselina. Stoga se dimetil karbonat ne može koristiti za dobivanje biodizela (DMC-biodizela) od otpadnih ulja i masti bez prethodne predobrade koja ima za cilj eliminiranje slobodnih masnih kiselina. Reakcija triglicerida i dimetil karbonata proučavana je pri nadkritičnim uvjetima [181], gdje nije potrebno korištenje katalizatora, te je potvrđen potencijal ove kemijske reakcije u proizvodnji biodizela (DMC-biodizela) i vrijednih nusprodukata koji nisu glicerol. Također je ova reakcija realizirana sa enzimima kao katalizatorom.

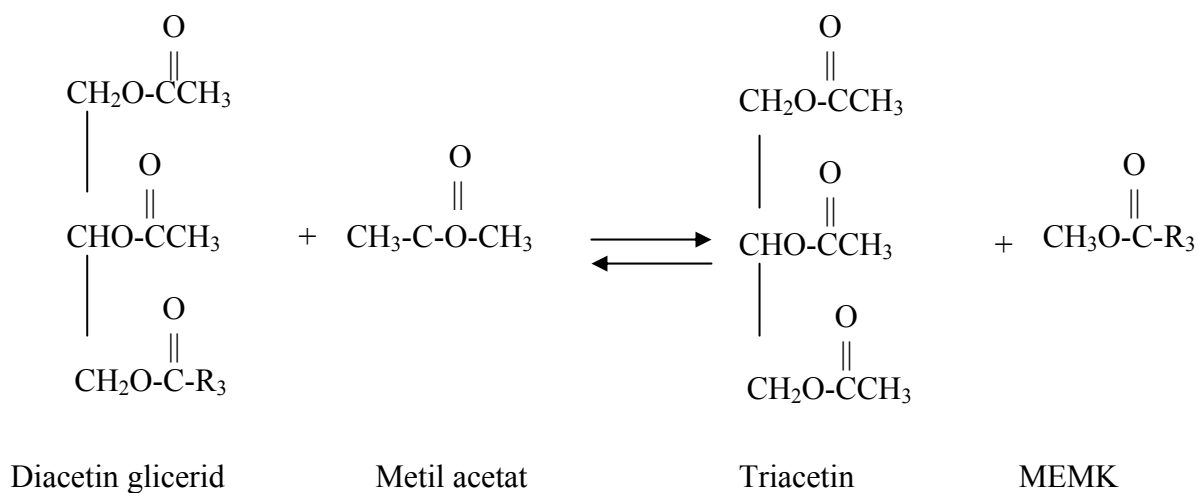
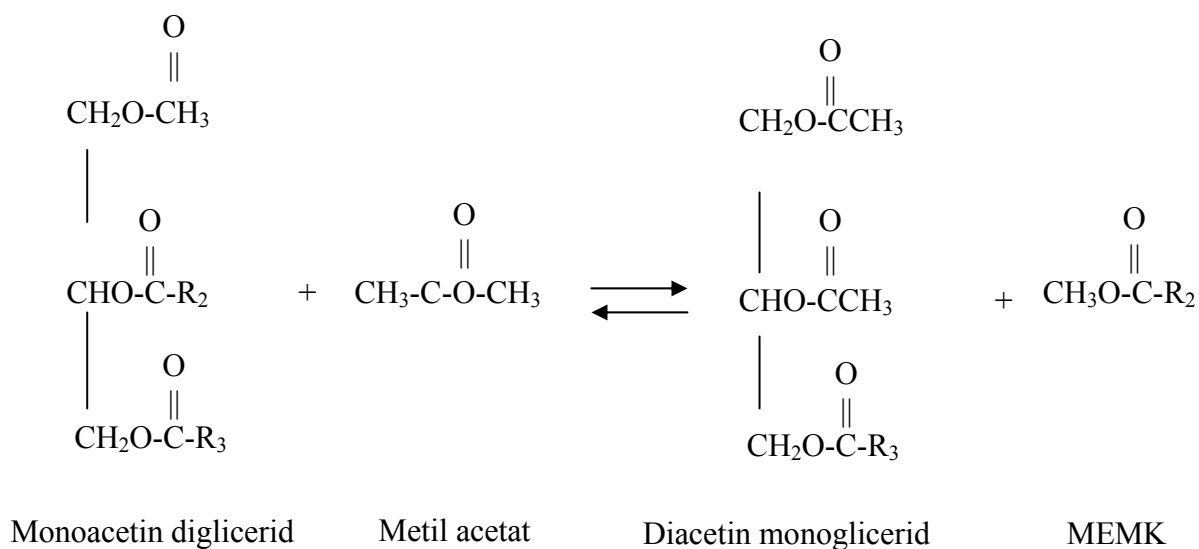
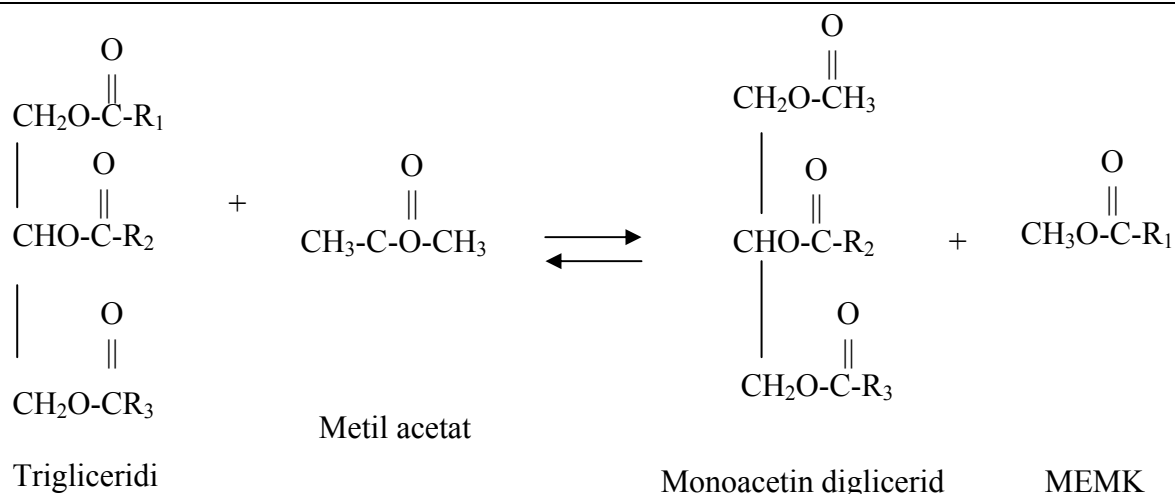
Drugi obećavajući kemijski proces, kojim bi se realizirala proizvodnja biodizela bez nusprodukta glicerola, je proces interesterifikacije triglicerida (ulja i masti) s metil acetatom. Krajnji produkti ove reakcije su biodizel (metil ester masnih kiselina) i triacetin. Interesterifikacija je reakcija u kojoj međusobno reagiraju dva estera, a kao produkti nastaju također esteri, jer u reakciji esteri reaktanti zamjenjuju svoje alkoholne skupine. Izostanak alkohola kao reaktanta znači da će se mješavina reaktanata mijenjati iz nepolarne u polarnu, te će katalizator (uobičajeno alkalni metoksidi) postati djelomično netopiv. Kemijska reakcija interesterifikacije vrlo je kompleksna, te se sastoji od triju uzastopnih reakcija, kako je to prikazano na slici 4.12. Ispitivanjima je potvrđeno da triacetin može biti aditiv fosilnim gorivima [182], te da može biti sastavni dio biodizela [183, 184]. Kompletna količina produkata ove reakcije može se koristiti kao biogorivo, tako da je teoretski prinos ove reakcije iznosi 125 % u usporedbi sa reakcijom preesterifikacije (transesterifikacije) triglicerida s metanolom. Predlaže se da se ovakva vrsta biogoriva nazovu MA-biodizel. Reakcija interesterifikacije triglicerida (ulja i masti) i metil acetate opsežno je istražena u reaktorima s nadkritičnim parametrima rada [184] i uz korištenje enzima kao katalizatora [185-189]



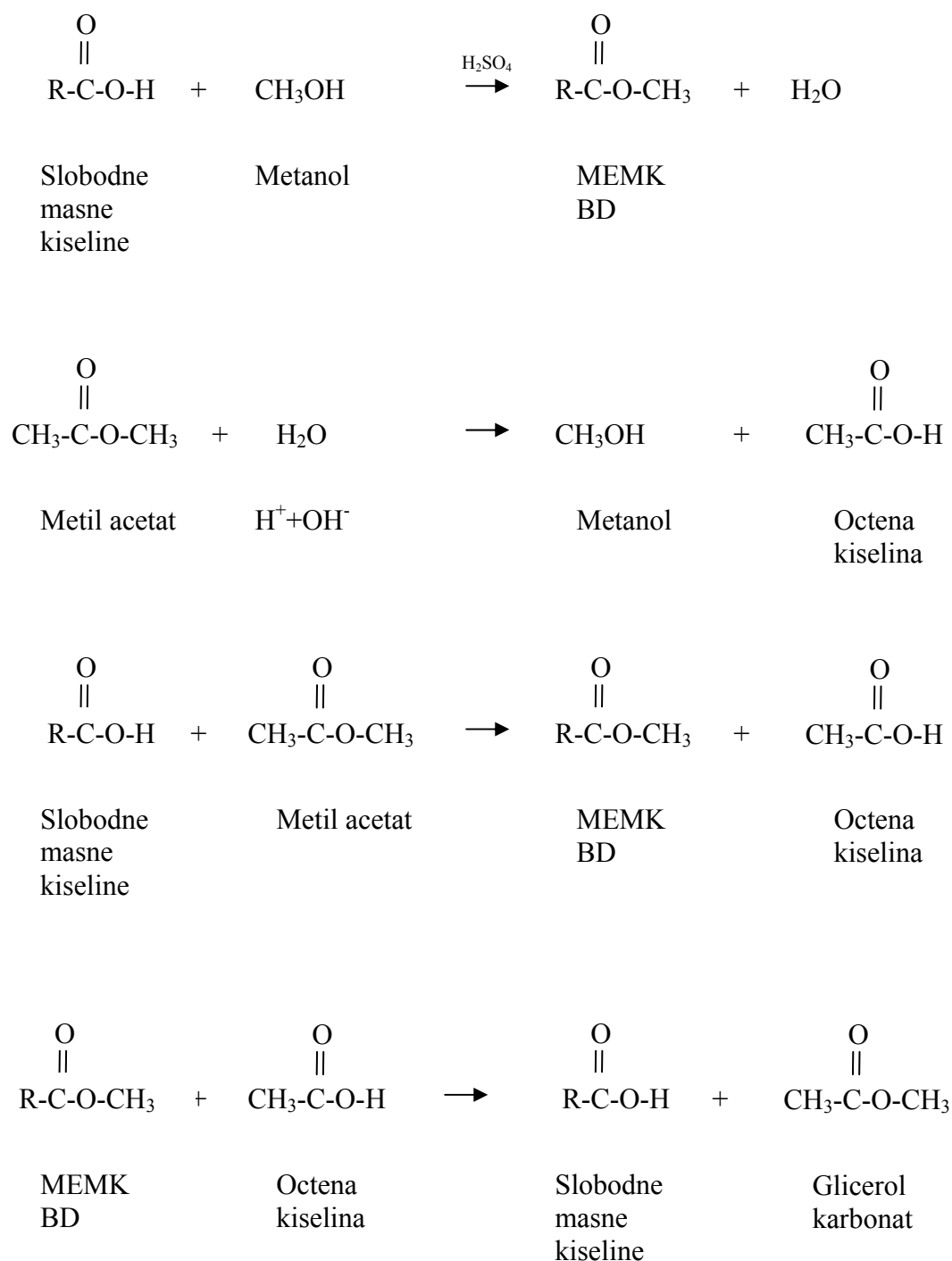
Eksperimentalno istraživanje kemijske reakcije interesterifikacije triglicerida (ulja i masti) s metil acetatom [189] provedeno je sa kalij metoksidom  $\text{CH}_3\text{OK}$  kao katalizatorom pri temperaturi od  $50\text{ }^\circ\text{C}$  i okolišnjem tlaku. Utvrđeno je da je katalizator kalij metoksid slabo topiv u ulju (trigliceridi) i metil acetatu, što utječe na brzinu odvijanja reakcije. Međutim ako se katalizator kalij metoksid prvo izmiješa sa uljem (trigliceridima), minimalno 15 minuta, a onda se doda metil acetat, onda se ova ravnotežna reakcije odvija vrlo brzo, tako da se nakon 10 minuta postigne ravnoteža reakcije s udjelom metil estera masnih kiselina ili biodizela u produktima reakcije od cca. 70 %. Optimalni uvjeti ove kemijske reakcije su kod odnosa katalizatora kalij metoksida i ulja (triglicerida) od 0.2 i molnog odnosa metil acetata i ulja (triglicerida) 50:1, kada se smjesa produkata reakcije sastoji od 76.9 % masenog udjela metil estera masnih kiselina ili biodizela, 8.4 % triacetina, 4.1 % diacetin monoglicerid (slika 4.12) i 10,6 % mješavine glicerola, monoacetina, diacetina i monoacetin diglicerida. Voda i metanol su često u praksi prisutne nečistoće kod upotrebe metil acetata. Prisutnost vode ima za posljedicu deaktivaciju katalizatora kalij metoksida, te smanjivanje udjela triacetina i metil estera masnih kiselina ili biodizela u produktima reakcije. Zbog toga se preporučuje korištenje sredstava za adsorpciju vode tijekom kemijske reakcije triglicerida i metil acetata.

Kada se metil acetat nađe u dodiru s vodom i uz prisustvo jakih kiselina kao katalizatora, na primjer sumporne kiseline, on se u reakciji hidrolize on raspada na metanol i octenu kiselinu, kako je to prikazano na slici 4.13 izraz (2). Jedna od mogućih primjena reakcije hidrolize metil acetata je zajedno s kemijskom reakcijom esterifikacije slobodnih kiselina s metanolom uz sumpornu kiselinu kao katalizator, kako je prikazano na slici 4.13 izraz (1). U reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina kao produkt nastaje voda koja značajno usporava brzinu kemijske reakcije. Tako nastala voda bi reagirala sa metil acetatom uz prisustvo sumporne kiseline kao katalizator. Događale bi se dvije pozitivne stvari za odvijanje reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Kako smo ranije naglasili nastala voda bi bila odvedena iz procesa na način da reagira sa metil acetatom, a u toj reakciji bi nastajao metanol koji bi se koristio kao reaktant u reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Izrazi (3) i

(4) na slici 4.13 opisuju reakcije metil acetata i slobodnih masnih kiselina, te reakciju nastalog metil estera masnih kiselina (biodizela) s octenom kiselinom. Ove dvije povratne reakcije bi mogle utjecati na ukupno odvijanje cjelokupnog procesa dodavanja metil acetata reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina, ali se očekuje da njihov utjecaj nije velik. Do sada u znanstvenoj literaturi nije podrobije istražena ova reakcija. U literaturi su opisani pozitivni efekte simultanog odvijanja kemijskih reakcija hidrolize metil acetata i esterifikacije slobodnih masnih kiselina [191].



Slika 4.12 Prikaz kompleksne kemijske reakcije interesterifikacije triglicerida i metil acetata.



Slika 4.13. Prikaz mogućih reakcija koje bi se dešavale pri upotrebi metil acetata pri esterifikaciji slobodnih masnih kiselina sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom (MEMK – metil ester masnih kiselina, BD – biodizel).

## 5. DEFINIRANJE HIPOTEZE DISERTACIJE

Zadatak istraživanja provedenih u okviru ove disertacije je proširenje dosadašnjih i dobivanje novih spoznaja korištenja hidrodinamičke kavitacije za intenziviranje procesa proizvodnje biodizela. Procesi u fokusu razmatranja ove disertacije su procesi proizvodnje biodizela iz sirovina sa visokim udjelom slobodnih masnih kiselina. Pokazati da su tehničke masne kiseline moguća sirovina za proizvodnju biodizela. Tehničke masne kiseline su nusproizvod procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena koštanja u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja.

Pokazati da su, na osnovu opsežne analize mnogobrojnih simulacija procesa hidrodinamičke kavitacije, odabrane odgovarajuće konstrukcijske karakteristike kavitacijskih prigušnica podesne za uspješnu realizaciju intenzifikacije procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Konstrukcijske karakteristike kavitacijskih prigušnica su veličina otvora, njihov broj i raspored na kavitacijskoj prigušnici, čime je određen odnos između ukupne protočne površine na prigušnici i površine toka fluida u cijevi. Pokazati da na intenzifikaciju procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina, za danu kavitacijsku prigušnicu, utjecaj imaju i pogonski parametri kao što su protok fluida i tlak ispred kavitacijske prigušnice, te veličina oporavljenog tlaka fluida nizvodno od prigušnice (parametri tlaka i parametri vremenskih razmjera).

Na odabranoj kemijskoj reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina pokazati da kavitacija može pozitivno djelovati na kemijske reakcije na slijedeći način:

- povećava se brzina odvijanja kemijske reakcije-intenzifikacija kemijske reakcije,
- povećava se prinos kemijske reakcije,
- koriste se niži tlakovi i temperature nego u slučaju konvencionalnih postupaka,
- reducira se indukcijski period kod kemijskih reakcija,
- povećava se efikasnost katalizatora koji se koriste u reakciji i
- iniciraju se kemijske reakcije zbog generiranja reaktivnih slobodnih radikala.

Teoretskom analizom pokazati moguće nove načine proizvodnje biodizela (metil estera masnih kiselina) uz korištenje novih kemijskih reakcija (i kemikalija) i njihovih kombinacija. Glavna odlika novih načina proizvodnje biodizela su upotreba jeftinijih ulaznih sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina i stvaranje novih nusproizvoda proizvodnog procesa koji se mogu koristiti kao biogoriva, ili za neke druge svrhe.



## 6. KONSTRUKCIJA I OPIS EKSPERIMENTALNOG POSTROJENJA I PROVEDENIH EKSPERIMENATA

### 6.1 Konstrukcija eksperimentalnog pilot postrojenja

Konstrukcija eksperimentalnog pilot postrojenja za izvođenje eksperimenata hidrodinamičke kavitacije prikazana je na slici 6.1. U reaktorskoj posudi se priprema mješavina reaktanata čija kemijska reakcija se želi intenzivirati hidrodinamičkom kavitacijom. Volumen reaktorske posude je 15 litara, te je opremljena poklopcem s otvorom za dodavanje kemikalija i ispuštom za uzimanje uoraka i pražnjenje posude. Reaktorska posuda je izvedena s rashladnom stijenkom (dvostruka bočna stijenka) koja ima priključne ventile za dovod i odvod rashladne vode, te ima osjetnik temperature (termometar) smješten u dnu posude kojim se mjeri trenutna temperatura fluida u reaktorskoj posudi. Svrha hlađenja (vodom) reaktorske posude je kontrola temperature odvijanja kemijske reakcije u reaktorskoj posudi. Povećanjem temperature fluida povećava se i njegova vrijednost tlaka zasićenja. Kada se tlak zasićenja fluida poveća, pri sličnim eksperimentalnim uvjetima, početna veličina mjehurića koji nastaju pri kavitaciji se povećava, što rezultira smanjivanjem veličine impulsa tlaka pri kolapsu mjehurića, što je i eksperimentalno dokazano [98]. S druge strane veličina koeficijenta kavitacije  $C_V$  (izraz 6.1), kao važne veličine za opisivanje karakteristika hidrodinamičke kavitacije, funkcija je veličine tlaka isparavanja fluida (najniži tlak isparavanja sudionika mješavine). U slučaju nestacionarne promjene temperature reaktanata tijekom kemijske reakcije, vrijednost koeficijenta kavitacije  $C_V$  bi se mijenjala s promjenom temperature neovisno o konstantnim vrijednostima pogonskih parametara u sustavu, kao što su protok i veličina tlaka nizvodno od kavitacijske prigušnice ( $P_3$ ).

Prilikom izvođenja svih eksperimenata održavana je konstantna temperatura od 35 °C s ciljem da se utvrdi stvarni utjecaj hidrodinamičke kavitacije na intenziviranje odabranog kemijskog procesa neovisno o temperaturi odvijanja reakcije.

$$C_V = \frac{P_3 - P_V}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (6.1)$$

Reaktorska posuda je cjevovodom preko izlaznog otvora na dnu posude spojena s višestupanjskom vertikalnom centrifugalnom pumpom. Snaga elektromotora centrifugalne

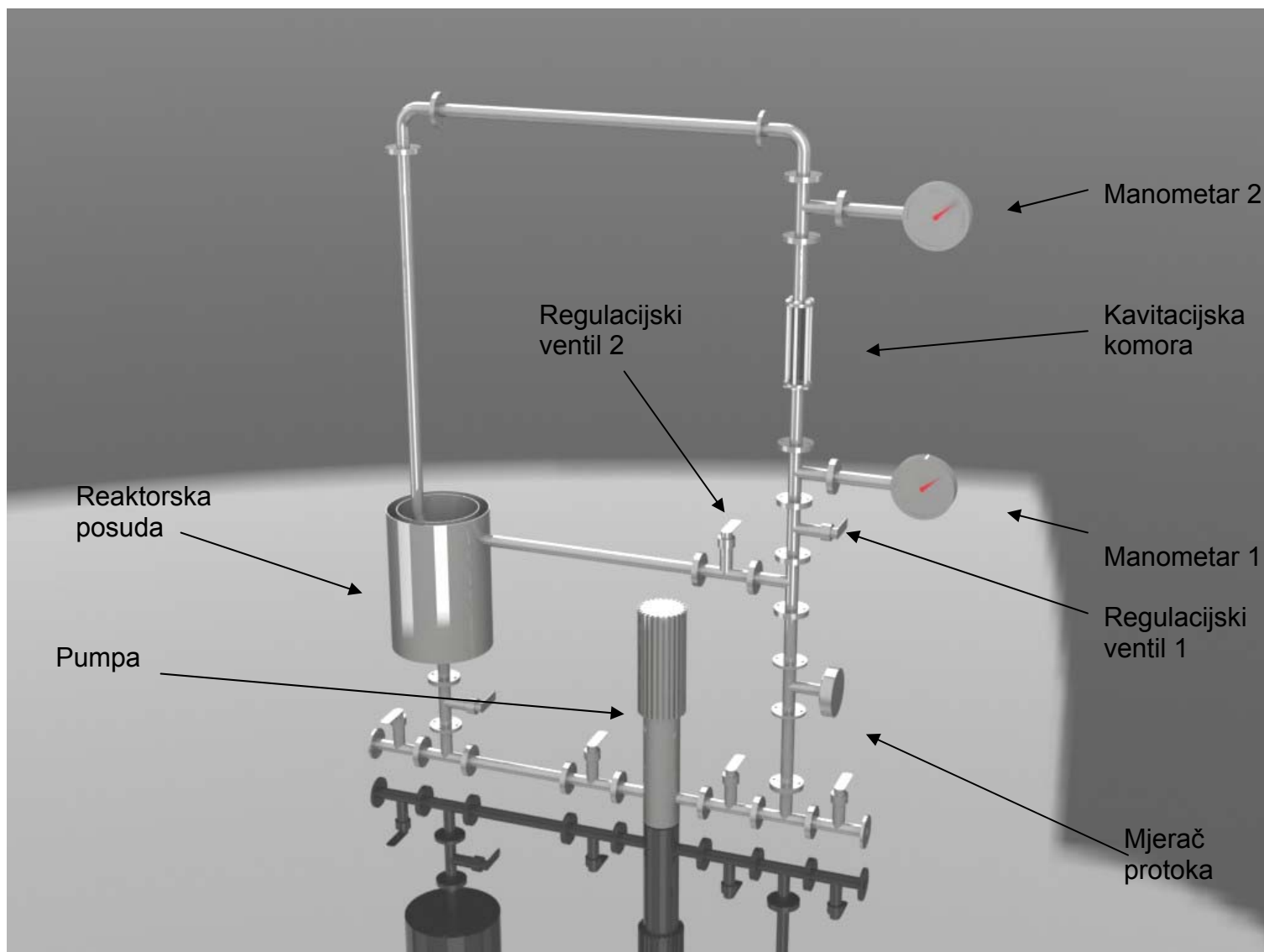
---

pumpe je 1,1 kW. Zbog otpornosti na kemikalije dijelovi pumpe koji su u dodiru s fluidom izrađeni su od nehrđajućeg čelika AISI 316, dok su brtve od VITON-a. Centrifugalna pumpa je glavni uređaj u eksperimentalnom pilot postrojenju za dobavu energije radnom fluidu. Cjelokupni cjevovodni sustav eksperimentalnog pilot postrojenja izveden je od čeličnih cijevi dimenzija 33.4 x 2.77 mm od nehrđajućeg čelika AISI 316. Tok fluida nakon izlaska iz centrifugalne pumpe prolazi kroz magnetski protokomjer gdje se mjeri volumni protok fluida. Magnetski protokomjer je model MAGFLO MAG 6000 firme Siemens. Cjevovodni sustav se nakon magnetskog protokomjera dijeli na dva kraka, na glavni krak cjevovoda u kojem je smještena kavitacijska prigušnica, te na zaobilazni krak cjevovoda koji je ventilom 2 (slika 6.1) odvojen od glavnog kraka cjevovoda. Na početku glavnog kraka cjevovoda nalazi se ventil 1, a zatim slijedi priključak za manometar 1 kojim se mjeri veličina pretlaka ispred kavitacijske prigušnice. Pomoću manometra 2 mjeri se veličina oporavljenog tlaka (pretlaka) nizvodno od kavitacijske prigušnice. U literaturi je dana preporuka da udaljenost manometra 2 od kavitacijske prigušnice iznosi deset promjera cjevovoda [7]. Neposredno nakon manometara 1 smještena je kavitacijska prigušnica, nakon koje slijedi staklena kavitacijska komora. Kavitacijska prigušnica ključni je dio eksperimentalnog pilot postrojenja iza koje se generiraju željeni uvjete pri kojima nastaje hidrodinamička kavitacija željenog intenziteta koja intenzivira odabranu kemijsku reakciju ili fizikalni proces. To se realizira na način da se odaberu odgovarajuće konstrukcijske karakteristike kavitacijske prigušnice.

U svim eksperimentima su korištene sapnice sa provrtima okruglog poprečnog presjeka, iako su u praksi ispitivane i kavitacijske prigušnice s neokruglim otvorima (kvadratični, trokutasti, pravokutni).

Nakon parametarske analize procesa hidrodinamičke kavitacije u poglavlju 2.3 konstatirano je da je mogući način realizacije povećanja brzine oporavka tlaka upotreba kavitacijske prigušnice s više otvora, ali s istom ukupnom protočnom površinom. Povećanjem broja otvora na kavitacijskoj prigušnici i smanjenjem njihovog promjera, povećava se brzine oporavka tlaka bez značajnih dodatnih gubitaka tlaka.

U poglavlju 2.4.1.2. je zaključeno na osnovu rezultata simulacije matematičkog modela procesa kavitacije i eksperimentalnih rezultata, da je potrebno provesti postupak optimizacije veličine promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici kod svake nove primjene hidrodinamičkog kavitacijskog reaktora. Veći promjeri otvora na kavitacijskoj prigušnici preporučuju se za namjene koje zahtijevaju primjenu intenzivne kavitacije, dok se kavitacijska prigušnica s manjim promjerom otvora, ali s većim brojem otvora, treba odabrati za primjene gdje je potreban manji intenzitet kavitacije [69]. Također je napomenuto da se



Slika 6.1 Prikaz eksperimentalnog postrojenja za izvođenje eksperimenata s hidrodinamičkom kavitacijom.

---

moraju koristiti manje vrijednosti protočne površine na kavitacijskim prigušnicama za dobivanje visokih intenziteta kavitacije, jer brzina oporavka i veličina pada tlaka na kavitacijskoj prigušnici utječu na dinamiku i kolaps mjehurića, a time i na željene korisne učinke procesa hidrodinamičke kavitacije. U istom poglavlju (2.4.2.4.) je konstatirano da povećanje promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici ima za posljedicu povećanje vrijednosti tlaka i temperature pri kolapsu mjehurića. Ova pojava se može pripisati promjeni vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  kao i vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  s promjenom otvora na kavitacijskoj prigušnici. Ranije je već spomenuto da su Yan i Thorpe [100] dokazali da se vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$  povećava s porastom promjera otvora na kavitacijskoj prigušnici. Isti trend promjene vrijedi i za vrijednost radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$ . Sve dok je, s povećanjem promjera otvora kavitacijske prigušnice, povećanje vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  manje od povećanja vrijednosti koeficijenta početka kavitacije  $C_{Vi}$ , veličina kavitacije se povećava pri istoj vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije. Ova konstatacija je eksperimentalno potvrđena u hidrodinamičkom kavitacijskom reaktoru na modelskoj reakciji razgradnje kalij jodida KJ [101] uz promjenu vrijednosti radnog koeficijenta kavitacije  $C_V$  od 0.05 do 2.

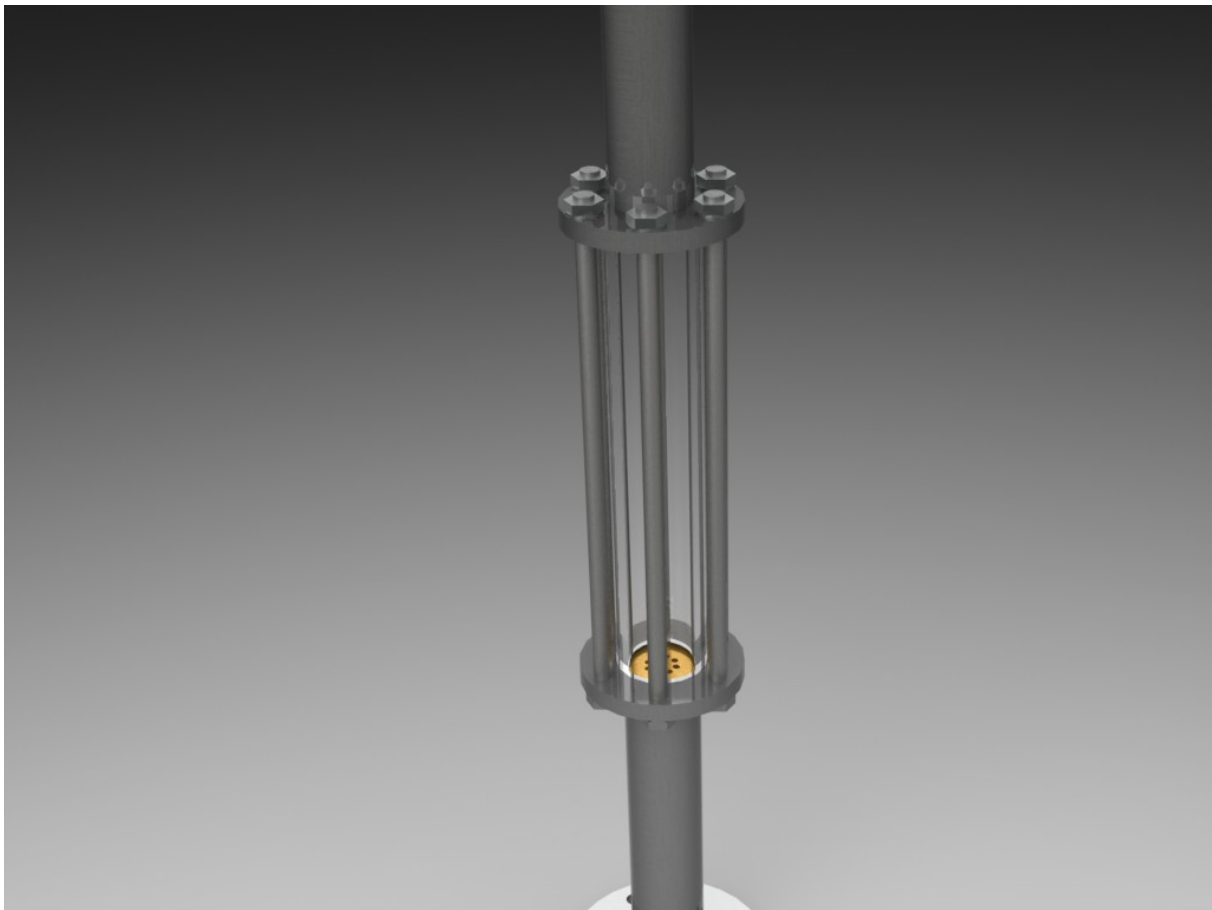
Iz navedenog proizlazi da je ključno za uspješnost realizacije intenziviranja odabrane kemijske reakcije (ili odabranog fizikalnog procesa), pravilno odabrati konstrukcijske karakteristike kavitacijske prigušnice.

Kavitacijska prigušnica je smještena na početku staklene kavitacijske komore, kako je prikazano na slici 6.2. Tijelo kavitacijske komore je izvedeno od borosilikatnog stakla, što ima funkciju vizualne kontrole procesa kavitacije. Duljina kavitacijske komore je osam promjera cjevovoda, na osnovu pretpostavke da je to duljina kod koje će efekti hidrodinamičke kavitacije biti u potpunosti realizirani.

I glavni i zaobilazni krak cjevovoda završavaju u reaktorskoj posudi, te na taj način tvore zatvoreni recirkulacijski sustav.

Intenzitet kolapsa mjehurića između ostalog ovisi i o brzini oporavka turbulentnog tlaka iza kavitacijske prigušnice. Povećanjem tlaka ispred kavitacijske prigušnice povećava se veličina disipacije energije u sustavu što rezultira povećanjem padu tlaka kroz kavitacijsku prigušnicu, što predstavlja povećanje unesene snage po jedinici mase fluida. Zbog povećanja unesene snage po jedinici mase ima za posljedicu i povećanje fluktuirajućeg dijela brzine kavitacije ( $v'$ ) smanjuje se maksimalni polumjer kojeg mogu postići mjehurići na osnovu kriterija maksimalnog Weberovog broja (izraz 2.52). Dakle, povećavanjem tlaka ispred kavitacijske prigušnice utječe se na dinamiku mjehurića jer se smanjuje veličina maksimalnog promjera

mjehurića. Veličina ukupnog tlaka pri kolapsu, koji se računa kao tlak pri kolapsu pojedinog mjehurića puta broj mjehurića u sustavu, može se početi smanjivati kada se premaši određena veličine tlaka na ulazu kavitacijske prigušnice, kada do izražaja dolazi utjecaj smanjenja broja mjehurića. Na osnovu predhodnog se može zaključiti da u nekim situacijama, za neki zadani protok fluida, može postojati optimalna veličina tlaka na ulazu u kavitacijsku prigušnicu, kada se postiže maksimalni učinak procesa kavitacije u sustavu. Eksperimentalna istraživanja uništavanja mikroorganizama u vodi pokazuju da se postotak uništenih mikroorganizama povećava do neke određene vrijednosti tlaka na ulazu u kavitacijsku prigušnicu, a zatim dolazi do smanjenja postotka uništenih mikroorganizama [99]. Slični eksperimentalni rezultati potvrđuju postojanje optimalne vrijednosti tlaka ispred kavitacijske prigušnice kada se realiziraju maksimalni prinosi kavitacije pri odvijanju pojedinih kemijskih reakcija.



Slika 6.2. Prikaz konstrukcije kavitacijske komore eksperimentalnog postrojenja.

U eksperimentalnom pilot postrojenju moguće je regulirati dva pogonska parametara: protok fluida kroz kavitacijsku prigušnicu i veličina tlaka ( $P_I$ ) ispred kavitacijske prigušnice. Ovi

pogonski parametri su međusobno zavisni, tako da za odabranu konfiguraciju kavitacijske prigušnice moguće je povećanjem veličina tlaka ( $P_1$ ) ispred kavitacijske prigušnice realizirati i veći protok fluida i obrnuto. Predviđeno je da se navedeni pogonski parametri u ovom eksperimentalnom pilot postrojenju mogu mijenjati na dva načina:

- regulacijom broja okretaja centrifugalne pumpe putem frekventnog regulatora i
- regulacijom veličine protoka kroz zaobilazni vod.

Regulacija pogonskih parametara u pilot postrojenju kod oba načina u biti su istovjetna uz određene minimalne razlike. Mijenjanjem (smanjivanjem) broja okretaja centrifugalne pumpe putem frekventnog regulatora mijenja se njena karakteristika ( $Q-h_p$ ) čime se pomiče radna točka sustava. Pri tome kompletan tok fluida prolazi kroz kavitacijsku prigušnicu. Smanjivanjem broja okretaja pumpe smanjuje se veličina protok i tlaka ispred prigušnice. Pomoću regulacijskog ventila 2 (slika 6.1) regulira se veličina protoka kroz zaobilazni vod, te se na taj način mijenjaju veličina protoka kroz glavni vod, te veličina tlaka ispred kavitacijske prigušnice. U ovom slučaju ukupni protok fluida kroz sustav je veći. Zbog praktičnosti i mogućnosti preciznog namještanja pogonskih parametara sustava tijekom izvođenja svih eksperimenata korištena je regulacija broja okretaja centrifugalne pumpe putem frekventnog regulatora.

## **6.2 Procedura odabira i dimenzioniranja hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora**

Odabir optimalnih konstrukcijskih karakteristika hidrodinamičkih kavitatorskih komora mora predstavljati proceduru koja objedinjuje dosadašnja saznanja o karakteristikama hidrodinamičke kavitacije stečenih numeričkom analizom matematičkih modela različitog stupnja složenosti i analizom eksperimentalnih rezultata. Mahulkar i Pandit [192] predložili su metodu određivanja konstrukcijskih karakteristika hidrodinamičkih kavitatorskih reaktora korištenjem karti kavitacijskih režima. Karte kavitacijskih režima dovode u korelaciju maksimalnu brzinu fluida u kavitacijskoj komori, koeficijent kavitacije, te udjele aktivne, nestacionarne i stabilne hidrodinamičke kavitacije. a nastale su numeričkom simulacijom procesa kavitacije za geometrijski različite kavitacijske komore. U tablici 6.1. dane su osnovne geometrijske karakteristike sedam različitih geometrijskih karakteristika kavitacijskih komora čiji podatci su korišteni pri izradi karte kavitacijskih režima prikazane na slici 6.3. Na slici 6.3 prikazana je karta kavitacijskih režima za radni fluid čija su fizikalna svojstva identična ili približno jednaka vodi.

Procedura metode izrade karte kavitacijskih režima sastoji se od tri koraka [192]. Prvi korak predstavlja definiranje i simulaciju jednofaznog stacionarnog modela strujanja fluida za danu geometriju kavitacijske komore odabranu iz tablice 6.1. Za rješavanje takvog matematičkog modela preporuka je koristiti programski paket za numeričku simulaciju dinamike fluida (na primjer programski paket FLUENT). Geometrija kavitacijske komore se može definirati kao 2-dimenzionalna asimetrična ili 3-dimenzionalna, a simulacija se zasniva na Eulerovom pristupu. Korišten je naredni matematički model jednofaznog stacionarnog strujanja fluida kroz danu geometriju koji je sastavljen je od narednog sustava jednadžbi.

a) Jednadžba održanja mase

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0 \quad . \quad (6.2)$$

b) Jednadžba održanja količine gibanja

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{u}) + \nabla \cdot (\rho \bar{u} \bar{u}) = \nabla P - \nabla \cdot (\rho \bar{u}' \bar{u}') + \mu \nabla^2 \bar{u}_i + \rho \bar{g} \quad . \quad (6.3)$$

Za opis turbulentnog strujanje fluida koristi se standardni  $k - \varepsilon$  model turbulencije koji se sastoji se od dvije diferencijalne jednadžbe, i to su jednadžbe turbulentne kinetičke energije i energije disipacije. Prema definiciji, turbulentna kinetička energija  $k$  predstavlja kinetičku energiju pulzirajućeg dijela brzine strujanja fluida, koja se definira izrazom

$$k = \frac{1}{2} \overline{v'_i v'_i} \quad . \quad (6.4)$$

Turbulentna disipacija energije  $\varepsilon$  je definirana narednim izrazom

$$\varepsilon = \nu \overline{\frac{\partial u'_i \partial u'_i}{\partial x_j \partial x_j}} \quad , \quad (6.5)$$

a jednadžba turbulentne kinetičke energije je

---

$$\frac{\partial}{\partial t}(pk) + \frac{\partial}{\partial x_i}(pku_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + 0.09\rho \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \left( \rho \bar{u}_i \bar{u}_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \rho\varepsilon . \quad (6.6)$$

Jednadžba energije disipacije dana je narednim izrazom.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + 0.069\rho \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + 1.44 \frac{\varepsilon}{k} \left( p \bar{u}_i \bar{u}_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - 1.92\rho \frac{\varepsilon^2}{k} . \quad (6.7)$$

Numeričkim rješavanjem sustava jednadžbi (6.2), (6.3), (6.6) i (6.7) dobiju se vrijednosti polja tlaka, brzine strujanja fluida, turbulentne kinetičke energije  $k$  i turbulentne disipacije energije  $\varepsilon$ .

Drugi korak predstavlja određivanje trajektorija pojedinih mjehurića kroz domenu kapljevito fluida. Vjerojatne putanje mjehurića kroz domenu kapljevito fluida određuju se korištenjem modela diskretnih faza (DPM-discrete phase model) naprimjer u programskom paketu FLUENT. Taj model određuje putanje kaverni koristeći Lagrangeov pristup numeričkim rješavanjem narednog izraza

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = F_D(u - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} . \quad (6.8)$$

U izrazu 6.8.  $F_D$  predstavlja potisnu silu mjehurića (indeks  $p$  odnosi se na parnu fazu). Izraz 6.8 rješava se numerički s ciljem određivanja vremenskih koordinata strujanja mjehurića u toku kapljevito fluida. Vrijednost gustoće mjehurića pretpostavljena je kao gustoća vodene pare. Turbulentna disperzija mjehurića se modelira korištenjem pristupa stohastičkih diskretnih čestica (stochastic discrete-particle approach). Programski paket FLUENT određuje turbulentnu disperziju integrirajući izraz za trajektoriju za pojedinačnu česticu, koristeći trenutačne brzine fluida duž putanje čestice za vrijeme integracije izraza 6.8. Potrebno je odrediti «n» broj vjerojatnih putanja odnosno trajektorija mjehurića kroz određenu kavitacijsku komoru, gdje je broj «n» značajno veći od 100. Preporuka je da „n“ ima vrijednost i do 500, za svaku konfiguraciju kavitacijske komore. Podatci koji će kasnije biti potrebni za rješavanje jednadžbe dinamike mjehurića, a koji se određuju u ovom koraku, su vremenske koordinate svakog mjehurića ( $t$ ,  $x$ ,  $y$  i  $z$ ), te vremenske promjene tlaka fluida, fluktuirajuće brzine turbulencije i turbulentne kinetičke energije  $k$ . Vremenski korak potreban



za numeričko rješavanje izraza 6.8 je reda je veličine  $10^{-12}$  sekundi. Kod svih numeričkih simulacija, mjehurići su injektirani ispred kavitacijske komore u ravnini gdje je tlak fluida približno sličan tlaku na ulazu u kavitacijsku komoru, a smjer strujanja fluida još nije pod utjecajem nadolazeće konfiguracije kavitatora. Točka injektiranja mjehurića je ista, ali zbog turbulentne disperzije svaki mjehurić ima značajno različite putanje odnosno trajektorije.

Treći korak sastoji se od rješavanja matematičkog modela dinamike mjehurića zasebno za svaku trajektoriju mjehurića. Koristi se Rayleigh-Plesset-ovog izraza za opis dinamike mjehurića (2.19), a pri velikim brzinama stijenke mjehurića koristi se izraz Tomita-Shima (2.43). U ovom koraku moguće je korištenje i drugih izraza za opisivanje dinamike mjehurića [192]. Iz prethodnog koraka simulacije koriste se podatci za pojedine trajektorije mjehurića ( $P_{bulk}$ ,  $k$ ,  $\varepsilon$ ) kojima se izračunavaju veličine koje se uvrštavaju u izraze za proračun dinamike mjehurića. Pulzirajući dio tlaka fluida uslijed turbulencije  $P_{amp}$ , frekvencija turbulentnog strujanja  $f$  i trenutna vrijednost tlaka fluida  $P_{\infty}$  izračunavaju se iz narednih izraza,

$$\begin{aligned}
 P_{amp} &= 1/3pk \text{ ,} \\
 f &= \frac{\varepsilon}{k} \text{ i} \\
 P_{\infty}(t) &= P_{Bulk} - P_{amp} \sin(2\pi ft) \text{ .}
 \end{aligned}
 \tag{6.9}$$

Numeričkim rješavanjem izraza koji opisuju dinamiku mjehurića (na primjer Rayleigh-Plesset-ovog izraza), posebice za svaki mjehurić dobivaju se, kao rezultat, vremenske promjene radijusa i tlaka duž njegovog strujanja. Na osnovu tih rezultata se svaki mjehurić kategorizira u jednu od tri skupine na osnovu narednih kriterija:

1. Mjehurići koji postignu vrijednost trenutnog tlaka čija je vrijednost najmanje 10 puta veća od maksimalnog tlaka u sustavu mogu producirati kavitacijske efekte te se nazivaju aktivni mjehurići, odnosno predstavljaju aktivni udio kavitacije, a udio aktivnih mjehurića izračunava se prema narednom izrazu

$$\text{Aktivni mjehurići (\%)} = \frac{\text{broj mjehurića sposobnih producirati kavitacijski efekt}}{\text{ukupan broj mjehurića prisutnih u domeni}} \text{ .}
 \tag{6.10}$$

2. Stabilni mjehurići, koji sačinjavaju udio stabilnih ili pulzirajućih kavitacijskih događaja, su aktivni mjehurić čiji krajnji tlak pri kolapsu nije jednak maksimalnom tlaku koji je bio realiziran u mjehuriću tijekom njegovog životnog vijeka.
3. Nestacionarni mjehurići, koji sačinjavaju udio nestacionarnih kavitacijskih događaja, su aktivni mjehurić čiji je krajnji tlak (tlak pri kolapsu mjehurića) jednak maksimalnom tlaku realiziran u mjehuriću tijekom njegovog životnog vijeka.

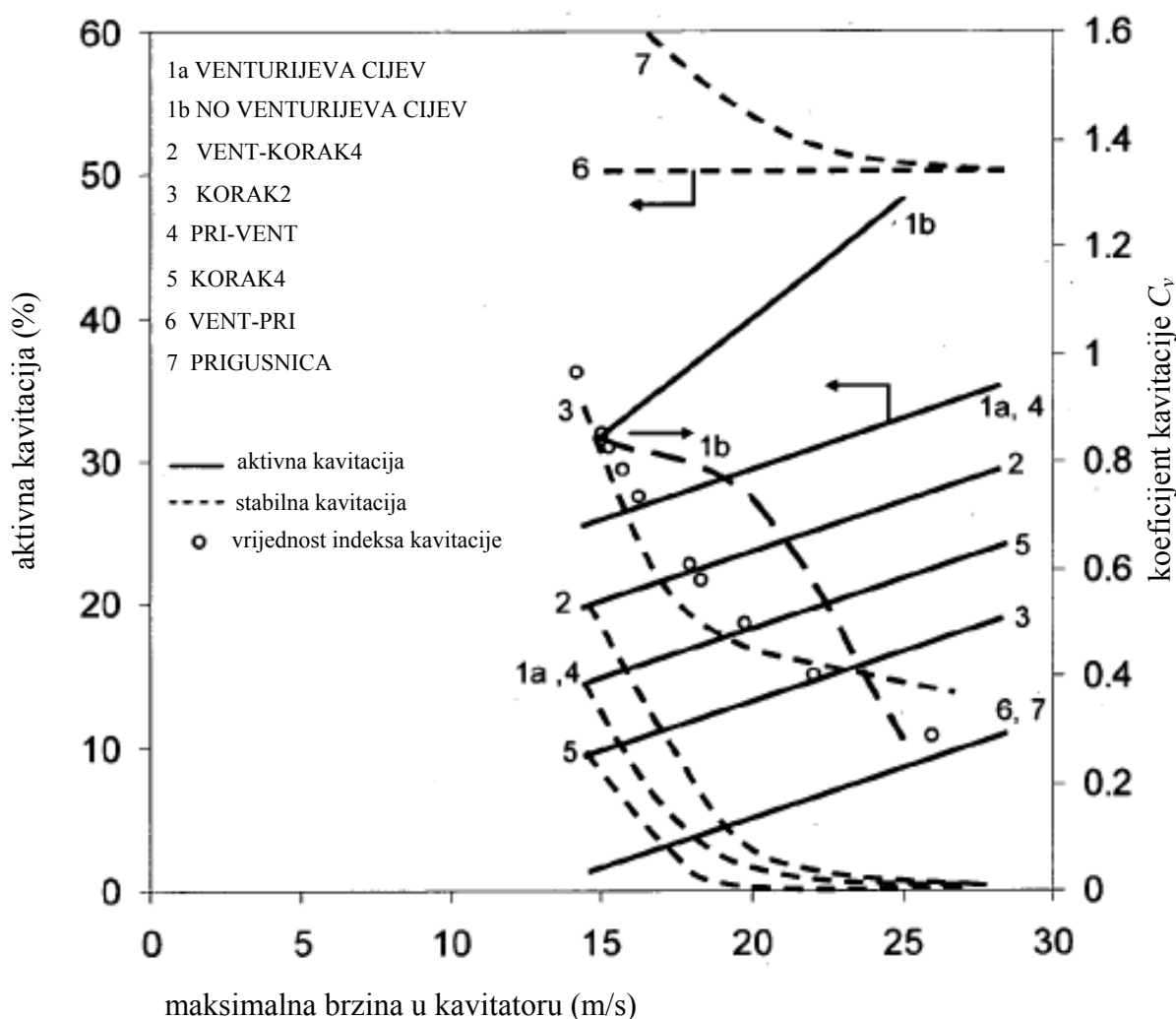
Na slici 6.5. prikaz je primjer vremenske promjene radijusa nestacionarnog mjehurića (nestacionarna kavitacija), dok je na slici 6.6. prikazan primjer vremenske promjene radijusa stabilnog ili pulzirajućeg mjehurića (stabilna kavitacija).

Za odabranu konstrukciju kavitacijske komore prvo se određuje udio aktivnih mjehurića, odnosno postotak aktivne kavitacije, tako da se broj stvorenih aktivnih mjehurića podijeli s ukupnim brojem mjehurića u sustavu te se pomnoži sa sto, kako je prikazano u izrazu 6.10. Postotak stabilnih ili pulzirajućih mjehurića, odnosno udio stabilne kavitacije je omjer broja stabilnih ili pulzirajućih mjehurića i ukupnog broja mjehurića u sustavu koji se pomnoži sa sto. Postotak nestacionarnih mjehurića, odnosno udio nestacionarne kavitacije, je omjer broja nestacionarnih mjehurića i ukupnog broja stvorenih mjehurića koji se pomnoži sa sto. Generirani kavitacijski uvjeti predstavljeni su postotkom kavitacijske aktivnosti, koja je definirana mjehurićima koji prolaze kroz stabilnu ili nestacionarnu vremensku promjenu prije kolapsa. Postotni udio nestacionarne kavitacije indicira koji dio ukupne kavitacijske aktivnosti ima nestacionarne karakteristike (prolazi kroz kolaps u jednom volumetrijskom ekspanzijskom i kontrakcijskom ciklusu). Postotni udio stacionarne kavitacije indicira koji udio od ukupne kavitacijske aktivnosti ima oscilatorni karakter.

Korištenjem rezulta numeričkih proračuna za različite konstrukcije kavitatora (tablica 6.1) za fluid koji ima fizikalna svojstva jednaka ili slična vodi, može se konstruirati karta kavitacijskih režima kako je to prikazano na slici 6.3. Fluid ima fizikalna svojstva istovjetna ili slična vodi ako mu je gustoću cca.  $1000 \text{ kg/m}^3$ , viskoznost 1 cP, površinsku napetost  $0,072 \text{ N/m}$ , te tlak zasićenja  $4200 \text{ Pa}$  (temperature vode  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na slici 6.4 prikazana je karta kavitacijskih režima za različite konstrukcije kavitacijskih komora kod upotrebe fluida čija svojstva nisu slična vodi, te je prikazan utjecaj na proces kavitacije pri različitim vrijednostima gustoće fluida (od  $800 \text{ kg/m}^3$  do  $1500 \text{ kg/m}^3$ ).

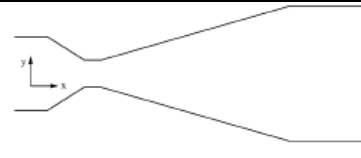
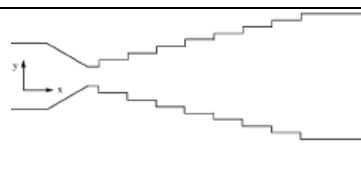
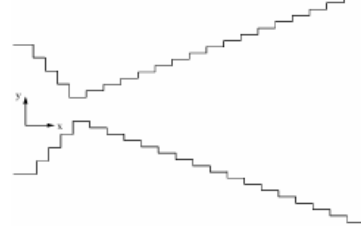
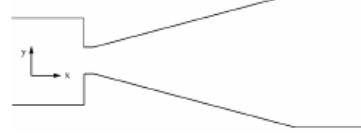
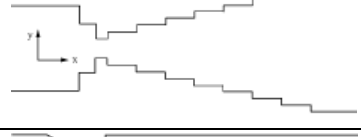
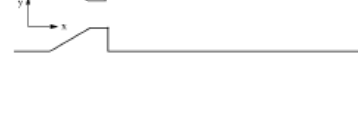

Kako je ranije objašnjeno, generiranje kavitacije, a time i aktivne kavitacije, počinje tek kad je vrijednosti koeficijenta kavitacije manja od jedan. Daljnje smanjivanje vrijednosti koeficijenta kavitacije (izraz 6.1) dovodi do povećanja broja kavitacijskih događaja sve do vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0,22, kada nastupa zagušena kavitacija. Rezultati

numeričke simulacije su pokazali da daljnje smanjenje vrijednosti koeficijenta kavitacije neće rezultirati povećanjem kavitacijskih događaja. Ova činjenica je utvrđena za kapljevite sustave koji kao glavnu komponentu fluida imaju vodu. Što je veća brzina strujanja fluida kroz generator mjehurića odnosno kavitator, nestacionarni tip mjehurića postaje dominantan, te dolazi do smanjenja udjela stabilne ili pulzirajuće kavitacije u ukupnim kavitacijskim događajima. Za vrijednost kavitacijskog broja manjeg od 0,22 i nestacionarna i stabilna kavitacija imaju istu ovisnost u ukupnim kavitacijskim uvjetima.



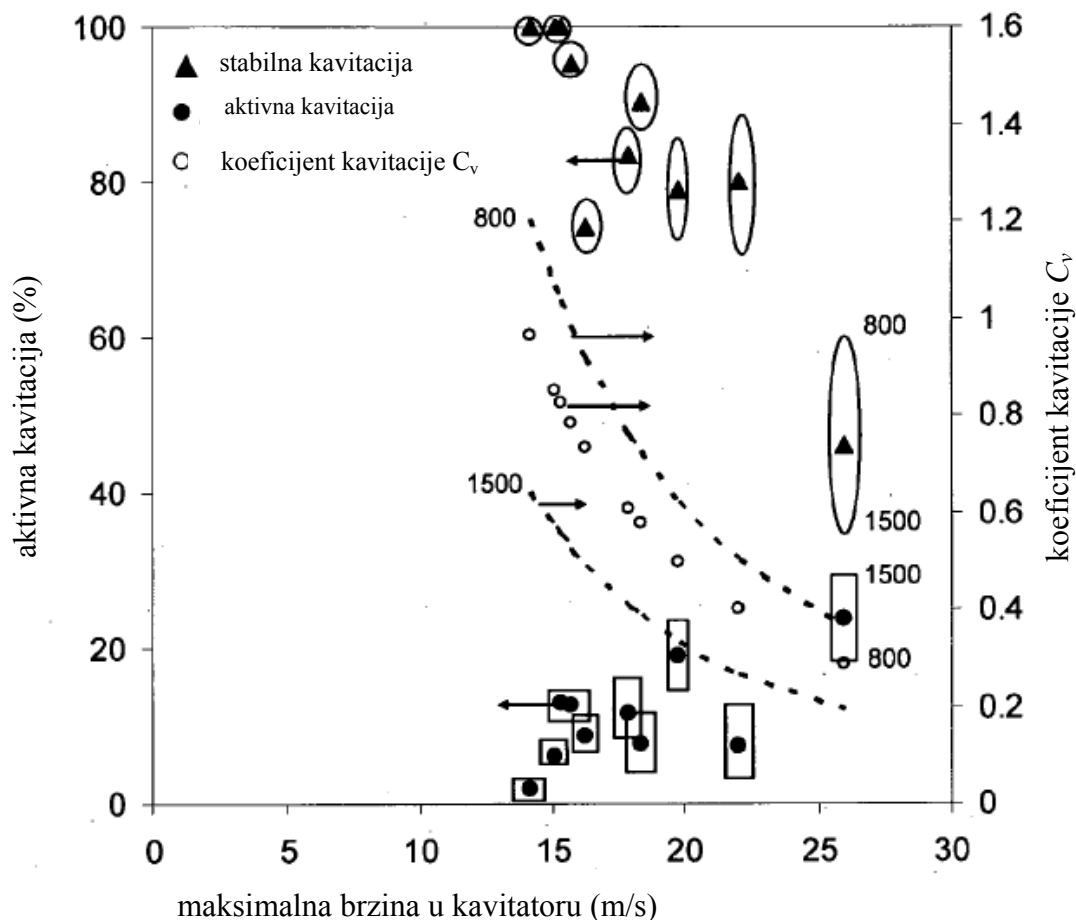
Slika 6.3. Karta kavitacijskih režima za različite konstrukcije kavitacijskih komora.

Tablica 6.1. Osnovne geometrijske karakteristike kavitacijskih komora.

Naziv		Osnovni opis
1 (a).VENTURIJEVA CIJEV 1(b).NO VENTURIJEVA CIJEV		Kontinuirana promjena konvergentnog i divergentnog kanala okruglog i neokruglog (NO) poprečnog presjeka.
2. VENT- KORAK4		Kontinuirana promjena konvergentnog kanala i koračna promjena divergentnog kanala (duljina koraka 4 mm)
3. KORAK2		Koračna promjena konvergentnog i divergentnog kanala (duljina koraka 2 mm).
4. PRI-VENT		Nagla promjena konvergentnog i kontinuirana promjena divergentnog kanala.
5.KORAK 4		Koračna promjena konvergentnog i divergentnog kanala (duljina koraka 4 mm).
6. VENT-PRI		Kontinuirana promjena konvergentnog kanala i nagla promjena divergentnog kanala.
7.PRIGUŠNICA		Nagla promjena konvergentnog i divergentnog kanala.

Za fluide čija fizikalna svojstva se značajno razlikuju od vode, važna fizikalna svojstva fluida su gustoća, površinska napetost i viskoznost. Kapljevine ili mješavine kapljevina moraju imati fizikalna svojstva unutar narednih vrijednosti:

- gustoću od 800 do 1500 kg/m<sup>3</sup> (voda cca. 1000 kg/m<sup>3</sup>),
- viskoznost od 1 do 100 cP (voda 1 cP),
- površinsku napetost od 0,01 do 0,075 N/m (voda 0,072 N/m) i
- tlak zasićenja (temperature fluida 30 °C) od 300 do 101325 N/m<sup>2</sup> (voda 4200 Pa).



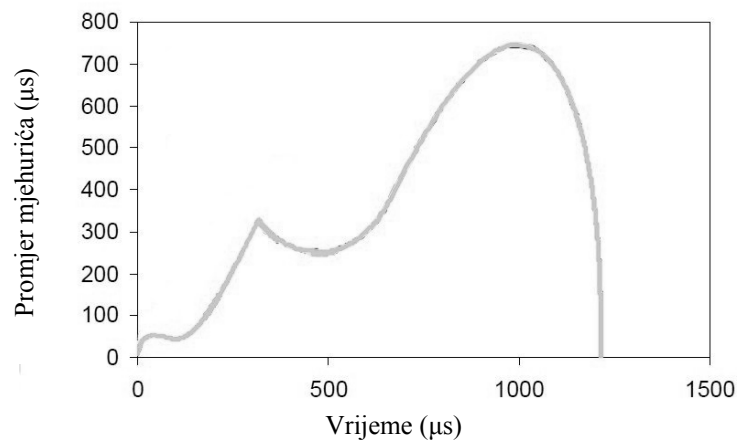
Slika 6.4. Karta kavitacijskih režima za različite konstrukcije kavitacijskih komora kod upotrebe fluida čija svojstva nisu slična vodi, prikaz promjene gustoće fluida (od  $800 \text{ kg/m}^3$  do  $1500 \text{ kg/m}^3$ ) na proces kavitacije. [192]

S porastom gustoće fluida u intervalu od  $800$  do  $1500 \text{ kg/m}^3$  numeričke simulacije su pokazale da se smanjuje udio stabilne kavitacije za približno  $20 \%$ , dok se udio nestacionarne kavitacije povećava. Udio aktivnih mjehurića se smanjuje s povećanjem viskoznosti kapljevine, te u fluidu čija viskoznost ima vrijednost iznad  $100 \text{ cP}$  nema formiranja aktivnih mjehurića pri kavitaciji. Veličina površinske napetosti kapljevine (od  $0,01$  do  $0,075 \text{ N/m}$ ) ne igra značajnu ulogu pri promjeni veličine i karakteristika kavitacije unutar intervala vrijednosti koeficijenta kavitacije od  $1,0$  do  $0,37$ .

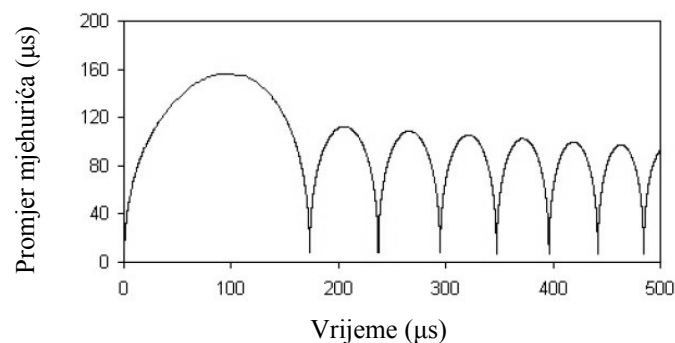
Hidrodinamički kavitacijski reaktor može biti izveden od različitih geometrijskih konstrukcija generatora kavitacija kao što su to:

- prigušnica (ili više prigušnica) sa (najčešće) okruglim, kvadratičnim, ili otvorima u obliku trokuta,

- venturijeva cijev, koja se sastoji od konvergentnog i divergentnog dijela i
- drugi oblici kavitacijske komore prikazani u tablici 6.1.



Slika 6.5. Prikaz vremenske promjene promjera nestacionarnog mjehurića (nestacionarna kavitacija).



Slika 6.6. Prikaz vremenske promjene radijusa stabilnog ili pulzirajućeg mjehurića (stabilna kavitacija).

U tablici 6.1. dane su različite osnovne geometrijske karakteristike različitih kavitatora. Većina kavitatora sastoje se od konvergentnog i divergentnog kanala koji mogu biti izvedeni s naglom, postepenom i koračnom promjenom dimenzija poprečnog presjeka. Odabirom veličine koeficijenta kavitacije odabire se i vrsta aktivne kavitacije koja se realizira pomoću odabranog hidrodinamičkog kavitatora:

- kod vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0,5 do 1,0 pretežno se realizira stabilna kavitacija, a tipovi kavitacijskih komora koji se preporučaju su prigušnica i vent-pri (tablica 6.2),
- kod vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0,22 do 0,5 pretežno se realizira nestacionarna kavitacija, a tipovi kavitacijskih komora koji se preporučaju su venturijeva cijev, NO venturijeva cijev, vent-korak4, korak2, pri-vent, korak4 (tablica 6.2),
- kod vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0,22 do 0,5 gdje se želi realizirati simultano odvijanje stabilne i nestacionarne kavitacije, preporuka je koristiti prigušnicu ili vent-pri izvedbu kavitatora.

Odabir vrste kavitacije (stabilna ili nestacionarna) ovisi o vrsti kemijskih reakcija ili fizikalnih procesa koji se realiziraju u hidrodinamičkom kavitacijskom reaktoru, te su dane naredne preporuke:

- Nestacionarna kavitacija je podesna za intenziviranje kemijskih reakcija u homogenom sustavu.
- Stabilna kavitacija je podesna za intenziviranje kemijskih reakcija u heterogenom sustavu i fizikalnih procesa u homogenom sustavu.
- Simultano odvijanje stabilne i nestacionarne kavitacije je podesno za intenziviranje fizikalnih procesa u heterogenom sustavu.

Pravilan odabir tipa i konstrukcijskih karakteristika hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora omogućuje realiziranje željenih kavitacijskih uvjeta u kapljevitom fluidu koji omogućuju intenziviranje odabranih fizikalnih procesa ili kemijskih reakcija.

Procedura dimenzioniranja hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora započinje odabirom vrijednosti kavitacijskog broja s obzirom na vrstu procesa koji će se odvijati u reaktoru (fizikalni ili kemijski). Za odabranu vrijednost koeficijenta kavitacije određuje se maksimalna brzina u kavitatoru na osnovu karata kavitacijskih režima prikazanih na slikama 6.4 i 6.5, što za kavitacijsku prigušnicu s više otvora predstavlja brzinu fluida u otvorima, a za venturijevu cijev to je brzina fluida u grlu. Na osnovu odabrane maksimalne brzina u kavitatoru određuje se protočna površina kavitatora koristeći izraz

$$A_{PR} = \frac{Q}{V_{MAX}} \quad (6.11)$$

U izrazu 6.11  $A_{PR}$  protočna površina, a  $Q$  je odabrani volumenski protok fluida. Ako je odabrani kavitator prigušnica, onda se optimizacija aktivne kavitacije realizira na način da se protočna površina realizira pomoću većeg broja okruglih otvora, tako da se maksimizira odnos ukupnog opsega otvora naspram protočne površine, ali da je promjer otvora najmanje 50 puta veći od najveće čestice (kapljice) u heterogenoj fazi, te da je najmanji promjer otvora nije manji od 1 milimetar. Ako se u kapljevitom heterogenom sustavu realizira emulgacija (stvara se emulzija) iza koje slijedi kemijska reakcija, postavlja se dodatni uvjet da Weberov broj ne smije biti veći od 4.7. Weberov broj je odnos inercijalnih sila koje izazivaju raspad i površinskih sila koje se odupiru raspadu kapljice emulzije, a definiran je izrazom

$$We = \frac{d_E v^2 \rho}{\sigma} = 4.7. \quad (6.12)$$

U izrazu 6.12  $d_E$  je veličina kapljice u emulziji,  $v$  je fluktuirajući dio brzine turbulencije,  $\rho$  je gustoća fluida, a  $\sigma$  koeficijent površinske napetosti.

### **6.3 Odabir konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice za kemijski proces esterifikacije tehničkih masnih kiselina**

Cilj ove disertacije je pokazati i dokazati da se korištenjem hidrodinamičke kavitacije može uspješno intenzivirati kemijski proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom uz prisustvo sumporne kiseline kao katalizatora. Proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina je proces podesan kao prvi stupanj proizvodnje biodizela (metil estera masnih kiselina) iz sirovina s visokim, ili vrlo visokim, udjelom slobodnih masnih kiselina. Tijekom eksperimentalnog rada u okviru ove disertacije kao polazna sirovina za proizvodnju biodizela korištene su tehničke masne kiseline. Tehničke masne kiseline su nuzproizvod procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja.

Pravilan odabir vrste hidrodinamičkog kavitatora i njegovih konstrukcijskih karakteristika predstavlja prvi važan korak realiziranja maksimalne intenzifikacija odabrane kemijske reakcije ili fizikalnog procesa. Drugi važan korak predstavlja eksperimentalno podešavanje pogonskih parametara hidrodinamičkog kavitatora, a to su protok fluida i tlak ispred kavitatora.



Tvari koje reagiraju u kemijskom procesu esterifikacije su metanol i slobodne masne kiseline, a kao produkti nastaju voda i metil ester masnih kiselina odnosno biodizel, kako je to prikazano u reakciji 4.1. Međusobna topivost metanola i slobodnih masnih kiselina je vrlo mala, pa je ključan faktor u početnom dijelu odvijanja kemijske reakcije esterifikacije realizirati što bolje miješanje tih reaktanata. Hidrodinamička kavitacije, zbog svojih unutarnjih efekata, omogućuje u početnim trenucima odvijanja promatrane kemijske reakcije dobru izmiješanost reaktanata, odnosno omogućuje stvaranje fine emulzije koja prethodi samoj kemijskoj reakciji. Na osnovu navedenog može se zaključiti da je esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom heterogena kemijska reakcija (kapljevin/kapljevin). Predhodno smo naveli da je za intenziviranje takvog tipa kemijske reakcije pogodna stabilna kavitacija. Stvaranje pogodnih uvjeta pri hidrodinamičkoj kavitaciji realizira se putem veličine koja se naziva koeficijent kavitacije. Veličina koeficijenta kavitacije ovisi kako o konstrukcijskim karakteristikama kavitatora, tako i o veličini protoka u kavitatoru. Ranije je napomenuto da se stabilna kavitacija realizira pri vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0.5 do 1.0, a preporučeni tip kavitatora je prigušnica. Stoga je odlučeno da se intenzifikacija kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom realizira u kavitacijskoj prigušnici s više otvora. Za tu svrhu je odabrana vrijednost koeficijenta kavitacije od  $C_v = 0.78$ . Veličina volumenskog protoka kroz eksperimentalno pilot postrojenje odabrana je na osnovu karakteristika višestupanjske centrifugalne pumpe i iznosi  $1.9 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Korištenjem karata kavitacijskih režima, prikazanih na slikama 6.4 i 6.5, te uvrštavanjem tako dobivenih vrijednosti u izraz 6.11 dobije se potrebna veličina protočne površine kavitacijske prigušnice od  $2.687 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ , što kod prigušnice s jednim kružnim otvorom odgovara promjeru od 5.85 mm. Maksimalna brzina fluida u otvoru takve kavitacijske prigušnice iznosi 19.65 m/s.

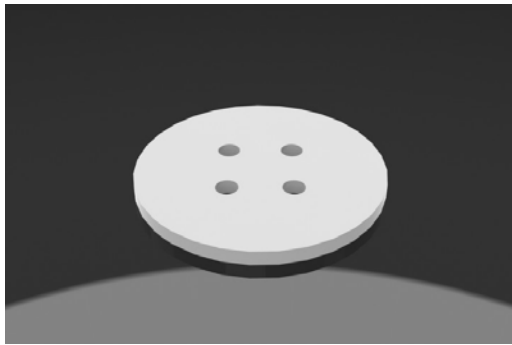
Tablica 6.2. Tabela prikaz konstrukcijskih karakteristika korištenih kavitacijskih prigušnica prikazanih na slici 6.8. (promjer cjevovoda je 27.9 mm).

Prigušnica (broj)	Broj otvora	Promjer otvora $d_o$ (mm)	Protočna površina ( $\text{mm}^2$ )	Koeficijent $\alpha$	Koeficijent $\beta_o$	Ukupni opseg otvora (mm)
Prigušnica 1	4	3	28.27	1.3333	0.0462	37.69
Prigušnica 2	9	2	28.27	2	0.0462	56.54
Prigušnica 3	36	1	28.27	4	0.0462	113.08
Prigušnica 4	3	3	21.20	1.3333	0.0347	28.26
Prigušnica 5	6	2	18.85	2	0.0308	37.70
Prigušnica 6	24	1	18.85	4	0.0308	75.40

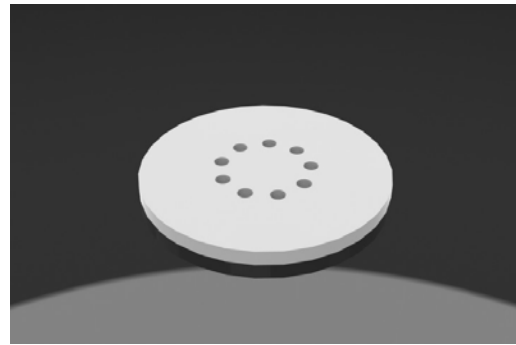


Slika 6.7. Prikaz konstrukcijskih karakteristika odabrane kavitacijske prigušnice za esterifikaciju tehničkih masnih kiselina s metanolom.

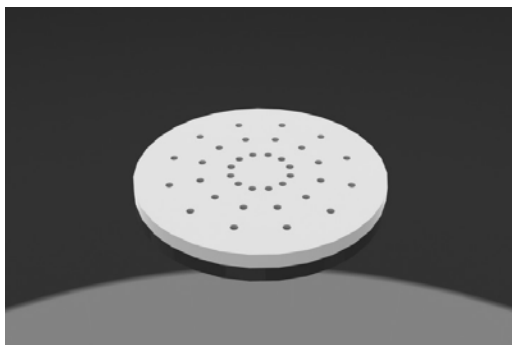
Kapljice u emulziji tijekom kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina su kapljice reaktanta metanola i produkta vode. Gustoća metanola je  $791.4 \text{ kg/m}^3$ , a koeficijent površinske napetosti iznosi  $0.0226 \text{ N/m}$ . Gustoća vode je  $998,2 \text{ kg/m}^3$ , dok koeficijent površinske napetosti iznosi  $0.072 \text{ N/m}$ . Uz procjenu veličine fluktuirajućeg dijela brzine turbulentne od  $2.5 \text{ m/s}$ , te uvrštavanjem vrijednosti u izraz 6.12, dobije se da je veličina kapljice metanola  $0.0215 \text{ milimetra}$ , dok je veličina kapljice vode  $0.054 \text{ milimetra}$ . Za kavitacijske prigušnice postoji uvjet da promjer otvora mora biti najmanje 50 puta veći od najveće čestice (kapljice) u heterogenoj fazi, što u našem slučaju znači da veličina otvora mora biti barem  $2.7 \text{ milimetara}$ . Iz tog razloga je usvojena vrijednost promjera otvora kavitacijske prigušnice od  $3 \text{ milimetra}$ . Kavitacijska prigušnica koja ima promjer otvora od  $3 \text{ milimetra}$ , može realizirati protočnu površinu od  $2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  pomoću 4 otvora. Na takav način je, za intenziviranje kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom, odabrana kavitacijska prigušnica sa 4 otvora promjera  $3 \text{ milimetara}$ , čija konstrukcija je prikazana na slici 6.7.



Prigušnica 1



Prigušnica 2



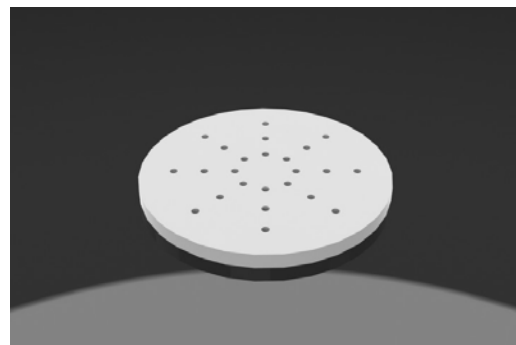
Prigušnica 3



Prigušnica 4



Prigušnica 5



Prigušnica 6

Slika 6.8. Prikaz različitih konstrukcijskih karakteristika korištenih kavitacijskih prigušnica.

Odabrane konstrukcijske karakteristike kavitacijske prigušnice (slika 6.8.) omogućit će realizaciju vrijednosti koeficijenta kavitacije u  $C_v = 0.78$ . Pri takvim uvjetima hidrodinamičke kavitacije prevladava stabilna kavitacija, što bi prema hipotezi ove disertacije trebalo jednim

dijelom omogućiti intenzifikaciju kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom. Također je potrebno eksperimentalno dokazati da se korištenjem drugih konstrukcijskih karakteristika prigušnica, pri istim ili sličnim pogonskim uvjetima u eksperimentalnom pilot postojenju, ne realizira toliko velika intenzifikacije promatranog kemijskog procesa. U tu svrhu su konstruirane druge kavitacijske prigušnice čijim odabirom se želi dokazati navedena tvrdnja. Na slici 6.8. prikazano je šest kavitacijskih prigušnica s različitim konstrukcijskim karakteristikama koje su korištene tijekom eksperimenata, a u tablici 6.2. dan je tabelarni prikaz njihovih konstrukcijskih karakteristika. Konstrukcijske karakteristike kavitacijskih prigušnica su (tablica 6.2.):

- broj provrta na kavitacijskoj prigušnici,
- promjer provrta,
- ukupna protočna površina ,
- odnos opsega svih otvora i protočne površine (koeficijent  $\alpha$  ),
- odnos protočne površine i površine cijevi (koeficijent  $\beta_o$  ) i
- opseg svih provrta kavitacijske prigušnice.

Kavitacijske prigušnice broj 2 i 3 (tablica 6.2. i slika 6.8.) imaju istu protočnu površinu i vrijednost koeficijenta  $\beta_o$ , kao i odabrana kavitacijska prigušnica (slika 6.7), pa stoga mogu realizirati istu vrijednost koeficijenta kavitacije od  $C_v = 0.78$ , ali su im različite ostale konstrukcijske karakteristike. Kavitacijske prigušnice broj 4, 5 i 6 (tablica 6.2. i slika 6.8.) imaju manju protočnu površinu, a njihov radni protok u eksperimentalnom pilot postrojenju je  $1.6 \text{ m}^3/\text{h}$ , čime se realizira vrijednost koeficijenta kavitacije od  $C_v = 0.40$ . Svaka od prigušnica broj 4, 5 i 6 ima drugačiji promjer otvora, a time i različit broj otvora otvora, jer imaju istu ukupnu protočnu površinu.

## 6.4 Opis provedenih eksperimenata

U okviru ove disertacije u svim eksperimentima su kao osnovne sirovine u procesu esterifikacije slobodnih masnih kiselina korištene tehničke masne kiseline. Tehničke masne kiseline su nusproizvod procesa rafinacije odnosno neutralizacije jestivih biljnih ulja, a odlikuje ih visok udio slobodnih masnih kiselina, u pravilu od 50 % do 75 %, te niska cijena u usporedbi s cijenom obrađenih (rafiniranih) ulja [195]. Uzorak je dobiven iz tvornice ulja Zvijezda d.d., Zagreb. Kompletna godišnja proizvodnja tehničkih masnih kiselina se izvozi u EU za potrebe proizvodnje tekućih sapuna. Biljna ulja se nakon ekstrakcije podvrgavaju

procesu rafinacije, koji se sastoji od niza postupaka. Jedan od postupaka je neutralizacija biljnih ulja, odnosno odvajanje slobodnih masnih kiselina iz biljnih ulja. To se provodi saponifikacijom slobodnih masnih kiselina, gdje slobodne masne kiseline reagiraju sa lužinom (KOH ili NaOH) te nastaju sapuni. Ta saponica se iz biljnih ulja odvaja centrifugiranjem, a tako izdvojena sirovina sadrži oko 40 % sapuna, 20 % triglicerida, diglicerida i monoglicerida, te oko 40 % vode. Tehničke masne kiseline se dobivaju obradom ove sirovine sa sumpornom kiselinom. Sastav tehničkih masnih kiselina varira, te ovisi o tehnologiji proizvodnog postupka i o sastavu saponice koja se obrađuje. Provedena je kemijska analiza udjela i sastava slobodnih masnih kiselina u dobivenom uzorku tehničke masne kiseline. Rezultati analize dani su u tablici 6.3. U uzorku je izmjerena maseni udio od 68.24 % slobodnih masnih kiselina. Uvidom u izmjerene vrijednosti dane u tablici 6.3. može se zaključiti da oko 80 % udjela slobodnih masnih kiselina otpada na nezasićene masne kiseline, oleinsku kiselinu (28.53 %) i linolnu kiselinu (52.10 %). To je očekivano zato jer je saponica, kao osnovna sirovina za dobivanje tehničkih masnih kiselina, dobivena iz procesa neutralizacije biljnih ulja kao što su suncokretovo ulje, ulje uljane repice i sojino ulje. Metil ester masnih kiselina koji se u reakciji esterifikacije dobije iz nezasićenih slobodnih masnih kiselina ima dobra svojstva tečenja i nije sklon geliranju pri niskim okolišnjim temperaturama, ali je sklon oksidaciji sa kisikom iz zraka, te je sklon raspadanju u reakciji hidrolize u kontaktu s vodom [103]. Sastav tehničkih masnih kiselina u praksi je varijabilan, ali osim slobodnih masnih kiselina (od 50 % do 75 %), tu se nalaze trigliceridi (od 10 % do 15 %), mono- i digliceridi (oko 10 %), voda (od 1 % do 3 %), te inertna masa [195].

Brzina pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil ester masnih kiselina ili biodizel praćena je mjerenjem kiselinskog broja (*KB*) uzoraka, uzetih prije i tijekom odvijanja procesa esterifikacije. Procedura određivanja kiselinskog broja uzoraka provedena je u skladu sa normom EN 14104 [193]. Kiselinski broj (*KB*) predstavlja broj miligrama kalijevog hidroksida (KOH) potrebnog za neutralizaciju prisutnih slobodnih masnih kiselina u 1 gramu uzorka.

Tijekom odvijanja procesa esterifikacije uzimani su uzorci s ciljem da se prati vrijednost kiselinskog broja (*KB*) uzorka. Uzorci su uzimani u količini od cca. 20 grama. Svaki uzorak je podijeljen u tri dijela od po cca. 5 grama, te je na preciznoj vagi izmjerena točna težina svakog od njih (na dvije decimale). Uzorci se smještaju u laboratorijske čaše u kojima se provodi mjerenje kiselinskog broja svakog od ta tri uzorka. U svaku čašu se doda 20 mililitara otapala koji se sastoji od jednakih volumenskih omjera dietil etera i etanola (95 %-tnog), te se dodala 2 %-tna otopina indikatora fenol ftaleina. Pošto veći dio uzoraka ima tamnu boju, te se

---

promjena boje indikatora teško uočava, pratila se je promjena pH-vrijednosti uzoraka pomoću pH-metra. Bireta za titraciju od 50 mililitara se napuni s 0.1 molnom otopinom KOH.

Tablica 6.3 Osnovni podatci o kemijskom sastavu uzorka tehničke masne kiseline.

2011. godina	Voda i hlapljivo (%) do 2,0	SMK (% olein.kis.) min.60,0	Jodni broj (g J <sub>2</sub> /100g)	Osapunjivo (%) min. 95,0	Linolna kiselina (18 : 2 ) %
SR.VRIJ.	1,02	68,24	118,79	97,93	51,09
ST.DEV.	0,35	6,65	1,51	0,40	1,79

2011. godina	Palmitinska kiselina 16:0	Palmitoleinska kiselina 16:1	Stearinska kiselina 18:0	Oleinska kiselina 18:1	Linolna kiselina 18:2	Linolenska kiselina 18:3
SR.VRIJ.	9,50	0,17	4,40	28,53	52,10	1,57
ST.DEV.	0,80	0,06	0,17	0,81	2,34	0,60

2011. godina	Arahidska kiselina 20:0	Eikosenoinska kiselina 20:1	Eikozadienska kiselina 20:2	Behenijska kiselina 22:0	Eručna kiselina 22:1
SR.VRIJ.	0,50	0,23	0,10	1,00	0,20
ST.DEV.	0,00	0,12	0,00	0,10	0,14

Uz neprestano miješanje uzoraka, otopina KOH se polagano (kap po kap) titrira i dodaje uzorku u čaši, te se prati povećanje pH vrijednosti. Ta se procedura ponavlja sve dok pH vrijednost uzorka ne bude jednaka pH = 7. Nakon toga se očitava volumen (u mililitrima) utrošene 0.1 molne otopine KOH za neutralizaciju uzorka. Vrijednost kiselinski broj (*KB*) uzorka se izračuna korištenjem izraza 6.13

$$KB = \frac{56.1Vc}{m} \left( \frac{mgKOH}{g} \right) . \quad (6.13)$$

U izrazu 6.13 *V* je volumen (u mililitrima) utrošene standardne otopine KOH u titraciji uzorka, *c* je koncentracija standardne otopine KOH (0.1 molna otopina) korištene pri titraciji uzoraka, *m* je masa uzorka u gramima, 56.1 je molekularna masa kalijevog hidroksida. Ako uzorak sadrži mineralnu kiselinu, tada će ona reagirati s otopinom KOH, te će se dobiti povećana vrijednost kiselinskog broja. U uzorcima je prisutna sumporna kiselina, koja ovdje služi kao katalizator kemijske reakcije, što znači da je njen maseni udio u uzorku stalna

veličina. Zato se može izračunati stehiometrijska dodatna količina otopine KOH koja je utrošena za neutralizaciju sumporne kiseline u uzorku. Prava vrijednost kiselinskog broja uzorka koja kvantificira količinu slobodnih masnih kiselina u uzorku, dobije se na način da se od ukupne količine utrošene otopine KOH za neutralizaciju uzorka, odbije izračunata vrijednost otopine KOH utrošene za neutralizaciju sumporne kiseline u uzorku. Tako dobivena vrijednost utrošenog volumena otopine KOH uvrštava se u izraz 6.13, te se dobije stvarna vrijednost kiselinskog broja. Ta se procedura ponavlja za svaki od tri uzorka, a stvarna vrijednost kiselinskog broja uzorka je jednaka srednjoj vrijednosti. Na takav način izmjerene vrijednosti kiselinskog broja uzoraka dane su u tabelama 7.1 i 7.2.

Mjerenja kiselinskog broja uzoraka vršena su na uzorcima dobivenim prije reakcije transesterifikacije, te nakon 15 minuta, 30 minuta, 60 minuta, 90 minuta i 120 minuta odvijanja kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom.

U kemijskoj reakciji esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom, osim tehničkih masnih kiselina, korišten je metanol s maksimalno 1.0 % vode i 96 %-tna sumporna kiselina. Osim eksperimentalnog dokazivanja da hidrodinamička kavitacija intenzivira kemijski proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina, istraživana je i utjecaj nekih utjecajnih faktora na tu kemijsku reakciju. Ti utjecajni faktori su:

- molarni odnos slobodnih masnih kiselina i metanola i
- količina kiselog katalizatora ( $H_2SO_4$ ).

Molarni odnos slobodnih masnih kiselina i metanola variran je u iznosu od 1:5 i 1:10, s ciljem da se utvrdi utjecaj udjela metanola na odvijanje kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom. Molarna masa metanola je 32.043 grama po g-molu, dok su molarne mase oleinske kiseline (18:1) 282.47 grama i linolne kiseline (18:2) 280.45 grama. Pošto je u uzorku tehničke masne kiseline najveći postotak linolne kiseline (52.1 %) onda se njena molekularna masa može uzeti kao prosječna molekularna masa uzorka.

Utjecaj katalizatora sumporne kiseline na odvijanje reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina eksperimentalno je istraživana sa masenim udjelima  $H_2SO_4$  od 1 % i 2 % od količine slobodnih masnih kiselina.

Nije ispitivan utjecaj vrste alkohola na reakciju esterifikacije slobodnih masnih kiselina iz dva razloga. Prvi je razlog taj što je metanol ima nižu tržišnu cijenu, a drugi je razlog što je primjenom etanola složeniji proces razdvajanja nastalih faza, pa je iz tih razloga u većini komercijalnih procesa koristi metanol umjesto etanola.

Prilikom izvođenja svih eksperimenata održavana je konstantna temperatura od 35 °C s ciljem da se utvrdi stvarni utjecaj hidrodinamičke kavitacije na intenziviranje odabranog kemijskog

procesa neovisno o temperaturi odvijanja reakcije. S druge strane veličina koeficijenta kavitacije  $C_V$ , definiranog izrazom 6.1, kojim se mjeri veličina kavitacije, ovisi o veličini tlaka isparavanja mješavine (najniži tlak isparavanja sudionika mješavine) koji je funkcija temperature fluida. U slučaju nestacionarne promjene temperature reaktanata tijekom kemijske reakcije, vrijednost koeficijenta kavitacije  $C_V$  bi se mijenjala s promjenom temperature neovisno o konstantnim vrijednostima pogonskih parametara u sustavu, kao što su protok i veličina tlaka nizvodno od kavitacijske prigušnice ( $P_3$ ). Povećanjem temperature fluida povećava se i vrijednost tlaka zasićenja fluida. Kada se tlak zasićenja fluida poveća, kod inače sličnih radnih uvjeta, početna veličina mjehurića ili kaverni koji nastaju pri kavitaciji se poveća, što rezultira smanjivanjem veličine impulsa tlaka pri kolapsu mjehurića ili kaverni. Ova pojava je i eksperimentalno dokazana [98].

Prvo se u reaktorsku posudu stavljala odabrana količina tehničkih masnih kiselina, te se upalila centrifugalna pumpa. Recirkulacija tehničkih masnih kiselina se je izvodila 3 minute, s ciljem da se iz fluida izdvoji većina otopljenih plinova. Nakon toga se je ugasi centrifugalna pumpa, te se je u reaktorsku posudu s tehničkim masnim kiselinama dodavala smjesa metanola i sumporne kiseline. Uključivanjem centrifugalne pumpe započinje novi eksperiment intenziviranja kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom pomoću hidrodinamičke kavitacije. Uzorci se uzimaju nakon 15 minuta, 30 minuta, 60 minuta, 90 minuta i 120 minuta odvijanja promatrane kemijske reakcije. Temperatura odvijanja promatrane kemijske reakcije kontrolira se pomoću termometra ugrađenog u dno reakcijske posude, te se je po potrebi povećavao ili smanjivao protok rashladne vode kroz rashladnu stijenku reaktorske posude.

Prvo se je u eksperimentima koristila kavitacijska prigušnica čije konstrukcijske karakteristike su odabrane kao najpovoljnije za proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina (slika 6.7.) Pogonski parametri se podešavaju na osnovu naredne procedure. Frekventnim regulatorom se podešava broj okretaja centrifugalne pumpe tako da se tako kontrolira veličina tlaka  $P_1$  ispred kavitacijske prigušnice. Na taj način su realizirani tlakovi ispred kavitacijske prigušnice u iznosu od 5.2 bara i maksimalni tlak od 6.2 bara, kada u sustavu vlada maksimalni protok od 1.9 m<sup>3</sup>/h. Za svaki od ovih tlakova proveden je eksperiment intenzifikacije kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom sa molarnim odnosom slobodnih masnih kiselina i metanola u iznosu od 1:10 i udjelom sumporne kiseline od 2 % u trajanju od 30 minuta. U tom vremenu odvijanja promatranih kemijskih reakcija uzeta su po dva uzorka (nakon 15 i 30 minuta) te je svakom uzorku određen kiselinski broj na osnovu ranije opisane procedure. Najmanju vrijednost kiselinskog broja imao je nakon 30 minuta uzorak koji je



tijekom eksperimenta podvrgnut najvećem tlaku ispred kavitacijske prigušnice (6.2 bara) i najvećem protoku u sustavu od 1.9 m<sup>3</sup>/h. Sa tim pogonskim parametrima provedeni su cjelokupni eksperimenti na odabranoj kavitacijskoj prigušnici (slika 6.7. i prigušnica broj 1 na slici 6.8.).

S istim pogonskim parametrima provedeni su eksperimenti na kavitacijskim prigušnicama broj 2 i 3 (slika 6.8.), s odnosom slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i udjelom sumporne kiseline od 2 %, u trajanju od 30 minuta, pri čemu je bilo uzeto po dva uzorka.

S kavitacijskim prigušnicama broj 4, 5 i 6 (slika 6.8.), provedeni su eksperimenti pri maksimalnom protoku od 1.6 m<sup>3</sup>/h, te pri maksimalnom tlaku od 6.8 bara. Svi navedeni eksperimenti su provedeni s odnosom slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i udjelom sumporne kiseline od 2 %, u trajanju od 30 minuta, pri čemu je bilo uzeto po dva uzorka.

## 7. ANALIZA DOBIVENIH REZULTATA

Prva grupa eksperimenata provodila se je korištenjem kavitacijske prigušnice čije konstrukcijske karakteristike (slika 6.7. i tablica 6.2. prigušnica 1) su odabrane opisanom procedurom kao najpovoljnije za intenziviranje kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom korištenjem hidrodinamičke kavitacije. Kroz sapnicu je uspostavljen protok pri punom broju okretaja centrifugalne pumpe od  $1.9 \text{ m}^3/\text{h}$  i maksimalni tlak od 6.2 bara. Pri takvim pogonskim uvjetima u sapnici se realizira vrijednost koeficijenta kavitacije u iznosu od 0.78.

Pri takvim pogonskim uvjetima proveden je prvi skup eksperimenata čiji cilj je bio istražiti utjecaj udjela  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao katalizatora na kemijski proces esterifikacije tehničke masne kiseline s metanolom kod molarnog odnosa slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10. Korišteni su maseni udjeli  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od 1% i 2% od mase prisutnih slobodnih masnih kiselina. Sve izmjerene vrijednosti kiselinskih brojeva uzoraka uzetih tijekom ovog eksperimenata prikazani su u tablicama 7.1.

Pri istim pogonskim uvjetima u pilot postrojenju proveden je drugi skup eksperimenata čiji cilj je bio istražiti utjecaja molarnog udjela slobodnih masnih kiselina i metanola na proces esterifikacije tehničke masne kiseline kod 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao katalizatora. U eksperimentima su korišteni molarni udjeli slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i 1:5. Sve izmjerene vrijednosti kiselinskih brojeva uzoraka uzetih tijekom ovog eksperimenata prikazani su u tablicama 7.2. Vrijeme trajanja svih eksperimenata bilo je 120 minuta.

Tablica 7.1 Rezultati mjerenja kiselinskog broja kod ispitivanja utjecaja udjela  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kao katalizatora na proces esterifikacije tehničke masne kiseline kod molarnog odnosa slobodnih masnih kiselina (SMK) i metanola 1:10 (MEMK-metil ester masnih kiselina ili biodizel).

Tijek odvijanja reakcije	1 % $\text{H}_2\text{SO}_4$		2 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	
	kiselinski broj (mg KOH/g)	% pretvorbe SMK u MEMK	kiselinski broj (mg KOH/g)	% pretvorbe SMK u MEMK
početna vrijednost	137.2	0	137.2	0
15 minuta	41.43	69,8	30.73	77.6
30 minuta	33.2	75.8	17.97	86.9
60 minuta	19.62	85.4	12.21	91.1
90 minuta	13.99	89.8	9.47	93.1
120 minuta	12.07	91.2	8.64	93.7

Tablica 7.2 Rezultati mjerenja kiselinskog broja kod ispitivanja utjecaja molarnog udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) i metanola na proces esterifikacije tehničke masne kiseline kod 2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao katalizatora (MEMK-metil ester masnih kiselina ili biodizel).

Tijek odvijanja reakcije	Molarni udio metanola i SMK 5:1		Molarni udio metanola i SMK 10:1	
	kiselinski broj (mg KOH/g)	% pretvorbe SMK u MEMK	kiselinski broj (mg KOH/g)	% pretvorbe SMK u MEMK
početna vrijednost	137.2	0	137.2	0
15 minuta	55.84	59.3	30.73	77.6
30 minuta	43,35	68.4	17.97	86.9
60 minuta	25.38	81.5	12.21	91.1
90 minuta	22.36	83.7	9.47	93.1
120 minuta	20.72	84.9	8.64	93.7

Na osnovu tih vrijednosti izračunata je vrijednost postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estera masnih kiselina. Proračun postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina (SMK) u biodizel odnosno metil ester masnih kiselina (MEMK) tijekom procesa esterifikacije proveden je korištenjem izraza 7.1 i unesen u tablice 7.1 i 7.2

$$\% \text{ pretvorbe SMK u MEMK} = \frac{KB_0 - KB_t}{KB_0} \times 100 \quad (7.1)$$

U izrazu 7.1  $KB_0$  označava vrijednost kiselinskog broja (mgKOH/g) uzorka prije kemijske reakcije, a  $KB_t$  je vrijednost kiselinskog broja (mgKOH/g) uzorka uzetog tijekom odvijanja reakcije esterifikacije u odabranom vremenskom trenutku.

Iz eksperimentalnih rezultata generalno se može zaključiti da je korištenjem hidrodinamičke kavitacije za intenzifikaciju kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom realizirana brzina odvijanja kemijske reakcije koja omogućuje praktičnu primjenu. Najbolji rezultat procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina je realizirana pretvorba 93.7 % slobodnih masnih kiselina u biodizel (metil ester masnih kiselina) nakon 120 minuta reakcije, uz molarni odnos slobodnih masnih kiselina i metanola od 1:10 i udjelom sumporne kiseline kao katalizatora od 2 %. To je daleko bolji rezultat od onog kojeg su objavili Freedman i suradnici [194], koji su kod molarnog odnosa slobodnih masnih kiselina i metanola od 1:30, temperature fluida od 65 °C, realizirali 99 % pretvorbe slobodnih masnih

kiselina u biodizel (metil ester masnih kiselina) nakon 50 sati odvijanja reakcije. Iako je teško provesti direktnu usporedbu rezultata, ovdje realizirani rezultati procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina su superiorniji od onih objavljenih u literaturi realizirani sa sličnim sirovinama za proizvodnju biodizela [195] [196]. Zbog kavitacijskih unutarnjih efekata intenzivira se proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom tako da se kemijska reakcija u početku odvija velikom brzinom što ima za posljedicu naglo smanjivanje vrijednosti kiselinskog broja u prvih 15 minuta reakcije, odnosno dolazi do velike pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel. Ta se pojava može zamijetiti u svim eksperimentima, kako je to prikazano na slikama 7.1 i 7.1. Metanol i slobodne masne kiseline su međusobno slabo topive, ali pri hidrodinamičkoj kavitaciji dolazi do intenzivnog miješanja reaktanata zbog pulzacijskih tlačnih valova koje generiraju mjehurići u stabiolnoj kavitaciji. Istovjetni utjecaj imaju i tlačni valovi većeg intenziteta koji su posljedica kolapsa mjehurića pri nestacionarnoj kavitaciji, kao i mikro-mlozevi fluida koji se javljaju prilikom kolapsa mjehurića. U početnoj fazi odvijanja promatrane kemijske reakcije zbog opisanih pojava stvara se fina emulzija reaktanata što omogućuje realizaciju velike brzine odvijanja promatrane kemijske reakcije.

Najveći postotak pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel od 77.6 % ostvaren je, nakon početnih 15 minuta odvijanja eksperimenta, kod molarnog omjera slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i udjela sumporne kiseline od 2 %. Posljedica takve početne velike brzine odvijanja kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom je nastajanje velike količine vode kao produkta ove kemijske reakcije (izraz 4.1). Voda koja intenzivno nastaje u početnim trenutcima promatranog kemijskog procesa esterifikacije usporava tu kemijsku reakciju, odnosno potiče ravnotežnu reverznu reakciju hidrolize nastalih metil estera masnih kiselina (biodizela). Voda također uzrokuje deaktivaciju kiselog katalizatora, zato jer u reakciji sa sumpornom kiselinom nastaju  $H_3O^+$  ioni. Kemijska stabilnost  $H_3O^+$  iona otežava protonizaciju karbonilne skupine slobodnih masnih kiselina što uzrokuje smanjenje brzine odvijanja promatrane kemijske reakcije esterifikacije. Na slikama 7.1 i 7.2 je vidljivo da se brzina pretvorbe slobodnih masnih kiselina u biodizel odnosno metil ester masnih kiselina nakon prvih 15 minuta značajno smanjuje, te kako vrijeme reakcije odmiče, tako je ta brzina sve manja. Kao kod svih ravnotežnih reakcija brzina odvijanja kemijske reakcije i postotak pretvorbe reaktanata u produkte povećava se odvođenjem tijekom kemijske reakcije jednog od produkata i/ili dodavanjem u suvišku jednog od reaktanata. Stoga, kontinuirano odvođenje vode tijekom reakcije esterifikacije, ne samo da spriječilo stvaranje ravnotežne reverznu reakciju hidrolize,

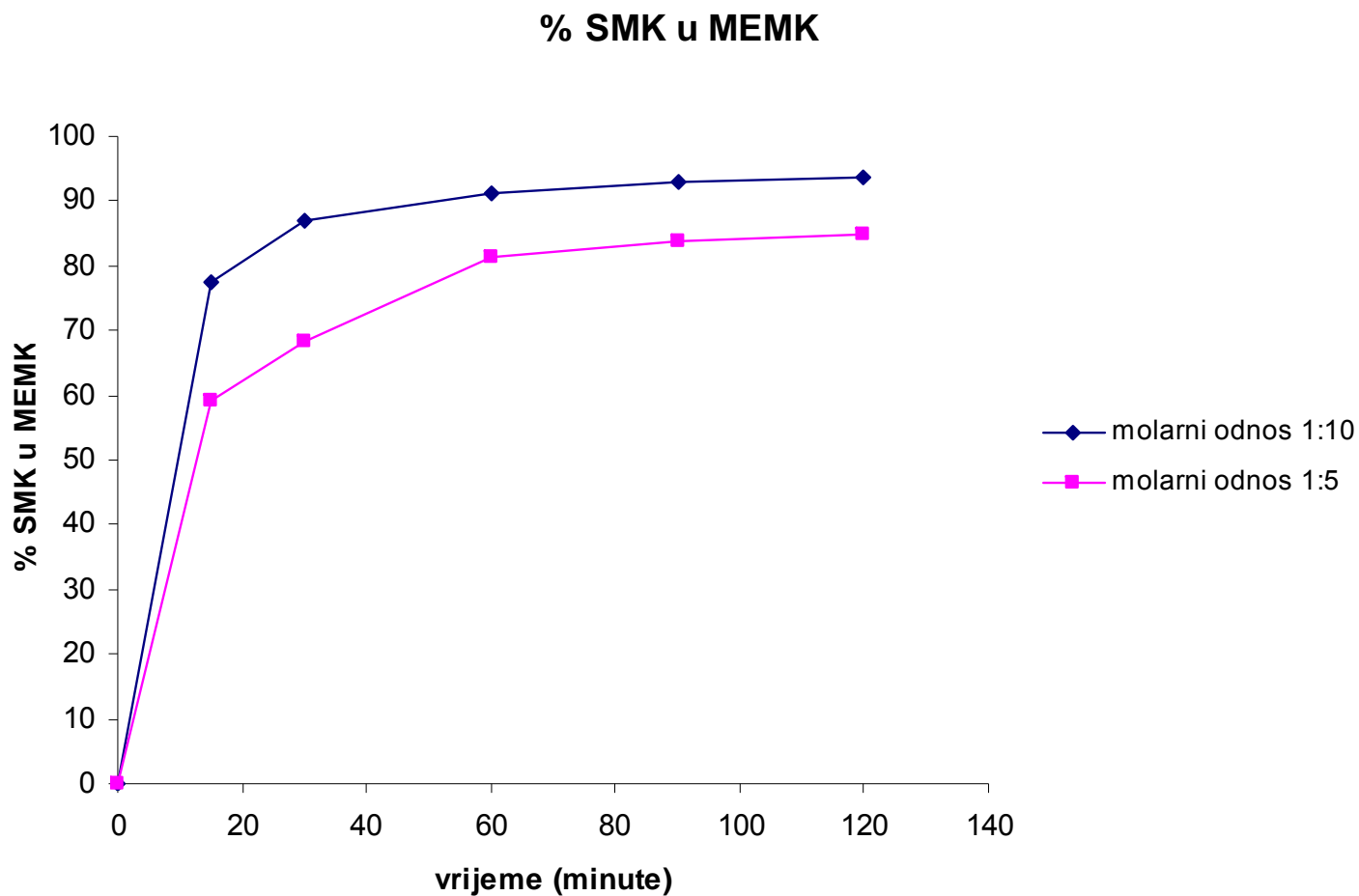
nego i bi omogućilo održavanje visoke katalitičke aktivnosti kiselog katalizatora tijekom reakcije. Najjednostavniji način odvođenja vode tijekom kemijske reakcije je da se promatrana kemijska reakcija esterifikacije realizira u dva dijela, dok se je u praksi vrlo učinkovitom pokazala metoda adsorpcije vode upotrebom zeolita 3A [166]. U odjeljku 4.4 je predloženo kako bi valjalo eksperimentalno ispitati korištenje metil acetata kod reakcije esterifikacije, čime bi se umanjio problem nastajanja vode kao produkta kemijske reakcije.

Također se iz slika 7.1. i 7.2. može zaključiti da je ključno u prvih 15 minuta odvijanja promatrane kemijske reakcije esterifikacije ostvariti uvjete koji omogućuju realizaciju što većeg postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel. Oni uvjeti odvijanja promatrane kemijske reakcije esterifikacije koji su omogućili realizaciju većeg postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel u prvih 15 minuta, osiguravaju da se takav trend održi tijekom čitavog eksperimenta.

U tablica 7.1 dani su rezultati ispitivanja utjecaja udjela sumporne kiseline  $H_2SO_4$  kao katalizatora na proces esterifikacije tehničke masne kiseline kod molarnog odnosa slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10. Udio sumporne kiseline kao katalizatora značajno utječe na brzinu odvijanja reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Intenziviranje procesa esterifikacije pomoću hidrodinamičke kavitacije očituje se i u činjenici da su u procesima esterifikacije sa sličnim sirovinama za proizvodnju biodizela [195], ali bez korištenja hidrodinamičke kavitacije, pri eksperimentima korišteni puno veći maseni udjeli sumporne kiseline kao katalizatora (10 %), te puno veći molarni omjeri metanola i slobodnih masnih kiselina.

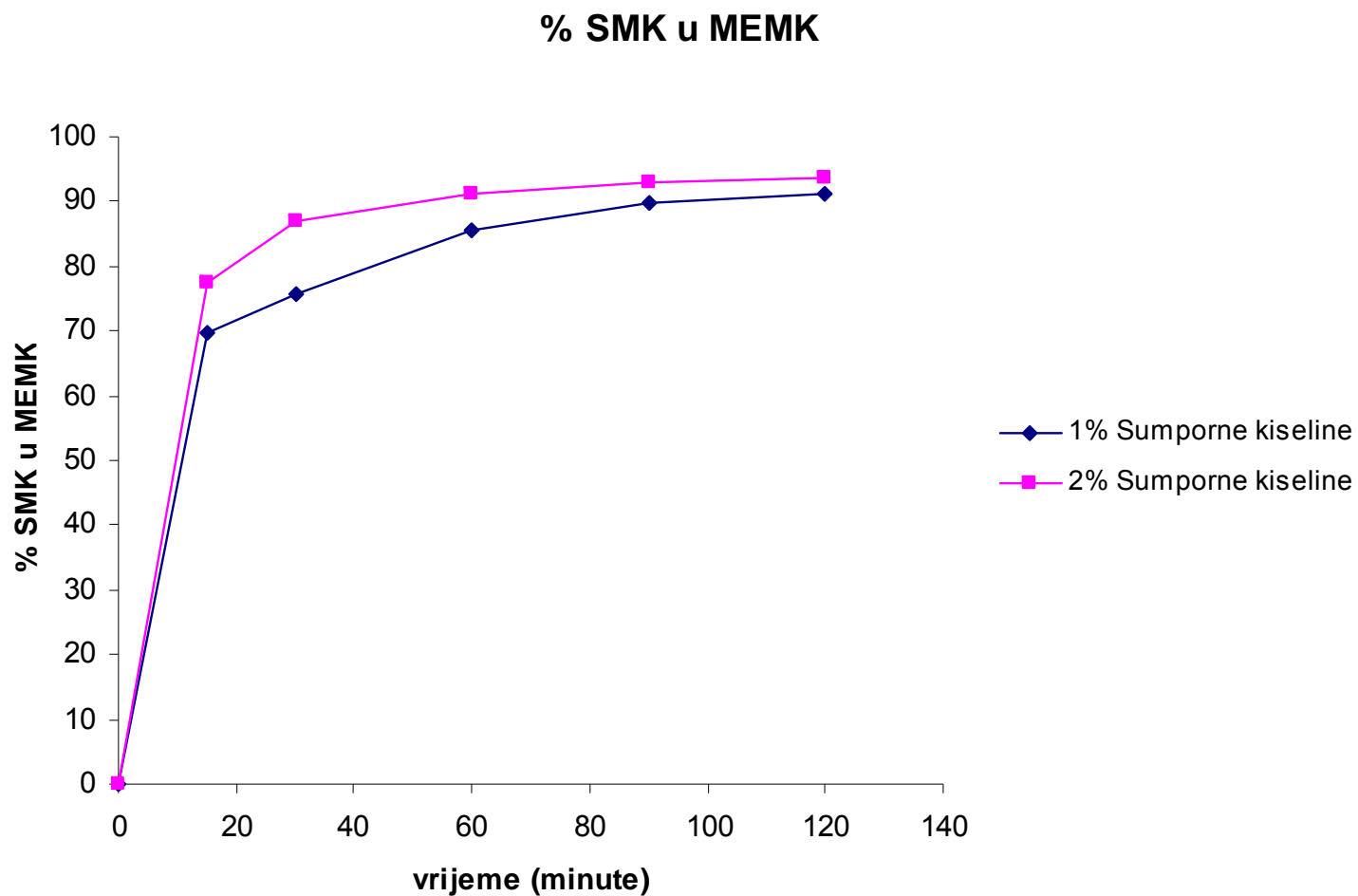
U tablica 7.2 dani su rezultati ispitivanja utjecaja molarnog udjela omjera slobodnih masnih kiselina i metanola na brzinu odvijanja procesa esterifikacije kod koncentracije sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) od 2 %. Veličina molarnih odnosa slobodnih masnih kiselina i metanola značajno utječe na brzinu odvijanja reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina. Jedan od razloga tome je u činjenici da se dodavanjem metanola u velikom suvišku, postiže da se voda nastala tijekom reakcije otapa u metanolu, te se na takav način djelomično umanjuje nepovoljan utjecaj vode na odvijanje promatrane kemijske reakcije esterifikacije. Međutim prevelik suvišak metanola, ima za posljedicu povećavanje materijalnih troškova izgradnje većih kapaciteta postrojenja za izdvajanje metanola iz produkata reakcije.

Smanjivanjem broja okretaja centrifugalne pumpe dolazi do smanjivanja protoka kroz kavitacijsku prigušnicu i do pada vrijednosti tlaka ispred kavitacijske prigušnice. Na taj način dolazi povećanja vrijednosti koeficijenta kavitacije koji se realizira u pilot postrojenju. Na istoj kavitacijskoj prigušnici (slika 6.7. i tablica 6.2. prigušnica 1) proveden je eksperiment



Slika 7.1 Utjecaj omjera slobodnih masnih kiselina (SMK) i metanola na brzinu odvijanja procesa esterifikacije kod *PI* je 6.2 bara i 2 %  $H_2SO_4$  (MEMK-metil ester masnih kiselina ili biodizel).

---



Slika 7.2 Utjecaj količine katalizatora  $H_2SO_4$  na brzinu odvijanja procesa esterifikacije kod  $P_I$  je 6.2 bara i omjera slobodnih masnih kiselina (SMK) i metanola 1:10 (MEMK-metil ester masnih kiselina ili biodizel).

---

intenziviranja promatrane kemijske reakcije esterifikacija, uz molarni odnos slobodnih masnih kiselina i metanola od 1:10 i s udjelom sumporne kiseline kao katalizatora od 2 %, ali pri nižem tlaku ispred kavitacijske prigušnice od 5.2 bara. Smanjenjem protoka kroz kavitacijsku prigušnicu došlo je do povećanja vrijednosti koeficijenta kavitacije na vrijednost 0.92. Eksperiment je trajao 30 minuta, a uzorci su uzeti nakon 15 minuta i nakon 30 minuta. Ostvarene vrijednosti postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel značajno su niže od onih koje su ostvarene na istoj kavitacijskoj prigušnici s optimalnim pogonskim uvjetima. Može se zaključiti da glavni uzrok ovoj pojavi nije relativno malo povećanje vrijednosti koeficijenta kavitacije, jer se kavitacijski uvjeti ne mijenjaju značajno, već da je glavni uzrok smanjenje vrijednosti tlaka ispred kavitacijske prigušnice. Na osnovu dobivenih rezultata nameće se zaključak da je veličina tlaka ispred kavitacijske prigušnice važan utjecajni pogonski faktor kod intenziviranja kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom pomoću hidrodinamičke kavitacije.

S najpovoljnijim pogonskim parametrima (tlak ispred kavitacijske prigušnice 6.2 bara i vrijednost koeficijenta kavitacije od 0.78) iz predhodnih eksperimenata, provedeni su eksperimenti na kavitacijskim prigušnicama broj 2 i 3 (slika 6.8. i tablica 6.2.), s odnosom slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i udjelom sumporne kiseline od 2 %, u trajanju od 30 minuta, pri čemu je bilo uzeto po dva uzorka. Ostvarene vrijednosti postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel značajno su niže od onih koje su ostvareni pri istim pogonskim uvjetima, ali na odabranoj prigušnici broj 1 koja je imala četiri otvora promjera 3mm. Nešto bolji rezultati su ostvareni na prigušnici 2 koja ima otvore većeg promjera, nego što je to slučaj kod prigušnice 3, jer obe prigušnice imaju istu ukupnu protočnu površinu kao i odabrana prigušnica broj 1. Na osnovu toga možemo zaključiti da je potvrđena pretpostavka kako u slučaju intenziviranja heterogenih kemijskih reakcija treba koristiti veće promjere otvora na kavitacijskim prigušnicama koje ispunjavaju dodatnog kriterija maksimalne vrijednosti Weberovog broja od 4.7.

Dodatno je provedeno niz eksperimenata čiji je osnovni cilj bio dokazati da su odabrane konstrukcijske karakteristike kavitacijske prigušnice (slika 6.7. i tablica 6.2. prigušnica 1) pri odabranim pogonskim uvjetima (tlak ispred kavitacijske prigušnice 6.2 bara i vrijednost koeficijenta kavitacije od 0.78) omogućile najveći stupanj intenziviranja kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom pomoću hidrodinamičke kavitacije. U tu svrhu su dizajnirane kavitacijske prigušnice broj 4, 5 i 6, koje su prikazane na slici 6.8., dok su njihove konstrukcijske karakteristike dane u tablici 6.2. Prigušnice broj 4, 5 i 6 imaju manju ukupnu protočnu površinu od prigušnice 1, a međusobno se razlikuju po veličini



promjera otvora. Provedeni su eksperimenti pri maksimalnom tlaku od 6.8 bara, te je na svim tim prigušnicama realiziran koeficijent kavitacije od 0.4. Svi navedeni eksperimenti su provedeni s odnosom slobodnih masnih kiselina i metanola 1:10 i udjelom sumporne kiseline od 2 %, u trajanju od 30 minuta, pri čemu je bilo uzeto po dva uzorka. Ostvarene vrijednosti postotka pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil estere masnih kiselina ili biodizel u svim eksperimentima značajno su niže od onih koje su ostvareni na odabranoj prigušnici broj 1 pri najboljim uvjetima. Na osnovu dobivenih rezultata nameće se zaključak da je veličina koeficijenta kavitacije koja se realizira na kavitacijskoj prigušnici važan utjecajni pogonski faktor kod intenziviranja kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom pomoću hidrodinamičke kavitacije.

## 8. POSTIGNUTI ZNANSTVENI DOPRINOS I ZAKLJUČCI

U fokusu razmatranja ove disertacije je izučavanje mogućnosti intenziviranja dvostepenog procesa proizvodnje biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina korištenjem hidrodinamičke kavitacije. Eksperimentalna ispitivanja su vršena u specijalno konstruiranom pilot postrojenju za hidrodinamičku kavitaciju. Glavni funkcionalni element pilot postrojenja je kavitacijska prigušnica iza koje se stvaraju željeni uvjeti hidrodinamičke kavitacije. Konstrukcijske karakteristike kavitacijskih prigušnica su veličina otvora, oblik otvora, njihov broj i raspored na kavitacijskoj prigušnici, čime je određen odnos između ukupne protočne površine na prigušnici i oplakanog opsega toka fluida kroz prigušnicu, te površine toka fluida kroz cijev odnosno kavitacijski reaktor. Utvrđena je procedura odabira kavitacijske prigušnice čiji konstrukcijski parametri stvaraju takve uvijete pri hidrodinamičkoj kavitaciji koji omogućuju intenziviranje promatrane kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Također, eksperimentalno je dokazano da korištenje drugačijih konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice, pri istim pogonskim uvjetima, daje lošiji stupanj intenzifikacije promatranog kemijskog procesa. Odabrani konstrukcijski parametri kavitacijskoga reaktora, čiji je glavni element kavitacijska prigušnica, u skladu su s preporukama iz literature temeljene na rezultatima opsežnih numeričkih simulacija procesa hidrodinamičke kavitacije u kavitacijskim prigušnicama. Kao važan parametar određivanja značajki i intenziteta hidrodinamičke kavitacije korišten je koeficijent kavitacije. Koeficijent kavitacije je odnos oporavka tlaka iza kavitacijske prigušnice i protoka fluida u sustavu. Sugestije iz stručne literature upućuju da je određena okvirna vrijednost koeficijenta kavitacije, koja je pogodna za pojedine tipove kemijskih reakcija i/ili fizikalnih procesa. Za heterogene kemijske reakcije, u koju spada i promatrani proces esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom, preporuka je stvoriti uvjete hidrodinamičke kavitacijske kojima se realizira vrijednost koeficijenta kavitacije u raponu od 0.5 do 1.0. U disertaciji je eksperimentalno utvrđeno da su najbolji rezultati intenziviranja odabrane kemijske reakcije postignuti pri vrijednosti koeficijenta kavitacije od 0.78. Također je eksperimentalno potvrđeno da se veličina koeficijenta kavitacije može koristiti kao mjera značajki i intenziteta hidrodinamičke kavitacije kojima se ostvaruju pogodni pogonski uvjeti za intenziviranje odabrane kemijske reakcije nastajanja biodizela. Osim veličine koeficijenta kavitacije, na intenzifikaciju procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina, za danu

kavitacijsku prigušnicu, značajan utjecaj ima pogonski parametar tlaka ispred kavitacijske prigušnice. Rezultati eksperimenata upućuju da je potrebno realizirati što veću vrijednost tlaka ispred kavitacijske prigušnice.

U radu je također utvrđeno je da povećavanje koncentracije katalizatora pozitivno utječe na brzinu odvijanja promatrane kemijske reakcije i njen prinos. Postignut je stupanj pretvorbe slobodnih masnih kiselina u metil ester masnih kiselina ili biodizel u iznosu od 93.7% nakon 120 minuta odvijanja kemijske reakcije. Molarni odnos slobodnih masnih kiselina i metanola bio je 1:10 uz 2% sumporne kiseline. Intenzifikacija kemijskog procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina sa metanolom pomoću hidrodinamičke kavitacije izvedena je u eksperimentalnom pilot postrojenju korištenjem odabrane kavitacijske prigušnice. Odabrana kavitacijaka prigušnica ima četiri otvora promjera 3 mm, na kojoj se je tijekom eksperimenata postizala vrijednost koeficijenta kavitacije od 0.78 uz tlak ispred prigušnice od 6.2 bara. Iako je teško provesti direktnu usporedbu rezultata, realizirana brzina odvijanja procesa esterifikacije slobodnih masnih kiselina puno je veća od brzine procesa objavljenih u literaturi koji su realizirani sa sličnim sirovinama za proizvodnju biodizela.

Eksperimentalno je dokazano da je hidrodinamička kavitacija učinkoviti proces pomoću kojeg je moguće intenziviranje kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Pri tome je važan pravilan odabir konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice i pogonskih značajki toka fluida (veličina koeficijenta kavitacije i veličina tlaka ispred prigušnice).

Glavni znanstveni doprinosa ove disertacije je eksperimentalna potvrda rezultata numeričkih analiza i simulacija valjanosti preporuka koje iz toga proizlaze, a odnose se na njihovu upotrebljivost u praktičnim uvjetima primjene hidrodinamičke kavitacije u funkciji intenziviranja procesa proizvodnje biodizelskoga goriva.

## 9. LITERATURA

- [1] HR EN 14214: *Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods*, 2004.
- [2] Knothe, G., Van Garpen, J., Krahl, J.: *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2004.
- [3] Mittelbach, M., Remschmidt, C.: *Biodiesel – the comprehensive handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, 2006.
- [4] Brennan, C. E.: *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University, New York, 1995.
- [5] Knapp, R. T., Daily, J. W., Hammitt, F. G.: *Cavitation*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [6] Hammitt, F. G.: *Cavitation and Multiphase Flow Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [7] Yan, Y., Thorpe, R. B.: *Flow regime transitions due to cavitation in the flow through an orifice*, Int. J. Multiphase Flow 16, 1023-1045, 1990.
- [8] Ball, J. W., Tullis, J.P., Stripling, T.: *Predicting cavitation in sudden enlargements*, ASCE J. Hydraul. Div. 101, 857-870, 1975.
- [9] Tullis, J. P.: *Choking and supercavitating valves*, ASCE J. Hydraul. Div. 97, 1931-1945, 1971.
- [10] Tullis, J. P., Govindarajan, R.: *Cavitation and size scale effect for orifices*, ASCE J. Hydraul. Div. 99, 417-430, 1973.
- [11] Numachi, F., Yamabe, M., Oba, R.: *Cavitation effect on the discharge coefficient of the sharp-edge orifice plate*, J. Basic Eng. 82, 1, 1960.
- [12] Daily, J. W., Harleman, D. R. F.: *Fluid Dynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1966.
- [13] Ramamurthi, K., Nandakumar, K.: *Characteristics of flow through small sharp-edged cylindrical orifices*, Flow Meas. Instrum. 10, 133-143, 1999.
- [14] Koivula, T. S., Ellman, A. U.: *Cavitation behavior of hydraulic orifices and valves*, SAE Trans. 107, 387-393, 1998.
- [15] Bikai, Z., Yan, H., Zhang, T., Zhuangyun, L.: *Experimental investigation of the flow characteristics of small orifices and valves in water hydraulics*, J. Process Mech. Engg. 216, 235-245, 2002.
- [16] Ramamurthi, K., Patnaik, S. R.: *Influence of periodic disturbances on inception of cavitation in sharp-edged orifices*, Exp. Fluids 33, 720-727, 2002.
- [17] Nurick, N. H.: *Orifice cavitation and its effect on spray mixing*, J. Fluids Eng. 98, 681, 1976.

- [18] Yamaguchi, A., Suzuki, T.: *Cavitation in hydraulic fluids. Part 3: On cavitation in long orifices*, J. Fluid Control 12, 21-38, 1980.
- [19] Pearce, I. D., Lichtarowicz, A.: *Discharge performance of long orifices with cavitating flow*, Proceedings of Second Fluid Power Symposium, Guildford, UK, 1971.
- [20] Tullis, J. P.: *Hydraulics of Pipelines*, Wiley, New York, 1989.
- [21] Ong, X., Yeh, C. P., Hoverman, T. J., Collicott, S. H.: *Effects of a small step in an orifice on liquid jet breakup*, Atomization Sprays 13, 297, 2003.
- [22] Bunnell, R. A., Heister, S. D., Yen, C., Collicott, S. H.: *Cavitating injector flows: Validation of numerical models and simulations of pressure atomizers*, Atomization Sprays 9, 445-465, 1999.
- [23] Schmidt, D. P., Rutland, C. J., Corradini, M. L.: *Fully compressible, two-dimensional model of small, high-speed, cavitating nozzles*, Atomization Sprays 9, 255-276, 1999.
- [24] Yuan, W., Schnerr, G. H.: *Numerical simulation of two-phase flow in injection nozzles: Interaction of cavitation and external jet formation*, J.Fluids Eng. 125, 963-969, 2003.
- [25] Daily, J. W., Harleman, D. R. F.: *Fluid Dynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1966.
- [26] Brennan, C. E.: *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University, New York, 1995.
- [27] Knapp, R. T., Daily, J. W., Hammitt, F. G.: *Cavitation*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [28] Hammitt, F. G.: *Cavitation and Multiphase Flow Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [29] Rajan, R., Kumar, R., Gandhi, K. S.: *Modelling of sonochemical oxidation of the water-KI-CCl<sub>4</sub> system*, Chemical Engineering Science 53, 255–271, 1998.
- [30] Naidu, D. V. P., Rajan, R., Kumar, R., Gandhi, K. S., Arakeri, V. H., Chandrasekaran, S.: *Modelling of a batch sonochemical reaction*, Chemical Engineering Science 49, 877–888, 1994.
- [31] Fujikawa, S., Akamatsu, T.: *Effects of the non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid*, Journal of Fluid Mechanics 97, 481–512, 1980.
- [32] Uchiyama, T.: *Numerical simulation of cavitating flow using the upstream finite element method*, Applied Mathematical Modelling, Vol. 22, 235–250, 1998.
- [33] Rayleigh, L.: *On the pressure developed in a liquid during the collapse of spherical cavity*, Philosophical Magazine, Vol. 34, 94–98, 1917.
- [34] Moholkar, V. S., Pandit, A. B.: *Bubble behaviour in hydrodynamic cavitation: effect of turbulence*, AIChE Journal 43, 1641–1648, 1997.

- [35] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Engineering design methods for cavitation reactors II: Hydrodynamic cavitation*, AIChE Journal 46, 372–379, 2000.
- [36] Moholkar, V. S., Kumar, P. S., Pandit, A. B.: *Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects*, Ultrasonics Sonochemistry 6, 53–65, 1999.
- [37] Schacham, M., Cutlip, M. B.: *POLYMATH*, CACHE Corporation, 1996.
- [38] Arrojo, S., Neri'n, C., Benito, Y.: *Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process*, Ultrason. Sonochem. 14, 343–349, 2006.
- [39] Suslick, K. S., Hammerton, D. A., Cline, R. E.: *Sonochemical hot spot*, J. Am. Chem. Soc. 108, 5641–5642, 1986.
- [40] Henglein, A.: Ultrason. Sonochem. 2, 115–120, 1994.
- [41] Margulis, M. A.: *Fundamental problems of sonochemistry and cavitation*, Ultrason. Sonochem. 1, 87–90, 1994.
- [42] Crum, L. A.: Ultrason. Sonochem. 2, 147–152, 1995.
- [43] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Engineering design methods for cavitation reactors (II): Hydrodynamic cavitation*, AIChE J. 46, 1641–1649, 2000.
- [44] Arrojo, S., Benito Y.: Cav 2006, Wageningen, Holland, 2006.
- [45] Suslick, K. S., Mdleleni, M. M., Ries, J.T.: *Chemistry induced by hydrodynamic cavitation*, J. Am. Chem. Soc. 119, 9303–9304, 1997.
- [46] Kalumuck, K. M., Chahine, G. L.: *The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water*, J. Fl. Eng. 122, 465–470, 2000.
- [47] Kumar, P. S., Kumar, M. S., Pandit, A. B.: *Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation*, Chem. Eng. Sci. 55, 1633–1639, 2000.
- [48] Kakegawa, A., Kawamura, T.: *An experimental study on oxidation of organic compounds by cavitating water-jet*, Fifth International Symposium on Cavitation (CAV 2003), Osaka, Japan, 2003.
- [49] Arrojo, S., Benito, Y.: *A theoretical study of hydrodynamic cavitation*, Ultrason. Sonochem. 15, 203–211, 2008.
- [50] Hatanaka, S. I., Yasui, K., Kozuka, T., Tuziuti, T., Mitome, H.: *Influence of bubble clustering on multibubble sonoluminescence*, Ultrason. 40, 655–660, 2002.
- [51] Dezhkunov, N. V., Francescutto, A., Ciuti, P., Mason, T. J., Iernetti, G., Kulak, A. I.: *Enhancement of sonoluminescence emission from a multibubble cavitation zone*, Ultrason. Sonochem. 7, 19–24, 2000.
- [52] Leighton, T. E.: *The Acoustic Bubble*, Academic Press, San Diego, 1997.
-

- [53] Cum, G., Galli, G., Gallo, R., Spadaro, A.: *Ultrason.* 30, 267–270, 1992.
- [54] Pe'trier, C., Francony, A.: *Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation*, *Ultrason. Sonochem.* 4, 295–300, 1997.
- [55] Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T. D.: *Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency*, *Ultrason. Sonochem.* 13, 415–422, 2006.
- [56] Fynn, H. G.: *Cavitation dynamics: I. A mathematical formulation*, *Acoust. J. Soc. Am.* 57, 1379–1396, 1975.
- [57] Fynn, H. G.: *Cavitation dynamics: II. Free pulsations and models for cavitation bubbles*, *Acoust. J. Soc. Am.* 58, 1160–1170, 1975.
- [58] Gong, C., Hart, D. P.: *Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields*, *Acoust. J. Soc. Am.* 104, 2675–2682, 1998.
- [59] Gogate, P. R., Shirgaonkar, I. Z., Sivakumar, M., Senthilkumar, P., Vichare, N. P., Pandit, A.: *Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction*, *AIChE J.* 47, 2526–2538, 2001.
- [60] Gong, C., Hart, D. P.: *Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields*, *J. Acous. Soc. Am.* 104, 2675–2691, 1998.
- [61] Benito, Y., Arrojo, S., Hauke, G., Vidal, P. (Eds.): *Hydrodynamic Cavitation as a Low-Cost AOP for Wastewater Treatment: Preliminary Results and a New Design Approach*, Wessex Institute of Technology, 495–504, 2005.
- [62] Blake, F. G.: *Technical Memo 12*, Department, Harvard University, Cambridge (Massachusetts), Thesis, 1949.
- [63] Burdin, F., Tsochatzidis, N. A., Guiraud, P., Wilhelm, A. M., Delmas, H.: *Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques*, *Ultrason. Sonochem.* 6, 43–51, 1999.
- [64] Virone, C., Kramer, H. J. M., Rosmalen, G. M. V., Stoop, A. H., Bakker, T. W.: *Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation*, *J. Cryst. Growth* 294, 9–15, 2006.
- [65] Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A. S., Ray, M. B.: *Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds--a comparative study*, *Water Res.* 38, 4247–4261, 2004.
- [66] Kalumuck, K. M., Chahine, G. L., Hsiao, C. T., Choi, J. K.: *Remediation and disinfection of water using jet generated cavitation*, Fifth International Symposium on Cavitation (CAV 2003), Osaka, Japan, 2003.
-

- [67] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review*, Reviews in Chemical Engineering, Vol. 17, 1–85, 2001.
- [68] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Engineering design method for cavitation reactors II: Hydrodynamic Cavitation*, AIChE Journal 46, 1641–1649, 2000.
- [69] Vichare, N. P., Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Optimization of hydrodynamic cavitation using a model reaction*, Chem. Eng. Technol. 23, 683–690, 2000.
- [70] Yan, Y., Thorpe, R. B.: *Flow regime transitions due to cavitation in flow through an orifice*, Int. J. Multiphase Flow 16, 1023–1045, 1990.
- [71] Gogate, P. R., Wilhelm, A. M., Pandit, A. B.: *Some aspects of the design of sonochemical reactors*, Ultrason. Sonochem. 10, 325–330, 2003.
- [72] Moholkar, V. S., Pandit, A. B.: *Numerical investigations in the behavior of one dimensional bubbly flow in hydrodynamic cavitation*, Chemical Engineering Science 56, 1411–1418, 2001.
- [73] Moholkar, V. S., Pandit, A. B.: *Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: a unified approach*, Chemical Engineering Science 56, 6295–6302, 2001.
- [74] Kanthale, P. M., Gogate, P. R., Wilhelm, A. M., Pandit, A. B.: *Dynamics of cavitation bubbles and design of cavitation reactor: cluster approach*, Ultrasonic Sonochem. 12, 441–452, 2005.
- [75] Gogate, P. R., Shirgaonkar, I. Z., Sivakumar, M., Senthilkumar, P., Vichare, N. P., Pandit, A. B.: *Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction*, AIChE J. 47, 2526–2538, 2001.
- [76] Sharma, A., Gogate, P. R., Mahulkar, A., Pandit, A. B.: *Modeling of hydrodynamic cavitation reactors based on orifice plates considering hydrodynamics and chemical reactions occurring in bubble*, Chemical Engineering Journal 143, 201–209, 2008.
- [77] Keller, J. B., Miksis, M. J.: *Bubble oscillations of large amplitude*, J. Acoust. Soc. Am. 68, 628–633, 1980.
- [78] Prosperetti, A., Lezzi, A.: *Bubble dynamics in a compressible liquid. First order theory*, J. Fluid Mech. 168, 457–478, 1986.
- [79] Neppiras, E. A.: *Acoustic cavitation*, Phys. Rep. 61, 159–251, 1980.
- [80] Moss, W. C., Young, D. A., Harte, J. A., Levatin, J. L., Rozsnyai, B. F., Zimmerman, G.B., Zimmerman, I. H.: *Computed optical emissions from sonoluminescing bubble*, Phys. Rev. E 59, 2986–2992, 1999.
- [81] Storey, B. D., Szeri, A. J.: *Mixture segregation within sonoluminescence bubbles*, J. Fluid Mech. 396, 203–221, 1999.
-



- [82] Kamath, V., Prosperetti, A., Egolfopoulos, F. N.: *A theoretical study of sonoluminescence*, J. Acous. Soc. Am. 94, 248-260, 1993.
- [83] Naidu, D. V., Rajan, R., Gandhi, K. S., Kumar, R., Chandrasekaran, S., Arakeri, V. H.: *Modelling of batch sonochemical reactor*, Chem. Eng. Sci. 49, 877-888, 1994..
- [84] Yasui, K.: *Alternative model of single-bubble sonoluminescence*, Phys. Rev. E 56, 6750-6760, 1997.
- [85] Sochard, S., Wilhem, A. M., Delmas, H.: *Modeling of free radical production in a collapsing gas-vapour bubble*, Ultrason. Sonochem. 4, 77, 1997.
- [86] Sochard, S., Wilhem, A. M., Delmas, H.: *Gas vapour bubble dynamics and homogenous sonochemistry*, Chem. Eng. Sci. 53, 239-254, 1998.
- [87] Gong, C., Hart, D. P.: *Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields*, J. Acous. Soc. Am. 104, 2675-2682, 1998.
- [88] Colussi, A. J., Weavers, L. K., Hoffmann, M. R.: *Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry*, J. Phys. Chem. A 102, 6927, 1998.
- [89] Storey, B. D., Szeri, A. J.: *Water vapour, sonoluminescence and sonochemistry*, Proc. R. Soc. Lond. A 456, 1685-1709, 2000.
- [90] Togel, R., Hilgenfeldt, S., Lohse, D.: *Suppressing dissociation in sonoluminescing bubbles: the effect of excluded volume*, Phys. Rev. Lett. 88, 34301-1-34301-4, 2002.
- [91] Moholkar, V. S., Pandit, A. B.: *Bubble behavior in hydrodynamic cavitation: effect of turbulence*, AIChE J. 43, 1641-1651, 1997.
- [92] Arrojo, S., Benito, Y.: *A theoretical study of hydrodynamic cavitation*, Ultrason. Sonochem. 15, 203-211, 2008.
- [93] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Engineering design methods for cavitation reactors. II. Hydrodynamic cavitation*, AIChE J. 46, 1641-1649, 2000.
- [94] Vichare, N. P., Gogate, P. R., Dindore, V. Y., Pandit, A. B.: *Mixing time analysis of a sonochemical reactor*, Ultrason. Sonochem. 8, 23-33, 2001.
- [95] Hinze, J. O.: *Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes*, AIChE J. 1, 289-295, 1955.
- [96] Moholkar, V. S., Pandit, A. B.: *Harness cavitation to improve processing*, Chem. Eng. Prog. 9, 57-69, 1996.
- [97] Gareth, L. C., Danver, E. I.: *The disruption of microbial cells by hydrodynamic and ultrasonic cavitation*, Project Report, University of Cape Town, Cape Town, South Africa, 1996.

- [98] Mujumdar, S., Pandit, A. B.: *Emulsification by ultrasound, relation between intensity and ultrasound quantity*, Ind. J. Chem. Tech. 4, 277–284, 1998.
- [99] Harrison, S. T. L., Pandit, A. B.: *The disruption of microbial cells by hydrodynamic cavitation*, International Biotechnology Symposium, Washington, DC, USA, 1992.
- [100] Yan, Y., Thorpe, R. B.: *Flow regime transitions due to cavitation in flow through an orifice*, Int. J. Multiphase Flow 16, 1023-1045, 1990.
- [101] Vichare, N. P., Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Optimization of hydrodynamic cavitation using a model reaction*, Chem. Eng. Tech. 23, 683–690, 2000.
- [102] Knothe, G., Van Garpen, J., Krahl, J.: *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2004.
- [103] Van Garpen, J., Clements, D., Knothe, G.: *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, July 2004.
- [104] Mittelbach, M., Remschmidt, C.: *Biodiesel – the comprehensive handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, 2006.
- [105] EPA: *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*, Draft Technical Report. October, 2002.
- [106] CRC: *Handbook of Chemistry and Physics*, 51<sup>th</sup> Edition, 1971
- [107] Nouredini, H., Harkey, D., Medikonduru, V.: *A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids*, J. Am. Oil Chem. Soc. 75, 1755–1783, 1998.
- [108] Peterson, C. L., Cook, J. L., Thompson, J. C., Taberski, J. S.: *Continuous flow biodiesel production*, Appl. Eng. Agric. 18, 5–11, 2002.
- [109] Thompson, J. C., He, B. B.: *Biodiesel production using static mixers*, Trans. ASABE 50, 161–165, 2007.
- [110] Kobayashi, J., Mori, Y., Kobayashi, S.: *Multiphase organic synthesis in microchannel reactors*, Chem. Asian J. 1, 22–35, 2006.
- [111] Canter, N.: *Making biodiesel in a microreactor*, Tribol. Lubr. Technol. 62, 15–17, 2006.
- [112] Sun, J., Ju, J., Ji, L., Zhang, L., Xu, N.: *Synthesis of biodiesel in capillary microreactors*, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 1398–1403, 2008.
- [113] Wen, Z., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., Dahlquist, E.: *Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors*, Bioresour. Technol. 100, 3054–3060, 2009.
- [114] Harvey, A. P., Mackley, M. R., Seliger, T.: *Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 78, 338–341, 2003.
- [115] <http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/biofuels.html>
-

- [116] Leighton, T. G.: *The Acoustic Bubble*, Academic Press, London, UK, 1994.
- [117] Young, F. R.: *Cavitation*, McGraw Hill, London, UK, 1989.
- [118] Luche, J. L.: *Synthetic Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, USA, 1999.
- [119] Kelkar, M. A., Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Cavitation as a novel tool for process intensification of biodiesel synthesis*, Proceedings of the 6th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors, Pune, India, 2007.
- [120] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Hydrodynamic cavitation: a state of the art review*, Rev. Chem. Eng. 17, 1–85, 2001.
- [121] Gogate, P. R., Pandit, A. B.: *Engineering design methods for cavitation reactors. II. Hydrodynamic cavitation*, AIChE J. 46, 1641–1649, 2000.
- [122] Kozyuk, O. V.: *Apparatus and method for producing biodiesel from fatty acid feedstock*, US Patent 2009/0043118 A1.
- [123] Mancosky, D. G., Armstead, D. A., McGurk, T., Hopkins, G., Hudson, K.: *The use of a controlled cavitation reactor for bio-diesel production*, Proceedings of the AIChE Spring Meeting, Houston, USA, 2007.
- [124] [http://www.hydrodynamics.com/product\\_pics2.htm](http://www.hydrodynamics.com/product_pics2.htm)
- [125] <http://www.rccostello.com/STT.html>
- [126] [http://www.kreido.com/downloads/ps\\_stt\\_tech.pdf](http://www.kreido.com/downloads/ps_stt_tech.pdf)
- [127] Lodhar, H., Jachuck, R. J. J.: *Intensified biodiesel reaction using continuous rotating tube reactor technology*, Proceedings of the AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA, 2007.
- [128] Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencel, L. M., Wilhite, B. A.: *Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating*, Energy & Fuels 21, 1777–1781, 2007.
- [129] Breccia, A., Esposito, B., Fratadocchi, G. B., Fini, A.: *Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation*, J. Microwave Power Electromagn. Energy 34, 3–8, 1999.
- [130] Leadbeater, N. E., Stencel, L. M.: *Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating*, Energy & Fuels 20, 2281–2283, 2006.
- [131] Leadbeater, N. E., Barnard, T. M., Stencel, L. M.: *Batch and continuous-flow preparation of biodiesel derived from butanol and facilitated by microwave heating*, Energy & Fuels 22, 2005–2008, 2008.
- [132] Azcan, N., Danisman, A.: *Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation*, Fuel 86, 2639–2644, 2007.
-

- [133] Frascari, D., Zuccaro, M., Paglianti, A.: *A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation*, Energy & Fuels 22, 1493–1501, 2008.
- [134] Dube, M. A., Tremblay, A. Y., Liu, J.: *Biodiesel production using a membrane reactor*, Bioresour. Technol. 98, 639–647, 2007.
- [135] Cao, P., Tremblay, A. Y., Dube, M. A., Morse, K.: *Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production*, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 52–58, 2007.
- [136] Cao, P., Tremblay, A. Y., Dube: *Kinetics of canola oil transesterification in a membrane reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2533–2541, 2009.
- [137] Harmsen, G. J.: *Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification: a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation*, Chem. Eng. Process. 46, 774–780, 2007.
- [138] Omota, F., Dimian, A. C., Blik, A.: *Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1. Equilibrium-based design*, Chem. Eng. Sci. 58, 3159–3174, 2003.
- [139] Omota, F., Dimian, A. C., Blik, A.: *Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 2. Kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts*, Chem. Eng. Sci. 58, 3175–3185, 2003.
- [140] Matallana, L. G., Gutiérrez, L. F., Cardona, C. A.: *Biodiesel production by reactive distillation*, Empromer 2005 – 2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4<sup>th</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Agosto, 2005.
- [141] He, B. B., Singh, A. P., Thompson, J. C.: *A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production*, Trans. ASAE 49, 107–112, 2006.
- [142] Singh, A. P., He, B. B., Thompson, J. C.: *A continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production from seed oils*, Proceedings of the ASAE/CSAE Annual International Meeting, Ottawa, Canada, 2004.
- [143] He, B. B., Singh, A. P., Thompson, J. C.: *Experimental optimization of a continuous flow reactive distillation reactor for biodiesel production*, Trans. ASAE 48, 2237–2243, 2005.
- [144] Singh, A. P., He, B. B., Thompson, J. C.: *Experimental optimization of a continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel production via transesterification*, Proceedings of the ASAE Annual International Meeting, Tampa, Florida, 2005.
- [145] Kiss, A. A., Dimian, A. C., Rothenberg, G.: *Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides*, Energy & Fuels 22, 598–604, 2008.

- [146] Douglas, M. W.: *Production of biodiesel fuels which are low in glycerin and sulfur*, WO patent, 2008/112881 A1, 2008; US patent, 2008/0223752 A1, 2008.
- [147] McFarlane, J., Birdwell Jr., J. F., Tsouris, C., Jennings, H. L.: *Process intensification in continuous base-catalyzed biodiesel production*, Proceedings of the AIChE Annual Meeting, 2008.
- [148] <http://www.nu-industries.com/our-technology.php>
- [149] Tomašević, A. V., Marinković, S.: *Methanolysis of used frying oil*, Fuel Process Technol. 8, 1–6, 2003.
- [150] Saka, S., Kusdiana, D.: *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*, Fuel 80, 225–31, 2001.
- [151] Goodwin, R. D.: *Methanol thermodynamic properties from 176 to 673 K at pressures to 700 bar*, Journal Phys. Chem. Ref. Data 16, 799–892, 1987.
- [152] Kusdiana, D., Saka, S.: *Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol*, Journal Chem. Eng. Japan 34, 383–387, 2001.
- [153] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S.: *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*, Appl. Biochem. Biotechnol. 115, 793–801, 2004.
- [154] Tabe, A., Kusdiana, D., Minami, E., Saka, S.: *Kinetics in transesterification of rapeseed oil by supercritical methanol treatment*, Proceedings of the second world biomass Conferency – Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 1553–1556, 2004.
- [155] Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S.: *Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol*, Fuel 87, 1–6, 2008.
- [156] Kusdiana, D., Saka, S.: *Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production*, Appl. Biochem. Biotechnology 115, 781–91, 2004.
- [157] Minami, E., Saka, S.: *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*, Fuel 85, 2479–83, 2006.
- [158] Glišić, D., Lukić, I., Skala, D.: *Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: analysis for energy consumption on industrial scale*, Bioresource Technology 24, 6347–54, 2009.
- [159] Pinnarat, T., Savage, P. E.: *Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions*, Industrial Engineering and Chemical Research 47, 6801–6808, 2008.
- [160] Cavalcanti-Oliveira, E. D., Rufino da Silva, P., Ramos A. P., Gomes Aranda, D. A., Guimaraes Freire D. M.: *Study of Soyabean Hydrolysis Catalyzed by Thermomyces*

*Ianuginosus Lipase Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification*, Enzyme Research 2011, 1-8, 2011.

[161] Johnson, D. T., Taconi, K. A.: *The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production*, Environmental Progress, Vol. 26, 338–348, 2007.

[162] Fabbri, D., Bevoni, V., Natari, M., Rivetti, F.: *Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethyl carbonate*, Fuel, Vol. 86, 690–697, 2007.

[163] Canakci, M., Van Gerpen, J.: *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*, Transactions of the ASAE 44, 1429–1436, 2001.

[164] Unnithan, U. R., Tiwari, K. K.: *Kinetics of esterification of oleic acid and mixtures of fatty acids with methanol using sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid as catalysts*, Indian Journal of Technology 25, 477–479, 1987.

[165] Ronnback, R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A.: *Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst*, Chemical Engineering Science 52, 3369–3381, 1997.

[166] Lucena, I. L., Silva, G. F., Fernandes, F. A. N.: *Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus*, Industrial and Engineering Chemistry Research 47, 6885–6889, 2008.

[167] Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G.: *Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 245, 132–140, 2006.

[168] Oliveira, J. F. G., Lucena, I. L., Alves Saboya, R. M., Rodrigues, M. L., Torres, A. E. B., Fernandes, F. A. N., Cavalcante, C. L., Parente E. J. S.: *Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption*, Renewable Energy 35, 2581-2584, 2010.

[169] Canakci, M.: *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks*, Bioresource Technology 98, 183–190, 2007.

[170] Felizardo, P., Correia, M., Raposo, I., Mendes, J., Berkemeier, R., Bordado, J.: *Production of biodiesel from waste frying oils*, Waste Management 26, 487–494, 2006.

[171] Shanks, B., Clementes, D., Knothe, G., Van Gerpen, J., Pruszko, R.: *Biodiesel Production Technology*, July 2004.

[172] Ing, P.: *Base catalysed glycerolysis of fatty acid methyl esters: investigations towards the development of a continuous process*, Tech 74, 1281-1285, 2006.

---

- [173] Blanco, M., Beneyto, R., Castillo, M., Porcel, M.: *Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta* 521, 143–148, 2004.
- [174] Muniyappa, R., Brammer, C., Nouredini, H.: *Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*, Chemical and Biomolecular Engineering Research Publications, 1996.
- [175] Gomes, J. F., Vergueiro, D.: *Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock*, *Fuel Processing Technology*, 1-5, 2011.
- [176] Otto, M.: *Chemometrics: statistics and computer aided application in analytical chemistry*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- [177] Shanks, B., Clementes, D., Knothe, G., Van Gerpen, J., Pruszek, R.: *Biodiesel Production Technology*, July 2004.
- [178] Meade et al, *Journal of American Oil Chemists Society (JAOCS)* 39, 1-6, 1962.
- [179] Moeller, R.: *Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 314-315, 1952.
- [180] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58<sup>th</sup> edition, Chemical Rubber Publishing Company
- [181] Ilham, Z., Saka, S.: *Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method*, *Bioresource Technology* 100, 1793–1796, 2009.
- [182] Garcica, E., Laca, M., Pecrez, E., Garrido, A., Peinado, J.: *New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component*, *Energy Fuels* 22, 4274 – 4280, 2008.
- [183] Saka, S., Isayama, Y.: *New process for catalyst-free biodiesel production with supercritical methyl acetate*, *Fuel* 88, 1307–1313, 2009.
- [184] Casas, A., Ruiz, J. R., Ramos, M. J., Pe´rez, A.: *Effects of triacetin on biodiesel quality*, *Energy Fuels* 24, 4481-4489, 2010.
- [185] Xu, Y., Du, W., Liu, D., Zeng, J.: *A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium*, *Biotechnology Letters* 25, 1239-1241, 2003.
- [186] Du, W., Xu, Y., Liu, D., Zeng, J.: *Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors*, *Journal Mol. Catal. B. Enzym.* 30, 125-129, 2004.
- [187] Ognjanović, N., Bezbradica, D., Knežević-Jugović, Z.: *Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: process optimization and the immobilized system stability*, *Bioresource Technology* 100, 5146-5154, 2009.

- [188] Orcaire, O., Buisson, P., Pierre, A. C.: *Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions*, Journal Mol. Catal. B. Enzym. 42, 106-113, 2006.
- [189] Xu, Y., Du, W., Liu, D.: *Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor*, Journal Mol. Catal. B. Enzym. 32, 241-245, 2005.
- [190] Casas, A., Ramos, M. J., Perez, A.: *New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate*, Biomass and Bioenergy 1, 1-8, 2011.
- [191] Vijaya Lakshmi Ch, Uday Bhaskar R.V.S, Viswanath Kotra, Satyavathi Bankupalli: *A Novel Route for Conversion of Free Fatty Acids to Methyl Esters by In-Situ Hydrolysis of Methyl Acetate*, International Journal of Chemical Reactor Engineering 9, 2011.
- [192] Mahulkar, A., Pandit, A.: *Analysis of Hydrodynamic and Acoustic Cavitation reactors*, VDM Verlag Dr. Muller, 2010.
- [193] EN 14 104: *Fatty acid methyl ester (FAME), determination of acid value*, 2003.
- [194] Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H.: *Transesterification kinetics of soybean oil*, Journal of the American Oil Chemists Society 63, 1375-1380, 1986.
- [195] Wang, Z. M., Lee, J. S., Park, J. Y., Wu, C. Z., Yuan, Z. H.: *Novel biodiesel production technology from soybean soapstock*, Korean Journal of Chemical Engineering 24, 1027-1030, 2007.
- [196] Hammond, E. G., Wang, T.: *Method of converting free fatty acid methyl esters with small excess of methanol*, US Patent US6,954,044 B1, 2005.



## 10. POPIS OZNAKA

$A_C$	površina poprečnog presjeka cijevi	$m^2$
$A_O$	površina poprečnog presjeka otvora prigušnice	$m^2$
$A_2$	površina poprečnog presjeka mlaza fluida na veni contracti	$m^2$
$Q$	volumenski protok	$m^3 / s$
$C_D$	koeficijenta protoka	
$C_C$	koeficijenta kontrakcije vene contracte	
$\Delta P$	razlika tlakova	Pa
$P_1$	tlak ispred prigušnice	Pa
$P_2$	tlak na veni contracti iza prigušnice	Pa
$P_3$	tlaku nizvodno od prigušnice	Pa
$P_V$	tlak isparavanja	Pa
$\rho$	gustoća fluida	$kg / m^3$
$V_0$	brzina fluida u prigušnici (u otvoru)	$m / s$
$V_1$	brzina fluida u cijevi ispred prigušnice	$m / s$
$V_2$	brzina fluida iza prigušnice u veni contracti	$m / s$
$V_3$	brzina fluida u cijevi nizvodno od prigušnice	$m / s$
$C_V$	koeficijenta kavitacije	
$C_{Vi}$	koeficijenta početka kavitacije	
$C_{VZ}$	koeficijenta zagušene kavitacije	
$\beta$	omjer promjera prigušnice (d) i promjera cijevi (D)	
$\alpha$	omjer površine otvora prigušnice ( $A_O$ ) i površine cijevi ( $A_C$ )	
$P_P$	vršna amplituda tlaka tlačnog vala izazvanog kolapsom mjehurića ili kaverni	bar
$P_{Go}$	početna vrijednost tlaka u mjehuriću (kaverni)	bar
$R_M$	maksimalni promjer mjehurića ili kaverni	m
$R_{max}$	maksimalni promjer mjehurića ili kaverni	m
$P_\infty$	uniformni tlak u okolini mjehurića	bar

$P_V$	tlak isparavanja dotičnog fluida	bar
$r$	radijalnoj poziciji ili radijalna udaljenost od mjehurića ili kaverne	m
$u$	brzina granice mjehurića	m/s
$t$	vrijeme	s
$\tau$	vrijeme djelomičnog oporavak tlaka	s
$R$	vremenski ovisan polumjer mjehurića (kaverne)	m
$R_0$	početna vrijednost polumjer mjehurića (kaverne)	m
$T_B$	temperatura mjehurića	K
$T_\infty$	uniformna temperature dovoljno daleko od mjehurića (kaverne)	K
$\rho_L$	gustoća kapljevite faze	kg / m <sup>3</sup>
$\rho_V$	gustoća parne faze	kg / m <sup>3</sup>
$\rho$	gustoća parne faze	kg / m <sup>3</sup>
$P$	tlak	Pa
$\nu_L$	kinematički koeficijent viskoznosti kapljevite faze	m / s <sup>2</sup>
$\mu$	dinamički koeficijent viskoznosti	Pas
$\sigma$	površinska napetost	N/m
$n$	eksponent politrope	
$\delta$	debljina sloja kapljevine oko mjehurić ili kaverne	m
$W$	rad	J
$P_{min}$	minimalni tlak u procesu kavitacije	bar
$P_{OK}$	tlak okolne kapljevine	bar
$I$	intenzitet sonifikacije	W/m <sup>2</sup>
$\rho$	gustoća kapljevine	kg / m <sup>3</sup>
$c$	brzina zvuka u kapljevini	m/s
$P_{ul}$	ulazni tlak u suatav	bar
$v_{max}$	maksimalna brzina kapljevine	m/s
$v_{ul}$	ulazna brzina kapljevine	m/s
$\Delta P$	gubitak tlaka duž hidrodinamičke kavitacijske komore	bar
$R_{max}$	maksimalni polumjer mjehurića	m
$R_0$	početni polumjer mjehurića ili kaverne	m
$\Delta t_{op}$	karakteristično vrijeme oporavka tlaka	s

---

$P_3$	tlak nizvodno od prigušnice	bar
$P_C$	tlak pri kolapsu mjehurića ili kaverne	bar
$r_{0k}$	početni polumjer klastera mjehurića ili kaverni	m
$d_o$	promjer otvora prigušnice	m
$\gamma$	udio prenesene (transferirane) energije između mjehurića	
$r_k$	početna veličina pojedine kaverne unutar klastera	m
$r_{0k}$	početni promjer klastera mjehurića	m
$C_1, C_2, C_3$	konstante u jednadžbama (2.54) – (2.56)	
$d_m$	maksimalni stabilni promjer mjehurića	m
$d_o$	promjer okruglih otvora na kavitacijskoj prigušnici	m
$d_p$	promjer cijevi	m
$e$	dužina vrtloga	m
$f$	frekvencija turbulencije	Hz
$OH$	vrijednost OH radikala koji nastaju tijekom reakcije disocijacije pri kolapsu mjehurića ili kaverni	
$P_C$	tlak pri kolapsu mjehurića ili kaverni	N/m <sup>2</sup>
$P_I$	tlak ispred kavitacijske prigušnice	bar
$T_\infty$	temperatura fluida oko mjehurića ili kaverne	m
$R_O$	početni/ravnotežni radijus mjehurića ili kaverne	m
$T_C$	temperatura pri kolapsu mjehurića ili kaverni	K
$T_B$	temperatura jezgrenog dijela mjehurića ili kaverne	K
$v'$	fluktuirajući dio turbulentne brzine fluida	m/s
$\bar{u}$	srednja vrijednost turbulentne brzine fluida	m/s
$We$	Weberov broj	
$P_a$	tlak na površini mjehurića ili kaverne	Pa
$P_I$	tlak u beskonačnosti (dovoljno daleko od mjehurića ili kaverne)	Pa
$R$	polumjer mjehurića ili kaverne	m
$\dot{R}=dR/dt$	brzina stijenke mjehurića ili kaverne	m/s
$\ddot{R}=d^2R/dt^2$	akceleracija stijenke mjehurića ili kaverne	m/s <sup>2</sup>
$P_g$	tlak plina unutar mjehurića ili kaverne	Pa
$P_A$	amplituda pogonskog tlaka	Pa

---

$P_o$	okolišnji tlak	Pa
$t_{rr}$	tangencijalno naprezanje	N/m <sup>2</sup>
$r$	polumjer, radijalna udaljenost	m
$c$	brzina zvuka okolnog fluida	m/s
$\gamma$	površinska napetost tekućine	N/m
$\sigma$	koeficijent površinske napetosti	N/m
$\rho$	gustoća tekućeg medija	kg/m <sup>3</sup>
$P$	tlak fluida	bar
$u$	komponenta brzine u x smjeru	m/s
$u_p$	brzina kaverne	m/s
$v$	komponenta brzine u y smjeru	m/s
$w$	komponenta brzine u z smjeru	m/s
$k$	specifična turbulentna kinetička energija	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
$\varepsilon$	turbulentna disipacija energije	m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup>
$\mu$	dinamički koeficijent molekularne viskoznosti	Pa s
$\sigma_k$	empirijska konsanta k- $\varepsilon$ modela turbulencije	
$\tau_{ij}$	tenzor molekularnih naprezanja	N/m <sup>2</sup>
$\delta_{ij}$	Kroneckerov delta operator	
$\nu$	kinematička viskoznost	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	gustoća pojedine faze ili fluida	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	gustoća fluida u kaverni ili mjehuriću	kg/m <sup>3</sup>
$g$	gravitacijska konstanta	m/s <sup>2</sup>
$g_x$	gravitacijska sila u x smjeru koordinate	m/s <sup>2</sup>
$F_D$	potisna sila mjehurića ili kavrene	N
$v_m^2$		
$\rho v_0^2$		
	Dijakrtički znakovi	
$\iota$	turbulentna veličina	
'	fluktuirajuća komponenta kod Reynoldsovog usrednjavanja	
—	osrednjena komponenta kod Reynoldsovog usrednjavanja	

---



## 11. POPIS SLIKA

SLIKA 1.1. PRIKAZ MEHANIZMA KAVITACIJE.	5
SLIKA 2.1. A) PRIKAZ STRUJANJA FLUIDA KROZ PRIGUŠNICU (TOČKA 1 UZVODNO OD PRIGUŠNICE, TOČKA 2 U VENI CONTRACTI IZA PRIGUŠNICE I TOČKA 3 NIZVODNO IZA PRIGUŠNICE). B) PRIKAZ PROMJENE TLAKA FLUIDA PRI STRUJANJU FLUIDA KROZ PRIGUŠNICU.	11
SLIKA 2.2. OVISNOST PROTOKA $Q$ O RAZLICI TLAKOVA $\Delta P$ NA PRIGUŠNICI.	12
SLIKA 2.3. A) PRIKAZ RAZLIČITIH INTENZITETA PADOVA TLAKA (HGL – HIDRAULIČKA GRADIJENTNA LINIJA) U OVISNOSTI O RAZLIČITIM PROTOCIMA KROZ SAPNICU. B) SHEMATSKI PRIKAZ KAVITACIJSKOG TOKA PRI POČETKU KAVITACIJE U PRIGUŠNICI.	13
SLIKA 2.4. PRIKAZ POJAVE NASTANKA PARNIH DŽEPOVA U PRIGUŠNICI.	15
SLIKA 2.5. PRIKAZ OVISNOSTI KOEFICIJENTA POČETKA KAVITACIJE $C_{V1}$ O PARAMETRU $B$ I O PROMJERU CIJEVI ( $D$ ).	16
SLIKA 2.6. FOTOGRAFIJE RAZVOJA KAVITACIJE NIZVODNO OD KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE [7].	18
SLIKA 2.7. IZMJERENE VRIJEDNOSTI KOEFICIJENTA ZAGUŠENE KAVITACIJE $C_{VZ}$ ZA RAZLIČITE PROMJERE PRIGUŠNICE ( $D$ ) [7] (PROMJER CIJEVI $D = 37,8$ MM).	20
SLIKA 2.8. USPOREDBA IZMJERENIH PODATAKA (SLIKA 2.7.) [7] I IZRAČUNATIH VRIJEDNOSTI KOEFICIJENTA ZAGUŠENE KAVITACIJE $C_{VZ}$ NA OSNOVU IZRAZA (2.6).	20
SLIKA 2.9. PRIKAZ USPOREDBE IZMJERENIH REZULTATA ZA RAZLIČITE PROMJERE PRIGUŠNICE ( $D$ ) I IZRAČUNATIH VRIJEDNOSTI POMOĆU IZRAZA (2.8) ZA LINEARNI ODNOS TLAKOVA $P_1$ I $P_3$ KOD ZAGUŠENE KAVITACIJE NA PRIGUŠNICI [7] (PROMJER CIJEVI $D = 37,8$ MM).	21
SLIKA 2.10. SHEMATSKI PRIKAZ RAZLIČITIH PODRUČJA KOD POJAVE SUPERKAVITACIJE.	21
SLIKA 2.11. PROFIL TLAKA NIZVODNO OD PRIGUŠNICE KOD SUPERKAVITACIJE.	22
SLIKA 2.12. SHEMATSKI PRIKAZ STADIJA NESIMETRIČNOG KOLAPSA MJEHURIĆA GDJE DOLAZI DO SUDARA MIKRO-MLAZA I KRUTE POVRŠINE.	25
SLIKA 2.13. MODELI KOLAPSA MJEHURIĆA: A) HEMISFERNI MJEHURIĆ PRILJUBLJEN NA STIJENKU, B) GIBAJUĆI MJEHURIĆ O SMJERU GRADIJENTA TLAKA, C) KOLAPS MJEHURIĆA U BLIZINI KRUTE STIJENKE.	25
SLIKA 2.14. SHEMATSKI PRIKAZ MODELA DINAMIKE MJEHURIĆA. UNUTRAŠNJOST MJEHURIĆA ISPUNJENA JE PAROM I/ILI PLINOM S TEMPERATUROM $T_B$ I TLAKOM $P_B$ , KOJA EKSPANDIRA ILI KOLABIRA U RADIJALNOM SMJERU ( $R$ ) S RADIJUSOM $R(T)$ I BRZINOM GRANICE MJEHURIĆA $U(T)$ .	30
SLIKA 2.15. REZULTATI SIMULACIJE DINAMIKE MJEHURIĆA GDJE JE ISPITIVAN UTJECAJ POČETNE VELIČINE TLAKA U MJEHURIĆU ( $T = 0,02$ S, $P_2 = 3$ BAR, $R_0 = 100$ $\mu$ M).	32

---

SLIKA 2.16. REZULTATI SIMULACIJE DINAMIKE MJEHURIĆA GDJE JE ISPITIVAN UTJECAJ VREMENA OPORAVKA TLAKA ( $P_2 = 2338 \text{ N/M}^2$ , $P_3 = 3 \text{ BAR}$ , $R_0 = 100 \text{ }\mu\text{M}$ ).	33
SLIKA 2.17. REZULTATI SIMULACIJE DINAMIKE MJEHURIĆA GDJE JE ISPITIVAN UTJECAJ VELIČINE OPORAVLJENOG TLAKA ( $T = 0.02 \text{ S}$ , $P_2 = 2338 \text{ N/M}^2$ , $R_0 = 100\mu\text{M}$ ).	34
SLIKA 2.18. REZULTATI SIMULACIJE DINAMIKE MJEHURIĆA GDJE JE ISPITIVAN UTJECAJ POČETNOG POLUMJERA MJEHURIĆA ( $T = 0.02 \text{ S}$ , $P_2 = 2338 \text{ N/M}^2$ , $P_3 = 3 \text{ BAR}$ ).	35
SLIKA 2.19. SHEMATSKI PRIKAZ PROCESA HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE.	40
SLIKA 2.20 PRIKAZ VREMENSKE PROMJENE POLUMJERA I TLAKA U MJEHURIĆU ZA SITUACIJU GDJE JE ZANEMARENA TURBULENCIJA (A), TE ZA SLUČAJ KAD JE TURBULENCIJA UZETA U OBZIR (B). ( $D = 25 \text{ MM}$ , $D_0 = 12.5 \text{ MM}$ , OPORAVLJENI TLAK IZNOSI 3 BARA, $F_T = 2.239 \text{ KHZ}$ I $R_0 = 10 \text{ }\mu\text{M}$ )	56
SLIKA 2.21 A) PRIKAZ PODJELE VOLUMENA MJEHURIĆA NA DVA DIJELA, NA JEZGRENI DIO, ODNOSNO NA DIO GRANIČNOG SLOJA. B) TEMPERATURNI PROFIL FLUIDA NA GRANICI IZMEĐU MJEHURIĆA I OKOLNOG FLUIDA.	67
SLIKA 2.22 VREMENSKA PROMJENA POLUMJERA MJEHURIĆA ZA RAZLIČITE POČETNE VELIČINE MJEHURIĆA $R_0$ SA I BEZ KEMIJSKIH REAKCIJA (TLAK ISPRED PRIGUŠNICE 3 BARA, TEMPERATURA FLUIDA 298 K, PROMJER PRIGUŠNICE/PROMJER CIJEVI = 0,1, PROMJER CIJEVI JE 5 CM, KOEFICIJENT KAVITACIJE JE 0,6) [75].	71
SLIKA 2.23 PROMJENA VELIČINA TLAKA (A) I TEMPERATURE (B) PRI KOLAPSU MJEHURIĆA U OVISNOSTI O VELIČINI POČETNOG POLUMJERA MJEHURIĆA.	72
SLIKA 2.24. PRIKAZ TRENTA SMANJENJA VRIJEDNOSTI OMJERA MAKSIMALNOG I POČETNOG POLUMJERA MJEHURIĆA ( $R_{MAX}/R_0$ ) S POVEĆAVANJEM TLAKA ISPRED KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE.	74
SLIKA 2.25. PROMJENA VELIČINE TLAKA (A) I TEMPERATURE (B) PRI KOLAPSU MJEHURIĆA U OVISNOSTI O VELIČINI TLAKA ISPRED KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE.	74
SLIKA 2.26 PRIKAZ PROMJENE VRIJEDNOSTI OMJERA MAKSIMALNOG I POČETNOG POLUMJERA MJEHURIĆA ( $R_{MAX}/R_0$ ) U OVISNOSTI O VELIČINI VRIJEDNOSTI OMJERA PROMJERA KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE PREMA PROMJERU CIJEVI ( $D_0/D_p$ ). (POČETNA VELIČINA PROMJERA MJEHURIĆA $R_0$ JE 1 MM, TEMPERATURA FLUIDA JE 298 K, VELIČINA TLAKA NA ULAZU U KAVITACIJSKU PRIGUŠNICU JE 3 BARA, A VELIČINA KOEFICIJENTA KAVITACIJE JE 0,6.)	76
SLIKA 2.27. PROMJENA VELIČINE TLAKA (A) I TEMPERATURE (B) PRI KOLAPSU MJEHURIĆA U OVISNOSTI O VELIČINI VRIJEDNOSTI OMJERA PROMJERA KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE PREMA PROMJERU CIJEVI ( $D_0/D_p$ ).	76
SLIKA 3.1: KINETIKA REAKCIJE METANOLIZE	90

SLIKA 3.2. PRINCIPIJELNA SHEMA INDUSTRIJSKE PROIZVODNJE BIODIZELA KOJA KORISTI PROCES TRANSESTERIFIKACIJE UZ KORIŠTENJE LUŽNATIH KATALIZATORA. (SMK – SLOBODNE MASNE KISELINE)	98
SLIKA 3.3. PRINCIPIJELNA SHEMA ŠARŽNIH ILI DISKONTINUIRANIH (BATCH) REAKTORA.	100
SLIKA 3.4. PRINCIPIJELNA SHEMA DVOSTUPANJSKOG SUSTAVA KONTINUIRANIH REAKTORA S MIJEŠANJEM	101
SLIKA 3.5. PRINCIPIJELNA SHEMA ODVAJANJA METANOLA IZ BIODIZELA POMOĆU VAKUUMSKOG (FLASH) ISPARIVAČA METANOLA	104
SLIKA 3.6. SHEMATSKI PRIKAZ PROCESA REKTIFIKACIJE METANOLA I VODE	105
SLIKA 3.7: PRANJE BIODIZELA VODOM	106
SLIKA 3.8. PRINCIPIJELNA SHEMA POSTUPKA SUHOG PRANJA BIODIZELA POMOĆU ABSORBENATA	108
SLIKA 3.9: PRIKAZ PROCESA SUHOG PRANJA BIODIZELA POMOĆU IONSKIH IZMJENJIVAČA	109
SLIKA 3.10: PROCES ČIŠĆENJA GLICEROLA POMOĆU VIŠESTUPANJSKOG SUSTAVA IONSKIH IZMJENJIVAČA	111
SLIKA 3.11. A) EKSPERIMENTALNI ZATVORENI SUSTAV SA STATIČKOM MIJEŠALICOM. B) UNUTARNJA STRUKTURA STATIČKE MIJEŠALICE [109].	113
SLIKA 3.12. PRIKAZ KONFIGURACIJE REAKTORA S MIKROKANALIMA [113]	114
SLIKA 3.13. KONFIGURACIJA OSCILATORNOG PROTOČNOG REAKTORA [114]	117
SLIKA 3.14. SHEMATSKI PRIKAZ KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE ZA PROIZVODNJU BIODIZELA S REGULACIJSKIM VENTILOM [122].	117
SLIKA 3.15. KOMERCIJALNI SPR REAKTOR ZA PROIZVODNJU BIODIZELA KOJEG JE RAZVILA FIRMA HYDRO DYNAMICS [124].	118
SLIKA 3.16. SHEMATSKI PRIKAZ ROTACIJSKOG CIJEVNOG REAKTORA [125].	118
SLIKA 3.17. SHEMATSKI PRIKAZ PROIZVODNJE BIODIZELA U MEMBRANSKOM REAKTORU (MEMK- METIL ESTER MASNIH KISELINA ILI BIODIZEL).	123
SLIKA 3.18. SHEMATSKI PRIKAZ CENTRIFUGALNI KONTAKTORI-SEPARATORI.	123
SLIKA 4.1. ILUSTRACIJA PRETPOSTAVLJENOG MEHANIZMA PONAŠANJA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) KAO KISELIH KATALIZATORA, PRI HIDROLIZI TRIGLICERIDA (TG) KOD VISOKOG TLAKA I TEMPERATURE (SLIČNE MEHANIZME JE MOGUĆE DEFINIRATI I ZA HIDROLIZU DIGLICERIDA I MONOGLICERIDA)	130
SLIKA 4.2. ILUSTRACIJA PRETPOSTAVLJENOG MEHANIZMA PONAŠANJA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) KAO KISELIH KATALIZATORA, PRI REAKCIJI ESTERIFIKACIJE SLOBODNIH MASNIH KISELINA S METANOLOM KOD VISOKOG TLAKA I TEMPERATURE (BD – METIL ESTER MASNIH KISELINA, ODNOSNO BIODIZEL; MEOH- METANOL).	130
SLIKA 4.3 DIJAGRAM UTJECAJA KOLIČINE KATALIZATORA (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) NA PROMJENU VRIJEDNOSTI KISELINSKOG BROJA KOD REAKCIJE ESTERIFIKACIJE SOJINOG	

---



ULJA S 20 % DODATKA PALMITINSKE KISELINE (SMK-SLOBODNA MASNA KISELINA), UZ MOLARNI ODNOS METANOLA I PALMITINSKE KISELINE 9:1.	141
SLIKA 4.4. DIJAGRAMSKI PRIKAZ VREMENSKE PROMJENE POSTOTKA PRETVORBE SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) U METIL ESTER MASNIH KISELINA (MEMK) ILI BIODIZEL ZA UZORAK SOJINOG ULJA SA DODATKOM 20 % PALMITINSKE KISELINE.	141
SLIKA 4.5. DIJAGRAM UTJECAJA KOLIČINE KATALIZATORA (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) NA PROMJENU VRIJEDNOSTI KISELINSKOG BROJA KOD REAKCIJE ESTERIFIKACIJE SOJINOG ULJA S 40 % DODATKA PALMITINSKE KISELINE (SMK-SLOBODNA MASNA KISELINA), UZ MOLARNI ODNOS METANOLA I PALMITINSKE KISELINE 9:1.	142
SLIKA 4.6. DIJAGRAMSKI PRIKAZ VREMENSKE PROMJENE POSTOTKA PRETVORBE SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) U METIL ESTER MASNIH KISELINA (MEMK) ILI BIODIZEL ZA UZORAK SOJINOG ULJA SA DODATKOM 40 % PALMITINSKE KISELINE.	142
SLIKA 4.7. UTJECAJ TEMPERATURE ODVIJANJA REAKCIJE NA PROCES GLICEROLIZE.	147
SLIKA 4.8. UTJECAJ VELIČINE SUVIŠKA GLICEROLA NA REAKCIJU GLICEROLIZE	148
SLIKA 4.9. UTJECAJ KOLIČINE CINKA KAO KATALIZATORA NA PROCES GLICEROLIZE (BEZ KAT. - BEZ KATALIZATORA).	149
SLIKA 4.10. UTJECAJ KOLIČINE CINKOVOG ACETATA KAO KATALIZATORA NA REAKCIJU GLICEROLIZE (BEZ KAT. ZNAČI BEZ KATALIZATORA).	149
SLIKA 4.11. UTJECAJ VRSTE KATALIZATORA NA PROCES GLICEROLIZE.	150
SLIKA 4.12. PRIKAZ KOMPLEKSNE KEMIJSKE REAKCIJA INTERESTERIFIKACIJE TRIGLICERIDA I METIL ACETATA.	161
SLIKA 4.13. PRIKAZ MOGUĆIH REAKCIJA KOJE BI SE DEŠAVALE PRI UPOTREBI METIL ACETATA PRI ESTERIFIKACIJI SLOBODNIH MASNIH KISELINA SA SUMPORNOM KISELINOM KAO KATALIZATOROM (MEMK – METIL ESTER MASNIH KISELINA, BD – BIODIZEL).	162
SLIKA 6.1. PRIKAZ EKSPERIMENTALNOG POSTROJENJA ZA IZVOĐENJE EKSPERIMENATA S HIDRODINAMIČKOM KAVITACIJOM.	166
SLIKA 6.2. PRIKAZ KONSTRUKCIJE KAVITACIJSKE KOMORE EKSPERIMENTALNOG POSTROJENJA.	168
SLIKA 6.3. KARTA KAVITACIJSKIH REŽIMA ZA RAZLIČITE KONSTRUKCIJE KAVITACIJSKIH KOMORA.	174
SLIKA 6.4. KARTA KAVITACIJSKIH REŽIMA ZA RAZLIČITE KONSTRUKCIJE KAVITACIJSKIH KOMORA KOD UPOTREBE FLUIDA ČIJA SVOJSTVA NISU SLIČNA VODI, PRIKAZ PROMJENE GUSTOĆE FLUIDA (OD 800 KG/M <sup>3</sup> DO 1500 KG/M <sup>3</sup> ) NA PROCES KAVITACIJE. [192]	176
SLIKA 6.5. PRIKAZ VREMENSKE PROMJENE PROMJERA NESTACIONARNOG MJEHURIĆA (NESTACIONARNA KAVITACIJA).	177

SLIKA 6.6. PRIKAZ VREMENSKE PROMJENE RADIJUSA STABILNOG ILI PULZIRAJUĆEG MJEHURIĆA (STABILNA KAVITACIJA).	177
SLIKA 6.7. PRIKAZ KONSTRUKCIJSKIH KARAKTERISTIKA ODABRANE KAVITACIJSKE PRIGUŠNICE ZA ESTERIFIKACIJU TEHNIČKIH MASNIH KISELINA S METANOLOM.	181
SLIKA 6.8. PRIKAZ RAZLIČITIH KONSTRUKCIJSKIH KARAKTERISTIKA KORIŠTENIH KAVITACIJSKIH PRIGUŠNICA.	182
SLIKA 7.1 UTJECAJ OMJERA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) I METANOLA NA BRZINU ODVIJANJA PROCESA ESTERIFIKACIJE KOD $P_1$ JE 6.2 BARA I 2 % $H_2SO_4$ (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA ILI BIODIZEL).	193
SLIKA 7.2 UTJECAJ KOLIČINE KATALIZATORA $H_2SO_4$ NA BRZINU ODVIJANJA PROCESA ESTERIFIKACIJE KOD $P_1$ JE 6.2 BARA I OMJERA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) I METANOLA 1:10 (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA ILI BIODIZEL).	194

## 12. POPIS TABLICA

TABLICA 1.1. KARAKTERISTIKE BIODIZELA PREMA NORMI EN 14214	4
TABLICA 1.2. ZAHTIJEVANA STABILNOST BIODIZELSKOG GORIVO PRI HLADNOM VREMENU PREMA EN 14214.	5
TABLICA 2.1: VRIJEDNOSTI KOEFICIJENTA POČETKA KAVITACIJE $C_{V1}$ I KOEFICIJENTA ZAGUŠENE KAVITACIJE $C_{V2}$ IZ LITERATURE.	15
TABLICA 2.2. REŽIMI KAVITACIJE U PRIGUŠNICI I NJIHOVA OBILJEŽJA.	23
TABLICA 2.3. UTJECAJNI FAKTORI KOD PROCESA KAVITACIJE U PRIGUŠNICAMA.	23
TABLICA 2.4 POZITIVNI I NEGATIVNI EFEKTI OSNOVNIH PARAMETARA KOD HIDRODINAMIČKE KAVITACIJE I ODGOVARAJUĆIH KONSTRUKCIJA	51
TABLICA 2.5 PREGLED VAŽNIJIH DOPRINOSA DEFINIRANJU MATEMATIČKIH MODELA DINAMIKE MJEHURIĆA U PROCESU KAVITACIJE.	64
TABLICA 3.1: MASNE KISELINE KOJE SAČINJAVAJU SASTAV MASTI I ULJA.	79
TABLICA 3.2: PRORAČUN MOLEKULARNE MASE SUDIONIKA U PROCESU TRANSESTERIFIKACIJE TRIOLEINA S METANOLOM.	80
TABLICA 3.3: UDIO POJEDINIH MASNIH KISELINA PRISUTAN U RAZNIM MASTIMA I ULJIMA	81
TABLICA 3.4: PREGLED MASNIH KISELINA I NJIHOV IZGLED (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA, EEMK-ETIL ESTER MASNIH KISELINA)	82
TABLICA 3.5: PREGLED MASNIH KISELINA I NJIHOV IZGLED (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA, EEMK-ETIL ESTER MASNIH KISELINA)	83
TABLICA 3.6: PREGLED MASNIH KISELINA I NJIHOV IZGLED (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA, EEMK-ETIL ESTER MASNIH KISELINA)	84
TABLICA 3.7: PREGLED MASNIH KISELINA I NJIHOV IZGLED (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA, EEMK-ETIL ESTER MASNIH KISELINA)	85
TABLICA 3.9: VRIJEDNOSTI GUSTOĆA REAKTANATA I PRODUKTA REAKCIJE U PROCESU TRANSESTERIFIKACIJE [106]	88
TABLICA 3.10: OSNOVNI PODACI ZA ALKOHOLE	93
TABLICA 3.11: USPOREDBA IZMEĐU GRAVITACIJSKIH DEKANTERA I CENTRIFUGA	103
TABLICA 4.1. UTJECAJ KOLIČINE KATALIZATORA ( $H_2SO_4$ ) I VREMENA REAKCIJE NA VRIJEDNOST KISELINSKOG BROJA KOD REAKCIJE ESTERIFIKACIJE SOJINOG ULJA S 20 % I 40 % DODATKA PALMITINSKE KISELINE (SMK-SLOBODNA MASNA KISELINA), UZ MOLARNI ODNOS METANOLA I PALMITINSKE KISELINE 9:1.	137
TABLICA 4.2. UTJECAJ KOLIČINE KATALIZATORA ( $H_2SO_4$ ) I VREMENA REAKCIJE NA VRIJEDNOST KISELINSKOG BROJA KOD REAKCIJE ESTERIFIKACIJE SOJINOG ULJA S 20 % I 40 % DODATKA PALMITINSKE KISELINE (SMK-SLOBODNA	

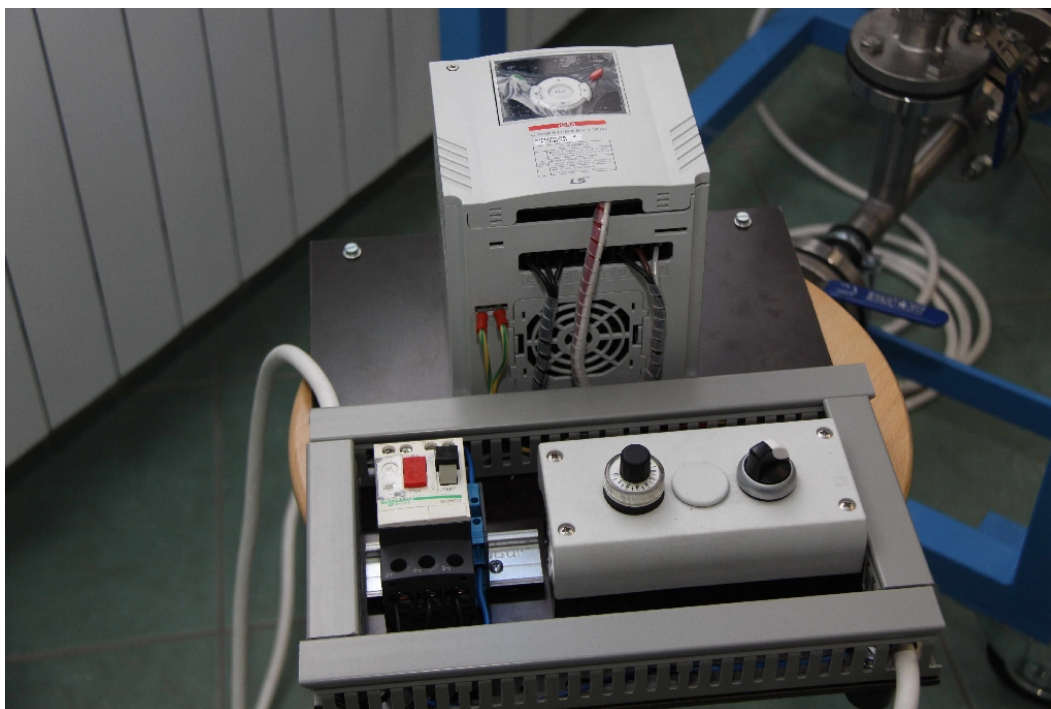
MASNA KISELINA), UZ MOLARNI ODNOS ETANOLA I PALMITINSKE KISELINE 9:1.	139
TABLICA 4.3. VRIJEDNOSTI KISELINSKOG BROJA NAKON DRUGOG STUPNJA REAKCIJE TRANSESTERIFIKACIJE ZA RAZLIČITE MOLARNE OMJERE METANOLA I SLOBODNIH MASNIH KISELINA (TRAJANJA REAKCIJE 60 MINUTA).	140
TABLICA 4.4. UTJECAJ VRIJEDNOSTI OMJERA METANOLA I SMK (SMK -SLOBODNE MASNE KISELINE) NA VRIJEDNOST KISELINSKOG BROJA REAKCIJE ESTERIFIKACIJE KAFILERIJSKE MASTI (DRUGI STUPANJ REAKCIJE, POČETNA VELIČINA KISELINSKOG BROJA 5,22 MG KOH/G, 5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	144
TABLICA 4.5. PRIKAZ REZULTATA EKSPERIMENTA DVODIJELNOG PROCESA ESTERIFIKACIJE UZORKA MASTI IZ SEPARATORA ULJA I MASTI UZ DODATAK 10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> UZ VRIJEME TRAJANJA REAKCIJE U SVAKOM DIJELU PROCESA OD 60 MINUTA.	144
TABLICA 6.1. OSNOVNE GEOMETRIJSKE KARAKTERISTIKE KAVITACIJSKIH KOMORA.	175
TABLICA 6.2. TABELARNI PRIKAZ KONSTRUKCIJSKIH KARAKTERISTIKA KORIŠTENIH KAVITACIJSKIH PRIGUŠNICA PRIKAZANIH NA SLICI 6.8. (PROMJER CJEVOVODA JE 27.9 MM).	180
TABLICA 6.3 OSNOVNI PODATCI O KEMIJSKOM SASTAVU UZORKA TEHNIČKE MASNE KISELINE.	185
TABLICA 7.1 REZULTATI MJERENJA KISELINSKOG BROJA KOD ISPITIVANJA UTJECAJA UDJELA H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KAO KATALIZATORA NA PROCES ESTERIFIKACIJE TEHNIČKE MASNE KISELINE KOD MOLARNOG ODNOSA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) I METANOLA 1:10 (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA ILI BIODIZEL).	189
TABLICA 7.2 REZULTATI MJERENJA KISELINSKOG BROJA KOD ISPITIVANJA UTJECAJA MOLARNOG UDJELA SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK) I METANOLA NA PROCES ESTERIFIKACIJE TEHNIČKE MASNE KISELINE KOD 2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KAO KATALIZATORA (MEMK-METIL ESTER MASNIH KISELINA ILI BIODIZEL).	190

## 13. PRIVITAK

### 13.1 Fotografije pilot postrojenja











## ŽIVOTOPIS

Mr. sc. Nenad Mustapić rođen je 04. lipnja 1961. godine u Zagrebu, gdje je završio osnovnu i srednju školu (Pedagoški obrazovni centar “Milan Ogrizović” u Zagrebu, današnja peta gimnazija). Oslobođen je polaganja maturalnog ispita zbog odličnog uspjeha tijekom cjelokupnoga srednješkolskog obrazovanja. 1980. godine upisao se na Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 1988. godine na procesno-energetskom smjeru s vrlo dobrim prosjekom ocjena tijekom studija.

Godine 1988. se kao pripravnik zapošljava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu i to na Zavodu za energetska postrojenja. Godine 1990. izabran je u zvanje asistenta. Školske godine 1988./89. upisuje poslijediplomski studij na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, smjer Energetika i nuklearna tehnika, usmjerenje Energetski procesi. U travnju 1998. godine obranio je magistarski rad pod naslovom “Analiza i projektiranje mreže izmjenjivača topline pomoću matematičkog optimiranja”.

Nastavna aktivnost na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu sastojala se je od održavanja auditornih vježbi iz predmeta “Termoenergetska postrojenja”, “Prerada i korištenje energije” i “Toplinski strojevi”, te laboratorijskih vježbi pod nazivom “Mjerenje stupnja djelovanja generatora pare”. Za studente interfakultetskoga studija PTO održavao je dio predavanja i auditorne vježbe iz predmeta “Energetika”.

Od 1998. godine zaposlen je na Veleučilištu u Karlovcu, gdje je u siječnju 2002. godine izabran u nastavno zvanje višega predavača.

Na strojarskom odjelu Veleučilišta u Karlovcu održava nastavu iz predmeta “Termodinamika“, na odjelu prehrane “Osnove strojarstva” i “Termodinamika i termotehnika”, a na odjelu zaštite na radu iz predmeta “Osnove strojarstva”.

Sudjelovao je u više znanstvenih projekata financiranih od strane Ministarstva znanosti obrazovanja i športa: “Energetski procesi u kombiniranim turbinskim postrojenjima”, “Unapređenje strukture i pogona brodskih parnih postrojenja”, “Toplinski aparati za termotehnička i procesna postrojenja” i “Istraživanje 3D sustava čovjeka, stroja i okoliša”.

Trenutno je suradnik u znanstvenom projektu “Ergonomsko oblikovanje sustava radnik-namještaj-okoliš” (voditelj projekta prof.dr.sc. Budimir Mijović), šifra znanstvenog projekta 117-0680720-3051, te u završenom znanstvenom projektu “Dobivanje i energetska konverzija biogoriva iz otpadnih sirovina” (voditelj projekta prof.dr.sc. Branko Staniča), šifra znanstvenog projekta 248-0692972-1798. Znanstveni projekt “Dobivanje i energetska

konverzija biogoriva iz otpadnih sirovina” dio je znanstvenog programa “Obnovljivi izvori i racionalno korištenje energije” kojeg je nositelj red. prof. dr. sc. Bernard Franković.

Autor i koautor je 17 stručnih i znanstvenih radova.

Na 36. hrvatskom salonu inovacija INOVA 2011. godine dobitnik je zlatne medalje za inovaciju “Pilot postrojenje hidrodinamičke kavitacije”.

Sudionik je domovinskoga rata i nositelj spomenice domovinskoga rata.

Oženjen je i otac je dvoje djece.

Govori i piše engleski i njemački jezik.

## POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

1. **Mustapić N.:** *Mehanizmi nastajanja dušikovih oksida pri izgaranju*, Zbornik radova FSB XIX, Zagreb, 1995
2. **Mustapić N.:** *Application of Mathematical Programming Methods in Heat Exchanger Network Synthesis*, Zbornik radova 2. Međunarodnog znanstvenog stručnog savjetovanja, Dubrovnik, 1996.
3. **Mustapić N.:** *Analiza mreže izmjenjivača topline u procesnim postrojenjima*, Zbornik radova FSB XXI, Zagreb, 1997.
4. **Mustapić N., Šakić N., Slavica Ž.:** *Application of Mathematical Programming in the Synthesis and Analysis of Process Plant Heat Recovery Network*, Proceedings of the 7th International Conference on Operational Research – KOI 98., Rovinj, 1998.
5. **Mustapić N., Mijović B.:** *Analiza i preliminarni dizajn industrijskih energetskeg postrojenja*, Zbornik radova 2. međunarodnog skupa “Trendovi razvoja drvno-industrijskog sistema”, Bihać, BiH, 2000.
6. **Mustapić N., Mijović B.:** *Methods of thermal analysis of the continuous process in textile industry*, Zbornik radova 3. međunarodnog skupa “Revitalizacija i modernizacija u industriji, Bihać, BiH, 2001.
7. **Mustapić N., Staniša B.:** *Possibility of biodiesel production from waste fats and oils and animal fats*, Međunarodni kongres ENERGIJA I OKOLIŠ 2006., Opatija, 25.-27. listopada., Zbornik radova Vol. II, 215-224, 2006.
8. Staniša B., Mataković A., **Mustapić N.:** *Procjena opasnosti s prijedlogom mjera za povećanje sigurnosti djelatnika u tijeku remonta plinskih turbina*, 1. Stručno znanstveni skup: Zaštita na radu i zaštita zdravlja, , HOC Bjelolasic, 27.-29. rujna., Zbornik radova, 109-116, 2006.

9. Tudić V., Melišćak M., **Mustapić N.**: *Djelovanje elektromagnetskih polja ekstremno niskih frekvencija (ELF) na zdravlje čovjeka*, 1. Stručno znanstveni skup: Zaštita na radu i zaštita zdravlja, HOC Bjelolasica, 27.-29. rujna, Zbornik radova, 321-329 2006.
10. **Mustapić N.**, Mijović B., Tudić V.: *Prašina u ventilacijskim sustavima*, 1. Stručno znanstveni skup: Zaštita na radu i zaštita zdravlja, HOC Bjelolasica, 27.-29 rujna, Zbornik radova , 207-213, 2006.
11. **Mustapić N.**, Mijović B.: *Assessing the slip resistance of flooring*, Ergonomics 2007., 3rd International ergonomics conference, 13.-16. lipnja, Stubičke Toplice, 155-165, 2007.
12. **Mustapić N.**, Staniša B., Mijović B.: *Mikro i mini kogeneracijski sustavi*, 6. međunarodna naučna konferencija o proizvodnom inženjerstvu, RIM, 24.-26. listopada, Plitvička jezera, Zbornik radova, 119-121, 2007.
13. Mijović B., **Mustapić N.**, Peček N.: *Ispitivanje protuskliznih karakteristika materijala podnih obloga* , Sigurnost., Vol. 50, Br. 2, 79-86, 2008.
14. Mijović B, Peček N., **Mustapić N.**: *Ispitivanje otpornosti na klizanje podnih obloga*, 2. međunarodni stručno-znanstveni skup “Zaštita na radu i taštita zdravlja”, HOC Bjelolasica, 22.-24.rujna, Zbornik radova, 231-235, 2008.
15. Staniša B., Mataković A., **Mustapić N.**: *Procjena opasnosti i mjere sigurnosti pri radu na termoenergetskim postrojenjima*, 2. međunarodni stručno-znanstveni skup “Zaštita na radu i taštita zdravlja”, HOC Bjelolasica, 22.-24.rujna.2008., Zbornik radova, 115-121, 2008.
16. **Mustapić N.**, Polović I., Staniša B.: *Mogućnosti energetskog iskorištavanja odlagališnog plina*, Sigurnost, Vol. 50, Br. 2, 113-122, 2008.
17. Staniša B., **Mustapić N.**, Božičević D.: *Ocjena stanja i prostalog vijeka trajanja dijelova parnih turbina*, 16. međunarodno savjetovanje HDO ODRŽAVANJE, Šibenik, 25.-27. svibnja, Zbornik radova, 89-99, 2010.

**Code: DD**

**No.:**

**UDK:**

## **INTENZIFIKACIJA PROCESA PROIZVODNJE BIODIZELA POMOĆU KAVITACIJE**

Mustapić Nenad

Sveučilište u Rijeci  
Tehnički fakultet  
Hrvatska

**Ključne riječi:** hidrodinamička kavitacija, tehničke masne kiseline, proizvodnja biodizela

**Sažetak:** U fokusu razmatranja ove disertacije je izučavanje mogućnosti intenziviranja dvostepenog procesa proizvodnje biodizela iz sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina korištenjem hidrodinamičke kavitacije. Eksperimentalna ispitivanja su vršena u specijalno konstruiranom pilot postrojenju za hidrodinamičku kavitaciju.

Eksperimentalno je dokazano da je hidrodinamička kavitacija učinkoviti proces pomoću kojeg je moguće intenziviranje kemijske reakcije esterifikacije slobodnih masnih kiselina s metanolom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Pri tome je važan pravilan odabir konstrukcijskih karakteristika kavitacijske prigušnice i pogonskih značajki toka fluida (veličina koeficijenta kavitacije i veličina tlaka ispred prigušnice).

Rad nije objavljen.

Mentor: Red. prof. dr. sc. Branko Staniša

Povjerenstvo za ocjenu disertacije:

Red. prof. dr. sc. Bernard Franković – predsjednik,

Red. prof. dr. sc. Nikola Ružinski, FSB Sveučilišta u Zagrebu – član,

Red. prof. dr. sc. Vladimir Medica - član,

Red. prof. dr. sc. Zmagoslav Prelec – član

Doc. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu - član

Povjerenstvo za obranu:

Datum obrane:

Datum promocije:

Rad je pohranjen na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.

(232 stranica, 70 slika, 27 tablica, 196 bibliografskih podataka, hrvatski jezik)

**Code: DD**

**No.:**

**UDK:**

## **BIODIESEL PRODUCTION PROCES INTENSIFICATION USING CAVITATION**

Mustapić Nenad

University of Rijeka  
Faculty of Rijeka  
Croatia

**Key words:** hydrodynamic cavitation, soap stock, biodiesel production

**Abstract:** This dissertation is focused on studying the possibility of intensifying the two-stage biodiesel production from raw materials with a high portion of free fatty acids using hydrodynamic cavitation. Experimental investigations were performed in a specially designed hydrodynamic cavitation pilot unit. It has been experimentally proven that hydrodynamic cavitation is an efficient process which enables the intensification of the chemical reaction of the esterification of free fatty acids with methanol and sulfuric acid as a catalyst. It is important to choose proper characteristics of the cavitation orifice plate and operating features of fluid flow (size of cavitation coefficient and pressure head before the orifice plate).

The thesis has not been published.

Mentor: Professor Branko Staniša, D. Sc.

Reviewers:

Professor Bernard Franković, D. Sc.

Professor Nikola Ružinski, D.Sc., FSB, University of Zagreb

Professor Vladimir Medica, D. Sc.

Professor Zmagoslav Prelec, D. Sc.

Assistant Professor Aleksandra Anić Vučinić, D. Sc. GF, University of Zagreb

Examiners:

Presentation:

Degree conferred:

This thesis is deposited in the Library of the Faculty of engineering of the University of Rijeka. (232 pages, 70 pictures, 27 tables, 192 references, croatian language)