

# Pročišćavanje piro ulja iz otpadnih guma

---

**Kamenar, Valentina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:569101>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-24**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Kamenar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Kamenar

**PROČIŠĆAVANJE PIRO ULJA IZ  
OTPADNIH GUMA**

ZAVRŠNI RAD

*Voditelj rada:* prof.dr.sc. Aleksandra Sander

*Članovi ispitnog povjerenstva:* prof.dr.sc. Aleksandra Sander

doc.dr.sc. Krunoslav Žižek

prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof.dr.sc. Aleksandri Sander, na izabranoj temi te na strpljenu i svojoj pomoći oko ovog završnog rada.*

*Također, zahvaljujem se svim djelatnicima INA-e na susretljivosti, pruženoj pomoći i savjetima pri odradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima na svojoj podršci koju su mi pružali.*

## SAŽETAK:

### PROČIŠĆAVANJE PIRO ULJA IZ OTPADNIH GUMA

Ekstrakcija je toplinski separacijski proces koji se koristi u raznim industrijskim granama zbog blagih uvjeta provedbe procesa. U većini slučajeva koriste se organska otapala koja često predstavljaju ekološki problem, zbog čega se kontinuirano radi na razvoju različitih novih, ekološki prihvatljivih otapala. Istraživanja su pokazala da ekološki prihvatljiva niskotemperaturna eutektička otapala mogu biti adekvatna zamjena hlapivim organskim otapalima.

Cilj ovog rada bio je pročistiti pirolitičko ulje pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Sirovo pirolitičko ulje, koje se dobiva pirolizom otpadnih guma, sadrži nečistoće i zagađujuće elemente koje je potrebno ukloniti. U tu svrhu, pripremljena su četiri različita eutektička otapala (dva na bazi kolin klorida i dva na bazi kalijeva karbonata) koja su se miješala sa pirolitičkim uljem u različitim omjerima. Tražilo se pogodno otapalo koje bi učinkovito, s minimalnom količinom, pročistilo pirolitičko ulje. To uključuje smanjenje kiselosti, količine vode, sumpora, klora i dušika.

Rezultati pokazuju da otapala na bazi kolin klorida nisu pogodna za pročišćavanje pirolitičkog ulja. S druge strane, otapala na bazi kalijeva karbonata, pokazala su se vrlo uspješnima. Ova eutektička otapala pokazala su veliku efikasnost u snižavanju zagađujućih elemenata, osim u snižavanju sumpora čija je količina ostajala ista.

Sa ekonomskog i ekološkog gledišta, DES4 u omjeru 0,1:1 prema pirolitičkom ulju pokazao se najboljim i najisplativijim. Razlog tome je korištenje vrlo male količine otapala za uspješno pročišćavanje pirolitičkog ulja.

Ključne riječi: ekstrakcija, niskotemperaturna eutektička otapala, pirolitičko ulje

## **ABSTRACT:**

### **PURIFICATION OF PYROLYSIS OIL FROM WASTE TIRES**

Extraction is a thermal separation process which is used in various industries due to its mild process conditions. The most commonly used solvents are volatile organic solvents, which often represent an environmental problem. In order to make the process environmentally friendly, many investigations are devoted to the development of new solvents. Studies have shown that environmentally acceptable deep eutectic solvents can be an adequate replacement for volatile organic solvents.

The goal of this work was to purify pyrolysis oil using deep eutectic solvents. Crude pyrolysis oil, obtained by the pyrolysis of waste tires, contains impurities and polluting elements that need to be removed. For this purpose, four different eutectic solvents (two choline chloride based and two potassium carbonate based solvents) were prepared which were mixed with pyrolytic oil in various ratios. A suitable solvent was required to efficiently, with a minimum amount, purify the pyrolysis oil. This includes reducing acidity, amount of water, sulfur, chlorine and nitrogen.

The results show that choline chloride based solvents are not suitable for purification of pyrolysis oil. On the other hand, potassium carbonate based solvents proved to be very successful. These eutectic solvents have shown great efficiency in reducing polluting elements, except in reducing sulfur whose amount has remained the same.

From an economic and ecological point of view, DES4 in a ratio of 0.1: 1 to pyrolytic oil proved to be the best and most cost-effective. The reason for this is the use of very small amounts of solvent for the successful purification of pyrolysis oil.

Key words: extraction, deep eutectic solvents, pyrolysis oil

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. PIROLITIČKO ULJE .....	3
2.1.1. Sastav .....	3
2.1.2. Spojevi .....	4
2.1.3. Modifikacija .....	5
2.2. IONSKE KAPLJEVINE .....	6
2.2.1. Niskotemperaturna eutektička otapala .....	6
2.2.1.1. Priprava .....	7
2.2.1.2. Svojstva .....	9
2.3. EKSTRAKCIJA .....	11
2.3.1. Kapljevinska ekstrakcija .....	11
2.3.1.1. Odabir otapala .....	13
2.3.1.2. Utjecaj polarnosti .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI .....	16
3.2. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA .....	19
3.3. EKSTRAKCIJA .....	20
3.4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA .....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. NISKOTEMPERATurna EUTEKTIČKA OTAPALA .....	26
4.2. EKSTRAKCIJA .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	34
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	35
7. LITERATURA .....	36
8. ŽIVOTOPIS .....	38

## 1.UVOD

Energetska kriza i zagađenje okoliša glavni su problemi u današnje vrijeme zbog brzog rasta populacije i brze industrijalizacije. Širom svijeta, postoje inicijative za zamjenu fosilnog benzina i dizelskog goriva alternativnim gorivima kako bi se reducirale štetne emisije u okoliš te smanjila ovisnost zemalja o uvozu nafte. Otpadna guma je jedan od materijala od kojeg se može proizvesti alternativno gorivo jer predstavlja potencijalno vrijedan izvor energije, sirovina i kemikalija. Tijekom godina korištene su različite metode recikliranja guma, ali sve imaju značajne nedostatke i ograničenja. Neki od nedostataka su visoka cijena koštanja samog procesa jer guma nije niti taljiva niti topiva te u sebi sadrži elemente poput čađe, čeličnih žica i ostalih manjih komponenata. Nadalje, mnoge metode recikliranja zahtijevaju posebne uvijete provedbe, zagađuju okoliš i daju proizvode niske kvalitete. Piroliza se može smatrati nekonvencionalnom metodom za recikliranje guma. Piroliza je toplinska razgradnja organskog materijala pri povišenoj temperaturi u odsutnosti kisika. Produkti pirolize otpadnih guma su pirolitičko ulje, pirolitički plin i čađa. U ovom radu, veliki naglasak stavlja se na pirolitičko ulje koje se može koristiti kao gorivo ili dodatak gorivu. Sirovo pirolitičko ulje sadrži nečistoće i mnoge štetne tvari koje mogu imati negativne utjecaje na živa bića i okoliš. Ti se učinci mogu ukloniti pročišćavanjem pirolitičkog ulja raznim otapalima.

U mnogim industrijskim procesima primjenjuje se velika količina hlapljivih i zapaljivih organskih otapala koja se dobivaju iz neobnovljivih sirovina. Budući da Direktiva Europske Unije o industrijskim emisijama (2010/75/EU) izričito zahtijeva ograničenje emisije određenih hlapljivih organskih spojeva, kao i ostalih značajnih onečišćivača zraka (EU, 2010), u razvoju zelenih tehnologija posebna pažnja usmjerena je ka razvoju novih, ekološki prihvatljivih otapala koja bi također zadovoljila i tehnološke te ekonomske zahtjeve. Tijekom proteklog desetljeća ionske kapljevine i niskotemperaturna eutektička otapala intenzivno se istražuju s ekološkog, tehnološkog i ekonomskog gledišta kao zamjena za tradicionalna organska otapala. Eutektička otapala su netoksična i okolišno prihvatljiva otapala, lako se sintetiziraju iz biorazgradivih komponenti i pokazuju brojne prednosti u odnosu na konvencionalna organska otapala, što ih čini pogodnim otapalima za uklanjanje nečistoća iz pirolitičkog ulja.

Sirovo pirolitičko ulje sadrži razne nečistoće i zagađujuće elemente koji se mogu ukloniti ekstrakcijom. Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću otapala. Da bi se pirolitičko ulje moglo



koristiti kao gorivo ili u neku drugu svrhu, potrebno mu je smanjiti kiselost, količinu vode, sumpora, klora i dušika. Postoji više vrsta eutektičkih otapala, ovisno o komponentama od kojih se sastoji. Potrebno je pronaći pogodno otapalo koje bi najbolje pročistilo pirolitičko ulje, pritom koristeći minimalnu količinu otapala.

U ovom radu pripremljena su različita eutektička otapala koja su se kasnije koristila za pročišćavanje pirolitičkog ulja. Istraženo je koje je od tih eutektičkih otapala najbolje za pročišćavanje pirolitičkog ulja i u kojem omjeru.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. PIROLITIČKO ULJE

Kapljevine dobivene pirolizom guma, koje se obično nazivaju pirolitička ili piro ulja, su proizvodi tamno crvene boje koji podsjećaju na naftne frakcije (Slika 1.). U procesu pirolize (grijanje bez kisika) organska hlapiva tvar iz guma razgrađuje se na proizvode male molekulske mase, kapljevine ili plinove, koji mogu biti korisni kao goriva ili drugi izvori energije.[1] Uspješnu pirolizu guma među prvima je proveo Williams upotrebom reaktora s fiksnim postoljem i dušikom kao nosivim plinom. Dobio je oko 55% kapljevito proizvoda koji je predstavljao pirolitičko ulje. Drugi su autori radili s drugim vrstama reaktora kao što su fluidizirani reaktori i rotacijske peći.[2]



Slika 1. Sirovo pirolitičko ulje

#### 2.1.1. Sastav

Tablica 1. prikazuje svojstva pirolitičkog ulja dobivenog pri različitim temperaturama pirolize. Kapljevine nastale pirolizom složene su mješavine organskih spojeva od 5 do 20 ugljika, s velikim udjelom aromata. Imaju visoke bruto kalorijske vrijednosti ( $\sim 42 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), a sadržaj dušika i sumpora im je oko 0,5 % odnosno 1,4 %, ovisno o uvjetima procesa.[1] Bruto kalorična vrijednost slična je lakom loživom ulju i odražava potencijal ulja da se koristi kao tekuće gorivo. Sadržaj fluora i klora u uljima je značajno visok i može imati posljedice na emisije u okolišu pri izgaranju. Sadržaj vlage je nizak, ali još uvijek značajan. Temperatura paljenja tekućeg goriva je temperatura na kojoj ulje počinje razvijati pare dovoljne količine da

bi se stvorila zapaljiva smjesa sa zrakom. Temperatura je indirektna mjera hlapljivosti i služi kao pokazatelj opasnosti od požara povezanih sa skladištenjem i primjenom goriva. Pirolitička ulja imaju temperaturu paljenja u rasponu od 14 do 18 °C, što je nisko u usporedbi s naftnim pročišćenim gorivima, na primjer, kerozin ima minimalnu potrebnu temperaturu paljenja od 23 °C, dizel gorivo 75 °C i loživo ulje 79 °C. Niske temperature paljenja ulja iz gume nisu iznenađujuće jer ulje predstavlja nepročišćeno ulje s mješavinom komponenata koje imaju široki raspon destilacije.[3] Sirovo pirolitičko ulje ima veću viskoznost i sadržaj sumpora u usporedbi s dizelskim gorivom. Sumpor koji se nalazi u pirolitičkom ulju uglavnom potječe iz procesa vulkanizacije guma, gdje se koristi za poprečno povezivanje polimernih lanaca unutar gume, te također očvršćava i sprječava pretjeranu deformaciju na povišenim temperaturama. Pirolitička ulja su također lakša od dizela, ali teža od nafte. Pročišćeno ulje ima svijetlo žućkastu boju u usporedbi s tamnom crvenom bojom sirovog ulja.[2,4,5]

Tablica 1. Svojstva pirolitičkog ulja dobivenog pri različitim temperaturama pirolize[3]

Svojstva	Temperatura pirolize guma					
	450	475	500	525	560	600
<b>Ugljik (%)</b>	85,6	84,6	84,9	87,1	86,1	87,9
<b>Vodik (%)</b>	10,4	11,2	10,2	9,1	10	10,1
<b>Dušik (%)</b>	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5
<b>Sumpor (%)</b>	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3
<b>Fluor (ppm)</b>	80	100	140	100	140	100
<b>Klor (ppm)</b>	150	270	190	210	90	100
<b>Pepeo (%)</b>	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
<b>Kisik (%)</b>	2,0	2,2	3,1	1,8	2	0,1
<b>Sadržaj vlage (%)</b>	2,8	3,0	4,4	4,2	4,4	4,6
<b>Temperatura paljenja (°C)</b>	14	15	15	17	18	18
<b>Bruto kalorijska vrijednost (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>	42,6	42,9	42,1	42,4	42,1	41,2

### 2.1.2. Spojevi

Postotak aromata, alifata, dušičnih spojeva i benzotiazola također su određeni u pirolitičkom ulju na različitim radnim temperaturama procesa pirolize. Postotak aromata iznosi od 34,7 do 75,6 % kada radna temperatura varira između 300 °C i 700 °C, dok je postotak alifata od 19,8

do 59,2 %.[6] Oko 30 % takvih tekućina je lako destilirana frakcija s vrelištem (70-210 °C) u opsegu komercijalnog benzina, a oko 60 % njih imaju raspon točke vrelišta (150-370 °C) tipične za dizelsko ulje. Elementarni sastav H/C atomskog omjera iznosi oko 1,4, što može biti pokazatelj da su takva ulja mješavina aromatskih i alifatskih spojeva. Ovo je logično jer je glavna polimerna komponenta automobilske gume stiren-butadien, koja ima i aromatsku strukturu (koja je od stiren ponavljajuće jedinice) i alifatsku strukturu (koja je od butadien ponavljajuće jedinice). Visoki udio aromata u uljima pripisuje se rekombiniranim reakcijama koje se odvijaju između alifatskih i aromatskih slobodnih radikala, kao i cikliranje alifatskih lanaca. S druge strane postotak dušičnih spojeva je prilično nizak. Podrijetlo dušičnih spojeva može biti prisutnost neke nitrilne gume (akrilonitril butadiena guma) pomiješane s glavnom komponentom (stiren butadien) gume. [1] Bilo je nekoliko predloženih primjena za ulje gume, no glavna uporaba je zamjena za konvencionalna goriva i kemijske sirovine. Da bi se pirolitičko ulje gume natjecalo s naftnim derivatima treba odrediti ponašanje goriva u usporedbi s takvim gorivima. Osim upotrebe kao goriva, pokazalo se da su ulja potencijalni izvor lakih aromata kao što su benzen, toluen i ksilen, koji postižu veću tržišnu vrijednost od sirovog ulja. Slično tome, ulja su pokazala da sadrže limonen, proizvod visoke vrijednosti koji se koristi u industrijskim primjenama uključujući formulaciju industrijskih otapala, smola i adheziva, kao disperzijski agens za pigmente, kao miris proizvoda za čišćenje i kao ekološki prihvatljivo otapalo.[3]

Tablica 2. Vrste spojeva u pirolitičkom ulju[1]

<b>Temperatura pirolize (°C)</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>
<b>Aromati</b>	34,7	59,3	62,4	75,6	57,4
<b>Alifati</b>	59,2	34,9	31,6	19,8	37
<b>Dušićni spojevi</b>	4,5	3,7	4,2	2,6	3,8
<b>Benzotiazol</b>	1,6	2,1	1,8	2,0	1,8

### 2.1.3. Modifikacija

Modifikacija sirovog pirolitičkog ulja uključuje tri faze:

- 1) uklanjanje vlage,
- 2) odsumporavanje,
- 3) vakuum destilacija.

Početno pirolitičko ulje zagrije se do 100 °C da bi se uklonila vlaga. Sirovo pirolitičko ulje bez vlage sadrži nečistoće, čestice ugljika i čestice sumpora. Za odsumporavanje koristi se poznati volumen koncentrirane sumporne kiseline (8 %). Postupak vakuumske destilacije provodi se kako bi se razdvojio lakši i teži dio ugljikovodičnog ulja. Destilirano pirolitičko ulje ima iritirajući miris poput kiseline. Miris se može smanjiti dodavanjem nekih sredstava za maskiranje ili sredstava za uklanjanje mirisa. Isto tako, nađeno je da destilirano pirolitičko ulje ima oko 7% veću toplinsku vrijednost od sirovog pirolitičkog ulja. To je zbog uklanjanja nečistoća, vlage, ugljika, sumpora i sedimenata.[6]

## **2.2. IONSKE KAPLJEVINE**

Ionske kapljevine (eng. *Ionic liquids*, IL) su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju s talištem nižim od 100 °C. Sastoje se od kationa koji se sastoji od baze, s jednim ili više bočnih supstituiranih alkilnih lanaca i aniona. Vrsta i struktura kationa i aniona te njihova kombinacija utječu na svojstva ionske kapljevine, a time i mogućnost uporabe ionske kapljevine u odgovarajuće svrhe.

Atraktivna svojstva IL-ova kod sobnih temperatura čine ih pogodnim za mnoge industrijske primjene. Zbog njihove ionske prirode i velike molarne mase, IL-ovi postižu niske tlakove pare. Niska hlapljivost omogućuje zeleniju sintezu sa smanjenim utjecajima na okoliš, za razliku od hlapivih organskih otapala. Njihova niska molarna gustoća čini njihove fizikalno-kemijske osobine posebno osjetljive na onečišćenja ili aditive. Osim toga, ionske kapljevine su u kapljevitom stanju u širokom rasponu temperatura, vrlo su selektivne te posjeduju sposobnost otapanja različitih organskih i anorganskih spojeva i manju toksičnost. Nemješljive su s mnogim organskim otapalima; štoviše, svojstva otapanja ionskih kapljevina mogu se podesiti za određenu primjenu mijenjanjem anion-kation kombinacija.

Glavna prepreka širokoj uporabi IL-ova u industriji je njihova visoka cijena sinteze u usporedbi s konvencionalnim otapalima. Zelena alternativa za tradicionalne ionske kapljevine bi se sastojala od biorazgradivih komponenata i pokazivala visoku toplinsku i kemijsku stabilnost. Niskotemperaturna eutektična otapala su jedna od takvih alternativa.[7]

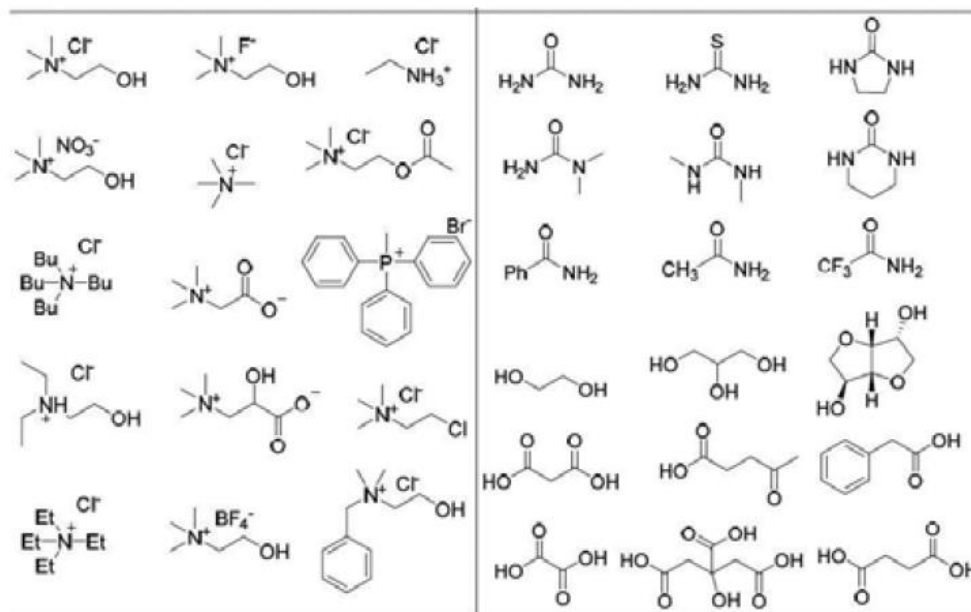
### **2.2.1. Niskotemperaturna eutektička otapala**

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES) su mješavine soli i spojeva donora vodikovih veza (eng. *Hydrogen bond donor*, HBD) kao što su alkoholi, kiseline, halogenidi, amini, aminokiseline i mnogi drugi.[7] Abbott i suradnici prvi put spominju eutektička otapala 2001. godine, a 2003. godine ističu brojne prednosti pripreve

eutektičkih otopina uree i raznih kvaternih amonijevih soli, kao što su stabilnost otopine, biorazgradivost te mogućnost prilagodbe otapala različitim primjenama. Od tada se eutektička otapala počinju razmatrati kao alternativa ionskim kapljevinama, eksponencijalno se povećava broj radova vezanih uz njihovu fizikalno-kemijsku karakterizaciju i širi se mogućnost njihove primjene. Pripravljena otapala često su biorazgradiva, stabilnija, nisu hlapljiva, manje su toksična prema okolišu i ljudima te je njihova izravna upotreba u proizvodnji moguća bez dodatnog pročišćavanja. Također, cijena ovih otapala je usporediva s organskim otapalima što ih čini zanimljivim i sa ekonomskog aspekta.[8]

### 2.2.1.1. Priprava

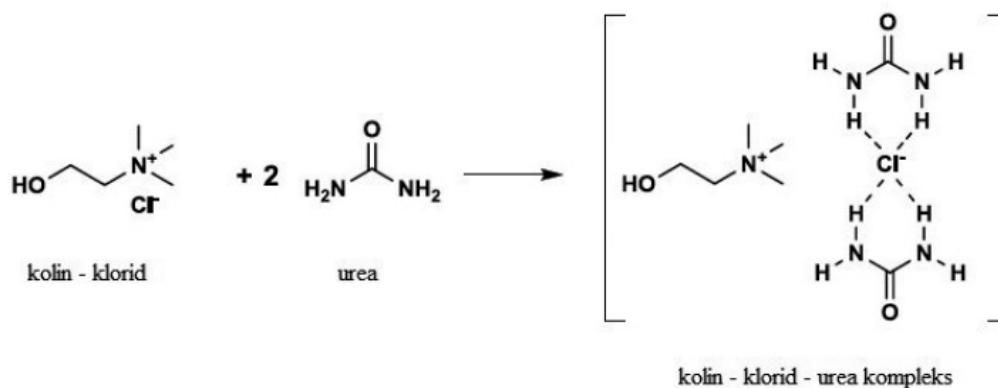
Uobičajeno, niskotemperaturna eutektička otapala pripravljaju se iz soli na bazi amonijaka ili fosfonija. Ove soli se kombiniraju u različitim omjerima s različitim vrstama HBD-a kao što su: alkoholi, karboksilne kiseline, esteri, eteri, amidi i hidratne metalne soli klorida, nitrata i acetata. Osim toga, kasnije su nađeni i DES-ovi bazirani na metalnim halidima.[7] Slika 2. pokazuje primjere najčešće korištenih organskih soli i HBD-a za pripravu DES-ova.



Slika 2. Primjeri najčešće korištenih organskih soli i HBD-a za pripravu DES-ova

Najčešće se pripravljaju postupkom blagog zagrijavanja gdje se točno određena masa komponenata izvaže te se sa ili bez dodatka vode zagrijava uz miješanje na temperaturi do 100 °C, 30 do 240 minuta dok se ne formira bistra kapljevina. Molarni omjer komponenata i temperatura taljenja ovise o kemijskoj prirodi komponenata eutektičkog otapala. Vrijeme

potrebno za dobivanje kapljevito otapala iz krutih i kapljevityh komponenata takoder varira te se ono mijenja s obzirom na tip komponenata i udio vode unutar otapala.



Slika 3. Predložena shema kojom nastaje eutektičko otapalo ChCl:urea (1:2)

U pripravi eutektičkih otapala široku primjenu ima kolin klorid (ChCl), organska sol, koja ulazi u interakciju s jeftinim i lako dostupnim donorima vodika (urea, glicerol, polioli iz ugljikohidrata ili karboksilne kiseline dobivene iz različitih izvora). Na Slici 3. prikazan je način dobivanja eutektičkog otapala ChCl:urea (1:2). Kolin klorid zadovoljava karakteristike ekonomičnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti te predstavlja kvaternu amonijevu sol koja se može ekstrahirati iz biomase ili sintetizirati iz fosilnih goriva. Iako je kolin klorid najčešća amonijeva sol koja se koristi u sintezi eutektičkih otapala, zbog svoje niske cijene i biorazgradivosti, i mnogi drugi halidi pogodni su za njihovo dobivanje. Razmatrajući osnovnu formulu  $[R_1R_2R_3R_4N^+]X^-$  i mijenjajući alkilne grupe i/ili anion, može se dobiti velik broj različitih kvaternih amonijevih soli tj. potencijalnih komponenti eutektičkih otapala.[8]

Kao sol može se koristiti i kalijev karbonat ( $K_2CO_3$ ). Kalijev karbonat je bijela sol s talištem od 891 °C. Vrlo je topljiva u vodi (112 g/100 ml na 20 °C) gdje formira jaku alkalnu otopinu. U svom vodenom obliku kalijev karbonat se koristi za uklanjanje ugljičnog dioksida iz plina za sintezu amonijaka u industriji gnojiva.

Glicerol (1,2,3-propantriol) je netoksična, bezbojna, bez mirisa, viskozna kapljevina slatkog okusa, dobivena iz prirodnih i petrokemijskih sirovina. U DES-ovima, glicerol se uspješno koristi kao donor vodikove veze s kolin kloridom.[7]

### 2.2.1.2. Svojstva

U usporedbi s tradicionalnim organskim otapalima, DES-ovi se ne smatraju hlapljivim i zapaljivim organskim otapalima, zbog čega su prikladni za skalištenje. Sa gledišta zelene kemije, DES-ovi su još atraktivniji budući da su neki od njih biorazgradivi i kompatibilni s enzimima. Osim toga, sinteza DES-a je 100% ekonomična, jednostavna za rukovanje i nije potrebno pročišćavanje, čime se njihova komercijalna upotreba smatra izvedivom.[9]

Slično IL-ovima, DES-ovi su kemijski prikladna otapala koja se mogu dizajnirati pravilnim kombinacijama različitih kvaternih amonijevih soli (na primjer ChCl) s različitim HBD-ima. Dakle, mogu se pripremiti specifični DES-ovi različitih fizikalno-kemijskih svojstava kao što je ledište, viskoznost, vodljivost, pH itd. Neka od svojstava prikazana su u Tablici 3.

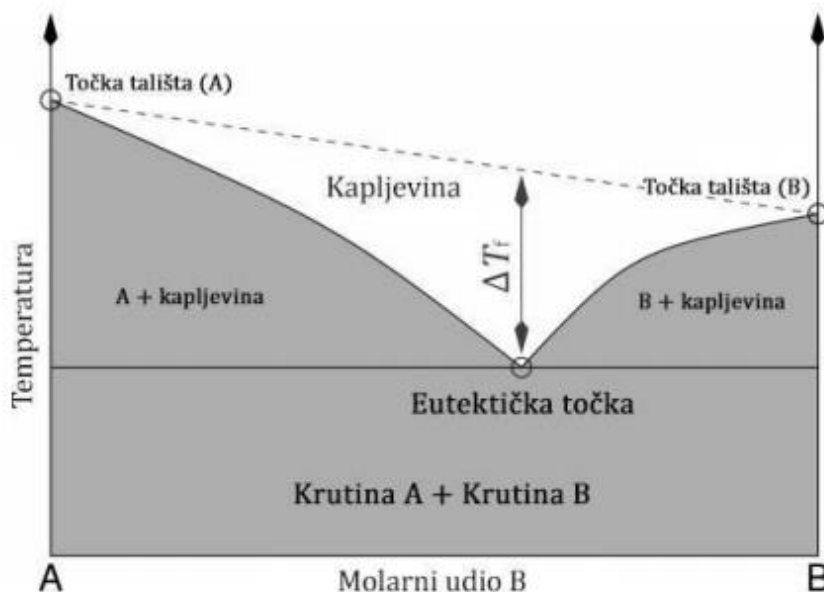
Tablica 3. Svojstva određenih DES-ova[10]

Sol	HBD	Molarni omjer	Viskoznost (Pa s)	Vodljivost (mS cm <sup>-1</sup> )	Gustoća (g cm <sup>-3</sup> )	Površinska napetost (mN m <sup>-1</sup> )
ChCl	urea	1:2	0,632	0,75	1,42	52
ChCl	etilen glikol	1:2	0,036	7,61	1,12	49
ChCl	glicerol	1:2	0,376	1,05	1,18	55,8
ChCl	malonska kiselina	1:1	0,721	0,55	/	65,7
ChCl	AlCl <sub>3</sub>	1:1	0,019	9,2	1,33	/
ChCl	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1:1	2,346	0,37	/	77,3

#### Talište (Tf)

Prema već spomenutom, eutektička smjesa nastaje miješanjem dviju krutina (najčešće kvaterne amonijeve soli i donora vodikove veze) visokih temperatura tališta u definiranom molarnom omjeru, uz zagrijavanje. Taljenjem krutina nastaje nova smjesa, kapljevitog stanja pri sobnoj temperaturi, s izrazito niskim talištem. Eutektičke smjese najčešće imaju tališta ispod 150 °C.[9] Fazni dijagram eutektičkih smjesa dan je Slikom 4.  $\Delta T_f$  je razlika u talištima idealne i eutektičke smjese. Iz faznog dijagrama je vidljivo kako će idealna smjesa komponenata A i B imati veće talište upravo za  $\Delta T_f$  od eutektičke točke, koja u stvarnosti nastaje kada se pomiješaju čiste A i B komponente pri danom molarnom omjeru.





Slika 4. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese[10]

#### Gustoća

Gustoća je jedno od najvažnijih fizičkih svojstava za otapalo. Većina DES-ova pokazuje veće gustoće od vode. Ona ovisi o strukturi i smanjuje se s povećanjem temperature, kao i s povećanjem količine vode koju sadrži. Osim toga, odnos organske soli i donora vodikove veze u eutektičkom otapalu također utječe na gustoću. Tako, dodatak  $\text{ChCl}$  glicerolu rezultira smanjenjem gustoće. Gustoća eutektičkih otapala najčešće se nalazi između  $1,1$  i  $2,4 \text{ g cm}^{-3}$ .

#### Viskoznost

Većina DES-ova pokazuje relativno visoke viskoznosti ( $> 0,1 \text{ Pa s}$ ) na sobnoj temperaturi. Visoka viskoznost DES-ova često se pripisuje prisutnosti jakih vodikovih veza između svake komponente, koja rezultira nižom mobilnošću slobodnih molekula unutar DES-a. U slučaju DES-ova koji se sastoji od sustava  $\text{ChCl}$ -glicerol, povećanje molarnog omjera  $\text{ChCl}$ /glicerola rezultira smanjenjem viskoznosti DES-a. Na primjer, pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , viskoznosti smjesa  $\text{ChCl}$ -glicerola s molarnim omjerom 1: 4, 1: 3, 1: 2 bila su  $0,503$ ,  $0,450$  i  $0,376 \text{ Pa s}$ . Ovo drastično smanjenje viskoznosti nakon dodavanja  $\text{ChCl}$  pripisuje se djelomičnom pucanju vodikovih veza. Porastom temperature, viskoznost niskotemperaturnih eutektičkih otapala se smanjuje. Zbog potencijalne primjene kao zelenih medija, vrlo je poželjan razvoj DES-ova s niskim viskoznostima.

## Ionska vodljivost

Zbog njihovih relativno visokih viskoznosti, većina DES-ova pokazuje nisku ionsku vodljivost (niže od  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  pri sobnoj temperaturi). Općenito vodljivost DES-ova znatno se povećava s temperaturom jer dolazi do smanjenja viskoznosti DES-a.[9]

## pH

Eutektička otapala, u kojima su komponente šećeri i kolin klorid, imaju neutralan pH. Kemijska svojstva donora vodikove veze imaju velik utjecaj na kiselost dobivenog DES-a. Kada se glicerol koristi kao donor vodikove veze pH je neutralan, dok primjena trikloracetamida uzrokuje snižavanje pH vrijednosti na 2,5 pH jedinica na temperaturi od 20 °C. [11]

## Stabilnost

Kemijska struktura donora i akceptora vodikove veze znatno utječe na formiranje i stabilnost eutektičkog otapala. Otapalo je stabilno ukoliko kroz dulje vrijeme ne dolazi do pojave kristalnog taloga. Također, na stabilnost eutektičkog otapala mogu utjecati i različiti omjeri komponenata. Primjerice, pripravljena eutektička otopina glukoze i kolin klorida biti će stabilna kada se pomiješaju u molarnom omjeru 2:5, ali u molarnim omjerima 2:1, 1:1 ili 1:4 u nastaloj bistroj tekućini s vremenom se postupno pojavljuje kristalni talog.[7]

## **2.3. EKSTRAKCIJA**

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Najčešće se koristi kada se separacija ne može provesti destilacijom; kod niske ili bliske hlapivosti komponenti, toplinski osjetljivih komponenti i kada je otopljena komponenta prisutna u vrlo maloj količini.

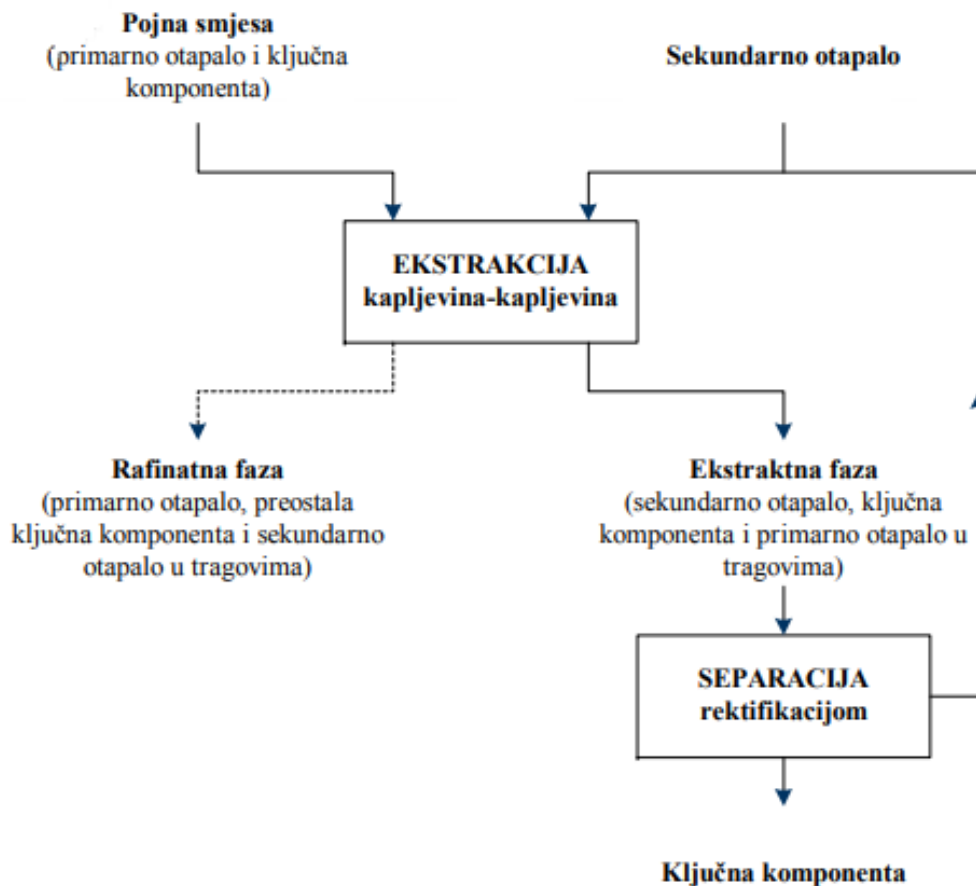
### **2.3.1. Kapljevinska ekstrakcija**

Kapljevinska ekstrakcija je separacijski proces kod kojeg se kapljevita smjesa separira kontaktiranjem sa sekundarnim otapalom. Razdvajanje smjese se temelji na raspodjeli otopljene komponente između dviju kapljevina koje se međusobno ne miješaju. Pri tome smjesa koja se separira predstavlja jednu fazu, selektivno otapalo drugu fazu, a otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Ove dvije kapljevine dovode se u bliski kontakt, a prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene komponente kroz granicu faza. Do separacije faza dolazi na temelju različitih gustoća faza. Selektivno otapalo koje je nakon ekstrakcije obogaćeno otopljenom komponentom naziva se ekstraktna faza, a faza koju je

potrebno pročitati te je nakon ekstrakcije osiromašena otopljenom komponentom, naziva se rafinatna faza. Shema postupka ekstrakcije prikazana je na Slici 5. Nakon ekstrakcije, iskorišteno selektivno otapalo potrebno je regenerirati, stoga nakon ekstrakcije uvijek slijedi destilacija.

Raspodjela tvari među fazama ovisi o topljivosti komponente u dva otapala. Separacija se odvija u sljedećim stupnjevima:

- 1) Dovođenje pojne smjese i selektivnog otapala u bliski kontakt
- 2) Separacija nastalih faza
- 3) Uklanjanje i regeneracija otapala iz ekstraktne faze



Slika 5. Shema postupka ekstrakcije i rektifikacije sekundarnog otapala[12]

Za opisivanje raspodjele otopljene tvari između dva otapala koja se međusobno ne miješaju, upotrebljavaju se dvije osnovne veličine: koeficijent raspodjele (distribucije) i omjer raspodjele (distribucijski omjer).

## Koeficijent raspodjele

Koeficijent raspodjele je konstanta ravnoteže koja opisuje raspodjelu otopljene tvari između dva otapala koja se međusobno ne miješaju. Na primjer, miješanjem vodene otopine u kojoj je otopljena organska tvar A s nekim organskim otapalom kao što je heksan, dolazi do brzog uspostavljanja ravnoteže koja se može opisati jednadžbom:



Oznake (aq) i (org) označavaju vodenu i organsku fazu. Idealno je kada je omjer aktivnosti tvari A u dvije faze stalan i neovisan o ukupnoj količini tvari A. To znači da je pri bilo kojoj zadanoj temperaturi

$$Kd = \frac{[A(org)]}{[A(aq)]} \quad (2)$$

gdje je konstanta ravnoteže Kd koeficijent raspodjele. Izrazi u zagradama su isključivo aktivnost tvari A u dva otapala.[13] Koeficijent razdiobe Kd ovisi o temperaturi i pH, a može se definirati za par bilo kojih otapala koja se ne miješaju. Budući da su organski spojevi općenito topljiviji u organskim otapalima nego u vodi, njihovi koeficijenti razdiobe u pravilu su veći od 1.[14]

## Omjer raspodjele

Omjer raspodjele, D, nekog analita definira se kao omjer koncentracija u dva otapala koja se međusobno ne miješaju. Za jednostavan sustav, poput onog opisanog jednadžbom (1), omjer raspodjele je istovjetan koeficijentu raspodjele. Međutim, u složenijim se sustavima dvije veličine mogu znatno razlikovati. Primjerice, za raspodjelu masne kiseline HA između vode i dietiletera može se pisati

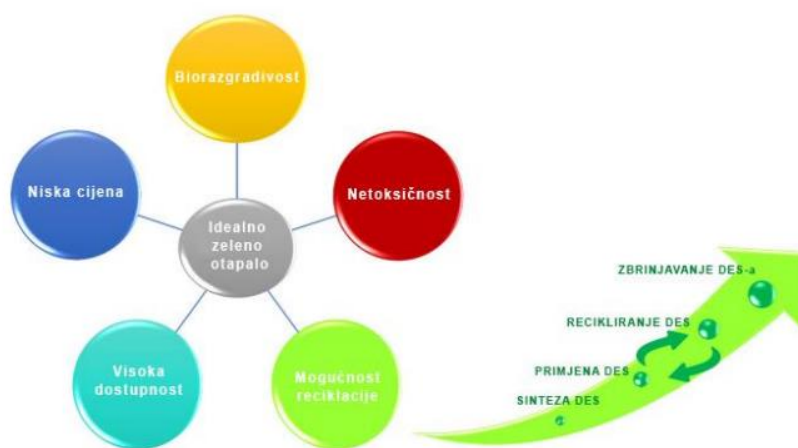
$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \quad (3)$$

gdje su  $c_{org}$  i  $c_{aq}$  molarne koncentracije HA u dvjema fazama.[13]

### 2.3.1.1. Odabir otapala

Kapljevina koja se koristi kao selektivno otapalo nikada ne posjeduje sva svojstva pogodna za ekstrakciju, stoga je potreban kompromis pri odabiru pogodnog otapala (Slika 6.). Najvažnija svojstva kojima se mora obratiti pozornost su selektivnost, regeneracija, koeficijent raspodjele i gustoća. Selektivnost govori o efikasnosti separacije i mora biti veća od 1, jer u suprotnom ekstrakcija nije moguća. Nakon upotrebe, otapalo se mora regenerirati te zbog toga ne smije

stvarati azeotrop sa otopljenom komponentom. Poželjno je da relativna hlapivost bude što veća, a latentna toplina isparavanja što je moguće manja. Radi lakšeg razdvajanja faza, razlika gustoća faza mora biti što je moguće veća. Međufazna napetost mora biti velika kako bi se osigurali uvjeti za koalescenciju kapljica koja pogoduje ekstrakciji. Otopalo mora biti jeftino, neotrovno i nezapaljivo. Mora imati malu viskoznost, točku leđišta i tlak para za dobar prijenos tvari i topline te za lakše rukovanje i skladištenje. Uz to, mora biti kemijski stabilno i inertno na druge komponente.[12]



Slika 6. Kriteriji idealnog zelenog otapala i životni ciklus eutektičnog otapala[15]

### 2.3.1.2. Utjecaj polarnosti

Kada se dvije otopine, pripravljene s otapalima koja se međusobno ne miješaju, dovedu u međusobni kontakt, otopljena tvar iz jedne i druge faze raspodijelit će se između faza u skladu s pojedinačnim koeficijentima odjeljivanja. Osobine pojedinog otapala zbog koji se međusobno ne miješaju, definiraju njihovu različitost. Ukoliko je otopljena komponenta topljiva u sekundarnom otapalu doći će do prijenosa tvari iz jedne faze u drugu. Voda je polarno otapalo. Svaka je molekula vode mali električni dipol. Pozitivan kraj jedne molekule veže se za negativan kraj druge molekule. Voda kao otapalo pruža povoljno okruženje za otapanje drugih polarnih molekula ili iona. Ioni se u ovoj vrsti otapala stabiliziraju koristeći se suprotno nabijenim krajem molekula otapala. Polarna otapala karakterizira velika dielektrična konstanta (permitivnost),  $\epsilon_r$ .

U nepolarnim otapalima električni je naboj ravnomjernije raspoređen kroz molekulu, primjerice u molekuli benzena. U nepolarnim se otapalima bolje otapaju nepolarne molekule

nego polarne molekule. Zbog navedene raspodjele električnog naboja kod molekula nepolarnog otapala, u njima su soli praktički netopljive.

Zbog slabe topljivosti nepolarnih otapala u polarnim i obrnuto, polarna i nepolarna otapala međusobno se ne miješaju. Praktički, što je veća razlika između dielektričnih konstanti dvaju otapala, to će biti manji udio jednog otapala u drugome nakon što se pomiješaju te uspostavi ravnotežno stanje. [16]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio obuhvaća pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala različitog sastava i kiselosti, koje su se pripravile na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Nakon toga slijede pokusi u kojima se mijenja maseni omjer otapala (DES-a) i sirovine (pirolitičkog ulja) sa svrhom smanjenja kiselosti, količine vode, sumpora, klora i dušika. Cilj eksperimenta je pročistiti piro ulje od prethodno navedenih elementa koristeći minimalnu količinu otapala.

#### 3.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

##### Materijali

Za pripravu eutektičkih otapala i ekstrakciju korištene su sljedeće kemikalije:

- kolin klorid,
- glicerol,
- kalij karbonat,
- etilen glikol.

##### Instrumenti

- Mješalica s grijačem-Tehtnica Rotamix 550 MMH



Slika 7. Tehtnica Rotamix 550 MMH

- Centrifuga-Normalab NCP Tech



Slika 8. Normalab NCP Tech

- Tehnička vaga-Mettler PN1210



Slika 9. Mettler PN1210

- NMR-  $^1\text{H}$  NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker Avance 300 koji radi pri jakosti magnetnog polja od 7,05 T. U 5 mm cjevčicama otopljeno je 0,2 ml uzorka u 0,5 ml deuteriranog kloroforma,  $\text{CDCl}_3$  (proizvođača Sigma Aldrich) koji je sadržavao 0,03% tetrametilsilana (TMS) kao unutarnjeg



standarda. Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31 s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznosio je 32768, a digitalna rezolucija bila je 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10 s.



Slika 10. Bruker Avance 300

- Rotacijski isparivač-IKA RV 10



Slika 11. IKA RV 10

- Vakuum sušionik



Slika 12. Vakuum sušionik

### 3.2. PRIPRAVA NISKOTEMPERATURNIH EUTEKTIČKIH OTAPALA

Sve kemikalije za pripremu korištene su bez prethodnog pročišćavanja, a njihova odvaga provodila se na analitičkoj vagi. Pripremljena su četiri otapala čiji je sastav i maseni omjer prikazan u Tablici 4.

Tablica 4. Sastav i molarni omjer DES-ova

DES	Sol	HBD	Maseni omjer
DES 1	ChCl	glicerol	1:2
DES 2	ChCl	etilen glikol	1:2,5
DES 3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	glicerol	1:6
DES 4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	etilen glikol	1:10

Komponente se najprije osuše u vakuum sušioniku 8 sati pri temperaturi od 60 °C i minimalnom tlaku. Kod postupka vaganja, prvo se u tikvicu dodaje kapljevitom komponenti (glicerol ili etilen glikol) te potom sol jer je nju lakše dozirati. Preporuča se brzo vaganje da se izbjegne pretjerano stajanje komponenti na zraku. Ove komponente su jako higroskopske te bi duljim stajanjem na zraku upile vlagu iz okoline. Izvagane komponente stave se u tikvicu s okruglim dnom koja se potom postavlja na rotacijski isparivač. Za sve komponente i omjere vrijedi isti postupak. Tikvica se na rotacijskom isparivaču vrti pod vakuumom pri 60°C otprilike tri sata. Ako se nakon tri sata ne dobije homogena smjesa, produkuje se vrijeme

vrtnje. Nakon homogenizacije, otapalo se hladi na sobnu temperaturu i prebacuje se u bočicu koja je dobro zatvorena kako bi se spriječio prodor vlage.

### 3.3. EKSTRAKCIJA

Za postupak ekstrakcije koristila su se otapala DES 1, DES 2, DES 3 i DES 4. Svako od tih DES-ova pomiješalo se sa pirolitičkim uljem u određenom omjeru (Tablica 5.).

Tablica 5. Maseni omjeri DES-a i pirolitičkog ulja

Smjesa	Maseni omjer
DES 1:pirolitičko ulje	0,25:1
DES 2:pirolitičko ulje	0,25:1
DES 3:pirolitičko ulje	0,5:1
DES 3:pirolitičko ulje	0,25:1
DES 3:pirolitičko ulje	0,1:1
DES 4:pirolitičko ulje	0,5:1
DES 4:pirolitičko ulje	0,25:1
DES 4:pirolitičko ulje	0,1:1



Slika 13. Grijanje smjese DES-a i pirolitičkog ulja na mješalici

Prije početka eksperimenta, uzorci svakog DES-a i pirolitičkog ulja uzimaju se za snimanje  $^1\text{H}$  NMR spektra. Isto tako, provjerava se rad mješalice, odnosno pri kojoj oznaci mješalice grije na  $40^\circ\text{C}$  (koristi se čaša s vodom). Zatim se na tehničkoj vagi izvažu određene količine DES-ova, odnosno pirolitičkog ulja. DES i pirolitičko ulje se pomiješaju u čaši od 250 mL, a

kod većih količina smjese koristi se čaša od 1L. Dobivena smjesa stavi se na mješalicu i podesi se temperatura na 40°C. U smjesu se uroni termometar kako bi se lakše pratila temperatura. Također se u smjesu stavi mali magnet i podesi se broj okretaja na 200 u minuti. U slučaju DES 3, koji je vrlo viskoznan, broj okretaja podesi se na 400 u minuti. Čaša se pokrije aluminijskom folijom kako bi se spriječilo vezanje vode na pirolitičko ulje. Smjesa se grije 3 sata (Slika 13.).

Nakon 3 sata, separaciji faza pristupa se na dva načina:

- 1) Smjesa se ulije u lijevak za odjeljivanje i ostavi se u digestoru preko noći (Slika 14.). Drugi dan smjesa se razdvojila u dva sloja. Gornji sloj (pirolitičko ulje) dekantira se u bočicu, a donji sloj (otapalo) ispusti se u drugu bočicu. U slučaju lošeg odvajanja faze ili loših rezultata, pristupa se drugom načinu, odnosno centrifugiranju.



Slika 14. Ekstrakcija u lijevku za odjeljivanje

- 2) Dobivena smjesa se ulije u kivete od 100 mL koje se stave u centrifugu. Korištene kivete prikazane su na Slici 15. Centrifuga se podesi na 4 min, 3000 okr/min i temperaturu od 25°C. Nakon centrifugiranja, smjesa u kivetama nalazi se u dva sloja-gornji kapljeviti sloj (pirolitičko ulje) i donji čvrsti sloj (otapalo). Ta dva sloja odijele se u posebne bočice.



Slika 15. Kivete za centrifugu

Pročišćeno pirolitičko ulje ponovno se uzima za snimanje  $^1\text{H}$  NMR spektra. Ovaj postupak vrijedi za sve omjere otapala i pirolitičkog ulja.

### 3.4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

- KISELOST

Princip metode: Ova metoda može se koristiti za indicaciju promjena koje se zbivaju u nafti pri oksidirajućim uvjetima. Bez obzira što se titracija izvodi pri definiranim ravnotežnim uvjetima, metoda nije namijenjena za mjerenje ukupnih kiselosti koje se mogu koristiti za predviđanje promjena ulja pri radnim uvjetima. Nije poznata veza između korozije i kiselinskog broja. Uzorak je otopljen u otapalu i titriran potenciometrijski alkoholnom otopinom kalijeva hidroksida, koristeći staklenu indikator elektrodu i referentnu elektrodu ili kombiniranu.

Oprema i pribor:

- Automatski titracijski sustav –848 Titrino Plus
- Solvotrode elektroda - unutrašnji dio elektrode puni se elektrolitom, 1M-3M LiCl u etanolu
- Mehanička miješalica – propelerskog tipa
- Bireta od 20 ml
- Titracijska čaša, volumena 250 mL
- Titracijsko postolje/ držač za elektrodu, miješalicu i biretu



Slika 16. Metrohm 848 Titrino Plus

- VODA-Karl Fischer

Princip metode: Uzorak se pregleda vizualno. Ako je bistar i nema kapljica vode, mehaničkih nečistoća nakon mućkanja, odvagana masa se injektira u titracijsku posudu kulometra u kojem se jod potreban za Karl Fischerovu reakciju generira na anodi. Nakon što je sva voda filtrirana, suvišak joda detektira se elektrometrijski kao točka završetka titracije i titracija se prekida. Budući da stehiometrijski jedan mol joda reagira s jednim molom vode, količina vode je proporcionalna ukupnoj integriranoj struji prema Faradejevom zakonu. Ako uzorak nije bistar, ima kapljica vode i/ili mehaničkih nečistoća nakon mućkanja, dodaje se otopina natrijeva dioktilsulfosukcinata prije homogenizacije s vodom. Odvagana masa obrađuje se kako je iznad opisano.

Instrument-kulometar bez dijafragme Mettler Toledo C30-za radno područje 1 ppm do 5 % vode.



Slika 17. Mettler Toledo C30

- SUMPOR, KLOR- Određivanje na WDXRF-u

Princip rada: Uzorak se izlaže primarnom rendgenskom zračenju iz rendgenske cijevi. Mjeri se intenzitet izlaznog zračenja (Kcps). Koncentracija traženog elementa računa se iz unaprijed definiranog kalibracijskog pravca. Valna duljina na kojoj se mjeri sumpor je  $K\alpha=0,5373$  nm, a klor  $K\alpha=0,4729$  nm.

Instrument: Valno-disperzivni X-ray spektrometar: ARL ADVANT'X+ Sequential XRF, proizvođač: Thermo



Slika 18. Thermo ARL ADVANT'X+ Sequential XRF

- DUŠIK-.određivanje na CHN analizatoru

Princip rada: Uzorak se spaljuje u atmosferi kisika, pri čemu kao produkti izgaranja nastaju CO<sub>2</sub>, vodena para (H<sub>2</sub>O) i N<sub>2</sub>. Nakon uklanjanja kisika, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O količina elementarnog N<sub>2</sub> određuje se preko ćelije toplinske vodljivosti. Koncentracija dušika u uzorku računa se iz: izmjerenog odziva detektora, vrijednosti (mas%) vezane uz odziv detektora preko kalibracijskih krivulja i mase uzorka.

Instrument: CHN 628 Carbon/Hydrogen/Nitrogen Determinator, proizvođač: Leco



Slika 19. Leco CHN 628 Carbon/Hydrogen/Nitrogen Determinator



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA

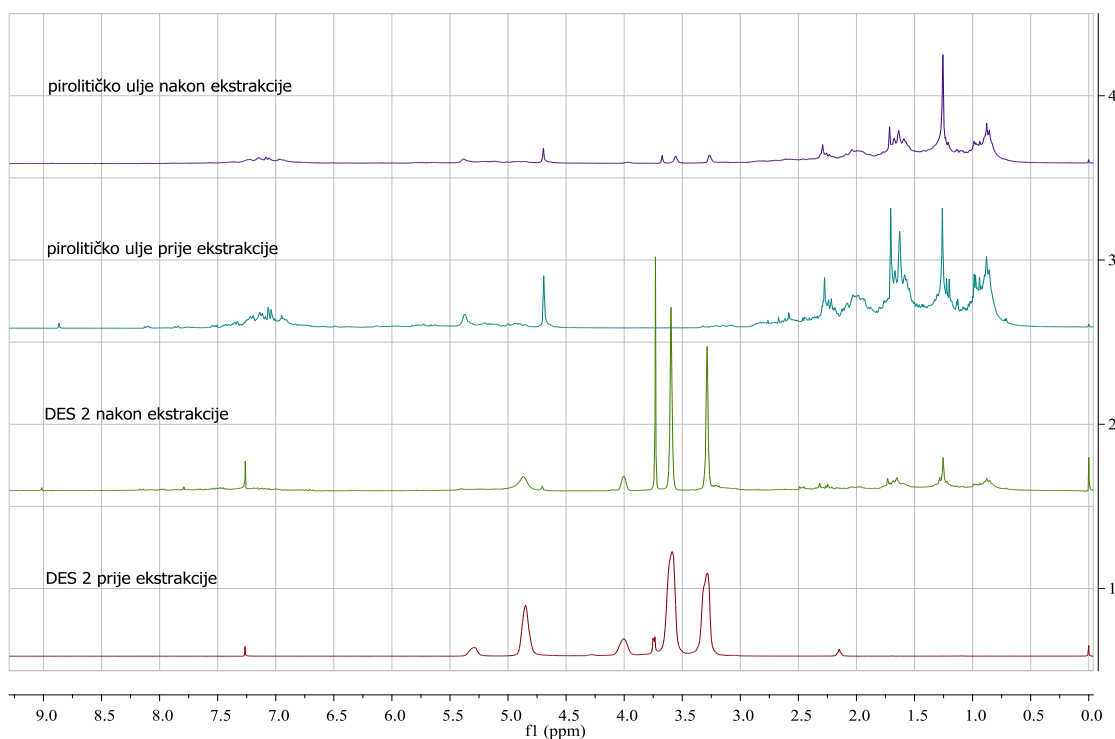
Za pripravu DES-ova korišteni su različiti maseni omjeri soli i spojeva HBD-a. Korištene soli su kolin klorid i kalijev karbonat, a HBD-i su glicerol i etilen glikol. DES-ovi su dobiveni pomoću rotacijskog isparivača koji je omogućio homogenizaciju ovih komponenti. Dobivene su četiri vrste otapala: DES 1 (kolin klorid:glicerol=1:2), DES 2 (kolin klorid:etilen glikol=1:2,5), DES 3 (kalij karbonat:glicerol=1:6) i DES 4 (kalij karbonat:etilen glikol=1:10). Na Slici 20. nalazi se primjer jednog pripremljenog DES-a, točnije DES 4. Prosječno vrijeme pripreme ovih otapala je tri sata, dok je za DES 3 bilo potrebno dulje vrijeme. Uspoređujući soli, kalijev karbonat je jeftiniji od kolin klorida, te sustav  $K_2CO_3$ -glicerol pokazuje veću bazičnost od sustava  $ChCl$ -glicerol. Izgledom su sva otapala bila jednaka, bistra i prozirna. Razlika se zamjećuje u viskoznosti pojedinih otapala, gdje DES 3 pokazuje vrlo veliku viskoznost. Razlog tome je velika viskoznost glicerola, koji se koristi za pripravu DES 3, naspram etilen glikola. Zbog toga je bilo otežano rukovanje ovim otapalom (npr. prilikom vaganja).



Slika 20. Otapalo DES 4

## 4.2. EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese. U ovom radu tražilo se pogodno otapalo koje bi pročistilo pirolitičko ulje. To uključuje smanjenje kiselosti, količine vode, sumpora, klora i dušika. Prije početka eksperimenta sirovo pirolitičko ulje uzeto je za snimanje  $^1\text{H}$  NMR spektra. Podaci o količini pojedinih elemenata koje sadrži sirovo pirolitičko ulje nalaze se u svakoj od niže navedenih tablica. Separacija faza nakon ekstrakcije provodila se u lijevku za odjeljivanje. Iako se smjesa ostavljala preko noći, faze se nisu uspjele odvojiti. Gornja faza nalazila se u kapljevitom stanju, dok je donja faza najčešće bila u obliku mulja. Dekantiranje gornje faze kroz gornji otvor lijevka za odjeljivanje je bilo onemogućeno jer bi pirolitičko ulje s vrha sa sobom povuklo mulj s dna. Isto tako, mulj s dna je onemogućio ispuštanje donje faze kroz pipac lijevka.



Slika 21.  $^1\text{H}$  NMR spektri otapala (DES 2) i pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije

Osim toga,  $^1\text{H}$  NMR spektar ulja nakon separacije (Slika 21.) ukazivao je na otapanje otapala u pirolitičkom ulju. Naime, pikovi karakteristični za kolin klorid:etilen glikol (1:2,5) u intervalu između 3,2 i 3,8 ppm mogu se uočiti na spektru pirolitičkog ulja nakon ekstrakcije. Istovremeno na spektru otapala nakon ekstrakcije uočavaju se pikovi karakteristični za pirolitičko ulje, što ukazuje na to da je došlo do otapanja ugljikovodika u otapalu (0,8 – 3,0

ppm: pikovi karakteristični za vodike u benzilnoj, alilnoj, alkinilnoj i alkanskoj skupini; 6,5 – 8,3 ppm: pikovi karakteristični za vodike u aromatskim ugljikovodicima).

Kako bi se to istražilo, dvofazni sustav nakon ekstrakcije je centrifugiran sa svrhom poboljšanja separacije faza. Nakon centrifugiranja, jasno se vidjela granica faza- gornja kapljevita faza predstavljala je pročišćeno pirolitičko ulje koje se dekantiralo, a donja kruta faza predstavljala je otapalo i ono se sa špatulicom i staklenim štapićem izvuklo iz kiveta. Slike gornje i donje faze vide se na Slici 22. Rezultati korištenja svakog otapala u određenom omjeru sa pirolitičkim uljem nalaze se u nastavku.

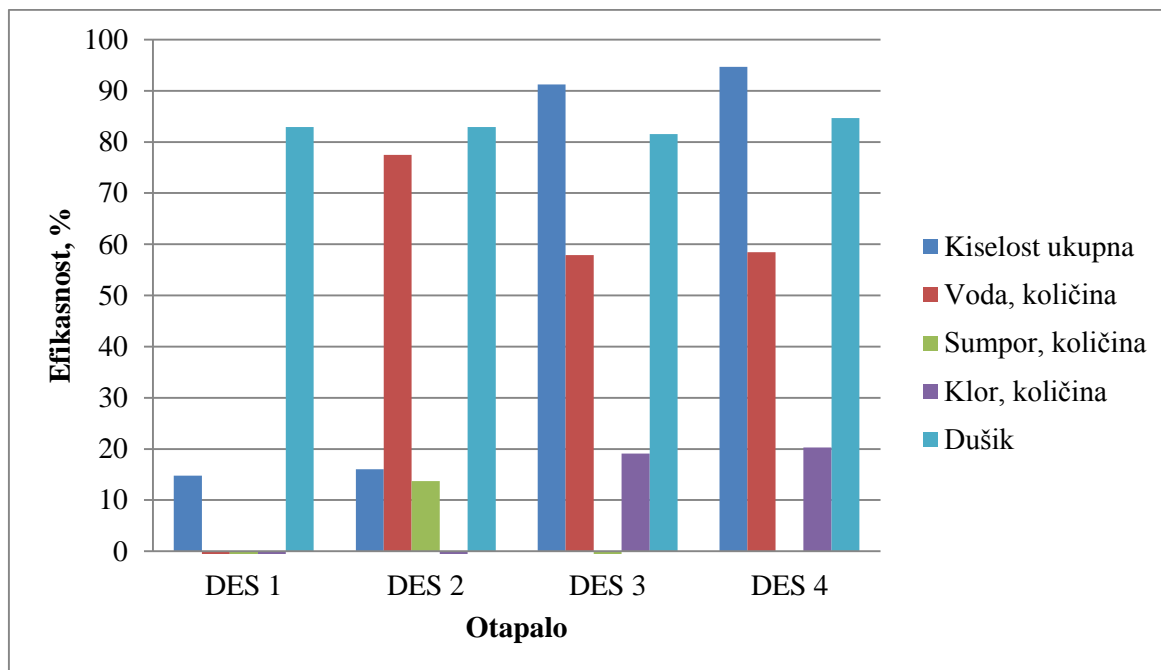


Slika 22. Gornja tekuća faza koja predstavlja pirolitičko ulje (lijevo) i donja kruta faza koja predstavlja otapalo (desno)

#### DES i pirolitičko ulje u omjeru 0,25:1

Tablica 6. Kiselost pirolitičkog ulja te koncentracije vode, sumpora, dušika i klor u pirolitičkom ulju prije i nakon ekstrakcije s odabranim otapalima (pri omjeru DES:pirolitičko ulje=0,25:1)

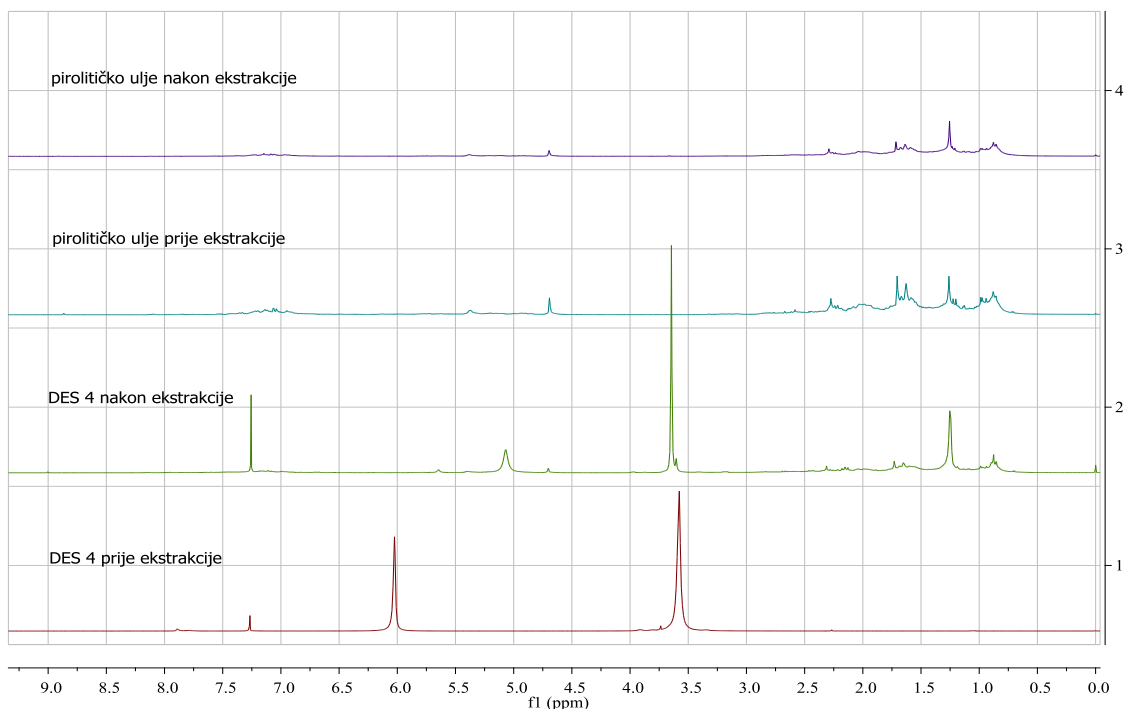
Otapalo	Pirolitičko ulje	DES 1	DES 2	DES 3	DES 4
Kiselost ukupna (mg KOH/g)	6,37	5,43	5,35	0,56	0,34
Voda, količina (mg/kg)	838	3621	189	353	348
Sumpor, količina (% m/m)	0,95	0,98	0,82	0,96	0,95
Klor, količina (mg/kg)	33	1130	6471	26,7	26,3
Dušik (% m/m)	2,22	0,38	0,38	0,41	0,34



Slika 23. Utjecaj vrste otapala na efikasnost pročišćavanja pirolitičkog ulja (pri masenom omjeru DES:pirolitičko ulje=0,25:1)

Rezultati analize pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije s odabranim otapalima pri masenom omjeru DES:pirolitičko ulje = 0,25:1, prikazani su u Tablici 6. i na Slici 23. Kiselost pirolitičkog ulja smanjila se nakon ekstrakcije. Dobiveni rezultati ukazuju na utjecaj pH vrijednosti otapala na snižavanje kiselinskog broja pirolitičkog ulja. Neutralna otapala na bazi kolin klorida smanjuju kiselost za oko 15 %. S druge strane, bazična otapala na bazi kalijeva karbonata smanjila su kiselost za više od 90 %.[17] Iako je pH vrijednost otapala DES 2 (6,07) nešto niža od pH vrijednosti otapala DES 1 (7,08) bolji su rezultati dobiveni korištenjem otapala manje viskoznosti (DES 2). Naime, viskoznost u velikoj mjeri utječe na proces prijenosa tvari. Što je viskoznost veća, otpori prijenosu tvari su veći. Koncentracija vode u pirolitičkom ulju nakon ekstrakcije pomoću DES 1 se jako povećala, dok se u ostalim slučajevima smanjila. Kolin klorid je izuzetno higroskopan, pa je moguće da je tijekom manipulacije otapalom došlo do apsorpcije vlage iz zraka. Niti jedno otapalo nije pogodno za ekstrakciju sumporovih spojeva iz pirolitičkog ulja. Sumporovi spojevi manje su polarni od ostalih istraživanih spojeva, a korištena niskotemperaturna otapala su polarna[9], pa je za očekivati da će se spojevi veće polarnosti bolje otapati u njima. Koncentracija klora u pirolitičkom ulju nakon ekstrakcije s otapalima na bazi kolin klorida jako se povećala, što ukazuje na topljivost korištenih otapala u pirolitičkom ulju. S druge strane, <sup>1</sup>H NMR pirolitičkog ulja nakon ekstrakcije s otapalima na bazi kalijeva karbonata nisu sadržavali

pikove karakteristične za otapalo, Slika 24., te je zaključeno da su ta otapala netopljiva u pirolitičkom ulju. Na spektru otapala nakon ekstrakcije mogu se uočiti pikovi karakteristični za pirolitičko ulje.



Slika 24. <sup>1</sup>H NMR spektri otapala (DES 4) i pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije

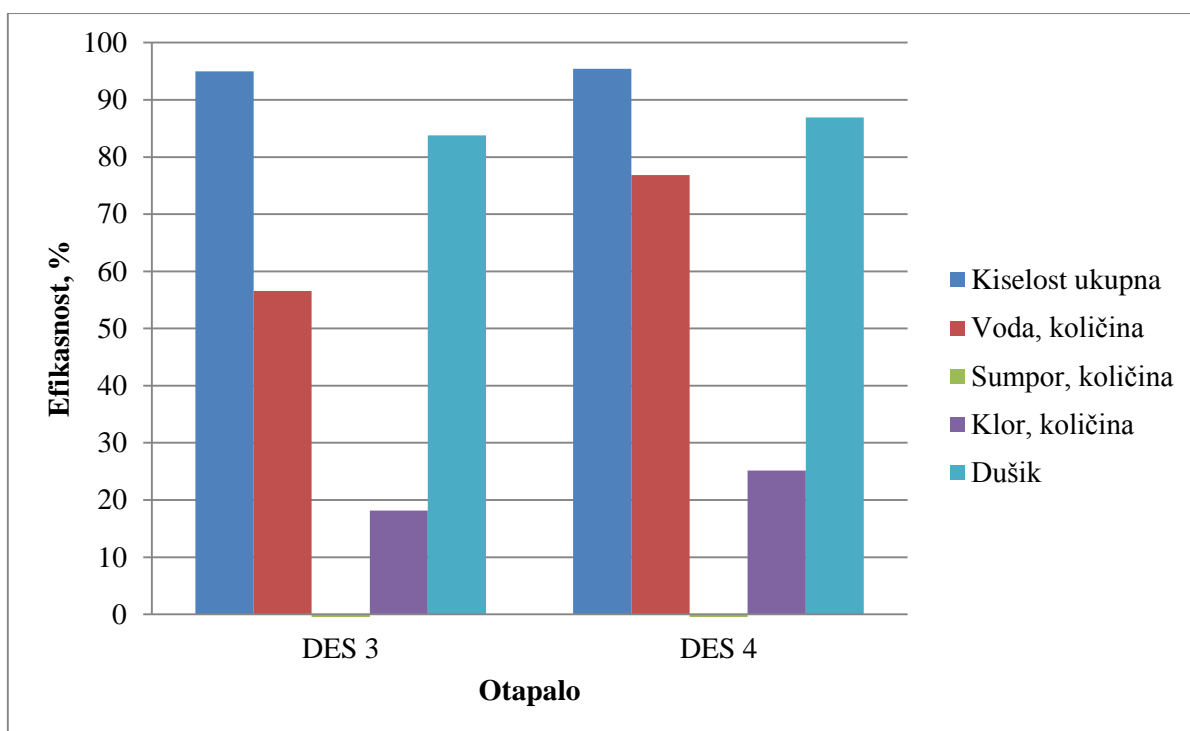
Sva istraživana otapala pogodna su za uklanjanje dušikovih spojeva iz pirolitičkog ulja. Otapala na bazi kalijeva karbonata efikasnija su od onih na bazi kolin klorida. S obzirom na međusobnu mješljivost pirolitičkog ulja i otapala na bazi kolin klorida, za daljnja istraživanja odabrana su samo bazična otapala.

#### DES i pirolitičko ulje u omjeru 0,5:1

Tablica 7. Kiselost pirolitičkog ulja te koncentracije vode, sumpora, dušika i klora u pirolitičkom ulju prije i nakon ekstrakcije s odabranim otapalima (pri omjeru DES:pirolitičko ulje=0,5:1)

Otapalo	Pirolitičko ulje	DES 3	DES 4
Kiselost ukupna (mg KOH/g)	6,37	0,32	0,29
Voda, količina (mg/kg)	838	364	194
Sumpor, količina (% m/m)	0,95	1,01	1,01
Klor, količina (mg/kg)	33	27	24,7
Dušik (% m/m)	2,22	0,36	0,29

U Tablici 7. i na Slici 25. prikazani su rezultati analize pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije s otapalima na bazi kalijeva karbonata uz maseni omjer pirolitičko ulje:DES = 0,5:1. Oba se otapala mogu koristiti za snižavanje ukupne kiselosti pirolitičkog ulja, te koncentracije vode, klora i dušika. Usprkos većem masenom omjeru, koncentracija sumporovih spojeva u pirolitičkom ulju nije se smanjila. Uspješno smanjenje koncentracije dušikovih spojeva ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnih otapala uz zanemarivo malu efikasnost ekstrakcije sumporovih spojeva uočeni su i kod primjene ovih otapala u procesu desulfurizacije i denitrifikacije tekućih goriva.[18]



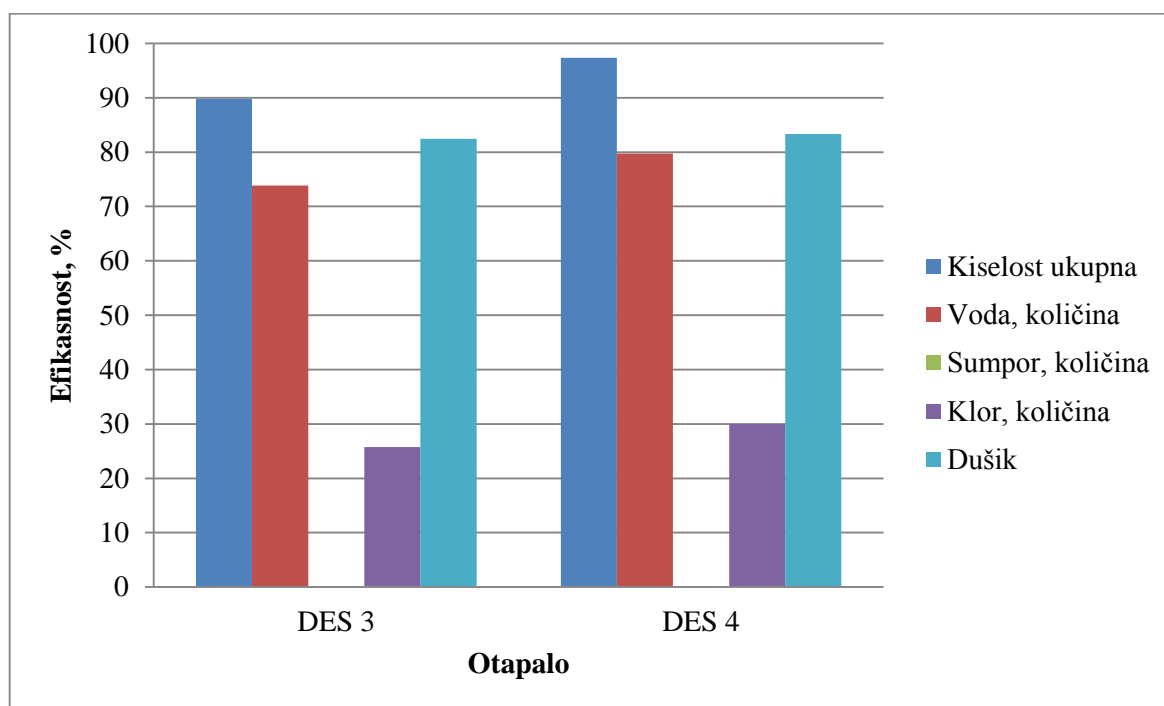
Slika 25. Utjecaj vrste otapala na efikasnost pročišćavanja pirolitičkog ulja (pri masenom omjeru DES:pirolitičko ulje=0,5:1)

Uspoređujući efikasnost ovih dvaju otapala, DES 4 pokazao se nešto boljim od DES 3. pH vrijednost DES 3 (12,41) nešto je niža od pH vrijednosti DES 4 (13,19). Viskoznost DES 3 (4,16 Pas) je znatno veća od viskoznosti DES 4 (0,06 Pas), što govori u prilog korištenju otapala s etilen glikolom kao donorom vodikove veze.

### DES i pirolitičko ulje u omjeru 0,1:1

Tablica 8. Kiselost pirolitičkog ulja te koncentracije vode, sumpora, dušika i klora u pirolitičkom ulju prije i nakon ekstrakcije s odabranim otapalima (pri omjeru DES:pirolitičko ulje=0,1:1)

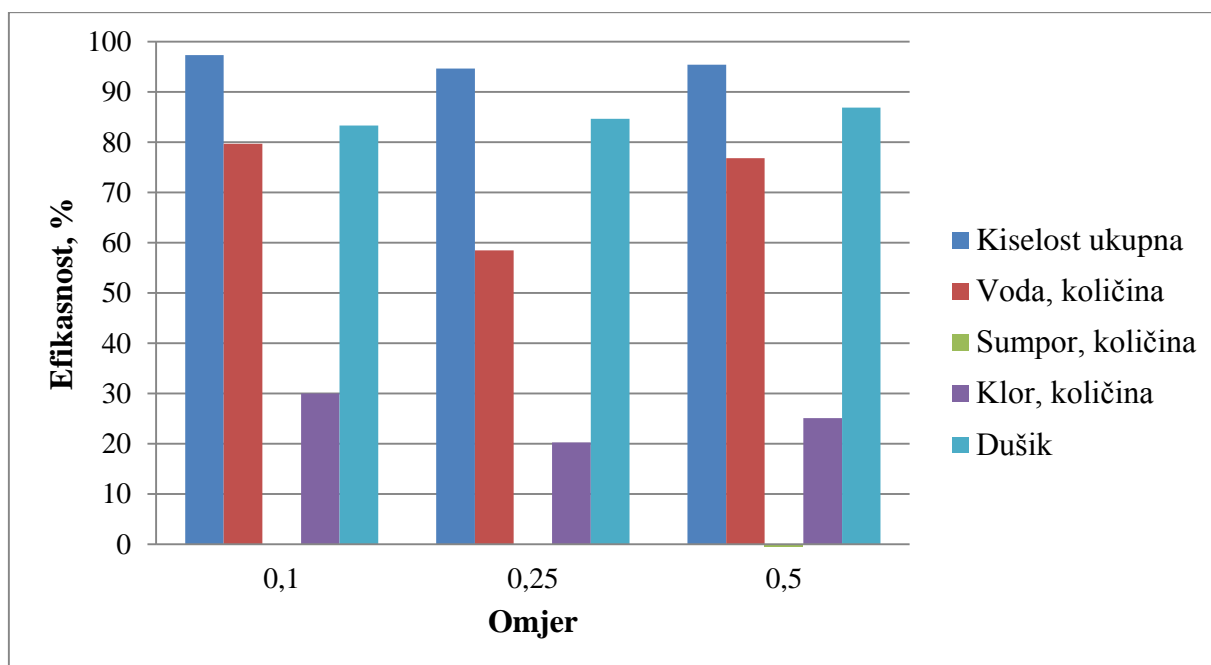
Otapalo	Pirolitičko ulje	DES 3	DES 4
Kiselost ukupna (mg KOH/g)	6,37	0,65	0,17
Voda, količina (mg/kg)	838	219	170
Sumpor, količina (% m/m)	0,95	0,95	0,95
Klor, količina (mg/kg)	33	24,5	23,1
Dušik (% m/m)	2,22	0,39	0,37



Slika 26. Utjecaj vrste otapala na efikasnost pročišćavanja pirolitičkog ulja (pri masenom omjeru DES:pirolitičko ulje=0,1:1)

S obzirom na visoku efikasnost otapala na bazi kalijeva karbonata, provedeni su i eksperimenti uz znatno manji utrošak otapala (maseni omjer DES:pirolitičko ulje = 0,1:1). Dobiveni su rezultati prikazani u Tablici 8. i na Slici 26. DES 4 pokazao se nešto efikasnijim od DES3.

Utjecaj masenog omjera otapala i pirolitičkog ulja na efikasnost ekstrakcije istraživanih ključnih komponenti iz pirolitičkog ulja, prikazan je na Slici 27. Najbolji rezultati dobiveni su pri najnižem masenom omjeru, što je pogodno i s ekonomskog i ekološkog aspekta. Koncentracija sumpora je ostala ista što zahtijeva daljnje istraživanje u ovom polju.



Slika 27. Utjecaj masenog omjera otapala DES 4 na efikasnost pročišćavanja pirolitičkog ulja



## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala za pročišćavanje pirolitičkog ulja kako bi bilo pogodno za umješavanje s dizelskim gorivom. Pripravljena su dva otapala na bazi kolin klorida i dva na bazi kalijeva karbonata. Za donore vodikove veze odabrani su glicerol i etilen glikol.

S obzirom na  $^1\text{H}$  NMR spektre pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije s otapalima na bazi kolin klorida te povećanu koncentracije klora u pirolitičkom ulju nakon ekstrakcije, što ukazuje na mješljivost dviju faza, zaključeno je da navedena otapala nisu pogodna za pročišćavanje pirolitičkog ulja.

Niskotemperaturno eutektičko otapalo kalijev karbonat:etilen glikol (1:10) pokazalo se kao najefikasnije za snižavanje sadržaja kiselina, vode, klora i dušika, kao i uklanjanje neugodnog mirisa. Mali utrošak otapala pogoduje procesu s ekonomskog i ekološkog aspekta.

## **6. POPIS SIMBOLA I KRATICA**

IL - eng. *ionic liquid*; ionska kapljevina

DES - eng. *deep eutectic solvent*; niskotemperaturno eutektičko otapalo

HBD - eng. *hydrogen bond donor*; donor vodikove veze

ChCl - kolin klorid

## 7. LITERATURA

- [1] Rodriguez, I.M., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomón, M.J., Caballero, B., Pyrolysis of scrap tyres, *Fuel Processing Technology* 72 (2001) 9–22
- [2] Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., Optimisation of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels, *Resources, Conservation and Recycling* 29 (2000) 263–272
- [3] Cunliffe, A.M., Williams, P.T., Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 44 (1998) 131–152
- [4] Rezaun Nabi, A.S.M., Masud, M.H., Isteeaqul Alam, Q.M., Purification of TPO (Tire Pyrolytic Oil) and its use in diesel engine, *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)* Vol. 04, Issue 03 (March. 2014), ||V2|| PP 01-08
- [5] Ucar, S., Karagoz, S., Ozkan, A.R., Yanik, J., Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis, *Fuel* 84 (2005) 1884–1892
- [6] Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Nagarajan, G., A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends, *Fuel* 87 (2008) 2111–2121
- [7] Naser, J., Mjalli, F., Jibril, B., Al-Hatmi, S., Gano, Z., Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 4, No. 3, June 2013
- [8] Cvjetko Bubalo, M., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Metode pripreve eutektičkih otapala, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* 11 (3-4), 164-168 (2016)
- [9] Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7108-7146
- [10] Smith, E. L., Abott, A. P., Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11060-11082.
- [11] Hayyan, M., Hashim, M.A., Hayyan, A., Al-Saadi, M.A., Alnashef, I.M., Mirghani, M.E., Saheed, O.K. (2013a) Are deep eutectic solvents benign or not? *Chemosphere* 90, 2193-2195
- [12] Sander, A., Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija, *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Zagreb, 2014./2015*

- [13] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Osnove analitičke kemije, 1. izdanje, Zagreb, Školska knjiga, 1999.
- [14] <ftp://193.198.194.18/pub/ironcevic/POK/POK%20-%20Ekstrakcija.pdf> (pristup 20. kolovoza 2018.)
- [15] Kudłak, B., Owczarek, K., Namieśnik, J. (2015) Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 11975 – 11992.
- [16] Radić, Nj., Kukoč Modun, L., Uvod u analitičku kemiju, Zagreb, Školska knjiga, 2016.
- [17] Petračić A., Sander A., Nascimento Mrakovčić N., Posedi T., Židanić D., Extractive deacidification of coffee oil with deep eutectic solvents, *Proceedings of NATURAL RESOURCES, GREEN TECHNOLOGY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT-GREEN/3*, Zagreb, 56 – 61, 2018.
- [18] Mitar A., Prlić Kardum J., Sander A., Blažanović M., Deep eutectic solvents as extraction media for fuel purification, *Proceedings of NATURAL RESOURCES, GREEN TECHNOLOGY AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT-GREEN/3*, Zagreb, 35 – 39, 2018.

## 8. ŽIVOTOPIS

*Osobni podaci:*

Ime i prezime: Valentina Kamenar

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

*Obrazovanje:*

- 2009.- 2013. Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Zabok
- 2013.- 2018. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)