

# Ispitivanje mogućnosti namješavanja pirolitičkog ulja iz plastike u motorna goriva

---

Gapit, Marina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:768684>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marina Gapit

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marina Gapit

ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI NAMJEŠAVANJA PIROLITIČKOG  
ULJA IZ PLASTIKE U MOTORNA GORIVA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u  
Zagrebu

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u  
Zagrebu

Dr. sc. Maja Fabulić-Ruszkowski, znanstveni suradnik, INA Industrija nafte d.d., Zagreb

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
(zamjena)

Zagreb, rujan 2020

*Zahvaljujem mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na svim savjetima te pomoći pri pisanju ovoga rada.*

*Također hvala asistentici, mag. ing. cheming. Ani Petračić na svoj pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.*

*Isto tako zahvaljujem djelatnicima Centralnog ispitnog laboratorija, CIL, Ina d.d., a posebno dr. sc. Maji Fabulić – Ruszkowski na provedenim analizama i pomoći pri interpretaciji rezultata.*

*Veliko hvala svim profesorima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na prenesenom znanju i iskustvu.*

*Također hvala mojoj obitelji i prijateljima na svoj pomoći, strpljivosti i razumijevanju tijekom studiranja.*

## POPIS KRATICA I SIMBOLA

$^1\text{H NMR}$	Protonska nuklearna magnetska rezonancija
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminijev oksid, glinica
bbl	Barel, mjerna jedinica za volumen, 1 bbl = 159 L
$\text{CaCO}_3$	Kalcijev karbonat
$\text{CaO}$	Kalcijev oksid
$\text{Ca(OH)}_2$	Kalcijev hidroksid
$\text{CO}$	Ugljikov monoksid
$\text{CO}_2$	Ugljikov dioksid
DES	Niskotemperaturno eutektičko otapalo, eng. <i>Deep Eutectic Solvent</i>
DES1	Kolin klorid : glicerol (1 : 2)
DES2	Kolin klorid : etilen glikol (1 : 2,5)
DES3	Kalijev karbonat : etilen glikol (1 : 10)
ED	Eurodizel
ED+10%PU	Mješavina Eurodizela i pirolitičkog ulja u omjeru 90/10
ES 95	Eurosuper 95 (benzin)
ES95+10%PU	Mješavina EuroSuper 95 i pirolitičkog ulja u omjeru 90/10
FCC	Fluid katalitičko kreiranje, eng. <i>Fluid Catalytic Cracking</i>
HCl	Klorovodik
$\text{H}_2\text{S}$	Sumporovodik
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Natrijev karbonat
$\text{NaHCO}_3$	Natrijev hidrogenkarbonat
$\text{NO}_x$	Dušikovi oksidi
PA	Poliamid
PAH	Policiklički aromatski ugljikovodici
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PE-LD	Polietilen niske gustoće
PET	Polietilen tereftalat
PVC	Polivinil-klorid
PMMA	Poli(metil metakrilat)

PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Pirolitičko ulje
PUR	Poliuretan
SO <sub>2</sub>	Sumporov(IV) oksid
SiO <sub>2</sub>	Silicijev oksid, silika
TAN	Ukupan kiselinski broj (eng. <i>Total Acid Number</i> )
TMS	Tetrametilsilan

## SAŽETAK

Sadašnja stopa gospodarskog rasta neodrživa je bez uštede fosilnih goriva poput sirove nafte, prirodnog plina ili ugljena, stoga je potrebno osloniti se na alternativne izvore energije poput biomase, solarne energije, hidroenergije, nuklearne energije te mnogih drugih. Također, gospodarskim rastom dolazi do sve veće proizvodnje i potrošnje plastičnih materijala, a shodno tome i nagomilavanja plastičnog otpada što čini veliki ekološki problem. Procesom pirolize, kemijske razgradnje organskih tvari djelovanjem topline na visokoj temperaturi bez prisutnosti kisika, moguće je plastični otpad pretvoriti u gorivo, točnije u pirolitičko ulje. Kako bi se pirolitičko ulje moglo upotrijebiti kao motorno gorivo, potrebno ga je pročistiti frakcionom destilacijom i dodatnim postupcima te potom namiješati u konvencionalno motorno gorivo.

U ovome radu proučena je mogućnost pročišćavanja pirolitičkog ulja te njegovog namješavanja u motorna goriva. Pročišćavanje ulja izvršeno je procesom ekstrakcije kapljevina – kapljevina pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Utvrđeno je najučinkovitije selektivno otapalo; otapalo na bazi kalijevog karbonata, u omjeru otapalo : ulje = 0,1 : 1. Pročišćeno ulje frakcionom destilacijom frakcionirano je na benzinsku i dizelsku frakciju te je namiješano u benzinsko i dizelsko gorivo u omjeru motorno gorivo : PU = 90 : 10. Analizom mješavina ustanovljeno je da dizelska frakcija pirolitičkog ulja namiješana u dizelsko gorivo zadovoljava propisanu normu za dizelska goriva, stoga je pogodna za korištenje u dizelskim motorima. S druge strane, mješavina benzinske frakcije s čistim benzinskim gorivom nije zadovoljila propisanu normu pa stoga nije pogodna za korištenje u benzinskim motorima.

**Ključne riječi:** plastični otpad, piroliza, ekstrakcija kapljevina – kapljevina, niskotemperaturna eutektička otapala, namješavanje motornih goriva

## ABSTRACT

The current rate of economic growth is unsustainable without saving fossil fuels such as crude oil, natural gas or coal, therefore it is necessary to rely on alternative energy sources such as biomass, solar energy, hydropower, nuclear energy and many others. Also, economic growth leads to increasing production and consumption of plastic materials, and consequently the accumulation of plastic waste, which is a major environmental problem. By the pyrolysis process, chemical decomposition of organic substances using heat at high temperature without the presence of oxygen, it is possible to convert plastic waste into fuel, more precisely into pyrolytic oil. In order for pyrolytic oil to be used as a motor fuel, it must be purified by fraction distillation and other treatments and then blended into a conventional motor fuel.

In this paper, the possibility of purification of pyrolytic oil by liquid - liquid extraction process using deep eutectic solvents and its blending in motor fuels was studied. The purification of the oil was performed by the process of liquid - liquid extraction using deep eutectic solvents. The most effective selective solvent was determined; solvent based on potassium carbonate, in the ratio solvent: oil = 0.1: 1. Purified oil by fraction distillation is fractionated into gasoline and diesel fraction and blended with gasoline and diesel fuel in the ratio motor fuel: PU = 90: 10. Analysis of the blends showed that the diesel fraction of pyrolytic oil blended with diesel fuel meets the prescribed standard for diesel fuels and is therefore suitable for use in diesel engines. On the other hand, the gasoline fraction blended with pure gasoline fuel did not meet the prescribed norm and is therefore not suitable for use in gasoline engines.

**Key words:** plastic waste, pyrolysis, liquid-liquid extraction, deep eutectic solvents, motor fuels blending



## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. PLASTIKA I PLASTIČNI OTPAD .....	2
2.2. ZBRINJAVANJE PLASTIČNOG OTPADA.....	4
2.3. PROIZVODNJA PIROLITIČKOG ULJA IZ PLASTIKE – PIROLIZA.....	6
2.4. SVOJSTVA I UPOTREBA PIROLITIČKOG ULJA.....	8
2.5. PODIZANJE KVALITETE PIROLITIČKOG ULJA .....	9
2.5.1. Ekstrakcija kao način pročišćavanja pirolitičkog ulja iz plastike .....	12
2.6. PIROLITIČKO ULJE KAO MOTORNO GORIVO .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. SVRHA RADA .....	17
3.2. MATERIJALI I METODE .....	17
3.3. PLAN RADA .....	18
3.3.1. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala .....	19
3.3.2. Određivanje kiselinskog broja (TAN).....	19
3.3.3. Ekstrakcija kapljevine - kapljevine .....	20
3.3.4. Metode analize pirolitičkog ulja.....	21
3.2.5. Frakcioniranje i namješavanje pirolitičkog ulja u motorna goriva.....	22
3.2.6. Analiza mješavina pirolitičkog ulja s motornim gorivima.....	22
4. REZULTATI.....	23
4.1. Rezultati analize pirolitičkog ulja iz plastike .....	23
4.2. Rezultati analize mješavina motornog goriva i pirolitičkog ulja iz plastike .....	26
5. RASPRAVA.....	31
5.1. Analiza pirolitičkog ulja iz plastike .....	31
5.2. Analiza mješavina pirolitičkog ulja u motorna goriva .....	32
5.2.1. Analiza mješavine EuroDizel + 10 % v/v pirolitičkog ulja .....	32
5.2.2. Analiza mješavine EuroSuper 95 + 10 % v/v pirolitičkog ulja.....	34
6. ZAKLJUČAK .....	37
7. LITERATURA.....	38

## 1. UVOD

Prvo gorivo koje su ljudi upotrebljavali je drvo. Ono se danas za tu namjenu sve manje upotrebljava jer je takva potrošnja krajnje neracionalna i neekonomična. Danas se najviše upotrebljavaju tekuća goriva, točnije nafta koja je sirovina za niz različitih proizvoda pa tako i motorna goriva.<sup>1</sup> Globalna potrošnja sirove nafte u svijetu je oko 33 milijuna barela (bbl), a konstantan gospodarski rast je neodrživ ako se fosilna goriva neće štedjeti.<sup>2</sup> Iz tog razloga potrebno je osloniti se na alternativne, tj. obnovljive izvore energije kao što su biomasa, voda, geotermalna energija, vjetar, solarna energija, nuklearna energija, itd.

S druge strane, plastika je postala nezamjenjiv dio današnjeg života te je esencijalni materijal kako u industriji, tako i u kućanstvu. Plastika je lagana, izdržljiva, jeftina te energetski učinkovita pa stoga ima širok raspon primjena. Upravo iz tih razloga konzumacija plastike raste alarmantnom brzinom od 4% godišnje.<sup>3</sup> U isto vrijeme plastični otpad nameće veoma ozbiljne izazove pri zbrinjavanju zbog izrazito velikih količina i problema povezanih s recikliranjem, što stvara veliki ekološki problem i potencijalnu ekološku katastrofu. U svijetu se svake minute proda milijun plastičnih boca, od čega se reciklira samo 14 posto, a velika količina završi u svjetskim morima pa i najudaljeniji krajevi na planetu postaju onečišćeni plastikom.<sup>4</sup>

Jedna od metoda recikliranja plastičnog otpada je piroliza. Postupcima pirolize plastični otpad pretvara se u pirolitičko ulje koje, nakon pročišćavanja, može zamijeniti fosilna goriva. Tako se procesom pirolize plastičnog otpada smanjuje problem potrošnje fosilnih goriva te se rješava problem zbrinjavanja i recikliranja velike količine plastičnog otpada. Kako bi se pirolitičko ulje moglo koristiti kao motorno gorivo, potrebno ga je pročistiti te namiješati u komercijalna motorna goriva. Ovom tehnologijom potencijalna ekološka katastrofa pretvara se u novi izvor goriva.<sup>5</sup>

U ovome radu procesom ekstrakcije će se pročistiti pirolitičko ulje iz plastike, te se u različitim omjerima namješavati u motorna goriva. Ekstrakcija će se provoditi s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima na bazi kolin klorida i kalijeva karbonata, te će se odabrati najučinkovitije selektivno otapalo. Dani rezultati pokazat će najefikasniji način pročišćavanja ulja te najbolji omjer ulja i motornog goriva.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. PLASTIKA I PLASTIČNI OTPAD

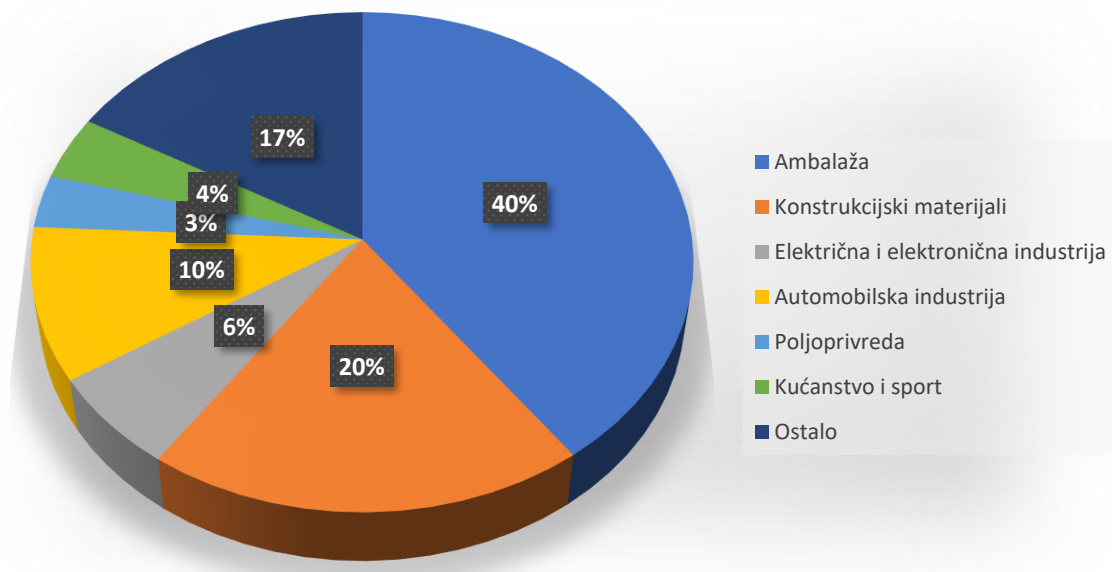
Plastika je trgovački naziv za polimerne materijale zvane poliplasti. To su sintetski polimerni materijali proizvedeni procesom polimerizacije od monomera dobivenih uglavnom iz nafte i prirodnog plina.<sup>6</sup>

Dijeli se na dvije skupine:

- *plastomeri* (termoplasti) – građeni od ravnolančanih ili razgranatih makromolekula; zagrijavanjem ih je moguće omekšavati i rastaliti te oblikovati, dok hlađenjem otvrdnjavaju bez značajnih promjena temeljnih svojstava
  - najznačajniji predstavnici su polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil-klorid (PVC), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS), poliamid (PA), polikarbonat (PC), poli metil metakrilat (PMMA) i mnogi drugi
- *duromeri* (termoseti) – građeni od gusto prostorno umreženih makromolekula; pri proizvodnji polikondenzacijom monomera prvo nastaju viskozne smole koje se zagrijavanjem i dodavanjem umrežavala nepovratno povezuju u netopljive i netaljive materijale te daljnje oblikovanje nije moguće
  - najznačajniji predstavnici su poliuretan (PUR), nezasićeni poliesteri, vinilni esteri, epoksidne smole, akrilne smole, silikon te mnogi drugi.<sup>6,7</sup>

Plastika je lagana, ne truli i ne hrđa, višekratno je upotrebljiva i jeftina te tijekom faze njezine upotrebe štedi se energija i smanjuje emisija CO<sub>2</sub> u okoliš. Upravo iz ovih razloga plastika je stekla ovoliku popularnost, te se naziva „jednim od najvećih izuma tisućljeća“, a njena popularnost će samo rasti u narednim godinama. Stalne inovacije osiguravaju da se od 1950-ih proizvodnja plastike svake godine na globalnoj razini povećava za 10%.<sup>8</sup> 2018. godine se u svijetu proizvelo oko 360 milijuna tona plastike, dok u Europi oko 62 milijuna tona.<sup>7</sup>

Plastika ima širok opseg primjene, a najčešće se koristi kao ambalaža (39,9%) te kao konstrukcijski materijal (19,8%) kao što je prikazano na slici 1. Najtraženiji materijal 2018. godine bio je PP s potražnjom od 19,3% te ga slijedi PE-LD (polietilen niske gustoće) s potražnjom od 17,5%.<sup>7</sup>



**Slika 1.** Primjena plastike (prema podacima iz 2018. godine)<sup>7</sup>

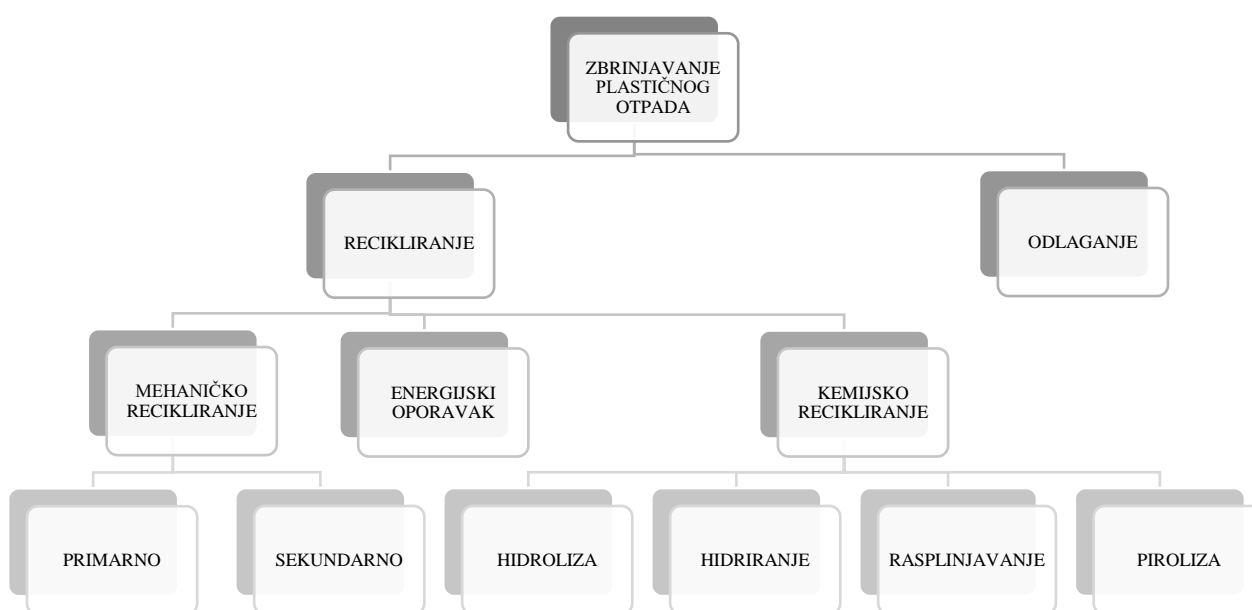
Plastični otpad može se klasificirati kao industrijski i komunalni otpad prema svom podrijetlu. Ove skupine imaju različita svojstva i kvalitete te ih je potrebno podvrgnuti drugačijim metodama upravljanja. Komunalni otpad se većinom sastoji od različitih vrsta ambalažnog i kućanskog otpada te je veoma heterogen (PE, PP, PS, PVC, PET), dok je industrijski otpad homogen i sastoji se većinom od konstrukcijskih materijala (uglavnom PVC).<sup>9</sup> Od ukupnog plastičnog otpada preko 78% otpada na plastomere (PE, PP, PS, PVC) koji se mogu reciklirati, dok preostali plastični otpad čine duromeri (uglavnom epoksidne smole i PUR) koji nisu preradivi.<sup>10</sup>

U 2018. godini u Europi je prikupljeno 29,1 milijuna tona plastičnog otpada pri čemu se 32,5% recikliralo, a 42,6% iskoristilo u svrhu energetske obnove.<sup>7</sup>

U Hrvatskoj se godišnje sakupi oko 1,7 milijuna tona otpada od kojih je samo 31,3% odvojeno. Plastika čini 7,45% ukupnog odvojenog otpada što je ukupno 41 241 tone godišnje (prema podacima za 2018. godinu).<sup>11</sup>

## 2.2. ZBRINJAVANJE PLASTIČNOG OTPADA

Plastični otpad moguće je zbrinuti na dva načina – recikliranjem i odlaganjem (slika 2). Najbolja opcija gospodarenja plastičnog otpada je recikliranje u proizvod iste namjene ili neki drugi proizvod. Odlaganje polimernog otpada nastoji se svesti na minimum zbog ekonomskih (rast troškova) i ekoloških razloga (stvaranje eksplozivnih stakleničkih plinova – metana te slaba biorazgradivost ambalažnog otpada). Zakonski je regulirano da je količinu otpada na odlagalištima u periodu od 1995. do 2020. potrebno smanjiti za 35%.<sup>12,13</sup>



**Slika 2.** Načini zbrinjavanja plastičnog otpada

Recikliranje (oporavak) se može podijeliti na mehaničko recikliranje, kemijsko recikliranje te na energijski oporavak.

Mehaničko recikliranje predstavlja toplinsku preradu otpadnog polimernog materijala taljenjem tj. ekstrudiranjem u svrhu dobivanja novog polimernog proizvoda. Ono je najjednostavniji i najpoznatiji način recikliranja plastičnog otpada. Reciklirani se polimer koristi kao smjesa s originalnim polimerom jer sami otpadni polimer ne bi zadovoljio mehaničke zahtjeve te izgled konačnog proizvoda. Razlikuje se primarno recikliranje čistog (homogenog) plastičnog otpada radi ponovne prerade te sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda.<sup>14</sup>

Kemijsko recikliranje je postupak pri kojem se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu – monomer. U procesima kemijskog recikliranja dolazi do promjene molekulske strukture te oblika i funkcije primarnog proizvoda. Moguće je reciklirati plastomere i duromere, a najvažniji postupci su:

- hidroliza – kemijska reakcija u kojoj voda reagira s jednim spojem pri čemu dolazi do pucanja kemijskih veza te se polimer depolimerizira do polaznih komponenata (monomera)
- hidriranje – adiranje (kemijsko vezanje) vodika na nezasićene organske spojeve; proces hidriranja provodi se tako da se prvo polimer degradira na produkte nižih molekulskih masa koji postupkom hidriranja prelaze u kapljevita goriva te je tako moguće proizvoditi benzin, dizelsko ulje, plin, koks i ostale petrokemijske proizvode
- rasplinjavanje (plinifikacija) – postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama s nedovoljnom koncentracijom kisika za potpuno izgaranje pri čemu dolazi do djelomične oksidacije ugljikovodika (prelazak iz krutog u plinovito stanje)
- piroliza – postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama bez prisustva zraka (kisika); postupak pri kojem materijal prvo prelazi iz krutog u plinovito stanje pa se potom hladi i kondenzira<sup>14</sup>

**Tablica 1.** Usporedba kalorijskih vrijednosti plastike i konvencionalnih goriva<sup>15</sup>

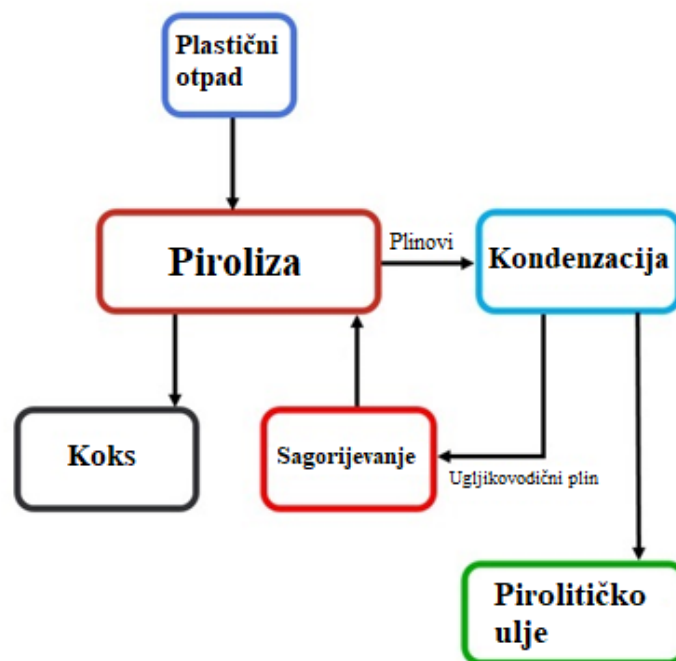
<i>Gorivo</i>	<i>Kalorijska vrijednost (MJ/kg)</i>
<i>Metan</i>	53
<i>Benzin</i>	46
<i>Lož ulje</i>	43
<i>Ugljen</i>	30
<i>PE</i>	43
<i>Heterogena plastika</i>	30-40
<i>Komunalna kruti otpad</i>	10

Energijski oporavak ili spaljivanje polimernog otpada s iskorištenjem energije održivi je postupak zbrinjavanja polimernog otpada budući da ugljikovodični polimeri mogu zamijeniti fosilna goriva. U tablici 1 prikazane su kalorijske vrijednosti plastike u usporedbi s konvencionalnim gorivima iz koje je vidljivo da se spaljivanjem polietilena ili heterogene plastike (najčešća vrsta otpada) generira jednaka količina energije kao i koristeći lož ulje. Uz

to, na taj se način smanjuje ispuštanje CO<sub>2</sub> u okoliš, što čini spaljivanje otpada trenutno ekološki najprihvatljiviji način zbrinjavanja polimernog otpada. S druge strane, kao nedostatak spaljivanja polimernog otpada spominju se mogućnosti onečišćenja okoliša uslijed emisija kiselih sastojaka i stvaranja dioksina i furana (spaljivanjem PVC-a), ali se ona znatno smanjuju ako se spaljivanje provodi pri kontroliranim uvjetima i pri vrlo visokim temperaturama.<sup>14,15</sup>

### 2.3. PROIZVODNJA PIROLITIČKOG ULJA IZ PLASTIKE – PIROLIZA

Piroliza je kemijska razgradnja organskih tvari djelovanjem topline na visokoj temperaturi, bez prisutnosti kisika.<sup>16</sup> To je kemijska reakcija koja uključuje cijepanje makromolekula u manje molekule u prisutnosti topline. Naziva se još i toplinsko krekiranje, krekiranje, termoliza, depolimerizacija, itd.<sup>17</sup>



*Slika 3.* Shema procesa pirolize plastike<sup>18</sup>

Proces pirolize je ireverzibilan proces koji uključuje istodobnu promjenu kemijskog stanja i fizikalnih svojstava sirovine. Provodi se pri temperaturama između 350 i 900 °C, a rezultira formiranjem karboniziranog ugljena (kruti ostaci, čađa) i hlapljive komponente. Hlapljiva komponenta razdvaja se na frakcije koje se dijelom sastoje od parafina, izoparafina, olefina,

naftena i aromata te ostalih komponenti te koja procesom kondenzacije prijelazi u tekuću fazu – *pirolitičko ulje* (PU) te na pirolitički plin visoke kalorijske vrijednosti (slika 3).<sup>8,19</sup>

Prednosti pirolize plastike su:

- recikliranje plastičnog otpada koji se ne može na druge načine zbrinuti
- komercijalno održiva i dokazana tehnologija
- pretvara otpad u vrijedne komponente
- nusprodukt čađa koristi se u ložištima na ugljen i ima komercijalnu vrijednost
- stvara se održivo okruženje stalnim uklanjanjem plastičnog otpada iz ekosustava
- sprečava opasnosti po okoliš i zdravlje uzrokovano plastičnim otpadom.<sup>19</sup>

Pirolizom plastike makromolekularna struktura polimera cijepa se na manje molekule – oligomere, a daljnja degradacija do monomera ovisi o mnogim faktorima – temperaturi, vremenu zadržavanja, prisustvu katalizatora te ostalim procesnim uvjetima.<sup>8</sup> Ovisno o prisustvu katalizatora razlikuju se dvije vrste pirolize plastike – toplinska piroliza i katalitička piroliza (slika 4).<sup>20</sup>

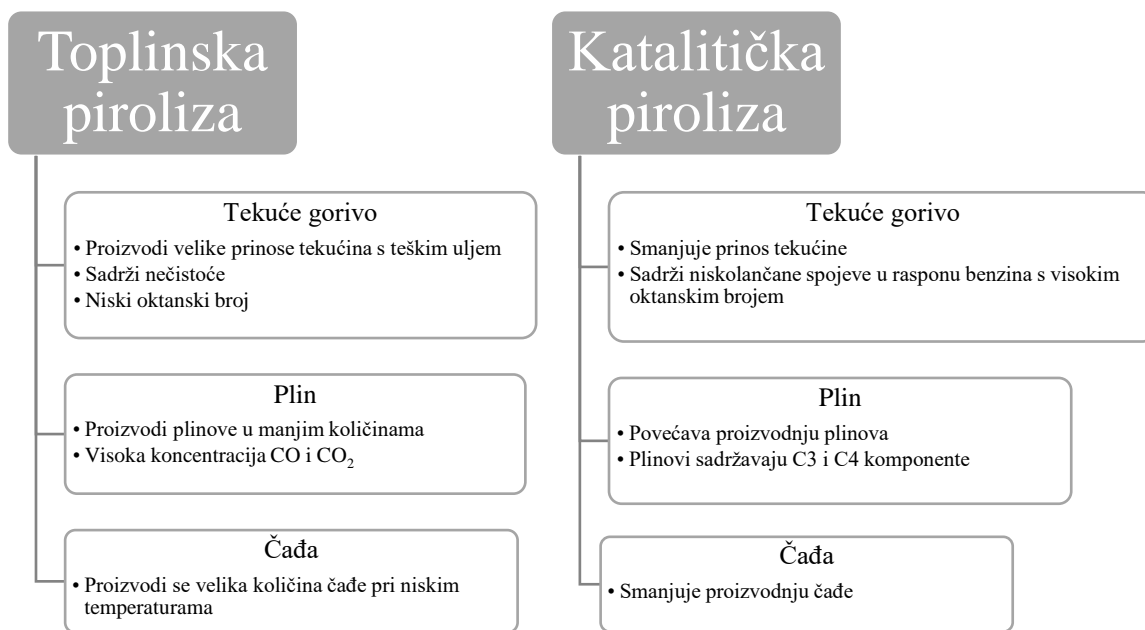
Toplinska piroliza je proces zagrijavanja plastičnog materijala u inertnoj atmosferi pri temperaturama od 350 – 900 °C. Pritom dolazi do raspada organskog dijela polimera i stvaranja otopina i plinova koji se mogu koristiti kao gorivo ili kao sirovina za druge procese. Ova metoda primjenjiva je za heterogeni polimerni otpad koji sadržava kompleksne polimere te prethodna separacija nije potrebna.<sup>20</sup> Općenito toplinskom pirolizom nastaju goriva niskog oktanskog broja i većeg sadržaja taloga pri umjerenim temperaturama, stoga je za dobivanje kvalitetnog goriva proces potrebno provoditi pri visokim temperaturama duže vrijeme.<sup>21,22</sup>

Katalitička piroliza je proces zagrijavanja materijala u inertnoj atmosferi uz dodatak katalizatora te pri temperaturi 350 – 550 °C. Dodatkom katalizatora povećava se konverzija te kvaliteta dobivenog goriva.<sup>23</sup> Neke od prednosti ovog procesa u usporedbi s toplinskom pirolizom su:

- ubrzanje reakcije i snižavanje temperature procesa čime se smanjuje ukupna potrošnja energije
- bolja selektivnost do željene komponente, ovisno o vrsti katalizatora



- sprečavanje stvaranja neželjenih produkata, kao npr. sprečavanje stvaranja halogenih komponenti uzrokovanih pirolizom PVC-a
- povećan prinos plinovitih produkata pri sličnim temperaturama.



**Slika 4.** Toplinska i katalitička piroliza<sup>24</sup>

Najčešće korišteni katalizatori su zeolit, glinica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), katalizator za FCC (fluid katalitičko krekiranje, eng. *Fluid Catalytic Cracking*), katalizator za katalitičko reformiranje, itd..<sup>25,26</sup> Nedostaci procesa su regeneracija katalizatora te njihova visoka cijena.<sup>20</sup>

## 2.4. SVOJSTVA I UPOTREBA PIROLITIČKOG ULJA

Svojstva pirolitičkog ulja značajno ovise o sirovini korištenoj u procesu pirolize. Dok različite vrste plastike variraju u svojoj kemijskoj strukturi i fizičkoj prirodi, prinos i sastav produkata pirolize značajno se razlikuje.<sup>27</sup>

Pirolitičko ulje nastalo pirolizom različite vrste plastičnog otpada tamne je boje (slika 5) te je veoma masno i intenzivnog mirisa uzrokovanog visokom koncentracijom aromatskih komponenata.<sup>28</sup> Sadržava velik broj različitih spojeva poput kiselina, aldehida, ketona, ugljikohidrata, furana, pirana, aromata te ugljikovodika. Veliki broj funkcionalnih frakcija

pokazuje njegov potencijal za korištenje kao energenata. Prema dosadašnjim istraživanjima, pirolitičko ulje, dobiveno pirolizom plastike, u usporedbi s dizelskim gorivom ima sličan cetanski indeks (40 – 45), nešto nižu kalorijsku vrijednost (44 – 46 MJ/kg), ima veću kinematičku viskoznost pri niskim temperaturama, nižu točku paljenja te sadržava niz kemijskih spojeva sa širokim rasponom temperatura vrelišta.<sup>29</sup>



*Slika 5.* Pirolitičko ulje proizvedeno iz plastičnog otpada<sup>30</sup>

Pirolitičko ulje može služiti kao loživo ulje (kotlovi, peći, turbine) ili kao pogonsko gorivo. No, kako bi se pirolitičko ulje moglo koristiti kao pogonsko gorivo potrebno ga je „unaprijediti“ (podići kvalitetu ulja) te ga pročistiti.<sup>27</sup> Podizanje kvalitete pirolitičkog ulja iz plastike je neophodno kako bi se udovoljilo standardima kvalitete goriva.

## 2.5. PODIZANJE KVALITETE PIROLITIČKOG ULJA

Nečistoće te prisustvo drugih polimera, kao npr. PVC, PA (poliamid), papir, biomasa te aditiva dodanih u plastiku (koji sadrže druge elemente osim ugljika i vodika) mogu znatno pogoršati kvalitetu krajnjeg produkta. Klor je jedan od glavnih „zagađivača“ pirolitičkog ulja dobivenog iz plastike. Klorirane komponente značajno potiču stvaranje korozije pri skladištenju, transportu, sagorijevanju i dr. Problem je, također, što klorirane komponente mogu zagađiti (otrovati) katalizatore kako tijekom pirolize, tako i u daljnjoj upotrebi pirolitičkog ulja.<sup>27</sup>

Postupci uklanjanja klora mogu se podijeliti u tri skupine:

- postepena piroliza,
- katalitička piroliza,
- piroliza s dodatkom adsorbensa.

U postepenoj pirolizi prethodno se provodi korak na niskoj temperaturi kako bi se uklonio klor u obliku klorovodika (HCl) te se potom uzorak pirolizira uobičajenom pirolizom. Kod katalitičke pirolize istraživani su neki katalizatori koji sadržavaju metal s potencijalnim dvostrukom uporabom; kao katalizatori pirolize te kao inhibitori formiranja HCl-a. Konačno, dodavanjem adsorbenta u uzorak smanjuje se emisija HCl, jer se razvijena HCl zarobljava fizikalnom i / ili kemijskom adsorpcijom i zadržava u čvrstoj frakciji. Sastojci biomase, petrokemijski ostaci i alkalni adsorbenti ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) su neki od materijala korištenih kao adsorbenti HCl-a.<sup>31</sup> Također je otkriveno da se aktivni ugljen, molekularna sita i ugljikove nanocjevčice potencijalno mogu koristiti kao adsorbensi pri uklanjanju klora. To su veoma porozni materijali s izrazito velikom specifičnom površinom te su stoga idealni kandidati za upotrebu kao adsorbensi.<sup>32</sup>

Budući da pirolitičko ulje nastalo iz plastike sadrži nečistoće kao što su klor, kruti ostatci, voda i kiseline te je zbog toga znatno smanjena njegova kvaliteta i komercijalna upotreba potrebna je naknadna obrada pirolitičkog ulja. Ona podrazumijeva uklanjanje krutih ostataka te neutralizaciju kako bi se osigurao stabilan pH i niska korozivnost. Postupak nadogradnje pirolitičkog ulja ovisi o njegovoj ciljanoj primjeni. U tablici 2 prikazane su različite metode pročišćavanja te podizanja kvalitete pirolitičkog ulja.<sup>26,33</sup>

Nakon frakcioniranja pirolitičkog ulja na laku i srednju frakciju koja odgovara benzinskoj i dizelskoj frakciji i uklanjanja nečistoća, srednje frakcije se mogu koristiti u modificiranim dizelskim motorima kao gorivo za transport i za proizvodnju topline i električne energije. U tablici 3 prikazana su svojstva unaprijeđenog pirolitičkog ulja u usporedbi s konvencionalnim gorivom.<sup>34</sup>

**Tablica 2.** Postupci podizanja kvalitete pirolitičkog ulja

<i>Problem</i>	<i>Proces</i>	<i>Metoda</i>	<i>Produkt</i>
<i>Onečišćenje kiselinama</i>	Tretiranje aminima	Apsorpcija	Tekući ugljikovodici i plinovi bez kiselina
<i>Kontaminanti</i>	Desalinizacija	Dehidratacija apsorpcijom	Sirovo ulje (desalitrano)
<i>Maziva i srednji destilat</i>	Ekstrakcija furfurala	Apsorpcija s ekstrakcijom otapala	Ulje za podmazivanje i dizel visoke kvalitete
<i>Onečišćenje sumporom</i>	Hidrodesulfurizacija	Katalitički proces	Olefini (desulfurizirani)
<i>Zasićeni ugljikovodici</i>	Hidriranje	Katalitička hidrogenacija	Mazivo, destilat
<i>Boja, viskoznost</i>	Ekstrakcija fenola	Apsorpcija / Toplinska ekstrakcija otapalom	Ulje za podmazivanje visoke kvalitete
<i>Asfalt</i>	Deasfaltiranje otapalom	Apsorpcija	Asfalt, teško ulje za podmazivanje
<i>Vosak (zalihe maziva)</i>	Deparafinacija otapalom	Hladno tretiranje filtrom	Deparafinirana baza maziva
<i>Nezasićena ulja</i>	Ekstrakcija otapalom	Apsorpcija / Precipitacija ekstrakcijom otapala	Benzin s visokim oktanskim brojem
<i>H2S</i>	Zaslađivanje	Katalitički proces	Benzin/destilat visoke kvalitete

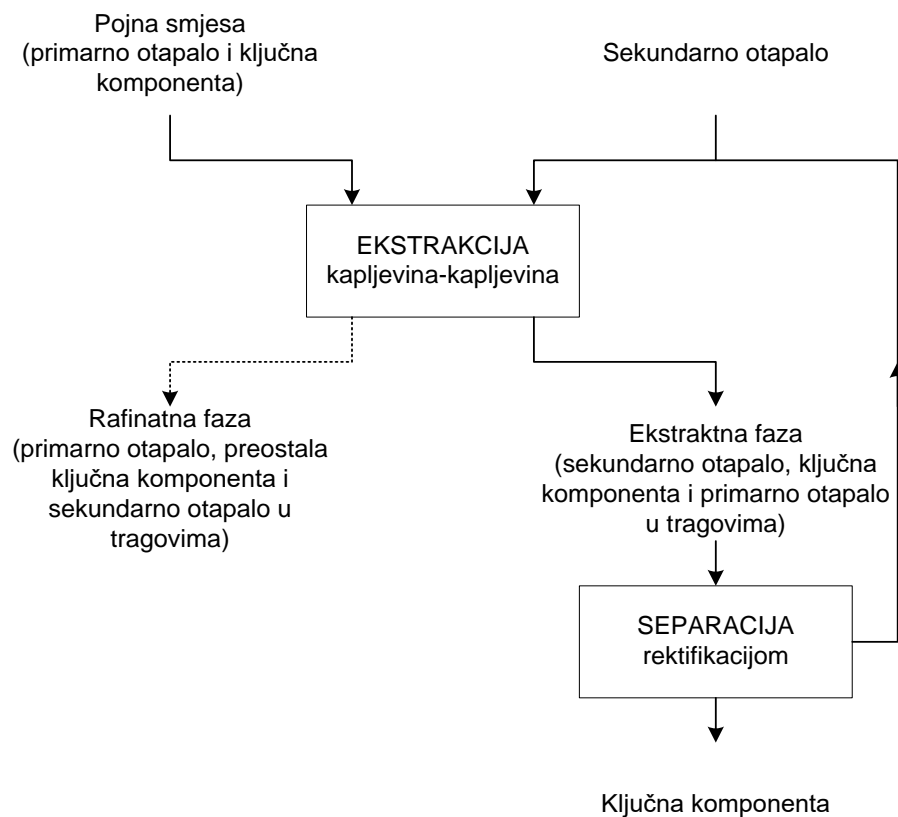
**Tablica 3.** Svojstva pirolitičkog ulja i konvencionalnog goriva<sup>8</sup>

	Pirolitičko ulje iz plastike	Konvencionalno gorivo
<i>Boja, vizualno</i>	Blijedo žuta	Narančasta
<i>Relativna gustoća pri 15 °C</i>	0,7365	0,7528
<i>Kalorijska vrijednost</i>	10498	10460
<i>API</i>	60,65	56,46
<i>Udio sumpora</i>	<0,002	0,1
<i>Točka zapaljenja (°C)</i>	22	23
<i>Točka izlivanja tekućine (°C)</i>	<-20	<-20
<i>Točka zamućenja (°C)</i>	<-20	<-20

### 2.5.1. Ekstrakcija kao način pročišćavanja pirolitičkog ulja iz plastike

Ekstrakcija je brza i učinkovita metoda razdvajanja i koncentriranja tvari. To je ravnotežni separacijski proces izdvajanja tvari iz homogenih smjesa na osnovi njene različite topljivosti u različitim otapalima. Prednost ekstrakcije je mali utrošak energije budući da se proces provodi pri blagim uvjetima (pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku). Razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli ključne komponente između nemješljivih kapljevin. Smjesa koja se separira pri tome predstavlja jednu fazu, selektivno otapalo drugu fazu, a otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Ovisno o fazama razlikuju se dvije vrste ekstrakcije; ekstrakcija čvrsto – kapljevito i ekstrakcija kapljevito – kapljevito.<sup>35</sup>

Ekstrakcijom se željena komponenta izdvaja iz kapljevite ili krute smjese pomoću selektivnog otapala. Otapalo se ne miješa ili se tek djelomično miješa s krutom tvari ili kapljevinom. Kad se otopina neke tvari dovede u kontakt s otapalom, otopljena tvar će se zbog različite topljivosti raspodijeliti između njih, slika 6. Nakon miješanja dviju faza, potrebno ih je razdvojiti djelovanjem gravitacije ili centrifugalne sile. Za regeneraciju otapala te za dobivanje aktivne tvari u čistom obliku potreban je daljnji postupak razdvajanja (rektifikacija ili re-ekstrakcija).<sup>36</sup>



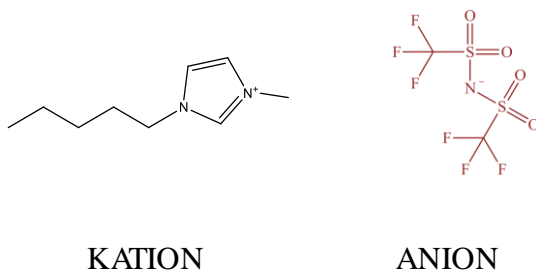
**Slika 6.** Shematski prikaz kapljevinske ekstrakcije<sup>35</sup>

Odabir pogodnog otapala za ekstrakciju je ključan stupanj procesa te ovisi o vrsti i svojstvima komponente koja se želi ekstrahirati. Prilikom odabira otapala mora se zadovoljiti niz kriterija:

- Velika selektivnost otapala (omjer koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi).
- Jednostavna regeneracija - otapalo ne smije stvarati azeotrop s otopljenom komponentom.
- Dobra topljivost ispitivane komponente.
- Nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala.
- Toplinska i kemijska stabilnost – kako ne bi došlo do razgradnje i do kemijske reakcije.
- Mala viskoznost otapala – lakša disperzija i bolji prijenos tvari.
- Velika razlika gustoća faza – lakše odvajanje faza.
- Odgovarajuća površinska napetost – lakša disperzija.
- Niski tlak para otapala – nehlapivo otapalo da se spriječe gubici.
- Jeftino, dostupno te sigurno za rukovanje.<sup>37</sup>

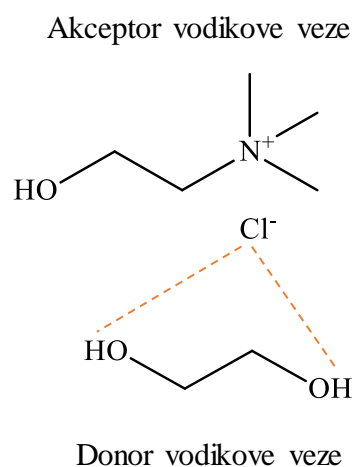
Konvencionalno korištena organska otapala izrazito su hlapiva i toksična stoga se, kako bi se osiguralo da je ekstrakcija ekološki povoljan proces, koriste alternativna ekološki prihvatljiva otapala – ionske kapljevine i niskotemperaturna eutektička otapala.

Ionske kapljevine su nehlapiva otapala s talištem nižim od temperature vrenja vode te su sposobna uz znatno veće brzine prijenosa tvari otopiti različite vrste spojeva. Sastoje se od kationa i aniona (slika 7) te se definiraju kao soli, a adekvatnim odabirom kationa i aniona moguće je kreirati otapalo za željenu svrhu. Budući da se za sintezu ionskih kapljevine često koriste toksični spojevi, istraživanja su pokazala da su neke ionske kapljevine štetne za okoliš stoga je njihova upotreba ograničena.<sup>38</sup>



**Slika 7.** Struktura ionske kapljevine

Iz tog razloga došlo je do razvoja niskotemperaturnih eutektičkih otapala (*Deep Eutectic Solvent*, DES) koja su mnogo jeftinija i u potpunosti ekološki prihvatljiva. Definiraju se kao smjese kvaternih amonijevih soli s metalnim ionima ili donorom vodikove veze koje imaju sposobnost stvaranja kompleksa s halogenim ionom (slika 8). Najčešće korištena sol je kolin-klorid koja se miješa s ureom, glicerolom ili etilen-glikolom. Niskotemperaturna eutektička otapala su biorazgradiva, netoksična te u usporedbi s konvencionalnim organskim otapalima, nisu hlapiva ni zapaljiva, što im daje veliku prednost prilikom skladištenja. Uz to, njihova priprava je 100 % ekonomična i jednostavna te zadovoljava u potpunosti principe zelene kemije.<sup>39</sup>



**Slika 8.** Struktura niskotemperaturnih eutektičkih otapala

## 2.6. PIROLITIČKO ULJE KAO MOTORNO GORIVO

Produkti toplinskog krekiranja (pirolize) su zasićeni i nezasićeni ugljikovodici. Iz tog razloga ih je potrebno podvrgnuti hidrogenaciji te izomerizaciji kako bi se nezasićeni ugljikovodici preveli u zasićene i mogli upotrijebiti kao motorno gorivo.<sup>23</sup>

Hidrogenacija (hidriranje) je već spomenuti proces adicije vodika na višestruke veze nezasićenih ugljikovodika. Većinom se provodi pri povišenom tlaku i povišenoj temperaturi uz pomoć katalizatora.<sup>40</sup> Izomerizacija je postupak pregrađivanja jednostavnih ugljikovodika u složenije izomere pogodnijih svojstava. Na taj se način povećava oktanski broj motornih goriva.<sup>41</sup>

Nakon procesa katalitičke pirolize, pirolitičko ulje potrebno je isfrakcionirati na laku i srednju frakciju. Frakcijska destilacija najpoželjniji je postupak separacije koja omogućava dobivanje lake frakcije koja odgovara rasponu vrelišta ugljikovodika iz benzina te srednju frakciju koja odgovara rasponu vrelišta ugljikovodika u dizelskom gorivu. Rafiniranjem pirolitičkog ulja mogu se dobiti vrijednije frakcije kao što su benzen, toluen te drugi kondenzirani aromatski ugljikovodici.<sup>42,43</sup>

Cijeli postupak, uz destilaciju, može također sadržavati procese obezbojenja i deodorizacije. Dobivena srednja frakcija prolazi zatim kroz proces obezbojenja i deodorizacije kako bi se uklonili teški mirisi te jako obojenje. Očišćena srednja frakcija se može koristiti kao čisto lož ulje za grijanje ili kao transportno gorivo u velikim strojevima poput kamiona, traktora, brodova i dr.. Ostatak procesa destilacije je teški ostatak - mulj koji se može koristiti kao asfalt pa se može prodavati za izgradnju cesta.<sup>44</sup> Shema čitavog procesa proizvodnje dizelskog ulja iz otpadne plastike dana je na slici 9.



**Slika 9.** Proces proizvodnje dizelskog ulja iz otpadne plastike<sup>45</sup>

Budući da podizanje kvalitete pirolitičkog ulja čini cijeli sustav pirolize složenijim, jedan smjer istraživanja je namješavanje frakcija pirolitičkog ulja s motornim gorivom. Također, ako gorivo dobiveno koristeći plastični otpad kao sirovinu u potpunosti ne zadovoljava propisane standarde za motorna goriva miješanjem u različitim omjerima s konvencionalnim gorivima moguće je zadovoljiti zadane kriterije te postići bolju kvalitetu goriva.<sup>22,46</sup>



Rad autora Nileshkumara i dr. pokazao je da pri dodatku od 20% pirolitičkog ulja iz plastike u dizelsko gorivo mješavina je prema performansama gotovo jednaka dizelskom gorivu. Povećanjem udjela pirolitičkog ulja iz plastike povećava se učinkovitost te smanjuje potrošnja goriva, no također se povećava i emisija ispušnih plinova.<sup>47</sup>

Optimalna količina dodane frakcije pirolitičkog ulja (lake ili srednje) u motorno gorivo ovisi isključivo o svojstvima te frakcije, kao i kvaliteti motornih goriva. Ukoliko frakcije pirolitičkog sadrže manje nečistoća, može ih se dodati u većoj količini u fosilna goriva

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. SVRHA RADA

Svrha rada je ispitati mogućnost namješavanja pirolitičkog ulja iz plastike u motorna goriva. Pirolitičko ulje iz plastike pročitit će se ekstrakcijom kapljevina - kapljevina pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala te se potom frakcionirati kako bi se dobilo ulje što sličnijih karakteristika kao motorno gorivo. Pročišćeno ulje namiješati će se s benzinskim i dizelskim gorivom, a dobivene mješavine će se analizirati. Cilj postupka je stvoriti mješavinu goriva i ulja koja zadovoljava propisane norme motornih goriva.

#### 3.2. MATERIJALI I METODE

SIROVINA: PU iz plastike, pirolizirano 12. svibnja, 2020

**Tablica 4.** Metode i kemikalije korištene u radu

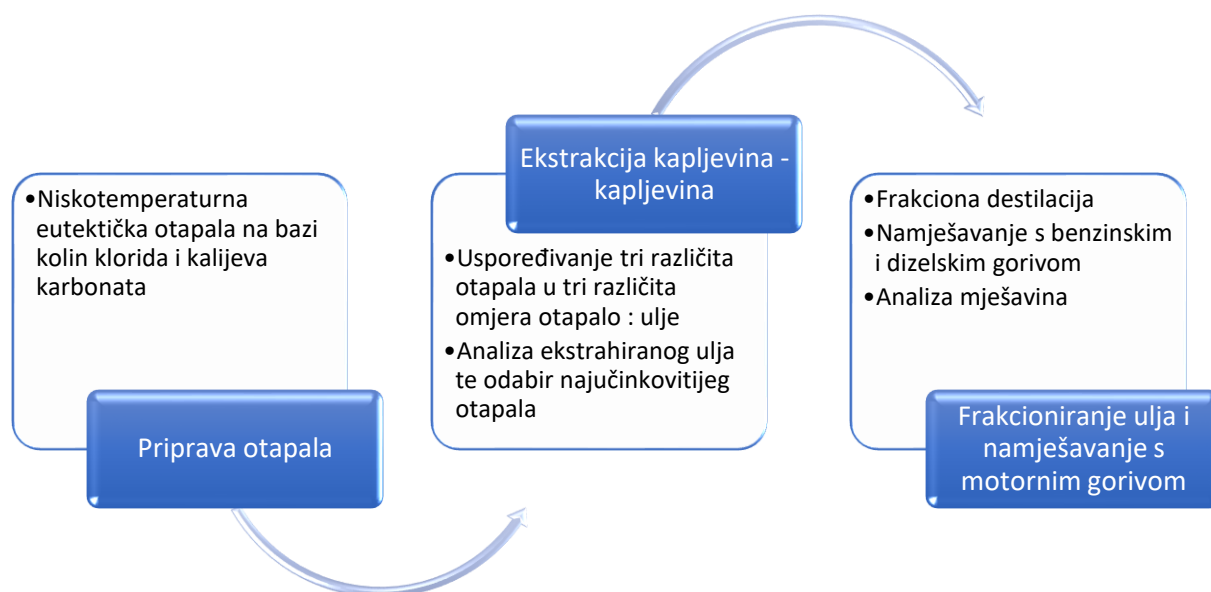
<b>Metoda</b>	<b>Kemikalije</b>
<b>Priprava eutektičkih otapala</b>	Kalijev karbonat Glicerol Etilen glikol Kolin klorid
<b>Titracija</b>	Etanol Dietil-eter Fenolftalein Otopina kalijeva hidroksida u etanolu (0,1M)
<b>Ekstrakcija kapljevina - kapljevina</b>	DES 1: Kolin klorid : glicerol (1 : 2) DES 2: Kolin klorid : etilen glikol (1 : 2,5) DES 3: Kalijev karbonat : etilen glikol (1 : 10)

**Tablica 5.** Metode analize

Metoda analize	Uređaj	Model uređaja
<b>Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije</b>	<sup>1</sup> H NMR spektrometar	<i>Bruker Avance 300</i>

### 3.3. PLAN RADA

Prvi korak je priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala koja će se koristiti za pročišćavanje pirolitičkog ulja, dok je drugi korak pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike ekstrakcijom kapljevina - kapljevina pomoću pripremljenih otapala. Pritom se ispitalo tri različita eutektička otapala u tri različita omjera (otapalo : ulje) te, nakon provedene analize, odabrano je najučinkovitije selektivno otapalo te omjer otapala i ulja. Analize ekstrahiranog ulja pomoću različitih otapala provedene su u Centralnom ispitnom laboratoriju (CIL), INA Industrija nafte d.d.. U sljedećem koraku pirolitičko ulje se procesom frakcijske destilacije separiralo te se potom namiješalo s motornim gorivom u različitim omjerima. Frakcioniranje i namješavanje te analiza mješavina provedeni su od strane Centralnog ispitnog laboratorija (CIL), Ina d.d., Razvoj. Dobivene mješavine analizirane se kako bi se odredio optimalan omjer ulja i motornog goriva.



**Slika 10.** Plan rada

### 3.3.1. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Kalijev karbonat, etilen glikol i kolin klorid suše se u vakuum sušioniku pri temperaturi od 60 °C i tlaku nižem od 10 mbara. Sušenje se provodi 8 sati, a potom se osušene komponente važu u definiranom molnom omjeru (tablica 3) te zagrijavaju u vakuum isparivaču do postizanja stabilne bezbojne kapljevine (slika 10). Nakon priprave, otapala se čuvaju u dobro zatvorenim bocama kako bi se spriječila apsorpcija vlage iz zraka.



*Slika 10.* Vakuum isparivač IKA RV 10, *rotary evaporator, basic*

### 3.3.2. Određivanje kiselinskog broja (TAN)

Kiselinski broj (eng. *Total Acid Number*, TAN) mjera je kiselih spojeva prisutnih u petrokemijskom uzorku, odnosno mjera udjela slobodnih masnih kiselina u ulju. Standardni način određivanja TAN vrijednosti uzorka je titracijska analiza.<sup>48</sup> Prije samog titriranja, izvaže se potrebna masa ulja te se ono otopi u smjesi etanola i dietil-etera (50:50) u koju je dodan fenolftalein koji služi kao indikator. Titracija se provodi pomoću birete (slika 11), a titrira se s 0,1 M KOH. Karakteristična ružičasta boja označava kraj titracije. Uz poznatu masu ulja te očitani volumen utrošene otopine KOH u etanolu može se izračunati kiselinski broj prema jednadžbi:

$$K_b = \frac{5,61 \cdot V(KOH)}{m(\text{ulja})} \quad (1)$$

Određivanje kiselinskog broja provodi se prije i nakon ekstrakcije kako bi se utvrdila efikasnost deacidifikacije.



*Slika 11.* Aparatura za titraciju (bireta)

### 3.3.3. Ekstrakcija kapljevina - kapljevina

Pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike provodi se ekstrakcijom kapljevina - kapljevina s ciljem postizanja što manjeg kiselinskog broja pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala.

U izvagano ulje doda se DES. Proces se odvija na mehaničkoj miješalici pri sobnoj temperaturi 1 sat (slika 12). Nakon ekstrakcije smjesu ulja i otapala potrebno je separirati. Separacija faza provodi se u centrifugi tijekom 5 minuta pri 3500 okretaja/minuti (slika 13). Uspješnost separacije faza testira se vizualno.

Nakon ekstrakcije potrebno je ponovno odrediti kiselinski broj otopine postupkom titracije.



*Slika 12.* Ekstrakcija pirolitičkog ulja iz plastike



*Slika 13.* Centrifuga

Za pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike korištena su 3 različita DES-a kako bi se odredilo najučinkovitije selektivno otapalo. Sva tri DES-a ispitivana su u omjerima:

- DES : ulje = 0,1 : 1
- DES : ulje = 0,2 : 1
- DES : ulje = 0,3 : 1

### 3.3.4. Metode analize pirolitičkog ulja

Nakon provedenih ekstrakcija s ispitivanim selektivnim otapalima potrebno je analizirati pirolitičko ulje iz plastike kako bi se odredilo najpogodnije otapalo. Analiza se provodi pomoću nuklearne magnetske rezonancije (NMR).

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) kao spektroskopska tehnika za određivanje strukture (organskih) spojeva temeljena je na apsorpciji energije jezgre u području radio-valova ( $10^2 - 10^5$  m).<sup>49</sup> Iz  $^1\text{H}$  NMR spektra na temelju kemijskih pomaka, spin-spin sprežanja i intenziteta signala dobiva se prva informacija o strukturi molekule. NMR spektar je grafički prikaz apsorpcije radiofrekventnog zračenja (y-os) u odnosu na frekvenciju radiofrekventnog zračenja te sadrži broj signala, intenzitet signala (područje ispod pika) te cijepanje signala

(multipliciteti).<sup>50</sup> Uzorci su snimani u deuteriranom kloroformu uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Uređaj korišten za ovu analizu je <sup>1</sup>H NMR spektrometar *Bruker Avance 300*.



*Slika 14.* <sup>1</sup>H NMR spektrometar *Bruker Avance 300* (CIL, INA d.d.)

### 3.2.5. Frakcioniranje i namješavanje pirolitičkog ulja u motorna goriva

Nakon provedene ekstrakcije s odabranim selektivnim otapalom provedena je frakcijska destilacija kako bi se ulje separiralo. Temperature pri kojima se vršilo frakcioniranje za benzinsko gorivo je <170 °C, dok je za dizelsko 170-360 °C. Tako separirano ulje namiješalo se s motornim gorivima u različitim omjerima. U tablici 6 prikazane su dobivene mješavine te njihovi omjeri.

*Tablica 6.* Ispitivane mješavine pirolitičkog ulja iz plastike s motornim gorivima

Motorno gorivo	Omjer pirolitičko ulje iz plastike (PU) : motorno gorivo
Dizel	90 : 10
Benzin	90 : 10

### 3.2.6. Analiza mješavina pirolitičkog ulja s motornim gorivima

Mješavine pročišćenog pirolitičkog ulja iz plastike i motornih goriva analizirane su u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA industrija nafte d.d. prema propisanim standardima.

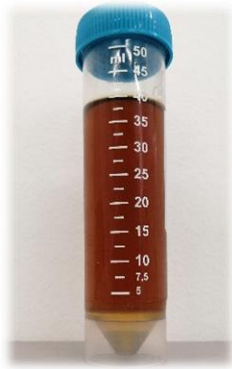
## 4. REZULTATI

Rezultati eksperimenata podijeljeni su u dva dijela. U prvom dijelu dani su rezultati analize pirolitičkog ulja iz plastike nakon provedene ekstrakcije s trima odabranim niskotemperaturnim eutektičkim otapalima u različitim omjerima kako bi se utvrdilo najučinkovitije selektivno otapalo. U drugom dijelu prikazani su rezultati analize dizelskog i benzinskog goriva nakon namješavanja s pirolitičkim uljem. Također je prikazana usporedba rezultata s čistim motornim gorivom.

### 4.1. Rezultati analize pirolitičkog ulja iz plastike

Na slikama 15,16 i 17 prikazani su uzorci pirolitičkog ulja nakon provedene ekstrakcije pomoću tri različita eutektička otapala u tri omjera. Kako bi se utvrdilo koje od tri ispitivana selektivna otapala i u kojem omjeru je najučinkovitije, provedena je  $^1\text{H}$  NMR analiza prikazanih uzoraka. U tablicama 7 i 8 prikazani su rezultati provedene analize.





**a)** DES1 : PU = 0,1 : 1



**b)** DES1 : PU = 0,2 : 1



**c)** DES1 : PU = 0,3 : 1

**Slika 15.** PU nakon ekstrakcije s DES1 (separirane faze, gornji sloj – PU, donji – DES1)



**a)** DES2 : PU = 0,1 : 1



**b)** DES2 : PU = 0,2 : 1



**c)** DES2 : PU = 0,3 : 1

**Slika 16.** PU nakon ekstrakcije s DES2 (separirane faze, gornji sloj – PU, donji – DES2)



**a)** DES3 : PU = 0,1 : 1



**b)** DES3 : PU = 0,2 : 1



**c)** DES3 : PU = 0,3 : 1

**Slika 17.** PU nakon ekstrakcije s DES3 (separirane faze, gornji sloj – PU, donji – DES3)

**Tablica 7.** Rezultati <sup>1</sup>H NMR analize pirolitičkog ulja (PU) iz plastike nakon ekstrakcijske deacidifikacije – ukupan kiselinski broj, anorganske komponente

Uzorak	Omjer DES : PU	TAN*, mgKOH/g	Količina sumpora, mg/kg	Količina klora, mg/kg	NMR spektar
PU početno	/	2,1	15,1	55,2	/
PU + DES1	0,1 : 1	1,12	15,6	93,7	Otapa se
	0,2 : 1	0,84	15,0	40,1	Otapa se
	0,3 : 1	0,56	15,1	114,4	Otapa se
PU + DES2	0,1 : 1	0,84	17,6	95,0	Otapa se
	0,2 : 1	0,56	14,9	102,0	Otapa se
	0,3 : 1	0,37	15,9	96,4	Otapa se
PU + DES3	0,1 : 1	0,56	21,9	23,3	Ne otapa se
	0,2 : 1	0,83	20,9	22,3	Ne otapa se
	0,3 : 1	0,84	18,4	21,3	Ne otapa se

\*TAN – Ukupan kiselinski broj (eng. *Total Acid Number*)

**Tablica 8.** Rezultati <sup>1</sup>H NMR analize pirolitičkog ulja (PU) iz plastike nakon ekstrakcijske deacidifikacije – organske komponente

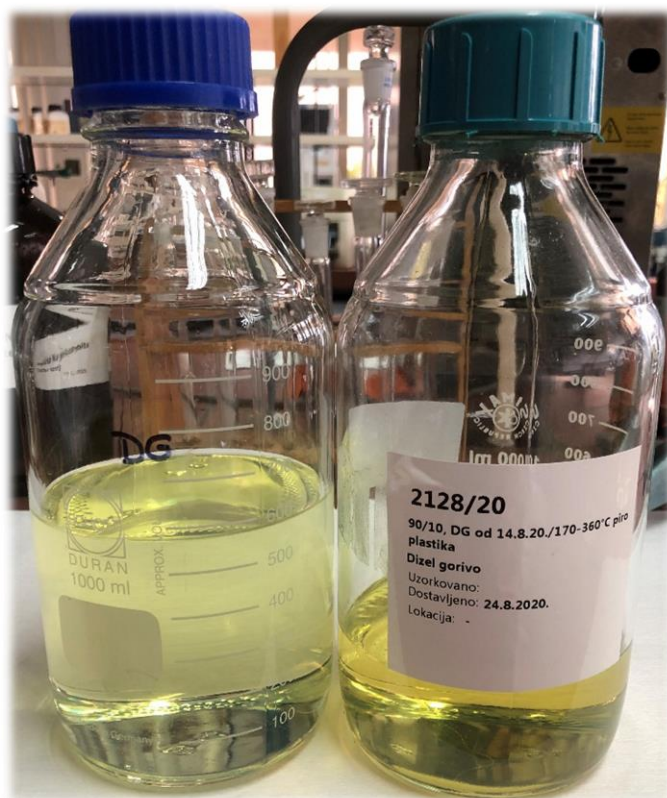
Uzorak	Omjer DES : PU	Alifatski ugljikovodici	Alkoholi, eteri, ugljikohidrati	Aromati, fenoli, olefini	Aldehidi, ketoni, kisljine
PU početno	/	94,28	3,77	1,88	0,07
PU + DES1	0,1 : 1	94,55	3,93	1,5	0,02
	0,2 : 1	94,56	3,93	1,49	0,02
	0,3 : 1	94,30	4,02	1,64	0,04
PU + DES2	0,1 : 1	94,54	3,93	1,51	0,02
	0,2 : 1	94,80	3,80	1,38	0,02
	0,3 : 1	94,83	3,80	1,35	0,02
PU + DES3	0,1 : 1	94,61	3,94	1,44	0,01
	0,2 : 1	94,68	3,9	1,41	0,01
	0,3 : 1	94,85	3,85	1,29	0,01

#### 4.2. Rezultati analize mješavina motornog goriva i pirolitičkog ulja iz plastike

Na slikama 18, 19 i 20 prikazane su mješavine pirolitičkog ulja i motornog goriva. Nakon provedene analize čistog motornog goriva i mješavina s pirolitičkim uljem iz plastike dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 9 i 10.

Na slici 18 prikazana je mješavina dizelskog goriva i pirolitičkog ulja u omjeru 90/10 u usporedbi s čistim dizelskim gorivom, dok je na slici 19 pobliže prikazan nastali talog. U tablici 9 prikazani su rezultati analize čistog dizelskog goriva te njegove mješavine s pirolitičkim uljem iz plastike.

Na slici 20 prikazana je mješavina benzinskog goriva i pirolitičkog ulja u omjeru 90/10 u usporedbi s čistim benzinskim gorivom, dok su u tablici 10 dani rezultati analize čistog benzinskog goriva te njegove mješavine s pirolitičkim uljem iz plastike.



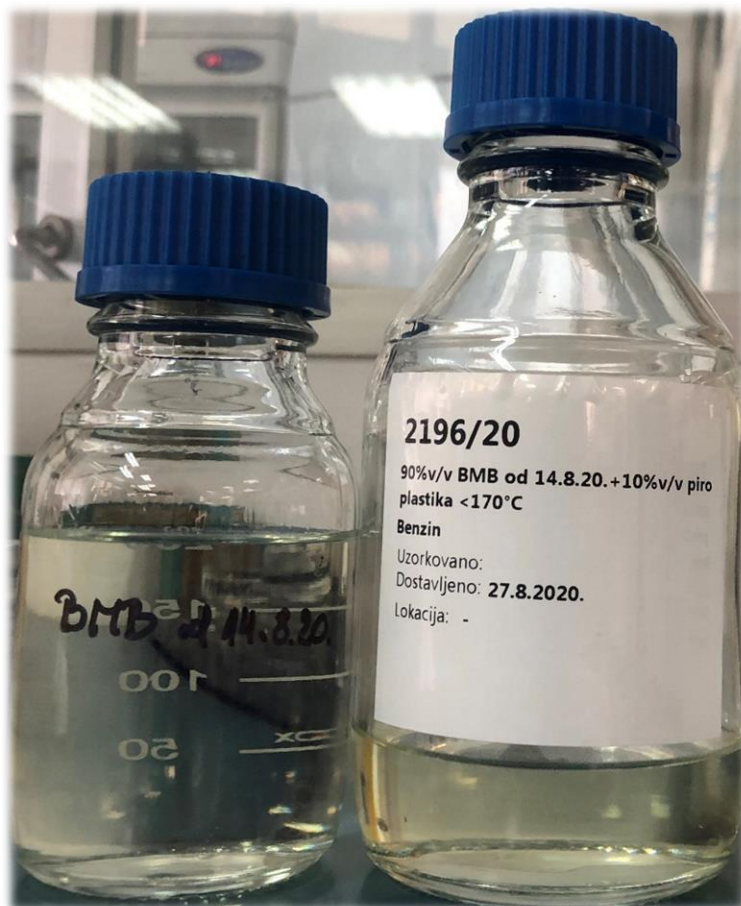
**Slika 18.** Čisto dizelsko gorivo (lijevo) i mješavina dizelskog goriva i pirolitičkog ulja iz plastike u omjeru 90/10, ED+10% PU (desno)



*Slika 19.* Mješavina dizelskog goriva i pirolitičkog ulja iz plastike u omjeru 90/10 – prikaz taloga

**Tablica 9.** Rezultati analize mješavine PU u dizelsko gorivo – usporedba s čistim dizelskim gorivom (Eurodizel)

Značajke	Jedinice	Gr. Vrij.	Eurodizel	ED + 10% PU	Metoda
<b>Namješavanje</b>			-	24.8.2020	
<b>Boja, izgled</b>			blijedožut, bistar	žut, smečkasti talog	Vizualno
<b>Cetanski indeks</b>	-	>46,0	51,7	53,4	HRN EN ISO 4264:2018
<b>Destilacija:</b>	-				HRN EN ISO 3405:2019
<b>Početak</b>	°C			166,3	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 5% v/v</b>	°C			186,6	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 10% v/v</b>	°C			195,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 20% v/v</b>	°C			211,8	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 30% v/v</b>	°C			227,2	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 40% v/v</b>	°C			242,4	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 50% v/v</b>	°C			258,5	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 60% v/v</b>	°C			275,6	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 70% v/v</b>	°C			294,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 80% v/v</b>	°C			314,3	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 90% v/v</b>	°C			339,7	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 95% v/v</b>	°C		353,4	357,9	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Kraj</b>	°C			368,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>- % (v/v) prodestiliranog do 250°C</b>	% v/v	<65,0	48,3	44,8	HRN EN ISO 3405:2019
<b>- % (v/v) prodestiliranog do 350 °C</b>	% v/v	>85,0	94,2	93,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Ostatak</b>	% v/v			1,5	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Količina koksnog ostatka (od 10%-tnog ostatka destilata)</b>	% m/m		0,01	<0,01	HRN EN ISO 10370:2014
<b>Sedimenti, količina</b>	mg/kg	<24	4	12,9	HRN EN 12662:2014
<b>Točka paljenja</b>	°C	>55,0	60	58,5	HRN EN ISO 2719 (Postupak A):2016
<b>Točka filtrabilnosti</b>	°C	<0	-10	-6,0	HRN EN 116:2015
<b>Točka zamućenja</b>	°C			-4,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Gustoća pri 15°C</b>	kg/m <sup>3</sup>	820-845,0	828,2	825,5	HRN EN ISO 12185:1999
<b>Viskoznost, kinematička pri 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	2,00-4,50	2,360	2,496	ASTM D 7042:2020
<b>Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)</b>	razred	1	1	1,0	HRN EN ISO 2160:2002
<b>Voda, količina</b>	% m/m	<0,020	0,007	0,006	HRN EN ISO 12937:2001
<b>Pepeo Oksidni</b>	% m/m		0,001	<0,001	HRN EN 13916:2016
<b>Sumpor, količina</b>	mg/kg		6,2	5,6	HRN EN ISO 20884:2011
<b>Mazivost WSD</b>	µm	<460	280	410	HRN EN ISO 12156-1:2018
<b>Klor, količina</b>	mg/kg			1,7	ISO 15597:2001
<b>Aromatski ugljikovodici</b>	-				HRN EN 12916:2019
<b>Policiklički ar. ugljikovodici</b>	% m/m	<8,0	1	1,4	HRN EN 12916:2019



*Slika 20.* Čisto benzinsko gorivo (lijevo) i mješavina benzinskog goriva i pirolitičkog ulja iz plastike u omjeru 90/10, ES95+10%PU (desno)

**Tablica 10.** Rezultati analize mješavine PU u benzinsko gorivo – usporedba s čistim benzinskim gorivom (Eurosuper 95)

Značajke	Jedinice	Gr. Vrij.	Eurosuper 95	ES 95 + 10% PU	Metoda
Namješavanje			-	24.8.2020	
Boja, izgled			bistar, proziran, bez vode i meh. nečistoća	blijedožut, bistar	Vizualno
<b>Destilacija:</b>	-				HRN EN ISO 3405:2019
<b>Početak</b>	°C		34,1	34,9	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 5% v/v</b>	°C		48,0	49,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 10% v/v</b>	°C		52,0	54,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 20% v/v</b>	°C		57,7	61,1	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 30% v/v</b>	°C		64,0	69,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 40% v/v</b>	°C		73,3	79,8	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 50% v/v</b>	°C		85,1	95,1	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 60% v/v</b>	°C		102,6	114,6	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 70% v/v</b>	°C		121,9	130,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 80% v/v</b>	°C		136,9	142,7	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 90% v/v</b>	°C		154,7	163,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Prodestilirano 95% v/v</b>	°C		168,2	189,9	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Kraj</b>	°C	<210	187,9	200,3	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Ostatak</b>	% v/v	<2	1,0	1,0	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Gubitak</b>	% v/v		0,7	0,8	HRN EN ISO 3405:2019
<b>-% (v/v) prodestiliranog do 70°C</b>	% v/v	20-48	36,8	55,5	HRN EN ISO 3405:2019
<b>-% (v/v) prodestiliranog do 100 °C</b>	% v/v	46-71	58,9	86,8	HRN EN ISO 3405:2019
<b>-% (v/v) prodestiliranog do 150 °C</b>	% v/v	>75	88,2	96,9	HRN EN ISO 3405:2019
<b>Gustoća pri 15°C</b>	kg/m <sup>3</sup>	720-775	745,3	746,2	HRN EN ISO 12185:1999
<b>Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)</b>	razred	1	1	1	HRN EN ISO 2160:2002
<b>Postojeće smole, količina (isprane otapalom)</b>	mg/100ml	<5	1,0	21,5	HRN EN ISO 6246:2017
<b>Tlak para, DVPE</b>	kPa	45-60	59,4	53,4	HRN EN 13016-1:2018
<b>Ugljikovodici, količina</b>	-				HRN EN 15553:2008
<b>Olefini, količina</b>	% v/v	<18,0	7,5	13,3	HRN EN 15553:2008
<b>Aromati, količina</b>	% v/v	<35,0	33,6	32,2	HRN EN 15553:2008
<b>Klor, količina</b>	mg/kg			4,9	ISO 15597:2001
<b>Sumpor, količina</b>	mg/kg	<10	<3,0	<3,0	HRN EN ISO 20884:2011

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Analiza pirolitičkog ulja iz plastike

Nakon provedene ekstrakcijske deacidifikacije pirolitičkog ulja iz plastike koristeći 3 različita otapala (tablica 4) u tri različita omjera (PU/DES = 1/0,1, 1/0,2 i 1/0,3) provedena je  $^1\text{H}$  NMR analiza. Rezultati analize prikazani su u tablicama 7 i 8.

Na slici 15 (a, b, c) prikazani su uzorci PU nakon ekstrakcije koristeći DES1 (kolin klorid/glicerol = 1/2) kao selektivno otapalo. Uočava se žuti talog koji sadržava otapalo te ekstrahirane čestice iz pirolitičkog ulja. S porastom masenog omjera DES/PU smanjuje se ukupan kiselinski broj, međutim  $^1\text{H}$  NMR analizom (tablica 7) ustanovljeno je da dolazi do otapanja DES1 u pirolitičkome ulju, stoga otapalo DES1 nije pogodno za provođenje ekstrakcijske deacidifikacije. Nakon provedene ekstrakcije, količina klora u pirolitičkom ulju iz plastike povećala se u odnosu na početnu količinu, čime je potvrđena topljivost otapala u pirolitičkom ulju iz plastike na što su upućivali rezultati dobiveni  $^1\text{H}$  NMR analizom. Niskotemperaturno eutektičko otapalo, DES1, nije pogodno niti za ekstrakcijsku desulfurizaciju s obzirom na to da se količina sumpora nije smanjila. Blagi porast koncentracije alifatskih ugljikovodika, alkohola, etera i ugljikohidrata vrlo vjerojatno je posljedica ekstrakcije nekih drugih komponenata prisutnih u pirolitičkom ulju iz plastike. Primjerice, pirolitičko ulje iz plastike nakon ekstrakcije sadrži nešto manju koncentraciju aromata, fenola, olefina, aldehida i ketona (tablica 8).

Uzorci PU nakon ekstrakcije provedene s DES2, otapalo koje sadržava kolin klorid i etilen glikol u omjeru 1/2,5, prikazani su na slici 16 (a, b, c). Na slikama je vidljiv smečkasti talog koji sadržava DES2 s ekstrahiranim česticama iz pirolitičkog ulja. U tablici 7 naznačeno je kako također dolazi do otapanja DES2 u PU, što se vidi i iz porasta koncentracije klora u uzorcima nakon ekstrakcije, pa se može zaključiti da DES2 nije pogodno otapalo za pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike. Može se uočiti isti trend utjecaja povećanja masenog omjera DES/PU na ukupnu kiselost pirolitičkog ulja iz plastike nakon provedene ekstrakcije, a efikasnost je nešto veća od one ostvarene uz DES1 kao selektivno otapalo. Tijekom ekstrakcije također ne dolazi do redukcije sadržaja sumpora. Analizirajući promjenu količine organskih komponenti prikazanim u tablici 8 vidljivo je kako nema značajnijih pomaka, no iz već navedenih razloga DES2 isključuje se kao moguće otapalo za pročišćavanje PU iz plastike.



Na slici 17 (a, b, c) prikazani su uzorci pirolitičkog ulja ekstrahiranog koristeći DES3 kao selektivno otapalo. Uočava se tamnosmeđi, gotovo crni talog koji sadržava otapalo te ekstrahirane čestice iz PU. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 7 može se zaključiti da je ovo otapalo pogodno za ekstrakcijsku deacidifikaciju i za redukciju sadržaja klora u pirolitičkom ulju iz plastike. Budući da je klor jedan od glavnih „zagađivača“ pirolitičkoga ulja iz plastike, taj je podatak veoma bitan.<sup>27</sup> <sup>1</sup>H NMR analizom potvrđena je netopljivost otapala u pirolitičkome ulju iz plastike. Iz tablice 8 vidljivo je kako u usporedbi s preostalim otapalima, nema značajnijih promjena, osim što je količina aldehida, ketona i kiselina koristeći DES3 kao otapalo najmanja.

Na kraju, na temelju dobivenih rezultata određeno je da je otapalo DES3, niskotemperaturno eutektičko otapalo koje se sastoji od kalijeva karbonata i etilen glikola u omjeru 1/10, najučinkovitije selektivno otapalo za pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike. Najbolji omjer otapala i ulja kako bi se postigla najefikasnija ekstrakcija je DES3/PU = 0,1/1, budući da ono daje najniži TAN, stoga je pri odabranom omjeru ekstrakcijska deacidifikacija najuspješnija.

## 5.2. Analiza mješavina pirolitičkog ulja u motorna goriva

### 5.2.1. Analiza mješavine EuroDizel + 10 % v/v pirolitičkog ulja

Rezultati dobiveni analizom čistog dizelskog goriva (Eurodizel, ED) te mješavine 90% v/v dizelskog goriva s 10% v/v dizelske frakcije pirolitičkog ulja iz plastike (ED+10%PU) prikazani su u tablici 9. Rezultati analize mješavine uspoređivani su s rezultatima analize čistog dizelskog goriva kako bi se ustanovio utjecaj dodanog PU u ED te mogućnost korištenja takove mješavine kao transportnog goriva. Kvaliteta dizelskog goriva za motorna vozila određena je normom HRN EN 590.<sup>51</sup>

Promjena svojstava goriva dodatkom PU vidljiva je već vizualno budući da je gorivo iz blijedožute, bistre boje dodatkom PU poprimilo žutu boju te je prisutan smečkasti talog. Na slici 18 zamjećuje se promjena boje, dok je talog jasnije prikazan na slici 19. Stvaranje taloga upućuje na povećanu količinu sedimenata u gorivu koja se dodatkom 10% v/v PU povećala s 4,0 na 12,9 mg/kg, no i dalje se nalazi u dopuštenim granicama (ispod 24 mg/kg).

Cetanski indeks se dodatkom PU povećao s 51,7 na 53,4. Viši cetanski indeks pokazuje veću sklonost goriva samozapaljenju pri ubrizgavanju goriva u cilindar i veću prisutnost parafinskih ugljikovodika.<sup>52</sup>

Destilacija za dizelsku frakciju provodi se pri 170 – 360 °C, a udjeli prodestiliriranog do 250 °C te do 350 °C zadovoljavaju propisane standarde. Uspoređujući s čistim dizelskim gorivom, udio frakcija nižeg vrelišta (do 250 °C) se smanjio s 48,3 na 44,8 % v/v, dok se udio frakcija višeg vrelišta (do 350 °C) neznatno smanjio s 94,2 na 93,0 % v/v. Količina koksnog ostatka (od 10%-tnog ostatka destilata) dodatkom PU ostala je niska, točnije 0,01 % m/m.

Točka paljenja (plamište) dizelskog goriva je temperatura kod koje goriva tekućina ispušta upravo onoliko para koliko je potrebno da iznad nje nastane goriva smjesa koja se može zapaliti stranim izvorom zapaljenja. Kako bi se osigurala sigurnost kod transporta i skladištenja, propisano je da točka paljenja mora biti veća od 55 °C.<sup>53</sup> Plamište se dodatkom PU u dizelsko gorivo smanjila sa 60 na 58,5 °C te i dalje zadovoljava standarde goriva.

Točka filtrabilnosti dodatkom PU porasla je s -10 na -6 °C radi dodatka parafinskih ugljikovodika koje sadrži srednja frakcija pirolitičkog ulja, no budući da je ispod nule, odgovara standardima dizelskog goriva za ljetni period koji propisuju točku filtrabilnosti do max. 0 °C. Točka filtrabilnosti označava najnižu temperaturu pri kojoj će gorivo imati nesmetani protok, što daje uvid u ponašanje goriva u hladnijim vremenima. Upotreba dizelskog goriva pri temperaturama nižim od njegove točke filtrabilnosti može rezultirati začepljenjem motora uslijed stvaranja sitnih kristala.<sup>54</sup> Točka zamućenja je temperatura na kojoj kristali u dizelskom gorivu se počinju smirivati, te gorivo počinje izgledati zamućeno, a ona za mješavinu ED+10% v/v PU iznosi -4 °C.<sup>55</sup>

Gustoća mjerena pri 15 °C neznatno se smanjila s 828,2 na 825,5 kg/m<sup>3</sup>, dok se kinematička viskoznost goriva mjerena pri 40 °C dodatkom PU povećala s 2,360 na 2,496 mm<sup>2</sup>/s. Premala viskoznost dovodi do propuštanja u pumpi za ubrizgavanje zbog čega dolazi do smanjenja snage, dok prevelika viskoznost pogoršava raspršivanje goriva, što može rezultirati oštećenjem pumpe uslijed stvaranja visokog tlaka.<sup>56</sup> Iz tog razloga granične vrijednosti propisane prema standardima za dizelsko gorivo su 2,00 – 4,50 mm<sup>2</sup>/s, dok su granične vrijednosti gustoće goriva 820,0 – 845,0 kg/m<sup>3</sup>. Ispitivana mješavina ED+10% v/v PU zadovoljava propisane standarde za oba mjerena parametra.

Korozivnost na bakru mjerena 3h pri 50 °C dodatkom PU nije se promijenila, odnosno i dalje pripada razredu 1. Količina vode, također je ostala gotovo ista (pala je s 0,007 na 0,006 % m/m), kao i količina oksidnog pepela čija je vrijednost pala ispod 0,001 % m/m.

Sadržaj sumpora, se dodatkom PU smanjio s 6,2 na 5,6 mg/kg. Smanjenje sadržaja sumpora u gorivu doprinosi zaštiti okoliša i čistog zraka budući da se smanjuje stvaranje SO<sub>2</sub> te emisija NO<sub>x</sub> i CO. Zbog toga je propisano kako sadržaj sumpora ne smije premašiti 10 ppm (10 mg/kg). U isto vrijeme, međutim, smanjenje sadržaja sumpora može negativno djelovati na neka druga svojstva dizelskog goriva, kao npr. na mazivost. U pravilu, smanjenjem sadržaja sumpora u gorivu smanjuje se i mazivost goriva, što može uzrokovati oštećenja pumpe za ubrizgavanje goriva u dizelski motor.<sup>57</sup> No, analizom mješavine ED+10% PU vidljivo je kako dodatkom pirolitičkog ulja iz plastike, iako se sadržaj sumpora smanjio, dolazi do popriličnog povećanja mazivosti dizelskog goriva, i to sa 280,0 na 410,0 µm, što zadovoljava propisanu normu za dizelska goriva.

Što se tiče aromatskih ugljikovodika, ispitivana je količina policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) te je ustanovljeno kako dodatkom PU se sadržaj PAH povećao s 1,0 na 1,4 % m/m. Budući da su PAH izrazito kancerogene supstance, njihov sadržaj prema propisima mora biti veoma nizak, manji od 8 % m/m, što mješavina ED+10% v/v PU zadovoljava.<sup>58</sup>

Na kraju, prema svim analiziranim parametrima mješavina ED+10% v/v PU zadovoljava propisanu normu za dizelska goriva te se, sukladno tome može upotrebljavati u obliku transportnog goriva.

#### 5.2.2. Analiza mješavine EuroSuper 95 + 10 % v/v pirolitičkog ulja

Rezultati dobiveni analizom čistog benzinskog goriva (Eurosuper 95, ES 95) te mješavine 90% v/v benzinskog goriva s 10% v/v benzinske frakcije pirolitičkog ulja iz plastike (ES 95+10%PU) prikazani su u tablici 10. Rezultati analize mješavine uspoređivani su s rezultatima analize čistog goriva kako bi se ustanovio utjecaj dodanog PU u ES 95 te mogućnost korištenja takove mješavine kao transportnog goriva. Kvaliteta benzinskog goriva za motorna vozila određena je normom HRN EN 228.<sup>51</sup>

Vizualno, dodatkom PU, nije došlo do velike promjene u benzinskom gorivu kao što je bio slučaj kod dizelskog goriva. Čist benzin, kao što je vidljivo na slici 20, bistar je i bezbojan, bez vode i mehaničkih nečistoća, dok je mješavina benzina i pirolitičkog ulja iz plastike poprimila blijedožutu, bistru boju.

Uspoređujući temperature destilacije benzinske frakcije čistog benzina i mješavine s PU, vidljivo je da se temperature sve više razlikuju kako se destilacija privodi kraju. Na početku su razlike temperatura destilacije čistog benzina i mješavine s PU bile samo 0,8 °C, dok već pri 50 % prodestiliranog ta razlika se penje na 10 °C. Na kraju destilacije bilježi se razlika od 12,4 °C. Budući da je temperatura pri kojoj je završena destilacije mješavine niža od 210 °C, točnije iznosi 200,3 °C, a ostatak je manji od 2 % v/v, zadovoljena je propisana norma za benzinsko gorivo. Problem je vidljiv pri udjelima prodestiliranog do 70 °C te do 100 °C. Udio frakcija do 70 °C kod čistog ES 95 iznosi 36,8 % v/v, dok se dodatkom PU udio povećao na 55,5 % v/v što prelazi dopuštene granice. Također vrijedi i za frakcije do 100 °C. Udio prodestiliranog se povećao s 58,9 na 86,8 % v/v što je više od dopuštene vrijednosti. Udio frakcija do 150 °C se također povećao dodatkom PU, no u ovom slučaju norma je zadovoljena. Zaključak je da je ispitana mješavina van specifikacije prema destilacijskim parametrima norme za motorni benzin.

Gustoća mjerena pri 15 °C dodatkom PU ostala je gotovo nepromijenjena te je korozivnost na bakru također ostala ista, te je norma u tom slučaju zadovoljena.

Tlak para se dodatkom PU smanjio s 59,4 na 53,4 kPa, no i dalje zadovoljava normu. Benzinskom motoru je potrebno gorivo koje omogućuje lako stvaranje smjese gorivo – zrak potrebne za sagorijevanje stoga je tlak para bitan faktor.<sup>55</sup>

Analizom količine sumpora utvrđeno je da dodatkom PU ne dolazi do promjene sadržaja sumpora, dok se količine ugljikovodika razlikuju. Nakon dodanih 10% v/v PU količina olefina povećala se s 7,5 na 13,3 % v/v, dok se količina aromata smanjila s 33,6 na 32,2 % v/v. Olefini su značajni uzročnici smola stoga im je propisana količina u motornom benzinu ispod 8,0 % v/v, dok je aromata do 35,0 % v/v, budući da povećan sadržaj aromata može prouzročiti stvaranje naslaga u radnom prostoru motora. Kontrola sadržaja aromata i sumpora u benzinu najvažniji su parametri za kontroliranje emisija vozila.<sup>55</sup>

Količina postojeće smole u gorivu odnosi se na produkte oksidacije ugljikovodika koji se talože na ventilima motora. Norma propisuje najveću dopuštenu količinu smola od 5 mg/100 ml motornog benzina.<sup>55</sup> Ako je količina postojeće smole previsoka, dolazi do začepjenja ventila motora što može rezultirati kvarom motora. Analizom mješavine ES 95+10 % v/v PU utvrđena je količina postojećih smola u iznosu od 21,5 mg/100 ml motornog benzina, što premašuje dopuštenu granicu te je van specifikacije norme za benzinska goriva.

Zaključno, mješavina ES 95+10 % v/v nije zadovoljila standarde propisane za benzinsko gorivo i, kao takva, ne može se koristiti kao motorni benzin.

## 6. ZAKLJUČAK

Temeljem rezultata provedene analize pirolitičkog ulja iz plastike pročišćenog trima različitim niskotemperaturnim eutektičkim otapalima u različitim omjerima zaključeno je sljedeće:

- ✓ DES3 (kalijev karbonat : etilen glikol = 1 : 10) najučinkovitije je selektivno otapalo za pročišćavanje PU iz plastike.
- ✓ Najbolji omjer otapalo : ulje je 0,1 : 1.

Analizom mješavine ED + 10% v/v PU te usporedbom s čistim motornim gorivom zaključeno je sljedeće:

- ✓ Dodatkom PU iz plastike u ED dolazi do povećanja cetanskog indeksa, povećava se mazivost goriva, no i količina PAH.
- ✓ Dodatkom PU snižava se točka paljenja i točka filtrabilnosti, ali također opada i sadržaj sumpora.
- ✓ Mješavina s dizelom, ED + 10 % v/v PU zadovoljila je normu te je pogodna za korištenje u dizelskim motorima.

Analizom mješavine ES 95 + 10 % v/v PU te usporedbom s čistim motornim gorivom zaključeno je sljedeće:

- ✓ Udjeli prodestiliranih frakcija do 70 °C te do 100 °C su se drastično povećali te prelaze dopuštene vrijednosti norme za motorni benzin.
- ✓ Količina postojećih smola dodatkom 10 % v/v PU iz plastike 4x je veća od dopuštene granice navedene u normi.
- ✓ Mješavina s benzinom, ES 95 + 10 % v/v PU nije zadovoljila normu te, sukladno tome, nije pogodna za korištenje u benzinskim motorima.

## 7. LITERATURA

1. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=22729> (pristup 25. kolovoza, 2020).
2. <https://www.hrastovic-inzenjering.hr/primjena-energije/energetski-clanci/energijske-politike/item/800-globalne-zalihe-nafte.html> (pristup 25. kolovoza, 2020).
3. Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., Nizami, A.S., *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review*, *Process Saf Environ Prot.* **102** (2016), 822-838.
4. Bogdan, A., *Postaje li Jadran veliki plavi kontejner?*, *Građevinar* **70** (2018), 713-720.
5. <https://www.poslovnih.hr/sci-tech/video-nova-kemijska-tehnika-pretvara-otpadnu-plastiku-u-cisto-gorivo-349891> (pristup 25. kolovoza, 2020).
6. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183> (pristup 16. kolovoza, 2020)
7. Plastics Europe GMR, *Plastics - the Facts 2019*, Conversio Market & Strategy GmbH. (2019).
8. Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., *Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective*, *Renew Sustain Energy Rev.* **14** (2010), 233-248.
9. Buekens, A.G., Huang, H., *Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes*, *Resour Conserv Recycl.* **23** (1998), 163-181.
10. Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, V., *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)*, *J Hazard Mater.* **149** (2007), 536-542.
11. Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, *Izješće o komunalnom otpadu za 2018. godinu*, (2019), 156.
12. Rujnić-Sokele, M., *Plastični otpad – globalni ekološki problem*, *Polimeri* **36** (2015), 1-2.
13. Garforth, A.A., Ali, S., Hernández-Martínez, J., Akah, A., *Feedstock recycling of polymer wastes*, *Current Opinion in Solid State and Material Science* **8** (2004), 419-425.
14. Hrnjak-Murčić, Z., *Gospodarenje polimernim otpadom*, interna skripta, FKIT (2016).
15. Scott, G., *Green polymers (Review)*, *Polym Degrad Stab.* **68** (2000), 1-7.
16. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=48406> (pristup 16. kolovoza, 2020).
17. [https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis\\_plant/Pyrolysis\\_Plant/waste\\_plastic\\_pyrolysis\\_plant\\_617.html?gclid=CjwKCAjw4MP5BRBtEiwASfwAL3qVon6MwLlGlcB1UTGUu7b1mSX8XPkJh6Ftsqbq\\_og0GSYUCWbrnxoCPYoQAvD\\_BwE](https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis_plant/Pyrolysis_Plant/waste_plastic_pyrolysis_plant_617.html?gclid=CjwKCAjw4MP5BRBtEiwASfwAL3qVon6MwLlGlcB1UTGUu7b1mSX8XPkJh6Ftsqbq_og0GSYUCWbrnxoCPYoQAvD_BwE)

- (pristup 17. kolovoza, 2020).
18. <http://gorepyrolysis.com/index.html> (pristup 17. kolovoza, 2020).
  19. [http://gorepyrolysis.com/what is pyrolysis.html](http://gorepyrolysis.com/what%20is%20pyrolysis.html) (pristup 17. kolovoza 2020)
  20. Mangesh, V.L., Padmanabhan, S., Ganesan, S., Prabhudevrahul, D., Kumar Reddy, T.D., *Prospects of pyrolysis oil from plastic waste as fuel for diesel engines: A review*, IOP Conf Ser Mater Sci Eng. **197** (2017).
  21. Cleetus, C., Thomas, S., Varghese, S., *Synthesis of Petroleum-Based Fuel from Waste Plastics and Performance Analysis in a CI Engine*, J Energy (2013), 1-10.
  22. Khan, M.Z.H., Sultana, M., Al-Mamun, M.R., Hasan, M.R., *Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization*, J Environ Public Health (2016).
  23. Walendziewski, J., Steininger, M., *Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines*, Catal Today **65** (2001), 323-330.
  24. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0957582016301082-gr1.jpg> (pristup 19. kolovoza, 2020).
  25. Damodharan, D., Sathiyagnanam, A.P., Rana, D., Rajesh Kumar, B., Saravanan, S., *Extraction and characterization of waste plastic oil (WPO) with the effect of n-butanol addition on the performance and emissions of a DI diesel engine fueled with WPO/diesel blends*, Energy Convers Manag. **131** (2017), 117-126.
  26. Yuliansyah, A.T., Prasetya, A., Muhammad, A.A.R., Laksono, R., *Pyrolysis of plastic waste to produce pyrolytic oil as an alternative fuel.*, Int J Technology **6** (2015), 1076-1083.
  27. Fekhar, B., Gombor, L., Miskolczi, N., *Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)<sub>2</sub> containing catalysts*, J Energy Inst. **92** (2019), 1270-1283.
  28. Wongkhorsub, C., Chindaprasert, N., *A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine*, Energy Power Eng. **5** (2013), 350-355.
  29. Pratama, N.N., Saptoadi, H., *Characteristics of Waste Plastics Pyrolytic Oil and Its Applications as Alternative Fuel on Four Cylinder Diesel Engines*, Int. Journal of Renewable Energy Development **3** (2014), 13-20.
  30. <https://3.imimg.com/data3/GY/OR/MY-11355733/pyrolysis-oil-500x500.png> (pristup 20. kolovoza, 2020).
  31. López, A., De Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., *Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes*, Fuel Process Technol. **92** (2011), 253-260.



32. Xue, J.W., Wen, X.G., Zhao, H.L., Lv, Z.P., Li, F.X., *Chlorine adsorption of activated carbons, carbon molecular sieves and carbon nanotubes*, Asian J Chem. **24** (2012), 5481-5484.
33. Rehan, M., Nizami, A.S., Taylan, O., Al-Sasi, B.O., Demirbas, A., *Determination of wax content in crude oil*, Pet Sci Technol. **34** (2016), 799-804.
34. Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S., *Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil*, Int Biodeterior Biodegrad. **119** (2017), 239-252.
35. Sander, A., *Ekstrakcija* (interna skripta), Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
36. Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K., *Separation process principles*, John Wiley&Sons, Inc., 1998.
37. Sander, A., *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu I.dio*, Toplinski separacijski procesi, (interna skripta), Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2011).
38. Sander, A., *Ionske kapljevine u službi zelene kemije*, Polimeri **33** (2012), 3-4.
39. Zhang, Q., Vigier, K.O., Royer, S., Jerome, F., *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications*, Chem. Soc. Rev. **41** (2012), 7108–7146.
40. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=25401> (pristup 22. kolovoza, 2020).
41. <http://struna.ihjj.hr/naziv/izomerizacija/36675/> (pristup 22. kolovoza, 2020).
42. Thahir, R., Altway, A., Juliastuti, S.R., Susianto, A., *Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column*, Energy Reports. **5** (2019), 70-77.
43. Demirbas, A., *Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons*, J Anal Appl Pyrolysis. **72** (2004), 97-102.
44. [https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis\\_plant/Waste\\_oil\\_distillation/pyrolysis\\_plastic\\_to\\_oil\\_refining\\_process\\_plant848.html](https://www.wastetireoil.com/Pyrolysis_plant/Waste_oil_distillation/pyrolysis_plastic_to_oil_refining_process_plant848.html) (pristup 23. kolovoza, 2020).
45. <https://www.wastetireoil.com/uploads/160812/3-160Q21543324N.jpg> (pristup 23. kolovoza, 2020).
46. Dobó, Z., Jakab, Z., Nagy, G., Koós, T., Szemmelveisz, K., Muránszky, G., *Transportation fuel from plastic wastes: Production, purification and SI engine tests*, Energy. **189** (2019).
47. Nileshkumar, K.D., Patel, T.M., Rathod, G.P., *Effect of Blend Ratio of Plastic Pyrolysis Oil and Diesel Fuel on the Performance of Single Cylinder CI Engine*, Int J Sci Technol

- Eng. **1** (2015), 195-203.
48. <https://camblab.info/what-is-tan-total-acid-number/> (pristup 29. kolovoza, 2020)
  49. Škorić, I., *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
  50. Kraljević, T.G., *Određivanje struktura organskih spojeva*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2015).
  51. <https://www.ina.hr/home/kupci/proizvodi-i-usluge/motorna-goriva/> (pristup 03. rujna, 2020).
  52. <https://www.autonet.hr/aktualno/tehnika/skola/goriva-automobilskih-motora/> (pristup 03. rujna, 2020).
  53. <https://www.astm.org/Standards/D92.htm> (pristup 03. rujna, 2020).
  54. <https://www.astm.org/Standards/D6371.htm> (pristup 03. rujna, 2020).
  55. Parkash, S., *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook: Including Specialty Products and Sustainable Manufacturing Techniques*, The McGraw-Hill Companies, Inc. (2015).
  56. <https://wiki.anton-paar.com/hr-hr/dizelska-goriva/> (pristup 03. rujna, 2020).
  57. Širola, J., *Što nam donosi smanjenje sadržaja sumpora u gorivima?*, *Goriva i maziva* **41** (2002), 193-197.
  58. Škrobonja, L., Tomić, T., Šegudović, N., *Karakterizacija Komпоненata Dizelskog Goriva Hplc Metodom*. *Goriva i Maziva* **44** (2005), 217-220.