

Pročišćavanje FCC benzina pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala na bazi tetrabutilamonijevog bromida

Stojanović, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:501141>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matija Stojanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPOLMSKI STUDIJ

Matija Stojanović

PROČIŠĆAVANJE FCC BENZINA POMOĆU NISKOTEMPERATURNOG
EUTEKTIČKOG OTAPALA NA BAZI TETRABUTILAMONIJEVOG BROMIDA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Članovi ispitne komisije:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, rujan 2019.

Ne ne, hvala Vama.

SAŽETAK

U ovom radu istražena je mogućnost primjene niskotemperaturnog eutektičkog otapala u procesu izdvajanja tiofena, piridina i toluena ekstrakcijom iz modelne otopine FCC benzina. U tu svrhu upotrijebljeno je eutektičko otapalo tetrabutilamonijev bromid - mravlja kiselina.

Istraženi su optimalni uvjeti provedbe ekstrakcije koji su uključivali izbor pogodnog niskotemperaturnog eutektičkog otapala, utjecaj solvent odnosa i ekstrakciju s regeneriranim niskotemperaturnim eutektičkim otapalom.

Provedena je karakterizacija niskotemperaturnog eutektičkog otapala koja je uključivala određivanje gustoće, viskoznosti, površinske napetosti, pH, polarnosti, indeksa loma, električne i toplinske vodljivosti.

Veći solvent odnos komponenti niskotemperaturnog eutektičkog otapala pridonio je boljoj ekstrakciji tiofena, piridina i toluena. Regeneriranim niskotemperaturnim eutektičkim otapalom efikasnost ekstrakcije ostala je približno jednaka.

Ključne riječi: desulfurizacija, denitrifikacija, ekstrakcija, eutektičko otapalo, regeneracija, FCC benzin

ABSTRACT

This paper explores the application of deep eutectic solvents in thiophene, pyridine and toluene extraction process from the model solution which represents FCC gasoline. Deep eutectic solvent used in this paper is tetrabutylammonium bromide – formic acid.

Optimal conditions were examined and they included usage of suitable deep eutectic solvent, influence of solvent ratio and extraction with regenerated deep eutectic solvent.

Selected deep eutectic solvent is characterized by determining its density, viscosity, surface tension, pH, polarity, refractive index, electrical and thermal conductivity.

Higher solvent ratio of components of deep eutectic solvent contributed in better extraction of thiophene, pyridine and toluene. Efficiency of extraction with regenerated deep eutectic solvent stayed roughly the same.

Key words: denitrification, , deep eutectic, desulfurization, solvent extraction, FCC gasoline

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Općenito o DES-u.....	2
2.2. Primjena DES-ova	4
2.2.1. Primjena u katalizi	5
2.2.2. Primjena u elektrokemiji	5
2.2.3. Primjena u procesima otapanja i separacije	5
2.2.4. Primjena u pročišćavanju i proizvodnji biodizela	6
2.3. Fizikalno-kemijska svojstva DES-ova	6
2.3.1. Točka tališta.....	6
2.3.2. Gustoća.....	7
2.3.3. Viskoznost.....	7
2.3.4. pH vrijednosti	8
2.3.5. Polarnost	8
2.3.6. Površinska napetost	8
2.3.7. Indeks loma	9
2.3.8. Električna vodljivost	9
2.3.9. Toplinska vodljivost	9
2.4. Ekstrakcija.....	10
2.5. Regeneracija	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Svrha rada.....	12
3.2. Priprema otopina.....	12
3.3. Fizikalno-kemijska karakterizacija	13
3.3.1 Mjerenje gustoće.....	13
3.3.2. Mjerenje viskoznosti.....	14
3.3.3. Mjerenje polarnosti.....	14
3.3.4. Mjerenje površinske napetosti.....	15
3.3.5. Mjerenje indeksa loma	15
3.3.6. Mjerenje pH i električne vodljivosti	16
3.3.7. Mjerenje toplinske vodljivosti	17

3.4. Postupak provedbe ekstrakcije	17
3.5. Određivanje koncentracije	18
3.6. Postupak regeneracije DES-a.....	19
4. REZULTATI.....	20
4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija DES-a	20
4.2. Ekstrakcija.....	23
4.3. Usporedba sastava regeneriranog i svježeg DES-a.....	24
5. RASPRAVA.....	25
6. ZAKLJUČAK.....	27
7. POPIS SIMBOLA	28
8. LITERATURA.....	29
9. ŽIVOTOPIS.....	30

1. UVOD

U današnje vrijeme život bez motornih vozila je nezamisliv, a kao posljedica toga sve je veća potrošnja goriva, što značajno utječe na onečišćenje okoliša. Paralelno se povećava svijest ljudi o problemu onečišćenja pa se tako postavljaju brojni zakoni o minimalnim dozvoljenim emisijama štetnih tvari u okoliš. Uz ograničenu količinu prirodne nafte, najveći problem naftne industrije je proizvesti gorivo dobre kvalitete koristeći ekološki prihvatljive procese.

Zadnjih dvadesetak godina sve se više pažnje usmjerava na korištenje biogoriva umjesto klasičnih motornih goriva zbog manje emisije štetnih tvari, posebice sumpornih i dušikovih spojeva. Zato se ta motorna goriva nastoje pročistiti tj. nastoje se optimizirati u svrhu manjeg izgaranja štetnih tvari.

Najzastupljeniji proces uklanjanja sumporovih spojeva iz goriva je desulfurizacija kojom se nedovoljno dobro uklanjaju sumporovi spojevi većih molekulskih masa poput tiofena, a prisutnost dušikovih spojeva još više smanjuje učinkovitost procesa.

U novije vrijeme razvijaju se metode za pročišćavanje goriva uporabom niskotemperaturnih eutektičkih otapala (eng. *Deep Eutectic solvent*, DES), koja imaju vrlo nisku temperaturu tališta i izuzetno dobra ekstrakcijska svojstva. Prednost DES-ova pred drugim otapalima je što su jeftinija, jednostavnija za uporabu te su biorazgradivi za razliku od prije korištenih otapala poput ionskih kapljevina koje su većinom toksične.

Ekstrakcijom goriva pomoću DES-a mogu se izdvojiti sumporovi, dušikovi i aromatski spojevi iz goriva. Također DES-ovi imaju vrlo izraženo svojstvo regeneracije što znači da se u ekstrakcijskim postupcima mogu koristiti više puta.

Najveći problem DES-ova su njihova velika viskoznost i kiselost. No tim problemima se može doskočiti zagrijavanjem i razrjeđivanjem vodom što uvelike smanjuje viskoznost i kiselost. Također imaju vrlo dobru električnu vodljivost te se koriste kao elektrolit u mnogim elektrokemijskim procesima.

Primjena ovih otapala je u skladu s principima zelene kemije čime se nastoji dizajnirati tehnološki proces koji ima najmanji mogući negativni utjecaj na okoliš.

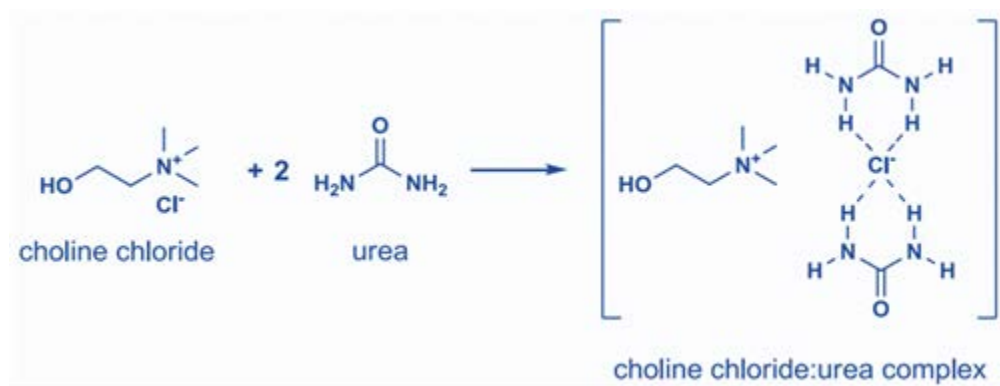
2. OPĆI DIO

2.1. Općenito o DES-u

Eutektičke smjese su smjese komponenata koja, pri sobnoj temperaturi, imaju nižu temperaturu tališta od pojedinih komponenti. Ta karakteristika eutektičkih otapala je posljedica vodikovih veza¹. Najčešće se formiraju pomoću kvartarne amonijeve soli metalne soli i donorom vodikove veze². Najčešće molekule koje djeluju kao donori vodikove veze su organske molekule poput amina, amida, alkohola, karboksilnih kiselina i šećera¹.

2001. godine objavljen je prvi rad o DES-ovima od strane znanstvenika Abotta i ostalih. Zagrijavali su niz kvartarnih amonijevih soli sa cinkovim kloridom te su mjerili temperature tališta. Došli su do rezultata da su najniže temperature tališta dobivene kada se koristio kolin klorid (ChCl) kao kvartarna amonijeva sol².

2007. godine, Abbot i ostali, naziv DES dodijelili su smjesi kolin klorida i uree koja služi kao donor vodikove veze (slika 1.). Miješanjem navedene dvije komponente s visokim temperaturama tališta (302°C za kolin klorid i 133°C za ureu) u određenom molnom omjeru uz zagrijavanje, dobili su smjesu koja je pri sobnoj temperaturi u kapljevitoj fazi, a posjeduje nisko talište, odnosno takozvanu eutektičku točku, koja je u ovom slučaju bila na 12°C.³

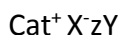


Slika 1. Kompleksiranje ChCl-urea eutektičke smjese u molarnom omjeru 1:2³

Kolin ((2- hidroksietil)-3 metilamonijev kation) nije toksičan i ima relativno nisku cijenu. U Europi je klasificiran kao provitamin te se proizvodi u megatonskim razmjerima i služi kao suplement hrani za životinje².

Budući da je jeftin, biorazgradiv i netoksičan kolin-klorid ima široku uporabu za pripremanje DES-ova. U postupku priprave DES-a, kolin klorid predstavlja kvartarnu amonijevu sol i najčešće se miješa s jeftinom i sigurnom ureom ili glicerolom koji su donori vodikovih veza⁴.

DES-ovi se mogu prikazati sljedećom općenitom formulom :

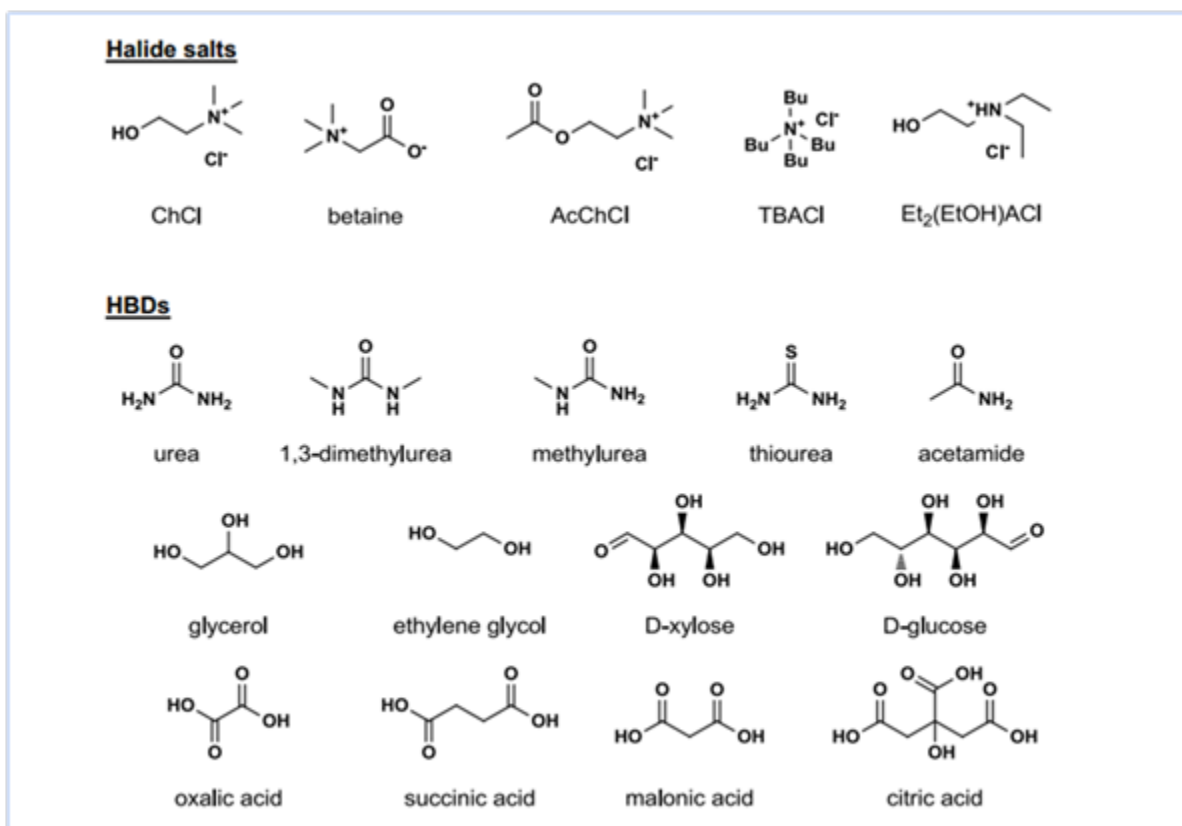


gdje je Cat^+ bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation, a X^- je Lewisova baza, najčešće halidni anion. Kompleksne anionske vrste su formirane između X^- i Lewisove ili Bronstedove kiseline Y. z se odnosi na broj molekula Y koje reagiraju s anionom.

Tablica 1. Klasifikacija eutektičkih smjesa prema općenitoj formuli i kompleksirajućem agensu³

Tipovi	Općenita formula
1.	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{z MCl}_x$, M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
2.	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{z MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
3.	$\text{Cat}^+ \text{X}^- \text{z RZ}$, Z = CONH ₂ , COOH, OH
4.	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$, M = Al, Zn i Z = CONH ₂ , OH

Prema tablici 1. eutektička smjesa tipa 1 je formirana pomoću metalnog halida i kvartarne amonijeve soli. Međutim raspon nehidratiziranih metalnih soli koje tvore smjese s dovoljno niskim talištem je ograničen. Zato se koriste hidratizirani metalni halidi u kombinaciji s kolin kloridom tvoreći tip 2 eutektičke smjese. Hidrirani metalni halidi su relativno jeftini i otporni na vlagu čime je omogućeno njihovo korištenje u industrijskim procesima. Tip 3 eutektičkih smjesa formira se od kolin klorida i donora vodikove veze, a interesantan je zbog toga što otapa širok raspon klorida i oksida prijelaznih metala. Donori vodikovih veza kao što su amidi, karboksline kiseline i alkoholi su relativno neaktivni s vodom, biorazgradivi i jeftini. Također, fizikalna svojstva ovih donora su vrlo dobra te je eutektičke smjese ovog tipa lako napraviti.



Slika 2. Strukture najčešćih donora vodikove veze i halidnih soli kao akceptora vodikove veze korištenih u formiranju DES-ova³

Anorganski kationi generalno ne tvore eutektičke smjese, ali istraživanja su pokazala da ZnCl₂ tvori eutektičku smjesu s ureom, acetamidom, etilen glikolom i 1,6 heksandiolom tvoreći tip 4 eutektičkih smjesa².

2.2. Primjena DES-ova

Iako su se istraživanja primjene DES-ova počela detaljnije proučavati zadnjih dvadesetak godina, interes za njima raste zbog iznimnih svojstava koje posjeduju. Široka primjena DES-ova može se vidjeti u području elektrokemije, enzimskim reakcijama¹, pripravi hrane i kozmetike⁵, procesima otapanja i separacije, pročišćavanju i proizvodnji biodizela², katalize i biokatalize, organske sinteze, kemije materijala⁴ te u zelenoj kemiji¹.

2.2.1. Primjena u katalizi

Na području katalize, odabir otapala je ključan zbog toga što otapalo ne samo da poboljšava vezu između reaktanta i katalizatora, nego određuje pristup procesu katalize i recikliranju otapala. Primjena DES-ova je zabilježena u stabilizaciji nanočestica, imobilizaciji homogenih katalizatora te katalitičkoj pretvorbi otpadnih obnovljivih materijala u biomasu. Postoje bazno- katalizirane reakcije, kiselno-katalizirane reakcije reakcije kataliziranim prijelaznim materijalima te biokataliza.⁴

2.2.2. Primjena u elektrokemiji

Najranija primjena DES-ova kao elektrolita zabilježena je u procesu elektrodepozicije metala. Elektrodepozicija metala je postupak taloženja metala na elektrodu elektrokemijskim reakcijama iz tekuće faze. Kation metala iz elektrolita se reducira i taloži na elektrodi. Elektrodepozicija metala s DES-om se koristi kao zaštita od korozije, za elektrokatalizu, poboljšanje magnetskih svojstava metala te poboljšanje fizičkih svojstava metala. DES-ovi imaju bolji elektrokemijski potencijal od većine vodenih otopina, a bolju električnu vodljivost od organskih otapala tako da su zabilježene elektrodepozicije nekih metala koje se nisu mogle provesti vodenim i organskim elektrolitima.

Još jedna primjena DES-ova kao elektrolita je u procesu elektropoliranja. To je proces suprotan elektrodepoziciji jer obuhvaća otapanje metalne površine što pridonosi smanjenju hrapavosti površine, otpornosti na koroziju itd.

Zadnjih par godina DES-ovi se koriste kao elektroliti koji su sastavni dio solarnih ćelija koje služe za pretvorbu solarne energije u električnu i kao otapla za elektrolite u baterijama.⁴

2.2.3. Primjena u procesima otapanja i separacije

Razna istraživanja pokazala su da DES-ovi dobro otapaju CO₂ te se zbog toga koriste u nizu procesa separacije i pročišćavanja plinova, kemijske fiksacije CO₂, katalize itd. Han i suradnici su odredili topljivost CO₂ u CHCl₃/urea DES-u pri različitim temperaturama, tlakovima i različitim molarim omjerima kolin-klorida i uree.

Sposobnost DES-ova da doniraju ili prime elektronski par ili protone kako bi formirali vodikovu vezu potvrđuje njihova dobra svojstva otapanja raznih molekula. Kolin klorid DES dobro otapa anorganske soli, soli koje su slabo topljive u vodi (AgCl), aromatske kiseline i aminokiseline. Zanimljivo je da DES-ovi dobro otapaju metalne okside otvarajući put "zelenoj"

kemiji u stvaranju optimalnih uvjeta u procesima separacije i recikliranja koji nisu štetni za okoliš. No to područje primjene je još uvijek relativno neistraženo, kao i topljivost organskih makromolekula⁴.

2.2.4. Primjena u pročišćavanju i proizvodnji biodizela

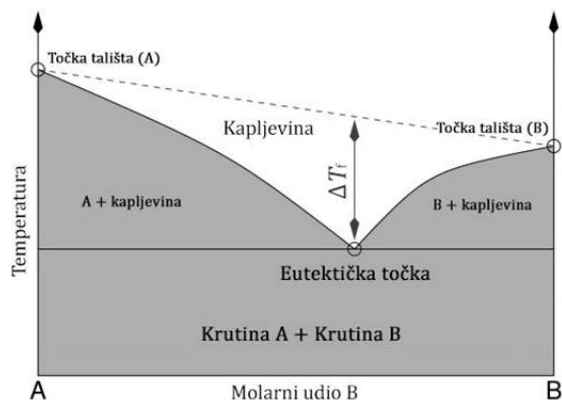
Postoji mnogo prednosti korištenja biodizela kao alternativnog goriva: sinteza iz prirodnih materijala znači da je ugljik neutralno gorivo, nema sulfatnih emisija u atmosferu te se može miješati s mineralnim gorivima. Najveći nusprodukt u proizvodnji biodizela je glicerol koji se mora maknuti prije nego se biodizel može koristiti kao gorivo. Problem biodizela je što je jeftinije koristiti mineralna goriva nego pročititi biodizel klasičnim metodama ekstrakcije. Zbog toga se sve više koriste DES-ovi koji ekstrahiraju glicerol iz biodizela. 2007. Abbott i suradnici su uspješno ekstrahirali glicerol iz biodiezla koristeći ChCl/glicerol DES . Kasnije su otkrili da još par različitih DES-ova također uklanja glicerol iz biodizela².

2.3. Fizikalno-kemijska svojstva DES-ova

Fizikalno-kemijska svojstva otapala su ključna za odabir odgovarajućeg otapala u određenom procesu. U ovom poglavlju bit će opisani bit će opisani gustoća, viskoznost, pH, polarnost, površinska napetost, indeks loma te vodljivost.

2.3.1. Točka tališta

Kao što je već spomenuto, DES nastaje miješanjem dviju krutina određenih tališta u nekom molarnom omjeru, uz zagrijavanje. Miješanjem krutina nastaje nova smjesa, kapljevitog stanja pri sobnoj temperaturi, s nižim talištem od komponenata koji je čine³.



Slika 3. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese³

2.3.2. Gustoća

Gustoća je jedna od najvažnijih fizikalnih svojstava otapala. Generalno, gustoća ovisi o pakiranju i organizaciji molekula odnosno, ovisi o molekulskoj masi i o tome koliku su jake međumolekulske sile. Molekulske vrste veće molekulske mase i sa slabim međumolekulskim silama imaju niske gustoće, dok molekule veće molekulske mase i s jačim međumolekulskim silama imaju veću gustoću³.

Pretpostavlja se da je većina DES-ova, slično kao i ionske kapljevine, sastavljena od rupa i praznih prostora koje određuju gustoću. Provedeno je istraživanje koje je pokazalo da kada se ZnCl_2 pomiješa s ureom, prosječni radijus praznih prostora se smanji što rezultira povećanjem gustoće DES-a⁴.

Gustoća DES-a se smanjuje s povišenjem temperature. To smanjenje gustoće je uzrokovano bržim gibanjem molekula i povećanjem slobodnog prostora između molekula pri povišenim temperaturama⁴.

2.3.3. Viskoznost

Viskoznost fluida je mjera njegove otpornosti na deformacije. Kod kapljevina, viskoznost je posljedica unutrašnjih sila trenja koje se javljaju između različitih slojeva kapljevine koji se relativno pomiču jedni prema drugom. Uzrokovana je kohezivnim silama između molekula u kapljevinama što u velikoj mjeri ovisi o temperaturi³.

Većina DES-ova pokazuje relativno veliku viskoznost na sobnoj temperaturi. Visoka viskoznost je posljedica prisustva vodikovih veza između komponenti otopine koje utječu na nižu pokretljivost slobodnih vrsta. Također, veliki utjecaj na viskoznost eutektičkih otopina imaju

i velike dimenzije iona i malen prazan prostor u kojem se molekule mogu kretati. Elektrostatske i van der Waalove sile također doprinose viskoznosti DES-a.

Viskoznost većine DES-ova je funkcija temperature. Kao i kod ionskih otopina, viskoznost DES-ova se smanjuje povišenjem temperature⁴.

Velika viskoznost DES-ova je njihov najveći problem. Rukovanje DES-om uzima puno vremena, a prijenos tvari u procesima otapanja i ekstrakcije je vrlo spor. Taj problem se može riješiti primjenom mikrovalnog zračenja i zagrijavanja otopine, a najbolje je otopinu razrijediti vodom jer se tako najbolje smanjuje njena viskoznost⁵. Pri tome je važno voditi računa da ne dođe do narušavanja strukture DES-a.

2.3.4. pH vrijednosti

pH je važno svojstvo DES-ova jer bitno utječe na izbor materijala u eventualnoj industrijskoj primjeni kako bi se smanjili problemi koji se javljaju zbog korozije. Ovo svojstvo je također je važno za biokemijske, katalitičke reakcije te u elektrokemiji³.

Često je pH DES-ova veoma nizak. Zbog toga je DES-ovi imaju svojstvo aposrbiranja male količine plinova, kao što je CO₂ i N₂. Kemijska priroda donora vodikove veze ima najveću utjecaj na kiselost DES-ova. Zanimljiva činjenica je da kada se koriste šećerni derivati kao donori vodikove veze, pH DES-a je neutralan⁴.

2.3.5. Polarnost

Polarnost je važno svojstvo DES-ova jer utječe na njihovo svojstvo topljivosti drugih tvari. Organski kiseli DES-ovi imaju najveću polarnost, a zatim ih slijede DES-ovi na bazi aminokiselina i šećera koje imaju polarnost sličnu vodi¹. Većina DES-ova ima puno veću polarnost od vode i sličnu polarnost metanolu⁵.

Na polarnost DES-a se može utjecati dodatkom vode. Dodatkom vode dolazi do pucanja vodikovih veza, a samim time i do promjene polarnosti¹.

2.3.6. Površinska napetost

Napetost površine predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. Molekula u unutrašnjosti kapljevine je okružena istovrsnim molekulama, privlačne sile su jednakog iznosa i međusobno se poništavaju. Molekula se tada nalazi u ravnotežnom stanju te joj je potencijalna

energija minimalna. Što se tiče molekula na površini kapljevine, sile su usmjerene prema unutrašnjosti kapljevine te su one povezane jačim silama nego molekule u unutrašnjosti molekule. Molekule na površini nisu u ravnotežnom stanju te im je potencijalna energija veća nego molekulama u unutrašnjosti.⁷

2.3.7. Indeks loma

Indeks loma je bezdimenzijska vrijednost koja nam govori koliko puta je brzina svjetlosti u promatranom mediju manja od brzine svjetlosti u vakuumu. Do promatrane pojave dolazi zbog različitih brzina putovanja zraka svjetlosti u različitim medijima. Svjetlost uvijek nastoji prevaliti put u najkraćem vremenu. Na ulazu u optički gušći medij dolazi do loma kako bi svjetlost prevalila kraći put u tom mediju kroz kojeg se kreće sporije. Indeks loma ovisi o temperaturi i valnoj duljini svjetlosti koja se lomi, ali i o vrsti molekula u otopini³.

2.3.8. Električna vodljivost

Električna vodljivost je veličina koja nam pokazuje koliko dobro otopina provodi električnu struju. Budući da su ioni nosioci naboja, električna vodljivost ovisi o vrsti iona, njihovoj mobilnosti, nabojnom broju, i proporcionalna je njihovoj koncentraciji. Velik utjecaj na električnu vodljivost ima viskoznost otopine. S obzirom da se smanjenjem viskoznosti povećava mobilnost nosioca naboja tako je električna vodljivost veća³.

Zbog velike viskoznosti, većina DES-ova pokazuje slabu električnu vodljivost. Povišenjem temperature raste električna vodljivost zato jer se povišenjem temperature smanjuje viskoznost⁴.

2.3.9. Toplinska vodljivost

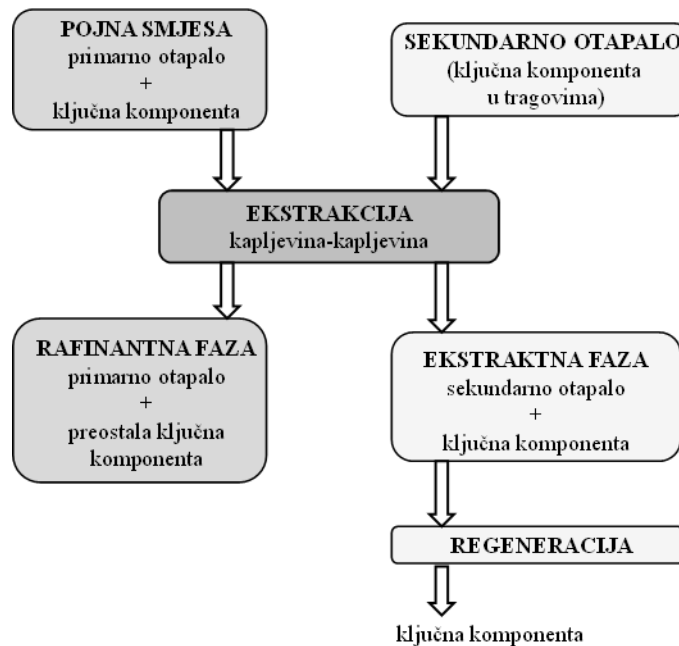
Toplinska vodljivost je numerički jednaka količini topline koja prolazi kroz jediničnu izotermnu površinu u jedinici vremena pri jediničnom temperaturnom gradijentu i mjera je sposobnosti tijela da vodi toplinu. Mehanizam prijenosa topline kroz kapljevину odgovara prijenosu energije putem nestabilnih elastičnih oscilacija. Vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti uglavnom opada porastom temperature. Iznimka su voda i glicerín. S porastom tlaka raste i toplinska vodljivost kapljevina.⁷

2.4. Ekstrakcija

Ekstrakcija je separacijski proces kod kojeg se dvo- ili višekomponentna smjesa razdvaja pomoću sekundarnog otapala. Faza koja se želi pročistiti se zove rafinantna faza, a sekundarno, selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom se zove ekstraktna faza.

Razdvajanje smjese se temelji na nejednolikoj raspodjeli otopljene komponente između dva otapala koja su nemješljiva. Jednu fazu u procesu ekstrakcije predstavlja smjesa koju se želi separirati, a drugu fazu predstavlja selektivno otapalo. Otopljena komponenta prelazi iz smjese u selektivno otapalo, dakle iz jedne faze u drugu.

Proces se sastoji od četiri osnovna stupnja: miješanje pojne smjese i sekundarnog otapala, prijenos ključne komponente iz primarnog u sekundarno otapalo, odvajanje faza i regeneracija otapala.



Slika 3. Shema kapljevinske ekstrakcije⁸

Smjesa koja se separira dovodi se u kontakt s sekundarnim otapalom koje nije mješljivo s primarnim otapalom. Nakon kontakta otapala, otopljena komponenta razdvaja fazu u kontaktu uz odgovarajući stupanj separacije. Razdvajanje faza se temelji na razlici gustoća dviju primarnog i sekundarnog otapala. Sekundarno otapalo je poželjno regenerirati kako bi se moglo koristiti u sljedećem separacijskom stupnju⁸.

2.5. Regeneracija

Proces ekstrakcije uključuje i regeneraciju sekundarnog otapala iz ekstrakne faze. Otapalo se najčešće regenerira procesom destilacije gdje su bitni parametri latentna toplina isparavanja i relativna hlapivost komponenata. U slučaju djelomične topljivosti primarnog i sekundarnog otapala provodi se regeneracija sekundarnog otapala iz rafinantne faze. Osim destilacijom, metode koje se mogu koristiti za regeneraciju otopine su isparavanje, kristalizacija, ekstrakcija, kemijska reakcija i ispiranje⁸.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha rada

U ovom radu provedena je karakterizacija DES-a pripremljenog od tetrabutilamonijevog bromida i mravlje kiseline (1:1). Određena je gustoća, viskoznosti, indeksa loma, pH, i električna vodljivost u rasponu temperatura 15-55 °C te polarnost, toplinska vodljivost i površinske napetosti pri sobnoj temperaturi. Nakon karakterizacije otapala proveden je proces ekstrakcije tiofena, piridina i toluena iz modelnog FCC benzina.

3.2. Priprema otopina

Primarno otapalo FCC benzin priređen je iz čistih komponenti gravimetrijskom metodom pri laboratorijskim uvjetima temperature i tlaka. Sastav primarne otopine prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sastav otopine FCC benzina

Komponenta	Udio komponente
<i>n</i> -Heksan	26%
<i>n</i> -Heptan	26%
Isooktan	26%
Tiofen	6%
Piridin	6%
Toluen	10%

Kao sekundarno otapalo za provedbu ekstrakcije korištena je niskotemperaturna eutektička smjesa tetrabutilamonijevog bromida i mravlje kiseline (TBAB/MK). DES je pripremljen miješanjem određenih masa TBAB i MK u okrugloj tikvici pri temperaturi od 60 °C, pri sniženom tlaku u rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10, Basic* (slika 4.) . Priprema otapala se provodila do postizanja bezbojne homogene kapljevine (oko 2 sata).

Tablica 3. Komponente od kojih je pripremljen DES.

Komponenta	Proizvođač	Molarna masa, g/mol
Tetrabutilamonijev bromid	ACROS ORGANICS	322,36
Mravlja kiselina	Lach-ner	46,03



Slika 4. Rotacijski vakuum isparivač IKA RV 10, Basic.

3.3. Fizikalno-kemijska karakterizacija

3.3.1. Mjerenje gustoće

Gustoća eutektičkih smjesa određena je pri sobnoj temperaturi od 25°C pomoću uređaja za mjerenje gustoće *Mettler toledo densitometer 30PX* (slika 5.). Mjerenje je provedeno tri puta za svaki uzorak te je na kraju određena srednja vrijednost gustoće.



Slika 5. *Mettler toledo densitometer 30PX*

13.3.2. Mjerenje viskoznosti

Viskoznost DES-a određena je na termostatiranom *Brookfieldovom reometru DV- III ULTRA* (slika 6.a) primjenom koncentričnog vretena *SC4-21* (slika 6. b). Reometar je povezan s računalom opremljenim softwareom *Rheocalc 3.2*. Za održavanje konstantne temperature otapala tijekom mjerenja korišten je termostat model *F12 Julabo*. Mjerenje viskoznosti provedeno u temperaturnom području od 15 do 55°C.



Slika 6. a) Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*, b) vreteno *SC4-21*

3.3.3. Mjerenje polarnosti

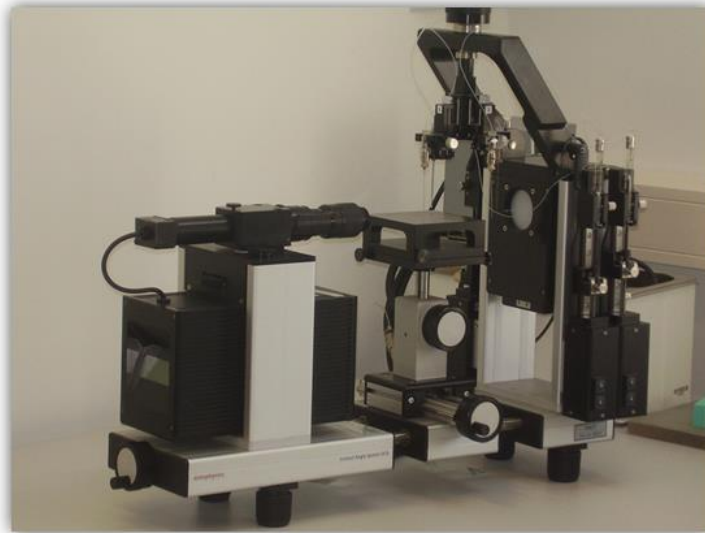
Polarnost DES-a mjerila se pomoću UV VIS spektrofotometara, *Shimadzu UV-128* (slika 7.) pri sobnoj temperaturi od 25°C .



Slika 7. Shimadzu UV-128

3.3.4. Mjerenje površinske napetosti

Površinska napetost DES-a mjerila se pomoću goniometra *OCA 20* (slika 8.) pri sobnoj temperaturi od 25°C. Mjerenja su ponovljena pet puta te se izračunala srednja vrijednost podataka radi minimaliziranja pogreške.



Slika 8. Goniometar *OCA 20*

3.3.5. Mjerenje indeksa loma

Indeks loma eutektičkih smjesa izmjeren je na *Refraktometar, OPTECH RMI* u rasponu temperatura od 15-55°C. Za održavanje konstantne temperature uzorka tijekom mjerenja sa refraktometrom korišten je termostat model *F12 Julabo*. Mjerenja su ponovljena tri puta, zbog

minimaliziranja moguće pogreške pri očitavanju te su se na kraju odredile srednje vrijednosti indeksa loma.



Slika 7. Refraktometar, OPTECH RMI

3.3.6. Mjerenje pH i električne vodljivosti

pH vrijednost i električna vodljivost izmjerene su na pomoću multimetra *WTW InoLab pH/Cond 740* (pH electrode *SenTix 81*; konduktometrijska elektroda: *WTW Tetracon 325*, slika 8.) u rasponu temperatura 15-55 °C. Za održavanje konstantne temperature eutektičkih otapala tijekom mjerenja korišten je ranije spomenuti termostat.



Slika 8. a) pH elektroda *SenTix 81*, b) konduktometrijska elektroda *WTW Tetracon 325*.

3.3.7. Mjerenje toplinske vodljivosti

Za mjerenje toplinske vodljivosti korišten je uređaj *Transient Hot Bridge (THB) Thermal Conductivity Meter* (slika 9.) sa sondom za kapljevite uzorke koja se uranja u uzorak. Podaci koji su mjerenjem zabilježeni su vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturene vodljivosti te specifični toplinski kapacitet. Mjerenje se provelo tri puta te se izračunala srednja vrijednost radi minimaliziranja moguće pogreške.



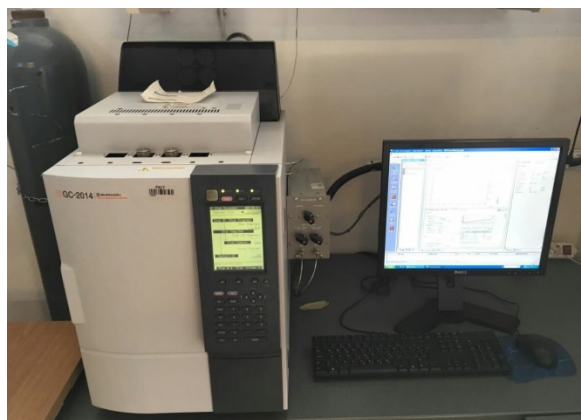
Slika 9. *Transient Hot Bridge (THB) Thermal Conductivity Meter.*

3.4. Postupak provedbe ekstrakcije

Provedena je ekstrakcija ključnih komponenti (tiofen, pridin i toluen) iz modelnog FCC benzina sa DES-om TBAB/MK. Postupak ekstrakcije proveden je na laboratorijskoj tresilici u trajanju od 24 sata. Ispitan je utjecaj različitog solvent odnosa te je ispitana učinkovitost ekstrakcije s regeneriranim DES-om.

3.5. Određivanje koncentracije

Koncentracije svih komponenti u modelnoj otopini nakon provedene ekstrakcije određeni su metodom plinske kromatografije na plinskom kromatografu *Shimatzu GC 2014* (slika 10.)



Slika 10. Plinski kromatograf *Shimatzu GC 2014*.

Uređaj je opremljen plameno-ionizacijskim detektorom, kapilarnom kolonom *CBP1-S25-050* te sustavom za prilagodnu programskih parametara za provedbu analiza uzoraka. Programski parametri podešeni za analizu modelne otopine prikazani su u tablici.

Tablica 4. Programski parametri plinskog kromatografa

Inertni plin	N ₂ /Zrak
Protok	2,5 mL/min
Temperatura detektora	250 °C
Temperatura injektora	100 °C
Režim zagrijavanja	40 →70 °C (3 °C/min) 70 →120 °C (30 °C/min)
Vrijeme trajanja analize	16 min

3.6. Postupak regeneracije DES-a

Nakon provedene ekstrakcije, a zatim separacije, onečišćeni DES je bilo potrebno regenerirati kako bi se ispitala učinkovitost ekstrakcije s regeneriranim otapalom. Regeneracija je provedena na rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10, Basic* (slika 4.), a nakon regeneracije je uzorak regeneriranog DES-a ispitan na FTIR spektrometru *Vertex 70* (slika 11).



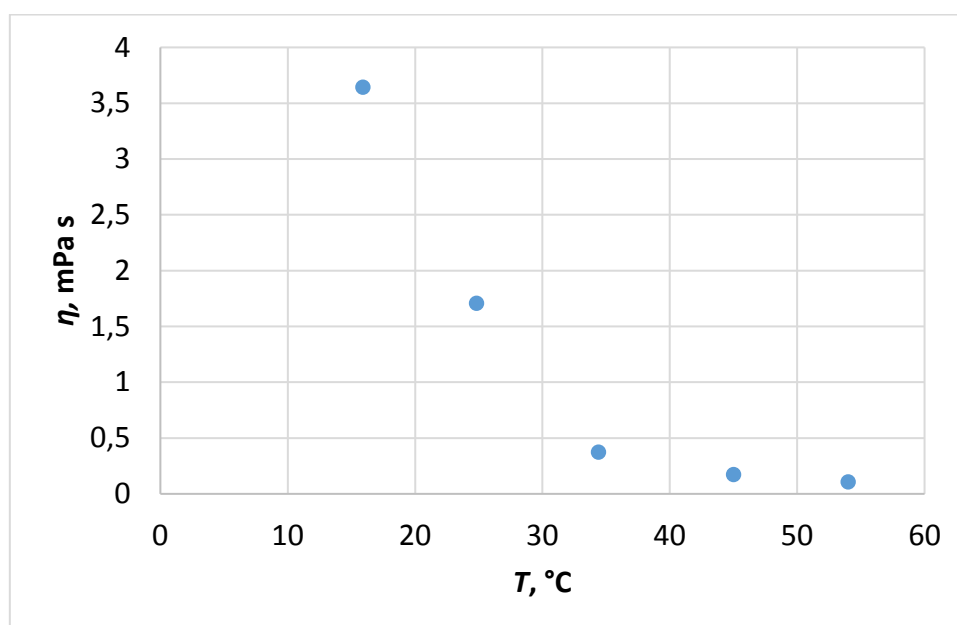
Slika 11. Spektrometar *Vertex 70*

4. REZULTATI

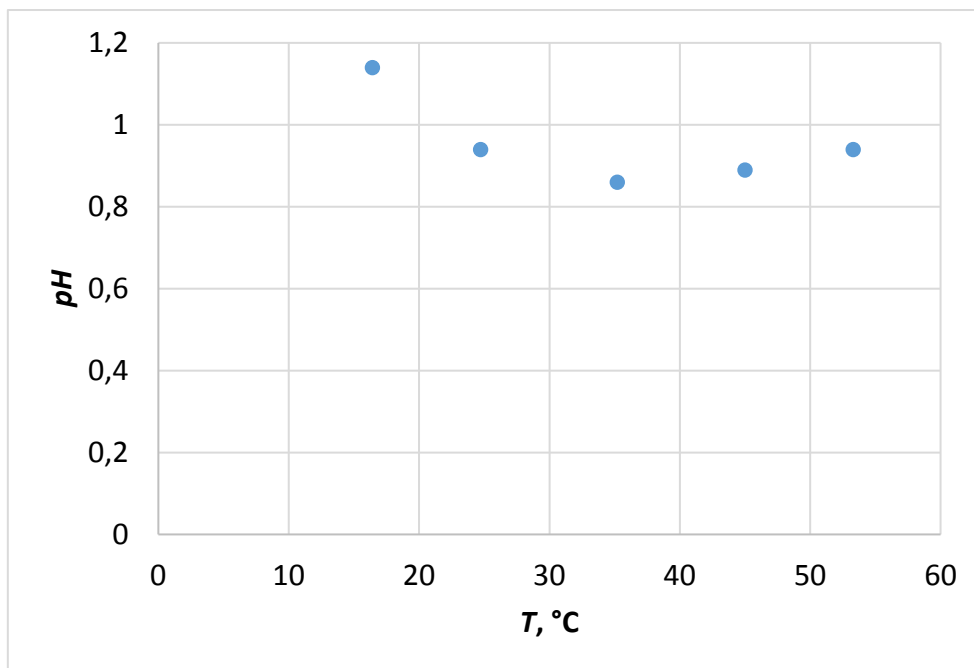
4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija DES-a

Tablica4. Fizikalno kemijska svojstva DES-a pri 25 °C

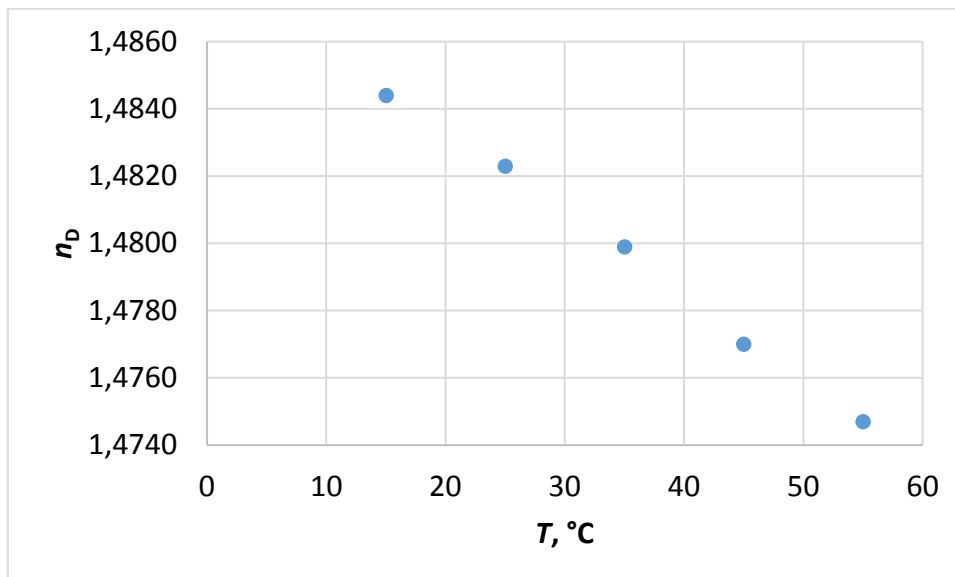
Otapalo	ρ , g/cm ³	E_{NR} , kcal/mol	σ , mN/m	λ , W/m K	α , mm ² /s	η , mPas	pH	κ , μS/cm	n_D
TBAB-MK	1,0772	51,22	40,99455261	0,14491	0,06548	1,7055	0,94	213	1,4823



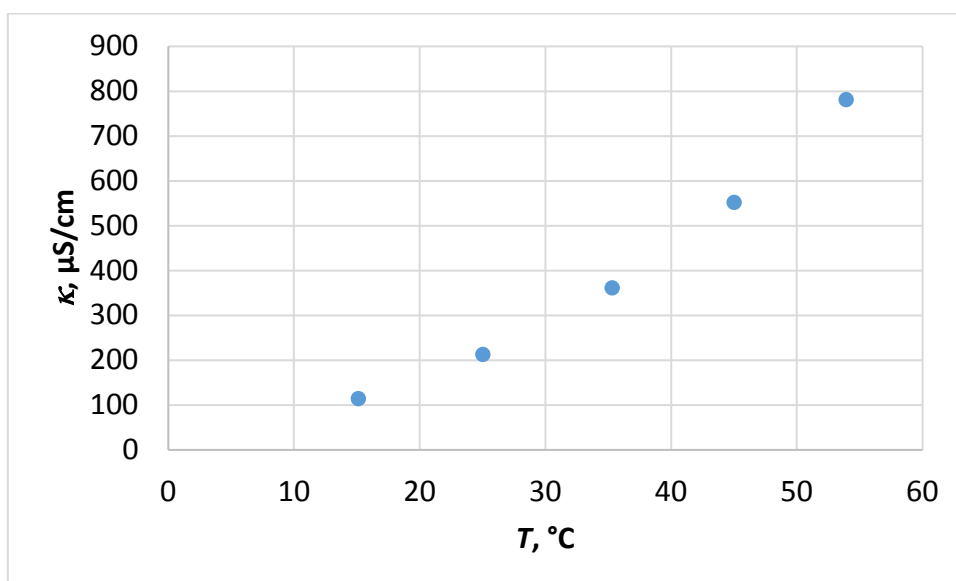
Slika 12. Ovisnost viskoznosti DES-a o temperaturi



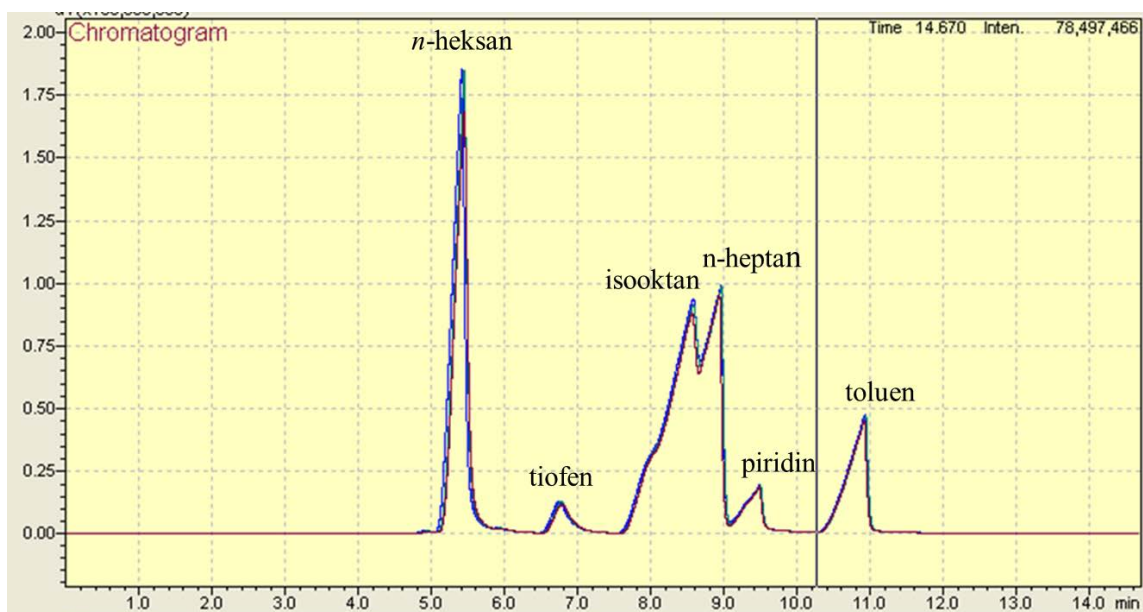
Slika 13. Ovisnost pH DES-a u temperaturi



Slika 14. Ovisnost indeksa loma eutektičkog otapala o temperaturi

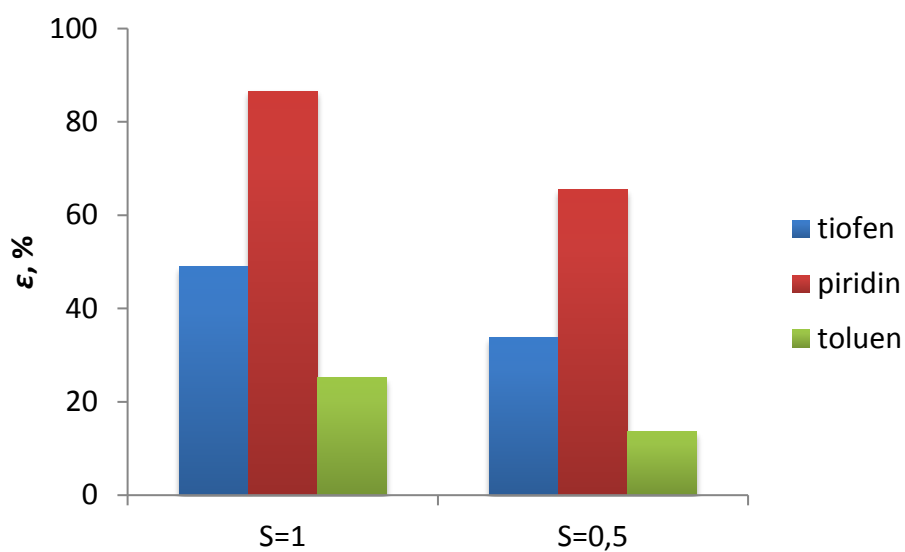


Slika 15. Ovisnost električne vodljivosti DES-a o temperaturi.

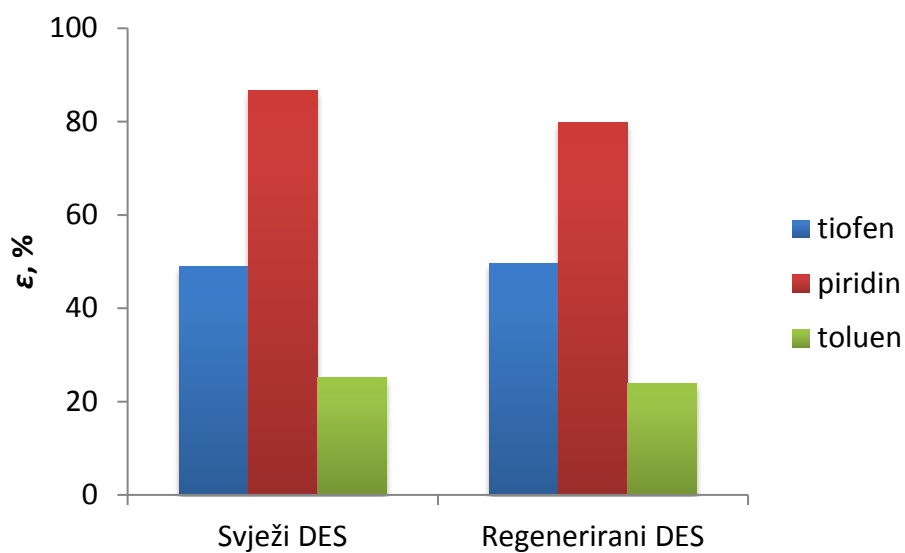


Slika 16. Kromatogram modelne otopine FCC benzina

4.2. Ekstrakcija

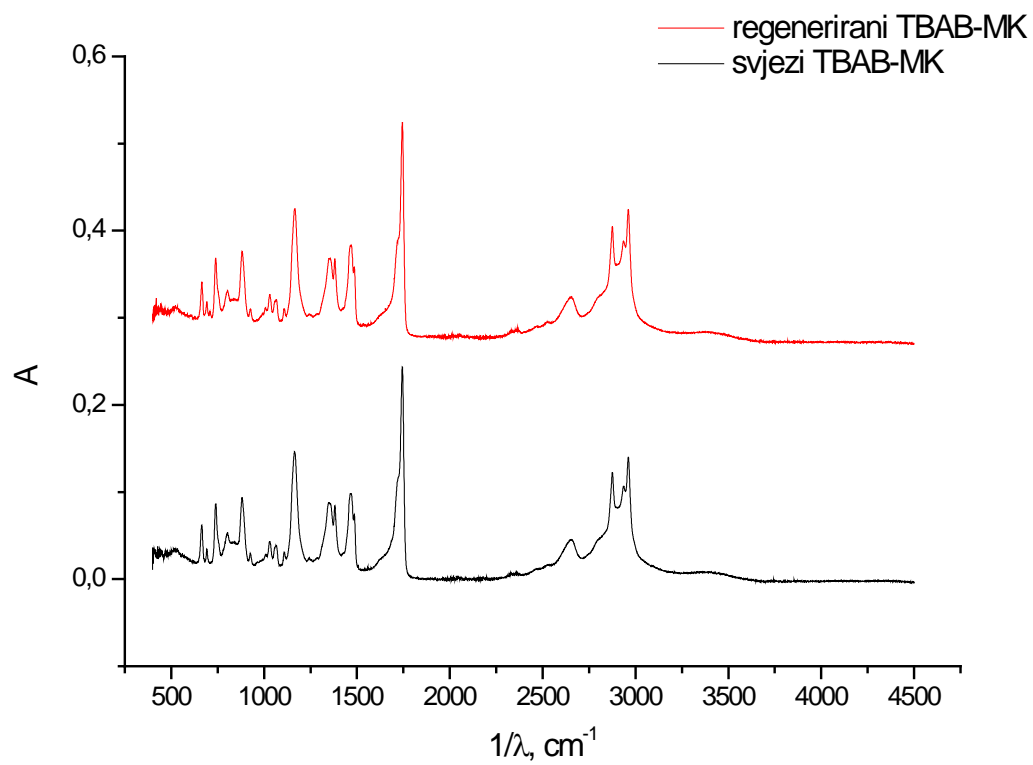


Slika 17. Efikasnost ekstrakcije ključnih komponenti za različite solvent odnose.



Slika 18. Usporedba efikasnosti ekstrakcije ključnih komponenti sa svježim i regeneriranim DES-om.

4.3. Usporedba sastava regeneriranog i svježeg DES-a



Slika 19. FTIR analiza svježeg i regeneriranog DES-a

5. RASPRAVA

Fizikalno-kemijska svojstva DES-a su bitna za optimiranje procesa kapljevinske ekstrakcije. Karakterizaciju je potrebno provesti iz razloga jer ne postoje baze podataka za sustave s kojima se želi provesti kapljevinska ekstrakcija.

Gustoća DES-a je izmjerena 3 puta te je izračunata srednja vrijednost dobivenih rezultata te tako određena gustoća iznosi $1,0772 \text{ g/cm}^3$ na sobnoj temperaturi od 25°C . Može se uočiti da pripremljeni DES ima vrlo sličnu gustoću vodi.

Na slici 12. prikazana je ovisnost viskoznosti DES-a o temperaturi u temperaturnom rasponu od 15 do 55°C . Povišenjem temperature viskoznost se znatno smanjuje kao posljedica povećanja kinetičke energije zbog čega se molekule mogu jače opirati snažnim kohezivnim molekulskim silama. Viskoznost DES-a je veća od vode i većine organskih otapala te je to razlog težeg rukovanja s DES-om nego s navedenim otapalima. Pri sobnoj temperaturi od 25°C viskoznost DES-a iznosila je $1,7055 \text{ mPa s}$.

Na slici 13. prikazana je ovisnost pH DES-a o temperaturi u temperaturnom rasponu od 15 do 55°C . Na najnižoj mjerenoj temperaturi pH je najviši, a povišenjem temperature pH se snižavao. Na 35°C pH je dostigao najnižu izmjerenu vrijednost od $0,86$ nakon čega je počeo rasti daljnjim zagrijavanjem, ali rast tj. smanjenje kiselosti je bilo puno sporije nego povećanje kiselosti. Pri sobnoj temperaturi od 25°C pH je iznosio $0,94$. Uz poteškoće rukovanja DES-om zbog velike viskoznosti, pH je još jedan problem zato što zbog velike kiselosti ima vrlo korozivna svojstva. Kiselost DES-ova općenito ovisi o donoru vodikove veze, a u ovom slučaju to je mravlja kiselina.

Polarnost DES-a izmjerena je na UV/VIS spektrofotometru te iznosi $51,22 \text{ kcal/mol}$ pri sobnoj temperaturi od 25°C .

Površinska napetost DES-a izmjerena je na goniometru te iznosi $40,994 \text{ mN/m}$ pri sobnoj temperaturi od 25°C .

Na slici 14. prikazana je ovisnost indeksa loma DES-a o temperaturi u temperaturnom rasponu od 15 do 55°C . Povišenjem temperature indeks loma linearno opada, a razlog tomu je što se molekule povišenjem temperature slobodnije gibaju te je veća prosječna udaljenost između njih te svjetlost slobodnije prolazi kroz medij. Pri sobnoj temperaturi od 25°C indeks loma iznosio je $1,4823$.

Na slici 15. prikazana je ovisnost električne vodljivosti DES-a o temperaturi u temperaturnom rasponu od 15 do 55°C . Vidljivo je da povišenjem temperature raste električna vodljivost, a to je posljedica povećanja kinetičke energije sustava što dovodi do veće pokretljivosti molekula pa samim time i do povećanja električne vodljivosti. Pri sobnoj temperaturi od 25°C električna vodljivost iznosila je $213,0 \mu\text{S/cm}$.

Toplinska vodljivost DES-a izmjerena je na uređaju za mjerenje toplinske vodljivosti i ona pri sobnoj temperaturi od 25°C iznosi $0,14491 \text{ W/mK}$.

Nakon što se provela karakterizacija DES-a te su prikupljeni svi potrebni podaci proveo se postupak ekstrakcije tiofena, piridina i toluena iz FCC goriva s DES-om s različitim solvent odnosima. Na slici 17. prikazana je efikasnost ekstrakcije uz solvent odnose 1 i 0,5. Na oba prikaza djelotvornost ekstrakcije je najbolja za piridin, a najlošija za toluen. Mogu se uočiti razlike u djelotvornosti ekstrakcije za iste komponente za različite solvent odnose. Kada je solvent odnos 1, efikasnost ekstrakcije je znatno veća zbog toga što ima više DES-a pa je samim time i ekstrakcija bolja. Na slici 18. se može vidjeti djelotvornost ekstrakcije kada su kao sekundarno otapalo korišteni svježi i regenerirani DES. Razlike su vrlo male što znači da se DES kao sekundarno otapalo može koristiti više puta.

Na slici 16. je prikazan kromatogram koji pokazuje rezultate analize plinske kromatografije. Mogu se vidjeti pikovi komponenata FCC benzina. Koncentracije određene komponente mogu se odrediti iz površine ispod pika za svaku komponentu.

Na slici 19. je prikazana FTIR analiza svježeg i regeneriranog DES-a. Može se uočiti da su pikovi svježeg i regeneriranog DES-a na istim pozicijama što znači da se sastav DES-a nije promijenio te da je DES zadržao svoja ekstrakcijska svojstva nakon regeneracije.

6. ZAKLJUČAK

Zadnjih dvadesetak godina, nakon njihovog otkrića, interes za eutektičkim otapalima jako je narastao. Mnoge grane industrije se muče s visokim cijenama i toksičnošću sirovina, a eutektička otapala se nameću kao vrlo pogodna alternativa.

Eutektička otapala pokazuju vrlo dobra svojstva topljivosti plinova kao što je CO₂ te vrlo dobra ekstrakcijska svojstva te se u sve većoj mjeri kao otopina za pročišćavanje goriva. Pokazuje i vrlo dobru moć regeneracije pa se mogu koristiti više puta u istu svrhu.

U ovom radu provedena je fizikalno-kemijska karakterizacija TBAB/MK DES-a. Najveći problem DES-ova je njihova velika viskoznost i izrazita kiselost. Ispitivanjem viskoznosti u rasponu temperatura od 15 do 55°C pokazalo se da povišenjem temperature viskoznost smanjuje. Smanjenjem viskoznosti povećavala se električna vodljivost DES-a te stoga razrijeđeni DES-ovi mogu služiti kao dobri elektroliti u elektrokemiji.

Također je praćena promjena pH U temperaturnom rasponu od 15 do 55°C. Kiselost DES-a nije se previše mijenjala s temperaturom. Zbog velike kiselosti DES-ovi imaju korozivna svojstva te im to ograničava područje primjene. Kiselost DES-ova ovisi o donoru vodikove veze, koji je u ovom radu bila mravlja kiselina. Primjenom nekih drugih donora vodikove veze može se prirediti DES s približno neutralnim pH koji nema izraženijih korozivnih djelovanja.

Nakon provedene karakterizacije provedena je ekstrakcija tiofena, piridina i toluena iz modelne otopine FCC benzina s različitim solvent odnosima. Kada je solvent odnos bio 1, efikasnost ekstrakcije je bila bolja zbog prisutnosti više DES-a. Ekstrakcija je provedena i s regeneriranim DES-om. Razlike između efikasnosti ekstrakcije svježeg i regeneriranog DES-a su vrlo male što znači da se DES kao sekundarno otapalo može koristiti više puta.

7. POPIS SIMBOLA

Simboli:

A – apsorbancija , -

α – koeficijent temperaturne vodljivosti, mm^2/s

E_{NR} – polarnost , kcal/mol

n_{D} – indeks loma, -

Grčka slova:

ε – efikasnost, %

η – dinamička viskoznost , Pa s

κ – električna vodljivost, mS/cm

λ – koeficijent toplinske vodljivosti , W/mK

λ – valna duljina, cm

ρ – gustoća , g/cm^3

σ – površinska napetost, mN/m

8. LITERATURA

1. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., Choi, Y.H., Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology, *Analytica Chimica Acta* (2010)
2. Abbott, A., Ryder, K., Smith, E., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews* (2012)
3. Kuzmanovski, L., Fizikalna svojstva i primjena eutektičkih smjesa, završni rad FKIT(2016)
4. Jerome, F., Royer, S., de Oliveira Vigier, K., Zhang, Q., Deep eutectic solvent-synthesis, properties and applications, *Chemical Society Reviews* (2012)
5. Dai, Y., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., Choi, Y.H., Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications, *Food Chemistry* (2015)
6. Leskovic M., Karakterizacija površine, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2019)
7. Glasnović A., Sander A., Prijenos tvari i energije, interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2007)
8. Kovačić, M., Primjena nanosuspenzija u postupku ekstrakcije, diplomski rad FKIT (2017)

9. ŽIVOTOPIS

Matija Stojanović [REDACTED] Pohađao je osnovnu školu Đuro Ester nakon čega upisuje Prirodoslovno- matematičku gimnaziju Fran Galović u Koprivnici koju završava 2013. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

U kolovozu 2019. godine odradio je stručnu praksu u tvrtki Belupo d.o.o. u odjelu istraživanja i razvoja.