

# Primjena ionskih kapljevina u procesima desulfurizacije i denitrifikacije goriva

---

Lovrić, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*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:149:906059>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Maja Lovrić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Maja Lovrić

**PRIMJENA IONSKIH KAPLJEVINA U PROCESIMA DESULFURIZACIJE I  
DENITRIFIKACIJE GORIVA**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: doc. dr. sc. Lucija Foglar

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Irena Škorić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Ante Jukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Luciji Foglar na ideji, razmišljanju i materijalima za izradu rada.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Ireni Škorić na podršci i razmišljanju s obzirom na izvanredne okolnosti.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Mireli Leskovic, prof. dr. sc. Anti Jukiću i dr. sc. Fabiu Faraguni na uputama i angažiranosti oko izrade rada.*

*Hvala svim kolegama i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija, uz njih ipak sve ide malo lakše.*

*Hvala obitelji Dabić na podršci, pomoći i prijateljstvu.*

*Neizmjerna hvala Tomici na razmišljanju za sve moje žute minute i što uvijek mogu računati na njega.*

*Hvala bratu Mislavu na podršci i povremenom pitanju „Kako život?“.*

*Najveća i posebna hvala mojoj mami Gordani, ona najbolje zna da nije bilo lako, ali njezina rečenica „Nikada nije bilo da nekako nije bilo.“ uvijek otkrije svjetlo na kraju tunela.*

## **Sažetak**

Svakodnevna upotreba fosilnih goriva uzrokuje sve veće ekološke probleme ispuštanjem sumporovih i dušikovih oksida u atmosferu. Zakonskim regulativama je ograničena dopuštena količina ispuštenog sumpora. Kako bi se ispoštovali propisi, neophodni su procesi uklanjanja sumporovih i dušikovih spojeva iz goriva. Hidrosulfurizacija, adsorpcijska, ekstrakcijska, oksidacijska i biodesulfurizacija te hidrodennitrifikacija, korištene za uklanjanje ovih spojeva, imaju nedostatke i ograničenja.

Ionske kapljevine dobivaju na popularnosti u smislu njihove primjene za desulfurizaciju i denitrifikaciju. Brojne prednosti kao što su velika toplinska i kemijska stabilnost, gotovo zanemariva hlapljivost, netopljivost u mnogim organskim otapalima i plinovima, nezapaljivost, neeksplozivnost te jednostavna regeneracija, čine ih dobrim izborom.

Pregledom radova koji opisuju korištenje ionskih kapljevine, može se zaključiti da se ovom metodom postižu visoke učinkovitosti desulfurizacije i denitrifikacije. Međutim, iako daju dobre rezultate, vrlo je važno razmotriti troškove i ekološku prihvatljivost ionskih kapljevine. Ipak, za primjenu u industrijskom mjerilu, potrebna su detaljnija istraživanja

***Ključne riječi:*** desulfurizacija, denitrifikacija, ionske kapljevine

## **Abstract**

Everyday use of fossil fuels is causing growing environmental problems by emitting sulfur and nitrogen compounds in the atmosphere. Legislative regulations limit allowed amounts of emitted sulfur. In order to respect the regulations, processes of removing sulfur and nitrogen compounds from fuels are necessary. Hydrodesulfurization, adsorption, extraction, oxidative desulfurization, biodesulfurization and hydrodenitrification, used in order to remove these compounds, have disadvantages and limits.

Ionic liquids have become increasingly popular in terms of their application for desulfurization and denitrification. Numerous benefits such as high thermal and chemical stability, almost negligible volatility, insolubility in many organic solvents and gases, flammability, non-explosion and simple regeneration made them a good choice.

By reviewing papers describing the use of ionic liquids, it can be concluded that this method achieves high efficiency of desulfurization and denitrification. Although they give good results, it is very important to consider the costs and the environmental burden of ionic liquids. However, in order to apply them in the industrial scale, they should be further investigated.

***Key words:*** desulfurization, denitrification, ionic liquids

## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1. Uvod .....   | 1  |
| 2. Opći dio .....   | 2  |
| 2.1. Motorna goriva .....   | 2  |
| 2.2. Uklanjanje sumporovih spojeva .....  | 2  |
| 2.2.1. Hidrodesulfurizacija .....   | 2  |
| 2.2.2. Adsorpcijska desulfurizacija .....   | 4  |
| 2.2.3. Ekstrakcijska desulfurizacija .....  | 4  |
| 2.2.4. Biodesulfurizacija .....   | 5  |
| 2.2.5. Oksidacijska desulfurizacija .....   | 6  |
| 2.3. Uklanjanje dušikovih spojeva .....   | 6  |
| 2.4. Zelena kemija .....  | 7  |
| 2.5. Ionske kapljevine ( <i>Ionic Liquids-IL</i> ) .....                                | 8  |
| 2.5.1. Struktura ionskih kapljevine .....   | 9  |
| 2.5.2. Svojstva ionskih kapljevine .....  | 12 |
| 3. Pregledni dio .....  | 13 |
| 3.1. Hidrokreiranje .....   | 13 |
| 3.2. Desulfurizacija ionskim kapljevinama .....   | 13 |
| 3.3. Utjecaj reakcijskih parametara na učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva ..... | 18 |
| 3.4. Međusobna topljivost ionskih kapljevine i goriva .....                             | 20 |
| 3.5. Denitrifikacija goriva ionskim kapljevinama .....                                  | 22 |
| 3.6. Utjecaj reakcijskih parametara na učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva .....  | 22 |
| 3.7. Jesu li ionske kapljevine otapala budućnosti? .....                                | 26 |
| 4. Zaključak .....  | 28 |
| 5. Popis simbola .....  | 29 |
| Literatura .....  | 30 |

## 1. Uvod

Uporaba prijevoznih sredstava u svakodnevnom životu je neizbježna, a samim time i potreba za proizvodnjom cijelog niza različitih motornih goriva. Usprkos činjenici da suvremena prijevozna sredstva uvelike olakšavaju život na Zemlji, emisije koje nastaju prilikom izgaranja goriva predstavljaju opasnost u ekološkom smislu. Sama proizvodnja i prerada nafte smatra se industrijom s najvećim utjecajem na okoliš te povećanjem broja korištenih motornih vozila, predstavlja velik ekološki problem. Spojevi koji se ispuštaju u atmosferu uslijed izgaranja motornih goriva, uglavnom spojevi sumpora i dušika, uzrokuju niz ekoloških problema kao što su kisele kiše koje dovode u opasnosti ljudsko zdravlje, zakiseljavanjem tla i voda te pospješuju koroziju građevinskih konstrukcija.

Budući da se radi o velikim količinama nastalih spojeva koji su opterećenje za okoliš, sastav i količina su regulirani Direktivom Europske Unije o kakvoći benzinskih i dizelskih goriva i izmjeni Direktive 2009/28/EZ o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora, iz 2015. godine.<sup>1</sup> Kako bi se udovoljilo sve strožim propisima o kakvoći goriva, neophodno je smanjiti emisije velikog broja spojeva. Među te spojeve pripadaju ugljikovodici uključujući olefine, aromate te benzen, oksigenati u obliku metanola i etanola, ali i olovo, spojevi sumpora te spojevi dušika.

Granična vrijednost sumpora u benzinu koji se stavlja na tržište Republike Hrvatske, namijenjenog uporabi u vozilima s motorima s vanjskim izvorom paljenja iznosi 10,0 mg/kg.<sup>2</sup> Za uklanjanje sumpora, općeprihvaćenom metodom smatra se hidrodosulfurizacija kojom se najbolje uklanjaju alifatski i aciklički tioli, sulfidi i disulfidi. No, ovim procesom nije moguće ukloniti sve prisutne sumporove spojeve pa tako zaostaju tiofen, benzotiofen i dibenzotiofen te njihovi derivati. Zbog toga je neophodno korištenje dodatnih procesa desulfurizacije kao što su adsorpcijska desulfurizacija, biodesulfurizacija, oksidacijska desulfurizacija te ekstrakcijska desulfurizacija. Moguća je ekstrakcija tekućih naftnih goriva, međutim ta metoda zahtjeva korištenje štetnih hlapljivih organskih otapala.

Stoga je postojala potreba za pronalaskom ekološki prihvatljive zamjene za hlapljiva organska otapala. U tu svrhu, istraživanja je primjena ionskih kapljevina kao otapala za ekstrakciju.

Cilj ovog rada je pregled radova u kojima su korištene ionske kapljevine za uklanjanje sumporovih i dušikovih spojeva iz motornih goriva.



## 2. Opći dio

### 2.1. Motorna goriva

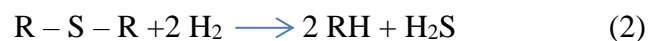
Neprestanim porastom potražnje i potrošnje energije na svjetskoj razini, raste i potreba za motornim gorivima. Poznato je kako izgaranjem motornih goriva nastaju vrlo štetni spojevi uključujući okside sumpora, dušika, ugljika, koji se emitiraju u atmosferu. Kako bi se reguliralo ispuštanje štetnih spojeva, u zemljama Eurposke unije, donesena je 2015. godine, Direktiva Europske Unije o kakvoći benzinskih i dizelskih goriva i izmjeni Direktive 2009/28/EZ o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora.<sup>1</sup> Granična vrijednost sumpora u benzinu koji se stavlja na tržište Republike Hrvatske, ali i Europske unije, namijenjenog uporabi u vozilima s motorima s vanjskim izvorom paljenja iznosi 10,0 mg/kg. Kako bi udovoljila postojećim propisima, naftna industrija mora unaprijediti rafinerijske procese prerade i obrade naftnih frakcija. Neophodno je uklanjanje sumporovih i dušikovih spojeva. Sumporovi spojevi prisutni u nafti, zauzimaju maseni udio od oko 0,1 do 3 %, ali u nekim naftama i više, kao npr Elzel nafta u Njemačkoj sadrži 9,6 % sumpora.<sup>3</sup>

### 2.2. Uklanjanje sumporovih spojeva

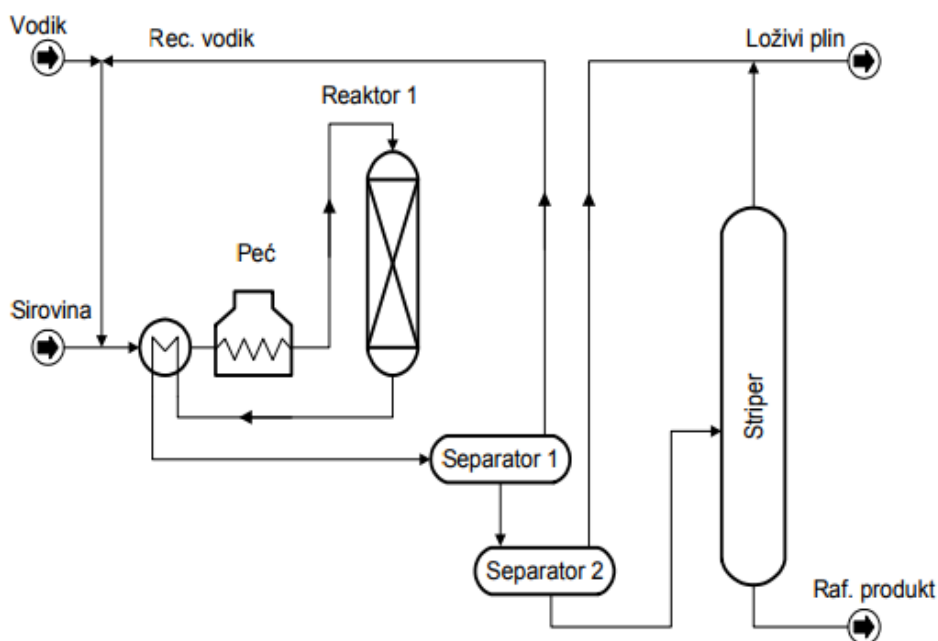
Sumporovi spojevi emitirani u atmosferu doprinose efektu staklenika, globalnom zatopljenju te uzrokuju kisele kiše. Osim ekološkog aspekta, odsumporavanje je nužno i zbog poboljšavanja kvalitete proizvoda, odnosno goriva. U svrhu nužnog uklanjanja sumpora iz goriva, koristi se nekoliko različitih metoda od kojih je najviše korištena hidrodosulfurizacija, a potom alternativni procesi kao što su adsorpcija, ekstrakcija, biodesulfurizacija i oksidacijska desulfurizacija.

#### 2.2.1. Hidrodosulfurizacija

Učestalo korištena metoda uklanjanja sumpora je hidrodosulfurizacija (HDS). Hidrodosulfurizacija je blago hidrokrekiranje u kojem se uz prisustvo katalizatora razgrađuju i uklanjaju sumporovi, dušikovi i kisikovi spojevi iz naftnih derivata. Hidrodosulfurizacijom se povećava kemijska stabilnost benzina, dorađuju se srednji i teški destilati radi uklanjanja sumpora, poboljšanja cetanskog broja, povećanja stabilnosti, boje te općenito ekološke prihvatljivosti goriva. Proces se odvija prema sljedećim jednadžbama:



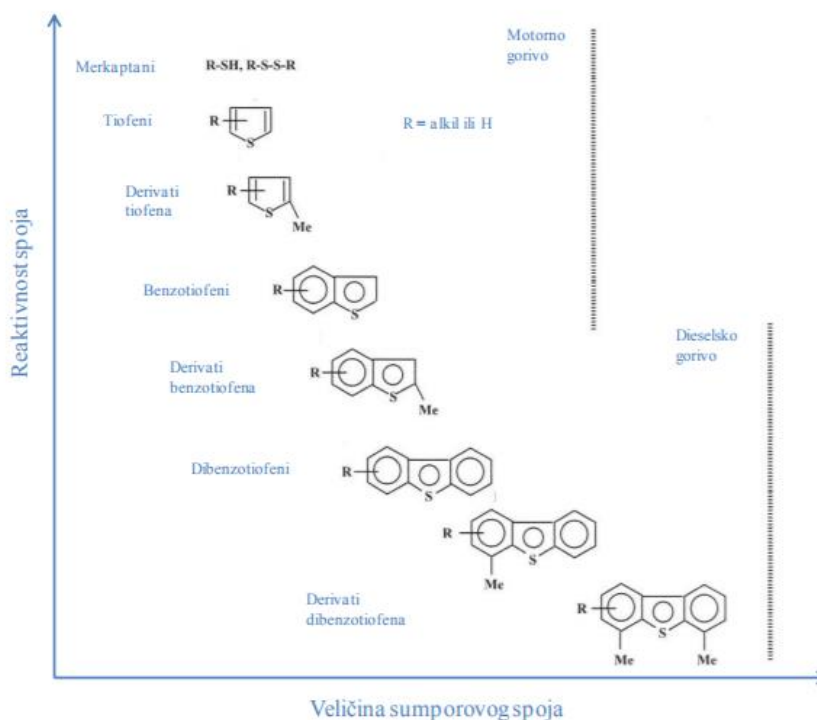
Uz vodik, uklanjanje sumpora odvija se pomoću katalizatora, najčešće  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sami proces, prikazan shemom na slici 1, odvija se tako što se zagrijana smjesa benzina ili dizelskog goriva s vodikom uvodi u reaktor gdje se odvijaju reakcije procesa na katalizatoru. Iz reaktora produkti odlaze u 1. separator (visokotlačni) gdje se odvaja reciklirani  $\text{H}_2$ , nakon čega smjesa odlazi u drugi separator (niskotlačni) gdje se odvajaju  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . Tekući produkt iz drugog separatora odlazi u striper kolonu u kojoj se pomoću vodene pare uklanjaju komponente nižeg vrelišta. Tekući rafinirani produkt s dna stripera odlazi u spremnik na namješavanje gotovih proizvoda (dizel, lož ulje, motorni benzini), ili na daljnju preradu u procesima izomerizacije, katalitičkog reforminga, krekinga i sl.<sup>4</sup>



Slika 1 Shema hidrodosulfurizacije<sup>4</sup>

Ovom metodom se vrlo učinkovito uklanjaju alifatski i aciklički tioli, sulfidi i disulfidi, međutim pokazuje manju učinkovitost za tiofen, benzotiofen i dibenzotiofen te njihove derivate. Na slici 2 prikazana je reaktivnost spojeva sumpora ovisno o veličini spoja.<sup>5</sup>

Hidrodosulfurizacija zahtjeva visoke temperature i tlakove, stoga se radi na pronalasku metoda koje se mogu provoditi pri blažim procesnim uvjetima.



Slika 2 Reaktivnost sumporovih spojeva u ovisnosti o veličini spoja <sup>4</sup>

### 2.2.2. Adsorpcijska desulfurizacija

Adsorpcija je separacijski proces u kojemu na granici faza, čvrste i tekuće ili plinovite, dolazi do nakupljanja pojedinih molekula. Kako bi se provela uspješna adsorpcijska desulfurizacija (ADS), važno je da je adsorbens selektivan samo za uklanjanje sumpora, a ne i adsorpciju aromata i olefina iz goriva te da je prikladan za *in situ* upotrebu jer se adsorpcijska desulfurizacija provodi pri temperaturi okoline. Isto tako, važno svojstvo adsorbensa je da je obnovljiv kako bi se mogao naknadno ponovno upotrijebiti<sup>5</sup> Sumpor se iz goriva može adsorbirati aktivnim ugljenom ili zeolitima, a eksperimentalno je potvrđeno kako aktivni ugljen u usporedbi s aktivnim aluminijevim oksidom, ima bolje karakteristike u pogledu smanjenja sadržaja sumpora i adsorpcijskog kapaciteta.<sup>7</sup>

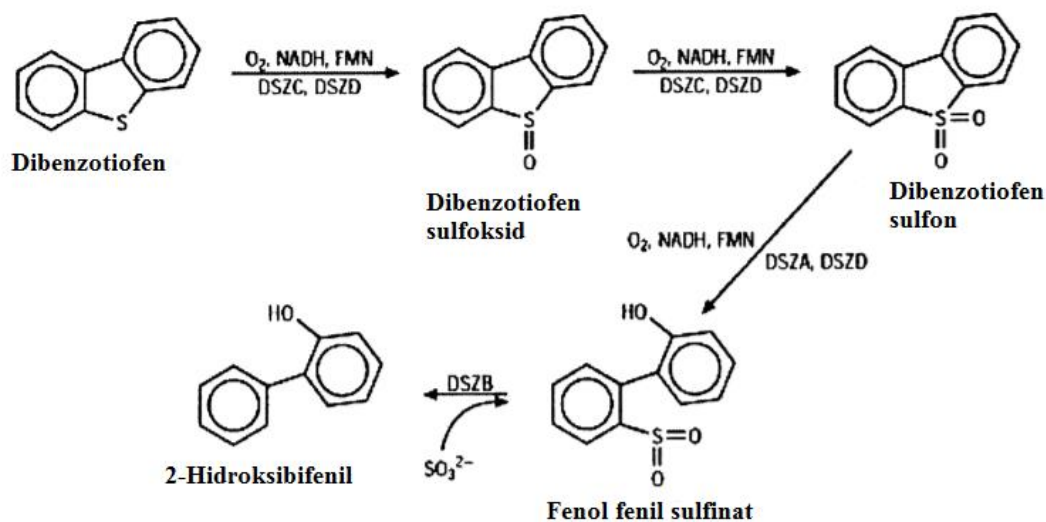
### 2.2.3. Ekstrakcijska desulfurizacija

Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS) je omogućena zbog veće topljivosti sumporovih i aromatskih spojeva u odnosu na nearomatske spojeve, u određenom polarnom otapalu. Prednosti ove metode su u njezinoj primjeni pri niskim tlakovima i sobnoj temperaturi, ne zahtjeva uporabu vodika te ne dolazi do promjene kemijske strukture komponenata. Učinkovitost procesa ovisi o selektivnosti i kapacitetu odabranog otapala.<sup>8</sup> Nužno je da

otapalo bude dovoljno selektivno za sumpor i time ne utječe na promjenu oktanskog broja goriva.<sup>9</sup> Prilikom ekstrakcije, spojevi sumpora otapaju se u odgovarajućem otapalu te se nakon toga odvoje ugljikovodična faza i otapalo koje sadržava sumporove spojeve. Sumporovi spojevi se destilacijom uklone iz otapala, a ostatak otapala se reciklira i ponovno koristi.

#### 2.2.4. Biodesulfurizacija

Biodesulfurizacija (BDS) je proces kojim se sumpor iz fosilnih goriva uklanja uz pomoć niza reakcija kataliziranih enzimima. U posljednje vrijeme, istražuje se i primjena nusprodukata biodesulfurizacije. Ova metoda uklanjanja sumpora iz goriva je pogodna za dobivanje benzinskih i dizelskih goriva koja sadržavaju nizak sadržaj sumpora, kao što je propisano. Otkriveno je da određeni mikrobnji biokatalizatori imaju mogućnost bioformacije sumporovih spojeva u gorivima.<sup>9</sup> Mehanizam je prikazan na slici 3.



Slika 3 Mehanizam reakcija biodesulfurizacije<sup>9</sup>

Uz poboljšanja po pitanju stabilnosti biokatalizatora, postizanja brže kinetike, smanjenju ograničenja prijenosa mase, otpornosti na temperaturu i otapala, kao i povećanjem specifičnosti za supstrat kako bi se proširila primjena na heterocikličke spojeve, biodesulfurizacija bi mogla i ekonomski gledano postati konkurentna metoda uklanjanja sumporovih spojeva iz goriva.<sup>10</sup>

### 2.2.5. Oksidacijska desulfurizacija

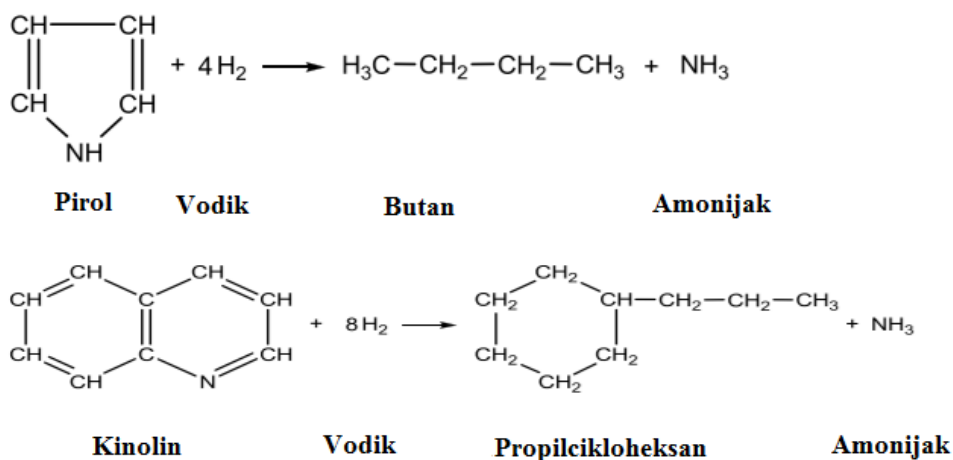
Oksidacijska desulfurizacija (ODS) je proces u kapljevitom fazi, bez uporabe vodika i katalizatora. Općenito, sastoji se od dva glavna koraka. U prvom koraku događa se oksidacija sumporovih spojeva, a u drugom pročišćavanje tih spojeva, ekstrakcijom polarnim otapalom, kako bi se došlo do goriva sa što nižim udjelom sumpora. Oksidacija se može provesti vodikovim peroksidom, molekularnim kisikom, zrakom, metanolom i slično. Preferira se upotreba kisika ili zraka za uklanjanje sumporovih spojeva, umjesto vodika, zbog dostupnosti i niske cijene. Najveći problem ove metode je sigurnost i nastanak nusprodukata, ugljikovog dioksida i monoksida.<sup>11</sup> Nedostaci oksidacijske desulfurizacije su u zbrinjavanju nastalih sumporovih spojeva, a najveće zapreke za industrijsku primjenu ove metode su niska oksidacijska aktivnost i selektivnost za sulfide koji se nalaze u gorivu te poteškoće prilikom separacije.<sup>11</sup>

### 2.3. Uklanjanje dušikovih spojeva

Dušikovi spojevi u nafti zauzimaju maseni u dio od oko 2-3 %.<sup>3</sup> Izgaranjem motornih goriva pri visokim temperaturama nastaju štetni dušikovi spojevi, između ostalih, dušikov oksid (NO), dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>), dušikov trioksid (NO<sub>3</sub>), ali i mnogobrojni dušikovi spojevi prstenaste strukture. Dušikovi spojevi su uobičajeno klasificirani u dvije grupe: bazični kao što su piridin i kinolin te neutralni indol i karbazol.<sup>13</sup> Bazični dušikovi spojevi imaju inhibirajući učinak kada su adsorbirani na katalizatore hidrodiesulfurizacije, a neutralni dušikovi spojevi sudjeluju u stvaranju smola prilikom polimerizacije što dovodi do začepjivanja pora katalizatora.<sup>14</sup> Kako bi se povećala učinkovitost hidrodiesulfurizacije, često se koristi selektivna adsorpcija upravo za navedene inhibirajuće dušikove spojeve. Provode se mnoga istraživanja u cilju pronalaska odgovarajućeg materijala kao adsorpcijskog sredstva za uklanjanje dušikovih spojeva koje zadovoljava kriterije visoke adsorpcije, visoke selektivnosti i prihvatljive cijene.<sup>16</sup>

Procesi denitrifikacije su složeniji i teže se provodi za razliku od procesa hidrodiesulfurizacije.<sup>14,15</sup> Za uklanjanje dušikovih spojeva iz goriva, provodi se hidrodiesulfurizacija (HDN) na katalizatorima metanim oksidima odnosno sulfidima i zeolitima uz pomoć vodika. Budući da se proces provodi pri visokim temperaturama i tlakovima, ova metoda iziskuje velike troškove. Hidrodiesulfurizacijom peteročlanih prstenastih ugljikovodika nastaju odgovarajući ugljikovodici i amonijak, a u slučaju šesteročlanih prstenova, prvo se formiraju zasićeni aromati, a nakon toga denitrifikacija uz

nastajanje amonijaka. Nastali amonijak se odvodi iz reakcije.<sup>17</sup> Reakcije su prikazane na slici 4.



Slika 4 Reakcije u procesu hidrodennitrifikacije<sup>17</sup>

Istražuju se nove metode koje su manje opterećujuće za okoliš, zahtijevaju manje energije i imaju veću učinkovitost.<sup>17</sup> Posljednjih nekoliko godina došlo je do pojačanog zanimanja za upotrebom ionskih kapljevin zbog niza njihovih specifičnih i poželjnih svojstava.

## 2.4. Zelena kemija

Budući da zaštita okoliša ima sve veću važnost te se teži čistijoj proizvodnji, odnosno nužno je otkriti i koristiti procese i kemikalije koje imaju manje značajan utjecaj na okoliš. Od 1990. godine postoji pokret za zaštitu okoliša, temeljen na znanstvenim i ekonomskim načelima pod imenom „zelena“ kemija. 1998. godine Anastas i Warner su objavili 12 načela zelene kemije u knjizi „Green Chemistry: Theory and Practice“, nabrojani u tablici 1.<sup>19</sup>

Tablica 1 Dvanaest načela "Zelene" kemije prema Anatasu i Warneru<sup>19</sup>

|    |   |
|----|---|
| 1. | Bolje je spriječiti nastajanje otpada, nego ga obrađivati i uništavati nakon što je već nastao.                                     |
| 2. | Tijek kemijske sinteze treba osmisliti tako da maksimalno uključe ulazne sirovine u konačni proizvod.                               |
| 3. | Sintetske procese, ako je to moguće, treba osmisliti tako da se u njima ne rabe i ne proizvode tvari toksične za ljude i za okoliš. |

|     |   |
|-----|---|
| 4.  | Kemijske proizvode treba osmisliti tako da im se smanji toksičnost, a zadrži djelotvornost.   |
| 5.  | Uporabu pomoćnih kemijskih tvari (npr. otapala, sredstva za razdjeljivanje i sl.) treba izbjeći ili zamijeniti neškodljivim, gdje god je to moguće. |
| 6.  | Sintetske procese treba provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tako da bi se energetska zahtjevi sveli na minimum.                   |
| 7.  | Potrebno je upotrebljavati obnovljive sirovine gdje god je to s tehničke i ekonomske strane prihvatljivo.   |
| 8.  | Treba izbjegavati nepotrebna proširenja procesa (npr. zaštićivanje funkcijskih skupina, privremene modifikacije fizikalno-kemijskog procesa itd.)   |
| 9.  | Katalitički reagensi selektivni koliko je to moguće, prihvatljiviji su od reagensa u stehiometrijskim količinama.                                   |
| 10. | Kemijski proizvodi moraju imati mogućnost pretvorbe u proizvode neškodljive za okoliš nakon prestanka njihovog djelovanja.                          |
| 11. | Potrebno je primijeniti i razvijati analitičke metode za praćenje kemijskog, proizvodnog procesa s ciljem sprječavanja nastanka opasnih tvari.      |
| 12. | U kemijskim procesima potrebno je smanjiti uporabu tvari koje mogu uzrokovati štetne posljedice (eksplozija, vatra i štetno isparavanje).           |

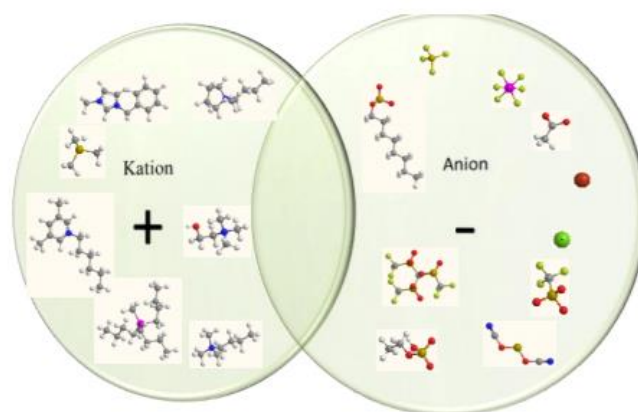
## 2.5. Ionske kapljive (*Ionic Liquids-IL*)

Kako bi se pronašao kompromis u smislu metode desulfurizacije i denitrifikacije koja ima zadovoljavajuću učinkovitost uklanjanja štetnih spojeva, njezine prihvatljivosti s ekološke strane te naravno da je i ekonomski prihvatljiva, istraživana je uporaba ionskih kapljiva. Ionske kapljive izazivaju sve veći interes istraživača zbog moguće njihove primjene u mnogim industrijskim procesima kao zamjenu za toksična i hlapljiva organska otapala. O tome mogu li se ionske kapljive punopravno smatrati „zelenim“ otapalima, u znanstvenoj zajednici, raspravlja se još uvijek.

Ionske kapljevine su spojevi organskih soli koji se nalaze u kapljevitom agregatnom stanju pri temperaturama ispod 100°C.

### 2.5.1. Struktura ionskih kapljevina

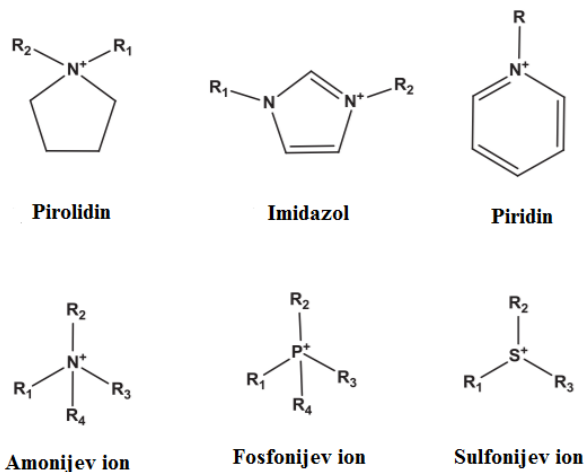
Ionske kapljevine, sastoje se od organskih kationa i aniona koji mogu biti organski ili anorganski (slika 5). Posjeduju visok stupanj nesimetričnosti u strukturi čime je uvjetovana njihova kristalizacija.<sup>20</sup> Mogu se sintetizirati metatezom soli ili kiselo-baznom neutralizacijom.<sup>20</sup>



Slika 5 Struktura ionskih kapljevina <sup>20</sup>

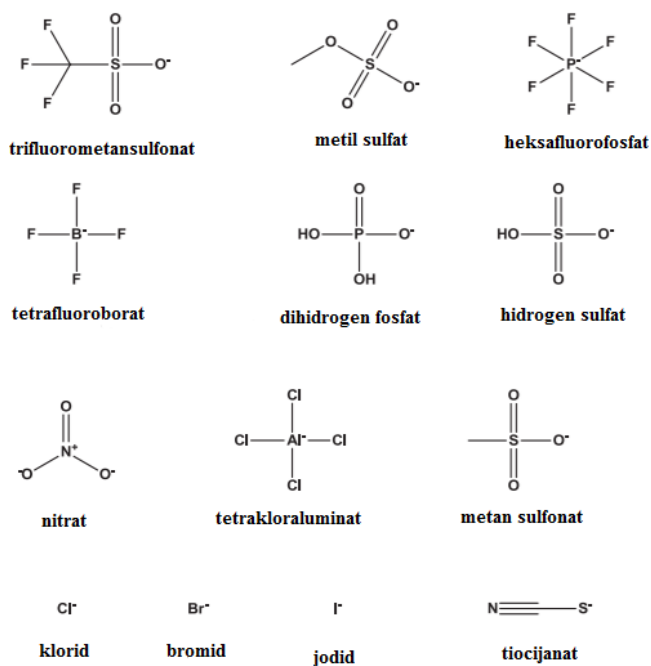
Izbor kombinacija kationa i aniona je gotovo neograničen što predstavlja veliku slobodu u dizajniranju ionskih kapljevina specifičnih svojstava i namjene, zbog toga ih se često naziva dizajniranim otapalima (engl. designer solvents).<sup>22</sup> Kationi su uglavnom organski i asimetrični, najčešće su to spojevi s pozitivno nabijenim dušikom ili fosforom u centru. Korišteni kationi su derivati amonijaka, sumpora, fosfora, imidazola, piridina, piperidina i pirolidina, strukturno prikazani na slici 6. Svojstva ionskih kapljevina kao što su točka tališta, viskoznost i topljivost, ovise o kationu.<sup>23</sup>





Slika 6 Često korišteni kationi u ionskim kapljevina<sup>21</sup>

Anioni mogu biti organski ili anorganski, a strukture najčešće korištenih su prikazane na slici 7.<sup>20</sup>

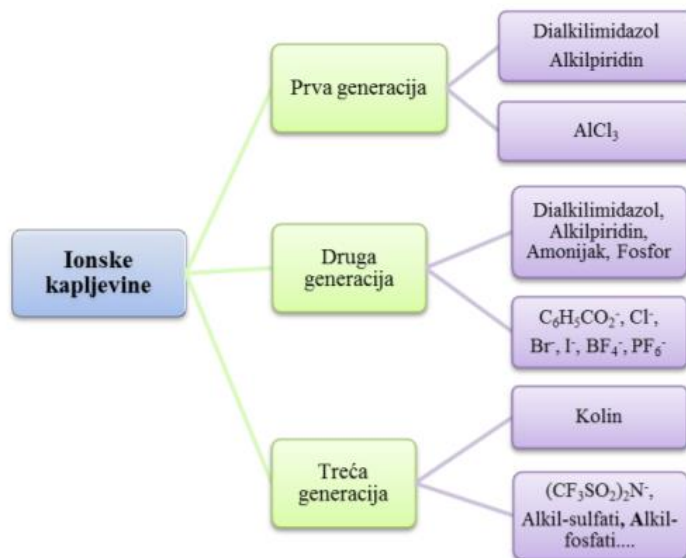


Slika 7 Strukture najčešće korištenih aniona <sup>21</sup>

Ovisno o kationu i anionu<sup>24</sup> Kationi s duljim alkilnim lancem su više hidrofobni. Kada se radi o anionu, na primjer, ionska kapljevina koja sadrži fluorirani anion kao što su  $[PF_6]^-$  ili  $[BF_4]^-$  puno su hidrofobnije nego one koje sadrže halogenidne ione kao što su kloridi ili bromidi, a pri tome sadržavaju identične katione. Ionske kapljevine koje sadržavaju bis(trifluorometansulfonil) amidni anion, vrlo su hidrofobne. Mješljivost s vodom i ostalim

otapalima može biti prednost u fazi separacije osim u slučaju nenamjernog ispuštanja u okoliš.<sup>25</sup>

Razvoj i primjena različitih ionskih kapljevina, doveli su do podjele na tri generacije, prikazano na slici 8. Prva generacija ionskih kapljevina temelji se uglavnom na njihovim jedinstvenim intrinzičnim fizikalnim i kemijskim svojstvima, uključujući gustoću, viskoznost, vodljivost, topljivost i veliku toplinsku i kemijsku stabilnost. Ova grupa ionskih kapljevina poznata je pod nazivom kloraluminati, a nastaje kombinacijom organskih tvari i aluminijskog klorida ( $\text{AlCl}_3$ ). Uobičajeni kationi bili su derivati dialkilimidazola i alkilpiridina. Podešavanjem koncentracije  $\text{AlCl}_3$ , mogu se dobiti kisele, lužnate ili neutralne ionske kapljevine. Glavni nedostatak ionskih kapljevina prve generacije je njihova nestabilnost u vodi i zraku. S obzirom da im je zbog toga ograničena primjena, istraživanja su bila usmjerena prema razvoju i sintezi ionskih kapljevina stabilnih na zraku i u vodi. Ta su istraživanja rezultirala razvojem ionskih kapljevina druge generacije. Druga generacija ionskih kapljevina ima mogućnost prilagodbe navedenih svojstava (engl. *task-specific ionic liquids*) čime je omogućeno dizajniranje ionske kapljevine za točno definiran proces. Osim imidazolijevog i piridinijskog kationa, ionske kapljevine druge generacije temelje se i na derivatima amonijaka i fosfora. Anione čine halogenidi ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) te  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  i  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2]^-$ , koji su stabilni u vodi i na zraku. Nedostaci ove generacije su visoka cijena i toksičnost. Treća generacija ionskih kapljevina temelji se na stabilnim i hidrofobnim anionima te kationima izvedenim od kolina. Ove ionske kapljevine su biorazgradljive i znatno su manje toksične. Uglavnom ne zahtijevaju pročišćavanje, jer čistoća reagensa definira čistoću ionskih kapljevina. Jednostavno se sintetiziraju i znatno su jeftinije.<sup>26,27</sup>



Slika 8 Generacije ionskih kapljevine<sup>27</sup>

### 2.5.2. Svojstva ionskih kapljevine

Nužno je predstaviti karakteristike ionskih kapljevine te uvidjeti njihovu primjenjivost.

Prednosti ionskih kapljevine uključuju ova svojstva:

- ❖ Nehlapljivost, odnosno gotovo zanemariv tlak para
- ❖ Velika selektivnost
- ❖ Visoka toplinska (do 300 °C) i kemijska stabilnost
- ❖ Mogućnost podešavanje otapanja ili ekstrakcije organskih i anorganskih spojeva
- ❖ Netopljivost u mnogim organskim otapalima i plinovima
- ❖ Polarnost
- ❖ Mogućnost dizajniranja kao hidrofobnih ili hidrofilnih
- ❖ Kapljevitost do 200 °C
- ❖ Niska temperatura tališta
- ❖ Visoka toplinska, mehanička i električna vodljivost
- ❖ Nezapaljivost i neeksplozivnost
- ❖ Jednostavna regeneracija

No, uz mnogobrojne prednosti, postoje i neki nedostaci. Najveću prepreku zaključivanju predstavlja nedovoljna istraženost svih svojstava. Međutim, može se reći da fizikalna svojstva nisu uvijek potpuno poznata, viskoznost ionskih kapljevine često je veća nego viskoznost uobičajeno primjenjivanih otapala te najvažnije, toksičnost nije dovoljno istražena.<sup>28</sup>

### 3. Pregledni dio

#### 3.1. Hidrokreiranje

Proces hidrokreiranja je jedan od najstarijih postupaka pretvorbe ugljikovodika. Hidrokreiranje je postupak kreiranja koji povezuje proces katalitičkog kreiranja i katalitičke hidrogenacije. Kao se istodobno odvijaju reakcije razgradnje, hidrogenacije te izomerizacije ugljikovodika, koristi se difunkcijski katalizator koji katalizira tri navedene reakcije. Najčešće korišteni katalizatorski sustavi su sintetički zeoliti u kombinaciji s metalnim oksidima ili sulfidima, među kojima su vrlo djelotvorni oksidi Co-Mo i sulfidi Ni-W. Za razliku od katalitičkog kreiranja, hidrokreiranje se odvija pri nižim temperaturama od oko 300-450 °C, ali uz korištenje vodika pri 50-200 bara. Nastaju hidrogenirani proizvodi uz male količine plinova i koksa. Prednosti hidrokreiranja nad katalitičkim kreiranjem su mogućnost procesiranja više vrsta sirovina, od teškog plinskog ulja, vakuumskih destilata do ostalih *teških* naftnih frakcija. Isto tako, pri korištenju dizelskih goriva, nastali produkti sadrže manje aromatskih i sumporovih spojeva te posjeduju viši cetanski broj. Međutim, s obzirom na to da ovaj proces upotrebljava vodik te zahtijeva visokotlačnu opremu, troškovi procesa su veći nego pri katalitičkom kreiranju. Postoje dvije vrste, ovisno o reakcijskim uvjetima: *oštro hidrokreiranje* te *blago hidrokreiranje*. *Oštro hidrokreiranje* se provodi pri višem tlaku vodika (120-200 bara), pri visokim temperaturama (385-415 °C) te utrošku vodika 200-600 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Najviše se koristi za preradbu *teškog plinskog ulja* u mlazno gorivo, dizelsko gorivo i loživo ulje. *Blago hidrokreiranje* podrazumijeva proces pri blažim uvjetima, tlaku vodika 60-120 bara, temperaturi 380-410 °C te potrošnji vodika od 70-200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Ovaj proces najučestalije se koristi za poretvorbu plinskog ulja u benzin, a ostatak je FCC-sirovina bez sumpora. Što se tiče konverzije, ona za *blago hidrokreiranje* iznosi oko 30-50 %, a za *oštro* 70-90 %.<sup>3,29</sup>

#### 3.2. Desulfurizacija ionskim kapljevina

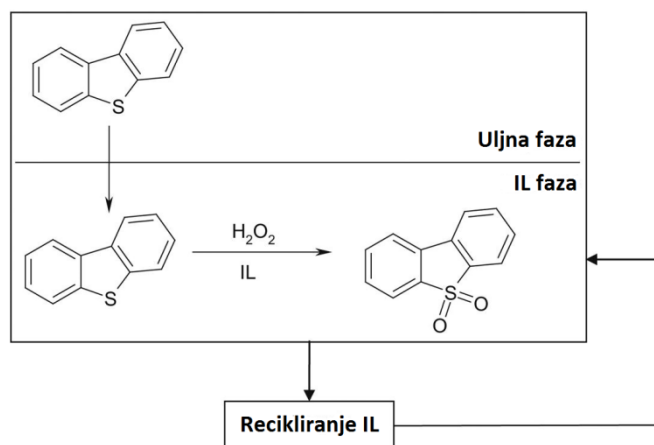
Hidrodesulfurizacija je vrsta blagog hidrokreiranja u kojemu se uz katalizatore razgrađujući uklanjanju prvenstveno sumporovi, ali i dušikovi te kisikovi spojevi.<sup>3</sup> Budući da uobičajeni proces hidrodesulfurizacije ima nekoliko nedostataka kao što su vođenje procesa pri visokim temperaturama (300-400 °C) i tlakovima (20-100 bar), smanjenje oktanskog odnosno cetanskog broja te pogotovo nemogućnost uklanjanja<sup>30</sup> Iz tog razloga, aktivno se istražuju alternativni procesi, ali i njihove kombinacije. Ionske kapljevine se u svrhu desulfurizacije mogu koristiti u ekstrakcijskoj (EDS) i oksidacijskoj desulfurizaciji (ODS).

Prednosti ekstrakcijske desulfurizacije uz pomoć ionskih kapljevina (IL) su blagi procesni uvjeti, jednostavna fazna separacija te mogućnost ponovne upotrebe. Ionske kapljevine uglavnom imaju veću gustoću nego uobičajena organska otapala i voda. Isto tako, prednost je prilagodljivost parametara ekstrakcije promjenom strukture ionske kapljevine. Istraživanjima se došlo do zaključka da idealna ionska kapljevina za ekstrakcijsku desulfurizaciju treba posjedovati sljedeća svojstva: velik koeficijent raspodjele, biti lako ponovno upotrijebljena, potpuno netopljiva u gorivu, visoko selektivna za ekstrakciju sumporovih spojeva, kemijski i toplinski vrlo stabilna te „zelena“ i financijski dostupna.<sup>31</sup> Regeneraciju IL nakon procesa EDS, moguće je provesti na dva načina. Prvi način je ispiranjem IL vodom jer male i jako polarne molekule vode mogu izdvojiti aromatske sumporove spojeve iz ionske kapljevine. Međutim, ova metoda se može primijeniti samo na IL koje su otporne na vodu. Druga metoda je destilacija unutar temperaturnog intervala u kojem je ionska kapljevina stabilna.<sup>32</sup>

Ipak, izravna ekstrakcijska desulfurizacija ne daje visoke postotke učinkovitosti u jednom stupnju stoga se često provodi takozvana kontinuirana odnosno višestruka ekstrakcija kako bi se postigao propisani sadržaj sumpora u gorivu. Oksidacijska desulfurizacija se pokazala veoma obećavajućom te u posljednje vrijeme plijeni sve veću pažnju zbog izbjegavanja korištenja vodika, omogućavanja provođenja procesa pri sobnim uvjetima te veće selektivnosti i učinkovitosti s obzirom na klasičnu desulfurizaciju. Spojevi sumpora kao što su benzotiofen (BT), dibenzotiofen (DBT), 4,6-dimetil dibenzotiofen i njihovi derivati, koje je teško ukloniti hidrodeseulfurizacijom, moguće je ukloniti oksidacijskom desulfurizacijom. Tijekom procesa oksidacije, spomenuti spojevi sumpora prelaze u sulfone i sulfokside, koji imaju drukčija svojstva te ih se može lakše ukloniti iz ulja, destilacijom, ekstrakcijom, adsorpcijom ili kemijskim raspadom. Na primjer, dibenzotiofen sulfon (DBTO<sub>2</sub>) više je topljiv u ionskim kapljevinama nego dibenzotiofen te ga je jednostavnije ekstrahirati iz ionske kapljevine. Isto tako, što se tiče dušikovih spojeva, moguće ih je ukloniti iz goriva oksidacijskom desulfurizacijom.<sup>31,34</sup> Ionske kapljevine u oksidacijskoj desulfurizaciji mogu služiti kao ekstraktant, katalizator ili kao oboje. Većina istraživanih ionskih kapljevina sastoji se od neutralnog i Lewisovog kiselog imidazolievog kationa i brojnih aniona kao što su tetrafluorborat, bakrov (II) klorid, klorid te heksafluorofosfat.<sup>34</sup>

Metoda oksidacijske ekstrakcije pomoću ionskih kapljevina, jedinstveno kombinira oksidacijske reakcije s ekstrakcijskim procesom. Zbog niskog utroška energije, blagih procesnih uvjeta, zadržavanja kemijske strukture goriva, neupotrebljavanja vodika te nezahitjevanjem posebne opreme, ova metoda čini se vrlo obećavajućom za praktičnu

primjenu i u industrijskom mjerilu. Na slici 9, prikazana je metoda desulfurizacije oksidacijskom ekstrakcijom uz pomoć ionske kapljavine (IL). Izdvajanje uljne faze i faze ionske kapljavine te oksidacijska reakcija sumporovog spoja katalizirana vodikovim peroksidom.<sup>30</sup>



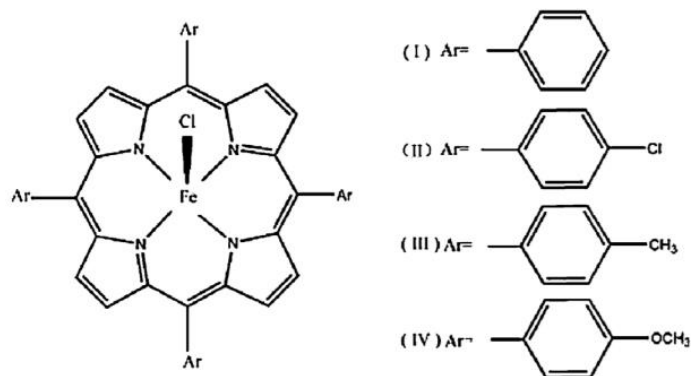
Slika 9 Shema desulfurizacije oksidacijskom ekstrakcijom uz pomoć ionske kapljavine i vodikovog peroksida<sup>30</sup>

Kao najpopularniji katalizatori upotrjebljeni su poliokso-metalati (POM). To je grupa anionskih metalnih oksida volframa, niobija, molibdena i vanadija. Ovi metalni oksidi pokazuju atraktivne karakteristike kao što su prilagodljiv sastav, veličina, oblik, redoks potencijal i kiselo-bazna svojstva. Reakcije POM i vodikova peroksida mogu povećati brzinu procesa oksidacijske desulfurizacije. Iako je većina POM bazirana na ionskim kapljevina, učinkovita pri ODS procesima, mana za industrijsku primjenu je njihova tekuća priroda što dovodi do problema u separaciji i oporavku. Neka istraživanja su predložila imobilizaciju na čvrstoj podlozi.<sup>21</sup>

Zhao H. i sur.<sup>30</sup> proveli su istraživanje sa svrhom razvoja strategije učinkovite oksidacijske ekstrakcije aromatskih spojeva sumpora iz goriva, koristeći jeftine ionske kapljavine bez imidazola te uz dodatak katalizatora, vanadijevog (V) oksida pri vrlo blagim reakcijskim uvjetima – sobnoj temperaturi te uz pomoć vodikovog peroksida kao oksidansa. Kao modelno gorivo za benzin koristili su n-oktan, a za dizelsko gorivo n-dodekan. U 1 mL modelnog goriva koje sadržava 500 ppm sumpora u obliku dibenzotiofena (DBT), dodali su 1 mL IL, 40  $\mu$ L 30%  $H_2O_2$  te 1 mg  $V_2O_5$ . Primijećena je učinkovitost od 99,6 % kada je korištena IL [BMIM]BF<sub>4</sub> što se slaže i s prijašnjim istraživanjima<sup>35</sup> u kojima je postignuta gotovo cjelovita oksidacija DBT-a. Zaključeno je kako su za ovu metodu desulfurizacije oksidacijskom

ekstrakcijom najpogodnije IL koje se sastoje od blago lužnatih nukleofilnih aniona i blago polarnih kationa. Najbolje rezultate zbog niske cijene i velikog potencijala za korištenje u uvećanom mjerilu, dala je ionska kapljevinna [Kolin][Tf<sub>2</sub>N]. U kombinaciji s katalizatorom V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pokazana je velika učinkovitost postizanjem kvantitativno dobrog uklanjanja DBT-a, BT-a i DMDBT-a na sobnoj temperaturi. Oksidacijske i ekstrakcijske desulfurizacije uz pomoć ionskih kapljevinna, opsežno su istraživane. Među objavljenim radovima koji su koristili oksidacijsko ekstrakcijsku desulfurizaciju ionskim kapljevina ističe se rad Lo i sur<sup>36</sup>. Korišten je ekološki povoljan oksidacijski sustav vodikova peroksida, octene kiseline te ionske kapljevine u službi ekstraktora. Upotrijebljene ionske kapljevine su [BMIM]PF<sub>6</sub> i [BMIM]BF<sub>4</sub>, nemješljive s gorivima. Kao modelno dizelsko gorivo korišten je tetradekan s dibenzotiofenom. DBT je oksidiran u IL fazi nakon ekstrakcije iz uljne faze. Nakon desulfurizacije i dobivenih rezultata koji pokazuju učinkovitije uklanjanje sumporovih spojeva korištenjem [BMIM]PF<sub>6</sub> što su zaključili da dolazi zbog netopljivosti navedene IL u vodi dok je [BMIM]BF<sub>4</sub> topljiva u vodi. Sadržaj sumpora u modelnom dizelskom gorivu, koje sadržava DBT i tetradekan, smanjen je s 758 na 7,8 ppm, što čini 99 % učinkovitost uklanjanja te je pripisano velikoj polarnosti IL. Uvjeti ovog procesa su bili 70 °C, 1:1 omjer ionske kapljevine i goriva, tijekom 6 sati uz korištenje [BMIM][PF<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH ionsko kapljevinskog sustava. Korištena IL je oporavljena i ponovno upotrijebljena četiri puta bez promjene u postignutoj učinkovitosti. <sup>36</sup> Ovim radom je pokazano da kemijska oksidacija u kombinaciji s ekstrakcijom uz IL nemješljivu s vodom i gorivom može ukloniti sumporove spojeve u potpunosti, u jednom koraku te je ohrabrila istraživače za daljnja poboljšanja ovakvog procesa uz različite ekstraktore i katalizatore. Vodikov peroksid našao je svoju primjenu kao uobičajeni oksidans ne samo zbog velikog udjela kisika već i zbog ekološke prihvatljivosti. No, otkriveno je da ga je potrebno dovoditi u suvišku. <sup>37</sup>

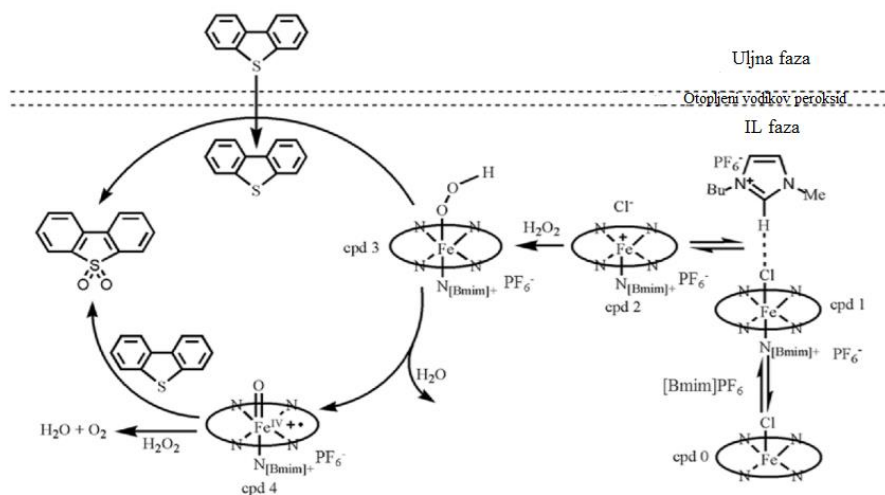
Zhao R. i sur. <sup>38</sup> istraživali su oksidacijsku desulfurizaciju goriva ionskim kapljevina uz željezove(III) porfirine kao katalizatore te uz vodikov peroksid kao oksidans. Koristili su 4 različite ionske kapljevine i 4 različita katalizatora, ali sva 4 su na osnovi željezovog (III) porfirina prikazani na slici 10.



Slika 10 Kemijske strukture željezovih (III) porfirina <sup>38</sup>

Modelno gorivo priredili su otapanjem dibenzotiofena (DBT) u n-oktanu, čime su dobili odgovarajuću količinu sumpora od 500  $\mu\text{g/mL}$ . Eksperiment su proveli dodatkom 2 mL ionske kapljevine (IL) u 5 mL modelnog goriva uz 0,032 mL vodikova peroksida, na temperaturi od 60 °C tijekom 4 sata. Najbolje rezultate desulfurizacije dobili su pri korištenju [BMIM]PF<sub>6</sub> uz katalizatore i vodikov peroksid – 98,7 %, 98,8 %, 100 % i 97,3 % učinkovitosti uklanjanja DBT-a. Potpuna desulfurizacija je postignuta uz katalizator III. DBT je ekstrahiran iz uljne faze u IL fazu te potom oksidiran do DBTO<sub>2</sub>. Plinskom kromatografijom na GC-MS-u, uočeno je kontinuirano opadanje koncentracije DBT-a u n-oktanu tijekom procesa oksidacije. Dok u uljnoj fazi nije pronađen DBTO<sub>2</sub>, plinskom kromatografijom na GC-FPD uređaju. Uz podatke iz literature i njihove eksperimentalno dobivene zaključke, predložili su mogući mehanizam koji se sastoji od dva aktivna intermedijera, prikazano na slici 11. Interakcija vodikove veze ugljikovog protona i imidazolijskog kationa iz IL i željezo- klor veze u katalizatoru [(Porp)Fe(III)Cl] (cpd1) smatra se da slabi upravo vezu Fe- Cl te dovodi do stvaranja nestabilne specije [(Porp)Fe(III)]<sup>+</sup> (cpd2). Anion ionske kapljevine, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ima važnu ulogu u stvaranju i stabilizaciji cpd2 zbog svoje niske koordinacijske sposobnosti. Potom, cpd2 reagira s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ta nastaje cpd3 koji može služiti kao reaktivni intermedijer u oksidaciji DBT-a. Isto tako, dolazi do otpuštanja vode, što olakšava stvaranje nastajanja cpd4. Sporedna reakcija vodikova peroksida s cpd4 izaziva smanjenje učinkovitosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, međutim u ovom trofaznom sustavu s [BMIM]PF<sub>6</sub> ta pojava se može izbjeći jer je kontakt između cpd4 i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kratak.



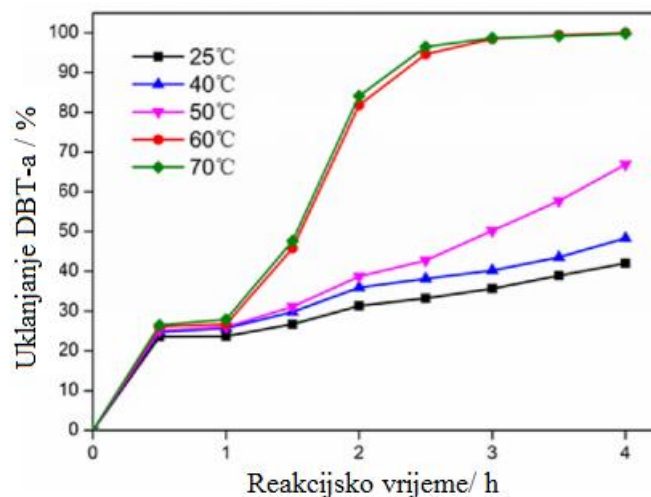


Slika 11 Predloženi mehanizam ekstrakcije i oksidacije DBT-a u gorivu<sup>38</sup>

### 3.3. Utjecaj reakcijskih parametara na učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva

Glavni parametri koji imaju utjecaj na učinkovitost desulfurizacije pri oksidacijsko ekstrakcijskom uklanjanju sumporovih spojeva su količina ionske kapljevine i oksidansa, reakcijsko vrijeme, temperatura te mogućnost recikliranja odnosno ponovne uporabe ionske kapljevine.<sup>39</sup>

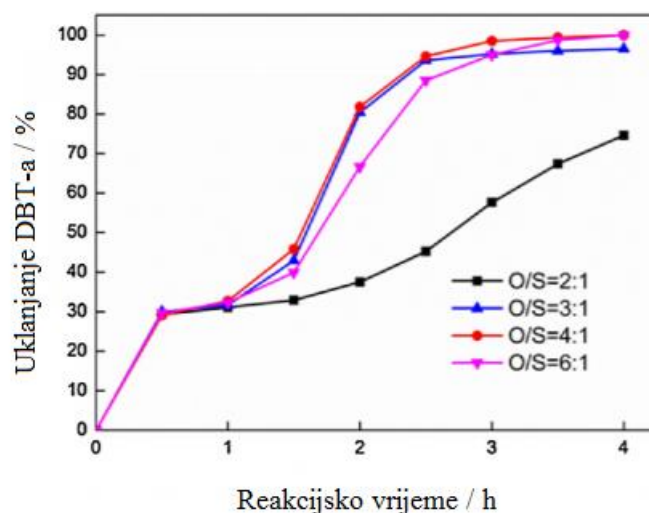
Zhao R. i sur<sup>38</sup> ispitali su utjecaj reakcijskih uvjeta na desulfurizaciju uz korištenje ionske kapljevine [BMIM]PF<sub>6</sub>. Primijetili su da temperatura ima velik utjecaj na reaktivnost oksidativne desulfurizacije DBT-a u modelnom gorivu, a rezultati su prikazani grafom na slici 12.



Slika 12 Utjecaj temperature na učinkovitost uklanjanja dibenzotiofena<sup>38</sup>

Uklanjanje DBT-a nakon 3 sata pri temperaturama od 60 °C i 70 °C postiže 98 %, a nakon 4 sata 100 %-tnu učinkovitost. Dok pri temperaturama od 25 °C, 40 °C i 50 °C uklanjanje postiže znatno niže postotke čak i nakon 4 sata, 42 %, 48,3 % te 66,9 %. Budući da pri povišenim temperaturama dolazi do djelomične razgradnje vodikova peroksida, 60 °C su odabrali kao optimalnu temperaturu za daljnja ispitivanja.

Drugi parametar koji je ispitan je molarni omjer kisika i sumpora (O/S) pri stalnoj temperaturi, a dobiveni rezultati su grafički prikazani na slici 13.

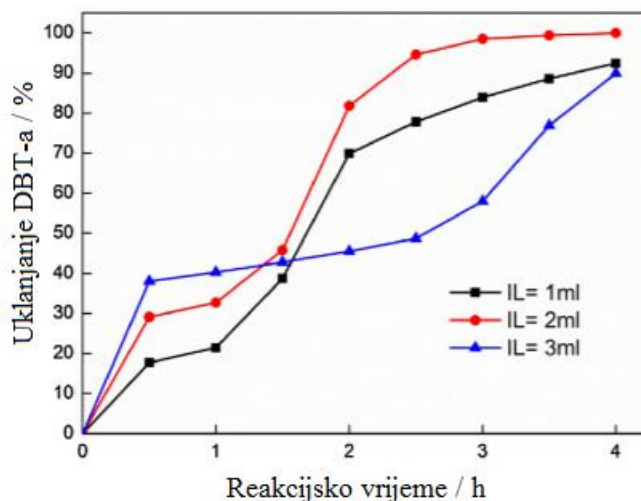


Slika 13 Utjecaj molarnog omjera kisika i sumpora na učinkovitost desulfurizacije<sup>38</sup>

Stehiometrijski, dva mola vodikova peroksida dovoljan je za oksidaciju jednog mola dibenzotiofena u odgovarajući sulfon. Međutim, pri molarnom omjeru O/S=2:1, postignuto

uklanjanje iznosilo je 78,3 % dok je povećanjem omjera od 2:1 do 6:1, postignuto 100 % -tno uklanjanje nakon 4 sata. Kako su rezultati dobiveni pri omjeru 4:1 i 6:1 vrlo slični u istom vremenskom razdoblju, omjer 4:1 izabran je za buduće istraživanje.

Treći ispitani parametar je volumen potrebne ionske kapljevine, a dobiveni rezultati su grafički prikazani na slici 14. Volumen IL kojim je postignuto 100 % -tno uklanjanje nakon 4 sata je 2 mL pri temperaturi 60°C i molarnom omjeru O/S=4:1.



Slika 14 Utjecaj volumena ionske kapljevine na učinkovitost uklanjanja dibenzotiofena<sup>38</sup>

Ispitali su mogućnost recikliranja ovakvog sustava desulfurizacije. Na kraju svakog ciklusa, ionsku kapljevinu su podvrgnuli rotacioni uparivač tijekom 3 sata pri temperaturi od 60 °C, a ispitivanje katalizatora je potvrdilo njegovu nepromijenjenost nakon ciklusa. U slijedećem ciklusu, dovedena je svježa struja modelnog goriva i vodikova predoksida pri jednakim uvjetima. Rezultati su potvrdili kako je ovakav način recikliranja moguć 6 puta bez značajnog opadanja učinkovitosti desulfurizacije.

### 3.4. Međusobna topljivost ionskih kapljevina i goriva

Iako je učinkovitost uklanjanja sumpora iz goriva ionskim kapljevinama često predmet istraživanja, rijetko se uzima u obzir i međusobna topljivost ionske kapljevine i goriva.<sup>9,40</sup> Česta je pretpostavka da je količina ionskih kapljevina koja se otopi u gorivu – zanemariva. Međutim, Meindersma i sur<sup>28</sup> zapazili su tragove 0,3 mol% [C<sub>4</sub>mpy]BF<sub>4</sub> ionske kapljevine te 0,9 mol % [C<sub>2</sub>mim]EtSO<sub>4</sub> u rafinatnoj fazi pri ekstrakciji smjese toluen/heptan. Drugi slučaj zapazili su, Lu i sur<sup>41</sup>, topljivost ionskih kapljevina na bazi piperazina u n-heptanu je manja od 0,01 masenog udjela, dok je topljivost benzina u ionskoj kapljevini u rasponu 0,007 – 0,07 % masenog udjela. U nekoliko radova, spominje se i međusobna topljivost ionskih kapljevina

i aromatskih te alifatskih spojeva. Međusobna topljivost ionske kapljevine i goriva nije poželjna niti u jednom smjeru. Otapanje ionske kapljevine u gorivu znači gubitak IL, ali i kontaminaciju goriva, a otapanje goriva u IL zahtjeva regeneraciju tog otopljenog goriva što povećava troškove dodatnim procesom separacije. Može se zaključiti da bi idealna ionska kapljevine za korištenje u svrhu dusulfurizacije, trebala imati vrlo nisku topljivost u zadanom gorivu ili biti uopće ne topljiva u njemu.

Gao i sur.<sup>42</sup> odlučili su ispitati svojstvo međusobne topljivosti ionske kapljevine i goriva, no ionskih kapljevine ima previše kako bi se proveo eksperiment za svaku od njih. Stoga su odlučili koristiti kompjutersku simulaciju na temelju nekoliko termodinamičkih teorija, kako bi direktno predvidjeli i izračunali topljivost. Upotrijebili su softver COSMO-RS (engl. Conductor-like Screening Model for Real Solvents) za simulaciju topljivosti 1830 mogućih ionskih kapljevine, a na kraju su i eksperimentalno potvrdili za određene IL. Analizirali su utjecaj strukture IL, uključujući prirodu kationa, duljinu kationskog alkilnog lanca, simetriju kationa, prirodu aniona, duljinu anionskog alkilnog lanca i funkcionalne skupine. Zaključeno je da međusobna topljivost jako ovisi o kationu i anionu te na nju jako utječu energije Van der Waalsovih i vodikovih sila. Manji, nepolarni, manje simetrični kationi s kraćim alkilnim lancem i slabijom VdW energijom te anioni s većom polarosti i jačom energijom vodikove veze, imaju slabiju međusobnu topljivost. Funkcionalne grupe koje smanjuju nepolarost i energije VdW veze ili one koje povećavaju polarost i energiju vodikove veze, smanjit će međusobnu topljivost. Rezultatima eksperimentalnih ispitivanja odabranih ionskih kapljevine potvrđeni su rezultati dobiveni COSMO-RS kompjuterskim simulacijama što je prikazano u tablici 2. Isto tako, eksperimentalno je pokazano kako je ionska kapljevine  $[C_1\text{pyr}]H_2PO_4$  dobro otapalo za desulfurizaciju goriva.<sup>42</sup>

Tablica 2 Usporedba rezultata simulacije i eksperimenta<sup>42</sup>

| Ionske kapljevine          | $\text{Log}_{10}(X_{IL \text{ u gorivu}})$ |          | $\text{Log}_{10}(X_{Gorivo \text{ u IL}})$ |          |
|----------------------------|--|----------|--|----------|
|                            | COSMO-RS                                   | Eksper.  | COSMO-RS                                   | Eksper.  |
| $[C_1\text{pyr}]H_2PO_4$   | -8.08355                                   | -4.46095 | -6.10921                                   | -1.39199 |
| $[BPy]H_2PO_4$             | -6.36421                                   | -4.13206 | -4.05699                                   | -1.21269 |
| $[BMIM]H_2PO_4$            | -6.30462                                   | -4.28144 | -3.65617                                   | -1.15674 |
| $[C_1\text{pyr}]Cl/ZnCl_2$ | -4.08865                                   | -4.08454 | -2.92535                                   | -1.13395 |
| $[BMIM]Cl/ZnCl_2$          | -2.55971                                   | -2.73626 | -2.83889                                   | -0.92186 |

U usporedbi s benzotiofenom i dibenzotiofenom, molekule tiofena je teže oksidirati zbog niske elektronske gustoće oko sumporovog atoma. Usprkos tome, provedena su istraživanja

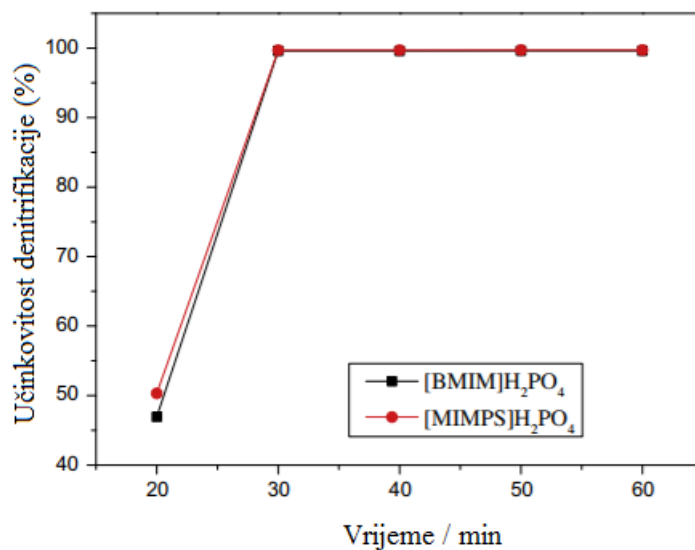
oksidacije tiofena i njegovih derivata uz pomoć ionskih kapljevina. Zhao D. i sur.<sup>43</sup> koristili su sustav H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/octena kiselina i kvarternu amonijevu ionsku kapljevinu (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr·2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO. Tiofen može biti oksidiran u polarnije sulfokside, sulfone i sulfate, koji se mogu lako ekstrahirati vodenom fazom. Lin i sur.<sup>44</sup> koristili su molekularni kisik kao oksidans, pod vidljivim svjetlosnim zračenjem uz fotokatalizator BiVO<sub>4</sub> te platinu i rutenijev (V) oksid. Postigli su rezultate od preko 99 % konverzije oksidiranog tiofena. Zhang i sur.<sup>45</sup> kao oksidans su upotrijebili vodikov peroksid, 5 različitih ionskih kapljevina s Brønstedovom kiselinom (BAIL) te katalizator za oksidaciju- volframat. Tiofen su uspješno oksidirali do sulfata. Ovom katalitičkom reakcijom, sadržaj sumpora u modelnom gorivu, smanjen je sa 700 ng/μL na manje od 1 ng/μL. Katalitički sustav sastavljen od [Hnmp]BF<sub>4</sub> (BAIL), amonijevog volframata te vodikova peroksida kao oksidansa, pokazao se vrlo učinkovitim za oksidativno uklanjanje tiofena, benzotiofena i njihovih derivata.

### 3.5. Denitrifikacija goriva ionskim kapljevinama

Wang i sur.<sup>46</sup> sintetizirali su tri ionske kapljevine bazirane na dihidrogen fosfatnom anionu (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a s različitim kationima: 1-metilimidazol ([HMIM]), 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM]) i 1-metil-3-(3-sulfopropil)-imidazol ([MIMPS]). Ove ionske kapljevine koristili za ispitivanje njihovih svojstava za denitrifikaciju modelnog ulja. Navedene ionske kapljevine su neosjetljive na zrak i vlagu, imaju visoku toplinsku i kemijsku stabilnost te posjeduju anione bez fluorida. Modelno gorivo sa sadržajem 150 mg/L dušika, pripremili su otapanjem 138,37 mg kinolina u 100 mL n-heptana. Maseni omjer ionske kapljevine i modelnog goriva iznosio je 1:10. Korištenu ionsku kiselinu nakon upotrebe su isprali te sušili, a nakon toga ju ponovno upotrijebili u jednakim omjerima te pri jednakim uvjetima. U početku su zadovoljavajuće rezultate dobili primjenom ionskih kapljevina koje imaju nisku viskoznost na sobnoj temperaturi. Kako bi riješili problem gustoće i viskoznosti ionskih kiselina pri denitrifikaciji, odlučili su otopiti ionske kapljevine u vodi. Dobiveni rezultati su pokazali bolji stupanj uklanjanja dušikovih spojeva nakon dodavanja vode.

### 3.6. Utjecaj reakcijskih parametara na učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva

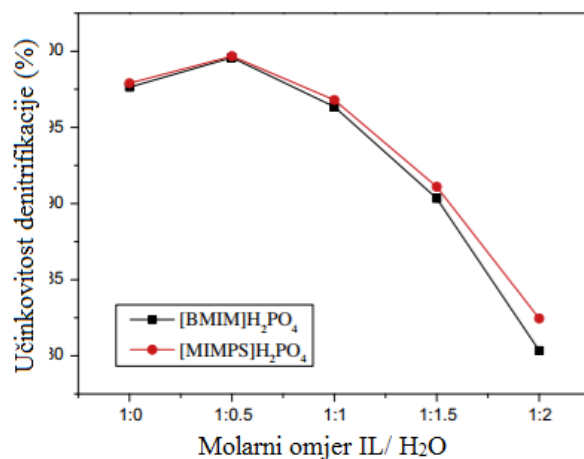
Druge promjene su primjećene u temperaturi i vremenu u kojima se odvija reakcija. U početnom slučaju, uklanjanje dušika nastupa pri temperaturi od 60 °C i u roku od sat vremena, dok u slučaju kada je dodana voda, isti rezultat je dobiven pri sobnoj temperaturi i u roku od 30 minuta. Učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva se nije mijenjala nakon 30 minuta, kao što je vidljivo na slici 15.



Slika 15 Utjecaj vremena na učinkovitost denitrifikacije

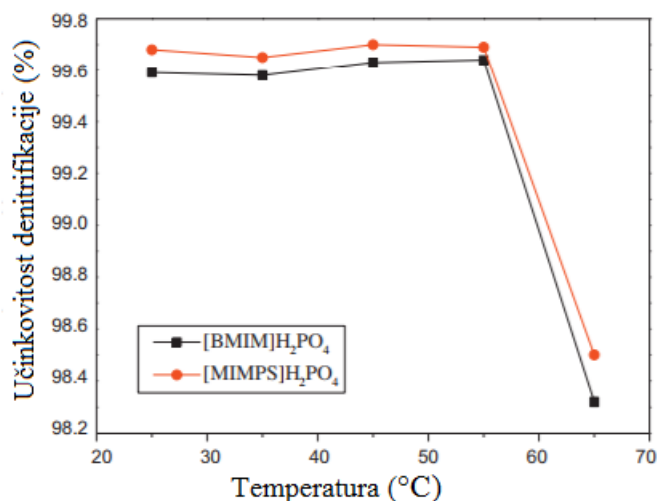
Interesantno zapažanje je kako učinkovitost denitrifikacije ovisi i o pH faktoru ionske kapljevine. [HMIM]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ima najviši pH faktor od korištene tri ionske kapljevine, koji iznosi 4,78 te upravo ta ionska kapljevina je postigla najnižu učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva od 12,50 %. Ostale dvije ionske kapljevine imaju niži pH faktor, 2,63 za [BMIM]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> te 2,47 za [MIMPS]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, a učinkovitost desulfurizacije kada su one korištene, prelazila je 99 %. Iz tog razloga, [BMIM]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i [MIMPS]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> su odabrane za daljnja ispitivanja.

Ispitan je utjecaj masenog omjera ionske kapljevine i vode. Rezultati su prikazani na slici 16, a može se zaključiti kako je optimalni omjer 1:05. Kada je spomenuti omjer ispod 1:05, učinkovitost denitrifikacije opada. Isto tako za omjere između 1:05 i 1:2, povećanjem udjela vode, značajno je smanjena viskoznost ionske kapljevine te je stoga i smanjena učinkovitost denitrifikacije.



Slika 16 Utjecaj molarnog omjera ionske kapljive i vode na učinkovitost denitrifikacije

Isto tako, ispitan je utjecaj temperature na učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva. Kao što se može vidjeti na slici 17, povećanjem temperature sa sobne do otprilike 55 °C, nema značajnih promjena u učinkovitosti denitrifikacije. Međutim, daljnjim povećanjem temperature, znatno opada učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva. Rezultati su slični kod korištena obje navedene ionske kapljive. Uzimajući u obzir stabilnost goriva i s ekonomskog gledišta, sobna temperatura čini se kao optimalno rješenje.

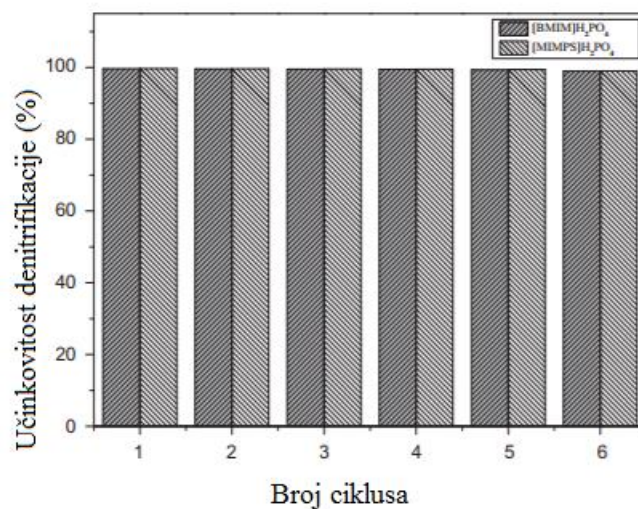


Slika 17 Utjecaj temperature na učinkovitost denitrifikacije

Za primjenu u industriji, veoma je važno može li se i koliko puta ionska kapljiva reciklirati. Na temelju dobivenih rezultata prikazanih na slici 18, može se zaključiti da se obje ionske kapljive, [BMIM]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i [MIMPS]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> mogu ponovno upotrijebiti 6 puta bez gubitka njihove sposobnosti za denitrifikaciju. Tek nakon 6. ciklusa, dolazi do blagog pada u



učinkovitosti za  $[\text{BMIM}]\text{H}_2\text{PO}_4$  s 99,50 % na 98,95 % i za  $[\text{MIMPS}]\text{H}_2\text{PO}_4$  s 99,68 % na 99 %.



Slika 18 Mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe ionskih kapljevin

Laredo i sur.<sup>47</sup> sintetizirali su 17 ionskih kapljevin s različitim anionima i kationima kako bi ispitali utjecaj različitih molekularnih struktura na ekstrakciju dušikovih spojeva. Priredili su 3 različite modelne smjese, nazvane MM1, MM2 i MM3. MM1 je smjesa nastala miješanjem kinolina, indola i karbazola sa smjesom heksadekan/toluen. Dobivena smjesa sadrži 84 wppm kinolina, 67 wppm indola i 160 wppm karbazola. MM2 nastala je miješanjem istih komponenti uz dodatak benzotiofena pa je krajnji sadržaj: 83 wppm kinolina, 68 wppm indola, 160 wppm karbazola i 10,428 wppm benzotiofena. MM3 nastala je miješanjem anilina, kinolina, indola, karbazola i benzotiofena sa smjesom heksadekan/toluen. Sadrži 51 wppm anilina, 82 wppm kinolina, 72 wppm indola, 155 wppm karbazola i 10,451 wppm benzotiofena. Eksperimentalno dobiveni rezultati kada je korištena MM1, pokazuju da sintetizirane ionske kapljevine imaju veću sposobnost uklanjanja indola i karbazola nego kinolina. Razlog tome je što je kinolin Lewisova kiselina, a indol i karbazol su Brønstedove kiseline. Ionske kapljevine koje sadrže imidazol i halogeni anion, pokazale su dobru učinkovitost denitrifikacije, dok zamjenom kloridnog aniona dicijanamidnim dovodi do opadanja učinkovitosti. Isto tako, dvostruki prstenovi imidazola i aromatski derivati, smanjuju učinkovitost uklanjanja dušikovih spojeva. Međutim, porastom broja ugljikovih atoma u karboksilnom lancu ionske kapljevine, povećava se učinkovitost denitrifikacije. Ispitivanjem MM2 i MM3, zaključeno je kako prisutnost benzotiofena i anilina ne utječe na ekstrakciju kinolina, indola i karbazola u jednakim uvjetima kao i pri korištenju MM1. Ovo zapažanje se slaže i s rezultatima u radu Zhang i sur.<sup>32</sup> gdje su ispitali ekstrakciju dibenzotiofena iz



dodekana uz pomoć [MImBu][BF<sub>4</sub>]. Bitno je spomenuti kako je pri upotrebi MM3 uočeno da je anilin, ne heterociklički dušikov spoj, lakše uklonjen nego kinolin, heterociklički dušikov spoj.

### 3.7. Jesu li ionske kapljevine otapala budućnosti?

Raniji radovi podržavali su pretpostavku da sve ionske kapljevine imaju slične karakteristike. Međutim, trenutno uvriježeno mišljenje je da ionske kapljevine mogu imati širok raspon različitih karakteristika.<sup>48</sup> Kako je poznato, ionske kapljevine još se nazivaju i dizajniranim otapalima, upravo zbog mogućnosti kreiranja ionske kapljevine određenih fizikalno-kemijskih svojstva, mijenjanjem kemijske strukture ionske kapljevine.<sup>25</sup> Teoretski, postoji oko 10<sup>18</sup> ionskih kapljevine koje je moguće sintetizirati iz različitih ionskih kombinacija. Stoga, ne bi trebalo generalizirati o svojstvima ionskih kapljevine, a upravo to je često slučaj u literaturi. Kako ionske kapljevine dobivaju veći značaj, tako raste i potreba za definiranjem njihovih toksikoloških svojstava i prihvatljivosti za okoliš. Iako se uglavnom smatraju ekološki prihvatljivima, nije točno kada se sve ionske kapljevine obilježe kao „zelene“ i neotrovne. Ionske kapljevine mogu biti otrovne ili benigne, sigurne ili eksplozivne, hlapljive ili nehlapljive.<sup>49</sup> Ranije se smatralo da su sve ionske kapljevine nehlapljive, ali Earle i sur.<sup>50</sup> su otkrili kako neke se ionske kapljevine mogu ispariti te ponovno kondenzirati. Ovo važno otkriće potaknulo je daljnja istraživanja ove dotad, nepoznate karakteristike te mogućnosti primjene ionskih kapljevine u i drugim procesima. Često se u literaturi, navodi kako su sve ionske kapljevine „zelene“ i nehlapljive. To nije nužno točno, neke ionske kapljevine su visoko toksične i korozivne.<sup>21</sup> Prednost je njihova nehlapljivost ili vrlo mala hlapljivost pa zbog toga ne postoji opasnost od udisanja, za razliku od hlapljivih organskih otapala.<sup>22</sup> Međutim, ionske kapljevine koje sadrže fluorirane anione, kao što su [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> i [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, ne mogu se spaljivati pa to može predstavljati problem kada se koriste u velikom mjerilu. Kako bi se utvrdilo može li se neku ionsku kapljevinu nazvati „zelenom“, potrebno je napraviti cjelokupnu analizu životnog ciklusa (engl. Life Cycle Analysis). Još jedan značajan problem, koji bi trebalo istražiti u budućnosti, predstavlja biodegradacija.<sup>51</sup>

Ipak, jedna od ključnih prepreka izvedivosti upotrebe ovih otapala za industrijsku primjenu je cijena. Ipak, u većem mjerilu, izvedivo je proizvesti ionske kapljevine po prihvatljivoj cijeni, ovisno o kojoj ionskoj kapljevinu se radi. U većini slučajeva, ionske kapljevine moguće je regenerirati i ponovno upotrijebiti više puta pa se i na taj način troškovi smanjuju.<sup>23</sup>

Nečistoće u ionskim kapljevinama kao što su tragovi vode, kiselina, halogenidnih iona, zaostalih otapala te neizreagiranih hlapljivih organskih spojeva, mogu značajno utjecati na fizikalna, spektroskopska i kemijska svojstva. Najvažniji izazov sinteze ionskih kapljivina, upravo je postizanje čistoće. Čak i vrlo male količine nečistoća mogu imati značajan utjecaj na rezultat sinteze.<sup>23</sup> Idealno, ionske kapljevine bi trebale biti prozirne i bez mirisa. Ukoliko ne posjeduju funkcionalne skupine, trebale bi biti bezbojne. Međutim, bezbojnost ne osigurava čistoću jer su i neke nečistoće kao npr. halogenidi, bezbojne. Ukoliko se ne podvrgne sušenju i ne koristi u okolišu bez prisutne vlage, voda će se uvijek naći u toj ionskoj kapljevini. Prisutnost vode u nekim ionskim kapljevinama može biti kritična, dok je u drugim, zanemariva.<sup>51</sup>

## 4. Zaključak

Uklanjanje sumporovih i dušikovih spojeva iz goriva vrlo je važna problematika današnjice. Uz najčešće metode hidrokrekiranja, odnosno hidrodosulfurizaciju i hidrodenuitrifikaciju, koriste se adsorpcijska, ekstrakcijska, biodesulfurizacija te oksidacijska desulfurizacija. Svaka od ovih metoda ima prednosti i nedostatke te se i dalje istražuje s ciljem pronalaženja metoda koja bi bila optimalna. Ionske kapljevine svojom pojavom izazvale su mnoga istraživanja. Mogućnosti njihove primjene su mnogobrojne pa tako i su istraživane i kao pogodna otapala, upravo za uklanjanje sumporovih i dušikovih spojeva iz goriva. Desulfurizacija ionskim kapljevinama daje rezultate visoke učinkovitosti uklanjanja sumporovih spojeva, posebice benzotiofena i dibenzotiofena. U procesu denitrifikacije određenim ionskim kapljevinama, isto tako su dobivene visoke učinkovitosti uklanjanja anilina, kinolina, indola i karbazola.

Ispitani su procesni uvjeti desulfurizacije ionskim kapljevinama. Zhao i sur.<sup>38</sup> zaključili su kako je optimalna temperatura od 60 °C, molarni omjer kisika i sumpora, 4:1, a volumen ionske kapljevine 2 mL omogućava potpunu desulfurizaciju pri navedenim uvjetima. Što se tiče mogućnosti recikliranja ionske kapljevine, eksperimentano je potvrđeno kako tek nakon 6 ciklusa dolazi do značajnijeg opadanja učinkovitosti.

Optimalni procesni uvjeti za proces denitrifikacije ionskim kapljevinama su sobna temperatura, molarni omjer ionske kapljevine i vode, 1:05 i vrijeme trajanja procesa 30 minuta. Recikliranje ionske kapljevine, isto tako, moguće je provesti 6 puta bez promjene u učinkovitosti uklanjanja dušikovih spojeva.

Ionske kapljevine imaju potencijalno veliku ulogu u uklanjanju štetnih spojeva sumpora i dušika iz goriva. Međutim, postoji potreba za detaljnijim istraživanjima kako bi se njihova primjena mogla dovesti na industrijsku razinu. Isto tako, njihova cijena je još uvijek relativno velika u usporedbi s konvencionalnim otapalima. Nužno je ispitati i njihovu okolišnu prihvatljivost, koja se na prvi pogled čini zaista zavidnom, no je li zaista takva, potrebno je dokazati.

## **5. Popis simbola**

ADS – adsorpcijska desulfurizacija

BDS – biodesulfurizacija

BT – benzotiofen

DBT – dibenzotiofen

DMDBT – dimetil dibenzotiofen

EDS – ekstrakcijska desulfurizacija

FCC – katalitičko krekiranje u fluidiziranom sloju (Fluidized Catalytic Cracking)

GC-MS – Gas Chromatography–Mass Spectrometry

GC-FPD – Gas Chromatography – Flame Photometric Detector

HDS – hidrodiesulfurizacija

HDN – hidrodienitrifikacija

IL – ionska kapljevina (Ionic Liquid)

ODS – oksidacijska desulfurizacija

## Literatura

1. DIRECTIVE (EU) 2015/1513 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 9 September 2015 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources. (2015).
2. Uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva i načinu praćenja i izvješćivanja te metodologiji izračuna emisija stakleničkih plinova u životnom vijeku isporučenih goriva i energije. Available at: [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017\\_06\\_57\\_1254.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_06_57_1254.html). (Pristupljeno: 5. kolovoza 2017.)
3. Janović, Z. *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*. (Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2005).
4. Sertić Bionda, K. FKIT predavanja iz Zaštite okoliša u preradi nafte.
5. *Chemistry of diesel fuels*. (Taylor & Francis, 2000).
6. Velu, S., Watanabe, S., Ma, X. & Song, C. Regenerable adsorbents for the adsorptive desulfurization of transportation fuels for fuel cell applications. *Chem. Soc., Fuel Chem. Div. Prepr* **48**, 526–528 (2003).
7. Mužić, M., Sertić-Bionda, K. & Adžamić, T. KINETIČKA, RAVNOTEŽNA I STATISTIČKA ANALIZA ADSORPCIJSKOG ODSUMPORAVANJA DIZELSKIH GORIVA. *Goriva i maziva* **48**, 373–383 (2009).
8. Adžamić, T., Sertić Bionda, K. & Zoretić, Z. Ekstrakcijska desulfurizacija FCC benzina sulfolanom i furfuralom. *Nafta* **60**, 491–494 (2009).
9. Nie, Y., Li, C., Meng, H. & Wang, Z. N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group. *Fuel processing technology* **89**, 978–983 (2008).

10. Song, C. & Xiaoliang, M. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization (PDF Download Available). *ResearchGate*
11. Babich, I. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review\*. *Fuel* **82**, 607–631 (2003).
12. Jiang, Z., Lü, H., Zhang, Y. & Li, C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. *Chinese Journal of Catalysis* **32**, 707–715 (2011).
13. Ho, T. C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catalysis Today* **98**, 3–18 (2004).
14. Dong, D., Jeong, S. & Massoth, F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catalysis Today* **37**, 267–275 (1997).
15. Laredo, G. C., Vega-Merino, P. M., Trejo-Zárraga, F. & Castillo, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. *Fuel Processing Technology* **106**, 21–32 (2013).
16. Zhang, H., Li, G., Jia, Y. & Liu, H. Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 173–177 (2010).
17. Song, C. Keynote: new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr* 438
18. Zhang, X., Guo, A., Wang, F. & Duan, X. Directly Producing Clean and Low Softening Point Diesel Using Integrated Hydrotreating and Hydroisomerizing Catalysts (Pristupljeno: 10.kolovoza 2017.)
19. Jukić M., Đaković S., Filipović-Kovačević Ž. & Vorkapić-Furač, J. ‘Zelena’ kemija otvara put čistim ekološki prihvatljivim kemijskim procesima. *Kemija u industriji* **53**, 217–224 (2004).
20. Sander, A. Ionske kapljevine u službi zelene kemije. *Polimeri: časopis za plastiku i gumu* **33**, 127–129 (2013).

21. Ibrahim, M. H., Hayyan, M., Hashim, M. A. & Hayyan, A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **76**, 1534–1549 (2017).
22. Freemantle, M. Designer Solvents. *Chem. Eng. News Archive* **76**, 32–37 (1998).
23. Dyson, P. J. *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*. (Springer).
24. Li, YG, Gao, HS, Li, WL, Xing, JM & Lui, HZ. In situ magnetic separation and immobilization of dibenzothiophene-desulfurizing bacteria. *Bioresour Technol* **100**, 5092–5096 (2009).
25. Cremer, T. *Ionic Liquid Bulk and Interface Properties: electronic interaction, molecular orientation and growth characteristics*. (Springer, 2013).
26. Ferraz, R., Branco, L. C., Prudêncio, C., Noronha, J. P. & Petrovski, Ž. Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients. *ChemMedChem* **6**, 975–985 (2011).
27. Gabrić, B. Odsuđporavanje benzina iz procesa katalitičkog krekiranja ekstrakcijom ekološki prihvatljivim otapalom. (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2013).
28. Wytze Meindersma, G., Podt, A. J. G. & de Haan, A. B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. *Fuel Processing Technology* **87**, 59–70 (2005).
29. Scherzer, J. & Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*. (CRC Press, 1996).
30. Zhao, H., Baker, G. A. & Zhang, Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. *Fuel* **189**, 334–339 (2017).
31. Wasserscheild, P. & Jess, A. Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids (PDF Download Available). *ResearchGate*
32. Zhang, S., Zhang, Q. & Zhang, C. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids.

33. Lu, L., Cheng, S., Gao, J., Gao, G. & He, M. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Ionic Liquid in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
34. Bui, T. T. L., Nguyen, D. D., Ho, S. V., Nguyen, B. T. & Uong, H. T. N. Synthesis, characterization and application of some non-halogen ionic liquids as green solvents for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel* **191**, 54–61 (2017).
35. Zhao, H. & Baker, G. A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.* **9**, 262–279 (2015).
36. Lo, W.-H., Yang, H.-Y. & Wei, G.-T. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. *Green Chem.* **5**, 639–642 (2003).
37. Xiong, J. *et al.* Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel. *RSC Adv.* **5**, 16847–16855 (2015).
38. Zhao, R. *et al.* Biomimetic oxidative desulfurization of fuel oil in ionic liquids catalyzed by Fe (III) porphyrins. *Applied Catalysis A: General* **532**, 26–31 (2017).
39. Fang, D., Wang, Q., Liu, Y., Xia, L. & Zang, S. High-Efficient Oxidation–Extraction Desulfurization Process by Ionic Liquid 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Trifluoroacetic Acid - Energy & Fuels (ACS Publications).
40. Yu, G., Li, X., Liu, X., Asumana, C. & Chen, X. Deep Desulfurization of Fuel Oils Using Low-Viscosity 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamide Ionic Liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 2236–2244 (2011).
41. Lu, X. *et al.* Piperazinium-Based Ionic Liquids with Lactate Anion for Extractive Desulfurization of Fuels. *Energy Fuels* **28**, 1774–1780 (2014).
42. Gao, S. *et al.* Desulfurization of fuel oils: Mutual solubility of ionic liquids and fuel oil. *Fuel* **173**, 164–171 (2016).



43. Zhao, D., Sun, Z., Li, F., Liu, R. & Shan, H. Oxidative Desulfurization of Thiophene Catalyzed by (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr·2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO Coordinated Ionic Liquid. *Energy Fuels* **22**, 3065–3069 (2008).
44. Lin, F. *et al.* Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO<sub>4</sub> with dual co-catalysts Pt and RuO<sub>2</sub> under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant - *Energy & Environmental Science* (RSC Publishing).
45. Zhang, B. *et al.* Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels. *Journal of Catalysis* **287**, 5–12 (2012).
46. Wang, H., Xie, C., Yu, S. & Liu, F. Denitrification of simulated oil by extraction with H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* **237**, 286–290 (2014).
47. Laredo, G. C. *et al.* Synthesis of ionic liquids and their use for extracting nitrogen compounds from gas oil feeds towards diesel fuel production. *Fuel Processing Technology* **130**, 38–45 (2015).
48. Clare, B. & Kirchner, B. *Ionic Liquids*. (Springer Science & Business Media, 2009).
49. McCrary, P. D. & Rogers, R. D. 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: from ionic liquid prototype to antitype. *Chem. Commun.* **49**, 6011–6014 (2013).
50. Earle, M. J. *et al.* The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **439**, 831–834 (2006).
51. Wilkes, J. S., Wasserscheid, P. & Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis. in *Ionic Liquids in Synthesis*

## Životopis

Maja Lovrić [REDACTED] Osnovnu školu „*Julija Klovića*“ završila je u Zagrebu 2007. godine. Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu završila je 2011. godine te potom upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer *Ekoinženjerstvo*. Stručnu praksu odradila je u Klinici za tumore Kliničkog bolničkog centra „*Sestre milosrdnice*“ u Zagrebu. 2015. godine obranila je završni rad naziva *Karakterizacija cinkova aluminata* i time stekla titulu *univ. bacc. ing. oecoling*. Rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, pod vodstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice. Ljetni semestar akademske godine 2016./2017. U okviru programa Erasmus+, provela je na studijskom boravku u Toulouseu, u Francuskoj. Projekt pod nazivom „*LCA of agro-industrial process: olive oil case study*“ odradila je u „*Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle*“ na „*École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques*“ sveučilišta „*Institut National Polytechnique de Toulouse*“. Diplomski rad pod nazivom *Primjena ionskih kapljevina u procesima desulfurizacije i denitrifikacije goriva*, izradila je pod mentorstvom doc. dr. sc. Lucije Foglar, na Zavodu za industrijsku ekologiju.