

Pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike

Nascimento Mrakovčić, Nikolina

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:478067>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Nascimento Mrakovčić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Nascimento Mrakovčić

PROČIŠĆAVANJE PIROLITIČKOG ULJA IZ PLASTIKE

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Aleksandra Sander
prof. dr. sc. Marko Rogošić
prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, rujan 2019.

Hvala mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander na prenesenom znanju, pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala asistentici Ani Petračić na uloženom vremenu prilike izrade eksperimentalnog dijela, što je bila tu kad god mi je trebala pomoć i za uvijek veselu i prijateljsku atmosferu u labosu.

Zahvale mojim roditeljima i prijateljima koji su bili uz mene tijekom studija i bili mi velika podrška.

SAŽETAK

Plastika se nalazi u gotovo svakom proizvodu, kao njen sastavni dio ili kao dio pakiranja. Sve veći ekonomski rast i porast populacije dovode do povećane proizvodnje plastike, koja na kraju završava kao otpad, stoga se intenzivno radi na pronalasku adekvatne metode za zabrinjavanje tog otpada. Plastični otpad može se obraditi pirolizom, čime se dobivaju kapljevito ulje, plinovita frakcija i čađa. Kapljevito ulje ima veliki potencijal da se koristi kao alternativni izvor energije, no prije korištenja kao transportnog goriva potrebno ga je pročistiti. Jedan od načina pročišćavanja je proces ekstrakcije uz pomoć niskotemperaturnih eutektičkih otapala.

U ovom radu provodila se ekstrakcija uz pomoć tri niskotemperaturna eutektička otapala – dva na bazi kolin klorida i jedan na bazi kalijeva karbonata. Istražen je utjecaj masenog omjera otapala i ulja pri različitim vremenima trajanja procesa te broja stupnjeva ekstrakcije na učinkovitost redukcije kiselinskog broja sirovine. Na kraju je istražena i mogućnost višestrukog korištenja otapala.

ključne riječi: ekstrakcija, niskotemperaturna eutektička otapala, piroliza plastike, pirolitičko ulje iz plastike

SUMMARY

Plastic can be found in almost every product, either as its main component or as the part of the packaging. Economic and population growth have led to an increased plastic production, which eventually ends up as waste. Therefore, an adequate method for waste disposal is being worked on. Plastic waste can be processed by pyrolysis, and the products of that process are liquid oil, gas and char. Waste plastic oil has a great potential to be used as an alternative energy source, but it has to be purified before being used as transport fuel. One way of purification is extraction with deep eutectic solvents.

In this thesis three deep eutectic solvent have been used - two based on choline chloride, and one based on potassium carbonate. The influence of the mass ratio of solvent and oil, extraction time and number of extraction stages were researched in order to determine the efficiency of reducing the raw material's total acid number. Finally, the possibility of multiple use of the same solvent was researched.

keywords: deep eutectic solvents, extraction, plastic pyrolysis, waste plastic oil

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Plastični otpad.....	2
2.2. Općenito o pirolizi.....	4
2.2.1. Procesi pirolize.....	6
2.2.2. Pirolitičko ulje iz plastike	9
2.3. Ekstrakcija	11
2.3.1. Niskotemperaturna eutektička otapala	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Cilj rada	16
3.2. Materijali.....	16
3.3. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala.....	18
3.4. Određivanje kiselinskog broja	18
3.5. Pročišćavanje ulja.....	19
3.6. Karakterizacija ulja i otapala	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Utjecaj masenog omjera otapala i pirolitičkog ulja iz plastike na efikasnost deacidifikacije	23
4.2. Ekstrakcija pri različitim vremenima	25
4.3. Višestupnjevita ekstrakcija	26
4.4. Ekstrakcija sa višestrukim korištenjem otapala	27
4.5. Namješavanje pročišćenog pirolitičkog ulja u dizelsku i benzinsku frakciju.....	28
5. ZAKLJUČCI	33
6. LITERATURA	34
7. ŽIVOTOPIS	36

1. UVOD

Već više od 50 godina plastika ima glavnu ulogu u poboljšanju životnog standarda. Ona je ključ inovacija i poboljšavanja mnogih proizvoda u različitim industrijskim granama, posebice prerađivačkoj industriji (građevinski materijali, automobilska industrija, proizvodnja ambalaže, elektronika,...). Porast populacije uzrokovao je potrebu za sve većim količinama plastike. Do 2011. ukupna proizvodnja plastičnog otpada bila je 280 milijuna tona, te se ta brojka povećava iz godine u godinu. Veliki dio te plastike završava kao otpad, a samo 9% od ukupne proizvedene plastike se reciklira, dok je dio zbrinut na odlagališta otpada. [1] Osim recikliranja, otpad se može i obraditi. Jedan od načina obrade otpada je energetska uporaba, kojom se iz plastičnog otpada dobiva toplinska ali i električna energija. [2]

Energetska uporaba pokazala se vrlo dobrim načinom potpunog iskorištenja potencijala plastičnog otpada, a jedna od tehnologija uporaba je i piroliza. Proces pirolize ovisno o prisutnosti katalizatora može biti termički ili katalitički. Produkti procesa pirolize su kapljevita frakcija, tj. pirolitičko ulje, plinovita frakcija i čađa. [3] Ovisno o uvjetima provedbe procesa, prisutnosti katalizatora i samoj pojnoj smjesi, dobivaju se različiti udjeli produkata, čija kvaliteta najviše ovisi o sastavu pojne smjese.

Ulje proizvedeno pirolizom plastike ima veliki potencijal da se koristi kao alternativni izvor energije. Glavni nedostatak pirolitičkog ulja jest znatno veći sadržaj kiselina, sumpora i dušika od konvencionalnog dizela. Prije samog korištenja pirolitičkog ulja kao transportnog goriva, odnosno dodatka fosilnom gorivu, potrebno je predobradom poboljšati njegovu kvalitetu.

Jedna od metoda predobrade pirolitičkog ulja je ekstrakcija kapljevina – kapljevina pomoću odgovarajućeg selektivnog otapala. Kao selektivna otapala u ovom radu, korištena su niskotemperaturna eutektička otapala, koja su zbog niske cijene, jednostavne pripreme, niske toksičnosti i održivosti poželjna otapala za ovakav proces.

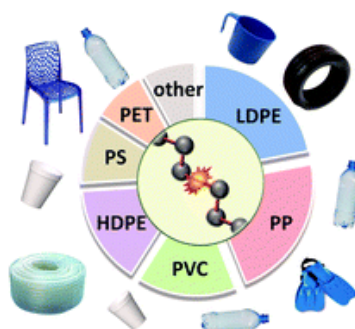
Cilj ovog rada bio je pročistiti pirolitičko ulje iz plastike uz pomoć niskotemperaturnih eutektičkih otapala, pri različitim uvjetima provedbe procesa (maseni omjer, vrijeme, višestupnjevita te ekstrakcija sa višestrukim korištenjem otapala). Pročišćeno pirolitičko ulje umiješano je u fosilno gorivo te su analizirana svojstva mješavine.

2. OPĆI DIO

2.1. Plastični otpad

Otkriće plastike velika je prekretnica koja je doprinjela poboljšanju kvalitete života. Od prve sinteze u ranim 1900-ima, plastika je zamjenila neke od materijala koji su se do tad koristili za izradu, kao što su drvo, metal i keramika u različitim predmetima koji se svakodnevno koriste. Prednosti plastike u odnosu na materijale koji su se prije koristili su to što je lagana, izdržljiva, otporna na koroziju, različitost uporabe, jednostavnost proizvodnje i niska cijena.

Život u današnje doba nezamisliv je bez plastike, nalazi se u gotovo svakom proizvodu, ili kao njen sastavni dio ili kao dio omota, tj. pakiranja (slika 2.1.). [1] Plastika se smatra neizostavnim materijalom u mnogobrojnim djelatnostima, kao što su građevina, medicina, automobilska industrija, zrakoplovna industrija, elektronika, prehramena industrija i još mnoge. [2]



Slika 2.1. Upotreba plastike [4]

U 2012., ukupna proizvodnja svjetskog plastičnog otpada bila je oko 180 milijuna tona i ta brojka raste iz godine u godinu. Plastični otpad smjesa je različitih plastičnih proizvoda, koji su napravljeni od polietilena niske gustoće (LDPE), polietilena visoke gustoće (HDPE), polipropilena (PP), polistirena (PS), poli(vinil klorida) (PVC) i poli(etilena tereftalata) (PET). Proizvodi od polietilena i polistirena glavne su komponente komunalnog plastičnog otpada. [3]

Tablica 2.1. Godišnja proizvodnja različitih plastika u 2012. [5]

Vrsta plastike	PE	PP	PVC	PET	PS	EVA
	polietilen	polipropilen	poli(vinil klorid)	poli(etilen tereftalat)	polistiren	etilen-vinil acetat
Proizvodnja / mil. tone	65,41	52,75	37,98	19,8	10,55	2,8

Ekonomski rast i porast populacije uzrokuju porast u potražnji za plastičnim proizvodima, kao i za polaznim kemikalijama koji se koriste u njihovoj proizvodnji. Takav porast u potražnji plastike doveo je do akumulacije krutog plastičnog otpada, koji čini većinu u komunalnom otpadu. Statistike pokazuju da je u Europi već oko 26 milijuna tona plastike završilo u smeću, od čega je 40% odloženo na odlagališta otpada. Postoje razne metode na koji se takav otpad najčešće obrađuje, a možemo ih podjeliti u četiri kategorije.

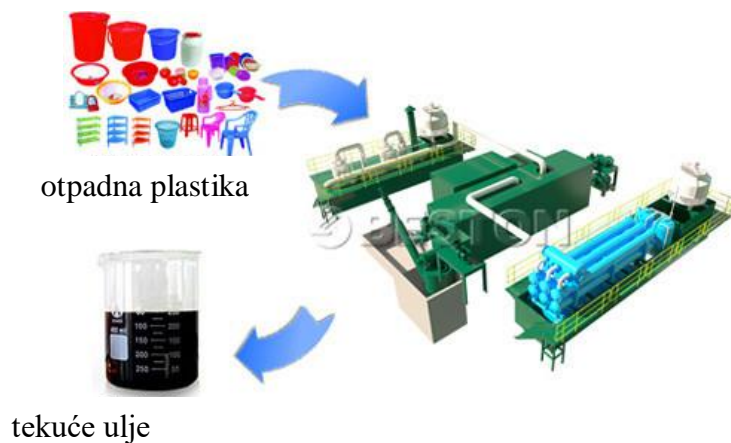
- Primarna obrada, u kojoj se otpaci iz procesa ponovno zagrijavaju na proizvodnoj liniji kako bi se povećala proizvodnja.
- Mehanička oporaba, u kojoj se ostaci nakon oblikovanja melju, zagrijavaju, a zatim se oplemenjuju čistim polimerom i vraćaju u proces, čime se smanjuju troškovi proizvodnje.
- Kemijska obrada, gdje se polimerni otpad kemijski ili termokemijski tretira, kako bi se polimer preveo u monomer, koji se zatim može ponovno koristiti u proizvodnji, tj. procesu polimerizacije.
- Energetska oporaba, gdje se plastični otpad kontrolirano spaljuje, čime se dobiva toplinska energija, a u konačnici i električna energija. [2]



Slika 2.2. Plastični otpad [6]

Konvencionalnim metodama recikliranja plastičnog otpada, kao što su sortiranje i usitnjavanje može se reciklirati samo 15-20% ukupnog plastičnog otpada. [3] Osim toga, ne mogu se ni reciklirati sve vrste plastičnog otpada zbog njihove kontaminacije hranom, nečistoćama, papirnatim etiketama, polimernim mješavinama i slično. [7] (slika 2.2.)

Unatoč tome što se recikliranjem može smanjiti količina plastičnog otpada, intenzivno se istražuju alternativne metode obrade takvog otpada, koje bi bile pouzdanije i održive. Velika potražnja za plastikom također utječe i na smanjenje količine fosilnih goriva, kao što su ugljen, plin i osobito nafta, koja se koristi kao sirovina za njihovu proizvodnju. Energetska uporaba pokazala se izvrsnim načinom kako u potpunosti iskoristiti potencijal plastičnog otpada. (slika 2.3.) [8] Neke od tehnologija energetske uporabe uključuju termičku i katalitičku pirolizu. Pirolizom se plastični otpad pretvara u kapljevito ulje, kruti ostatak (čađu) i plinove termičkom razgradnjom pri visokim temperaturama. Konverzija plastike u energiju moguća je jer su takvi proizvodi u suštini petrokemijskog izvora, što znači da imaju visoku kalorijsku vrijednost. Također, dobiveno pirolitičko ulje može se umješati u fosilni dizel ili benzin nakon pročišćavanja. Stoga je piroliza jedan od načina redukcije plastičnog otpada. [3, 8].



Slika 2.3. Dobivanje pirolitičkog ulja iz plastičnog otpada [9]

2.2. Općenito o pirolizi

Piroliza je proces termičke razgradnje dugih polimernih lanaca u kraće, manje kompleksne molekule uz pomoć visoke temperature i tlaka. Proces zahtjeva visoku temperaturu, te manjak kisika. Glavni produkti pirolize plastike su ulje, plin i čađa, koji se kasnije koriste u proizvodnji i rafinerijama. Piroliza je pogodan način obrade takvog otpada zbog velikog masenog udjela dobivenog ulja (oko 80%) pri srednjim temperaturama (oko 500°C). Proces je veoma fleksibilan pošto se procesni parametri mogu mjenjati kako bi se u konačnici dobio produkt željenih specifikacija. [8]

Neki od parametara koji se mogu mijenjati su:

- temperatura: može varirati od 300-900°C, a optimalna temperatura za plastični otpad je oko 500-550°C
- brzina zagrijavanja: 4°C/min, 10°C/min, 20-25°C/min, ovisno o sastavu
- vrijeme zadržavanja: ovisno o literaturnom izvoru, od 15 do 120 min [3]
- tip reaktora
- prisutnost i vrsta katalizatora [8]

Različiti plastični materijali imaju različite sastave, koji se dobivaju neposrednom analizom. Neposredna analiza tehnika je kojom se mjere kemijska svojstva plastične smjese koji se bazira na analizi četiri elementa: sadržaj vlage, vezani ugljik, hlapljiva tvar i udio pepela. Hlapljiva tvar i udio pepela imaju najveći utjecaj na količinu kapljevito ulja dobivenog procesom pirolize. Velika količina hlapljive tvari znači da će konačni produkt imati veću količinu kapljevito ulja. Veći udio pepela smanjuje količinu kapljevito ulja, odnosno smanjuje se količina dobivenog ulja, a nastaje više plinovito produkta i čađe.

Tablica 2.2. Glavna svojstva materijala u krutom plastičnom otpadu [8]

Vrsta plastike	Udio vlage (m%)	Vezani ugljik (m%)	Hlapljiva tvar (m%)	Udio pepela (%)
Poli(etilen tereftalat) (PET)	0,46	7,77	91,75	0,02
	0,61	13,17	86,83	0,00
Polietilen visoke gustoće (HDPE)	0,00	0,01	99,81	0,18
	0,00	0,03	98,57	1,40
Poli(vinil klorid) (PVC)	0,80	6,30	93,70	0,00
	0,74	5,19	94,82	0,00
Polietilen niske gustoće (LDPE)	0,30	0,00	99,70	0,00
	-	-	99,60	0,40
Polipropilen (PP)	0,15	1,22	95,08	3,55
	0,18	0,16	97,85	1,99
Polistiren (PS)	0,25	0,12	99,63	0,00
	0,30	0,20	99,50	0,00
Polietilen (PE)	0,10	0,04	98,87	0,99
Akilonitril butadien stiren (ABS)	0,00	0,12	97,88	1,01
Poliamidi (PA), najloni	0,00	0,69	99,78	0,00
	0,16	2,88	97,12	0,00

Glavni koraci u pirolizi plastike uključuju:

- ravnomjerno zagrijavanje pojne smjese u uskom temperaturnom rasponu, bez velikih oscilacija temperature
- ukljanjanje kisika iz pirolitičke komore
- kontroliranje i eventualno uklanjanje nastale čađe prije nego što počne djelovati kao izolator, što može dovesti do smanjenje prijenosa topline na plastiku
- pažljiva kondenzacija i frakcioniranje pirolitičkih para kako bi se proizveo destilat dobre kvalitete [10]

Piroliza se sve više ističe kao obećavajuća alternativa recikliranju, od čega se kao produkti dobivaju pirolitičko ulje, plin i čađa. Prednost ove metode je jednostavna piroliza svih termoplastičnih smjesa u ulje bez prethodne separacije po vrsti plastike. Još jedna od prednosti pirolize je utjecaj na okoliš, tj. manje se onečišćuju tlo i zrak u odnosu na odlaganje u odlagališta otpada te klasično spaljivanje. [11]

2.2.1. Procesi pirolize

Na slici 2.4. prikazana je shema postrojenja u kojem se dobiva pirolitičko ulje iz plastike.

Pojnu smjesu je potrebno predobraditi. Ona se pere i suši kako bi se uklonile nečistoće te vlaga, što u konačnici osigurava bolju kvalitetu konačnog proizvoda. Također se pojna smjesa može i samljeti u manje komadiće, kako bi se poboljšala djelotvornost samog procesa. Kada se u reaktoru postigne određena temperatura (~ 250°C), pojna smjesa se kontinuirano (*auto-feeder*) uvodi u reaktor u kojem se odvija proces pirolize. U kondenzatoru se razdvajaju plin i pirolitičko ulje, koje se sakuplja u odgovarajućem spremniku. Ispušni plinovi koji se ne mogu ohladiti pri normalnom tlaku mogu se koristiti za zagrijavanje reaktora, čime se štedi energija i štiti okoliš. Nastali dim se pročišćava, nakon čega se ispušta u okoliš. Također je moguće odvojiti i čađu. Pirolitičko ulje može se direktno prodavati za korištenje kao gorivo (npr. tvornicama cementa ili stakla) ili se nakon destilacije može umješati u dizel odnosno benzin. [12] Ovisno o tome da li je u reaktoru prisutan katalizator ili ne, razlikuju se termička i katalitička piroliza.

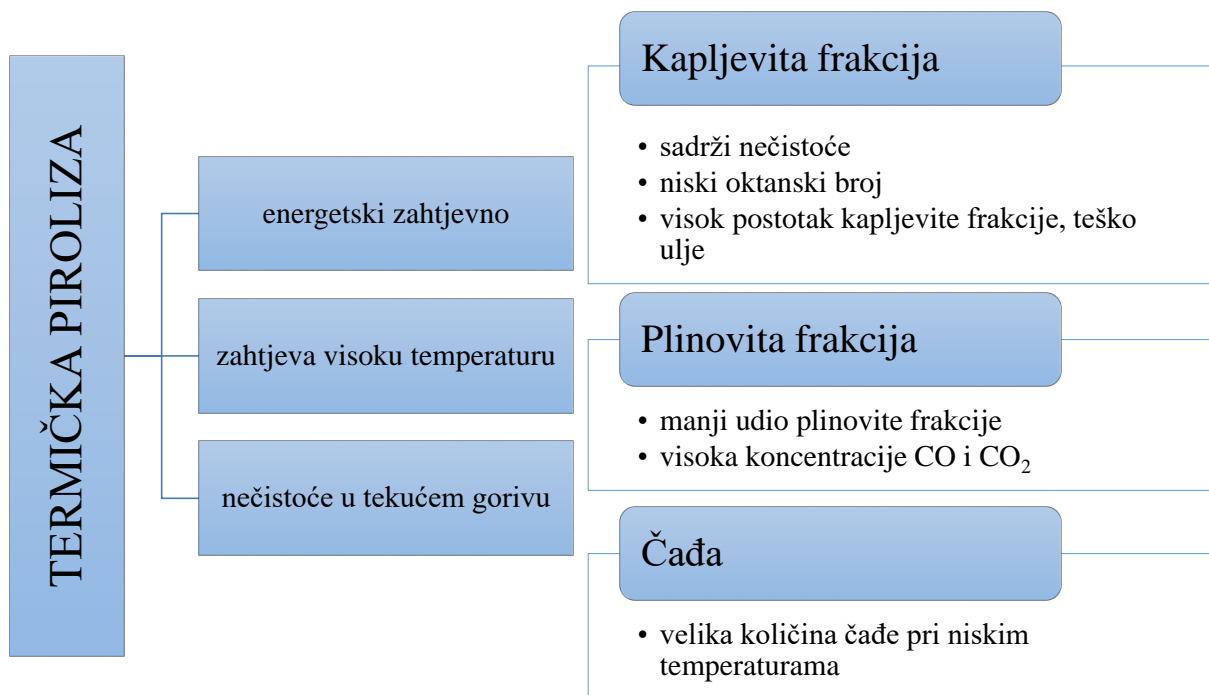


Slika 2.4. Shema postrojenja [13]

Termički proces

Termička piroliza plastičnog otpada endotermni je proces bez prisutnosti katalizatora. Proces uključuje degradaciju, tj. kidanje polimernih materijala zagrijavanjem na visoku temperaturu (obično između 350 °C i 900 °C). Zagrijavanje se odvija bez prisutnosti kisika kako ne bi došlo do oksidacije polimera. Kao produkti nastaju čađa te hlapljiva frakcija. Dio dobivene hlapljive frakcije može se kondenzirati kako bi se dobili parafini, izoparafini, olefini, nafteni, aromati, dok se ostatak koji nije moguće ukapljiti može koristiti kao visokokalorični plin. Nastali produkti i njihov točan sastav ovisi o sastavu pojne smjese i procesnim uvjetima.

Na ovaj način razgrađivali su se PE (polietilen), PP (polipropilen) te PS (polistiren), a studije su se provele i na PVC (poli(vinil kloridu)), PET (poli(etilen tereftalatu)), PMMA (poli(metil metakrilatu)) i PU (poliuretanu). PS puno lakše termički degradira u odnosu na PE i PP pošto oni zahtjevaju više temperature procesa. Osim toga, bez prisutnosti katalizatora PE se pretvara u vosak a ne u kapljevitou ulje. Kapljevitou ulje dobiveno termičkim procesom sadrži teške uljne spojeve sa dugim ugljikovim lancima. Ulje je i niske kvalitete zbog niskog oktanskog broja i prisutnosti krutih ostataka i nečistoća kao što su sumpor, dušik i fosfor. Nedostatak ove metode u odnosu na katalitički proces je to što termičkom razgradnjom nastaje širok raspon produkta. [14, 15]



Slika 2.5. Termička piroliza – pregled [3]

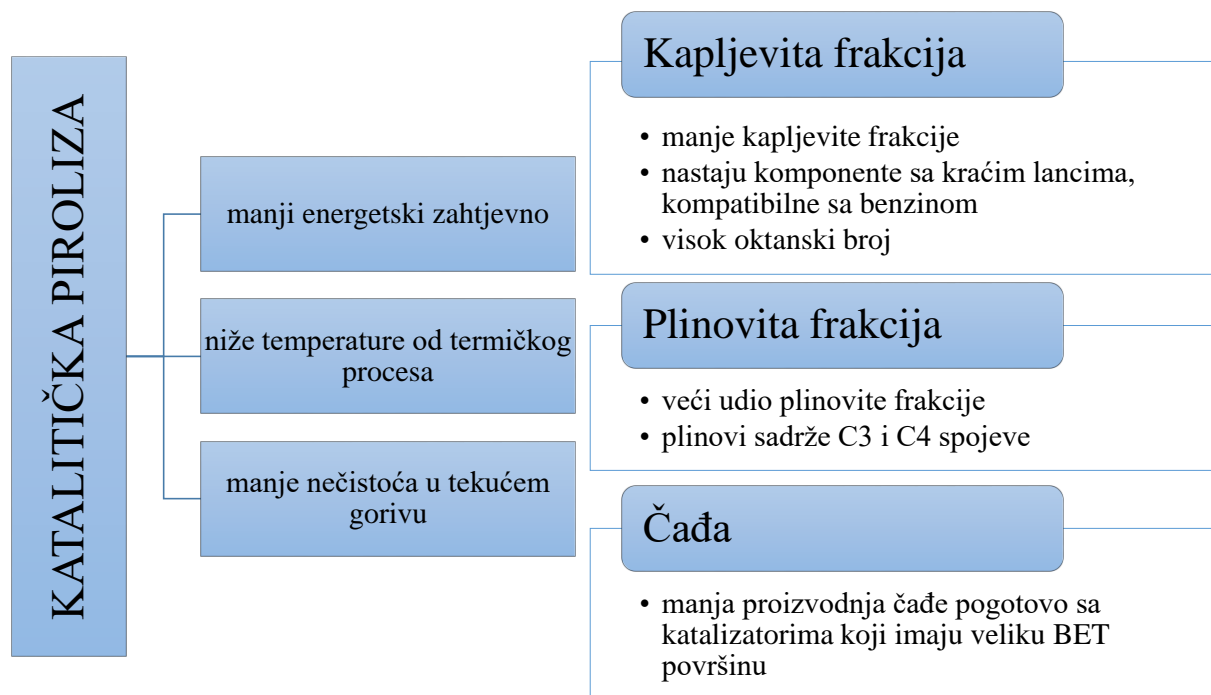
Katalitički proces

Glavna razlika katalitičkog u odnosu na termički proces je prisutnost katalizatora. On ubrzava kemijsku reakciju i ostaje nepromjenjen tijekom reakcije. Katalizatori se u velikoj mjeri koriste u industriji i istraživnjima kako bi se optimirala distribucija produkta i povećala selektivnost procesa. Korištenjem katalizatora smanjuje se energija aktivacije procesa, čime se ubrzava reakcija. Iz toga proizlazi da se upotrebom katalizatora smanjuje temperatura procesa, što je izuzetno važno pošto je piroliza energetski zahtjevan proces (jako endotermna reakcija). Upotrebom katalizatora štedi se na energiji.

Odabirom pogodnog katalizatora može se utjecati na raspodjelu konačnog produkta, tako da se u konačnici može dobiti pirolitičko ulje koje ima slična svojstva kao i konvencionalna goriva, tj. dizel i benzin. Razlikujemo homogenu i heterogenu katalizu. Homogeni katalizatori koriste se za pirolizu poliolefina, te su to najčešće Lewisove kiseline (npr. AlCl₃). Češće se provodi heterogena kataliza, pošto se smjesa kapljevito produkta u tom slučaju lakše odvaja od krutog katalizatora, nakon čega se katalizator može ponovno koristiti. Heterogeni katalizatori koji se najčešće koriste su zeoliti, FCC (koji se sastoje od zeolitnih kristala i ne-zeolitne kisele matrice) i Si - Al katalizatori. [8]

Ugljikovodici koji su dobiveni iz različitih plastika kao što su HDPE, LDPE, PP i PS imaju kratke ugljikovodične lance (kao i benzin) u odnosu na one dobivene termičkom pirolizom.

Prisutnost katalizatora utječe i na raspodjelu dobivenih proizvoda – više je plinovitog i manje je kapljeviteg produkta u odnosu na to kad se proces provodi bez katalizatora. Također, nastaje uži raspon produkta, s naglaskom na lakše ugljikovodike.[14]

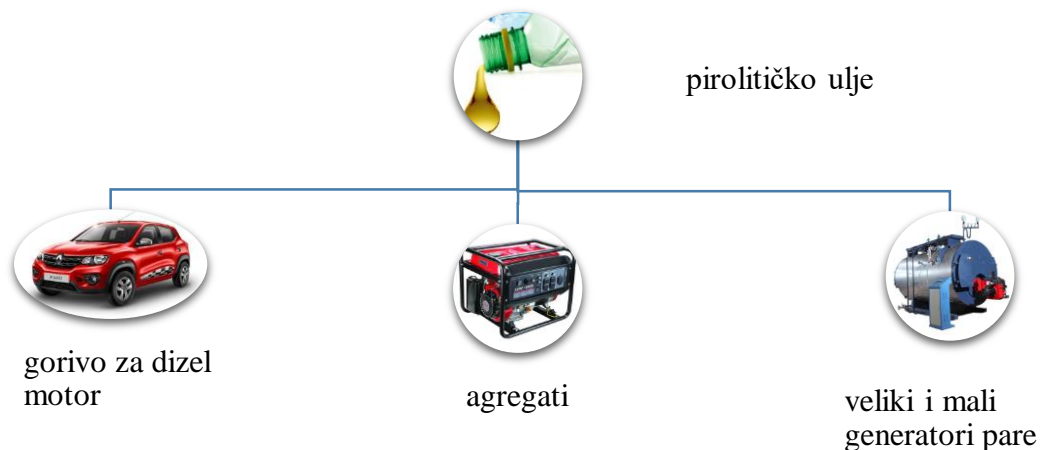


Slika 2.6. Katalitička piroliza – pregled [3]

2.2.2. Pirolitičko ulje iz plastike

Ulje proizvedeno pirolizom plastike ima veliki potencijal da se koristi kao alternativni izvor energije. Lopez (2001) i William (2006) su eksperimentalno odredili da se pirolizom prevodi 78-84 mas% plastike u kapljevito ulje. Pirolitičko ulje iz različitih plastika može se koristiti za grijanje i dobivanje energije. Također se provode i istraživanja u kojima se ispituje primjenjivost pirolitičkog ulja kao transportnog goriva. [3]

Pirolitičko ulje može se koristiti samo ili pomješano s konvencionalnim gorivom. Kao gorivo za dizel motore korištene su smjese PO10 (10% pirolitičko ulje, 90% konvencionalni dizel), PO20, PO25, PO30, PO50, PO75. Kaimal & Vijayabalan (2015) došli su do zaključka kako je mješavina PO25 pokazala rezultate slične kao i konvencionalni dizel pri 1500 o/min. [16]



Slika 2.7. Primjena pirolitičkog ulja iz plastike

Prije samog korištenja pirolitičkog ulja kao transportnog goriva potrebno je namješavanjem i predobradom poboljšati kvalitetu pirolitičkog ulja.

Tablica 2.3 Svojstva pirolitičkog ulja iz plastike i dizela [17, 18]

Svojstvo	Pirolitičko ulje iz plastike	Dizel
Gustoća (15°C) [kg/L]	0,9813	0,8398
Viskoznost (40°C) [m ² /s]	1,918 · 10 ⁻⁶	2,62 · 10 ⁻⁶
Aromati [%]	65,5	29,5
Kiselinski broj [g KOH/g]	41	0
Donja ogrijevna vrijednost [MJ/kg]	38,3	42,9
Udio pepela [mas%]	0,166	<0,001
Sadržaj vode [mg/kg]	1190	65
Točka paljenja [°C]	13	59,5
Udio sumpora [mas%]	0,155	0,0014
Sadržaj dušika [mg/kg]	820	44

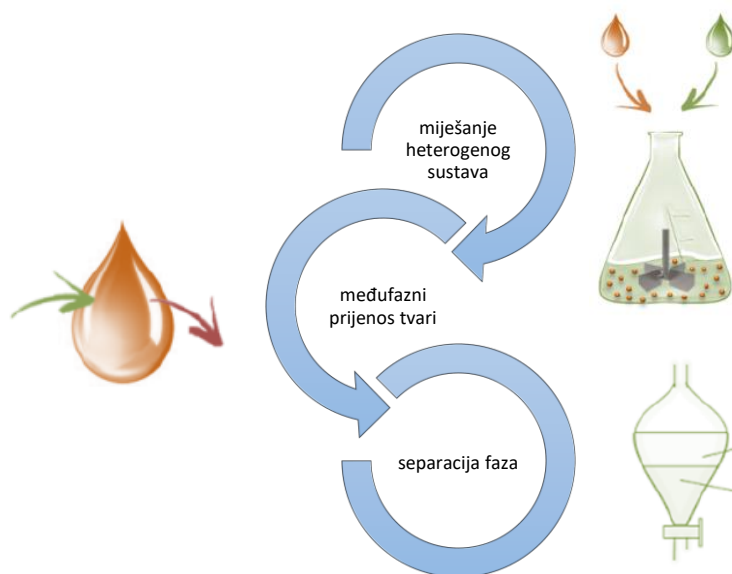
U tablici 2.3 prikazana su svojstva pirolitičkog ulja iz plastike i dizela. Vidljivo je kako su točka paljenja i viskoznost pirolitičkog ulja iz plastike niže u odnosu na dizel, dok su gustoća, kiselinski broj, udio pepela, udio sumpora, sadržaj dušika i sadržaj aromata znatno viši. Donja ogrijevna vrijednost pirolitičkog ulja iz plastike neznatno je niža od vrijednosti za dizel, ali je zato puno veća od većine biodizela, što ukazuje na potencijal pirolitičkog ulja kao goriva.

Povećani kiselinski broj ukazuje na to da će dugoročnim korištenjem pirolitičkog ulja doći do korozije i oštećenja dijelova samog motora. [17, 18]

Osim povećanog kiselinskog broja, pirolitičko ulje sadrži i druge nečistoće kao što su i sumpor, klor, kruti ostatak, vlaga. Prisutnost tih nečistoća smanjuje kvalitetu ulja i smanjuje njegovu komercijalnu primjenjivost. [19]

2.3. Ekstrakcija

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponente iz čvrste ili kapljevite smjese uz pomoć selektivnog otapala. Obzirom na agregatno stanje smjese koja se želi pročistiti, ekstrakcija se dijeli na ekstrakciju kapljevina-kapljevina i ekstrakciju kapljevina-krutina.



Slika 2.8. Prikaz procesa ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Proces ekstrakcije može se prikazati u tri stupnja, slika 2.8. Pri stupanj je miješanje pojne smjese sa selektivnim otapalom. Na taj način dolazi do prijenosa komponente koju je potrebno ukloniti iz pojne smjese u selektivno otapalo. Ključna komponenta (ona koju je potrebno ukloniti iz pojne smjese) sudjeluje u procesu prijenosa tvari, dok primarno i selektivno otapalo ne. Da bi ekstrakcija bila učinkovita potrebno je osigurati veliku međufaznu površinu, intenzivnim miješanjem kapljevite smjese sa selektivnim otapalom. Nakon postizanja ravnoteže, faze se separiraju, a selektivno otapalo poželjno je regenerirati kako bi se moglo ponovno koristiti u procesima i kako ne bi došlo do stvaranja novog otpada.

Faze se odvajaju pomoću gravitacijske ili centrifugalne sile, a za regeneraciju selektivnog otapala potrebni su dodatni separacijski procesi, kao što su rektifikacija ili ponovna ekstrakcija.

Ekstrakcija se koristi kada nije moguće provesti destilaciju, odnosno kada kada je potrebno izdvojiti anorganske tvari iz organskih ili vodenih otopina, za izdvajanje komponenata niskih koncentracija, za separaciju azeotropnih smjesa ili za separaciju toplinski osjetljivih komponenata. Prednost ekstrakcije nad destilacijom je manja potreba za energijom, s obzirom na to da se ekstrakcija provodi pri blagim uvjetima (sobna temperatura i atmosferski tlak).

Odabir otapala

Odabir otapala vrlo je važan jer o njemu ovisi koliko dobro će se željena komponenta ekstrahirati iz rafinatne (primarno otapalo) u ekstraktnu (sekundarno otapalo) fazu.

Neki od kriterija za odabir otapala su sljedeći:

- dobra topljivost ključne komponente
- velika selektivnost
- nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala
- velika razlika gustoća
- jednostavna regeneracija
- mala viskoznost
- niski tlak para
- toplinska i kemijska stabilnost
- dostupnost, niska cijena, siguran rad

Velika selektivnost znači da će se ekstrahirati samo željena komponenta, a ne i ostale. Veliki kapacitet otapala također je bitan kriterij jer se tako smanjuje količina potrebnog otapala, a ujedno se smanjuje trošak te štiti okoliš. Nakon ekstrakcije otapala se odvajaju na temelju razlike u gustoći te iz tog razloga razlika u gustoćama mora biti što veća. Mala viskoznost osigurava lakše miješanje i veće brzine prijenosa tvari, a niskim tlakom para sprječava se gubirak otapala zbog hlapljenja. [20, 21]

Ekološki prihvatljiva otapala

Jedan od bitnih kriterija za odabir otapala je to da budu ekološki prihvatljiva. Komercijalna otapala najčešće su organska otapala, koja su jako hlapljiva i proizvode veliku količinu otpada. Stoga se velika pažnja pridaje zamjeni hlapljivih organskih otapala ekološki prihvatljivijima. Tako je došlo do razvoja "novih" otapala - ionskih kapljevina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Ionske kapljevine su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju te se zbog svojih specifičnih svojstava primjenjuju u raznovrsne svrhe. Sastoje se od aniona i kationa, a ne mogu kristalizirati zbog visokog stupnja nesimetričnosti. [22] Nedostatak ionskih kapljevina je to da njihov ukupni utjecaj na okoliš nije u potpunosti istražen. Najveću potencijalnu opasnost za okoliš uzrokuje topljivost nekih ionskih kapljevina u vodi. Neke ionske kapljevine su čak i toksičnije od konvencionalnih organskih otapala, te se ne može o njima govoriti kao o zelenim otapalima pošto ne zadovoljavaju zahtjeve zelene kemije. [23] Stoga su u ovom radu korištena niskotemperaturna eutektička otapala.

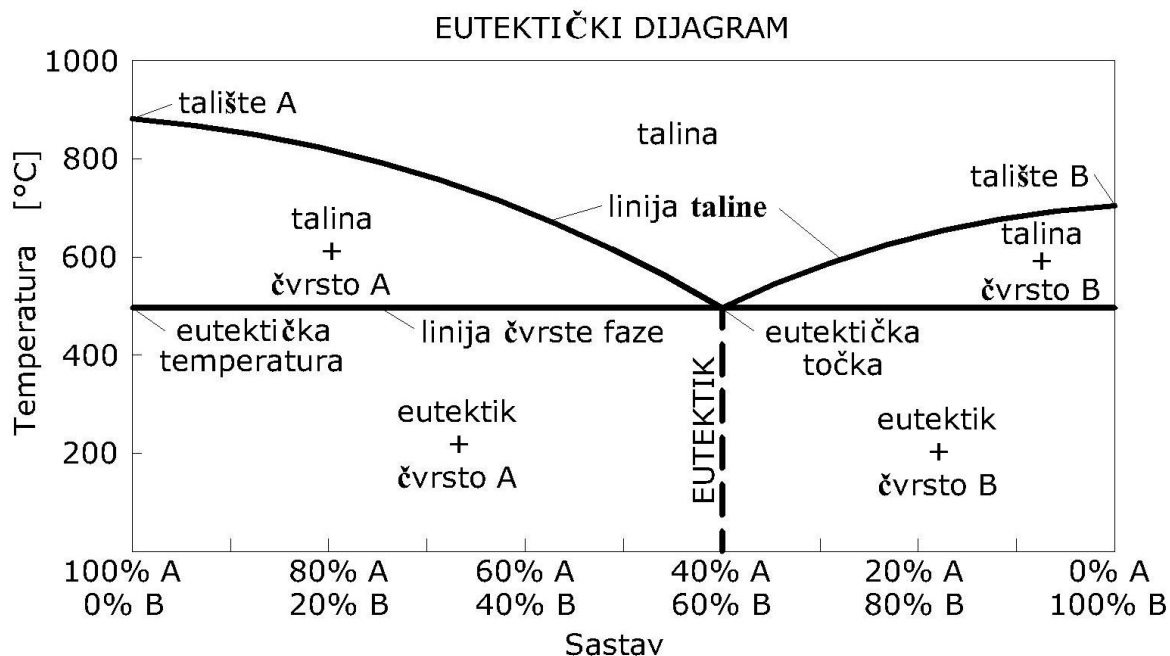
2.3.1. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvents, DES*), otopine su čija je točka tališta niža od tališta polaznih komponenti. Takvo niže talište posljedica je interakcija između tvari koje čine otopinu (vodikove veze). U pravilu nastaju miješanjem kvaternih amonijevih soli (kao što su kolin klorid i njegovi derivati) i donora vodikovih veza (amini, amidi, ugljična kiselina, šećer). Miješanjem tih komponenti u određenim molarnim odnosima uz lagano zagrijavanje dolazi do nastanka eutektičke smjese.

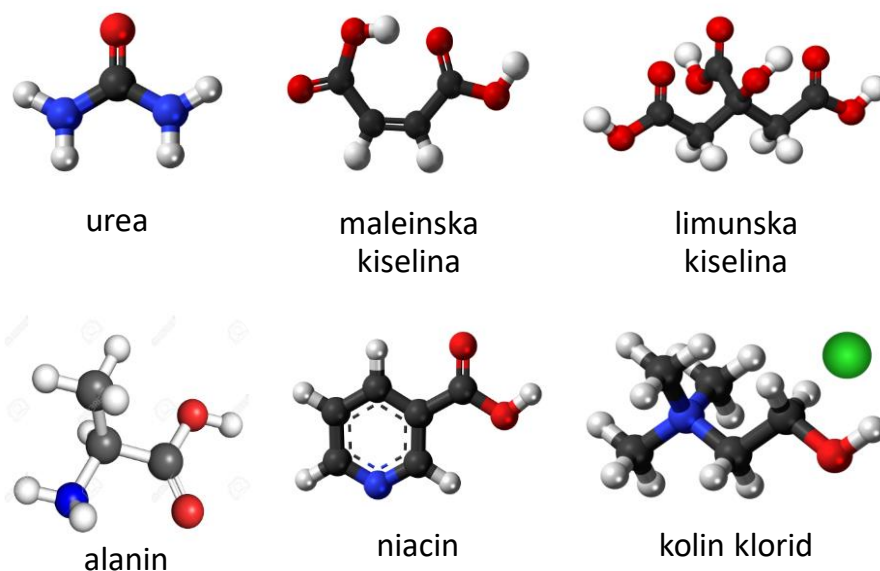
Sva poznata eutektička otapala imaju temperaturu tališta nižu od 150°C i većina je pri temperaturama manjim od 50°C u kapljevitom agregatnom stanju. [24] Na slici 2.9. je prikazan fazni dijagram smjese komponente A i B, te područje eutektičke smjese i njoj pripadajuća eutektička točka i eutektička temperatura. Eutektička točka prikazuje najnižu temperaturu na kojoj eutektička smjesa može postojati u kapljevitoj fazi, a da je pritom jednak sastav kapljevite i krute faze. [25]

Niskotemperaturna eutektička otapala mogu se koristiti u raznovrsne svrhe pošto im svojstva ovise o vrsti i odnosu komponenata od kojih su građeni. Neke od primjena su čišćenje i recikliranje metala zbog izvandredne topljivosti anorganskih soli u njima (kao što su litijev klorid i bakrov (II) oksid). Zbog svojstva električne provodljivosti mogu se i koristiti u procesu

elektropoliranja, a u organskoj kemiji mogu se koristiti za selektivnu separaciju. Njima je moguće i zamjeniti organska i ionska otapala kao medije u kojima se odvija biokataliza.



Slika 2.9. Eutektički fazni dijagram [25]



Slika 2.10. Gornji red: donori vodikove veze, donji red: akceptori vodikove veze u eutektičkim otapalima

Prednosti eutektičkih otapala su velika sposobnost otapanja različitih organskih, anorganskih i organometalnih spojeva, ne miješaju se s alkanima i drugim nepolarnim otapalima, niske su hlapljivosti, u kapljevitom agregatnom stanju su u širokom rasponu temperatura, izrazito su polarna, minimalno toksična, biorazgradiva i mogu se lako reciklirati te su neka eutektička otapala stabilna na zraku i u vodi. To čini eutektička otapala izvrsnom zamjenom za uobičajena industrijska otapala koja su lako hlapiva, zapaljiva, toksična i štetna za okoliš. [24]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

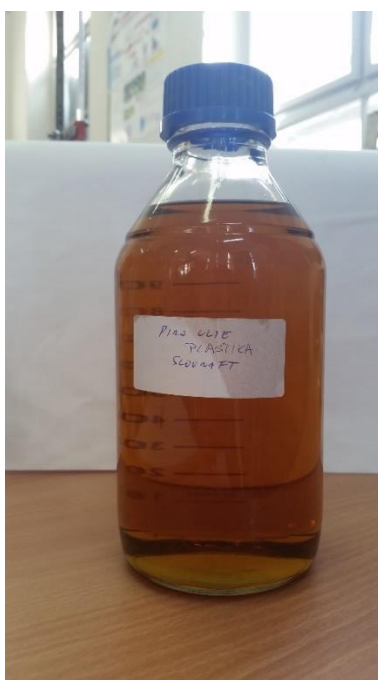
3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je reducirati kiselinski broj pirolitičkog ulja iz plastike kako bi ga se moglo umiješati sa fosilnim dizelskim gorivom u definiranom omjeru. Istražena je mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala na bazi kolin klorida i kalijeva karbonata na učinkovitost ekstrakcijske deacidifikacije pirolitičkog ulja iz plastike. Sa svrhom odabira optimalnih uvjeta provedbe procesa, mjerenja su provedena pri različitim masenim omjerima otapala i sirovine te vremenima trajanja ekstrakcije. Na kraju je provedena i višestupnjevita ekstrakcija te je ispitana mogućnost višestrukog korištenja otapala bez regeneracije. Pročišćeno je pirolitičko ulje iz plastike namiješano u dizelsku i benzinsku frakciju u definiranom omjeru te je provedena kompletna analiza mješavine u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA d.d.

3.2. Materijali

U tablici 3.1. navedene su osim sirovine (pirolitičkog ulja iz plastike, slika 3.1.) kemikalije korištene za pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala te određivanje kiselinskog broja.

Kemikalije potrebne za pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala sušene su prije same pripreme kako bi se uklonila eventualno priutna vlaga. Kemikalije potrebne za određivanje kiselinskog broja prije i nakon ekstrakcije kao i pirolitičko ulje iz plastike korišteni su bez prethodne obrade.



Slika 3.1. Sirovina – pirolitičko ulje

Tablica 3.1. Korištene sirovine i materijali

sirovina	pirolitičko ulje iz plastike
priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala	kalijev karbonat glicerol etilen glikol kolin klorid
pročišćavanje ulja	DES 1 (kolin klorid – glicerol, 1:2) DES 2 (kolin klorid – etilen glikol, 1:2,5) DES 3 (kalijev karbonat – etilen glikol, 1:10)
određivanje kiselinskog broja	dietil eter, etanol, KOH u etanolu, fenolftalein

Rezultati analize početne sirovine (lakog pirolitičkog ulja iz plastike) prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Značajke lakog pirolitičkog ulja iz plastike

Značajka	Rezultat
Udio vode, % m/m	0,034
Točka paljenja, °C	< 40
Ukupna kiselost, mg KOH/g	1,82
Udio dušika, % m/m	0,14
Udio klora, ppm	122
Udio sumpora, % m/m	0,006
Oksidacijska stabilnost, h	0,02
Gustoća pri 15 °C, kg/m ³	799,9
Kinematička viskoznost pri 40 °C, mm ² /s	1,867
Udio pepela, % m/m	< 0,001
Udio koksnog ostatka na ukupnom uzorku, % m/m	< 0,01
Korozivnost na bakru (3h pri 50 °C), razred	2d
Udio policikličkih aromatskih ugljikovodika, % m/m	2,1

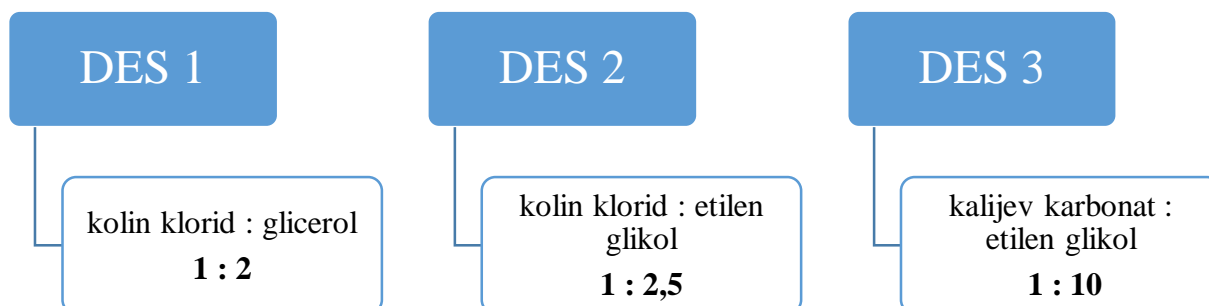
3.3. Priprema niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Komponente za pripremu niskotemperaturnih eutektičkih otapala osušene su u vakuum sušioniku (8 sati, 60 °C) kako bi se uklonila eventualno prisutna vlaga. Zatim se miješaju u definiranom molnom omjeru (slika 3.3.) pri 60 °C pod vakuumom do dobivanja bistre kapljevite smjese.



Slika 3.2. Vakuumsušionik

Pripremljena su 3 otapala – DES1, DES2 i DES3, čiji je sastav prikazan na slici 3.3.



Slika 3.3. Sastav niskotemperaturnih eutektičkih otapala korištenih u radu

3.4. Određivanje kiselinskog broja

Pirolitičkom ulju iz plastike prije i nakon ekstrakcije odredio se udio slobodnih masnih kiselina (kiselinski broj). To se određuje titracijom ulja otopljenog u smjesi etanola i dietil etera s 0,1 M KOH u etanolu uz fenolftalein kao indikator do završne točke titracije karakterističnog ružičastog obojenja, slika 3.4.

Kiselinski broj izračunat je pomoću sljedeće jednadžbe,

$$KB = \frac{V(KOH) * c(KOH) * M(KOH)}{m(\text{pirolitičko ulje})} \quad (1)$$

gdje je: KB – kiselinski broj, $c(KOH)$ – koncentracija KOH, $M(KOH)$ – molarna masa KOH, $m(\text{pirolitičko ulje})$ – masa pirolitičkog ulja u tikvici a $V(KOH)$ – volumen dodane otopine KOH u etanolu.



Slika 3.4. Aparatura za titraciju

3.5. Pročišćavanje ulja

Ulje se pročišćava procesom ekstrakcije kapljevina-kapljevina uz niskotemperaturna eutektička otapala na sobnoj temperaturi. Proces se provodi na magnetskoj mješalici (slika 3.5.), pri brzini vrtnje miješala na kojoj je postignuto stanje potpune disperzije (oko 700 o/min). Mijenjao se maseni omjer otapala i ulja te vrijeme trajanja ekstrakcije. Također se provodila i višestupnjevita ekstrakcija i ekstrakcija sa višestrukim korištenjem otapala. Sve ekstrakcije provedene su sa 3 različita otapala. Uvjeti provođenja procesa prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Uvjeti provedbe ekstrakcije

maseni omjer otapalo/ulje	1:1, 0,5:1, 0,25:1, 0,1:1
vrijeme ekstrakcije	1, 2 i 3 sata
višestupnjevita ekstrakcija	3 stupnja
višestruko korištenje otapala	5 stupnjeva

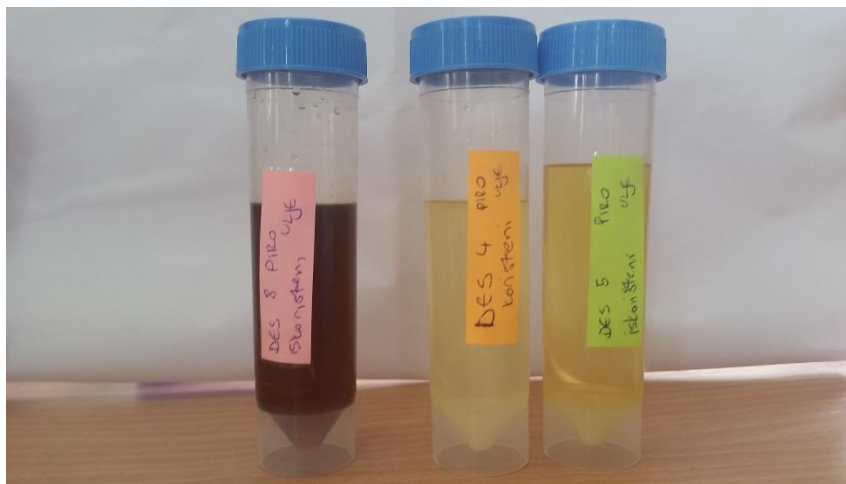


Slika 3.5. Pročišćavanje ulja na magnetskoj miješalici

Otapalo za provođenje ekstrakcije sa višestrukim korištenjem otapala dobiveno je miješanjem svih uzoraka koji su dobiveni ekstrakcijom pri različitim masenim omjerima. Smjesa svih uzoraka unesena je u lijevke za odjeljivanje, slika 3.6. i ostavljena 24 sata da se faze razdvoje. Donja faza predstavlja otapalo koje se dalje koristilo za pročišćavanje, slika 3.7.



Slika 3.6. Smjese uzoraka – DES1 (lijevo) i DES2 (desno)



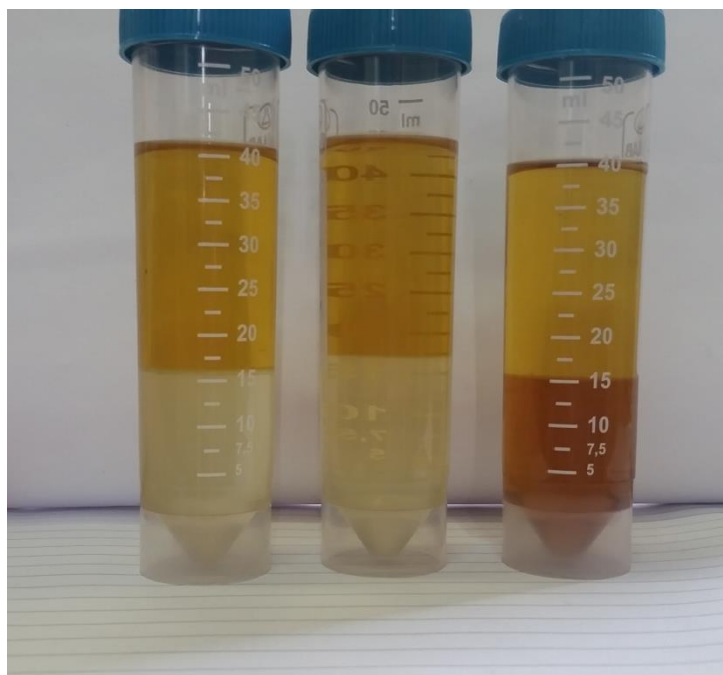
Slika 3.7. Korištena otapala – izdvojena

Kako bi se postiglo bolje odjeljivanje faza, svi uzorci nakon ekstrakcije centrifugirali su se 4 minute na 3500 okr/min u centrifugi prikazanoj na slici 3.8.



Slika 3.8. Centrifuga

Na slici 3.9. prikazani su uzorci pročišćenog ulja nakon provedene ekstrakcije i odvajanja faza na centrifugi.



Slika 3.9. Ulje nakon ekstrakcije i centrifugiranja

3.6. Karakterizacija ulja i otapala

Pročišćeno ulje i otapala nakon ekstrakcije karakterizirani su snimanjem FTIR spektra.



Slika 3.10. FTIR

Analiza mješavine pročišćenog ulja i fosilnog dizela provedena je u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA d.d. prema odgovarajućim normama.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je pročistiti pirolitičko ulje od plastike ekstrakcijom pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Odabrana su 3 otapala: DES1 (kolin klorid:glicerol; 1:2), DES2 (kolin klorid:etilen glikol; 1:2,5) i DES3 (kalijev karbonat:etilen glikol; 1:10).

Ekstrakcija je provedena pri različitim masenim omjerima otapala i pirolitičkog ulja iz plastike te različitim vremenima ekstrakcije kako bi se utvrdili uvjeti pri kojima je najveća efikasnost ekstrakcije. Također se ispitaio i utjecaj višestupnjevite ekstrakcije i višestruko korištenje otapala na efikasnost ekstrakcije.

U uvjetima u kojima se postigla najveća efikasnost provedena je deacidifikacija veće količine otapala i ulja, nakon čega se pročišćeno ulje destiliralo (frakcioniralo) i namješalo u dizel, odnosno benzin ovisno o vrelištu te je provedena analiza mješavina.

Efikasnost ekstrakcije računa se korištenjem sljedećeg izraza:

$$\varepsilon = \frac{KB_F - KB_R}{KB_F} \quad (2)$$

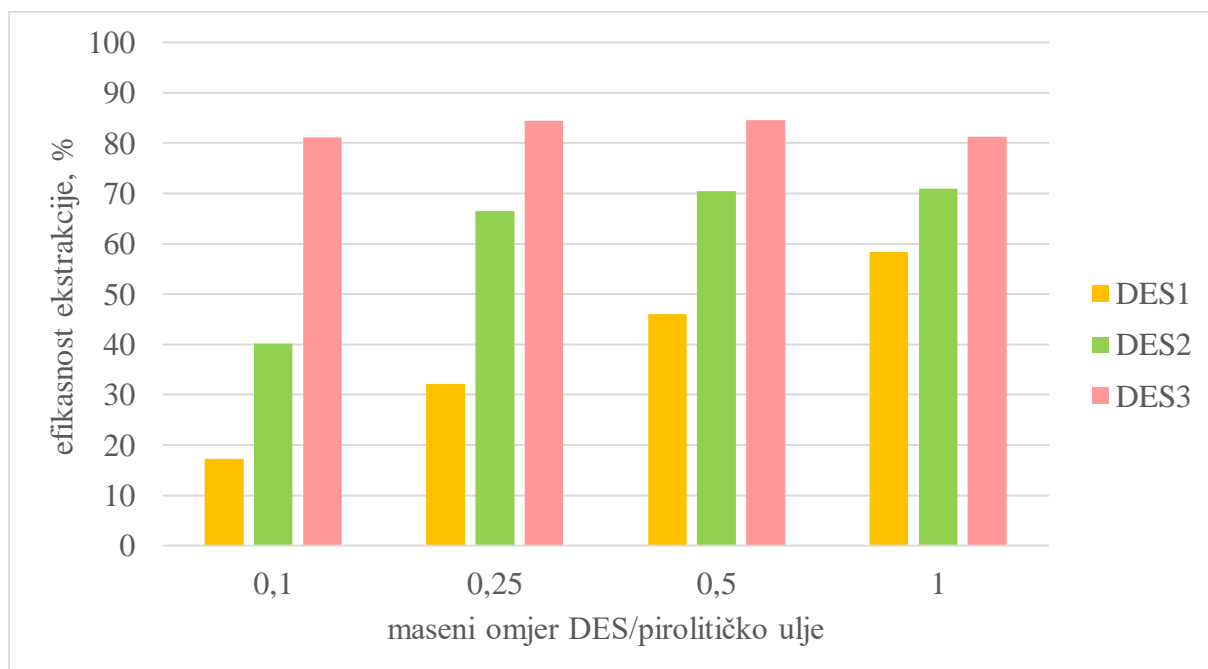
Ovdje su KB_F i KB_R kiselinski brojevi pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije.

U radu su korištena dva uzorka pirolitičkog ulja iz plastike. Kiselinski broj prvog uzorka iznosio je 2,23 mg KOH/g ulja, a drugog 2,12 mg KOH/g ulja.

4.1. Utjecaj masenog omjera otapala i pirolitičkog ulja iz plastike na efikasnost deacidifikacije

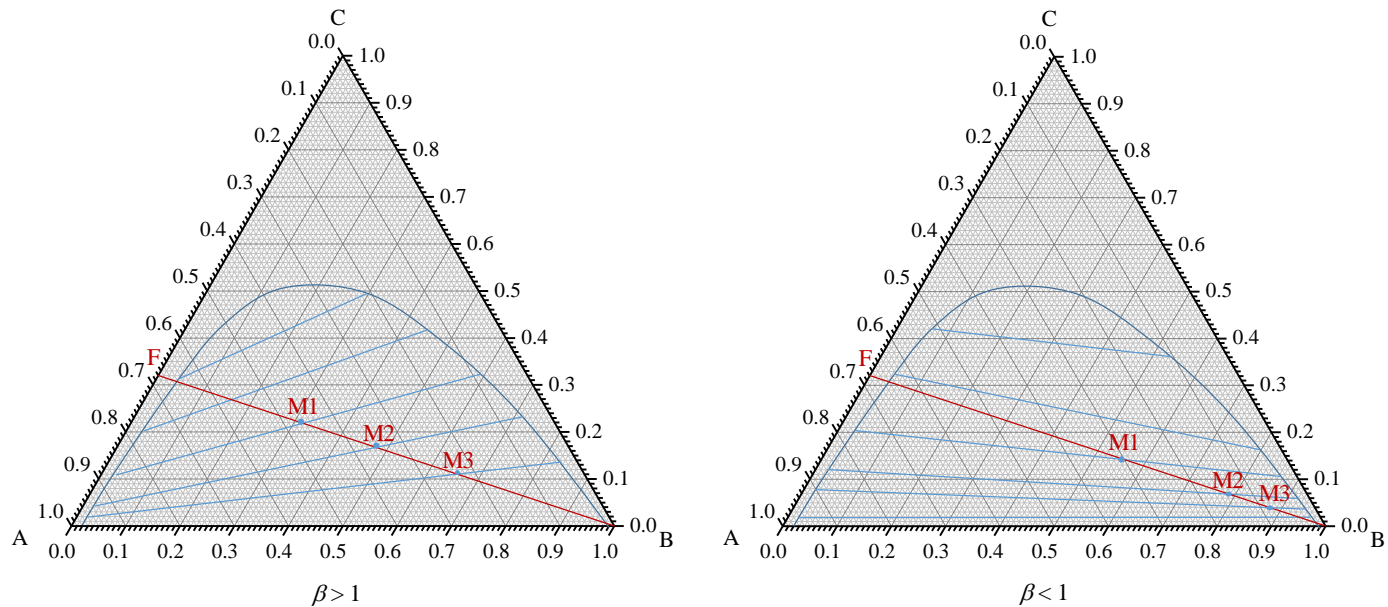
Na slici 4.1. prikazan je utjecaj vrste otapala i masenog omjera otapala i pirolitičkog ulja iz plastike na efikasnost deacidifikacije. Može se uočiti da sastav otapala, odnosno akceptor i donor vodikove veze utječu na efikasnost deacidifikacije. Usporedbom otapala na bazi kolin klorida, otapalo s etilen glikolom kao donorom vodikove veze (DES2) učinkovitije reducira sadržaj masnih kiselina u pirolitičkom ulju iz plastike. Međutim, ako se usporede efikasnosti otapala s etilen glikolom kao donorom učinkovitije je otapalo na bazi kalijeva karbonata. Prethodna istraživanja vezana za deacidifikaciju ulja ekstrahiranog iz otpadnog taloga kave pokazala su da pH vrijednost otapala u velikoj mjeri utječe na efikasnost uklanjanja slobodnih masnih kiselina. pH vrijednost otapala pri 25 °C raste u smjeru DES2 < DES1 < DES3 (7,05; 6,39; 13,21), a efikasnost ekstrakcije u smjeru DES1 < DES2 < DES3. Kako je viskoznost DES1 znatno veća od viskoznosti DES2 (pri 25 °C: 0,3456 Pas > 0,0340 Pas) moguće je da je

zbog toga otapalo DES2 efikasnije jer su znatno manji otpori međufaznom prijenosu tvari. Ako se na temelju podataka o gustoći i molnoj masi izračunaju molarni volumeni može se uočiti njihov porast u smjeru $DES3 < DES2 < DES1$ (pri 25 °C: 0,0549 m³/kmol; 0,0754 m³/kmol; 0,0906 m³/kmol). S obzirom da se s porastom molarnog volumena smanjuje mobilnost akceptora i donora vodikovih veza u DES-u za očekivat je da će otapala manjeg molarnog volumena moći u većoj mjeri sudjelovati u međufaznom prijenosu tvari, što je i u skladu s dobivenim rezultatima. Utjecaj masenog omjera DES-a i pirolitičkog ulja u najvećoj mjeri utječe na efikasnost ekstrakcije pomoću DES1, dok je taj utjecaj gotovo zanemariv kada se ekstrakcija provodi pomoću DES3. Za otapala na bazi kolin klorida porast masenog omjera rezultira porastom efikasnosti ekstrakcije. Kako se s promjenom masenog omjera zapravo utječe na položaj sastava dvofaznog sustava u ravnotežnom dijagramu očito je da topljivost ima velik utjecaj na efikasnost ekstrakcije posebice za sustave s pozitivnim nagibom veznih linija, odnosno s koeficijentom raspodjele (β) većim od 1. Porastom masenog omjera otapala (B) i pojne smjese (F), udio komponente koja sudjeluje u prijenosu tvari se smanjuje (pomak sastava smjese od točke M1 prema točki M3) ali se smanjuje i koncentracija tvari u rafinatnoj fazi, slika 4.2. Za sustave s negativnim nagibom veznih linija ($\beta < 1$) komponenta C je topljivija u primarnom otapalu pa će koncentracija uvijek biti veća u rafinatnoj fazi.



Slika 4.1. Ovisnost efikasnosti ekstrakcije o masenom omjeru DES/pirolitičko ulje, za različite DES-ove

Maseni omjer otapala i pirolitičkog ulja ne utječe na efikasnost ekstrakcijske deacidifikacije za otapalo na bazi kalijeva karbonata. Razlog tome je vjerojatno vrlo dobra topljivost slobodnih masnih kiselina u navedenom otapalu.

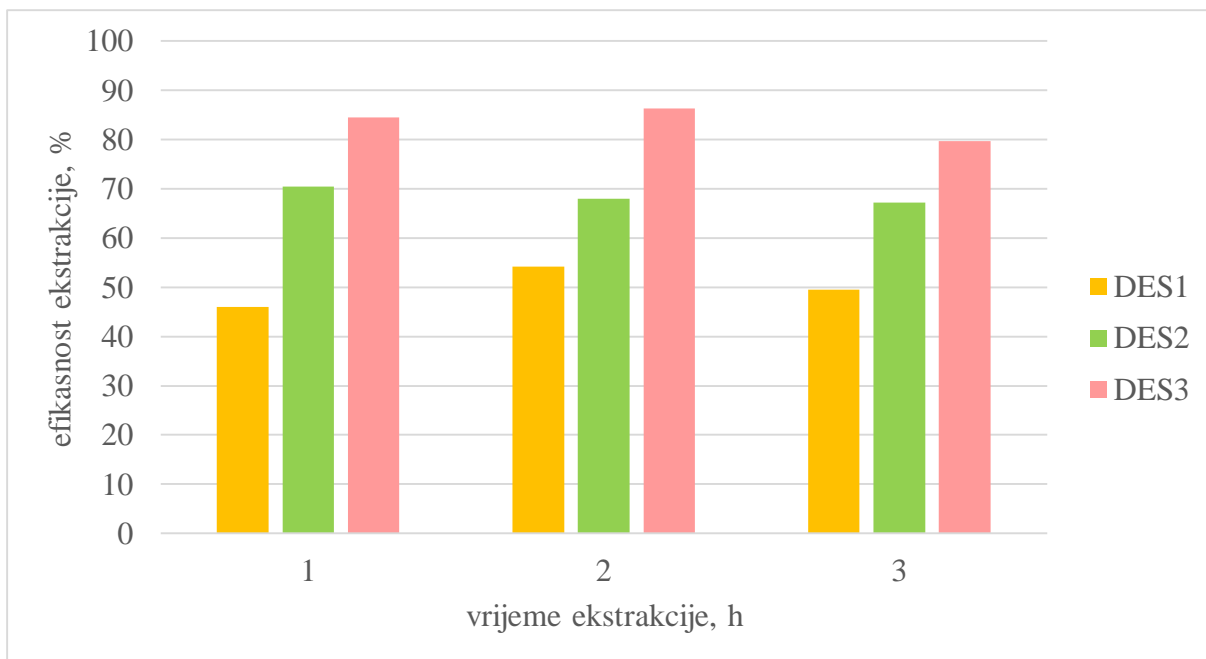


Slika 4.2. Primjeri faznih ravnoteža s pozitivnim i negativnim nagibima veznih linija

4.2. Ekstrakcija pri različitim vremenima

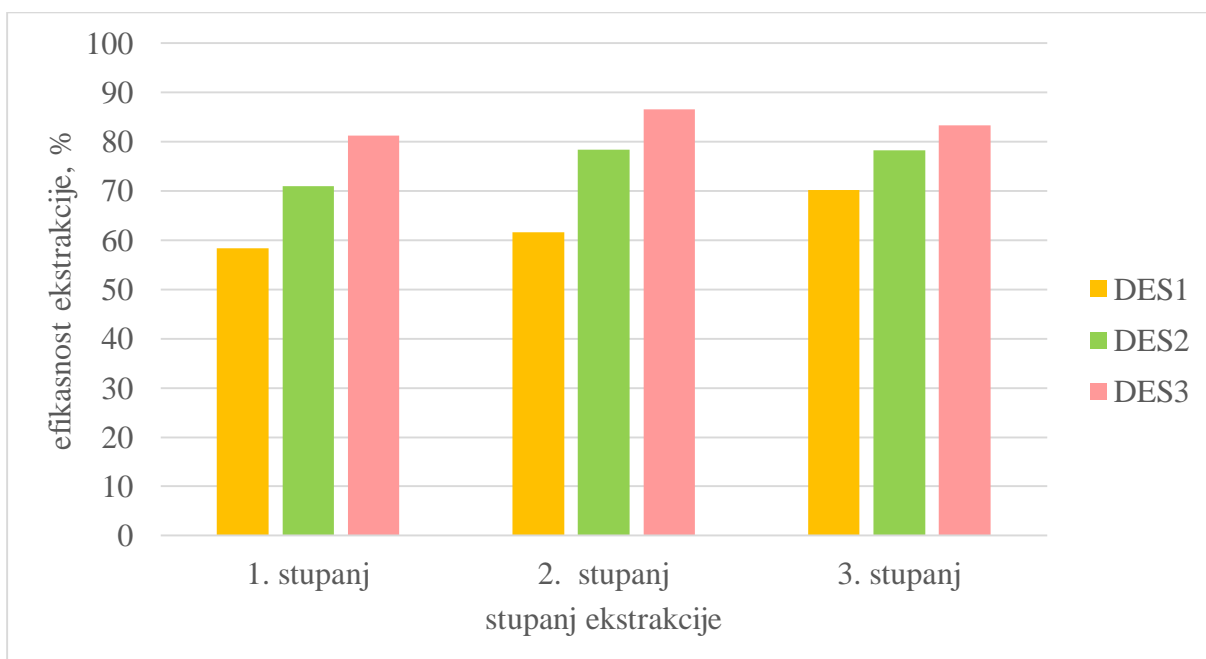
Na slici 4.3. prikazan je utjecaj vremena trajanja ekstrakcije na efikasnost deacidifikacije za sva tri odabrana niskotemperaturna eutektička otapala pri masenom omjeru otapala i pirolitičkog ulja, 0,5 : 1. Vrijeme trajanja ekstrakcije ne utječe u velikoj mjeri na efikasnost deacidifikacije.

Značajnija redukcija koncentracije slobodnih masnih kiselina može se uočiti kada se ekstrakcija provodi 2 sata uz DES1. Zbog velike viskoznosti i posljedično velikih otpora prijenosu tvari potrebno je dulje vrijeme da se postigne ravnoteža. Porast kiselinskog broja koji se uočava kada se ekstrakcija provodila 3 sata može biti posljedica ponovnog otapanja slobodnih masnih kiselina u pirolitičkom ulju. Naime, tijekom ekstrakcije mijenja se sastav otapala što može utjecati na ravnotežu kapljevina – kapljevina i posljedično promjenu smjera prijenosa tvari.



Slika 4.3. Ovisnost efikasnosti ekstrakcije o vremenu ekstrakcije, za različite DES-ove

4.3. Višestupnjevita ekstrakcija



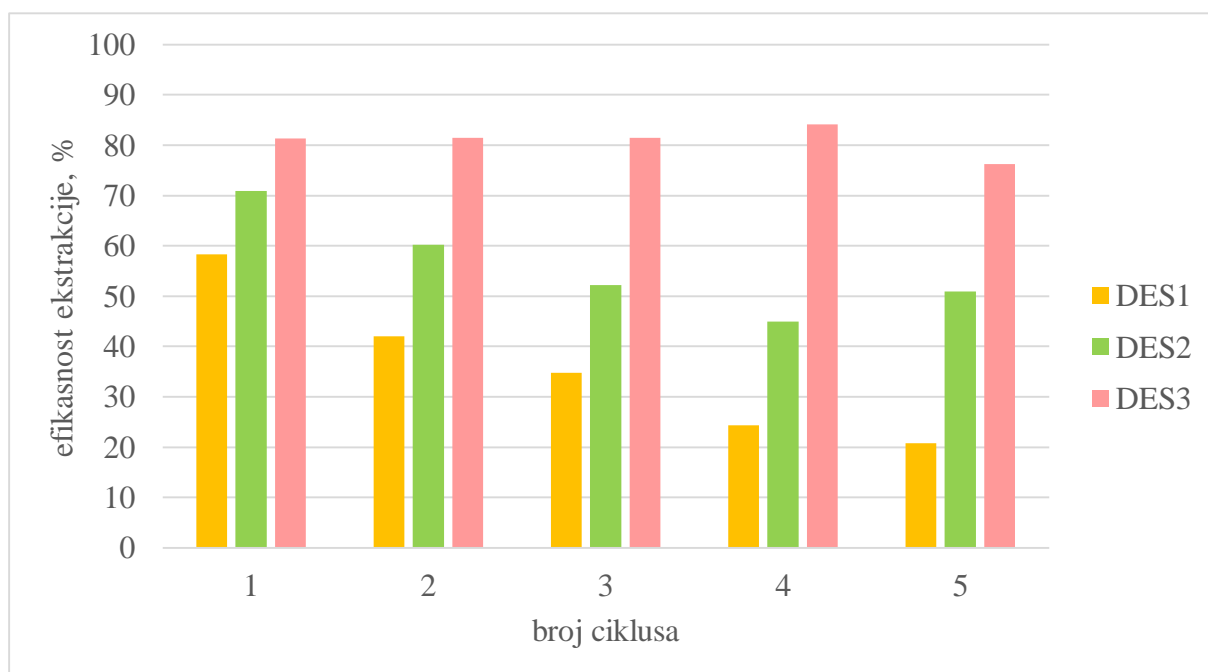
Slika 4.4. Ovisnost efikasnosti ekstrakcije o stupnju ekstrakcije, za različite DES-ove

Kako bi se utvrdilo može li se višestupnjevitim procesom dodatno sniziti koncentracija slobodnih masnih kiselina u pirolitičkom ulju iz plastike, uz maseni omjer otapala i pirolitičkog ulja 1:1 i vrijeme trajanja ekstrakcije 1 sat provedena je ekstrakcijska deacidifikacija u tri

stupnja a dobiveni su rezultati prikazani slici 4.4. Utjecaj broja stupnjeva najznačajniji je za otapalo DES1. Nakon tri stupnja efikasnost je porasla s 58,3 na 70,2 %, a kiselinski broj nakon trećeg stupnja bio je 0,67 mg KOH/g ulja. Za ostala dva otapala najbolji su rezultati postignuti nakon drugog stupnja nakon čega se uočava pad efikasnosti. Razlog tome je vjerojatno smanjenje pokretačke sile za proces prijenosa tvari, koja je sa svakim sljedećim stupnjem sve manja. Kiselinski brojevi nakon ekstrakcije pomoću DES2 i DES3 iznosili su 0,48 i 0,30 mg KOH/g ulja. Zadovoljavajući rezultat postignut je samo s otapalom na bazi kalijeva karbonata.

4.4. Ekstrakcija sa višestrukim korištenjem otapala

Da bi otapalo bilo pogodno za ekstrakciju osim što mora zadovoljiti zahtjeve vezane za fizikalno-kemijska svojstva mora se moći ili regenerirati ili višestruko koristiti. Najčešće korištena metoda regeneracije je destilacija što u ovom slučaju nije moguće zbog previsokog vrelišta slobodnih masnih kiselina. Zbog toga je istražena mogućnost višestrukog korištenja odabranih otapala pri masenom omjeru otapala i pirolitičkog ulja 1:1 i vremenu trajanja ekstrakcije 1 sat, a utjecaj višestrukog korištenja otapala na efikasnost ekstrakcije prikazana je na slici 4.5.

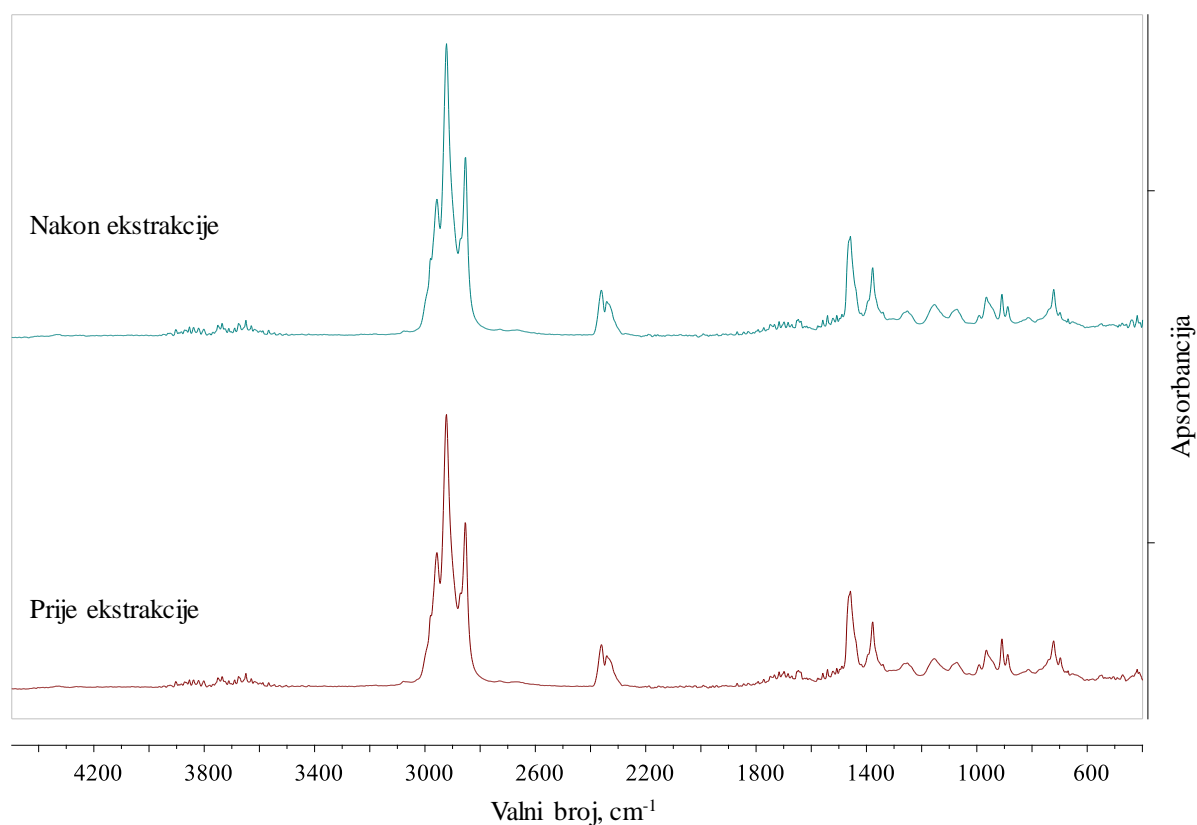


Slika 4.5. Ovisnost efikasnosti ekstrakcije o broju ciklusa korištenja odabranih DES-ova

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se kapacitet otapala na bazi kalijeva karbonata ne mijenja znatno s porastom broja ciklusa. Tek nakon petog ciklusa uočava se pad efikasnosti što upućuje na vrlo dobru topljivost FFA u tom otapalu. Za ostala dva otapala uočava se pad efikasnosti što se može objasniti sve manjom pokretačkom silom jer otapalo u svakom sljedećem ciklusu sadrži sve više FFA.

4.5. Namješavanje pročišćenog pirolitičkog ulja u dizelsku i benzinsku frakciju

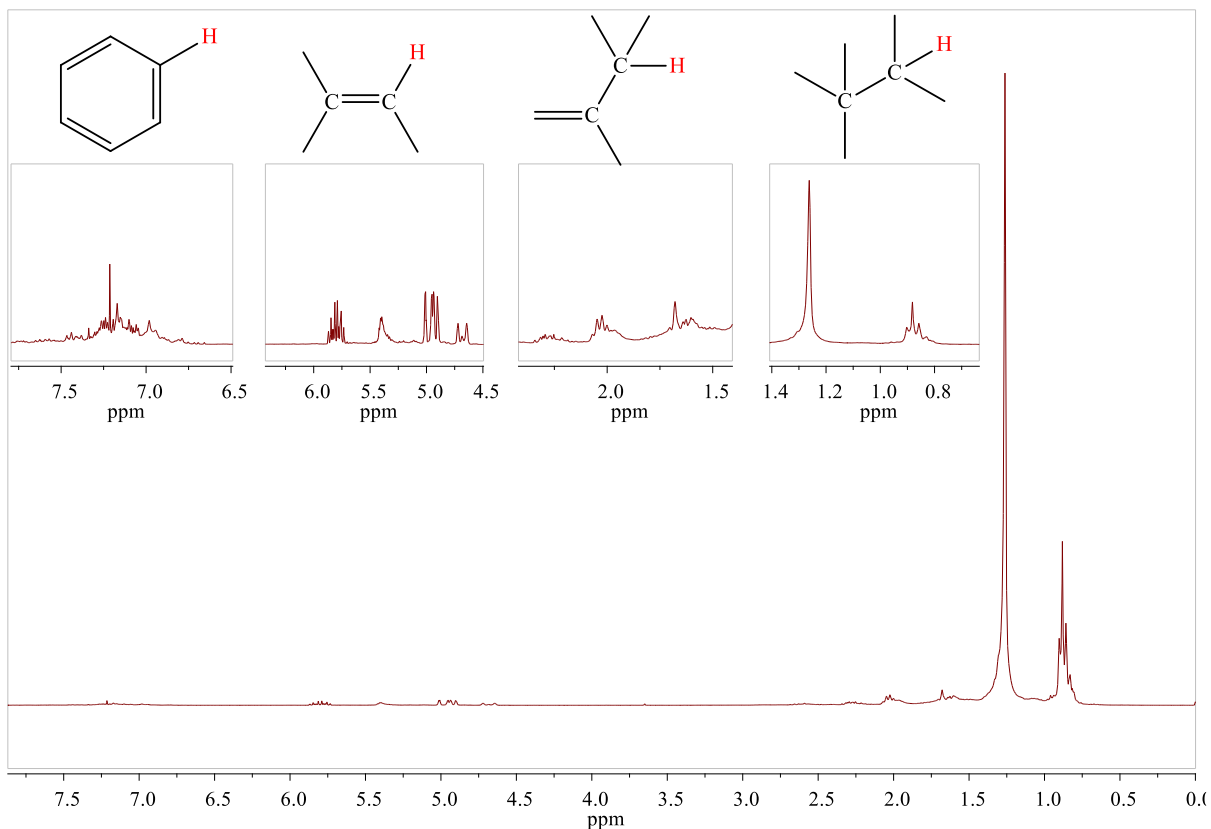
Pročišćavanje pirolitičkog ulja iz plastike, odnosno redukcija sadržaja FFA provodila se s ciljem da se maksimalno snizi kiselinski broj kako bi se pirolitičko ulje umiješalo u benzinsku odnosno dizelsku frakciju. S tom je svrhom pročišćena veća količina ulja s otapalom na bazi kalijeva karbonata u masenom omjeru 0,25 : 1. Ekstrakcija je trajala 1 sat, a konačni kiselinski broj iznosio je 0,29 mg KOH/g ulja, što znači da je efikasnost ekstrakcije bila 86,32 %.



Slika 4.6. FTIR spektri pirolitičkog ulja iz plastike prije i nakon ekstrakcije

Prije namješavanja u fosilna goriva snimljeni su FTIR i ¹H NMR spektri pirolitičkog ulja iz plastike. FTIR spektri ulja prije i nakon ekstrakcije prikazani su na slici 4.6. S obzirom da na spektrima ne nalazimo nove pikove, koji bi odgovarali otapalu, a intenziteti pikova

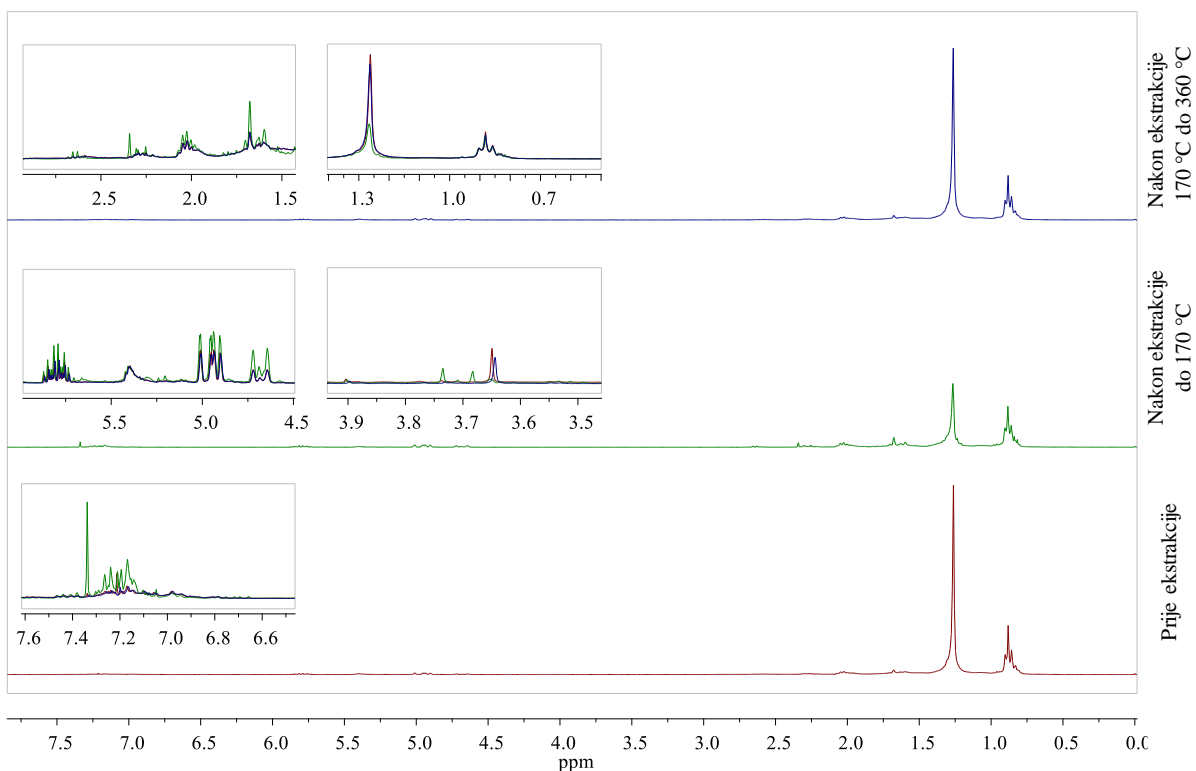
karakterističnih za ulje se ne mijenjaju može se zaključiti da sirovina i otapalo nisu međusobno mješljivi. Zbog male početne koncentracije slobodnih masnih kiselina, na FTIR spektrima ne uočava se pik karakterističan za FFA na oko 1712 cm^{-1} .



Slika 4.7. ^1H NMR spektar pirolitičkog ulja iz plastike

Na slici 4.7. prikazan je karakterističan spektar pirolitičkog ulja iz plastike koje se uglavnom sastoji od zasićenih ugljikovodika.

Pirolitičko ulje nakon ekstrakcije je separirano frakcijskom destilacijom na frakciju s vrelištem manjim od $170\text{ }^\circ\text{C}$, koja je umiješana u Eurosuper 95, te frakciju s vrelištem u intervalu od 170 do $360\text{ }^\circ\text{C}$, koja je umiješana u Eurodizel. ^1H NMR spektri pirolitičkog ulja prije ekstrakcije i dvije frakcije pirolitičkog ulja nakon ekstrakcije prikazani su na slici 4.8. Karakteristični pikovi otapala na bazi kalijeva karbonata ($3,58\text{ ppm}$ i $6,02\text{ ppm}$) [26] ne nalaze se na spektrima pirolitičkog ulja iz plastike nakon ekstrakcije što potvrđuje nemješljivost otapala i sirovine. Po sastavu pojedinih vrsta ugljikovodika navedenih na slici 4.7., frakcija koja se namješava u Eurodizel (s vrelištem u intervalu od 170 do $360\text{ }^\circ\text{C}$) slična je polaznom pirolitičkom ulju. Frakcija nižeg vrelišta sadrži veći udio aromatskih spojeva.



Slika 4.8. ^1H NMR spektri pirolitičkog ulja iz plastike – prije i nakon ekstrakcije

U tablicama 4.1. i 4.2. prikazani su rezultati analiza benzina (Eurosuper 95) i dizela (Eurodizel) te njihovih mješavina s pirolitičkim uljem iz plastike. Sve analize osim određivanja oksidacijske stabilnosti benzina Eurosuper 95 i cetanskog broja Eurodizela (koje su provedene u Kontroli kvalitete u Rijeci, INA d.d.) provedene su u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA d.d. U tablicama su osim dozvoljenih graničnih vrijednosti navedene i metode provedbe pojedinačnih metoda. Mješavine benzina i dizela s udjelima pirolitičkog ulja iz plastike 1% i 3% (samo Eurodizel) zadovoljavaju standard kvalitete prema svim ispitivanim značajkama, osim što sadrže određen mali udio klora koji se nalazio u pirolitičkom ulju iz plastike. Prethodna istraživanja vezana za pročišćavanje pirolitičkog ulja iz guma pokazala su da je efikasnost uklanjanja klora uz isti maseni omjer otapala i sirovine iznosila 20,3 %.[26] Međutim, pirolitičko ulje iz plastike sadrži znatno veću početnu koncentraciju klora (122 ppm) od one izmjerene u pirolitičkom ulju iz guma (26,3 ppm). Nakon ekstrakcije koncentracija klora bila je 103,3 ppm, što znači da je efikasnost uklanjanja klora iz pirolitičkog ulja iz plastike manja i iznosi 15,3 %. Za efikasniju redukciju koncentracije klora bilo bi potrebno provoditi ekstrakciju pri većem masenom omjeru otapala i sirovine.

Tablica 4.1. Značajke benzina, Eurosuper 95 i smjese 3% PU/ES95

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	ES 95	3% PU/ES 95	U(k=2)Metoda
Kiselost ukupna	mg KOH/g	< 0,1	0,04	0,03	ASTM D 664:2011
Boja i izgled	-		blijedožut, bistar	svjetložut, bistar	Vizualno
Destilacija	-				HRN EN ISO 3405:2011
· Početak	°C		38,1	38,1	HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 5% v/v	°C		48,7		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 10% v/v	°C		51,2	54,4	HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 20% v/v	°C		56,1		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 30% v/v	°C		62,2		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 40% v/v	°C		71,5		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 50% v/v	°C		87,2	96,1	HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 60% v/v	°C		107,2		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 70% v/v	°C		124,5		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 80% v/v	°C		140,2		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 90% v/v	°C		158,5	160,0	HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 95% v/v	°C		172,6		HRN EN ISO 3405:2011
· Kraj	°C	< 210	198,9	201,6	HRN EN ISO 3405:2011
· ostatak	% v/v	< 2	1,1	0,7	HRN EN ISO 3405:2011
· -% (v/v) predestiliranog do 70°C	% v/v	20 - 48	38,4	31,4	HRN EN ISO 3405:2011
· -% (v/v) predestiliranog do 100°C	% v/v	46 - 71	56,4	52,1	HRN EN ISO 3405:2011
· -% (v/v) predestiliranog do 150°C	% v/v	> 75	85,4	83,9	HRN EN ISO 3405:2011
Gustoća pri 15°C	kg/m ³	720 - 775	744,9	745,9	HRN EN ISO 12185:1999
Indeks isparivosti, VLI	-		857		HRN EN 228:2017
Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)	razred	1	1	1	HRN EN ISO 2160:2002
Postojeće smole, količina (isprane otapalom)	mg/100ml	< 5	< 5	< 5	HRN EN ISO 6246:2017
Smole, količina prije ekstrakcije	mg/100ml		1,0	4,0	HRN EN ISO 6246:2017
Tlak para	kPa	45 - 60	58,8	57,0	HRN EN 13016-1:2018
Uzorkovanje naftnih proizvoda	-		07.05.2019.		HRN EN 14275:2013
Namješavanje				10.06.2019.	Vlastita metoda
Ugljikovodici, količina	-				HRN EN 15553:2008
· Aromati, količina	% v/v	< 35,0	33,7	33,4	HRN EN 15553:2008
· Parafini, količina	% v/v		54,4	54,5	HRN EN 15553:2008
· Olefini, količina	% v/v	< 18,0	9,5	9,8	HRN EN 15553:2008
Klor, količina	mg/kg			6,8	ISO 15597:2001
Olovo, količina	mg/L	< 5		< 4,0	HRN EN 13723:2003
Sumpor, količina	mg/kg	< 10,0	4,1	4,6	HRN EN ISO 20846:2011
Određivanje organskih kisikovih spojeva i ukupnog sadržaja organski vezanog kisika	-				HRN EN 13132:2002
· MTBE	% v/v		1,9	1,9	HRN EN 13132:2002
· ETBE	% v/v		0,5	0,4	HRN EN 13132:2002
· Etanol	% v/v		< 0,2	< 0,2	HRN EN 13132:2002
· Ukupni kisik	% m/m		0,42	0,41	HRN EN 13132:2002
Određivanje ukupnih oksigenata i etera s 5 ili više C atoma	-				Vlastita metoda
· Eteri sa 5 ili više C-atoma	% v/v		2,4	2,3	Vlastita metoda
· Ukupni oksigenati	% v/v		2,4	2,3	Vlastita metoda
Benzen, količina	% v/v	< 1	0,47	0,43	HRN EN 238 A1:2005
Istraživački oktanski broj (NMR)	-		90,5	90,5	Vlastita metoda
			Izračunato prema metodi za FCC, koking i reforming benzine.		
Oksidacijska stabilnost	minuta	> 360	> 360	> 360	HRN EN ISO 7536:1994

Tablica 4.2. Značajke eurodizela, smjese 1% PU/eurodizel, smjese 3% PU/eurodizel

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	ED	1% PU/ED	3% PU/ED	U(k=2)	Metoda
Kiselost ukupna	mg KOH/g	< 0,1	0,06	0,08	0,1		ASTM D 664:2011
Boja i izgled	-		žut, bistar	žut, bistar	žut, bistar		Vizualno
Cetanski indeks	-	> 46,0	50,8	51,3	51,6		HRN EN ISO 4264:2018
Destilacija	-						HRN EN ISO 3405:2011
· Početak	°C		169,2	169,1	167,3		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 5% v/v	°C		184,3				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 10% v/v	°C		197,3	197,9	197,1		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 20% v/v	°C		211,2				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 30% v/v	°C		226,0				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 40% v/v	°C		244,0				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 50% v/v	°C		261,1	263,3	263,1		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 60% v/v	°C		280,0				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 70% v/v	°C		298,2				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 80% v/v	°C		315,3				HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 90% v/v	°C		334,2	335,3	334,2		HRN EN ISO 3405:2011
· Predestilirano 95% v/v	°C		346,5				HRN EN ISO 3405:2011
· Kraj	°C		362,4	362,6	362,5		HRN EN ISO 3405:2011
· - 95% (v/v) predestiliranog do	°C	< 360,0		349,0	347,2		HRN EN ISO 3405:2011
· - % (v/v) predestiliranog do 250°C	% v/v	< 65,0	43,8	42,6	42,7		HRN EN ISO 3405:2011
· - % (v/v) predestiliranog do 350°C	% v/v	> 85,0	96,2	95,2	95,8		HRN EN ISO 3405:2011
· ostatak	% v/v		0,3	0,8	0,6		HRN EN ISO 3405:2011
Točka filtrabilnosti	°C	< 0	-6	-6	-6		HRN EN 116:2015
Gustoća pri 15°C	kg/m ³	820,0 - 845,0	833,9	833,7	832,8		HRN EN ISO 12185:1999
Korozivost na bakru (3h pri 50°C)	razred	1	1	1	1		HRN EN ISO 2160:2002
Točka paljenja	°C	> 55,0	62,5	61,5	60,5		HRN EN ISO 2719:2016
Sedimenti, količina	mg/kg	< 24	< 12	< 12	< 12		HRN EN 12662:2014
Viskoznost, kinematička pri 40°C	mm ² /s	2,00 - 4,50	2,514	2,513	2,506		ASTM D 7042:2016
Voda, količina	% m/m	< 0,020	0,007	0,009	0,008		HRN EN ISO 12937:2001
Točka zamućenja	°C			-5	-5		HRN EN ISO 23015:1997
Mazivost WSD	µm	< 460	200	193	185		HRN EN ISO 12156-1:2016
Oksidacijska stabilnost	h	> 20	> 20				HRN EN 15751:2014
Uzorkovanje naftnih proizvoda	-		07.05.2019.				HRN EN 14275:2013
Namješavanje	-			10.6.2019.	10.06.2019.		Vlastita metoda
Električna provodljivost	pS/m	> 50	193	180	173		HRN ISO 6297:1998
· Temperatura goriva (El.provodlj.)	°C		22	20,8	20,8		HRN ISO 6297:1998
Količina koksnog ostatka (od 10%-tnog ostatka destilata)	% m/m		< 0,01	0,02	0,03		HRN EN ISO 10370:2014
Pepeo Oksidni	% m/m		< 0,001	< 0,001	< 0,001		HRN EN ISO 6245:2003
Pepeo Sulfatni	% m/m			< 0,005	< 0,005		HRN ISO 3987:2011
Sumpor, količina	mg/kg	< 10,0	6,7		7,1		HRN EN ISO 20846:2011
Klor, količina	mg/kg			5,0	8,9		ISO 15597:2001
Aromatski ugljikovodici	-						HRN EN 12916:2016
· mono-aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		19,5	19,1	18,9		HRN EN 12916:2016
· di-aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		1,9	2	1,9		HRN EN 12916:2016
· tri+aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		0,4	0,3	0,4		HRN EN 12916:2016
· Policiklički aromatski ugljikovodici	% m/m	< 8,0	2,3	2,3	2,3		HRN EN 12916:2016
· Ukupni aromatski ugljikovodici	% m/m		21,8	21,4	21,2		HRN EN 12916:2016
Metilni esteri masnih kiselina (FAME)	% v/v	< 7,0	5,2				HRN EN 14078:2014
Cetanski broj	-		53,2	53,1	53,3		HRN EN 16715:2015

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je pročistiti pirolitičko ulje iz plastike uz pomoć niskotemperaturnih eutektičkih otapala, a na temelju istraživanja i dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- uspoređujući otapala na bazi kolin klorida, otapalo s etilen glikolom kao donorom vodikove veze (DES2) učinkovitije reducira sadržaj masnih kiselina u pirolitičkom ulju iz plastike, što znači da sastav otapala utječe na efikasnost deacidifikacije
- uspoređujući otapala s etilen glikolom, DES2 i DES3, učinkovitije je otapalo na bazi kalijeva karbonata (DES3)
- utjecaj masenog omjera DES-a i pirolitičkog ulja najviše utječe na efikasnost ekstrakcije pomoću DES1, dok je utjecaj masenog omjera gotovo zanemariv kada se ekstrakcija provodi pomoću DES3
- vrijeme trajanja ekstrakcije ne utječe u velikoj mjeri na efikasnost deacidifikacije, a značajniji porast efikasnosti može se uočiti kada se ekstrakcija provodi 2 sata uz DES1
- porast kiselinskog broja nakon provođenja ekstrakcija 3 sata može biti posljedica ponovnog otapanja slobodnih masnih kiselina u pirolitičkom ulju
- kod višestupnjevite ekstrakcije utjecaj broja stupnjeva je najznačajnije za otapalo DES1 (porast efikasnosti sa porastom stupnjeva), dok se kod DES2 i DES3 nakon drugog stupnja uočava pad efikasnosti
- prilikom ekstrakcije sa višestrukim korištenjem otapala, kapacitet otapala na bazi kalijeva karbonata (DES3) ne mijenja se znatno s porastom broja ciklusa, dok se za ostala dva otapala uočava pad efikasnosti koja je posljedica sve manje pokretačke sile
- prije i poslije ekstrakcije snimljeni su FTIR i ^1H NMR spektri pirolitičkog ulja iz plastike, iz kojih je vidljivo da otapalo i sirovina nisu međusobno mješljivi
- deacidifikacija pirolitičkog ulja iz plastike provedena je u svrhu namješavanja u benzinsku, odnosno dizelsku frakciju
- rezultati analize mješavine benzina s 3% pirolitičkog ulja i dizela s 1% i 3% pirolitičkog ulja zadovoljavaju standarde kvalitete prema svim ispitivanim značajkama, osim količine klora, čija se koncentracija može reducirati ekstrakcijom pri većem masenom omjeru otapala i sirovine

6. LITERATURA

1. T. P. Wagner. *Sustainability and Plastic Waste*. Encyclopedia of Food Security and Sustainability, 588–592
2. Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*. Journal of Environmental Management, 197, 177–198.
3. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review*. Process Safety and Environmental Protection, 102, 822–838
4. <https://chemical-materials.elsevier.com/chemical-manufacturing-excellence/polymer-waste-recycling-over-used-catalysts/> (pristup 19.6.2019.)
5. Wong, S. L., Ngadi, N., Abdullah, T. A. T., & Inuwa, I. M. (2015). *Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 1167–1180.
6. <https://www.pri.org/stories/2018-05-11/burn-it-or-bury-it-europe-ponders-future-plastic-waste-piles> (pristup 19.6.2019.)
7. Fivga, A., & Dimitriou, I. (2018). *Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment*. Energy, 149, 865–874.
8. Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2016). *A review on pyrolysis of plastic wastes*. Energy Conversion and Management, 115, 308–326.
9. <https://bestonpyrolysisplant.com/plastic-pyrolysis-plant-cost/> (pristup 19.6.2019.)
10. <http://biofuelsacademy.org/index.html%3Fp=664.html> (pristup 15.5.2019.)
11. Lee, K.-H. (2009). *Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1-2), 372–379.
12. <https://medium.com/@juliage123456/how-waste-plastic-pyrolysis-plant-works-bf1886e28f30> (pristup 18.5.2019.)
13. <https://www.quora.com/Whats-a-Pyrolysis-plant-and-what-is-the-Pyrolysis-process> (pristup 19.6.2019.)
14. Cleetus, C., Thomas, S., & Varghese, S. (2013). *Synthesis of Petroleum-Based Fuel from Waste Plastics and Performance Analysis in a CI Engine*. Journal of Energy, 2013, 1–10.

15. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review*. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822–838
16. Owusu, P. A., Banadda, N., Zziwa, A., Seay, J., & Kiggundu, N. (2018). *Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 285–293.
17. Kalargaris, I., Tian, G., & Gu, S. (2017). *Investigation on the long-term effects of plastic pyrolysis oil usage in a diesel engine*. *Energy Procedia*, 142, 49–54.
18. Kalargaris, I., Tian, G., & Gu, S. (2017). *Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil*. *Fuel Processing Technology*, 157, 108–115.
19. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). *Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 239–252.
20. Sander, A. (2011). *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu 1.dio Toplinski separacijski procesi (Interna skripta)*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
21. Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jerome F. (2012). *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications*. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
22. Gaurina Srček, V. (2014). *Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene*. *Kemija U Industriji*, 63(5–6).
23. Sander, A. (2013.). *Ionske kapljevine u službi zelene kemije*. *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 33(3-4), 127-129.
24. Zaira Maugeri, M. Sc., (2014). *Deep Eutectic Solvents: Properties and Biocatalytic Applications*. RWTH Aachen., 3-11.
25. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Eutektik> (pristup 26.5.2019.)
26. Lekić, A., (2018). *Ekstrakcijska desulfurizacija i denitrifikacija piro ulja iz otpadnih guma*. Diplomski rad, Zagreb.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Nikolina Nascimento Mrakovčić

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje:

- 2017. –
Diplomski studij: Kemijsko inženjerstvo
(modul: kemijsko-procesno inženjerstvo)
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

- 2014. – 2017.
Preddiplomski studij: Kemijsko inženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

- 2010.-2014.
Gimnazija Andrije Mohorovičića Rijeka, Rijeka
prirodoslovno matematički smjer