

# Desulfurizacija pirolitičkog ulja iz otpadnih guma

---

Posedi, Tina

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:149:567325>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tina Posedi

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tina Posedi

**DESULFURIZACIJA PIROLITIČKOG ULJA IZ OTPADNIH  
GUMA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

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

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardun

dr.sc. Maja Fabulić Ruszkowski

Zagreb, rujan 2019.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu te u Laboratoriju za ispitivanje nafte i naftnih proizvoda, Centralnog ispitnog laboratorija, u Razvoju rafinerija i marketinga, Rafinerije i marketing, INA Industrija nafte d.d.

## **Zahvala**

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Aleksandri Sander na odabiru teme, pomoći i podršci tijekom izrade i pisanja diplomskog rada. Također, zahvaljujem asistentici Ani Petračić za pripravu korištenih otapala.*

*Veliko hvala djelatnicima CIL-a na pruženoj pomoći tijekom provedbe eksperimenta. Posebno zahvaljujem dr. sc. Maji Fabulić Ruszkowski za stručno vođenje za vrijeme izvedbe rada.*

*Na kraju zahvaljujem svojoj obitelji, dečku i prijateljima na potpori i strpljenju koje su mi pružili za vrijeme mojih studentskih dana.*

## *DESULFURIZACIJA PIROLITIČKOG ULJA OD OTPADNIH GUMA*

### **SAŽETAK**

Revidirana Direktiva o obnovljivim izvorima energije, tzv. RED 2 Direktiva 2018/2001 jedna je od ključnih direktiva iz paketa Čiste energije. Ona je u Republici Hrvatskoj na snagu stupila 24.12.2018. s obvezujućim ciljem korištenja minimalno 32 % energije iz obnovljivih izvora u 2030. g.

S obzirom na visoko postavljene ciljeve, naftna industrija primorana je tražiti nove oblike obnovljivih izvora energije koje će biti moguće koristiti u motornim vozilima. Jedno od mogućih rješenja je iskorištenje otpadnih guma koje predstavljaju najveći problem u automobilskom sektoru jer se ne odlažu ispravno. Gume su izvor energije visoke kvalitete te je razvijeno nekoliko metoda za to iskorištenje. Jedna od tih metoda je piroliza kojom se kao produkt, uz čađu i plin, dobiva pirolitičko ulje. Ulje sadrži visok udio sumpora, dušika, klora i čađe zbog čega ga je, prije upotrebe potrebno pročistiti. Reduciranje sadržaja dušika, klora i smanjenje kiselinskog broja provodi se ekstrakcijom niskotemperaturnim eutektičkim otapalima. U radu je provedeno uklanjanje sumpora korištenjem sumporne, octene i mravlje kiseline te vodikovog peroksida uz adsorpciju različitim adsorbensima. Korištenjem sumporne kiseline smanjio se udio sumpora u pirolitičkom ulju, dok je uz naknadnu adsorpciju došlo do povećanja sumporovih spojeva. Najefikasnijim se pokazao HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4. Taj uzorak je rasfrakcioniran te je laka frakcija (<170 °C) namješana u benzinsko gorivo, a srednja frakcija (170-360 °C) u dizelsko gorivo. Dobivena goriva su okarakterizirana.

Provedeni eksperimenti i dobiveni rezultati čine temelj za daljnja ispitivanja s ciljem što većeg iskorištenja otpada u svrhu dobivanja goriva iz obnovljivih izvora energije.

**Ključne riječi:** biogorivo iz otpada, desulfurizacija, otpadne gume, pirolitičko ulje

## *DESULFURIZATION OF WASTE TIRES PYROLYTIC OIL*

### **SUMMARY**

Renewable Energy Directive, so called RED II 2018/2001 is one of the key directives of the Clean Energy package. It was put into effect in the Republic of Croatia on December 24th, 2018. By signing it, Croatia became obliged to use minimally 32% of renewable energy by 2030. Due to such ambitious objectives, the oil industry is bound to find new sources of renewable energy that can be used in motor vehicles. One of the possible solutions is using waste tires, which presents the biggest problem in the auto industry because they are not disposed properly. Tires are a source of high-quality energy and several methods have been devised to use them. One of such methods is pyrolysis. Besides carbon black and gas, pyrolysis oil is also a product of pyrolysis. This oil has high content of sulphur, nitrogen, chlorine and carbon black and has to be purified before it can be used. Reduction of nitrogen and chlorine and decrease of acid number is done by extraction with deep eutectic solvents. For the purpose of this thesis, removal of sulphur, was conducted by using acetic and formic acid and hydrogen peroxide with adsorption with different adsorbents. By using sulphuric acid, the level of sulphur in pyrolysis oil was decreased, while subsequent adsorption led to increase of the level of sulphur compounds. HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4 proved to be the most efficient, therefore this sample was fractioned and the fraction with boiling point lower than 170 °C was mixed into petrol fuel, while the fraction with boiling point between 170 and 360 °C was mixed into diesel fuel. The given fuels were characterized.

Conducted experiments and given results provide basis for further research with the aim of the biggest possible usage of waste for the purposes of obtaining fuel from renewable energy sources.

**Key words:** biofuels, desulfurization, waste tires, pyrolytic oil

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Svojstva i upotreba gume .....	3
2.2. Piroliza .....	5
2.3. Pirolitičko ulje .....	6
2.4. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina .....	11
2.5. Niskotemperaturna eutektička otapala .....	13
2.6. Ekstrakcijska desulfurizacija .....	14
2.7. Adsorpcija.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1. Cilj.....	17
3.2. Materijali .....	17
3.3. Priprema niskotemperaturnog eutektičkog otapala.....	17
3.4. Oksidacijska desulfurizacija pomoću H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uz adsorpciju bentonitom i kalcijevim oksidom.....	18
3.5. Ekstrakcija prodestiliranog pirolitičkog ulja uz desulfurizaciju s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i adsorpciju bentonitom i CaO .....	20
3.6. Oksidacijska desulfurizacija pomoću octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid....	21
3.7. Oksidacijska desulfurizacija pomoću H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	23
3.8. Adsorpcija uz T3.....	23
3.9. Ekstrakcijska desulfurizacija uz DES 2 .....	24
3.10. Destilacija pirolitičkog ulja i uzoraka.....	25
3.11. Namiješavanje frakcija u benzin i dizel .....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	26
4.1. Oksidacijska desulfurizacija pomoću H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uz adsorpciju bentonitom i kalcijevim oksidom.....	26
4.2. Ekstrakcija prodestiliranog pirolitičkog ulja uz desulfurizaciju s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i adsorpciju bentonitom i CaO .....	27
4.3. Oksidacijska desulfurizacija pomoću octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid....	29
4.4. Oksidacijska desulfurizacija uz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	30



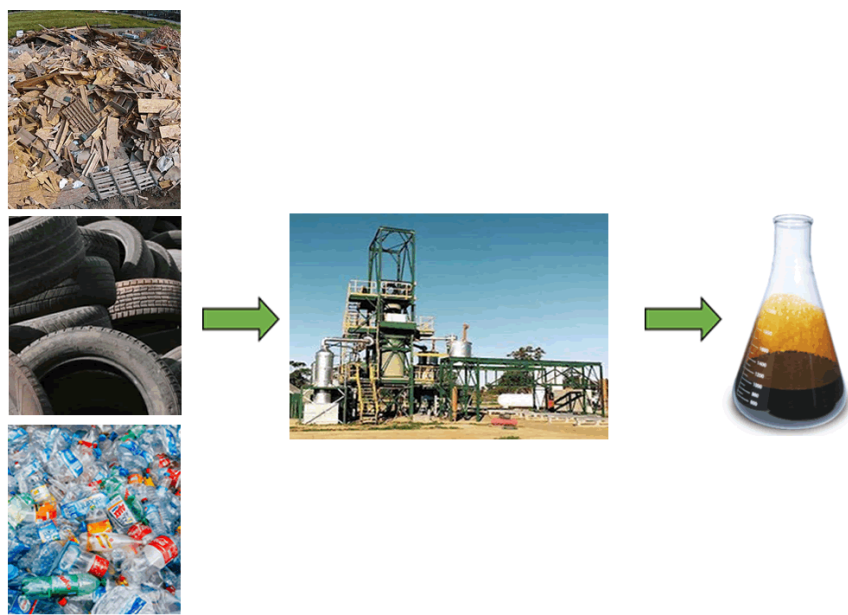
4.5.	Adsorpcija uz T3.....	31
4.6.	Ekstrakcijska desulfurizacija uz DES 2 .....	32
4.7.	Destilacija uzoraka pirolitičkog ulja .....	34
4.8.	Namiješavanje frakcija u benzin i dizel .....	36
5.	ZAKLJUČAK.....	39
6.	LITERATURA .....	40
7.	ŽIVOTOPIS.....	43

## 1. UVOD

U današnjem industrijaliziranom svijetu najveći problem predstavlja onečišćenje okoliša i njegova zaštita. Korištenjem obnovljivih izvora za proizvodnju goriva uvelike bi se smanjila upotreba fosilnih goriva, koja su štetna za okoliš. Jedan od načina je korištenje pirolitičkog ulja od guma kao dodatak konvencionalnom dizelskom gorivu. Dinamičniji način života pridonosi razvoju prometa čime se povećava broj automobila, što je direktno povezano s povećanjem proizvodnje i upotrebe guma. Godišnja proizvodnja otpadnih guma u Sjevernoj Americi procjenjuje se na 2,5 milijuna tona, dok se u Europskoj uniji taj broj kreće oko 2 milijuna tona. [1] Gume su sastavljene od kaučuka (prirodna guma) i sintetičkih guma, metalnih žica, ugljika, dušika, sumporovih spojeva i različitih aditiva koji poboljšavaju njihova svojstva. Sumpor djeluje kao sredstvo za umrežavanje (proces vulkanizacije) čime se poboljšava mehanička čvrstoća gume. Upravo to unakrsno umrežavanje otežava ponovno korištenje upotrijebljenih guma. U prošlosti su se otpadne gume koristile kao goriva zbog visoke kalorijske vrijednosti (dugi ugljikovodični lanci) u cementnim industrijama. Zbog strogih ograničenja vezanih za emisije štetnih plinova u okoliš, ovaj način upotrebe otpadnih guma je reduciran. Više od 65 % otpadnih guma jednostavno se odlaže u okoliš. Takva odlagališta zauzimaju veliki prostor te su izvor nečistoća. Osim toga, kod otvorenog odlagališta uvijek postoji šansa za požar. [2] Manje od 30% ukupne mase otpadnih guma može se ponovno upotrijebiti ili reciklirati za druge namjene poput gumiranog asfalta za autoceste ili podloge za izradu igrališta i sportskih terena. [3] Alternativni način za iskorištenje otpadnih guma je piroliza. To je proces termičke razgradnje pri visokim temperaturama bez prisustva kisika. Pirolizom gume nastaju proizvodi kategorizirani u tri grupe: pirolitičko ulje, plin i čađa. Pirolitičko ulje sastoji se od organskih spojeva C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> s kaloričnom vrijednosti oko 42 MJ/kg. Usprkos visokoj energetske vrijednosti, ne mogu se upotrebljavati zbog visokog sadržaja sumpora, otprilike 0,7-1,7 %. Uz to, pirolitičko ulje uglavnom se sastoji od zasićenih, nezasićenih ugljikovodika, zasićenih i nezasićenih naftena, aromatskih ugljikovodika i aromatskih heterocikličkih spojeva. Ono je tamno smeđe ili crne boje srednje viskoznosti. Spojevi sumpora u obliku policikličkih aromatskih ugljikovodika su kancerogeni te mogu uzrokovati koroziju ili začepljenje motora.

Sadržaj sumpora u ulju može se regulirati tijekom proizvodnje samog ulja, odnosno procesom pirolize pri različitim uvjetima temperature i dodatkom aditiva (CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH). Također,

sumpor se može ukloniti i nakon što je ulje proizvedeno oksidacijskom desulfurizacijom. Ova metoda podrazumijeva tretiranje ulja kiselinama, poput sumporne, octene, mravlje kiseline i vodikovog peroksida uz mogućnost adsorpcije pomoću bentonita kao adsorbensa uz kalcijev oksid. Pročišćeno pirolitičko ulje destilacijom se može rasfrakcionirati na 3 frakcije, gornju (>360 °C), srednju (170-360 °C) i donju (<70 °C), pri čemu vrelišta srednje frakcije odgovaraju području vrelišta dizelskog goriva. Svrha pročišćavanja je upravo dobivanje čiste srednje frakcije koja se može pomiješati s dizelskim gorivom. Na taj se način dobiva biogorivo koje je pogodno za upotrebu. Time su iskorištene otpadne gume, očuvan okoliš i proizvedeno gorivo na biosnovi koje je ekološki prihvatljivo. [4]



*Slika 1 Iskorištavanje otpada za proizvodnju goriva*

U ovom je radu istražena mogućnost redukcije sadržaja sumporovih spojeva u pirolitičkom ulju iz otpadnih guma, procesom oksidacijske desulfurizacije. Pročišćeno je ulje nakon frakcioniranja, dodano u maloj koncentraciji (1 i 3 %) u Eurosuper 95 i Eurodizel te su dobivene mješavine okarakterizirane.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Svojstva i upotreba gume

Guma je najpoznatiji polimerni materijal iz skupine elastomera. Dobiva se procesom vulkanizacije kaučuka. Pokazuje veliku elastičnost te je izuzetno mehanički čvrsta i žilava. Najveći dio svjetske proizvodnje guma (70 %) sadržan je u pneumaticima i zračnicama za različita prometna vozila. [5] Sastav gume može se općenito podijeliti na organski i anorganski materijal. Organski dio sastoji se od hlapivih spojeva (58,8 %) i čađe (27,7 %), dok anorganski dio čini čelik od 9,6 %. Glavne komponente svake gume su elastomeri koji mogu biti prirodni kaučuk (NR) i/ili sintetske gume poput stiren-butadien-kaučuka (SBR), butadien-kaučuka (BR) i etilen-propilen-diena (EPDM). Općeniti sastav iskorištenih guma prikazan je tablicom 1. Osim njih u proizvodnji gume, dodaje se čađa te drugi aditivi i plastifikatori za poboljšanje mehaničkih svojstava. Kao sredstvo za vulkanizaciju (umrežavanje) koriste se sumpor ili peroksid. Ovisno o primjeni i svojstvima dobivenog produkta sastojci se dodaju u različitim omjerima. [2]

*Tablica 1 Sastav otpadne gume (maseni %) [6]*

C	87
H	7,8
N	0,3
S	0,8
O	1,9
Fe	15,4
H <sub>2</sub> O	0,7
pepeo	2,2
kalorična vrijednost (Mj/kg)	36,84

Trenutni načini zbrinjavanja otpadnih guma uključuju odlagališta na otvorenome, usitnjavanje i korištenje u obliku drugih proizvoda, spaljivanje i pirolizu. Oko 50 % otpadnih guma ostavlja se na otvorenim odlagalištima u svakoj državi. Ona predstavljaju opasnost za okoliš i ljude u okolini jer su izvor onečišćenja te uvijek postoji opasnost od požara. Zarobljavanjem kišnice unutar

deponija guma, ona postaju idealna mjesta za razmnožavanje insekata. Idući način upotrebe otpadnih guma je usitnjavanje. Kod te metode, gume se režu na sitne komadiće koji svoju primjenu pronalaze za gumene blokove za dječja igrališta, za gumene proizvode niske kvalitete te za proizvodnju asfalta. Ta metoda je trenutno najučinkovitije rješenje za recikliranje otpadne gume bez stvaranja novog onečišćenja.



*Slika 2 Upotreba otpadne gume: cementna industrija, otvorena odlagališta, gumene podloge, piroliza*

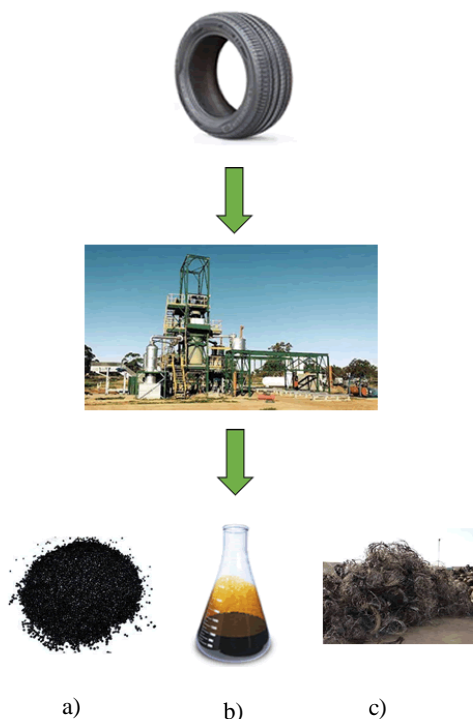
Ukoliko se gume propisno spaljuju, može se generirati električna energija. Međutim, ova metoda zahtjeva visoke investicijske troškove te je i dalje izvor onečišćenja okoliša. Toplinski oporavak u cementnim pećima i elektranama je važan put za odlaganje otpadnih guma pri čemu zakonodavci mogu i moraju inzistirati na obnavljanju emisijskih sustava određenih korisnika. Kako su gume izvor energije visoke kvalitete zbog svog sastava, mogu se koristiti kao alternativno gorivo u pećima. U Velikoj Britaniji, energija dobivena iz rabljenih guma iznosi približno 27 %, dok se u drugim europskim državama poput Finske, Austrije, Švedske i Njemačke taj postotak kreće između 50 i 80. Energetska vrijednost gume veća je u usporedbi s tradicionalnim gorivima na ugljen, stoga postoji veliki potencijal za dobivanje energije iz rabljenih guma. To je mogući put za rješavanje

problema vezanih uz otvorena odlagališta te isto tako moguća zamjena za redovita goriva i smanjenje njihove potrošnje. [7]

## 2.2. Piroliza

Piroliza je termička razgradnja materijala pri visokim temperaturama bez prisutnosti kisika. To je ireverzibilan proces pri kojem dolazi do promjene kemijskih svojstava materijala. Zbivaju se endotermne reakcije cijepanja jedne ili više kovalentnih veza ugljik – ugljik pri čemu nastaje veći broj manjih molekula. Paralelno tim reakcijama dolazi do cijepanja veza ugljik – vodik. [8]

Sam proces pirolize otpadnih guma započinje grijanjem komada guma u reaktoru bez kisika uz izvor topline. Tu dolazi do mekšanja gume i razgradnje velikih polimernih lanaca u manje molekule, koje mogu ispariti i izaći iz reaktora. Te plinove moguće je iskoristiti za dobivanje energije, ili ih kondenzirati i na taj način dobiti pirolitičko ulje. Ostatak sastava gume, koji ne isparava, izdvaja se kao kruti otpad (cca 40 % mase gume).



*Slika 3 Produkti pirolize otpadne gume a) čađa b) pirolitičko ulje c) metalne žice*

Slikom 3 prikazana su tri osnovna produkta pirolize otpadnih guma; ulje, čađa i izdvojene metalne žice. Pri pravilno provedenim uvjetima, piroliza je čisti proces bez ikakvih štetnih emisija u okoliš. Uočeno je da kod provođenja pirolize otpadnih guma s različitim brzinama zagrijavanja, do termičke razgradnje dolazi u rasponu temperatura od 200 do 550 °C, pri čemu se proces odvija u tri faze. Prva faza je dekompozicija ulja, omekšivača i aditiva u temperaturnom intervalu od 200 do 325 °C. Slijedeća faza između 325 i 400 °C uključuje dekompoziciju prirodne gume, dok se u posljednjoj fazi razgrađuju sintetske gume (polibutadien i polibutadienstiren) pri 400 do 550 °C. Što su temperature više, to se kao glavni produkt dobiva sintetski plin, smjesa vodika i ugljikovog monoksida. Osim temperatura, na postotak dobivenih produkata utječe i odabir reaktora za provedbu pirolize. U reaktorima s fluidiziranim slojem 43 do 65 % ulja, a u reaktorima s nepokretnim slojem 57 do 60 %. [2]

Dobiveno pirolitičko ulje i sintezni plin, mogu se koristiti kao biogoriva zasebno ili kao aditivi za sirovu naftu ili kemijske proizvode. Čvrsti ostatak, tj. čađa može se koristiti dalje u proizvodnji gume (dodaje se gumenim smjesama kao punilo), u obliku aktivnog ugljena ili kao bezdimno gorivo. Uljna frakcija ima veliku primjenu zbog mogućnosti lakog skladištenja i transporta. [9]

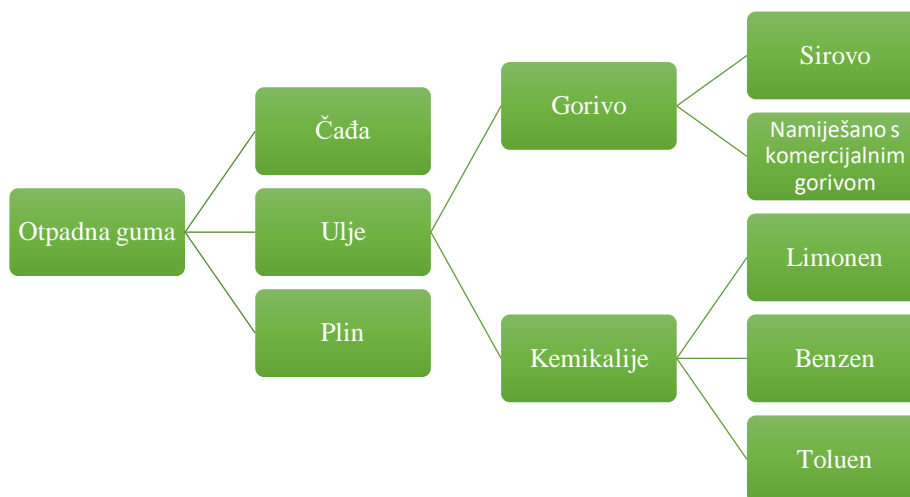
### 2.3. Pirolitičko ulje

Pirolitičko ulje tekući je produkt procesa pirolize. Na prvi pogled sastoji se od dvije osnovne kapljevite komponente. Jedna je žućkasto smeđe boje, dok je druga tamnija pomiješana s česticama čađe. Što se tiče sastava pirolitičkog ulja, ono je složena mješavina različitih spojeva među kojima prevladavaju aromatski spojevi. Točan sastav ovisi o sastavu i svojstvima gume iz koje je ulje dobiveno te o uvjetima pri kojima je provedena piroliza. U slučaju da se radi o stiren-butadienskom kaučuku, sastav pirolitičkog ulja prikazan je tablicom 2. [10]

Zbog svojeg sastava i svojstava pirolitičko ulje iz otpadnih guma može se koristiti kao gorivo, što je prikazanom slikom 4.

Tablica 2 Komponente prisutne u pirolitičkom ulju

Alkani	Alkeni	Aromati	Alkoholi
dekani	propen	benzen	fenol
undekani	buten	toluen	3-metilfenol
dodekani	1-penten	etilbenzen	2-etil-1-hexanol
tridekani	1,4-pentadien	ksilen	
oktadekani	izopren	stiren	
	okten	naftalen	
		penantren	
		antracen	



Slika 4 Mogućnosti upotrebe produkata pirolize otpadne gume [10]

Kapljeviti produkti pirolize mogu se s obzirom na vrelište podijeliti na tri frakcije. To su laka/svijetla frakcija (45-205 °C), srednja (205-300 °C) i teška frakcija (>300 °C). Područje vrelišta pirolitičkog ulja nalazi se između 70 i 380 °C. Ukoliko se ono prodestilira dobiva se oko 40 % ulja s vrelištem između 70 i 210 °C, dok je preostalih 60 % između 150 i 380 °C. Prva, lakša frakcija slična je komercijalnom dizelskom gorivu, dok je druga sličnija benzinskom gorivu. Kalorijska vrijednost pirolitičkog ulja je oko 40 MJ/kg, zbog čega se ono može direktno koristiti kao gorivo, ili se namiješati u postojeću benzinsku/dizelsku frakciju. Direktna upotreba moguća je u elektranama, proizvodnji čelika ili keramike.[10] Baskovic i suradnici otkrili su da se čisto



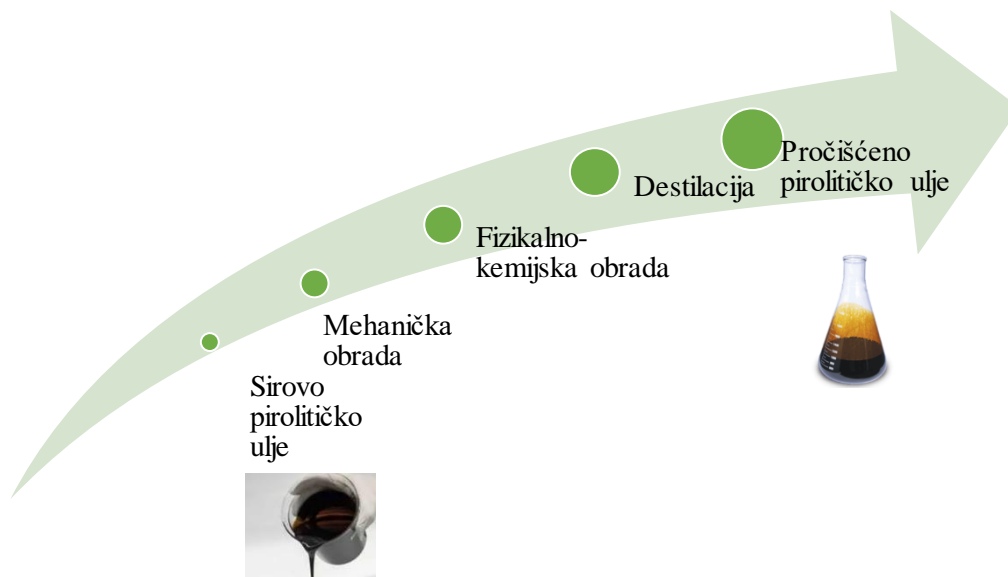
pirolitičko ulje može ubrizgati u moderan dizelski motor, no postignuto je loše izgaranje, zbog čega se ovakva direktna upotreba izbjegava. Upravo su zato Islam i suradnici preporučili mješavine pirolitičkog ulja s komercijalnim dizel gorivom. Smjesa pirolitičkog ulja i 10 % dizelskog goriva dala je zadovoljavajuće rezultate. [11]

Utvrđeno je da su gustoća i sadržaj sumpora kod ulja nešto viši nego li kod dizelskog goriva, ali su ostala svojstva (viskoznost, ukupna toplinska vrijednost) i destilacijska krivulja vrlo blizu dizelskog goriva. [7] Usporedba svojstava dizelskog goriva i sirovog pirolitičkog ulja iz otpadnih guma prikazana je u tablici 3.

*Tablica 3 Usporedba svojstava pirolitičkog ulja iz otpadnih guma i dizelskog goriva [12]*

Svojstvo	Pirolitičko ulje	Dizelsko gorivo	
<b>Gustoća (15 °C), kg/m<sup>3</sup></b>	935	830	
<b>Kinematička viskoznost (40 °C), m<sup>2</sup>/S</b>	3,2	2	
<b>Toplinska vrijednost, MJ/kg</b>	42,83	46,5	
<b>Temperatura zapaljenja, °C</b>	43	50	
<b>Temperatura gorenja, °C</b>	50	56	
<b>Maseni udio sumpora, %</b>	0,95	0,045	
<b>Udio pepela, %</b>	0,31	0,01	
<b>Udio ugljika, %</b>	2,14	0,35	
<b>Udio aromatskih spojeva, %</b>	64	26	
<b>Temperatura destilacije, °C</b>	<b>Točka vrenja</b>	70	198,5
	<b>10 %</b>	114,5	240,5
	<b>50 %</b>	296,1	278,5
	<b>90 %</b>	386,4	330,5
	<b>Kraj destilacije</b>	388,7	344

Glavna razlika između pirolitičkog ulja i dizelske frakcije je u koncentraciji nečistoća, posebno dušika, pepela i sumpora. Također, veći je i udio ugljika što je posljedica većeg udjela čađe i organskih molekula. Kako bi se ulje moglo upotrebljavati kao gorivo potrebno ga je pročistiti od spomenutih nečistoća i reducirati udio sumpora, dušika i klora na minimum. Shema procesa pročišćavanja prikazana je slikom 5.



*Slika 5 Shema prerade sirovog pirolitičkog ulja [13]*

Prema literaturnim podacima maseni udio sumpora u pirolitičkom ulju iz guma kreće se između 0,7 i 1,7 %. Taj podatak je logičan, jer se sumpor koristi u procesu vulkanizacija kao sredstvo za umrežavanje. Najmanja koncentracija sumpora za vulkanizaciju je između 0,1 i 0,5 %, dok je najveća 32 %. Sumpor je u ulju vezan za aromatske spojeve što dodatno otežava njegovo uklanjanje te ga to čini toksičnijim za ljude i okoliš. Koncentracija halogenih elemenata (fluor i klor) znatno je manja od koncentracije sumpora i dušika, te također ovise o temperaturi pri kojoj je proveden proces pirolize. [14]

Kako su sumporovi i dušikovi spojevi štetni za okoliš, dopuštene količine tih spojeva u gorivima regulirane su zakonom. Tako u SAD-u količina sumpora u gorivu ne smije premašiti 15 mg/kg, dok u zemljama članicama Europske Unije ta vrijednost iznosi 10 mg/kg. [15] Granične vrijednosti sastava i značajke kvalitete dizelskog goriva za upotrebu u vozilima s motorima s unutarnjim izgaranjem za Republiku Hrvatsku prikazane su tablicom 4. [16]

Za uklanjanje sumporovih spojeva iz goriva najčešće se koristi hidrodesulfurizacija (HDS). Tim procesom se pomoću vodika sumporovi spojevi prevode u sumporovodik ( $H_2S$ ) kojeg je lako izdvojiti iz goriva zbog niskog vrelišta. Kako se koriste velike količine vodika, koji ima visoku cijenu na tržištu, ova metoda je poprilično skupa. Uz to, koriste se skupi katalizatori poput Ni-Mo/ $Al_2O_3$  ili Co-Mo/ $Al_2O_3$ . Dodatan nedostatak HDS-a je to što je on učinkovit za uklanjanje

alifatskih sumporovih spojeva, dok je uklanjanje aromatskih sumporovih spojeva otežano zbog steričkih smetnji. Zbog spomenutih razloga uz sve strože zakone vezane za sadržaj sumpora u gorivu razvijaju se alternativne metode desulfurizacije te se istražuje mogućnost njihove upotrebe u industriji. Neke od tih metoda prikazane su u tablici 5. [17]

Tablica 4 Propisane vrijednosti sastava dizelskog goriva u RH [16]

Sastavnica i značajka kvalitete	Jedinica	Granične vrijednosti	
		najmanje	najviše
<b>cetanski broj</b>		51,0	
<b>gustoća kod 15°C</b>	kg/m <sup>3</sup>	-	845,0
<b>destilacija:</b>			
<b>-95 % (v/v) prodestiliranog do:</b>	°C	-	360,0
<b>policiklički aromatski ugljikovodici</b>	% m/m	-	8,0
<b>Količina sumpora</b>	mg/kg	-	10,0

Desulfurizaciju je moguće provesti tijekom provedbe procesa pirolize ili nakon procesa. Većinom korišteni aditivi za skidanje sumpora tijekom pirolize su natrijev karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), zeoliti, kalcijev oksid (CaO) i natrijev hidroksid (NaOH).

Oksidacijska desulfurizacija može se provesti u blagim uvjetima i imati veću učinkovitost od hidrodesulfurizacije. U procesu oksidacijske desulfurizacije spojevi koji sadrže sumpor prevode se u odgovarajuće sulfokside, a zatim u sulfone. To su polarne molekule koje se mogu ukloniti ekstrakcijom ili adsorpcijom. [18] Eterigho i suradnici [19] koristili su sumpornu kiselinu i natrijev hidroksid za poboljšanje kvalitete ulja. Utvrđeno je da se smanjila viskoznost i sadržaj sumpora te povisila točka paljenja. Oksidacijska desulfurizacija u posljednje vrijeme često je istraživana metoda, tako da su osim sumporne isprobane i druge kiseline poput octene (CH<sub>3</sub>COOH) i mravlje (HCOOH) u kombinaciji s vodikovim peroksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Tablica 5 Opis alternativnih metoda desulfurizacije [17]

Metoda	Karakteristike procesa
Adsorpcijska desulfurizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• adsorbensi: aktivni ugljen, zeoliti, cirkonij, silika gela i glinica</li> <li>• povišena temperatura, atmosferski tlak</li> </ul>
Biodesulfurizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mikroorganizmi koji metaboliziraju aromatske sumporove spojeve kao izvor energije; stvara se oksidativna ili reduktivna C-S veza</li> <li>• slaba topivost katalizatora u sirovini</li> </ul>
Oksidativna desulfurizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• oksidacija S komponenata sumpornom, mravljom ili octenom kiselinom uz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do sulfoksida i sulfona</li> <li>• velika količina otpada (zaostali talog)</li> </ul>
Ekstrakcijska desulfurizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• blagi uvjeti provedbe ekstrakcije <ul style="list-style-type: none"> <li>• problem s pronalaskom odgovarajućeg otapala</li> </ul> </li> </ul>
Desulfurizacija alkilacijom	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C alkilacija- tiofeni su zbog svoje aromatičnosti podložni kiselu kataliziranoj alkilaciji olefinima, nastali spojevi imaju više T<sub>v</sub> te ih je lakše odvojiti destilacijom</li> <li>• S alkilacija- tiofeni reagiraju s CH<sub>3</sub>I te nastaju S- metalizirane sulfonijeve soli koje se talože na dno, dolazi do alkilacije i komponenata koje ne sadrže sumpor</li> </ul>
Klorinoliza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cijepanje C-S i S-S veza, organski sulfati se kloriraju i nastaju organski i sulfatni kloridi koji se ispiru vodom</li> <li>• brza reakcija, blagi uvjeti tlaka i temperature</li> <li>• rizici za okoliš zbog korištenja klora</li> </ul>
Desulfurizacija kritičnom vodom	<ul style="list-style-type: none"> <li>• alifatski spojevi bogati sumporom u prisutnosti vode u superkritičnom stanju (<math>p=25</math> MPa, <math>T=400^{\circ}\text{C}</math>) prelaze u talog i oslobađa se vodik</li> <li>• nužan drugi stupanj desulfurizacije uz generirani vodik</li> </ul>

## 2.4. Ekstrakcija kapljevina – kapljevina

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces kojim se jedna ili više komponenata uklanjaju iz čvrste ili kapljevite smjese, uz pomoć selektivnog otapala. S obzirom na agregatno stanje početne smjese, ekstrakcija može biti kapljevina-kapljevina ili ekstrakcija krutina-kapljevina (slika 6).



Slika 6 Ekstrakcija kapljevina-kapljevina i kapljevina-krutina

Ekstrakcija se koristi u slučajevima kada destilaciju nije moguće provesti, odnosno kada je potrebno izdvojiti anorganske tvari iz organskih ili vodenih otopina, za izdvajanje komponenata niskih koncentracija, za odvajanje azeotropa 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). Glavni nedostatak tog procesa je odabir pogodnog otapala, zato što ono mora zadovoljiti niz kriterija:

- 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

Zbog navedenih kriterija, sve se veća pažnja pridaje odabiru pogodnog otapala. Tako je došlo do razvoja "novih" otapala, ionskih kapljevine i niskotemperaturnih eutektskih otapala.

## 2.5. Niskotemperaturna eutektska otapala

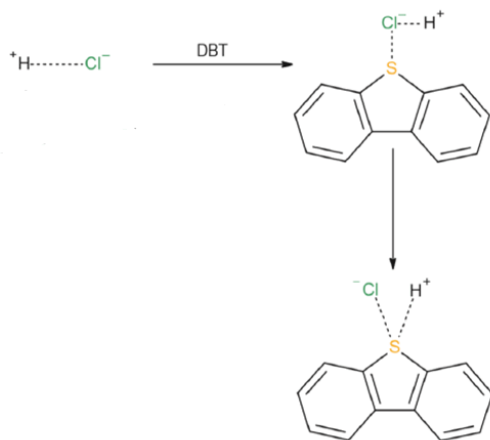
Niskotemperaturna eutektska otapala su otopine koje karakterizira niža točka tališta od tališta polaznih komponenata. Takvo niže talište posljedica je interakcija između tvari koje čine otopinu (vodikove veze). Eutektska otapala sadrže sol, koja je akceptor vodikove veze i otapalo, koje je donor vodikove veze. Najčešća sol koja se koristi je kolin-klorin, kvarterna amonijeva sol, koja se koristi kao aditiv pilećoj hrani. Kao otapala najčešće korištena su glicerol i etilen-glikol. [20]

Eutektska otapala smatraju se ekološki prihvatljivim otapalima jer su jeftina, lako dostupna, neotrovna i biorazgradiva. Mali broj otapala na području kemije ispunjava ove kriterije, pa je zato njihova primjena u procesima koji se odvijaju u prisustvu otapala sve veća. Imaju slična fizikalno-kemijska svojstva kao klasične ionske kapljevine. U usporedbi s tradicionalnim organskim, nisu ni hlapiva ni zapaljiva, što je velika prednost kod skladištenja.

Jedan od glavnih problema ovih vrsta otapala je njihova viskoznost, što ovisi o omjeru soli i otapala te o samoj vrsti otapala. Većina niskotemperaturnih eutektskih otapala je pri sobnoj temperaturi jako viskozna, što je posljedica snažnih vodikovih veza između molekula. Posljedica velike viskoznosti je mala ionska vodljivost, koja se može povećati dodatkom veće količine soli u otapalo. Bitno svojstvo ovih otapala je pH vrijednost, iz razloga što se otopine s visokim ili niskim pH ne mogu smatrati ekološki prihvatljivim radi posebnih uvjeta skladištenja.

Eutektska otapala svoju primjenu pronalaze i u separaciji plinova jer imaju dobru sposobnost otapanja ugljikova dioksida, CO<sub>2</sub>. Uz to, imaju sposobnost otapanja metalnih oksida zbog čega se koriste i u procesima recikliranja metala. [21]

Također, zbog velikog kapaciteta otapanja, zbog stvaranja vodikovih veza, svoju primjenjivost pronašla su kod pročišćavanja pirolitičkog ulja. Dobar primjer za to je jedan od najzastupljenijih organosumpornih spojeva u pirolitičkom ulju, dibenzotiofen (DBT). Vodikova veza između donora (H<sup>+</sup>) i akceptora (Cl<sup>-</sup>) se u prisutnosti organskog spoja koji sadrži sumpor razara. Uzrok tome su interakcije između vodikovog atoma donora vodikove veze i atoma sumpora u dibenzotiofenu.



Slika 7 Predloženi mehanizam ekstrakcije DBT uz DES [22]

Predloženi mehanizam ekstrakcije DBT pomoću eutektičkog otapala prikazan je slikom 7. Djelovanjem vodikove veze niskotemperaturnog eutektičkog otapala, dolazi do interakcija između akceptora vodikove veze i sumpora u molekuli DBT-a te u konačnici jačanja tih interakcija naspram onih s donorom. [22]

## 2.6. Ekstrakcijska desulfurizacija

U procesu ekstrakcijske desulfurizacije miješa se sirovo ili rasfrakcionirano pirolitičko ulje sa sekundarnim otapalom. Sumpor i njegovi spojevi ekstrahiraju se u ekstraktnu fazu zbog bolje topljivosti u toj fazi. Reakcijska smjesa se u separatoru razdvaja na pročišćeno gorivo i ekstraktnu fazu. Iz ekstraktne faze se procesom destilacije uklanjaju sumporovi spojevi te se ona vraća natrag u proces ekstrakcije.

Neki od nedostataka ove metode su to da je efikasnost limitirana topljivošću ključne komponente u sekundarnom otapalu. U tom slučaju proces je moguće provoditi u više stupnjeva, ali to povećava cijenu. Također, sirovina i otapalo ne smiju biti mješljivi jer inače dolazi do gubitka goriva i nastajanja otpada. Do nastanka otpada može doći i ukoliko regenerirano sekundarno otapalo sadrži zaostale komponente rafinatne faze, koje se ne mogu odvojiti destilacijom. Otapalo mora biti

malene viskoznosti kako bi se lakše dispergiralo unutar pojne smjese i omogućilo veću međufaznu površinu. [17]

## 2.7. Adsorpcija

Adsorpcija je separacijski proces u kojem dolazi do selektivnog prijenosa ključne komponente na čvrste čestice suspendirane u fluidu. Molekule, ioni ili atomi difundiraju kroz fluid do površine krutih čestica na koje se vežu. Komponenta koja se adsorbira na čvrste čestice naziva se adsorbat, a čvrste čestice adsorbens (slika 8).



*Slika 8 Proces adsorpcije*

Da bi se osigurala što veća površina za provedbu procesa koriste se čestice velike poroznosti s malim porama. To rezultira većom efikasnošću. Da bi adsorbens bio pogodan za komercijalnu upotrebu mora zadovoljiti nekoliko kriterija:

- visoka selektivnost
- velik kapacitet
- pogodna kinetička i prijenosna svojstva
- velika tvrdoća i čvrstoća
- otpornost na stvaranje naslaga
- netopljivost u fluidu kojeg pročišćava



- mogućnost regeneracije
- otpornost na neželjene kemijske reakcije
- prihvatljiva cijena

Adsorpcija može biti fizikalna i kemijska, što ovisi o vrsti veza koje se javljaju između fluida i adsorbensa. Kod fizikalne prevladavaju slabe Van der Waalsove sile, dok se kod kemijske stvara kemijska veza između molekula fluida i adsorbensa.

Najčešće upotrebljavani adsorbensi su aktivni ugljen, silika gel, zeoliti. Oni su porozni i imaju širok raspon veličina pora čime se osigurava velika specifična površina. [23]

Pročišćavanje pirolitičkog ulja iz guma uključuje proces adsorpcije uz bentonit kao adsorbens (slika 9). Bentonit je komercijalni naziv za čitav niz prirodnih glina s visokim kapacitetom upijanja vode što uzrokuje njegovo širenje i bubrenje. Svoju primjenu pronalazi u različitim industrijama kao što su metalna, farmaceutska i papirna industrija, građevina, agrikultura. Zbog velike specifične površine, ionske izmjene i sedimentacijskih svojstava koristi se u zaštiti okoliša prilikom pročišćavanja voda i u procesima adsorpcije. [24]



*Slika 9 Bentonit u praškastom obliku [23]*

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Cilj

Cilj ovog rada bio je provesti oksidacijsku desulfurizaciju pirolitičkog ulja pomoću različitih kiselina. Dodatno pročišćavanje od sumpora provedeno je naknadnom adsorpcijom uz bentonit kao adsorbens. Dobiveno pročišćeno ulje je nakon frakcioniranja namiješano u komercijalno dizelsko (Eurodizel) i benzinsko (Eurosuper 95) gorivo te je dobivena smjesa okarakterizirana.

### 3.2. Materijali

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada korištene su slijedeće kemikalije:

- **pirolitičko ulje iz otpadnih guma**
- **sumporna kiselina,  $H_2SO_4$**
- **octena kiselina,  $CH_3COOH$**
- **mravlja kiselina,  $HCOOH$**
- **vodikov peroksid,  $H_2O_2$**
- **T1**
- **T2**
- **T3**
- **destilirana voda**
- **DES 1, kalijev karbonat : etilen glikol (1:4)**
- **DES 2, tetrabutil amonijev bromid : mravlja kiselina (1 : 1)**

### 3.3. Priprema niskotemperaturnog eutektičkog otapala

Prije same pripreme DES-a komponente donori i akceptori vodikovih veza suše se u sušioniku 8 h na 60 °C pod vakuumom kako bi se uklonila prisutna voda. Nakon što se osuše i ohlade na sobnu temperaturu, miješaju se u definiranom molarnom omjeru (1:10) na 60 °C pod vakuumom do dobivanja bistre kapljevite smjese (slika 10).



*Slika 10 Vakuum isparivač (lijevo) pripremljeno otapalo (desno)*

#### 3.4. Oksidacijska desulfurizacija pomoću $\text{H}_2\text{SO}_4$ uz adsorpciju bentonitom i kalcijevim oksidom

Čisto pirolitičko ulje sušeno je sat vremena na  $100\text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se isparila moguće prisutna voda u uzorku. Sušenje je provedeno na električnom grijaču uz konstantno miješanje i praćenje temperature (slika 11).



*Slika 11 Sušenje pirolitičkog ulja*

Nakon sušenja, uljnoj frakciji dodano je 8 % masenog udjela 96 %-tne sumporne kiseline. Smjesa se grijala četiri sata na 50 °C na električnom grijaču uz konstantno miješanje i nakon toga se ostavila 48 sati kako bi se slojevi odijelili. Gornji sloj je dekantiran te je provedena adsorpcija pomoću dva adsorbensa, T1 i T2 uz kalcijev oksid (CaO). Dodano je 5g CaO na 100 ml ulja i 10 g adsorbensa na 100 g ulja. Pripremljeni uzorci miješali su se četiri sata na 70 °C te su ostavljeni 24 sata kako bi se odijelili slojevi (slika 12).



*Slika 12 Pročišćavanje pirolitičkog ulja adsorpcijom*

Gornji sloj je dekantiran i centrifugiran kako bi se uklonio zaostali talog. Centrifugiranje je provedeno na centrifugi za naftu i mineralna ulja Normalab (slika 13) pri sobnoj temperaturi, 10 min i 1500 okr/min. Postupak je ponovljen dva puta, nakon čega su uzorci analizirani.



*Slika 13 Centrifuga za naftu i mineralna ulja Normalab*

### 3.5. Ekstrakcija prodestiliranog pirolitičkog ulja uz desulfurizaciju s $\text{H}_2\text{SO}_4$ i adsorpciju bentonitom i $\text{CaO}$

Čisto pirolitičko ulje prodestilirano je na tri frakcije; laku frakciju ( $<170\text{ }^\circ\text{C}$ ), srednju frakciju ( $170\text{-}360\text{ }^\circ\text{C}$ ) i tešku frakciju ( $>360\text{ }^\circ\text{C}$ ). Srednja frakcija ekstrahirana je pomoću niskotemperaturnog eutektičnog otapala kalijev karbonat : etilen glikol (1:10). Otapalo i ulje u masenom omjeru 1:0,1 miješani su četiri sata na  $40\text{ }^\circ\text{C}$  te ostavljeni 24 sata kako bi se slojevi odvojili (slika 14).



*Slika 14 Ekstrakcija srednje frakcije ulja pomoću DES8*

Tako odvojenom i centrifugiranom gornjem sloju dodano je 8 % sumporne kiseline (96 %-tne) te je uzorak ponovno miješan četiri sata na 50 °C i ostavljen 40 sati. Nakon toga slijedila je adsorpcija pomoću bentonita T1 (10 g/100 g ulja) i kalcijevog oksida (5 g/100 ml ulja). Uzorak je miješan četiri sata na 70 °C i ostavljen 24 sata. Slojevi su odijeljeni i analizirani.

### 3.6. Oksidacijska desulfurizacija pomoću octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid

Čisto pirolitičko ulje miješano je s octenom i mravljom kiselinom uz vodikov peroksid u različitim masenim omjerima. Pripremljeni su maseni omjeri  $\text{HAc:H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HCOOH:H}_2\text{O}_2$  1:1, 1:2 i 1:4. 15 g otopine kiseline i vodikovog peroksida dodano je na 150 ml ulja. Smjesa se miješala sat vremena na 50 °C na električnom grijaču uz konstantno praćenje temperature (slika 15).



Slika 15 Desulfurizacija ulja pomoću  $\text{HAc:H}_2\text{O}_2$

Nakon grijanja, smjesa se ostavila da odstoji 8 sati i tada se isprala destiliranom vodom u omjeru 4:1. Miješanje s destiliranom vodom provodilo se pola sata na sobnoj temperaturi. Uzorci su ostavljeni 60 h kako bi se odvojili slojevi (slika 16).



*Slika 16 Ispiranje ulja destiliranom vodom*

Gornji sloj (pročišćeno ulje) i donji vodeni sloj odijeljeni su preko lijevka za odjeljivanje (slika 17).



*Slika 17 Odijeljivanje slojeva u lijevku za odijeljivanje*

### 3.7. Oksidacijska desulfurizacija pomoću $H_2SO_4$

Čisto pirolitičko ulje pomiješano je sa sumpornom kiselinom (96 %) u različitim omjerima. Na 150 ml ulja dodano je 2,5, 5, 7,5 i 10 masenih % sumporne kiseline. Otopine su se miješale sat vremena na sobnoj temperaturi te nakon toga ostavile osam sati. Slojevi su se razdijelili na gornji tekući i donji vrlo viskozni sloj. Gornji sloj je dekantiran i analiziran (slika 18).



*Slika 18 Gornji slojevi nakon desulfurizacije uz  $H_2SO_4$*

### 3.8. Adsorpcija uz T3

Adsorpcija pomoću T3 provedena je u svrhu smanjenja mirisa i boje čistog pirolitičkog ulja. Ulje i adsorbens miješani su u masenim omjerima 1:2 i 1:4 dva sata pri sobnoj temperaturi i na temperaturama od 40 °C i 60 °C (slika 19). Uzorci miješani na sobnoj temperaturi i na 40 °C ostavljeni su 24 h, a uzorak miješan na 60 °C 60 h.

Gornji sloj je odijeljen i centrifugiran na sobnoj temperaturi, 10 min pri 1500 okr/min te mu je analizirana viskoznost.





*Slika 19 Adsorpcija uz T3 pri sobnoj temperaturi*

### 3.9. Ekstrakcijska desulfurizacija uz DES 2

Za proces ekstrakcijske desulfurizacije korišteno je niskotemperaturno eutektičko otapalo DES 2 (tetrabutil amonijev bromid : mravlja kiselina u omjeru 1 : 1). Ekstrakcija je provedena pri masenom omjeru pirolitičkog ulja i DES-a, 1:1, tijekom 4 sata na 40 °C (slika 20). Uzorak je ostavljen 24 sata kako bi se slojevi odvojili.



*Slika 20 Ekstrakcijska desulfurizacija uz DES 2*

### 3.10. Destilacija pirolitičkog ulja i uzoraka

Uzorci pirolitičkog ulja tretiranih s HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i HCOOH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u omjerima 1:1 i 1:4 podvrgnuti su destilaciji vodom kako bi se maknula zaostala voda iz procesa desulfurizacije. Destilacija vodom provedla se prema normi HRN ISO 3733. Nakon što je uzorcima uklonjena voda uslijedila je ponovna destilacija kako bi se uzorci razdijelili na tri frakcije; laku (<170 °C), srednju (170-360 °C) i tešku (>360 °C). Kako bi se dobila dovoljna količina uzorka destilacija je provedena dva puta. Svakoj frakciji nakon destilacije određen je udio sumpora.

### 3.11. Namiješavanje frakcija u benzin i dizel

Laka frakcija uzorka s vrelištem do 170 °C odgovara vrelištu benzinske frakcije te je umiješana u benzin Eurosuper 95 u masenom udjelu od 1 i 3 %. Isto tako, dizelskom gorivu odgovara područje vrelišta srednje frakcije (170-360 °C) te je ono u istim udjelima namiješano u Eurodizel. Dobivena goriva su okarakterizirana. Sve analize osim određivanja cetanskog broja dizelskog goriva te oksidacijske stabilnosti benzina, koje su odrađene u Kontroli kvalitete u Rijeci, napravljene su u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA Industrija nafte d.d. u Zagrebu.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

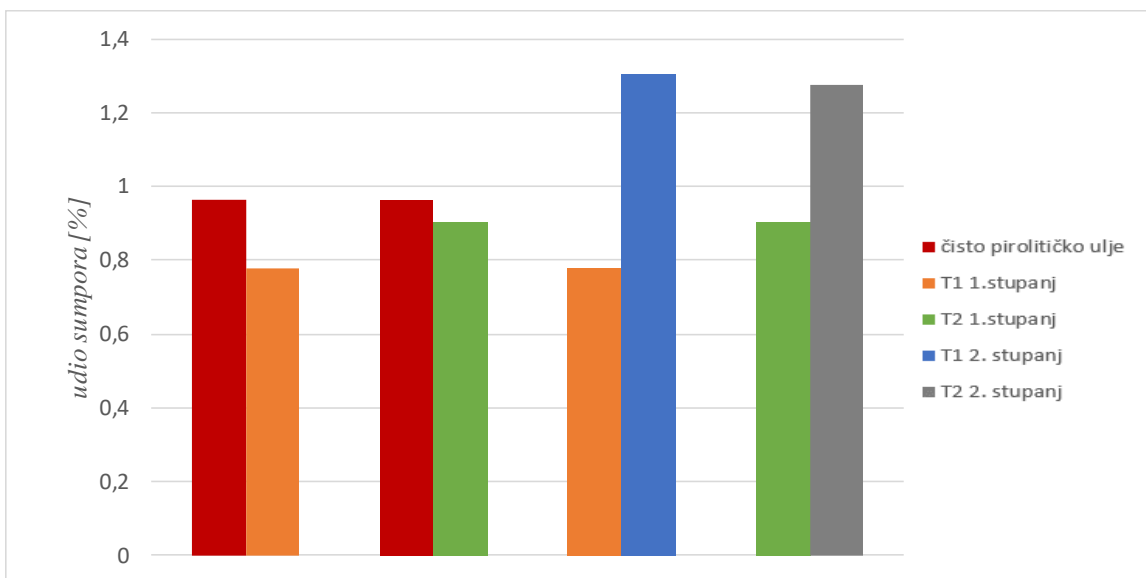
Čisto pirolitičko ulje proizvedeno u EU okarakterizirano je te su svi rezultati prikazani tablicom 6.

Tablica 6 Svojstva pirolitičkog ulja

Značajke	Jedinice	Rezultat	Metoda
Oksidacijsk stabilnost	h	23,3	HRN EN 15751:2014
Količina koksnog ostatka na ukupnom uzorku	% m/m	0,26	HRN EN ISO 10370:2014
Točka paljenja	°C		HRN EN ISO 2719:2016
Viskoznost, kinematička pri određenoj temperaturi	-		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička pri 50°C	mm <sup>2</sup> /s	4,629	ASTM D 7042:2016
Točka tečenja	°C	-21	ASTM D 5950:2014
Sedimenti, količina (Biodizel)	mg/kg		HRN EN 12662:1999
Voda, količina	mg/kg	838	ASTM D 6304:2007
Gustoća pri 15°C	kg/m <sup>3</sup>	924,3	HRN EN ISO 12185:1999
Kiselost ukupna	mg KOH/g	6,37	ASTM D 664:2011
Pepeo, količina	% m/m	0,003	HRN EN ISO 6245:2003
Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)	razred	1	HRN EN ISO 2160:2002
Asfalteni, količina	% m/m	<0,5	ASTM D 6560:2012
Sumpor (WDXRF)	% m/m	0,95	ASTM D 2622:2010
Elementarna analiza - CHN	-		ASTM D 5291 (postupak A):2016
Ugljik	% m/m	72,8	ASTM D 5291 (postupak A):2016
Vodik	% m/m	9,59	ASTM D 5291 (postupak A):2016
Dušik	% m/m	2,22	ASTM D 5291 (postupak A):2016
Klor - valnodisperzne X-Ray	mg/kg	33	ISO 15597:2001
Toplinska vrijednost	MJ/kg		ASTM D 240:2009
Ukupni aromatski ugljikovodici	% m/m	35,5	HRN EN 12916:2016
Policiklički aromatski ugljikovodici	% m/m	12,4	HRN EN 12916:2016
Određivanje koncentracije dušika po Kjeldahl-u	% m/m	0,503	Vlastita metoda
Benzen	% v/v	<0,13	HRN EN 238 A1:2005
Strukturni sastav NMR	-		Vlastita metoda
Olefini	% m/m	23,4	Vlastita metoda

### 4.1. Oksidacijska desulfurizacija pomoću H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz adsorpciju bentonitom i kalcijevim oksidom

Čisto pirolitičko ulje s udjelom sumpora od 0,965 % tretirano je sumpornom kiselinom te je nakon toga provedena adsorpcija pomoću dva adsorbensa (T1 i T2) uz kalcijev oksid (CaO). Udjeli sumpora u uzorku ulja nakon adsorpcije u prvom i drugom krugu pomoću T1 i T2 prikazani su grafički na slici 21.



Slika 21 Udio sumpora u pirolitičkom ulju nakon  $H_2SO_4$  i adsorpcije uz T1 i T2 u dva stupnja

Nakon prvog kruga adsorpcije efikasnijim se pokazao T1 s kojim je udio sumpora u uzorku pao na 0,779 %, dok je uz T2 udio sumpora bio 0,902 %. Nakon ponovljene adsorpcije (drugi krug) i uz T1 i uz T2 udio sumpora u uzorku pirolitičkog ulja porastao je na 1,306 % uz T1 te na 1,275 % uz T2. Porast koncentracije sumporovih spojeva upućuje na adsorpciju nekih drugih spojeva prisutnih u pirolitičkom ulju. Istraživani adsorbensi inače se koriste za uklanjanje fosfolipida, sapuna i metala u tragovima, pa je moguće da je u drugom stupnju uklonjena nešto veća koncentracija navedenih spojeva.

Zbog dobivenih rezultata odustalo se od daljnjeg provođenja ovakvog tipa oksidacijske desulfurizacije za pročišćavanje ulja.

#### 4.2. Ekstrakcija prodestiliranog pirolitičkog ulja uz desulfurizaciju s $H_2SO_4$ i adsorpciju bentonitom i CaO

Srednjoj frakciji pirolitičkog ulja s udjelom sumpora od 0,876 % određen je kiselinski broj, udio klora i dušika. Za ekstrakciju je korišten DES 1 jer se on pokazao najefikasnijim i to upravo pri uvjetima pri kojima je provedena ekstrakcija (4 h na 40°C). [25]

Udio sumpora određen je u gornjem sloju uzorka nakon što je tretiran s  $H_2SO_4$  i nakon provedene adsorpcije uz T1 i CaO. Kao adsorbens korišten je T1 jer se u prijašnjem eksperimentu on pokazao efikasnijim od T2. Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 7.

*Tablica 7 Svojstva srednje frakcije pirolitičkog ulja, nakon ekstrakcije i adsorpcije*

	S, % m/m ASTM D 2622	Cl, mg/kg ISO 15597	N2 % m/m ASTM D 5291	TAN mg KOH/g ASTM D 664
<b>Srednja frakcija PU</b>	0,876	51,1	0,418	7,13
<b>PU nakon ekstrakcije</b>	/	33,9	0,48	0,29
<b>PU nakon adsorpcije</b>	0,922	/	/	/

Kao što je prikazano tablicom, nakon provedene adsorpcije udio sumpora ponovno je porastao. Naime, kao i u prethodnom slučaju, kada je istražena mogućnost primjene adsorbensa, zbog ekstrakcije ostalih komponenata prisutnih u pirolitičkom ulju iz otpadnih guma. Primijenjeno otapalo uklonilo je klor, dušik i slobodne masne kiseline. Sumporovi se spojevi znatno teže uklanjaju iz različitih sirovina, kao npr. modelna i realna goriva, od dušikovih. Prisutnost dušikovih spojeva predstavlja problem i prilikom hidrodesulfurizacije zbog većeg afiniteta dušikovih spojeva prema katalizatoru te njihove veće reaktivnosti [26]. Slični rezultati uočeni su i prilikom ekstrakcijske desulfurizacije pomoću ionskih kapljevina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Sumporovi spojevi u odnosu na dušikove manje su polarni pa je bolja topljivost dušikovih spojeva u polarnim otapalima. S druge strane dušikovi spojevi lakše stvaraju vodikove veze s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima što ide u prilog njihovoj boljoj topljivosti. Osim toga, primijenjeno otapalo se pokazalo izuzetno efikasno u procesu ekstrakcijske deacidifikacije.

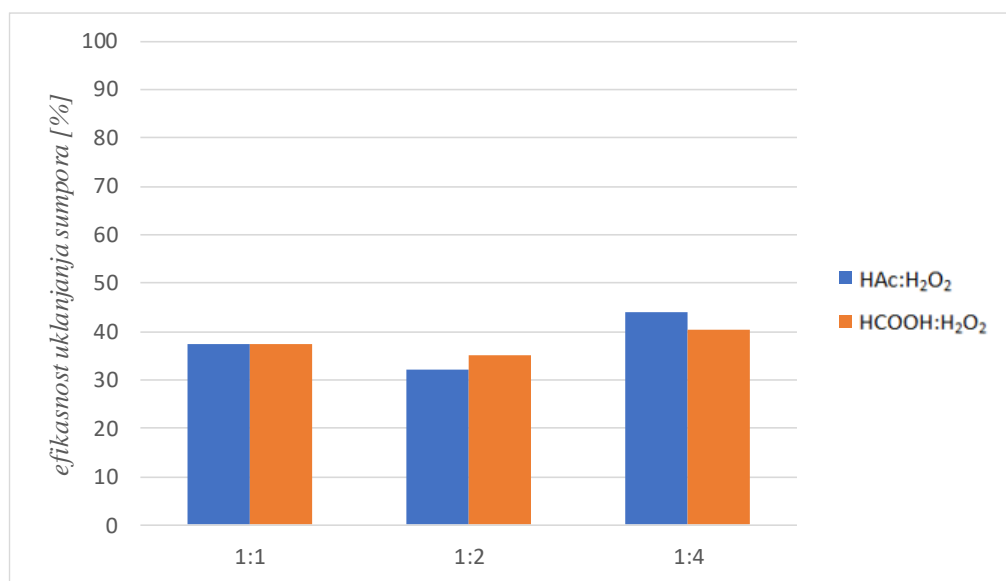
### 4.3. Oksidacijska desulfurizacija pomoću octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid

Korištenjem octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid pri istim uvjetima procesa (navedenim u poglavlju 3.6) uz različite omjere dobiveni su rezultati prikazani u tablici 8.

Tablica 8 Udio sumpora u uzorcima tretiranim različitim kiselinama

Čisto PU	Uzorak HAc:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:1	Uzorak HAc:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:2	Uzorak HAc:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:4	Uzorak HCOOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:1	Uzorak HCOOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:2	Uzorak HCOOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:4
<b>S, % m/m ASTM D 2622</b>	0,965	0,605	0,654	0,540	0,601	0,627

Grafički prikazi efikasnosti pojedinih kiselina u različitim omjerima prikazani su slikom 22.



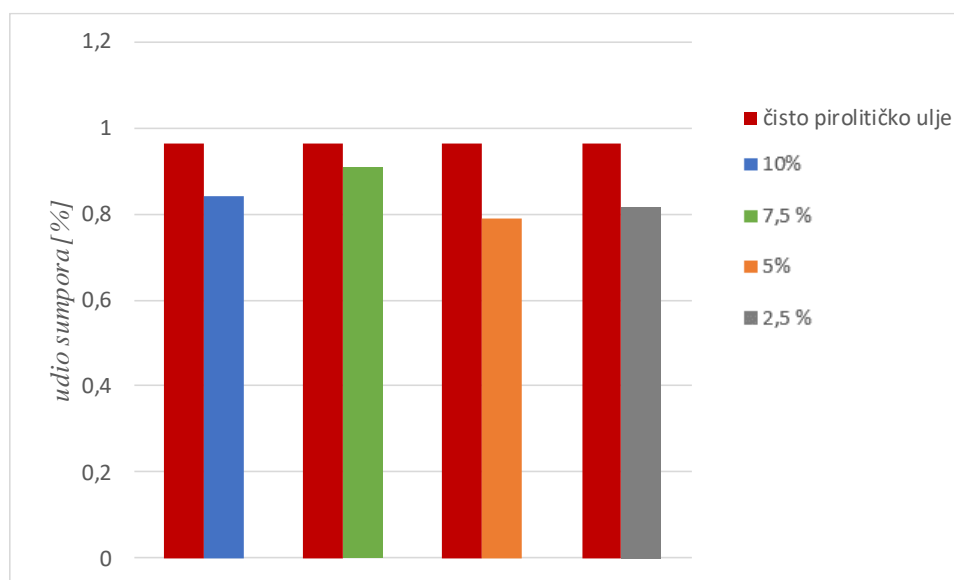
Slika 22 Efikasnost uklanjanja sumpora u pirolitičkom ulju korištenjem octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid u različitim omjerima

Najniže vrijednosti sumpora u pirolitičkom ulju dobivene su za omjer 1:4, pri čemu se najefikasnijom pokazala octena kiselina kojom je postignut udio sumpora od 0,54 %.

Također, isprobana je naknadna adsorpcija uz T1 i CaO na uzorcima HAC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i HACO<sub>2</sub>H:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:2, no rezultati su pokazali da se udio sumpora povećao. Uz octenu kiselinu udio sumpora je bio 0,766 % a uz mravlju 0,777 %. Zbog dobivenih viših vrijednosti udjela sumpora adsorpcija se nije provela na ostalim uzorcima.

#### 4.4. Oksidacijska desulfurizacija uz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Napravljeni su eksperimenti s udjelima od 10; 7,5; 5 i 2,5 % sumporne kiseline (96 %-tna) te su dobiveni udjeli sumpora u pirolitičkom ulju prikazani grafički slikom 23. Efikasnost pojedinog udjela kiseline pokazana je tablicom 9.



Slika 23 Udjeli sumpora u uzorcima nakon tretiranja sumpornom kiselinom u odnosu na početno ulje

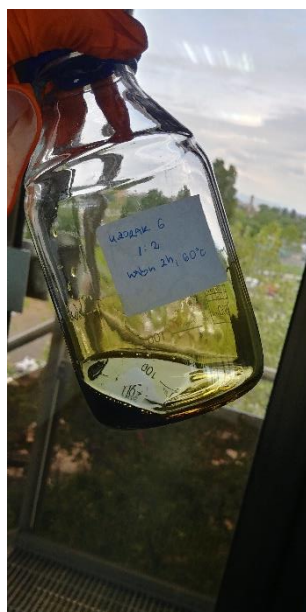
Tablica 9 Efikasnost uklanjanja sumpora uz sumpornu kiselinu u različitim udjelima

	10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>efikasnost uklanjanja S [%]</b>	12,64	6,01	18,03	15,65

Najnižu vrijednost udjela sumpora postigao je udio sumporne kiseline od 5 %, dok je najlošiji rezultat postignut s 7,5 % pri čemu se udio sumpora u uzorku smanjio za samo 6 %.

#### 4.5. Adsorpcija uz T3

T3 je adsorbens korišten za skidanje boje i mirisa čistog pirolitičkog ulja. Kako nije bilo značajnijih vidljivih promjena u boji i mirisu (slika 22), uzorcima je analizirana viskoznost. Dobivene vrijednosti prikazane su tablicom 10.



Slika 22 Ulje nakon adsorpcije uz T3

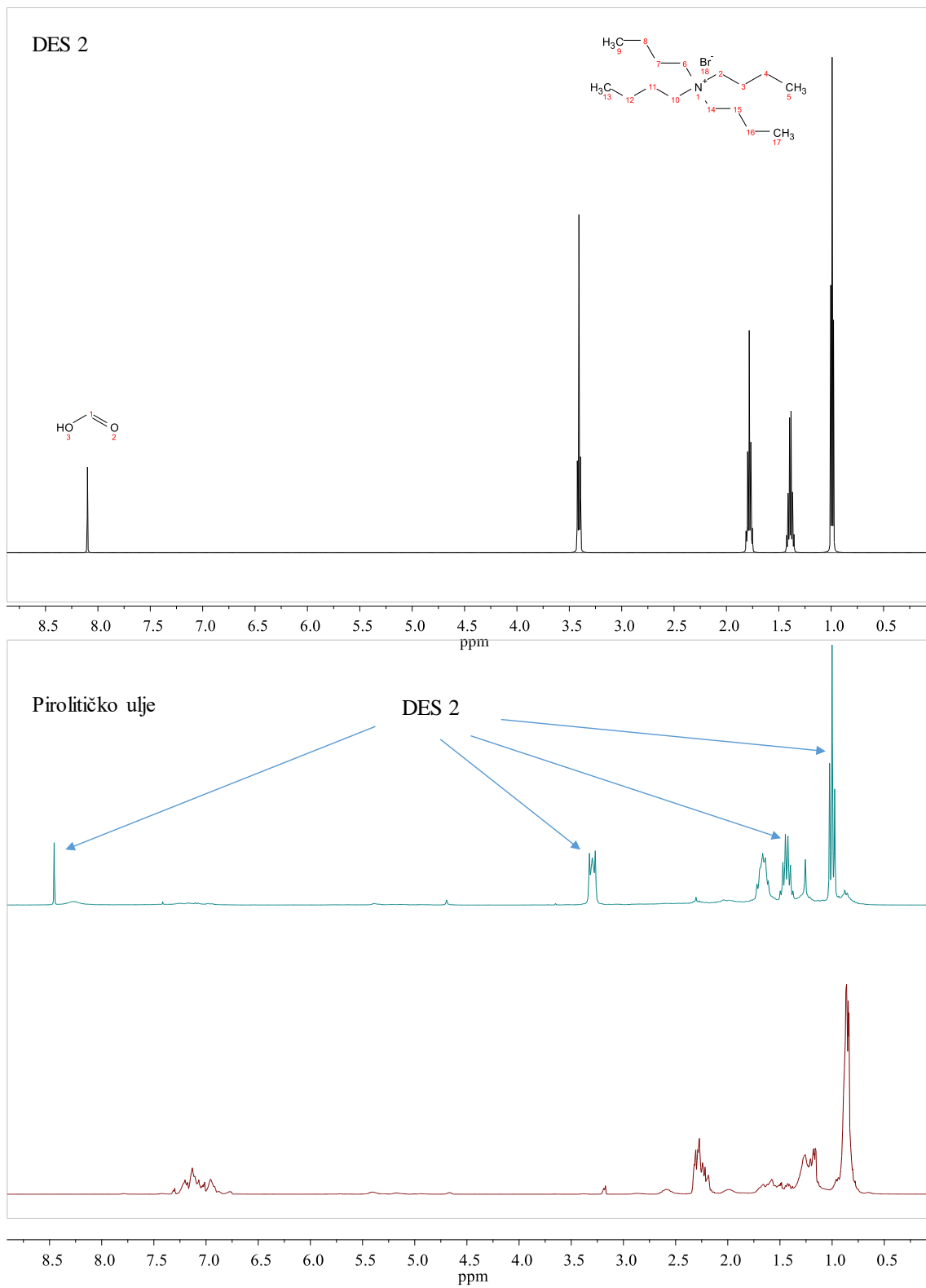
Tablica 10 Vrijednosti kinematičke viskoznosti za uzorke tretirane s T3 pri različitim masenim omjerima i uvjetima

Uvjeti adsorpcije	Čisto PU	T3 1:2			T3 1:4		
	/	2h, sobna temperatura	2h, 40°C	2h, 60°C	2h, sobna temperatura	2h, 40°C	2h, 60°C
Kinematička viskoznost pri 50 °C [mm <sup>2</sup> /s]	4,629	4,839	5,139	5,161	4,975	5,083	5,161



#### 4.6. Ekstrakcijska desulfurizacija uz DES 2

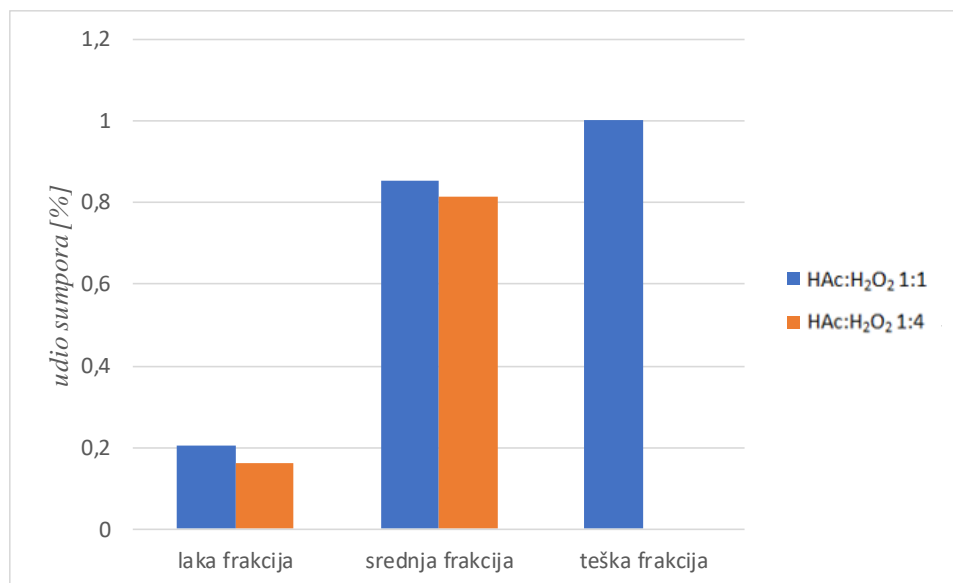
S obzirom da se otapalo DES 2 pokazalo uspješnim za ekstrakcijsku desulfurizaciju [27] iz modelnih goriva uz objašnjenje da do ekstrakcije dolazi zbog stvaranja vodikovih veza između organskih sumporovih spojeva i otapala pri čemu se modelno gorivo sastojalo od sumporovih spojeva i *n*-oktana. Ekstrakcijskom desulfurizacijom pirolitičkog ulja iz otpadnih guma uz DES 2 nije postignut nikakav rezultat zato što su pirolitičko ulje i otapalo međusobno mješljivi. Nakon 24 h stajanja uzorka, vizualnom metodom moglo se odrediti da nije došlo do odjeljivanja slojeva. Također, snimljeni su <sup>1</sup>H NMR spektri kojim se pokazalo da u ulju ima pikova koji su karakteristični za otapalo čime je potvrđena mješljivost faza. Taj rezultat posljedica je hidrofobnosti ulja i otapala, što znači da pokazuju afinitet jedan prema drugome.



Slika 23  $^1\text{H}$  NMR spektri otapala te pirolitičkog ulja prije i nakon ekstrakcije

#### 4.7. Destilacija uzoraka pirolitičkog ulja

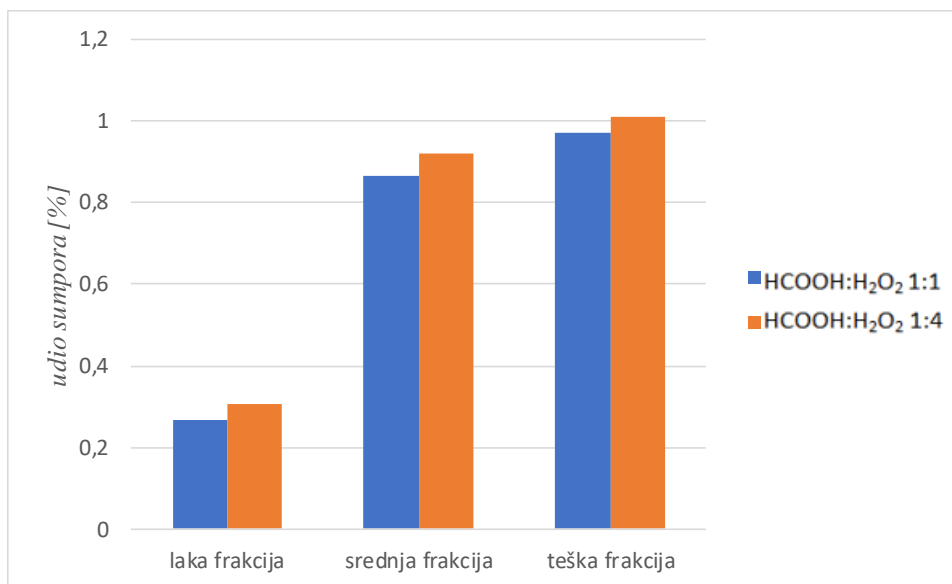
Za svaku frakciju uzoraka tretiranih različitim kiselinama u omjerima 1:1 i 1:4 određen je udio sumpora. Na slici 24 grafički su prikazani udjeli sumpora u lakoj, srednjoj i teškoj frakciji tretiranih HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u omjerima 1:1 i 1:4.



Slika 24 Udio sumpora pojedine frakcije za HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 i 1:4

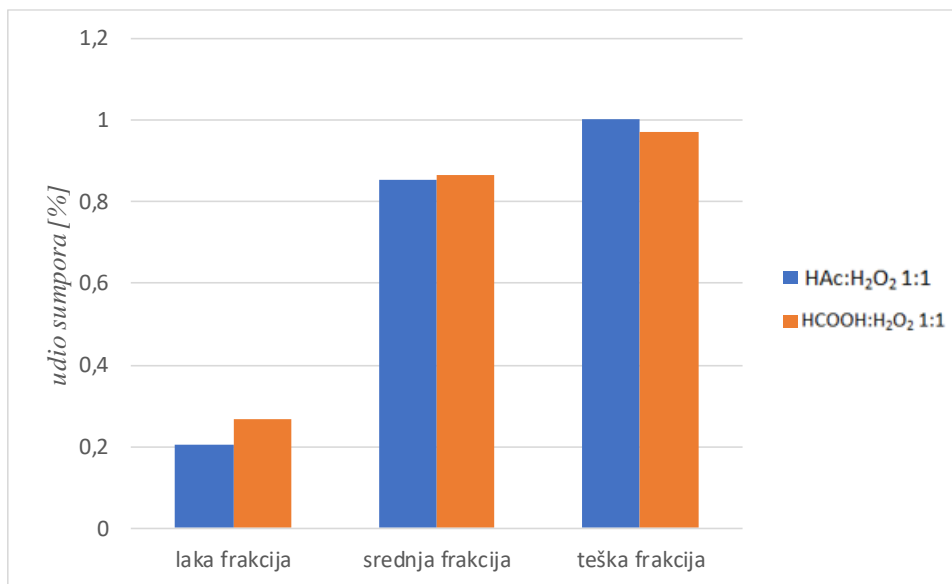
Za uzorke tretirane HCOOH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u omjerima 1:1 i 1:4 udjeli sumpora prikazani su grafički na slici 25.

Iz grafova se vidi da je najmanji udio sumpora prisutan u lakim frakcijama, dok je najveći udio u teškim frakcija. Ovakvi rezultati u skladu su s literaturnim podacima [10]. Najniža vrijednost sumpora je u lakoj frakciji u vrijednosti od 0,163 % kod tretiranja ulja s HAc:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4. Upravo je ta kiselina uz vodikov peroksid i omjer 1:4 pokazala najveću efikasnost skidanja sumpora iz čistog pirolitičkog ulja, što objašnjava ovakve vrijednosti nakon fracioniranja.

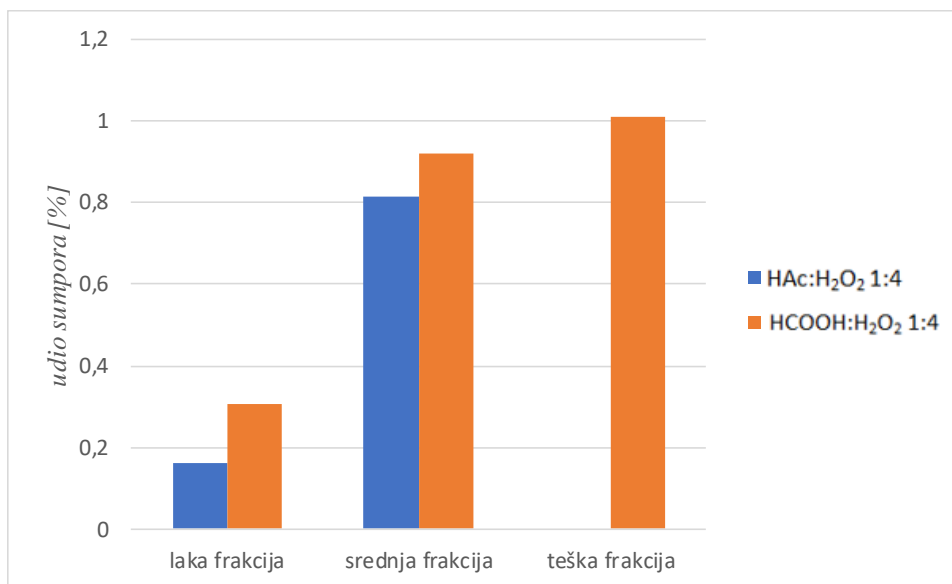


Slika 25 Udio sumpora pojedine frakcije za HCOOH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 i 1:4

Također, uspoređene su vrijednosti udjela sumpora s obzirom na korištene kiseline uz jednake omjere. Rezultati su prikazani grafički slikama 26 i 27.



Slika 26 Usporedba udjela sumpora u frakcijama tretiranih različitim kiselinama u omjeru 1:1



Slika 27 Usporedba udjela sumpora u frakcijama tretiranih različitim kiselinama u omjeru 1:4

Uspoređujući utjecaj različitih kiselina u istim omjerima na udio sumpora u pojedinim frakcijama efikasniji je odabir octene kiseline uz vodikov peroksid, i to omjer 1:4. Ponovno, rezultati su u skladu s ranije dobivenim rezultatima za tretiranje čistog pirolitičkog ulja.

#### 4.8. Namiješavanje frakcija u benzin i dizel

Rezultati namiješavanja lake frakcija uzorka tretiranog HAC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4 u Eurosuper 95 za masene udjele 1 i 3 % prikazani su tablicom 10. Dodatkom 1 odnosno 3 % lakše frakcije pirolitičkog ulja u Eurosuper 95 može su uočiti porast ukupne količine aromatskih ugljikovodika i ukupnog sumpora, dok su ostale značajke u dozvoljenim granicama. S obzirom na visok udio sumpora u pročišćenom pirolitičkom ulju kao i visok udio aromatskih spojeva čak i mali dodatak u benzinsko gorivo rezultira previsokim koncentracijama navedenih spojeva u mješavini.

Tablica 11 Svojstva goriva Eurosuper 95 uz dodatak 1 i 3 % PU

Značajke	Jedinice	Gr. Vrijednost	Eurosuper 95	ES 95 +1% PU	ES 95 +3% PU	Metoda
Kiselost ukupna	mg KOH/g		0,04	0,04	0,07	ASTM D 664:2011
Boja i izgled	-		blijedožut, bistar	žut bistar	smed, bistar	Vizualno
Destilacija:	-					HRN EN ISO 3405:2011
Početak	°C		38,1	33,8	34,2	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 5% v/v	°C		48,7	47,2	47,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 10% v/v	°C		51,2	52,2	52,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 20% v/v	°C		56,1	59,1	59,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 30% v/v	°C		62,2	67,3	68,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 40% v/v	°C		71,5	79,2	81,1	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 50% v/v	°C		87,2	96,3	98,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 60% v/v	°C		107,2	115,0	117,3	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 70% v/v	°C		124,5	130,1	131,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 80% v/v	°C		140,2	145,0	145,7	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 90% v/v	°C		158,5	163,6	163,3	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 95% v/v	°C		172,6	178,0	178,3	HRN EN ISO 3405:2011
Kraj	°C	<210	198,9	200,5	205,5	HRN EN ISO 3405:2011
Ostatak	% v/v	<2	1,1	1,0	1,0	HRN EN ISO 3405:2011
- % (v/v) prodestiliranog do 70°C	% v/v	20-48	38,4	32,4	31,2	HRN EN ISO 3405:2011
- % (v/v) prodestiliranog do 100°C	% v/v	46-71	56,4	51,9	50,6	HRN EN ISO 3405:2011
- % (v/v) prodestiliranog do 150°C	% v/v	>75	85,4	82,9	82,7	HRN EN ISO 3405:2011
Gustoća pri 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	720-775	744,9	747,6	749,3	HRN EN ISO 12185:1999
Indeks isparivosti, VLI	-		857	802	781	HRN EN 228:2017
Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)	razred	1	1	1	1	HRN EN ISO 2160:2002
Postojeće smole, količina (isprane otapalom)	mg/100 ml	<5	<5	<5	<5	HRN EN ISO 6246:2017
Smole, količina prije ekstrakcije	mg/100 ml		1,0	34	139	HRN EN ISO 6246:2017
Tlak para	kPa	45-60	58,8	57,5	56,3	HRN EN 13016-1:2018
Uzorkovanje naftnih proizvoda	-		07.05.2019.			HRN EN 14275:2013
Ugljikovodici, količina	-					HRN EN 15553:2008
Aromati, količina	% v/v	< 35,0	33,7	35,9	36,5	HRN EN 15553:2008
Parafini, količina	% v/v		54,4	53,4	54,0	HRN EN 15553:2008
Olefini, količina	% v/v	<18,0	9,5	8,4	7,1	HRN EN 15553:2008
Sumpor, količina	mg/kg	<10	4,1	27,7	80,9	HRN EN ISO 20846:2011
Klor, količina	mg/kg		-	<5,0	<5,0	ISO 15597:2001
Određivanje organskih kisikovih spojeva i ukupnog sadržaja organski vezanog kisika	-					HRN EN 13132:2002
MTBE	% v/v		1,9	2,1	2,0	HRN EN 13132:2002
ETBE	% v/v		0,5	0,4	0,4	HRN EN 13132:2002
Etanol	% v/v		<0,2	<0,2	<0,2	HRN EN 13132:2002
Ukupni kisik	% m/m		0,42	0,44	0,42	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	2,5	2,4	Vlastita metoda
Ukupni oksigenati	% v/v		2,4	2,5	2,4	Vlastita metoda
Benzen, količina	% v/v	<1	0,47	0,44	0,43	HRN EN 238 A1:2005
Istraživački oktanski broj (NMR)	-		90,5	90,6	90,4	Vlastita metoda
			Izračunato prema metodi za FCC, koking i reforming benzine.			
<b>VANJSKI LABORATORIJ</b>						
Oksidacijska stabilnost	minuta	>360	>360	>360	>360	HRN EN ISO 7536:1994
			Analiza je odrađena u Kontroli kvalitete, Rijeka			

Također, srednja frakcija uzorka pirolitičkog ulja tretiranog s HAC:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4 namješana je u Eurodizel u istim udjelima (1 i 3%) te su rezultati prikazani u tablici 11. Mješavine dizelskog goriva i srednje frakcije pročišćenog pirolitičkog ulja iz otpadnih guma zadovoljavaju sve zahtjeve kvalitete dizelskog goriva osim sadržaja sumporovih spojeva. Udio sumporovih spojeva u mješavini s dizelskim gorivom znatno je veći u odnosu na mješavine s benzinskim gorivom zbog inicijalno veće koncentracije sumpora u srednjoj frakciji.

Tablica 12 Svojstva goriva Eurodizel uz dodatak 1 i 3 % PU

Značajke	Jedinice	Gr. Vrijednost	Eurodizel	ED +1% PU	ED +3% PU	Metoda
Kiselost ukupna	mg KOH/g		0,06	0,15	0,29	ASTM D 664:2011
Boja i izgled	-		žut, bistar	žut, bistar	smeđ, bistar	Vizualno
Cetanski indeks	-	> 46,0	50,8	50,5	50,4	HRN EN ISO 4264:2018
Destilacija:	-					HRN EN ISO 3405:2011
Početak	°C		169,2	169,8	166,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 5% v/v	°C		184,3	189,6	189,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 10% v/v	°C		197,3	189,6	197,6	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 20% v/v	°C		211,2	212,7	212,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 30% v/v	°C		226,0	2281	229,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 40% v/v	°C		244,0	245,9	246,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 50% v/v	°C		261,1	264,1	263,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 60% v/v	°C		280,0	282,0	282,6	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 70% v/v	°C		298,2	300,1	300,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 80% v/v	°C		315,3	317,4	319,3	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 90% v/v	°C		334,2	336,5	339,2	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 95% v/v	°C		346,5	350,7	355,1	HRN EN ISO 3405:2011
Kraj	°C		362,4	365,1	364,1	HRN EN ISO 3405:2011
- % (v/v) prodestiliranog do 250°C	% v/v	<65,0	43,8	42,3	42,3	HRN EN ISO 3405:2011
- % (v/v) prodestiliranog do 350°C	% v/v	>85,0	96,0	94,8	93,7	HRN EN ISO 3405:2011
Ostatak	% v/v		0,3	0,8	1,4	HRN EN ISO 3405:2011
Točka filtrabilnosti	°C	<0	-6	-6	-6	HRN RN 116:2015
Gustoća pri 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820-845,0	833,9	834,6	836,3	HRN EN ISO 12185:1999
Korozivnost na bakru (3h pri 50°C)	razred	1	1	1	1	HRN EN ISO 2160:2002
Točka paljenja	°C	>55,0	62,5	61,0	60,5	HRN EN ISO 21719:2016
Sedimenti, količina	mg/kg	<24	<12	<12	<12	HRN EN 12662:2014
Viskoznost, kinematička pri 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,00-4,50	2,514	2,521	2,526	ASTM D 7042:2016
Voda, količina	% m/m	<0,020	0,007	0,006	0,008	HRN EN ISO 12937:2001
Mazivost WSD	µm	<460	200	188	200	HRN EN ISO 12156-1:2016
Oksidacijska stabilnosti	h	>20	>20	>20	>20	HRN EN 15751:2014
Uzorkovanje naftnih proizvoda			07.05.2019.			HRN EN 14275:2013
Električna provodljivost	pS/m°C	>50	193	108	112	HRN ISO 6297:1998
Temperatura goriva (El. Provdj.)	°C		22,0	20,8	21,3	HRN ISO 6297:1998
Količina koksnog ostatka (od 10%-tnog ostatka destilata)	% m/m		<0,01	0,05	0,06	HRN EN ISO 10370:2014
Sumpor, količina	mg/kg		6,7	93,4	287,4	HRN EN ISO 20884:2011
Pepeo Oksidni	% m/m		<0,001	<0,001	<0,001	HRN EN ISO 6245:2003
Aromatski ugljikovodici	-					HRN EN 13916:2016
mono-aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		19,5	20,3	20	HRN EN 13916:2016
di-aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		1,9	2,7	2,4	HRN EN 13916:2016
tri-aromatski ugljikovodici, NP-HPLC	% m/m		0,4	0,4	0,2	HRN EN 13916:2016
Policiklički aromatski ugljikovodici	% m/m	<8,0	2,3	3,1	2,6	HRN EN 13916:2016
Ukupni aromatski ugljikovodici	% m/m		21,8	23,4	22,6	HRN EN 13916:2016
Metilni esteri masnih kiselina (FAME)	% v/v	<7,0	5,2	5,1	5,1	HRN EN 14078:2014
<b>VANJSKI LABORATORIJ</b>						
Cetanski broj	-		53,2	52,5	51,9	HRN EN 16715:2015
Analiza je odrađena u Kontrolni kvalitete, Rijeka						

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bila je redukcija sadržaja sumporovih spojeva u pirolitičkom ulju iz otpadnih guma, te njegovo namiješavanje u komercijalno dizelsko i benzinsko gorivo.

Pročišćavanje uz  $H_2SO_4$  i naknadnu adsorpciju u dva stupnja nije efikasno te je povisilo udio sumporovih spojeva u uzorku zbog adsorpcije drugih spojeva prisutnih u pirolitičkom ulju. Korištenjem isključivo sumporne kiseline, bez naknadne adsorpcije, smanjen je udio sumpora. Najnižu vrijednost postigao je udio od 5 % sumporne kiseline, čime se udio sumpora smanjio na 0,791 %.

Korištenjem octene i mravlje kiseline uz vodikov peroksid smanjen je udio sumpora u pirolitičkom ulju, pri čemu se najefikasnijim pokazao  $HAc:H_2O_2$  1:4 s kojim je udio sumpora smanjen s početnih 0,965 % na 0,540 %.

Ekstrakcijskom desulfurizacijom uz otapalo na bazi kalijeva karbonata te naknadnom adsorpcijom uspješno su uklonjeni klor, dušik i slobodne masne kiseline, ali se udio sumporovih spojeva povećao. Korištenjem otapala na bazi tetrabutil amonijev bromida nije postignut nikakav rezultat zbog međusobne mješljivosti uzorka i otapala.

Za skidanje boje i mirisa čistog pirolitičkog ulja korišten je adsorbens T3 kojim nisu postignute značajnije promjene.

Najniži udio sumpora u pirolitičkom ulju postignut je za  $HAc:H_2O_2$  1:4 te je taj uzorak destiliran i razdijeljen na tri frakcije; laku ( $<170$  °C), srednju (170-360 °C) i tešku ( $>360$  °C). Laka frakcija u udjelu od 1 i 3 % namješana je u benzinsko gorivo Eurosuper 95 pri čemu je došlo do porasta ukupne količine aromatskih ugljikovodika i ukupnog sumpora, dok su ostale značajke u dozvoljenim granicama. Srednja frakcija u udjelu 1 i 3 % namješana je u Eurodizel, te dobiveno gorivo zadovoljava sve zahtjeve dizelskog goriva osim sadržaja sumporovih spojeva.



## 6. LITERATURA

1. A.M. Cunliffe, P.T. Williams, Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **44** (2)(1998) 131-152
2. S. Ahmada, M. I. Ahmada, K. Naeem, M. Humayun, S. Zaeem, F. Faheem; Oxidative desulfurization of tire pyrolysis oil, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, January 2015
3. D. Bunthis, P. Prasassarakich, N. Hinchiranan: Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyrolysis char system, Elsevier Ltd., 2010.
4. N. Rujiravorawut, S. Missita, S. Jitkarnka: Changes in Components of Tyre-derived Oil after Sulphur and Heteroatom Removal Using Three Acids, *Chemical engineering transaction*, vol. 52, 2016
5. D. Lonjak: Recikliranje otpadne gume, diplomski rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2016
6. [http://exergia.gr/projectsites/ALF-CEMIND-CD/AF\\_and\\_ARM\\_used\\_tires.htm](http://exergia.gr/projectsites/ALF-CEMIND-CD/AF_and_ARM_used_tires.htm) (pristup: svibanj, 2019.)
7. S.K. Swain: Recycling of waste tyres: A possible option for deriving energy, National Institute of Technology Rourkela, India
8. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan: The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines, *Waste Management* **28.12** (2008) 2743-2749
9. <https://www.bioenergyconsult.com/pyrolysis-of-scrap-tires/> (pristup: svibanj, 2019)
10. S. Somsri: Upgrading of Pyrolysis Oil, School of engineering sciences in chemistry, biotechnology and health, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, 2018
11. C. Berrueco, E. Esperanza, F. J. Mastral, J. Ceamanos, P. Garcia-Bacaicoa: Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **74** (1-2) (2005) 245-253
12. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan: A comparative study on the performance emission and combustion of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil – diesel blends, *Fuel* **87** (10-11) (2008) 2111-2121
13. C. Roy, A. Chaala, H. Darmstadt, The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products, *Journal of analytical and applied pyrolysis* **54** (1-2) (1999) 201-221

14. O. Arpa, R. Yumrutas, Z. Argunhan: Experimental investigation of the effect of diesel-like fuel obtained from waste lubrication oil on engine performance and exhaust emission, *Fuel Processing Technology* **91(10)** (2010) 1241-1249
15. A. B. Tabinda, F. Arshed, A. Yasar, M. Afzaal, A. Iqbal: Comparative analysis of desulphurization methods of tyre pyrolysis oil (TPO), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14.07** (2018)
16. Vlada Republike Hrvatske, Uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva i načinu praćenja i izvješćivanja te metodologiji izračuna emisija stakleničkih plinova u životnom vijeku isporučenih goriva i energije, *Zakon o zaštiti zraka*, 130/11 i 47/14, *Narodne novine* **57/17** (2017)
17. Javadli, Rashad, A. De Klerk: Desulfurization of heavy oil, *Applies Petrochemical Research* **1(1-4)** (2012) 3-19
18. S. Ahmad, M. I. Ahmad: Desulfurization of oil, Produced from pyrolysis of scrap tires, Chemical engineering department, University of Engineering and Technology, Pakistan
19. E.J. Eterigho, M.A. Olutoye, *Leonardo Electron. J. Pract. Technol.* 12(2008) 95-104.
20. R. B Leron, A. N. Soriano, M. H. Li: Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15k., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2012) 551–557
21. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews* **41(21)** (2012) 7108-7146
22. J. Cullinane Tim, T. Rochelle Gary, Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine, *Chemical Engineering Science* **59 (17)** (2004) 3619-3630
23. K. Košutić: *Fizikalna kemija II*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstvo i tehnologije, Zagreb, 2013
24. <https://de.sott.net/article/17802-Hervorragend-zur-Entgiftung-und-Ausleitung-von-Schadstoffen-Die-Mineralerde-Bentonit-ein-Kind-der-Vulkanasche> (pristup: svibanj 2019)
25. A. Lekić: Ekstrakcijska desulfurizacija i denitrifikacija piro ulja iz otpadnih guma, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2018

26. M. Rogošić, A. Sander, M. Pantaler (2014). Application of 1-pentyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide for desulfurization, denitrification and dearomatization of FCC gasoline. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 76, 1-15.
27. Li, J. J., Xiao, H., Tang, X. D., & Zhou, M. (2016). Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization. *Energy & Fuels*, 30(7), 5411-5418.

