

Pročišćavanje pirolitičkog ulja iz otpadnih guma adsorpcijom

Kamenar, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:731842>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Kamenar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Kamenar

**PROČIŠĆAVANJE PIROLITIČKOG ULJA IZ
OTPADNIH GUMA ADSORPCIJOM**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Aleksandra Sander

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

prof.dr.sc. Jasna Prlić Kardum

dr.sc. Maja Fabulić - Ruszkowski

Zagreb, rujan 2020.

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 i Laboratoriju za ispitivanje voda, ugljikovodika i materijala, Centralnog ispitnog laboratorija, u Razvoju rafinerija i marketinga, Rafinerije i marketing, INA Industrija nafte d.d

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Aleksandri Sander, na ukazanom povjerenju te na strpljenu i svoj pomoći oko ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima INA-e na susretljivosti, provedenim analizama, savjetima i pruženoj pomoći pri odradi eksperimentalnog dijela rada. Zahvaljujem se dr. sc. Maji Fabulić-Ruszkowski za strpljenje i stručno vodstvo pri izvođenju rada. Posebno zahvaljujem Teni, Nataliji i Mariji na uloženom vremenu i trudu oko eksperimentalnog dijela.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene, pružali mi podršku tijekom studiranja i sa mnom dijelili svaki uspjeh i pad.

SAŽETAK:

PROČIŠĆAVANJE PIROLITIČKOG ULJA IZ OTPADNIH GUMA ADSORPCIJOM

Zbog sve bržeg smanjivanja rezervi fosilnih goriva proizvodnja energije postaje jedan od najvažnijih tehnoloških, znanstvenih i gospodarskih problema današnjega svijeta.

Nova Direktiva o obnovljivim izvorima energije (eng. *Renewable Energy Directive*) promiče upotrebu goriva dobivenih iz otpada pa su mnoga istraživanja usmjerena u pronalazak novih izvora energije. Trenutno se velika pažnja posvećuje pirolitičkom ulju koje se dobiva pirolizom guma. Ovo ulje sadrži mnoge nečistoće poput sumpora, klora ili čađe te se bez prethodnog pročišćavanja ne može koristiti kao potencijalni izvor energije.

Stoga je cilj ovog rada bio iz pirolitičkog ulja dobivenog iz otpadnih guma, smanjiti koncentraciju sumpora i klora, kao i kiselinski broj. Redukcija nepoželjnih karakteristika provedena je dvjema metodama – ekstrakcijom i adsorpcijom. Kod ekstrakcije korištena su niskotemperaturna eutektička otapala – dva kisela, na bazi kolin klorida, i jedan bazični, na bazi kalijevog karbonata, uz etilen glikol i glicerol kao donore vodikovih veza. Ekstrakcije su provedene u svrhu smanjenja ukupne kiselosti u različitim omjerima kako bi se pronašao optimalan omjer efikasnosti i ekonomičnosti provedbe procesa. Nakon ekstrakcije, pirolitičko ulje je namiješano u malom postotku u komercijalni benzin i dizelsko gorivo te su dobiveni zadovoljavajući rezultati, osim razine sumpora koja je premašila graničnu vrijednost od 10 mg/kg. Uzorak pirolitičkog ulja u kojem je prethodno snižen kiselinski broj uzet je za adsorpciju radi smanjenja koncentracije sumpora i klora. Kao adsorbensi, korištena su dva Tonsil adsorbensa i ugljikove nanocjevčice.

Ključne riječi: pirolitičko ulje, ekstrakcija, niskotemperaturna eutektička otapala, adsorpcija

ABSTRACT:

PURIFICATION OF WASTE TYRE PYROLYTIC OIL VIA ADSORPTION

Due to decreasing fossil fuel reserves, energy production is becoming one of the most important technological, scientific and economic problems of today's world.

The new Renewable Energy Directive promotes the use of waste-derived fuels, so a lot of research is focused on the development of new energy sources. Pyrolytic oil obtained by pyrolysis of tires is currently receiving a lot of attention. This oil contains many impurities such as sulfur, chlorine or char and cannot be used as a potential energy source without prior purification.

The aim of this work was to reduce the concentration of sulfur and chlorine, as well as the acid number, from pyrolytic oil obtained from waste tires. Reduction of undesirable characteristics was carried out by two methods - extraction and adsorption. Deep eutectic solvents were used for the extraction - two acidic, based on choline chloride, and one basic, based on potassium carbonate, with ethylene glycol and glycerol as hydrogen bond donors. Extraction experiments were carried out in order to reduce the total acidity in different proportions in order to find the optimal ratio of efficiency and economy of the process implementation. After extraction, the pyrolytic oil was blended in a small percentage into commercial gasoline and diesel fuel and satisfactory results were obtained, except for the sulfur level which exceeded the limit value of 10 mg/kg. A sample of deacidified pyrolytic oil was taken for adsorption to reduce the concentration of sulfur and chlorine. Two Tonsil adsorbents and carbon nanotubes were used for adsorption.

Key words: pyrolytic oil, extraction, deep eutectic solvents, adsorption

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. PIROLITIČKO ULJE IZ OTPADNIH GUMA.....	3
2.1.1. Dobivanje	4
2.1.2. Sastav i svojstva	6
2.1.3. Usporedba s naftnim frakcijama.....	8
2.2. EKSTRAKCIJA.....	12
2.2.1. Opći pojmovi i princip	12
2.2.2. Odabir otapala	14
2.2.3. Primjena ekstrakcije u procesu pročišćavanja pirolitičkog ulja	16
2.3. ADSORPCIJA	17
2.3.1. Opći pojmovi i princip	17
2.3.2. Adsorpcijske izoterme	18
2.3.3. Adsorbensi.....	23
2.3.4. Primjena adsorpcije u procesu pročišćavanja pirolitičkog ulja	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala.....	25
3.2. Ekstrakcija	26
3.3. Frakcioniranje i namješavanje	28
3.4. Adsorpcija.....	28
3.5. Karakterizacija uzoraka	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1. Niskotemperaturna eutektička otapala	33
4.2. Ekstrakcija	33
4.3. Namješavanje.....	38
4.3.1. Namješavanje dizelskog goriva s srednjom frakcijom pirolitičkog ulja.....	38
4.3.2. Namješavanje motornog benzina s lakom frakcijom pirolitičkog ulja	41
4.4. Adsorpcija.....	43
5. ZAKLJUČAK	46
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	47
7. LITERATURA	48
8. ŽIVOTOPIS	52

1. UVOD

Brza industrijalizacija praćena povećanjem svjetske populacije dovela je do stvaranja velike kolićine otpada, kao i energetske krize. Većina svjetskih energetskih potreba još uvijek se zadovoljava iz fosilnih izvora (ugljena, nafte i zemnog plina), ali povećana eksploatacija dovodi do ubrzanog smanjenja dostupnosti kolićina fosilnih goriva. Jedno od najvaŹnijih pitanja jest koliko je nafte preostalo i koliko će je još dugo biti ukoliko ju nastavimo trošiti ovakvim tempom. Poćetkom 21. stoljeća utvrđeno je da svijet troši nešto manje od 4 milijarde tona nafte godišnje te se procjenjuje da nafte ima za još 300 godina.[1] Iako je nafta jedan od glavnih izvora energije, njezinim izgaranjem u industriji, kućanstvima i prometu nastaju plinovi kao što su sumporov dioksid (SO₂), dušikovi oksidi (NO_x) i ugljikov dioksid (CO₂), koji uzrokuju onećišćenje okoliša i klimatske promjene – kisele kiše i globalno zagrijavanje.

Europska Direktiva o obnovljivim izvorima energije, (eng. *Renewable energy directive*, RED I i II), stavlja ju fosilna goriva u drugi plan i daju naglasak na goriva dobivena iz obnovljivih izvora energije, prvenstveno biomase, ali i otpada. U prosincu 2018. na snagu je stupila revidirana Direktiva o obnovljivim izvorima energije (RED II), (Direktiva (EU) 2018/2001) kojom je utvrđen novi obvezujući cilj od najmanje 32 % energije iz obnovljivih izvora u konaćnoj potrošnji energije u EU-u za 2030., uz klauzulu o mogućoj reviziji i povećanju tog udjela do 2023.[2] Stoga povećana potražnja za energijom, stroge norme emisija i potrošnja naftnih resursa navele su istraživaće da kontinuirano razvijaju alternativna goriva za motore s unutarnjim izgaranjem. U tom kontekstu, piroliza krutog otpada trenutno postaje sve zanimljivija, kao i korištenje pirolitićkog ulja koje ima potencijal za korištenje u motornim gorivima i ostalim naftnim proizvodima.

Posljednjih godina najvaŹnije pitanje gospodarenja otpadom je iskorištavanje otpada prije njegovog odlaganja. Odlaganje velikih kolićina rabljenih guma postaje sve veći ekološki problem u cijelom svijetu. Svake godine odlaže se oko 800 milijuna rabljenih guma, a oćekuje se da će se taj iznos svake godine povećati za oko 2%.[3] Zbog sve većeg naglasaka na recikliranje, povezano s dvjema direktivama Europske komisije (Direktiva 2000/53/EZ o otpadnim vozilima, Direktiva 1999/31/EZ o odlagalištima otpada) koje utjeću na gospodarenje otpadnim gumama, postoji interes za razvoj alternativnih tehnologija recikliranja otpadnih guma. Jedna od njih je piroliza. Piroliza je prikladna tehnologija za pretvaranje otpadnih guma u pirolitićko ulje bez prisustva kisika i visokom temperaturom. Nakon uspješno provedenog frakcioniranja i proćišćavanja pirolitićkog ulja dobije se tzv. *drop-in* gorivo koje se može dodati u manjim kolićinama fosilnom gorivu.

Sirovo pirolitičko ulje sadrži nečistoće i mnoge štetne tvari koje mogu imati negativne utjecaje na živa bića i okoliš. Cilj ovog istraživanja je konkretno smanjiti koncentracije sumpora i klora, kao i ukupnu kiselost. U tu svrhu pirolitičko ulje je podvrgnuto ekstrakciji s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima zatim frakcionoj destilaciji te potom adsorpciji.

2. OPĆI DIO

2.1. PIROLITIČKO ULJE IZ OTPADNIH GUMA

Guma je kemijski umreženi polimer pa prema tome nije topljiva i ne može se preraditi u druge oblike bez značajnije razgradnje. Automobilska guma je složena mješavina vrlo različitih materijala, koji uključuju nekoliko vrsta guma, čađu, čeličnu žicu i druge manje organske i anorganske komponente.[4] Najčešće korištena guma je stiren butadien kopolimer (SBR) koji sadrži oko 25 % stirena. Ostale gume koje se koriste uključuju prirodni kaučuk (*cis*-poliizopren), sintetički *cis*-poliizopren i *cis*-polibutadien. Tipičan sastav gume prikazan je u Tablici 1.[5]

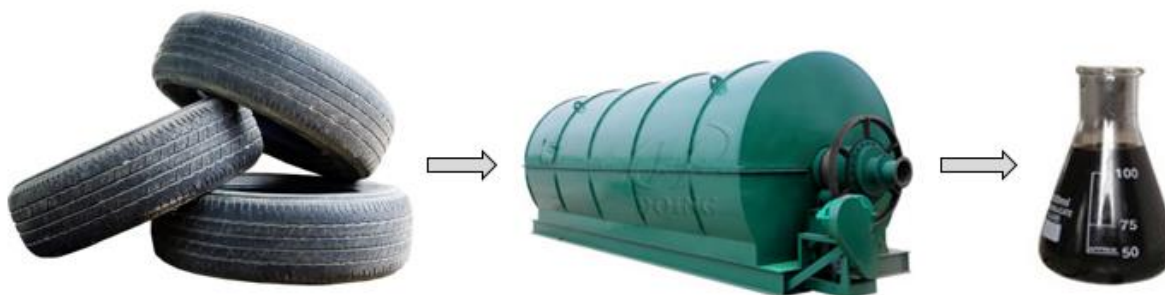
Tablica 1. Tipični sastav gume[5]

Komponenta	Maseni udio, %
SBR	62,1
Čađa	31,0
Dodatna ulja	1,9
Cinkov oksid	1,9
Stearinska kiselina	1,2
Sumpor	1,1
Akcelerator	0,7
Ukupno	99,9

Kao i ostali gumeni proizvodi, rabljene gume se ne razgrađuju lako, zbog čega njihovo zbrinjavanje predstavlja veliki problem i zahtijeva mnogo energije i vremena. Stoga je osnovni i ekonomičan način zbrinjavanja gumenih ostataka, posebno rabljenih guma i dalje spaljivanje. Međutim, s ekološkog aspekta spaljivanje je ograničeno Direktivom o spaljivanju otpada.

Jedna od metoda zbrinjavanja rabljenih guma ili drugog gumenog otpada je njihova piroliza.[6] Proizvodi dobiveni pirolizom mogu se svrstati u tri vrste: pirolitičko ulje, pirolitički plinovi i čađa. Iz ekonomskih razloga, pirolitičko ulje obično se smatra najvažnijim ili barem proizvodom koji se najlakše plasira na tržištu. Ovisno o vrsti gume koja se koristi za pirolizu i parametrima postupka, ulja se obično dobivaju u količinama od oko 40–60 %. Pirolitičko ulje dobiveno pirolizom automobilskih guma je tamna, mutna, viskozna kapljevina izrazito

intenzivnog mirisa (Slika 1.). Sastoji se od zasićenih i nezasićenih linearnih i cikličnih ugljikovodika, kao i aromatskih ugljikovodika, smola i nakupina čvrstih čestica.[6,7]



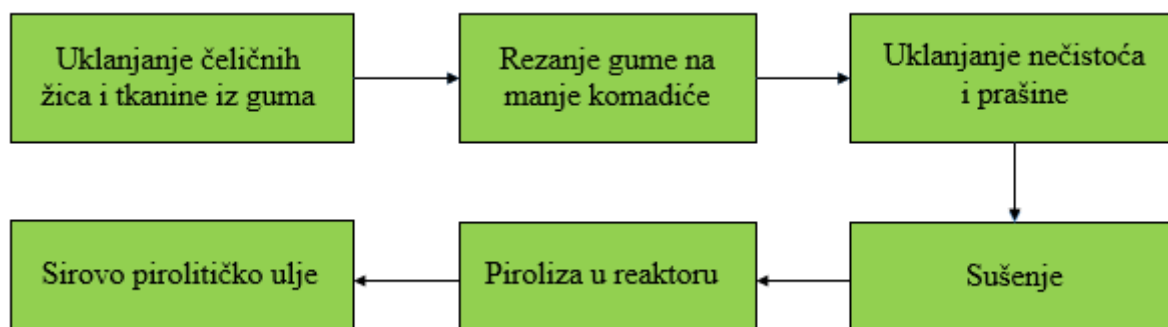
Slika 1. Dobivanje pirolitičkog ulja iz otpadnih guma

2.1.1. Dobivanje

Pirolitičko ulje iz guma dobiva se procesom pirolize. Piroliza je toplinska razgradnja organskog materijala pri povišenoj temperaturi u odsutnosti kisika ili oksidirajućih tvari. U procesu pirolize hlapljivi organski dio gume razgrađuje se na plinove i kapljevine, što može biti korisno kao gorivo ili izvor kemikalija. Neorganske komponente, uglavnom čelik i nehlapljiva čađa, ostaju relativno nepromjenjeni kao kruti ostatak. Važno je napomenuti da je proces nepovratan te uključuje istodobnu promjenu kemijskog sastava i fizikalnih faza sirovina.[4,7,8]

Tijekom godina, korišteni su različiti reaktori za pirolizu otpadnih guma. Uspješnu pirolizu guma među prvima je proveo Williams upotrebom reaktora s fiksnim postoljem i dušikom kao nosivim plinom. Dobio je oko 55% kapljeviteg proizvoda koji se uglavnom sastojao od supstituiranih benzenskih prstenova. Drugi autori koristili su druge vrste reaktora kao što su reaktori s fluidizarnim slojem (Kaminsky i sur.)[9] i rotacijske peći (Kawakami i sur.)[10]. Oba autora radila su na višim temperaturama od Williamsa, ustanovivši da se prinos kapljeviteg proizvoda smanjuje i povećava stvaranje plina.[5,11]

Prije same pirolize, iz gume je potrebno ukloniti čelične žice i tkanine. Gume se sijeku na sitne komadiće koji se ispiru te potom osušeni dodaju u vanjsko grijani reaktor za pirolizu. Temperaturu reaktora kontrolira regulator temperature. Postupak se provodi između 450 °C i 650 °C. Produkti pirolize u obliku pare šalju se u kondenzator hlađen vodom, a kondenzirana kapljevina sakuplja se kao tekući produkt. Shematski prikaz procesa pirolize otpadnih automobilskih guma dan je na Slici 2. Proizvodi dobiveni pirolizom su pirolitičko ulje (40–60 %), čađa (25–50 %) i pirolitički plinovi (3–30 %).[7,12]



Slika 2. Shematski prikaz pirolize[12]

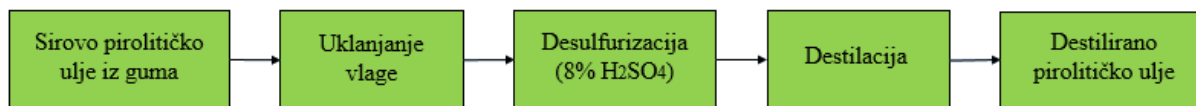
Tablica 2. Podaci o udjelu produkata pirolize na 500 °C i uvjetima procesa od strane različitih autora

Autori	Prinosi produkata, % m/m			Karakteristike procesa
	Pirolitičko ulje	Pirolitički plin	Čađa	
Cunliffe i Williams (1998.)[13]	56,2	5,5	38,3	Reaktor s fiksnim postoljem, atmosfera dušika, brzina zagrijavanja 5 °C/min
Gonzalez i sur. (2001)[14]	55,4	6,0	38,6	Reaktor s fiksnim postoljem, atmosfera dušika, brzina zagrijavanja 20-50 °C/min
Li i sur. (2004)[15]	45,1	13,6	41,3	Rotacijski reaktor, brzina zagrijavanja 20-50 °C/min
Berrueco i sur. (2005)[16]	39,9	3,6	52,7	Reaktor s fiksnim postoljem, atmosfera dušika, brzina zagrijavanja 12 °C/min

U literaturi postoji niz studija vezanih uz pirolizu guma. Korišteni su vrlo različiti eksperimentalni postupci, ali uvijek se kreće od laboratorijskih ispitivanja do komercijalnih postrojenja. Takva istraživanja usmjerena su na različite stavke postupka pirolize poput kinetike, dizajna reaktora, karakterizacije proizvoda, ekonomičnosti, itd. Prinosi pirolize i karakteristike dobivenih proizvoda ne ovise samo o sirovini i uvjetima provođenja eksperimenta, već također o specifičnim karakteristikama korištenog sustava, kao što su veličina i vrsta reaktora, učinkovitost prijenosa topline, trajanje procesa, itd. Stoga je rezultate

različitih autora vrlo često teško usporediti.[4] U Tablici 2. nalaze se literaturni podaci o udjelu produkata pirolize i uvjetima procesa od strane različitih autora. Prema literaturi, eksperimenti su pokazali da se bez obzira na brzinu zagrijavanja, prinos pirolitičkog ulja povećava između 350 i 600 °C, dok se na temperaturama višim od 600 °C taj prinos smanjuje.[4,13,17]

Sirovo pirolitičko ulje nakon pirolize sadrži brojne nečistoće poput čestica čađe te visoki udio zagađujućih elemenata poput sumpora, dušika, klora, fluora itd. Stoga se prije upotrebe pirolitičko ulje mora modificirati. Shematski prikaz modifikacije pirolitičkog ulja prikazan je na Slici 3. Proces započinje uklanjanjem vlage, nakon čega slijedi desulfurizacija. Poznati volumen koncentrirane sumporne kiseline (8%) pomiješa se s pirolitičkim uljem, nakon čega nastaju dva sloja. Gornji sloj je rijetka smjesa, a donji gusti mulj. Gornji sloj uzima se za destilaciju radi odvajanja lakših i težih frakcija ugljikovodičnog ulja. Destilacija se provodi između 150 °C i 200 °C gdje se 80 % sirovog pirolitičkog ulja destilira, dok se 5 % ulja izostavlja kao pirolitički plin, a 15 % kao talog.[12,18]



Slika 3. Modifikacija sirovog pirolitičkog ulja[12]

2.1.2.Sastav i svojstva

Sirova pirolitička ulja proizvodi su tamno crveno-smeđe boje koji podsjećaju na naftne frakcije, dok su pročišćena ulja svijetlo žućkaste boje. U Tablici 3. prikazana je elementarna analiza sirovog pirolitičkog ulja prema različitim autorima.

Kapljevine nastale pirolizom složene su mješavine organskih spojeva s 5 do 20 ugljika, s velikim udjelom aromata. Imaju visoke bruto kalorijske vrijednosti (40-44 MJ kg⁻¹), slične lakom loživom ulju zbog čega imaju potencijal da se koriste kao tekuća goriva.[16]

Tablica 3. Elementarna analiza sirovog pirolitičkog ulja prema različitim autorima[16]

Elementarna analiza, %	Autori				
	Williams i Besler (1995)	Cunliffe i Williams (1998)	Roy i sur.(1999)	Laresgoiti i sur. (2000)	Berrueco i sur. (2005)
C	85,9	86,4	86,6	83,1	88,5
H	8,0	8,0	8,1	6,5	6,6
N	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
S	1,0	1,7	0,8	1,7	1,6
O	2,3	3,4	2,2	1,9	3,0
Pepeo	2,4	2,4	/	2,6	/

Prema literaturnim podacima, sadržaj sumpora kreće se od 0,8 do 1,9 % masenog udjela, dok se sadržaj dušika kreće od 0,3 do 0,5 % masenog udjela (Tablica 3.). Sumpor potječe iz vulkanizirajućih sredstava koja se koriste za proizvodnju guma, što ograničava njegovu direktnu primjenu u motorima s izgaranjem. Sumporni spojevi poput tiola, sulfida, tiofena, benzotiofena, dibenzotiofena i njihovih derivata u pirolitičkom ulju izazivaju neželjena svojstva poput korozije iz vrlo toksičnog plina SO₂ koji nastaje izgaranjem.[7] Sadržaj fluora i klora u uljima je dosta visok i može imati posljedice na emisije u okolišu pri izgaranju.

Viskoznost je važno svojstvo pirolitičkog ulja. Maksimalna viskoznost ograničena je razmatranjima koja se tiču dizajna motora, veličine i karakteristika sustava ubrizgavanja. Viskoznost pirolitičkog ulja vrlo je blizu dizelskog goriva i viša od benzina. Gustoća pirolitičkog ulja je također vrlo blizu gustoće dizelskog goriva i nešto viša od benzina.[17]

Sirovo pirolitičko ulje kisele je prirode čija se pH vrijednost kreće od 3 do 5[19,20], odnosno totalni kiselinski broj (eng. *Total Acid Number*, TAN) kreće se od 2 do 10 mg KOH/g. Kiselost pirolitičkog ulja predstavlja problem u vezi skladištenja i rukovanja, kao i u potencijalnom korištenju kao dodatak gorivu. Gorivo s visokim kiselinskim brojem negativno bi utjecalo na okoliš te pospješilo proces korozije spremnika goriva i nekih dijelova motora. Stoga pirolitička ulja zahtijevaju prethodnu deacidifikaciju kako bi se smanjili ovi negativni učinci.

Postotak aromatskih, alifatskih, nitrogeniranih spojeva i benzotiazola pri različitim radnim temperaturama procesa pirolize nalazi se u Tablici 4. Aromati se u pirolitičkom ulju nalaze u

masenom udjelu od 34,7 % do 75,6 % kada radna temperatura varira između 300 °C i 700 °C, dok alifata ima od 19,8 % do 59,2 %. Tablica 4. pokazuje da relativni udio aromata raste s temperaturom do 600 °C s odgovarajućim smanjenjem alifata.

Postotak dušičnih spojeva je veoma nizak neovisno o temperaturi. Podrijetlo dušičnih spojeva može biti prisutnost neke nitrilne gume (akrilonitril butadiena guma) pomiješane s glavnom komponentom (stiren butadien) gume. Tablica 4. također uključuje udio benzotiazola u uljima guma; ovo je ubrzivač koji se tipično koristi u mnogim gumenim formulacijama, što objašnjava njegovu značajnu koncentraciju u pirolitičkim uljima gume.[21]

Tablica 4. Spojevi u pirolitičkom ulju pri različitim temperaturama

Temperatura pirolize, °C	300	400	500	600	700
Aromati, %	34,7	59,3	62,4	75,6	57,4
Alifati, %	59,2	34,9	31,6	19,8	37
Dušični spojevi, %	4,5	3,7	4,2	2,6	3,8
Benzotiazol, %	1,6	2,1	1,8	2	1,8

Također, dobivene su značajne količine vrijednih lakih ugljikovodika kao što su benzen, toluen, ksilen, limonen, itd. Koncentracija ovih spojeva raste s temperaturom do 500 °C i zatim opada. Postoji zabrinutost zbog prisutnosti PAH (policiklički aromatski ugljikovodici) u okolišu, budući da među kemijskim skupinama PAH sadrži najveću skupinu kancerogenih spojeva. PAH koji se nalazi u pirolitičkom ulju sastoji se uglavnom od alkiliranih naftalena, fluorena i fenantrena. Uočeno je da se povećanjem temperature pirolize od 450 do 600 °C povećava i koncentracija PAH u ulju.[4,13]

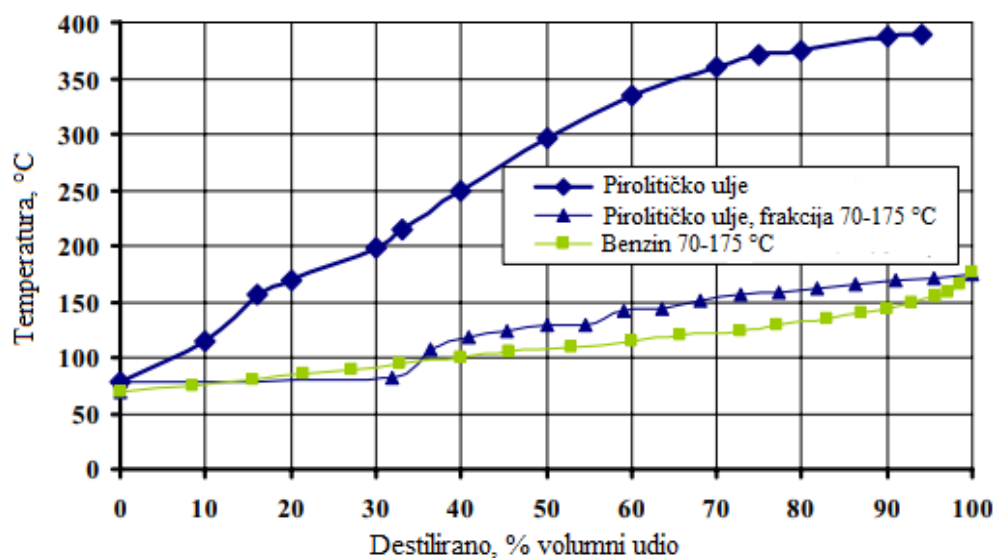
2.1.3. Usporedba s naftnim frakcijama

U Tablici 5. nalaze se glavni parametri sirovog pirolitičkog ulja dobivenog pri brzini zagrijavanja od 5 i 35 °C/min uspoređenih s dizelskim gorivom i benzinom. Benzin i dizel su mješavina ugljikovodika s lancima koji variraju od 4-12 do 8-24 atoma ugljika s vrelištima između 34-218 °C i 179-326 °C. Pirolitičko ulje sadrži znatnu količinu isparljivih tvari te ulje počinje isparavati ispod 100 °C, ali destilacija se zaustavlja na 382-400 °C ostavljajući otprilike 10 % do 13 % od početnog materijala kao ostatak, ovisno o brzini zagrijavanja.

Tablica 5. Parametri sirovog pirolitičkog ulja dobivenog kod brzine zagrijavanja od 5 i 35 °C/min uspoređeni s dizelskim gorivom i benzinom[17]

Parametri		Pirolitičko ulje (5 °C/min)	Pirolitičko ulje (35 °C/min)	Dizelsko gorivo	Benzin
C		68,91	79,61	87,4	85,4
H		9,6	10,04	12,1	14,1
N		2,05	0,94	370 ppm	200 ppm
S		1,07	0,11	1,39	280 ppm
O		18,37	9,3	2,1	/
H/C		1,67	1,51	1,76-2,24	1,98
Bruto kalorijska vrijednost, MJ/kg		42,61	42,66	45,5	43,9
Gustoća, kg/m³		820	830	838	780
Viskoznost, 50 °C		0,95	1,01	2,1	/
Temperatura paljenja, °C		61	65	54	-43
Temperatura destilacije, °C	Točka vrenja	64,8	38,5	179	34
	10%	86,5	58,2	212	53
	50%	250,1	174,8	262	92
	70%	294,2	272,1	/	/
	90%	400,4	/	326	154
	Kraj destilacije	400,4	382,4	326	218

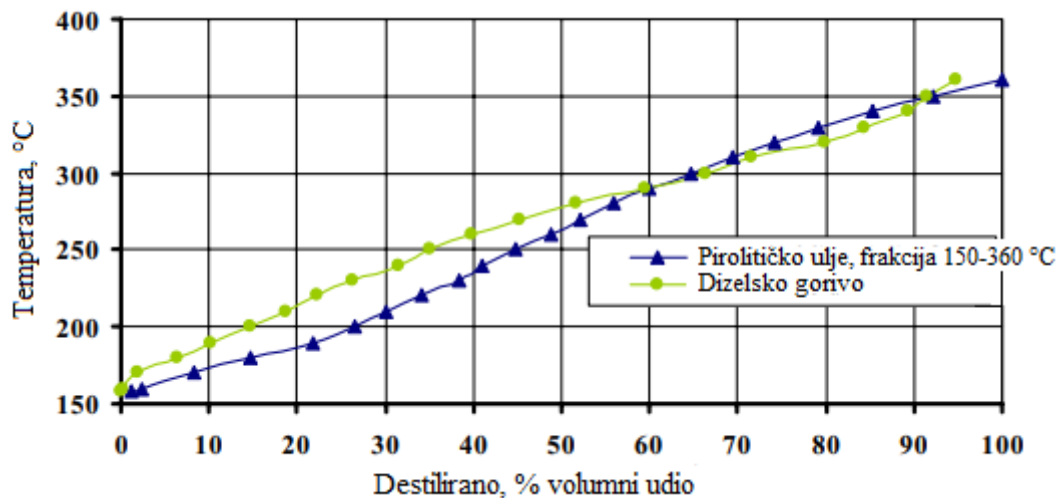
Na Slici 4. je prikazana krivulja destilacije pirolitičkog ulja. 20 % pirolitičkog ulja destilirano je ispod 170 °C što odgovara graničnom vrelištu lake nafte, oko 10 % destilata između 160 i 200 °C što odgovara teškoj nafti i oko 35 % odgovara srednjem destilatu (200–350 °C).



Slika 4. Grafički prikaz destilacije pirolitičkog ulja, frakcije pirolitičkog ulja 70-175 °C i komercijalnog benzina

Slika 4. također uključuje podatke o destilaciji komercijalnog benzina s vrelištem 70-175 °C i podatke koji odgovaraju frakciji ulja sa istim rasponom vrelišta, što iznosi oko 23 % ukupnog ulja. Trenutno su specifikacije komercijalnog benzina koji se odnosi na destilaciju sljedeće:

- volumen destilata pri 100 °C mora biti između 46 i 71% - zadovoljava komercijalni benzin, ali ne i frakcija pirolitičkog ulja
- pri 150 °C najmanje 75 % mora biti destilirano - zadovoljava komercijalni benzin, ali ne i frakcija pirolitičkog ulja



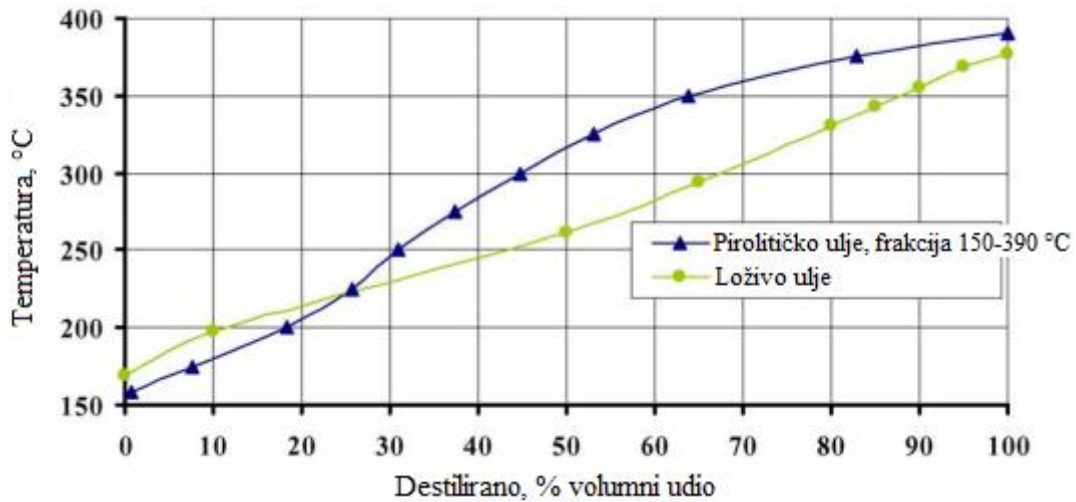
Slika 5. Grafički prikaz destilacije komercijalnog dizelskog goriva i frakcije pirolitičkog ulja 150-360 °C

Na Slici 5. prikazani su podaci o destilaciji dizelskog goriva zajedno s podacima koji odgovaraju frakciji pirolitičkog ulja s rasponom vrelišta 150-360 °C ($\approx 53\%$ ukupnog ulja). Specifikacije destilacije komercijalnog dizelskog goriva su sljedeće:

- 65% volumena mora biti destilirano na temperaturi ≥ 250 °C - ovo zadovoljavaju i komercijalno dizelsko gorivo i frakcija pirolitičkog ulja
- 85% volumena mora biti destilirano ispod 350 °C - zadovoljavaju komercijalno dizelsko gorivo i frakcija pirolitičkog ulja
- 95% volumena mora biti destilirano na 360 °C - zadovoljavaju komercijalno dizelsko gorivo i frakcija pirolitičkog ulja

Slika 5. pokazuje da frakcija pirolitičkog ulja ima više lakih proizvoda nego komercijalno dizelsko gorivo ispod 300 °C, jer se za istu temperaturu dobiva veći volumen destilata kod pirolitičkog ulja. To je prednost jer se proizvod na taj način može bolje atomizirati, pa je

moгуće pokrenuti izgaranje na nižim temperaturama. Suprotno tome, iznad 300 °C pirolitičko ulje sadrži neke teže komponente od komercijalnog dizelskog ulja, primjerice više policikličkih aromata ili aromatskih ugljikovodika koji su zakonom vrlo ograničeni.[22]



Slika 6. Grafički prikaz destilacije komercijalnog loživog ulja i frakcije pirolitičkog ulja 150-390 °C

Slika 6. prikazuje podatke o destilaciji komercijalnog loživog ulja i frakcije pirolitičkog ulja sa sličnim rasponom vrelišta (150–390 °C), što iznosi oko 79% od ukupnog pirolitičkog ulja. Specifikacije za komercijalna loživa ulja su sljedeće:

- 65% volumena mora biti destilirano na temperaturi preko 250 °C - ovo zadovoljavaju oba ulja;
- 80% volumena mora biti destilirano na 390 °C - ovo zadovoljavaju oba ulja

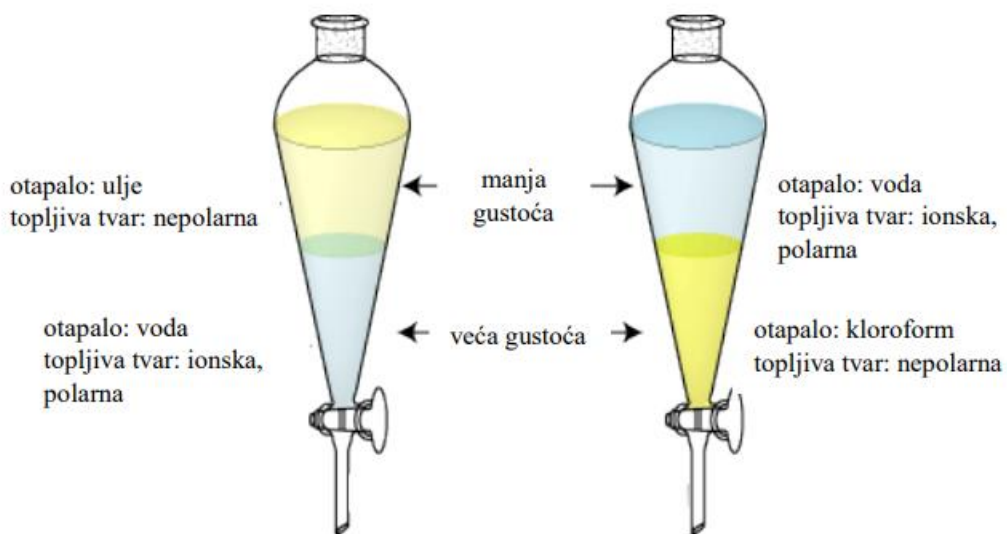
Slika 6. pokazuje da iznad 225 °C frakcija pirolitičkog ulja ima više teških komponenata od komercijalnog loživog ulja. Međutim, ova je činjenica manje bitna u loživim uljima nego u motornim dizelskim uljima, jer za loživa ulja policiklički aromati u ovim zakonima nisu ograničeni.

Stoga uzimajući u obzir samo podatke o destilaciji, frakcije pirolitičkih ulja mogu se koristiti i kao motorno dizelsko gorivo i kao loživo ulje. Ipak, spomenute frakcije pirolitičkog ulja ne ispunjavaju ostale specifikacije komercijalnih dizelskih ulja, poput sadržaja sumpora, cetanskog broja, itd. Slijedom toga, frakcije pirolitičkog ulja iz guma zahtijevaju hidrotretiranje i/ili njihovo miješanje s motornim gorivima, kako bi se koristile kao dizelska goriva, loživa ulja ili brodska goriva .[4]

2.2. EKSTRAKCIJA

2.2.1. Opći pojmovi i princip

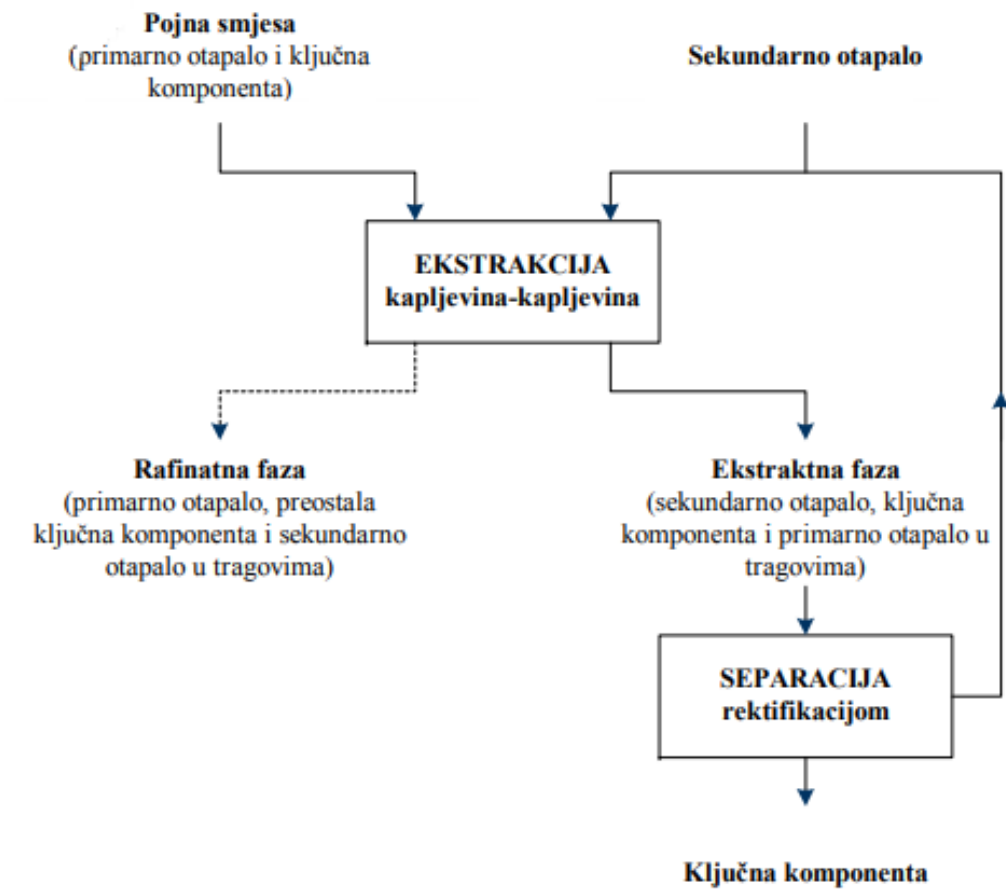
Kapljevinska ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Najčešće se koristi kada se separacija ne može provesti destilacijom; kod niske ili bliske hlapivosti komponenti, toplinski osjetljivih komponenti i kada je otopljena komponenta prisutna u vrlo maloj količini. U idealnom slučaju postupak ekstrakcije trebao bi biti jednostavan, brz, jeftin te u potpunosti izdvojiti ključnu komponentu iz pojne smjese.[23,24]



Slika 7. Prikaz lijevka za odjeljivanje i dvaju otapala koja se ne miješaju[25]

Kod kapljevinske ekstrakcije, razdvajanje smjese se temelji na raspodjeli otopljene komponente između dviju kapljevina koje se međusobno ne miješaju. Najčešće su to voda (odnosno vodena otopina tvari) i neko organsko otapalo koje se ne miješa s vodom (diklormetan, dietil-eter, kloroform, etil-acetat). U dvokomponentnom sustavu, pojna smjesa sastoji se od ključne komponente i primarnog otapala. Smjesa koja se separira predstavlja jednu fazu, sekundarno ili selektivno otapalo drugu fazu, a ključna ili otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Ove dvije kapljevine dovode se u bliski kontakt, a prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene komponente kroz granicu faza. Do separacije faza dolazi na temelju različitih gustoća faza, kao što je to prikazano na Slici 7. Sekundarno otapalo koje je nakon ekstrakcije obogaćeno ključnom komponentom naziva se ekstraktna faza, a faza koju je potrebno pročititi te je nakon ekstrakcije osiromašena otopljenom komponentom, naziva se rafinatna faza. Shema postupka ekstrakcije prikazana je na Slici 8. Nakon ekstrakcije,

iskorišteno selektivno otapalo potrebno je regenerirati, stoga nakon ekstrakcije uvijek slijedi destilacija.[24,26]



Slika 8. Shema postupka ekstrakcije i rektifikacije sekundarnog otapala[24]

Ekstrakcija je opisana Nernstovim zakonom razdjeljenja:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

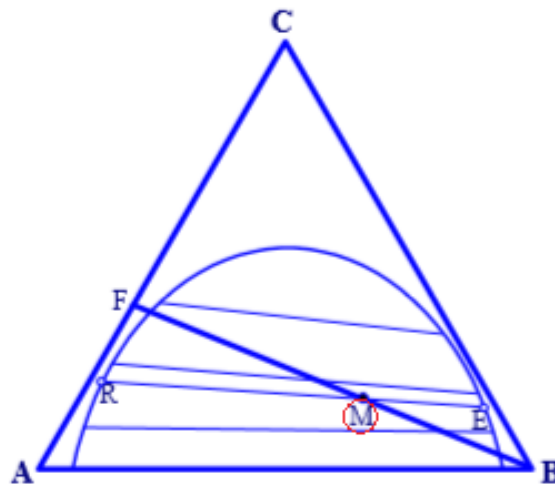
pri čemu je K = koeficijent razdjeljenja (konstanta pri određenoj temperaturi)

c_1, c_2 = ravnotežne koncentracije (množinske ili masene) tvari u dva otapala

Brojnik se odnosi na otapalo manje gustoće, a nazivnik na otapalo veće gustoće. Koeficijent razdjeljenja K jednak je omjeru topljivosti tvari u oba otapala, konstantan je pri određenoj temperaturi i ovisi o prirodi tvari. Učinak ekstrakcije je bolji ako se ekstrakcija provede više puta s manjom količinom otapala nego jedanput upotrebom cijele količine otapala.[26]

Dodatkom sekundarnog otapala pojnoj smjesi nastaje trokomponentni sustav koji se može prikazati ternarnim ili distribucijskim dijagramom (Slika 9.). Krivulja na slici predstavlja

granicu topivosti i naziva se binodalna krivulja. Ispod binodalne krivulje nalazi se područje nemješljivosti. Sastav pojne smjese opisuje točka F, a dodatkom sekundarnog otapala pomičemo se po pravcu FB u smjeru točke B. Ravnotežni dijagrami bitni su za odabir sekundarnog otapala. Dodatkom veće količine sekundarnog otapala smanjuje se koncentracija ključne komponente, a širina područja ispod krivulje govori o količini sekundarnog otapala koji se smije dodati u sustav. Točka M predstavlja smjesu koja se nakon postizanja ravnoteže razdvaja na rafinat (točka R) i ekstrakt (točka E). Točke R i E se nalaze na binodalnoj krivulji i povezane su RE – veznom linijom.[24]



Slika 9. Trokomponentni sustav

2.2.2. Odabir otapala

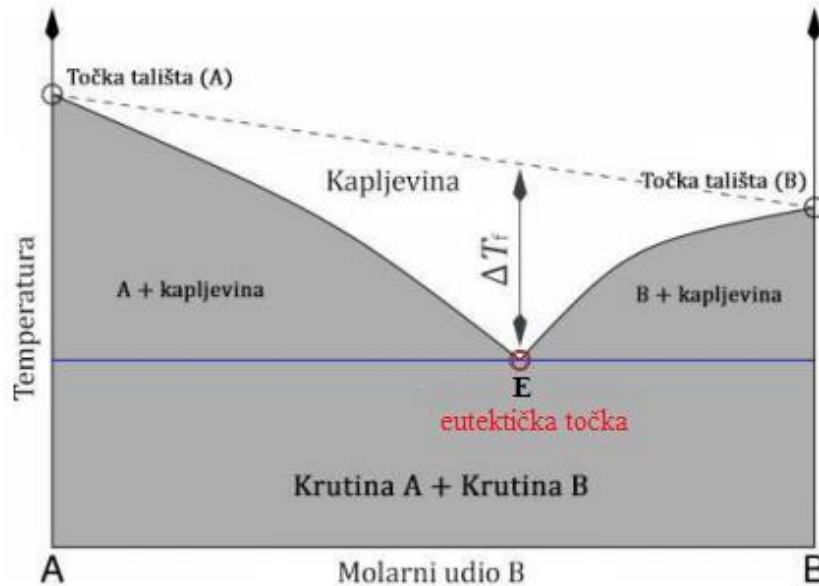
Posebnu pozornost treba posvetiti odabiru otapala za ekstrakciju. Karakteristike koje treba imati dobro otapalo za ekstrakciju su velika selektivnost, jednostavna regeneracija, dobra topljivost ključne komponente, nemješljivost primarnog i sekundarnog otapala, velika razlika gustoća, velika međufazna napetost, mala viskoznost, niski tlak para i ledište, toplinska i kemijska stabilnost, dostupnost, niska cijena te neotrovnost.[27]

Kapljevina koja se koristi kao selektivno otapalo nikada ne posjeduje sva svojstva pogodna za ekstrakciju, stoga je potreban kompromis pri odabiru pogodnog otapala. Tijekom proteklog desetljeća niskotemperaturna eutektička otapala intenzivno se istražuju s ekološkog, tehnološkog i ekonomskog gledišta kao zamjena za tradicionalna organska otapala.

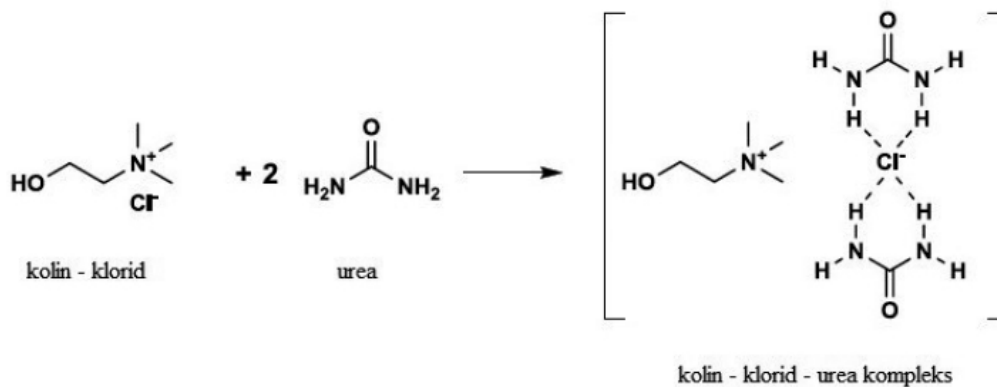
Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES) smjese su dviju ili više komponenata u krutom ili kapljevitom stanju, koja u određenom omjeru imaju niže talište

nego pojedinačne komponente smjese. Na Slici 10. crna krivulja označava *liquidus* krivulju, a plava crta označava *solidus* liniju. Točka E označava eutektičku točku koja ima niže talište od pojedinačnih komponenata A i B.



Slika 10. Fazni dijagram dvokomponentne eutektičke smjese[28]



Slika 11. Predložena shema kojom nastaje eutektičko otapalo kolin klorid:urea (1:2)[29]

Ova otapala često su biorazgradiva, stabilnija, nisu hlapljiva, manje su toksična prema okolišu i ljudima te je njihova izravna upotreba u proizvodnji moguća bez dodatnog pročišćavanja. Uz to, cijena ovih otapala je usporediva s organskim otapalima što ih čini zanimljivim i sa ekonomskog aspekta.[29] Većina DES-ova veće je gustoće od vode, relativno su visoke viskoznosti pri sobnoj temperaturi i imaju nisku ionsku vodljivost. DES otapala pripremaju se

kombiniranjem kvaterne amonijeve soli (npr. kolin klorida) s donatorom vodikove veze (ureom ili glicerolom) ili Lewisovom kiselinom (primjerice cinkovim kloridom). Način dobivanja eutektičkog otapala $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2) prikazan je na Slici 11. Najčešće se pripremaju postupkom blagog zagrijavanja, a molarni omjer komponenata i temperatura taljenja ovise o kemijskoj prirodi komponenata eutektičkog otapala.[29,30]

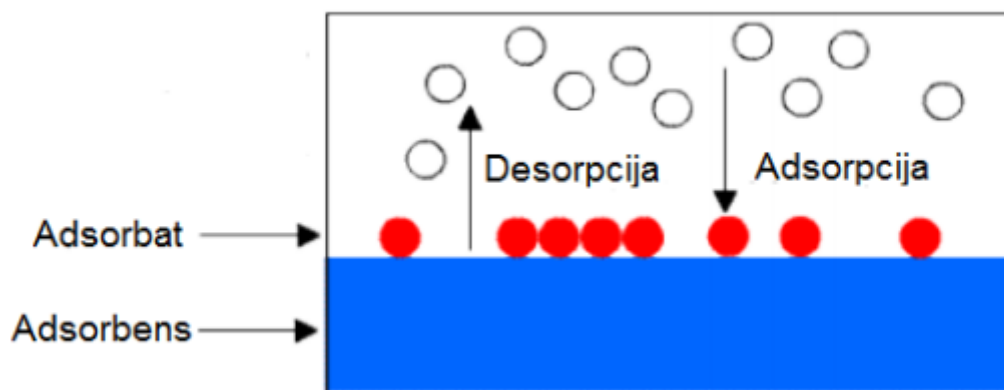
2.2.3. Primjena ekstrakcije u procesu pročišćavanja pirolitičkog ulja

Pirolitičko ulje ima bliska svojstva kao naftna goriva pa se metode pročišćavanja sirove nafte mogu primjeniti na pirolitička ulja. Sumporni spojevi predstavljaju jednu od najčešćih nečistoća koje se nalaze u sirovoj nafti pa tako i u pirolitičkom ulju. Štoviše, otkriveno je da su sumporni spojevi u pirolitičkim uljima slični onima koji se nalaze u naftnim gorivima - pretežno su to derivati tiofena, benzotiofena i dibenzotiofena.[31] Za uklanjanje sumpornih spojeva koristi se ekstrakcijska desulfurizacija koja se temelji na činjenici da su organosumporni spojevi bolje topivi u polarnim otapalima nego u ugljikovodicima. Metoda se primjenjuje na niskim temperaturama i tlaku pa je kao takva dosta atraktivna. Uspješnost uklanjanja sumpora ovisi o broju provedenih ciklusa, u tom slučaju što je veći broj ciklusa ekstrakcije, veći je i stupanj desulfurizacije. Ova metoda obično slijedi oksidacijsku desulfurizaciju pa u kombinaciji s ekstrakcijom stupanj desulfurizacije može doseći i do 95 %.[32] Kao otapala najčešće se koriste aceton, metanol, etanol, a u zadnje vrijeme sve više niskotemperaturna eutektička otapala.[32,33,34,35] Li i sur. provedli su ekstrakcijsku desulfurizaciju na modalnom ulju koji se sastojao od tiofena, dibenzotiofena i benzotiofena otopljenih u *n*-oktanu. Kao otapalo koristili su niskotemperaturno eutektičko otapalo (DES) pripravljeno mravljom kiselinom kao donatorom vodikove veze i tetrabutilamonijevim bromidom kao akceptorom vodikove veze. Omjer DES-a i ulja od 1:0,5 pokazao se učinkovitim u uklanjanju sumpornih spojeva iz ulja te je učinkovitost desulfurizacije iznosila 81,75 %.[33] Uz ekstraktivnu desulfurizaciju, može se provesti denitrifikacija i dearomatizacija također koristeći DES-ove. U radu Rogošića i Zagajski Kučan provedena je desulfurizacija, denitrifikacija i dearomatizacija šestokomponentnog modela goriva koji je oponašao FCC benzin. Kao otapala koristili su DES-ove na bazi kolin-klorida i etilen glikola (ChCl-EG) u molarnim omjerima 1:2, 1:3 i 1:3,5. Korištenjem ChCl-EG u omjeru 1:3,5 postignut je stupanj denitrifikacije od 70,9 %, a stupanj od 99 % postigao se nakon četiri koraka ekstrakcije.[34]

2.3. ADSORPCIJA

2.3.1. Opći pojmovi i princip

Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem se tvari iz kapljevite ili plinske faze vežu na čvrstu fazu. Na Slici 12. nalazi se shematski prikaz procesa adsorpcije. Kod adsorpcije važno je razlikovati dva pojma, a to su adsorbens i adsorbat. Adsorbens je obično kruta faza koja na svoju površinu može vezati molekule plina ili otopljene tvari i na kojoj se događa adsorpcija. To je svojstvo najviše izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina velika, znatno veća od geometrijske površine. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su: aktivni ugljen, zeoliti, silikagel i sl. S druge strane, adsorbat je tvar koja adsorbira, odnosno koja je podložna adsorpciji (molekule, atomi ili ioni iz kapljevite ili plinske faze). [36,37]



Slika 12. Shematski prikaz procesa adsorpcije [38]

Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju i stoga je popraćena oslobađanjem topline. Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz kapljevine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi. Paralelno s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije. Kad se brzina adsorpcije i brzina desorpcije izjednače postiže se termodinamička ravnoteža. [36,39]

Ovisno o vrstama veze i količini oslobođene topline postoje 3 vrste adsorpcije:

1. Kemisorpcija - molekule na površini adsorbensa se vežu kovalentnim kemijskim vezama. Pri tome se oslobađa toplina, a ravnoteža se razmjerno sporo postiže.
2. Ionska adsorpcija - između adsorbensa i adsorbirane tvari nastaju ionske veze. Po energetske efektu je između fizikalne adsorpcije i kemisorpcije, ali je ipak bliža kemisorpciji. Ravnoteža se postiže brzo pa je s tog gledišta bliža fizikalnoj adsorpciji.

3. Fizikalna adsorpcija - između adsorbensa i adsorbirane tvari javljaju se samo Van der Waalsove sile. U tom slučaju se ravnoteža postiže brzo i uz malo oslobođene topline.

U realnim slučajevima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije pri čemu jedna više ili manje prevladava.[36,37]

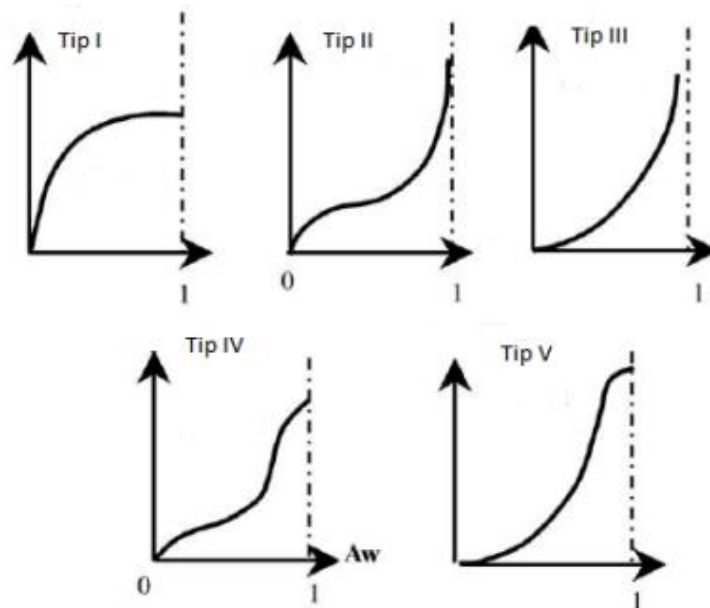
Faktori koji utječu na adsorpciju

Na adsorpciju utječu sljedeći faktori:

1. Površina –može biti polarna i nepolarna, te porozna i neporozna. Veća površina adsorbensa koja uključuje i površinu pora znači i više adsorbirane tvari. Adsorpcija je bolja na hrapavim površinama i na bridovima, a u udubinama slabija.
2. Priroda adsorbata - što je topljivost manja, adsorpcija je bolja. U ovom slučaju veća topljivost znači jaču vezu otapalo-otopljena tvar pa je adsorpcija slabija.
3. pH otopine - utječe na doseg adsorpcije. Organska se zagađivala iz vode uklanjaju adsorpcijom bolje ukoliko je niži pH.
4. Temperatura - adsorpcijska ravnoteža je egzotermnog karaktera pa joj zato pogoduju niže temperature.
5. Vrsta adsorbensa- Svaka krutina je potencijalni adsorbens, ali bitan je površinski karakter te krutine. Malo je čvrstih tvari koje imaju dovoljnu selektivnost i kapacitet koji ih čine ozbiljnim kandidatima za komercijalne adsorbense. Sposobnost tvari za adsorpcijom povećava se povećanjem molekulske mase, većim brojem funkcionalnih grupa, dvostrukom vezom, prisutnošću halogenih elemenata i spojeva te povećanjem polarosti molekula.[36]

2.3.2. Adsorpcijske izoterme

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i o temperaturi. Ravnotežna količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji, odnosno tlaku, pri određenoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma. Postoji više vrsta izoterma, a najviše su korištene one koje opisuju adsorpciju molekula na međupovršini čvrsto/plinovito. Postoji pet tipova izoterma, prikazanih na Slici 13. Najzanimljiviji je tip I jer opisuje jednoslojnu adsorpciju i naziva se Langmuirov tip. Tipovi II-V opisuju složenije i višeslojne procese.[37,40]



Slika 13. Tipovi adsorpcijskih izoterma[40]

Adsorpcijski podatci mogu se prikazati s nekoliko različitih izoterma od kojih su najpoznatije: empirijska Freundlichova izoterma te teorijski izvedene Langmuirova i B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterme.

Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma je najranije poznati model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju. Pretpostavka je da kod adsorpcije ne mora nužno nastati monomolekularni sloj, nego je moguć i nastanak višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica, te da postoji interakcija među adsorbiranim molekulama.

$$\frac{x}{m} = k \times p^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

x – masa adsorbirane tvari na adsorbentu pri stalnom tlaku, mg

m – masa adsorbensa pri stalnom tlaku, g

p_0 – ravnotežni adsorpcijski tlak, Pa

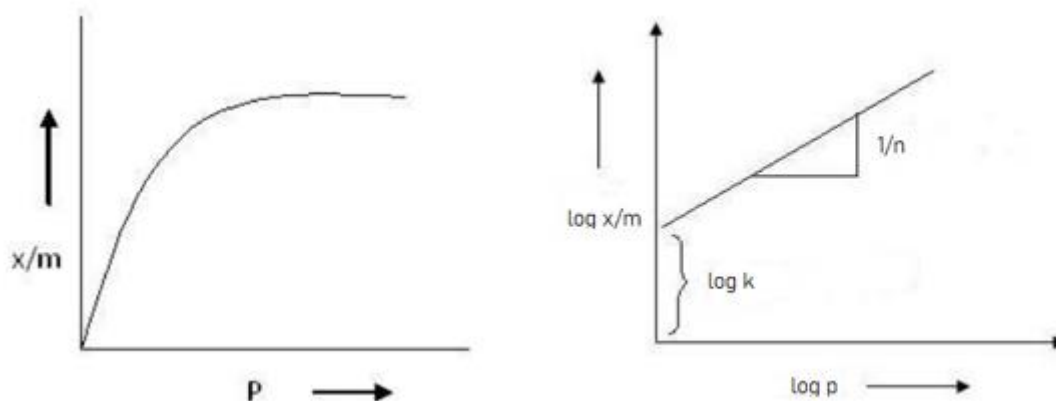
k, n – konstante čije vrijednosti ovise o adsorbensu i plinu na određenoj temperaturi

n – vrijednost ove konstante mora biti veća od 1

Iako Freundlichova izoterma pravilno uspostavlja odnos adsorpcije pri nižim vrijednostima tlaka, ne može se predvidjeti vrijednost adsorpcije pri višem tlaku. Vrijednost x/m povećava se s porastom tlaka, što je vidljivo na Slici 14.

Linearizacijom Freundlichove jednačbe dobije se oblik:

$$\frac{\log(x)}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (3)$$



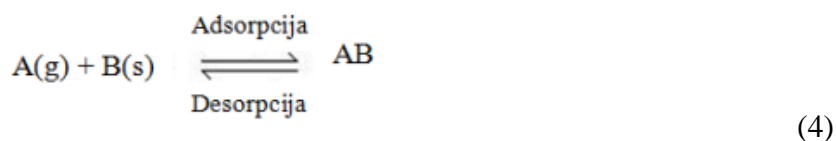
Slika 14. Freundlichova adsorpcijska izoterma i logaritamski prikaz Freundlichove izoterme[41]

Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma temelji se na dvjema pretpostavkama:

1. Molekula se može adsorbirati na mjesto tek kada je ono prazno ili kada se neki atom ili molekula desorbira. Uspostavlja se ravnoteža između adsorpcije i desorpcije.
2. Kada je pokrivenost površine potpuna, tada je uspostavljena ravnoteža u monomolekulnom sloju, odnosno stvara se monosloj.

Pretpostavio je da se adsorpcija odvija kroz sljedeći mehanizam:



$A(g)$ je neadsorbirana plinovita molekula, $B(s)$ je slobodna metalna površina i AB je adsorbirana plinska molekula.

Brzina adsorpcije:

$$\text{brzina adsorpcije} = k_a p_a N(1 - \theta) \quad (5)$$

Brzina desorpcije:

$$\text{brzina desorpcije} = k_d N\theta \quad (6)$$

Broj dostupnih mjesta na površini je $N(1-\theta)$, gdje je N ukupni broj mjesta. Koeficijenti brzina adsorpcije i desorpcije su k_a i k_d . U ravnoteži, procesi adsorpcije i desorpcije su jednaki po iznosu, ali suprotnog su smjera.

$$k_a p_a N(1 - \theta) = k_d N \theta \quad (7)$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (8)$$

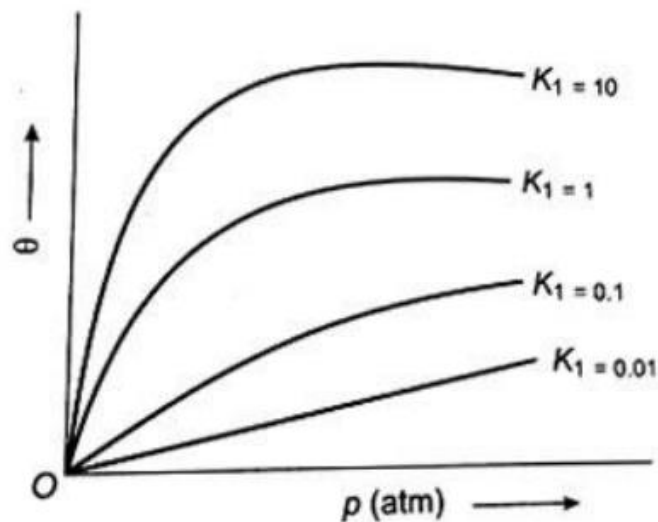
$$\theta = \frac{k_a p_a}{k_d + k_a p_a} = \frac{\frac{k_a}{k_d} p}{1 + \frac{k_a}{k_d} p} = \frac{K p_a}{1 + K p_a} \quad (9)$$

θ - prekrivenost prvog sloja, odnosno broj aktivnih mjesta na površini

p - tlak, Pa

K - ravnotežna konstanta za raspodjelu adsorbensa između površine i plinske faze

Na Slici 15. prikazani su različiti oblici izoterme za različite vrijednosti K . Što je veća vrijednost K , to je veći afinitet plina za čvrstu površinu. Prekrivenost (θ) se povećava s tlakom i može dostići maksimum, što odgovara nastanku jednog sloja, ako su K ili tlak veliki. [36,42]

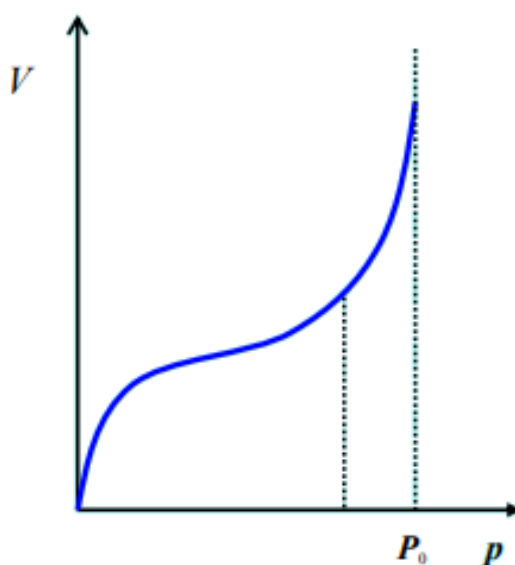


Slika 15. Oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme za različite vrijednosti konstante K [37]

Na Slici 15. prikazani su različiti oblici izoterme za različite vrijednosti K . Što je veća vrijednost K , to je veći afinitet plina za čvrstu površinu. Prekrivenost (θ) se povećava s tlakom i može dostići maksimum, što odgovara nastanku jednog sloja, ako su K ili tlak veliki. [36,42]

B.E.T. adsorpcijska izoterma (Brunauer, Emmett, Teller)

70% adsorpcijskih pojava nije se moglo objasniti Langmuirovom izotermom pa su Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward Teller razvili model izoterme koja uzima u obzir mogućnost nastanka više slojeva. B.E.T. teorija ipak je zadržala 2. Langmuirovu pretpostavku koja govori o ravnoteži između dva procesa: adsorpcije i desorpcije, s time da je to sada više razrađeno. Naime postoji ravnoteža između adsorpcije i desorpcije u 1.sloju, zatim ravnoteža između desorpcije 1. sloja i adsorpcije 2.sloja itd.



Slika 16. B.E.T. adsorpcijska izoterma [36]

B.E.T. jednadžba:

$$V = V_m \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{p}{p_0}(c-1) \right]} \quad (10)$$

Linearizirani oblik B.E.T. jednadžbe:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{c \times V_m} \times \frac{p}{p_0} \quad (11)$$

V – ukupni volumen, m^3

V_m – volumen monomolekularnog sloja, m^3

c – konstanta koja sadrži energije isparavanja, ali i konstante brzine adsorpcije i desorpcije

p – tlak, Pa

p_0 – ravnotežni tlak zasićenja iznad slojeva, tj. iznad zadnjeg sloja, Pa

2.3.3. Adsorbensi

Veoma bitan faktor prije početka samog postupka adsorpcije je dobar odabir adsorbensa. Adsorbense možemo podijeliti na prirodne i industrijski dobivene. Najčešći prirodni adsorbensi su zeoliti, oksidi, neki minerali i biopolimeri, a industrijski se mogu podijeliti na polimerne, oksidne, industrijski pripravljene zeolite i one koji u sastavu imaju ugljik od kojih je najpoznatiji aktivni ugljen. Industrijski dobiveni adsorbensi se proizvode u strogo kontroliranim uvjetima i imaju veći adsorpcijski kapacitet od prirodnih. Isto tako, industrijski adsorbensi imaju veću specifičnu površinu. Najveću specifičnu površinu imaju aktivni ugljen i neke polimerne vrste. Mana takvih adsorbensa je njihova skupa proizvodnja. S druge strane, prirodni adsorbensi imaju manji adsorpcijski kapacitet, ali je njihovo korištenje puno jeftinije. Adsorbensi se obično upotrebljavaju u obliku sfernih kuglica, štapića, letvica ili monolita s radijusom između 0,25 i 5 mm. Većina čvrstih adsorbensa ima složenu poroznu strukturu koja se sastoji od pora različitih veličina i oblika. S obzirom na veličinu pora postoje mikropore (do 2 nm), mezopore (između 2 i 50 nm) i makropore (od 50 nm). Adsorbensi moraju zadovoljiti više uvjeta kao što su niska cijena, dostupnost, veliki kapacitet i brzina adsorpcije, velika selektivnost i učinkovitost.[43,44]

2.3.4. Primjena adsorpcije u procesu pročišćavanja pirolitičkog ulja

Adsorpcijska desulfurizacija ovisi o tome koliko se organosumporni spojevi iz ulja mogu selektivno adsorbirati krutim adsorbensom. Kao i kod ekstrakcijske metode, uklanjanje sumpora adsorpcijskom metodom obično prati oksidacijsku desulfurizaciju pirolitičkog ulja. Prednost joj je ta što se može provesti pri niskoj temperaturi i tlaku, a brzine uklanjanja sumpora koje se mogu postići primjenom ove metode mogu biti visoke.[32] Postoje dva pristupa za adsorpcijsku desulfurizaciju, a to su fizikalna adsorpcija gdje sumporni spojevi nisu kemijski promijenjeni razdvajanjem i kemisorpcija koja uključuje kemijsku reakciju između organosumpornih spojeva i čvrste površine adsorbensa. Sumpor se kod kemisorpcije obično veže na adsorbensu kao sulfid.[32,45] Izbor adsorbensa je jedan od glavnih čimbenika koji utječu na učinkovitost adsorpcije. Istražene su različite vrste adsorbensa npr. aktivni ugljen, glinica, zeoliti, silikagel itd. među kojima je aktivni ugljen najviše proučavan zbog svoje velike specifične površine i dobre poroznosti.[46] Štoviše, Lee i sur. istraživali su 10 vrsta aktivnog ugljena proizvedenog iz različitih prirodnih sirovina i uočili da je aktivni ugljen na bazi

kokosove ljuske efikasniji od aktivnog ugljena na bazi ugljena i drva.[47] Muzic i sur. koristili su komercijalni aktivni ugljen i 13X tip zeolita kao adsorbense za sumpor u dizelskom gorivu. Kako pirolitičko ulje ima slična svojstva s naftnim gorivima, adsorbensi korišteni kod pročišćavanja naftnih goriva mogu se primjeniti na pirolitička ulja. Aktivni ugljen korišten je zbog velike adsorpcijske sposobnosti zbog velike specifične površine, visoke fizičke i kemijske privlačnosti adsorbensa i adsorbata, kao i uravnotežene makro-, mezo- i mikroporoznosti. Zeoliti se koriste za selektivno adsorbiranje polarnih ili polarizirajućih molekula poput vode, ugljičnog dioksida i molekula koje sadrže sumpor.[48] Yan i sur. upotrijebili su vlakna borova nitrida s prilagođenim mikrostrukturama za adsorpciju sumpora iz modalnog ulja i uspjeli su postići više od 83 % adsorpcije. Borni nitrid je poželjan jer ima dobru oksidacijsku otpornost, termičku stabilnost i kemijsku inertnost u usporedbi s drugim adsorbensima poput aktivnog ugljena, zeolita i mezoporožne silike.[49] Zanimljivo istraživanje proveli su Bunthid i sur. upotrebom krutih ostataka iz pirolize gume (čađe) kao adsorbensa za desulfurizaciju na lakim frakcijama pirolitičkog ulja. Otkrili su da je maksimalni stupanj desulfurizacije 47,6 % ako se kao adsorbens koristi čađa dobivena pirolizom guma. Površinskom obradom pirolitičke čađe sa HNO_3 i H_2O_2 stupanj desulfurizacije se povećava do čak 75 %.[50]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prvi dio eksperimentalnog dijela obuhvaća pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala koje su se pripravile na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te njihovu ekstrakciju s pirolitičkim uljem. Ekstrakcija se provodi radi deacidifikacije pirolitičkog ulja, dok se u drugom dijelu eksperimenta smanjuje količina sumpora i klora pomoću adsorpcije. Također, u drugom dijelu eksperimenta laka, benzinska i srednja, dizelska frakcija pirolitičkog ulja namješavaju se s motornim benzinom, odnosno dizelskim gorivom. Ekstrakcija, adsorpcija, destilacija i namješavanje provelo se u Centralnom ispitnom laboratoriju, u Laboratoriju za ispitivanje nafte i naftnih proizvoda i Laboratoriju za ispitivanje voda, ugljikovodika i materijala u sklopu INA Razvoja, INA d.d.

3.1. Priprava niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Za pripravu niskotemperaturnih eutektičkih otapala koriste se glicerol i etilen-glikol kao donori vodikove veze te kolin klorid i kalijev karbonat kao akceptori. Pripremljena su tri otapala čiji je sastav i maseni omjer prikazan u Tablici 6. Sve kemikalije korištene su bez prethodnog pročišćavanja, a njihova odvaga provodila se na analitičkoj vagi.

Tablica 6. Sastav i maseni omjer DES-ova

DES	Sol	HBD	Maseni omjer
DES 1	K ₂ CO ₃	etilen glikol	1:10
DES 2	ChCl	glicerol	1:2
DES 3	ChCl	etilen glikol	1:2,5

Komponente se najprije suše u vakuum sušioniku (Slika 17.) 8 sati pri temperaturi od 60 °C i minimalnom tlaku (vakuum). Kod postupka vaganja, prvo se u tikvicu dodaje kapljevita komponenta (glicerol ili etilen glikol) te potom sol (K₂CO₃ ili ChCl) jer je nju lakše dozirati. Preporuča se brzo vaganje zbog velike higroskopnosti komponenata jer bi duljim stajanjem na zraku upile vlagu iz okoline. Izvagane komponente stave se u tikvicu s okruglim dnom koja se potom postavlja na rotacijski vakuum isparivač (Slika 18.). Za sva otapala vrijedi isti postupak. Tikvica se na rotacijskom isparivaču vrti pod vakuumom pri 60 °C otprilike 3 sata. Ako se nakon 3 sata ne dobije homogena smjesa, produljuje se vrijeme vrtnje. Nakon homogenizacije, otapalo se hladi na sobnu temperaturu i prebacuje u bočicu koja je dobro zatvorena kako bi se spriječio prodor vlage.



Slika 17. Vakuumsušionik



Slika 18. Rotacijski isparivač-IKA RV 10

3.2. Ekstrakcija

Prije početka eksperimenta, uzorak pirolitičkog ulja uzima se za snimanje ^1H NMR spektra. Za postupak ekstrakcije koriste se otapala DES 1, DES 2, DES 3. Svaki od DES-ova pomiješa se s pirolitičkim uljem u omjeru 0,1:1, 0,2:1 i 0,3:1. Odvaga svake faze provodi se na tehničkoj vagi prikazanoj na Slici 19.



Slika 19. Tehnička vaga-Mettler PN1210

Faze se važu u laboratorijskim bočicama od kvarcnog stakla od po 250 ml. U bočice se stavi mali magnet, bočice se zatvore s čepom i potom se postave na magnetsku miješalicu (Tehtnica Rotamix 550 MMH) s električnim grijačem. Ekstrakcija se provodi na sobnoj temperaturi u vremenu od 3 sata i pri brzini od 300 okr/min. (Slika 20.)



Slika 20. Ekstrakcija smjese DES-a i pirolitičkog ulja

Nakon ekstrakcije, heterogena smjesa prenese se u kivete od kvarcnog stakla od 100 ml koje se postave u centrifugu (Slika 21). Korištene kivete prikazane su na Slici 22. Centrifuga se podese na 4 min, 1500 okr/min i temperaturu od 25 °C. Nakon centrifugiranja smjesa u kivetama rasloji se u dva sloja-gornji kapljeviti sloj (pirolitičko ulje) i donji čvrsti sloj (otapalo). Ta dva sloja odijele se u posebne bočice.



Slika 21. Centrifuga-Normalab NCP Tech



Slika 22. Kivete za centrifugu

3.3. Frakcioniranje i namješavanje

Nakon ekstrakcije, pirolitičko ulje s najmanjim kiselinjskim brojem uzima se za destilaciju. Destilacijom se dobivaju dvije frakcije pirolitičkog ulja – laka ili benzinska frakcija s vrelištem do 170 °C i srednja ili dizelska frakcija s vrelištem između 170 i 360 °C. Laka frakcija pirolitičkog ulja namješava se s bezolovnim motornim benzinom EUROSUPER 95, a srednja frakcija s dizelskim gorivom EURODIZEL. Obje frakcije namješavaju se u volumnom postotku od 1 %. Dobivene mješavine, kao i čisti benzin i dizelsko gorivo, šalju se na analizu.

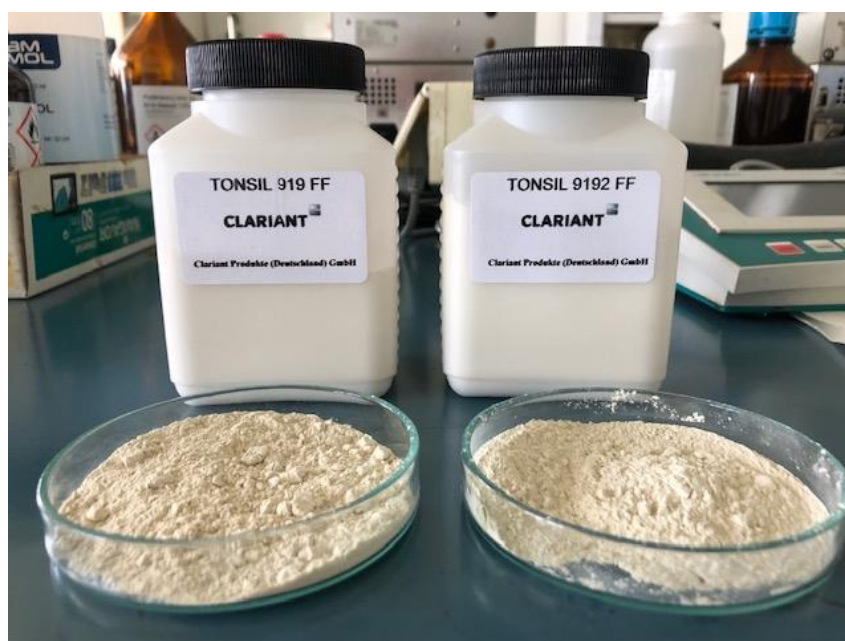
3.4. Adsorpcija

Za postupak adsorpcije odabrana je srednja ili dizelska frakcija (170-360 °C) pirolitičkog ulja pročišćena DES 1 otapalom u omjeru 0,1:1.

Za postupak adsorpcije uzete su dvije vrste adsorbensa:

- Tonsil adsorbensi

Koriste se dva Tonsil adsorbensa - TONSIL 919 FF i TONSIL 9192 FF. Izgled ovih adsorbensa prikazan je na Slici 23., a njihove fizikalno-kemijske karakteristike nalaze se u Tablici 7. Prije upotrebe, adsorbensi se suše 2 sata na 95 °C. 30 ml pirolitičkog ulja i 0,75 g adsorbensa pročisti se dušikom tijekom 10 min, uzorci se tresu 30 sekundi te se miješaju 60 minuta na magnetskoj miješalici pri 500 okr/min. Adsorbensi se istovremeno ispituju na dvije temperature, 25 °C i 40 °C. Nakon adsorpcije, uzorci se centrifugiraju pri 1500 okr/min tokom 5 minuta na 20 °C. Gornji sloj se dekantira i šalje na analizu.



Slika 23. TONSIL 919 FF i TONSIL 9192 FF adsorbensi

Tablica 7. Fizikalno-kemijske karakteristike Tonsil adsorbensa

Fizikalno-kemijske karakteristike	TONSIL 919 FF	TONSIL 9192 FF
Gustoća, g/l	395	420
pH	6-8	2-3
Specifična površina (B.E.T.), m ² /g	220	215
Volumen mikropora manjih od 80 nm, ml/g	0,90	0,84

- Ugljikove nanocjevčice

3 g ugljikovih nanocjevčica usitni se u tarioniku i stavi se sušiti u sušionik na 230 °C u vremenu od 5 sati. Uzorak pirolitičkog ulja miješa se s adsorbensom 30 i 120 min na temperaturi od 40

°C. Nakon toga se odvaja gornji sloj kojem se analizira količina sumpora i klora. Točne mase pirolitičkog ulja i adsorbensa nalaze se u Tablici 8.

Tablica 8. Podaci o masi pirolitičkog ulja i adsorbensa, kao i vrijeme i temperatura adsorpcije

Uzorak	Masa adsorbensa, g	Masa dizelske frakcije pirolitičkog ulja, g	Vrijeme, min	Temperatura, °C
UZORAK 1	0,3	30	30	40
UZORAK 2	1,2	30	30	40
UZORAK 3	0,3	30	120	40
UZORAK 4	1,2	30	120	40

3.5. Karakterizacija uzoraka

Svi uzorci analizirani su u Centralnom Ispitnom Laboratoriju u sklopu INA d. d.

- ODREĐIVANJE SASTAVA

Određivanje sastava prilitičkog ulja i njegovih frakcija radi se NMR tehnikom. NMR spektri snimaju se na instrumentu Bruker Avance 300 (Slika 24.) koji radi pri jakosti magnetnog polja od 7,05 T. U 5 mm cjevčicama otopljeno je 0,2 ml uzorka u 0,5 ml deuteriranog kloroforma, CDCl₃ (proizvođača Sigma Aldrich) koji je sadržavao 0,03% tetrametilsilana (TMS) kao unutarnjeg standarda. Za snimanje spektara korištena je spektralna širina od 6172,84 Hz, akvizicijsko vrijeme od 5,31 s i 32 snimka. Broj korištenih točaka u vremenskoj domeni iznosio je 32768, a digitalna rezolucija bila je 0,30 Hz po točki. Vrijeme relaksacije između pulseva bilo je 10 s.



Slika 24. Bruker Avance 300

- KISELOST

Ukupna kiselost rafinatne faze određuje se potencijometrijskom titracijom na instrumentu 848 Titrino Plus s automatskim titracijskim sustavom. Ova metoda može se koristiti za indicaciju promjena koje se zbivaju u nafti pri oksidirajućim uvjetima. Uzorak je otopljen u otapalu i titriran potenciometrijski alkoholnom otopinom kalijeva hidroksida, KOH. Instrument sadrži i Solvotrode elektrodu koja se napuni elektrolitom (1-3 molarnom otopinom LiCl u etanolu, C₂H₅OH), mehaničku miješalicu propelerskog tipa, biretu volumena 20 ml, titracijsku čašu volumena 250 ml te titracijsko postolje (Slika 25.).



Slika 25. Instrument za određivanje ukupne kiselosti - Metrohm 848 Titrino Plus

- SUMPOR, KLOR- Određivanje na WDXRF-u

Koncentracije sumpora i klora određuju se na valno-disperzivnom X-ray spektrometru ARL ADVANT'X+ Sequential XRF (Thermo) (Slika 26.). Uzorak se izlaže primarnom rendgenskom zračenju iz rendgenske cijevi. Mjeri se intenzitet izlaznog zračenja (Kcps). Koncentracija traženog elementa računa se iz unaprijed definiranog kalibracijskog pravca. Valna duljina na kojoj se mjeri sumpor je $K\alpha=0,5373$ nm, a klor $K\alpha=0,4729$ nm.



Slika 26. Valno-disperzivni X-ray spektrometar ARL ADVANT'X+ Sequential XRF,
(Thermo)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Niskotemperaturna eutektička otapala

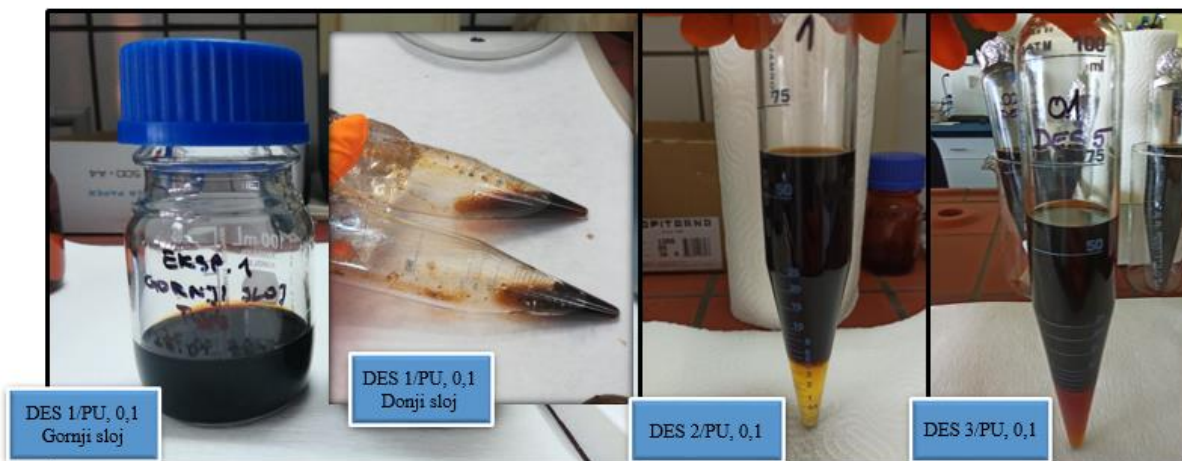
Za pripremu DES-ova korišteni su različiti molni omjeri soli (kolin klorid i kalijev karbonat) i donora vodikovih veza (glicerol i etilen glikol). Dobivene su tri vrste otapala: DES 1 (kalij karbonat:etilen glikol; molni omjer 1:10), DES 2 (kolin klorid:glicerol; molni omjer 1:2) i DES 3 (kolin klorid:etilen glikol; molni omjer 1:2,5) (Slika 27.). Otapalo DES 1 pripada skupini bazičnih otapala (na bazi kalijeva karbonata), dok otapala DES 2 i DES 3 pripadaju skupini neutralnih do blago kiselih otapala (na bazi kolin klorida). Izgledom su sva otapala jednaka, bistra i prozirna. Razlika se zamjećuje jedino u viskoznosti pojedinih otapala, gdje DES 2 pokazuje najveću viskoznost. Razlog tome je velika viskoznost glicerola naspram etilen glikola.



Slika 27. DES-ovi korišteni za ekstrakciju

4.2. Ekstrakcija

Postupak ekstrakcije prethodi adsorpciji. Prije same adsorpcije potrebno je pomoću pogodnog otapala pročistiti pirolitičko ulje. To u prvom redu uključuje smanjenje kiselosti te količine sumpora i klora. Dvofazni sustav nakon ekstrakcije centrifugiran je sa svrhom poboljšanja separacije faza. Nakon centrifugiranja, jasno se vidjela granica faza: gornja kapljevita faza predstavljala je pročišćeno pirolitičko ulje koje se dekantiralo, a donja faza u obliku mulja predstavljala je otapalo. Na Slici 28. nalaze se neki od primjera separacije faza nakon centrifugiranja.



Slika 28. Separacija faza nakon ekstrakcije za različite DES-ove

U Tablicama 9. do 11. prikazane su koncentracije istraživanih komponenata u pirolitičkom ulju prije i nakon ekstrakcije provedene sa svim odabranim otapalima. Svako otapalo koristilo se u različitim omjerima s ciljem definiranja masenog omjera pri kojem je ekstrakcija najefikasnija.

Tablica 9. Ukupna kiselost, koncentracije sumpora i klora te sastav pirolitičkog ulja dobiven NMR analizom prije i nakon ekstrakcije s otapalom DES 1

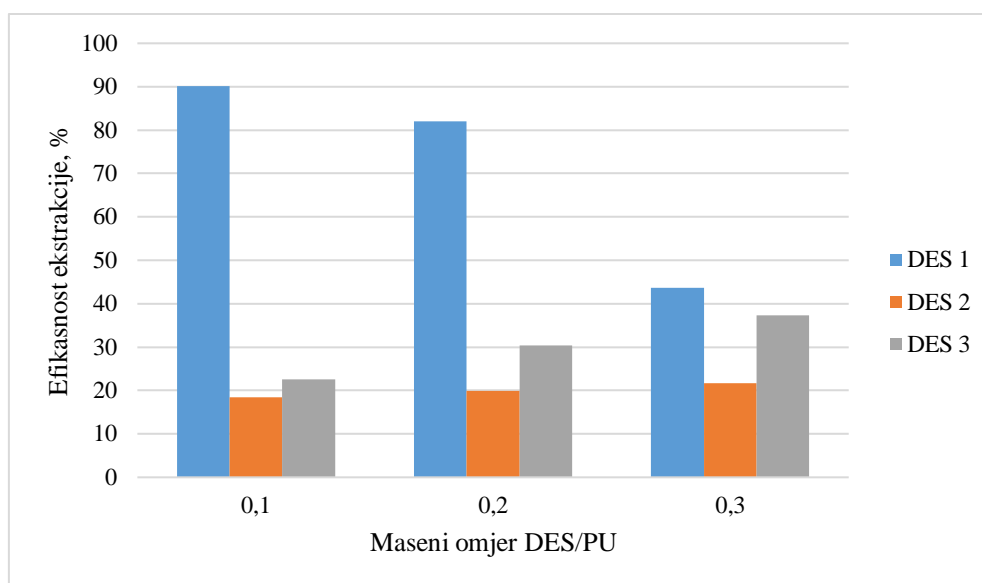
Maseni omjer	TAN, mgKOH/g	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg	Alifatski ugljikovodici	Alkoholi, eteri, ugljikohidrati	Aromati, fenoli, olefini	Aldehidi, ketoni, kiseline
PU	5,68	0,703	51,5	83,74	4,35	11,86	0,05
0,1:1	0,56	0,924	56,6	84,20	3,94	11,80	0,06
0,2:1	1,02	0,174	23,2	/	/	/	/
0,3:1	3,20	0,130	13,2	84,54	3,85	11,45	0,12

Tablica 10. Ukupna kiselost, koncentracije sumpora i klora te sastav pirolitičkog ulja dobiven NMR analizom prije i nakon ekstrakcije s otapalom DES 2

Maseni omjer	TAN, mgKOH/g	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg	Alifatski ugljikovodici	Alkoholi, eteri, ugljikohidrati	Aromati, fenoli, olefini	Aldehidi, ketoni, kiseline
PU	5,68	0,703	51,5	83,74	4,35	11,86	0,05
0,1:1	4,63	0,900	65,7	84,15	4,05	11,78	0,02
0,2:1	4,55	0,898	63,3	84,43	3,96	11,59	0,02
0,3:1	4,45	0,899	62,7	84,19	4,06	11,73	0,02

Tablica 11. Ukupna kiselost, koncentracije sumpora i klora te sastav pirolitičkog ulja dobiven NMR analizom prije i nakon ekstrakcije s otapalom DES 3

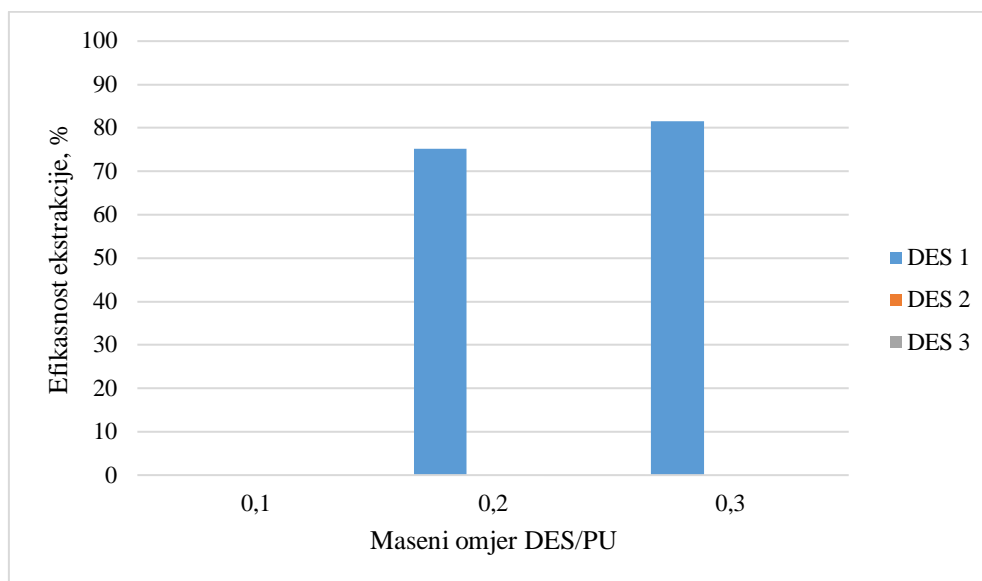
Maseni omjer	TAN, mgKOH/g	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg	Alifatski ugljikovodici	Alkoholi, eteri, ugljikohidrati	Aromati, fenoli, olefini	Aldehidi, ketoni, kiseline
PU	5,68	0,703	51,5	83,74	4,35	11,86	0,05
0,1:1	4,40	0,898	79,0	84,08	4,02	11,88	0,02
0,2:1	3,95	0,891	64,0	84,34	3,98	11,66	0,02
0,3:1	3,56	0,853	1141,3	84,29	4,00	11,68	0,03



Slika 29. Utjecaj masenog omjera otapala na efikasnost smanjenja ukupne kiselosti pirolitičkog ulja

Za smanjenje ukupne kiselosti najbolje se pokazalo otapalo na bazi kalijeve karbonata (DES 1), dok su otapala na bazi kolin klorida (DES 2 i DES 3) u manjoj mjeri smanjila ukupnu kiselost pirolitičkog ulja. Otapalo DES 1 sa pH vrijednošću od 13,19 je bazično pa se njegova uspješnost reduciranja ukupne kiselosti pokazala većom naspram ostalih otapala. U slučaju otapala DES 1, najmanji omjer otapala (0,1:1) pokazao je najveću efikasnost u smanjenju ukupne kiselosti koja iznosi 90 %, što je povoljno s ekonomskog i ekološkog aspekta (Slika 29.). Daljnje povećanje omjera DES 1 uzrokovalo je povećanje kiselosti, što nije slučaj za otapala DES 2 i DES 3. Povećanjem njihova udjela, ukupna kiselost se smanjila, ali ne na zadovoljavajuću razinu. Iako je pH vrijednost otapala DES 3 (6,07) nešto niža od pH vrijednosti otapala DES 2 (7,08), efikasnost ekstrakcije veća je za otapalo DES 3. Veća efikasnost može se objasniti boljom topljivošću kiselina u etilen glikolu, ali i boljim prijenosom tvari u otapalima manje

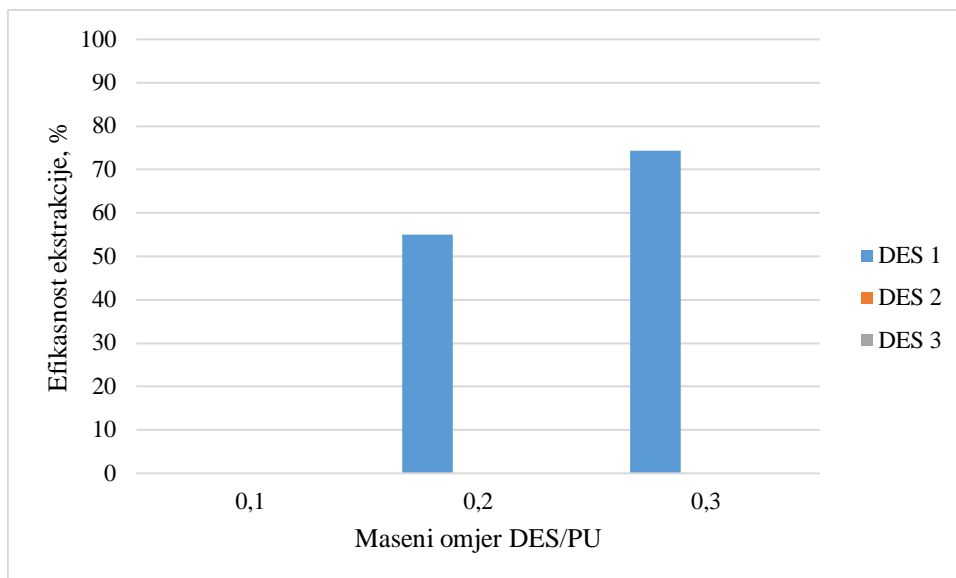
viskoznosti. Naime, viskoznost u velikoj mjeri utječe na proces prijenosa tvari jer što je viskoznost veća, otpori prijenosu tvari su veći.



Slika 30. Utjecaj masenog omjera otapala na efikasnost ekstrakcije sumpora u pirolitičkom ulju

Na Slici 30. prikazan je utjecaj vrste i omjera otapala na efikasnost ekstrakcije sumpora u pirolitičkom ulju. Ekstrakcijska desulfurizacija pirolitičkog ulja pokazala se uspješnom samo upotrebom otapala DES 1 u omjerima 0,2 i 0,3. Njihova efikasnost iznosi 75 %, odnosno 82 %. O efikasnosti ostalih otapala ne može se ni govoriti jer se nakon ekstrakcije povećala koncentracija sumpora u pirolitičkom ulju. Razlog loše ekstrakcije sumpornih spojeva može biti njihova manja polarnost od ostalih istraživanih spojeva. Korištena niskotemperaturna otapala su polarna[30], pa se spojevi veće polarnosti bolje otapaju u njima. Stoga je za redukciju sumporovih spojeva potrebno ili odabrati neko drugo otapalo ili promijeniti metodu desulfurizacije.

Kao i kod desulfurizacije, redukcija klora pokazala se uspješnom samo upotrebom otapala DES 1 u omjerima 0,2 s efikasnošću od 55 % i 74 % za omjer 0,3 (Slika 31.) . Porast koncentracije klora u pirolitičkom ulju znatan je nakon ekstrakcije s otapalima DES 2 i DES 3. Ova otapala su na bazi kolin klorida iz čega se može zaključiti da klor iz otapala prelazi u pirolitičko ulje. Budući da je klor iz otapala topljiv u pirolitičkom ulju, otapala na bazi kolin klorida nisu pogodna za pročišćavanje pirolitičkog ulja.



Slika 31. Utjecaj masenog omjera otapala na efikasnost ekstrakcije klora u pirolitičkom ulju

Pirolitičko ulje iz guma višekomponentna je kapljevita smjesa koja u najvećem udjelu sadrži aromatske i alifatske spojeve. Naravno, podaci o sastavu pirolitičkog ulja razlikuju se od autora do autora jer ono ovisi o brzini zagrijavanja i temperaturi, tipu gume, tipu reaktora za pirolizu, veličini čestica, itd. U ovom slučaju udio alifatskih ugljikovodika prelazi 80 %, dok je aromata nešto iznad 10 %. Drugi autori[4,13] u svojim radovima spominju veću količinu aromata (20-70 %, ovisno o temperaturi pirolize). Mali udio aromata ukazuje na to da se piroliza guma provodila pri nižoj temperaturi. Naime, povišenjem temperature pirolize pospješuje se pretvorba alifatskih u aromatske spojeve. Pirolitičko ulje je veće gustoće, čime se isto može opravdati veća količina aromatskih spojeva. Prema tablicama 9. – 11., ekstrakcija pirolitičkog ulja s DES otapalima nije znatno utjecala na promjenu količine organskih spojeva. Količina alifatskih ugljikovodika se nakon ekstrakcije povećala, ali taj rast varira s povećanjem udjela otapala. Količina alkohola, etera, aromata, fenola, olefina te aldehida, ketona i kiselina se u pravilu smanjila (također nepravilan pad s povećanjem udjela otapala), osim u slučaju otapala DES 1 gdje se količina aldehida, ketona i kiselina povećala.

Pirolitičko ulje pročišćeno otapalom DES 1 u omjeru 0,1:1 odabrano je za daljnje istraživanje, odnosno za destilaciju, namješavanje i adsorpciju. Iako otapalo DES 1 nije smanjilo koncentraciju sumpora i klora, vrlo se uspješnim pokazalo u smanjenju ukupne kiselosti, što je za daljnje istraživanje bilo i najvažnije. Pirolitičko ulje nakon ekstrakcije s otapalom DES 1 podvrglo se destilaciji gdje su dobivene dvije frakcije. Prva frakcija destilirana je do 170 °C i ona predstavlja laku ili benzinsku frakciju pirolitičkog ulja, dok je druga frakcija raspona 170-

360 °C i ona pripada srednjoj ili dizelskoj frakciji pirolitičkog ulja. Rezultati analize obiju frakcija nalaze se u Tablici 12.

Tablica 12. Ukupna kiselost, koncentracije sumpora i klora te rezultati NMR analize prije i nakon ekstrakcije s otapalom DES 1 u omjeru 0,1:1 prema pirolitičkom ulju

Maseni omjer	TAN, mgKOH/g	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg	Alifatski ugljikovodici	Alkoholi, eteri, ugljikohidrati	Aromati, fenoli, olefini	Aldehidi, ketoni, kiseline
PU	5,68	0,703	51,5	83,74	4,35	11,86	0,05
0,1:1	0,56	0,924	56,6	84,20	3,94	11,80	0,06
0,1:1 (do 170 °C)	0,09	0,570	11,6	80,27	6,14	13,57	0,02
0,1:1 (170-360 °C)	0,44	0,920	36,4	84,74	3,61	11,59	0,06

Destilacijom je utvrđeno da je benzinska frakcija pirolitičkog ulja manje kisela od dizelske frakcije te sadrži manju koncentraciju sumpora i klora. Kod organskih spojeva situacija je malo drugačija. Udio pojedinih grupa spojeva u svakoj frakciji ovisi o njihovim vrelištima. Tako su alifatski ugljikovodici koji su većinom višeg vrelišta od aromata ili alkohola, prisutniji u dizelskoj frakciji. Također, vrelište se povećava s porastom relativne molekulske mase. S druge strane, alkoholi, eteri, aromati, fenoli, itd. nalaze se u većem udjelu u lakoj ili benzinskoj frakciji pirolitičkog ulja.

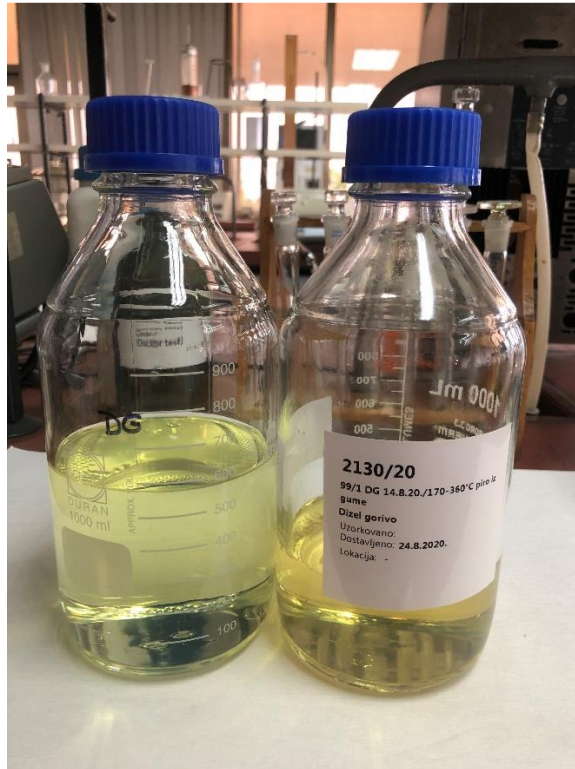
4.3. Namješavanje

4.3.1 Namješavanje dizelskog goriva s srednjom frakcijom pirolitičkog ulja

Rezultati namješavanja dizelske frakcije pirolitičkog ulja (170-360 °C) u dizelsko gorivo nalaze se u Tablici 13., a benzinske frakcije pirolitičkog ulja (do 170 °C) u komercijalni benzin u Tablici 14. Vrijednosti značajki svake od mješavina komentirane su u smislu potencijalnog korištenja mješavina kao gorivo za transportni sektor.

Na Slici 32. vidi se kako je dodatkom dizelske frakcije pirolitičkog ulja dizelsko gorivo poprimilo intenzivniju žutu boju. Tablica 13. prikazuje karakteristike dizelskog goriva i mješavine dizelskog goriva (99 % v/v) s dizelskom frakcijom pirolitičkog ulja (1 % v/v). Cetanski indeks za mješavinu dizelskog goriva s frakcijom pirolitičkog ulja iznosi 52,1 čime mješavina zadovoljava EU standarde. Podaci o destilaciji su približno slični no udio prodestilirane mješavine manji je od čistog dizelskog goriva pri 250 °C i 350 °C pa se može

zaključiti da mješavina dizelskog goriva s pirolitičkim uljem sadrži nešto veću količinu spojeva nižeg vrelišta od čistog dizelskog goriva.



Slika 32. Prikaz dizelskog goriva i mješavine dizelskog goriva (99 %v/v) + dizelska frakcija pirolitičkog ulja (1 %v/v)

Gustoća, kao i kinematička viskoznost dizelskog goriva, nakon namješavanja ostaje gotovo ista, što pogodno utječe na vrijeme ubrizgavanja goriva, kao i na konstrukciju opreme koja obavlja ubrizgavanje.

Količina policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) u dizelskom gorivu se povećala dodatkom dizelske frakcije pirolitičkog ulja sa 1 na 1,4. Ovo povećanje nije veliko no značajno je s obzirom da je dodana jako mala količina pirolitičkog ulja. Veće količine PAH negativno utječu na okoliš jer je poznato da ovoj skupini pripada najveći broj aromatskih kancerogenih spojeva. Uz to, veća prisutnost PAH povećava temperaturu plamena tijekom izgaranja koja direktno utječe na emisiju NO_x-a.[13]

Sumpor također ima negativni utjecaj na životni vijek motora i njegovih komponenti. Udio sumpora u gorivu pridonosi stvaranju naslaga u komorama za sagorijevanje i u sustavu ubrizgavanja goriva. Količina sumpora se dodatkom pirolitičkog ulja u dizelsko gorivo povećala sa 6,2 na 95,4 mg/kg. Uredbom o kvaliteti tekućih naftnih goriva za dizelsko gorivo

određena je maksimalna vrijednost sumpora od 10,0 mg/kg, što znači da mješavina 99 % dizelskog goriva s dodatkom 1% srednje frakcije pirolitičkog ulja nije u skladu s važećom normom za dizelska goriva.[22]

Tablica 13. Karakteristike dizelskog goriva i mješavine dizelskog goriva (99 % v/v) s dizelskom frakcijom pirolitičkog ulja (1 % v/v)

Značajke	Jedinice	Gr. Vrijednost	DG Eurodizel	DG + 1 % PU	Metoda
Boja i izgled			žut, bistar	žut, bistar	Vizualno
Cetanski indeks		> 46,0	>46,0	52,1	HRN EN ISO 4264:2018
Destilacija:					HRN EN ISO 3405:2011
Početak	°C			168,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 5% v/v	°C			186,2	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 10% v/v	°C			195,4	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 20% v/v	°C			209,8	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 30% v/v	°C			225,4	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 40% v/v	°C			240,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 50% v/v	°C			256,6	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 60% v/v	°C			273,4	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 70% v/v	°C			291,7	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 80% v/v	°C			311,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 90% v/v	°C			336,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 95% v/v	°C		353,4	354	HRN EN ISO 3405:2011
Kraj	°C			366,6	HRN EN ISO 3405:2011
% (v/v) prodestiliranog do 250 °C	% v/v	< 65,0	48,3	45,8	HRN EN ISO 3405:2011
% (v/v) prodestiliranog do 350 °C	% v/v	> 85,0	94,2	93,9	HRN EN ISO 3405:2011
Ostatak	% v/v			1,4	HRN EN ISO 3405:2011
Točka filtrabilnosti	°C	< 0	-10	-8	HRN RN 116:2015
Gustoća pri 15 °C	kg/m ³	820-845,0	828,2	827,8	HRN EN ISO 12185:1999
Korozivnost na bakru (3 h pri 50 °C)	razred	1	1	1	HRN EN ISO 2160:2002
Sedimenti, količina	mg/kg	< 24	4	10,1	HRN EN 12662:2014
Viskoznost, kinematička pri 40 °C	mm ² /s	2,00-4,50	2,36	2,494	ASTM D 7042:2016
Voda, količina	% m/m	< 0,020	0,007	0,005	HRN EN ISO 12937:2001
Mazivost WSD	µm	< 460	280	440	HRN EN ISO 12156-1:2016
Količina koksnoeg ostatka (od 10 %-tnog ostatka destilata)	% m/m		0,01	<0,01	HRN EN ISO 10370:2014
Sumpor, količina	mg/kg		6,2	95,4	HRN EN ISO 20884:2011
Pepeo oksidni	% m/m		0,001	<0,001	HRN EN ISO 6245:2003
Policiklički aromatski ugljikovodici		< 8,0	1	1,4	HRN EN 13916:2016

*PU – pirolitičko ulje
 DG – dizelsko gorivo

Povećanje količine sedimenata dodatkom pirolitičkog ulja je također očekivano, jer čisto pirolitičko ulje sadrži mnoge nečistoće i sitne čestice. Količina sedimenta u gorivu ima utjecaj na kvalitetu goriva, tako što sedimenti svojim taloženjem začepljuju dovod goriva. Prethodno navedeno povećanje sumpora i policikličkih aromatskih ugljikovodika u mješavini izravno je povezano sa povećanjem mazivosti, jer upravo ovi spojevi daju dizelskim gorivima adekvatnu mazivost.

Ostale značajke poput točke filtrabilnosti, korozivnosti na bakru, količine vode, pepela i koksnoeg ostatka minimalno su se promijenile ili su ostale iste.

4.3.2 Namješavanje motornog benzina s lakom frakcijom pirolitičkog ulja

Tablica 14. Karakteristike benzina i mješavine benzina (99 % v/v) s benzinskom frakcijom pirolitičkog ulja (1 % v/v)

Značajke	Jedinice	Gr. Vrijednost	BMB EUROSUPER 95	BMB + 1 % PU	Metoda
Boja i izgled			bistar, proziran, bez mehaničkih nečistoća	bljedožut, bistar	Vizualno
Destilacija:					HRN EN ISO 3405:2011
Početak	°C		34,1	34,4	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 5% v/v	°C		48,0	47,6	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 10% v/v	°C		52,0	52,0	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 20% v/v	°C		57,7	58,2	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 30% v/v	°C		64,0	65,1	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 40% v/v	°C		73,3	74,1	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 50% v/v	°C		85,1	87,1	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 60% v/v	°C		102,6	105,2	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 70% v/v	°C		121,9	124,4	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 80% v/v	°C		136,9	138,5	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 90% v/v	°C		154,7	155,9	HRN EN ISO 3405:2011
Prodestilirano 95% v/v	°C		168,2	170,6	HRN EN ISO 3405:2011
Kraj	°C	<210	187,9	191,3	HRN EN ISO 3405:2011
% (v/v) prodestiliranog do 70 °C	% v/v	20,0-50,0	36,8	58,2	HRN EN ISO 3405:2011
% (v/v) prodestiliranog do 100 °C	% v/v	46,0-71,0	58,9	87,6	HRN EN ISO 3405:2011
% (v/v) prodestiliranog do 150 °C		>75,0	88,2	97,6	HRN EN ISO 3405:2011
Ostatak	% v/v	2	1,0	1,0	HRN EN ISO 3405:2011
Postojeće smole, količina	mg/100ml	<5	1,0	2,0	HRN EN ISO 6246:2017
Gustoća pri 15 °C	kg/m ³	720,0-775,0	745,3	747	HRN EN ISO 12185:1999
Korozivnost na bakru (3 h pri 50 °C)	razred		1	1	HRN EN ISO 2160:2002
Ugljikovodici:					HRN EN 15553:2008
Aromati, količina	% v/v	<35,0	33,6	34,9	HRN EN 15553:2008
Olefini, količina	% v/v	<18,0	7,5	7,3	HRN EN 15553:2008
Benzen, količina	% v/v	<1,00	0,59	0,65	HRN EN 12177:2002
Sumpor, količina	mg/kg	<10,0	<3,0	55,7	HRN EN ISO 20884:2011

*PU – pirolitičko ulje

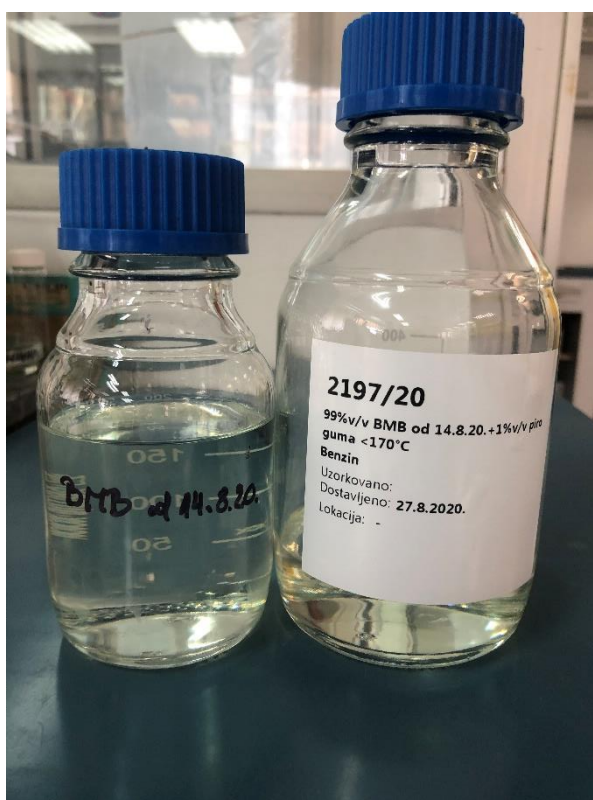
BMB – bezolovni motorni benzin

Uspoređujući boju, dodatkom male količine benzinske frakcije pirolitičkog ulja, komercijalni benzin promijenio je boju iz prozirne u blijedožutu (Slika 33).

Destilacija je pokazala da mješavina pirolitičkog ulja s benzinom ima veći udio spojeva višeg vrelišta od komercijalnog benzina. To se može potkrijepiti podacima iz Tablice 14., gdje je udio prodestilirane mješavine veći od čistog benzina pri 70 °C, 100 °C i 150 °C. Kod mješavine, udio prodestiliranog do 70 °C i 100 °C je izašlo iz zadanih granica po normi za bezolovni motorni benzin.

Količina postojećih smola se povećala, ali je još uvijek unutar graničnih vrijednosti (5 mg/100 ml). Gustoća pri 15 °C se također povećala, dok je korozivnost na bakru ostala jednaka.

Postotak aromata i benzena se povećao, dok se postotak olefina smanjio. Poznato je da aromati podižu oktanski broj benzinu, no imaju mnoga druga negativna svojstva. Aromati pridonose stvaranju ozona u atmosferi i mogu prouzročiti stvaranje naslaga u radnom prostoru motora, dok je benzen kancerogen. Količina benzena je kod mješavine benzina s pirolitičkim uljem unutar graničnih vrijednosti, dok se količina aromata (34,9 %) nalazi skoro pa na granici najveće dopuštene količine od 35 % v/v. Olefini su poznati kao uzročnici smola i njihova količina nalazi se unutar dopuštenih granica. Velika količina sumpora glavni je uzrok zbog čega se mješavina benzina s dodatkom pirolitičkog ulja ne bi mogla koristiti kao motorno gorivo, jer je iznad specifikacije norme za motorne benzine. Iako je dodana vrlo mala količina benzinske frakcije pirolitičkog ulja, količina sumpora se povećala s 3,0 na 55,7 mg/kg, dok maksimalna dozvoljena vrijednost iznosi 10,0 mg/kg.



Slika 33. Prikaz benzina i mješavine benzina (99 % v/v) + benzinska frakcija pirolitičkog ulja (1 % v/v)

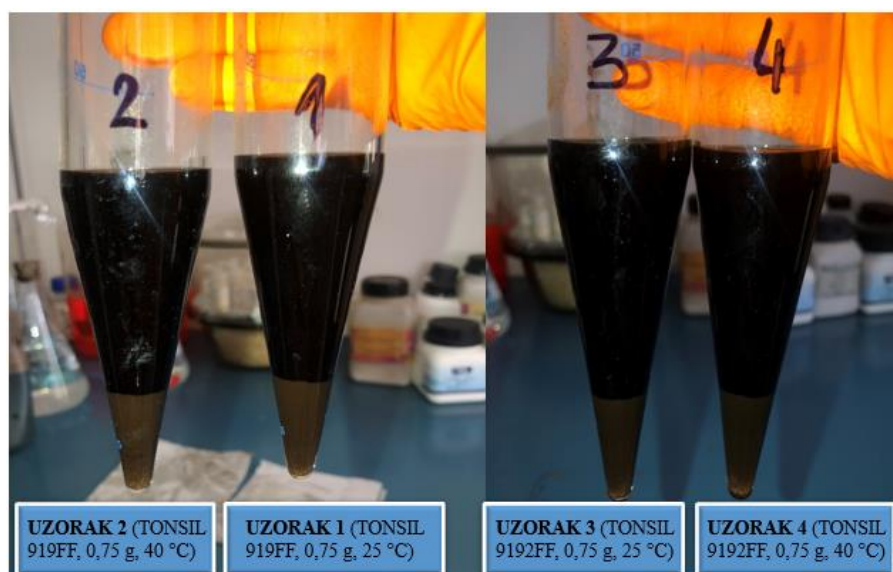
4.4. Adsorpcija

- Tonsil adsorbensi

Tablica 15. Rezultati adsorpcije sumpora i klora na Tonsil adsorbensima

Uzorak	Adsorbens	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg
Dizelska frakcija PU	/	0,920	36,4
UZORAK 1	TONSIL 919FF, 0,75 g, 25 °C	0,899	36,3
UZORAK 2	TONSIL 919FF, 0,75 g, 40 °C	0,903	35,8
UZORAK 3	TONSIL 9192FF, 0,75 g, 25 °C	0,903	37,5
UZORAK 4	TONSIL 9192FF, 0,75 g, 40 °C	0,897	36,4

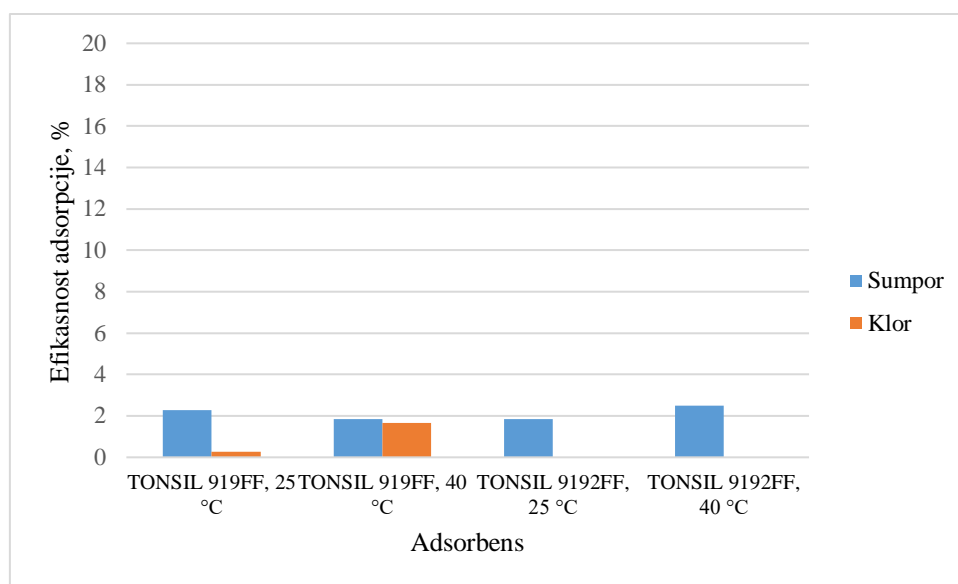
Dizelska frakcija pirolitičkog ulja podvrgnuta je adsorpciji uz pomoć Tonsil adsorbensa. Tonsil se dobiva iz prirodne gline bentonita i ima pročišćujući učinak. U svrhu ovog eksperimenta korištena su dva Tonsil adsorbensa – TONSIL 919FF i TONSIL 9192FF. Prema Slici 34. vidi se da su oba adsorbensa povukla boju iz pirolitičkog ulja no samo pirolitičko ulje ostalo je nepromijenjeno. Nakon adsorpcije, gornji sloj (pirolitičko ulje) se dekantiralo, a donji sloj (adsorbens) ostao je u obliku kompaktnog čvrstog taloga.



Slika 34. Adsorpcija na Tonsil adsorbensima pri temperaturi 25 °C i 40 °C

Općenito, adsorpcija na Tonsil adsorbensima nije se pokazala uspješnom. Sumpor i klor su reducirani tek u manjoj mjeri bez obzira na različite karakteristike adsorbensa i na primijenjenu temperaturu. Vidi se da je redukciji sumpora više pogodovao kiselijsi adsorbens TONSIL 9192FF pri temperaturi od 40 °C. Njegova efikasnost je svejedno mala te iznosi svega 2,5 % (Slika 35.). Za klor se ovaj adsorbens nije pokazao uspješnim te je čak pri sobnoj temperaturi

povećao koncentraciju klora nakon adsorpcije (Tablica 15.). Za klor se pokazao učinkovitijim neutralni adsorbens TONSIL 919FF. Također, iz Tablice 15. može se zamijetiti da redukciji klora pogoduju više temperature.



Slika 35. Ujecaj temperature i vrste adsorbensa na adsorpciju sumpora i klora

- Ugljikove nanocjevčice

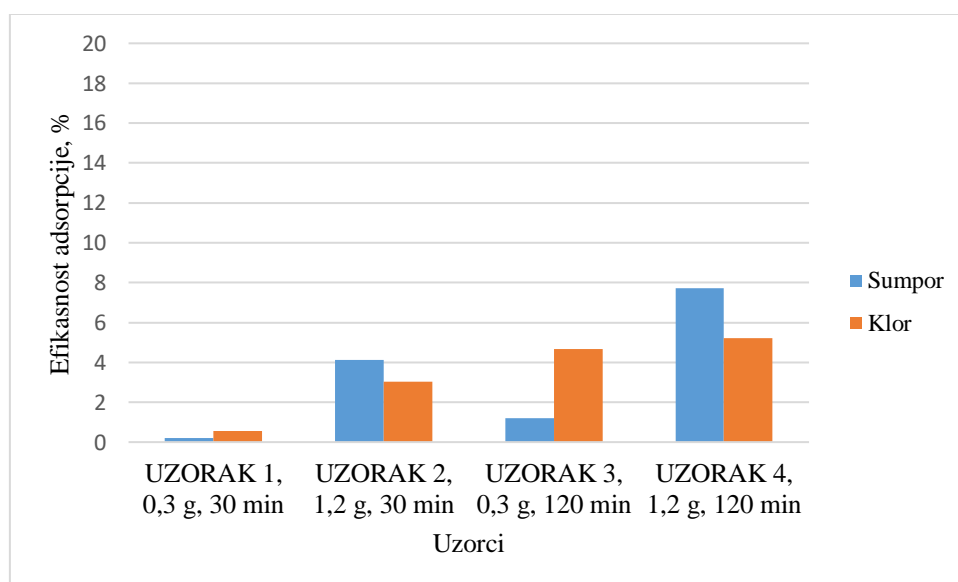
Tablica 16. Rezultati adsorpcije sumpora i klora na ugljikovim nanocjevčicama

Uzorak	Masa adsorbensa, g	Vrijeme miješanja, min	Sumpor, % m/m	Klor, mg/kg
Dizelska frakcija PU	/	/	0,920	36,4
UZORAK 1	0,3	30	0,918	36,2
UZORAK 2	1,2	30	0,882	35,3
UZORAK 3	0,3	120	0,909	34,7
UZORAK 4	1,2	120	0,849	34,5

U Tablici 16. nalaze se rezultati adsorpcije na ugljikovim nanocjevčicama. Ugljikove nanocjevčice izgledom podsjećaju na aktivni ugljen, no njihova struktura je uređenija kao i položaj pora (Slika 36.). Budući da su ugljikove nanocjevčice i pirolitičko ulje tamne boje, granica ovih dviju faza nije se vidjela. Svejedno se talog nalazio pri dnu, a gornji sloj pirolitičkog ulja je dekantiran i poslan na analizu.



Slika 36. Ugljikove nanocjevčice



Slika 37. Utjecaj mase adsorbensa i vremena miješanja na adsorpciju sumpora i klora

Povećanjem mase adsorbensa, kao i vremena miješanja, pospješuje se redukcija sumpora i klora. Pri najvišoj masi adsorbensa i vremenu miješanja, efikasnost uklanjanja sumpora iznosi 8 %, a klora 5%. Iako se ovaj adsorbens također nije pokazao izričito učinkovitim, pokazuje u kojem smjeru treba nastaviti daljnje istraživanje. Trebalo bi ispitati učinkovitost adsorbensa pri većem omjeru s pirolitičkim uljem te pri dužem vremenu miješanja i drugoj temperaturi.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene adsorpcije za pročišćavanje pirolitičkog ulja iz guma kako bi bilo pogodno za umješavanje s benzinskim ili dizelskim gorivom. Adsorpciji je prethodila ekstrakcija pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala, dva na bazi kolin klorida i jedan na bazi kalijeva karbonata. U ekstrakcijskoj deacidifikaciji, najuspješnijim se pokazalo bazično otapalo na bazi kalijeva karbonata, DES 1, u omjeru 0,1:1 prema pirolitičkom ulju (efikasnost 90 %). Otapala na bazi kolin klorida (DES 2 i DES 3) otapaju se u pirolitičkom ulju te su kao takva neprihvatljiva za upotrebu.

Adsorpcija se provodila s dvije vrste Tonsil adsorbensa i ugljikovim nanocjevčicama u svrhu smanjenja količine sumpora i klora u pirolitičkom ulju. Rezultati su se za sve adsorbense pokazali lošima. Tonsil adsorbensi su tek u manjoj mjeri uklonili nečistoće, gdje se za redukciju sumpora boljim pokazao kiseli TONSIL 9192 FF, a za klor neutralni TONSIL 919 FF. Ugljikove nanocjevčice imaju najveću efikasnost u reduciranju sumpora (8 %) i klora (5 %), no te vrijednosti su i dalje niske.

Rezultati namješavanja benzinske i dizelske frakcije pirolitičkog ulja u benzin, odnosno dizelsko gorivo baza su za daljnji razvoj ove problematike. Rezultati ukazuju na određeni potencijal pirolitičkih ulja iz guma za korištenje kao dodatak gorivu u malim postotcima. Sve značajke mješavine dizelskog goriva i frakcije pirolitičkog ulja nalazile su se unutar graničnih vrijednosti, osim količine sumpora čije su vrijednosti prelazile dozvoljenih 10 mg/kg. To upućuje da se sumpor mora prethodno značajnije smanjiti da bi se pirolitičko ulje moglo koristiti u malim količinama u motornim gorivima.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

DES - eng. *Deep Eutectic Solvent*; niskotemperaturno eutektičko otapalo

TAN - eng. *Total Acid Number*; totalni kiselinski broj

ChCl - kolin klorid

EG – etilen glikol

PU – pirolitičko ulje

DG – dizelsko gorivo

BMB – bezolovni motorni benzin

7. LITERATURA

- [1] Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić, Goriva i maziva, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012.
- [2] https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_2.4.9.pdf (pristup 03.09.2020.)
- [3] Huang, H., Tang, L., Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor, *Energy Conversion and Management*, 50(3), 611–617. (2009)
- [4] Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., de Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A., Chomón, M.J., Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), (2004) 917–934.
- [5] Williams, P. T., Besler, S., Taylor, D. T., The pyrolysis of scrap automotive tyres, *Fuel*, 69(12) (1990) 1474–1482.
- [6] Dębek, C., Modification of Pyrolytic Oil from Waste Tyres as a Promising Method for Light Fuel Production, *Materials*, 12(6), (2019) 880.
- [7] Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., Hinchiranan, N., Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil, *Energy Conversion and Management*, 95, (2015) 424–434.
- [8] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Piroliza> (pristup 10. srpnja 2020.)
- [9] Kaminsky, W., Mennerich, C., Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, (2001) 803–811.
- [10] Kawakami, S., Inoue, K., Tanaka, H., Pyrolysis Process for Scrap Tyres, *Thermal Conversion of Solid Waste and Biomass*, ACS Symposium Series vol 130; American Chemical Society, Washington DC, (1980) pp 557-572.
- [11] Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., Optimisation of scrap automotive tyres recycling into valuable liquid fuels, *Resources, Conservation and Recycling*, 29(4), (2000) 263–272.
- [12] Murugan, S., Ramaswamy, M. C., & Nagarajan, G., Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyrolysis oil-diesel blends, *Fuel Processing Technology*, 89(2), (2008) 152–159.

- [13] Cunliffe, A. M., Williams, P. T., Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44(2), (1998) 131–152.
- [14] Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Rodriguez, J.J., Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, (2001), 667–683.
- [15] Li, S.-Q., Yao, Q., Chi, Y., Yan, J.-H., Cen, K.-F., Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), (2004), 5133–5145.
- [16] Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F. J., Ceamanos, J., García-Bacaicoa, P., 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.
- [17] Banar, M., Akyıldız, V., Özkan, A., Çokaygil, Z., Onay, Ö., Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel), *Energy Conversion and Management*, 62, (2012) 22–30.
- [18] Rezaun Nabi*, A.S.M., Masud, M.H., Isteeaqul Alam, Q.M., Purification of TPO (Tire Pyrolytic Oil) and its use in diesel engine, *IOSR Journal of Engineering*, Vol. 04, Issue 03 (March. 2014), ||V2|| PP 01-08
- [19] Abdallah, R., Juaidi, A., Assad, M., Salameh, T., Manzano-Agugliaro, F., Energy Recovery from Waste Tires Using Pyrolysis: Palestine as Case of Study, *Energies*, 13(7), 1817. (2020)
- [20] Rofiqul Islam, M., Hossain Joardder, M. U., Kader, M. A., Islam Sarker, M.R., Valorization of solid tire wastes available in Bangladesh by thermal treatment, *Proceedings of the WasteSafe 2011 - 2nd International Conference on Solid Waste Management in the Developing Countries*, WasteSafe, Khulna University of Engineering & Technology (KUET), Bangladesh, pp. 1-9., (2011)
- [21] De Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., Torres, A., Chomón, M.J., Caballero, B., Pyrolysis of scrap tyres, *Fuel Processing Technology*, 72(1), (2001) 9–22.
- [22] Uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva i načinu praćenja i izvješćivanja te metodologiji izračuna emisija stakleničkih plinova u životnom vijeku isporučenih goriva i energije, *Narodne novine broj 57/17*, 2017.

- [23] D. E. Raynie, D.E., Extraction, The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, USA, Academic Press (2000), str. 118
- [24] Sander, A., Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Zagreb, 2014./2015
- [25] <http://mcat-review.org/separations-purifications.php> (pristup 10. srpnja 2020.)
- [26] Praktikum preparativne organske kemije, Interna skripta, Zagreb (2017/2018)
- [27] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/ekstrakcija.pdf (pristup 11. srpnja 2020.)
- [28] Smith, E. L., Abott, A. P., Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, Chemical Reviews, 114 (2014) 11060-11082.
- [29] Cvjetko Bubalo, M., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Metode pripreve eutektičkih otapala, Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition 11 (3-4), 164-168 (2016)
- [30] Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 7108-7146
- [31] Toteva, V., Stanulov, K., Waste tires pyrolysis oil as a source of energy: Methods for refining, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, (2019), 1-15
- [32] Serefentse, R., Ruwona, W., Danha, G., Muzenda, E., A review of the desulfurization methods used for pyrolysis oil, Procedia Manufacturing 35, (2019) 762–768
- [33] Li, J., Xiao, H., Tang, X., Zhou, M., Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization, Energy & Fuels, 30(7), (2016) 5411–5418
- [34] Rogošić, M., Zagajski Kučan, K., Deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol as media for extractive denitrification/desulfurization/dearomatization of motor fuels, Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2018.
- [35] Warrag, S. E. E., Darwish, A. S., abuhatab, farah, Adeymi, I. A., Kroon, M. C., Alnashef, I. M., Combined Extractive Dearomatization, Desulfurization and Denitrogenation of Oil Fuels Using Deep Eutectic Solvents: A Parametric Study, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020.
- [36] Košutić, K., Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija

- [37] Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I., Fizikalna kemija, LABORATORIJSKE VJEŽBE, Zagreb, 2016.
- [38] <https://vdocuments.site/documents/adsorpcija-56b8deb686879.html> (pristup 5. srpnja 2020.)
- [39] Bansal, R.C., Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005., str. 472.
- [40] Becker, K., Adsorpcija: adsorpcijske izoterme, završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, 2016.
- [41] <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1> (pristup 5. srpnja 2020.)
- [42] https://www.embibe.com/study/langmuir-adsorption-isotherm-monolayered-concept?entity_code=KTAD21 (pristup 5. srpnja 2020.)
- [43] Dąbrowski, A., Adsorption — from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), (2001), 135–224.
- [44] Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, (2003)
- [45] Javadli, R., de Klerk, A., Desulfurization of heavy oil, *Applied Petrochemical Research* 1(1-4), (2012) 3–19
- [46] Abro, R., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., Chen, X., A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids, *RSC Adv.* 4(67), (2014) 35302–35317
- [47] Lee, S.H.D., Kumar, R., Krumpelt, M., Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol, *Separation and Purification Technology* vol. 26, no. 2-3, pp. 247–258, 2002.
- [48] Muzic, M., Sertic-Bionda, K., Gomzi, Z., Podolski, S., Telen, S., Study of diesel fuel desulfurization by adsorption, *Chem. Eng. Res. Des.* vol. 88, no. 4, pp. 487–495, 2010.
- [49] Yan, Z., Lin, J., Yuan, X., Song, T., Yu, C., Liu, Z., He, X., Liang, J., Tang, C., Huang, Y., Desulfurization of Model Oil by Selective Adsorption over Porous Boron Nitride Fibers with Tailored Microstructures, *Scientific Reports* vol. 7, no. 1, p. 3297, 2017.
- [50] Bunthid, D., Prasassarakich, P., Hinchiranan, N., Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H₂O₂/pyrolysis char system, *Fuel*, 89(9), (2010) 2617–2622.

