

Primjena nanosuspenzija u postupku ekstrakcije

Kovačić, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:041366>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Maja Kovačić

PRIMJENA NANOSUSPENZIJA U POSTUPKU EKSTRAKCIJE

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr.sc. Aleksandra Sander

Doc dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2017.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo u sklopu projekta financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost 9550 - Zelena otapala za zelenu tehnologiju.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Jasni Prlić Kardum na savjetima tijekom izrade rada i na svemu što sam do sada od nje naučila.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Aleksandri Sander na savjetima tijekom izrade ovog rada.

Posebno zahvalu dugujem asistentici Anamariji Mitar s kojom sam provela nebrojene sate u labosu tijekom protekle godine

Veliko hvala mojoj obitelji na na podršci tijekom cijelog studija posebno ove zadnje godine kada su naponi bili izraziti.

SAŽETAK

U ovom radu istražena je mogućnost primjene ekološki prihvatljivih otapala, ionskih kapljevina, niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija u procesu izdvajanja tiofena, piridina i toluena kapljevinskom ekstrakcijom iz modelne otopine koja predstavlja FCC benzin. U tu svrhu odabrane su ionske kapljevine [CH][CIT]-30 i [CH][MA]-30, eutektička otapala CH:EG i CH:MA:30 te nanosuspenzije ([CH][CIT]-30 + Al₂O₃), ([CH][MA]-30 + Al₂O₃), (CH:EG + Al₂O₃) i (CH:MA:30 + Al₂O₃).

Provedena je karakterizacija ispitivanih sustava koja je uključivala određivanje gustoće i viskoznosti modelne otopine, odabranih ionskih kapljevina i eutektičkih otapala te raspodjelu veličina čestica i stabilnost nanosuspenzija. Određena je ravnoteža kapljevina–kapljevina u sustavima s tiofenom, piridinom i toluenom kao ključnom komponentom, *n*-heksanom, *n*-heptanom i isooktanom kao primarnim otapalom i CH:MA:30 kao sekundarnim otapalom.

Istraženi su optimalni uvjeti provedbe ekstrakcije koji su uključivali odabir pogodnog otapala i solvent odnosa, određivanje vremena uspostavljanja ravnoteže, utjecaj vrste miješala i utjecaj nanočestica na djelotvornost ekstrakcije.

Ključne riječi: desulfurizacija, denitrogenacija, ekstrakcija kapljevina-kapljevina, niskotemperaturna eutektička otapala, ionske kapljevine, nanosuspenzije, FCC benzin

ABSTRACT

This paper explores the application of environmentally friendly solvents - ionic liquids, deep eutectic solvents and nanosuspensions in thiophene, pyridine and toluene liquid-liquid extraction process from the model solution which represents FCC gasoline. Ionic liquids [CH][CIT]-30, [CH][MA]-30, deep eutectic solvents CH:EG, CH:MA:30, and nanosuspensions [CH][CIT]-30 + Al₂O₃, [CH][MA]-30 + Al₂O₃, CH:EG + Al₂O₃ and CH:MA:30 + Al₂O₃ have been selected for this purpose.

The model solution and selected solvents are characterized by determining of density and viscosity. Stability and particle size distribution of nanosuspensions are determined. Liquid-liquid phase equilibria are experimentally determined in which the thiophene, pyridine and toluene takes place as the key component, *n*-hexane, *n*-heptane and isooctane is the primary solvent and CH:MA:30 is the secondary solvent.

Optimal conditions of liquid-liquid extraction process are explored which includes selecting a suitable solvent and solvent-to-feed ratio, determining the time to reach equilibrium, influence of the type of mixer, and the influence of nanoparticles on the extraction efficiency.

Key words: desulfurization, denitrogenation, liquid-liquid extraction, deep eutectic solvents, ionic liquids, nanosuspensions, FCC gasoline

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Motorna goriva i okoliš	2
2.1.1. Procesi desulfurizacije i denitrifikacije u rafinerijama	2
2.1.2. Kapljevinska ekstrakcija organskim otapalima u naftnoj industriji.....	3
2.2. Kapljevinska ekstrakcija.....	4
2.2.1. Odabir otapala	5
2.2.2. Ravnoteža kapljevina–kapljevina	7
2.3. Zelena kemija	11
2.4. Ionske kapljevine	13
2.4.1. Struktura ionskih kapljevina	13
2.4.2. Fizikalno – kemijska svojstva ionskih kapljevina	14
2.4.3. Zeleni karakter ionskih kapljevina.....	15
2.4.4. Primjena ionskih kapljevina.....	16
2.4.5. Regeneracija ionskih kapljevina	17
2.5. Niskotemperaturna eutektička otapala.....	17
2.5.1. Sinteza.....	18
2.5.2. Fizikalna svojstva.....	19
2.5.3. Primjena	20
2.5.4. Zeleni karakter eutektičkih otapala	20
2.6. Nanosuspenzije	21
2.6.1. Priprava nanosuspenzija.....	21
2.6.2. Svojstva nanosuspenzija	22
2.6.3. Mogućnosti primjene	23
3. MATERIJALI I METODE	24
3.1. Cilj rada	24
3.2. Materijali	24
3.2.1. Modelna otopina	24
3.2.2. Ionske kapljevine	25
3.2.3. Sinteza ionskih kapljevina	25
3.2.4. Niskotemperaturna eutektička otapala	26
3.2.5. Sinteza eutektičkih otapala	27

3.2.6. Nanočestice	28
3.2.7. Priprava nanosuspenzija.....	29
3.3. Odabir sekundarnog otapala	29
3.4. Određivanje binodalne krivulje	29
3.5. Određivanje veznih linija.....	30
3.4. Provedba kapljevinske ekstrakcije.....	30
3.5. Analitičke metode.....	32
3.5.1. Mjerenje gustoće	32
3.5.2. Određivanje viskoznosti.....	32
3.5.3. Praćenje stabilnosti nanosuspenzija i određivanje raspodjele veličina čestica	33
3.5.4. Mjerenje indeksa loma	33
3.5.5. Određivanje masenih udjela komponenata	34
4. REZULTATI.....	36
4.1. Odabir otapala.....	36
4.2. Karakterizacija modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija.....	37
4.3. Ravnoteža kapljevina–kapljevina	39
4.4. Određivanje optimalnih uvjeta provedbe ekstrakcije	41
5. RASPRAVA.....	45
5.1. Odabir otapala.....	45
5.2. Karakterizacija modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija.....	45
5.3. Ravnoteža kapljevina – kapljevina	47
5.4. Određivanje optimalnih uvjeta provedbe ekstrakcije	48
6. ZAKLJUČCI	51
7. POPIS OZNAKA	52
8. LITERATURA.....	53
9. ŽIVOTOPIS	56

1. UVOD

Poboljšani životni standard sve većeg broja ljudi u 21. stoljeću očituje se, između ostalog, povećanjem broja motornih vozila u svijetu, a s tim povezane sve veće potrošnje motornih goriva i onečišćenja okoliša uslijed njihova izgaranja. Paralelno se povećava i svijest ljudi o problemu onečišćenja okoliša pa su današnje zakonske regulative o dozvoljenim emisijama štetnih tvari u okoliš sve strože. Naftna industrija je stoga stavljena pred izazovan zadatak da proizvodi sve veće količine motornih goriva sve bolje kvalitete pri tom koristeći ekološki prihvatljivije procese. S druge strane, kvaliteta sirove nafte koja stoji na raspolaganju sve je lošija – današnja sirova nafta je teška i kisela s velikim sadržajem sumpora. Sumporovi i dušikovi spojevi prisutni u nafti smanjuju efikasnost procesa proizvodnje u rafineriji. Motorna goriva koja sadrže prevelike koncentracije sumporovih, dušikovih i aromatskih spojeva tijekom izgaranja sadrže proizvode ispušne plinove sa znatnim koncentracijama SO_x , NO_x , CO i ugljikovodika. Najzastupljeniji proces kojim se u rafinerijama uklanjaju sumporovi spojevi je hidrodosulfurizacija, kojim se nedovoljno učinkovito uklanjaju sumporovi spojevi većih molekulskih masa poput tiofena i njegovih derivata, a prisutnost dušikovih spojeva još više smanjuje učinkovitost procesa. Zbog velike potrošnje energije, vodika i katalizatora istražuju se alternativni metode koje bi zamijenile klasičnu hidrodosulfurizaciju. Jedna od sve više istraživanih metoda, a kojom se bavi i ovaj rad, je ekstrakcijska desulfurizacija uz korištenje ionskih kapljevina, niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija kao selektivnih otapala u procesu ekstrakcije. Glavna prednost ovih procesa su blagi uvjeti provođenja procesa uz nisku temperaturu i atmosferski tlak. Uz desulfurizaciju, primjenom ovih otapala može se provoditi i denitrogenacija i dearomatizacija motornih goriva. Primjena ovih otapala je u skladu s principima zelene kemije čime se nastoji dizajnirati tehnološki proces koji ima najmanji mogući negativan utjecaj na okoliš.

2. OPĆI DIO

2.1. Motorna goriva i okoliš

Posljednjih desetljeća, onečišćenje uslijed povećane potrošnje motornih goriva bilježi rast uzrokovan ekspanzijom broja motornih vozila diljem svijeta. Organski sulfidi prisutni u gorivima, pa tako i u ispušnim plinovima nakon izgaranja goriva u motoru vozila, postali su jedan od glavnih izvora ozbiljnog onečišćenja. Stoga je većina zemalja uvela stroge regulative za ukupni sadržaj sumporovih spojeva u ispušnim plinovima motornih vozila. Naftnoj se industriji također nameću dodatna opterećenja koja proizlaze iz ekoloških direktiva i propisa Agencije za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*, EPA) vezanih uz kvalitetu goriva s primarnim ciljem smanjenja ukupne količine sumporovih i dušikovih spojeva u gorivima te smanjenja emisija štetnih plinova u atmosferu. U proteklih dvadesetak godina, zahtjev za graničnom vrijednosti ukupne količine sumporova u gorivima za motorna vozila smanjena je s 2000 mg kg^{-1} na najviše 10 mg kg^{-1} što je rafinerijama nafte nametnulo dodatna opterećenja u tehnološkom i ekonomskom smislu¹.

2.1.1. Procesi desulfurizacije i denitrifikacije u rafinerijama

Sumporovi spojevi koji su u većem ili manjem udjelu uvijek prisutni u nafti, a prisutni su i u motornim benzinima, dizelskim i ostalim gorivima, nepoželjni su iz nekoliko razloga. Prije svega, u katalitičkom procesu preradbe djeluju kao katalitički otrovi, tijekom drugih brojnih procesa preradbe izazivaju koroziju postrojenja, dok izgaranjem stvaraju kisele plinove štetne za okoliš. Naftna sirovina nakon primarne destilacijske obrade sadrži u pravilu tirole i tioalkohole koji nastaju termičkom obradbom. Prisutni tioli i tioeteri podložni oksidacijama, zagrijavanjem daju tioalkohole i sumporovodik, dok oksidacijom tioalkohola nastaju disulfidi i polisulfidi. Također su prisutni brojni aromatski spojevi sa sumporom (npr. tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen) i dušikom (npr. piridin, pirol, kinolin).

Hidrodesulfurizacijski procesi (eng. *Hydrodesulfurization*, HDS) se u rafinerijama koriste za dearomatizaciju i desulfurizaciju primarnih i sekundarnih frakcija, a osobito frakcije katalitičkog krekina u fluidiziranom sloju (eng. *Fluidized catalytic crackig*, FCC) upotrebom odgovarajućih katalizatora, vodika i visokih temperatura. HDS je proces blagog hidrokrekiranja kojim se istovremeno uklanjaju organski sumporovi, dušikovi, dio kisikovih

spojeva te se zasićuju dvostruke veze prisutnih alkena. Od sumporovih spojeva procesom hidrodesulfurizacije učinkovito se uklanjaju alifatski organski spojevi sa sumporom poput sulfida, disulfida i tiola jer je njihova reaktivnost u HDS procesu veća od reaktivnosti složenijih sumporovih spojeva poput tiofena, dibenzotiofena i njihovih derivata. Da bi se spojevi manje reaktivnosti uklonili iz motornog benzina ili dizel goriva, HDS proces bi se morao provoditi u energetski, ekološki i ekonomski nepovoljnijim uvjetima (viši tlakovi i temperature, i do nekoliko puta više katalizatora i vodika).

Dušikovi spojevi prisutni u nafti te u proizvodima preradbe nafte većinom su organski spojevi prstenaste strukture, a uklanjaju se hidrogenitrogenacijskim (eng. *Hydrodenitrogenation*, HDN) procesom. Reakcije denitrogenacije u odnosu na reakcije desulfurizacije mnogo su kompleksnije i teže provedive, uz veću potrošnju vodika.

Za razvoj i implementaciju tehnološkog HDS procesa temeljenog na načelima zelene kemije, istražuju se inovativne metode koje pružaju mogućnosti implementacije sigurnih, čistih, te okolišno i ekonomski prihvatljivijih industrijskih separacijskih procesa kao alternativnih postupaka desulfurizacije bez upotrebe vodika, visoke temperature i/ili tlaka i skupih katalizatora. Inovativne metode uklanjanja sumporovih i dušikovih spojeva iz nafte i tekućih naftnih goriva temelje se na mogućnostima provedbe desulfurizacije i denitrogenacije ekstrakcijom.

2.1.2. Kapljevinska ekstrakcija organskim otapalima u naftnoj industriji

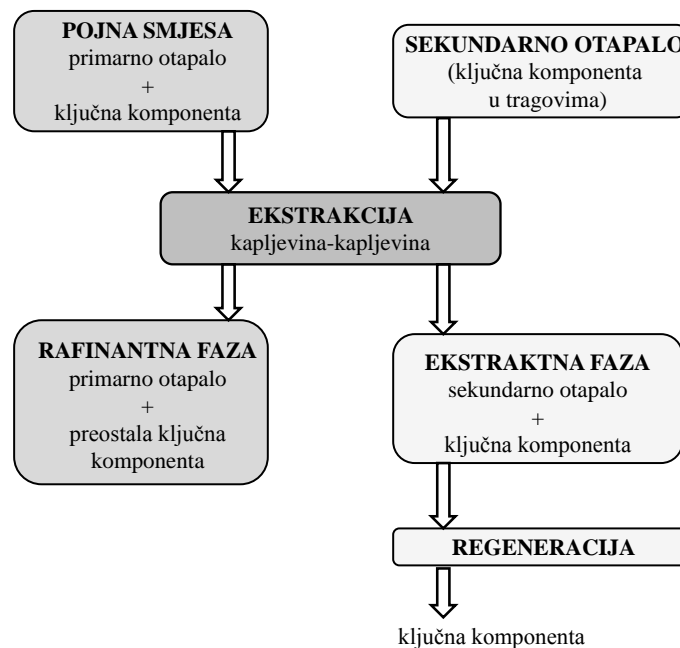
Za kapljevinsku ekstrakciju aromatskih ugljikovodika prikladno je 50–ak organskih otapala poput sulfolana, acetonitrila, etilen – glikola, dimetil sulfoksida itd. Primjerice, dimetilsulfoksidom ili acetonitrilom se iz frakcije plinskih ulja pri sobnoj temperaturi ekstrahiraju sumporovi spojevi i aromatski ugljikovodici. Međutim, navedenim otapalima ne postižu se u motornim gorivima EU direktivama propisane granične vrijednosti količina sumporovih spojeva. Uostalom, hlapivost organskih otapala te njihova okolišna neprihvatljivost utjecala je na istraživanje mogućnosti njihove zamjene ekološki prihvatljivijim otapalima – ionskim kapljevinama. Ekstrakcija ionskim kapljevinama predstavlja alternativni postupak HDS tehnologiji koji je vrlo obećavajući s obzirom da ionske kapljevine pokazuju sposobnost desulfurizacije i denitrifikacije ekstrakcijom. Pri tome

ne dolazi do promjene kemijske strukture ekstrahiranih spojeva, a proces se može provoditi na temperaturama ispod 90 °C.

2.2. Kapljevinska ekstrakcija

Kapljevinska ekstrakcija je separacijski proces kod kojega se dvo- ili višekomponentna smjesa razdvaja pomoću sekundarnog otapala. Faza koju je potrebno pročititi naziva se rafinantna faza, a sekundarno, selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom, ekstraktna faza.

Razdvajanje smjese se temelji na nejednolikoj raspodjeli otopljene komponente između dva otapala koja su nemješljiva. Smjesa koja se odvaja u separacijskom procesu pri tome predstavlja jednu fazu, selektivno otapalo drugu fazu, dok otopljena komponenta prelazi iz smjese u selektivno otapalo, dakle iz jedne faze u drugu. Proces se sastoji od četiri osnovna stupnja: miješanje pojne smjese i sekundarnog otapala, prijenos ključne komponente iz primarnog u sekundarno otapalo, odvajanje faza i regeneracija otapala (slika 2.1.).



Slika 2.1. Shema kapljevinske ekstrakcije

Kapljevita smjesa koja se separira dovodi se u bliski kontakt s odgovarajućim sekundarnim otapalom koje je nemješljivo s primarnim, nakon čega se prisutna otopljena komponenta razdvaja između dviju faza u kontaktu uz odgovarajući stupanj separacije. Slijedi razdvajanje faza na temelju razlike u gustoći dviju nemješljivih faza. Iskorišteno sekundarno otapalo potrebno je regenerirati kao bi se moglo koristiti u sljedećem separacijskom stupnju pa nakon ekstrakcije slijedi drugi postupak separacije, najčešće destilacija³.

Optimiranje procesa ekstrakcije

Odabir pogodnog sekundarnog otapala jedan je ključnih koraka u optimiranju procesa. Potrebno je i poznavanje fazne ravnoteže danog sustava i mehanizma međufaznog prijenosa tvari te vremena potrebnog za uspostavljanje ravnoteže². Također je potrebno odrediti optimalne uvjete i način rada, što uključuje odabir pogodnog miješala i brzine vrtnje, te zadovoljavajući maseni odnos primarnog i sekundarnog otapala, odnosno solvent odnos S .³

$$S = \frac{m(\text{sekundarno otapalo})}{m(\text{primarno otapalo})} \quad (1)$$

Uspješnost ekstrakcije može se izraziti djelotvornošću ekstrakcije, ε :

$$\varepsilon = \frac{w_F - w_R}{w_F}, \quad (2)$$

gdje je w_F maseni udio ključne komponente u pojnoj smjesi, a w_R maseni udio ključne komponente u rafinantnoj fazi.

2.2.1. Odabir otapala

Pri odabiru sekundarnog otapala postoje određeni zahtjevi koje ono mora ispuniti. U ovom poglavlju dan je kratak pregled najvažnijih zahtjeva.

Selektivnost

Selektivnost otapala vezana je uz svojstvo otapala da ekstrahira samo željenu komponentu. Idealno sekundarno otapalo po pitanju selektivnosti bilo bi ono koje će otopiti maksimalnu moguću količinu željene komponente te minimalnu količinu ostalih komponenti

pojne smjese. Ako se, na primjer, dvije komponente i i j otapaju u odabranom otapalu tada je selektivnost definirana omjerom koeficijenata raspodjele tih dviju komponenata u otapalu:

$$\beta_{ij} = \frac{K_i}{K_j}. \quad (3)$$

Vrijednost selektivnosti mora biti veća od 1 kako bi ekstrakcija uopće bila moguća.

Topljivost otapala

Primarno i sekundarno otapalo moraju biti međusobno nemješljiva, odnosno netopljiva u idealnom slučaju. U realnom slučaju ona moraju biti što je manje moguće mješljiva.

Gustoća

Što je veća razlika u gustoći primarnog i sekundarnog otapala, razdvajanje faza je lakše i brže.

Viskoznost

Viskoznost sekundarnog otapala mora biti što manja kako bi se omogućio što bolji kontakt faza i postigli što bolji uvjeti za međufazni prijenos tvari. Što je sekundarno otapalo viskoznije, teže je postići zadovoljavajuću dispergiranost faza pa su potrebni veći intenziteti miješanja u sustavu, tj. velike brzine vrtnje miješala.

Međupovršinska napetost

Međupovršinska napetost između dvije faze u kontaktu ne smije ni prevelika ni premala. Što je manja međupovršinska napetost lakše je dovesti dvije faze u stanje dispergiranosti potrebno za prijenos tvari. Što je pak međupovršinska napetost veća osigurani su uvjeti za lakšu koalescenciju kapljica prilikom razdvajanja faza.

Tlak para

Kako ne bi došlo do gubitka otapala tijekom procesa i kako bi se ekstrakcija mogla provoditi pri blagim uvjetima (atmosferski tlak i sobna temperatura), hlapivost sekundarnog kao i primarnog otapala mora biti niska.

Mogućnost regeneracije

Proces kapljevinske ekstrakcije uključuje i regeneraciju sekundarnog otapala iz ekstraktne faze. Otapalo se najčešće regenerira destilacijom pri čemu su bitni parametri latentna toplina isparavanja i relativna hlapivost komponenata ekstraktne faze. U slučaju djelomične topljivosti primarnog i sekundarnog otapala provodi se i regeneracija sekundarnog otapala i iz rafinantne faze. Ostale metode koje se koriste za regeneraciju su isparavanje, kristalizacija, ekstrakcija i kemijska reakcija. Iako se regeneracija otapala uvijek provodi, posebno je važna za rad sa skupim otapalima.

Toksičnost

Poželjno je izbjegavanje rada s toksičnim otapalima zbog sigurnosnih, zdravstvenih i ekoloških razloga.

Cijena

Otapalo mora biti lako dostupno i jeftino.

2.2.2. Ravnoteža kapljevina–kapljevina

Pri ekstrakcijskim se procesima sustav sastoji od dviju ili više kapljevinih faza, među kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari, pri čemu se sustav približava ravnotežnom stanju. Stoga je za uspješno projektiranje i provođenje ekstrakcijskih procesa nužno identificirati uvjete fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina.

Uvjeti fazne ravnoteže

Za uspješno provođenje procesa ekstrakcije potrebno je poznavanje termodinamičke fazne ravnoteže promatranog sustava. Da bi dvije kapljevine bile međusobno u stanju ravnoteže, moraju biti zadovoljeni osnovni zakoni termodinamike. Prema nultom zakonu termodinamike (zakon termičke ravnoteže) temperature dviju kapljevina I i II u stanju ravnoteže su jednake. Taj je uvjet dan sljedećim izrazom:

$$T^I = T^{II} \quad . \quad (4)$$

Prvi zakon termodinamike daje uvjete za bilancu tvari i energije. Pri uspostavljanju ravnoteže prema uvjetu za bilancu tvari očuvana je ukupna količina tvari. Sva tvar koja se nalazi u zatvorenom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljevutih faza u ravnoteži. Taj se uvjet može izraziti kao:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \quad , \quad (5)$$

gdje je n_i^F količina komponente i u ulaznoj smjesi F, dok su n_i^I i n_i^{II} količine komponente i u kapljevitim fazama I i II.

Slično vrijedi i za svaku pojedinu tvar:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II} \quad , \quad (6)$$

gdje je z_i^F ukupni udio komponente i u ulaznoj smjesi F, x_i^I i x_i^{II} su udjeli komponente i u kapljevitoj fazi I i II, dok su n^F , n^I i n^{II} ukupne količine tvari u ulaznoj smjesi F te kapljevitim fazama I i II.

Vrijede i bilančni uvjeti za pojedine faze dani sljedećim izrazima:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1, \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1. \quad (8)$$

Uvjet bilance energije za izolirani sustav kaže da je ukupna entalpija smjese F jednaka zbroju entalpija kapljevutih faza I i II, što se može napisati kao⁴:

$$H^F = H^I + H^{II} \quad . \quad (9)$$

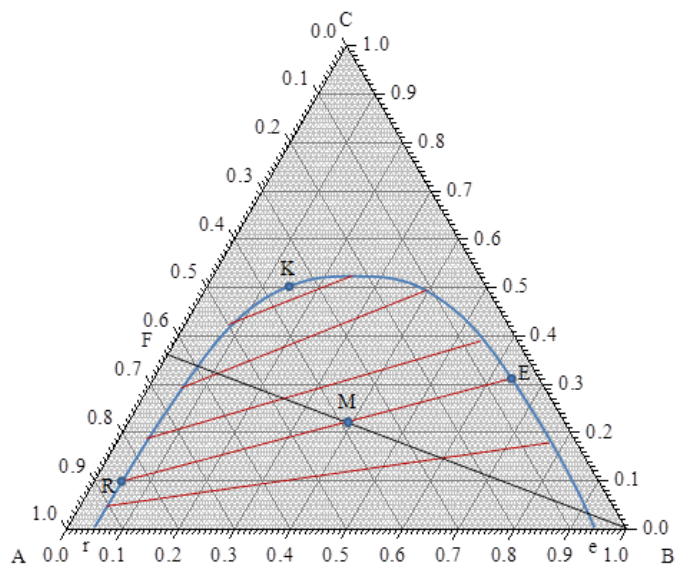
Trokutni dijagram

Kapljevita smjesa koja se separira ekstrakcijom može biti dvo-, tro-, ili višekomponentna. U najvećem broju slučajeva radi se o trokomponentnim dvofaznim sustavima. Ravnoteža kapljevina–kapljevina se u trokomponentnim sustavima najčešće

prikazuje trokutnim ili Gibbsovim dijagramom u kojem su prikazana područja potpune odnosno djelomične mješljivosti komponenata. Ovisno o sustavu dobivaju se različiti oblici dijagrama:

- tip 1. Nastajanje jednog para djelomično mješljivih kapljevina,
- tip 2. Nastajanje dva para djelomično mješljivih kapljevina,
- tip 3. Nastajanje tri para djelomično mješljivih kapljevina,
- tip 4. Nastajanje čvrste faze.

Na slici 2.2. prikazan je trokutni dijagram trokomponentnog dvofaznog sustava tipa 1. Vrhovi trokuta odgovaraju čistim komponentama A, B i C, dok stranice predstavljaju sastav dvokomponentne A-B, B-C i A-C. Sastavi faza izraženi su u masenim ili molnim udjelima. Kapljevine A i B su djelomično mješljive dok su parovi B-C i A-C potpuno mješljivi. U dijagram je ucrtana binodalna krivulja koja razdvaja područje djelomične mješljivosti ili dvofazno područje (ispod krivulje) od područja potpune mješljivosti (iznad krivulje). Na dijagramu su ucrtane i vezne ili spojne linije koje povezuju sastave dviju kapljevinih faza (rafinantne i ekstraktne) u međusobnoj ravnoteži. Kada se pojna smjesa sastava F dovede u kontakt s čistim selektivnim otapalom B i podvrgne intenzivnom miješanju, doći će do međufaznog prijenosa tvari unutar trokomponentne smjese. Ako sastav trokomponentne smjese leži u dvofaznom području (točka M), razdvaja se po veznoj liniji na dvije faze na binodalnoj krivulji – rafinantnu fazu sastava R i ekstraktnu fazu sastava E. Na dijagramu je vidljivo da s porastom udjela komponente C vezne linije postaju sve kraće, a ravnotežni sastavi faza se približavaju i konačno postaju jednaki u tzv. kritičnoj točki K^{1,2,4}.



Slika 2.2. Ravnoteža kapljevina–kapljevina

Sustav prikazan trokutnim dijagramom na slici 2.2. sastoji se od djelomično mješljivih komponenata A i B, i treće komponente C koja je potpuno mješljiva s komponentama A i B. Za komponentu C koja se razdjeljuje između dviju faza može se odrediti koeficijent raspodjele K_C :

$$K_C = \frac{x_C^I}{x_C^{II}}, \quad (10)$$

gdje su x_C^I i x_C^{II} molni udjeli komponente C u fazama I i II.

Ako je omjer molnih udjela jedne od komponenata u dvjema prisutnim fazama trokomponentnog sustava stalan u određenom području sastava, tada sustav slijedi Nernstov zakon razdjeljenja⁴.

Prijenos tvari u procesu ekstrakcije

U heterogenim se sustavima prijenos tvari ostvaruje na granici dviju faza dovedenih u međusobni kontakt. Pokretačka sila prijenosa tvari je razlika koncentracija ključne komponente u dvije faze. Proces prijenosa je proporcionalan veličini međufazne površine dviju faza u kontaktu, a odvija se do uspostavljanja ravnoteže. Osim poznavanja ravnoteže

danog sustava, potrebno je poznavati način postizanja ravnoteže i vrijeme do uspostavljanja ravnoteže.

Osnovni mehanizmi prijenosa tvari potaknuti koncentracijskim gradijentom su molekularna difuzija i konvekcija. Kod ekstrakcije se prijenos tvari ostvaruje između dvije kapljevine u međusobnom gibanju gdje je prisutan prijenos tvari konvekcijom. U neposrednoj blizini granice faza prisutan je hidrodinamički granični sloj u kojem se razvija koncentracijski gradijent i unutar kojeg je strujanje laminarno – pa je molekularna difuzija jedini mehanizam prijenosa tvari kroz granični sloj. Koeficijent prijenosa tvari ovisi o svojstvima fluida, geometrijskim značajkama sustava i brzini strujanja fluida, a procjenjuje se korištenjem empirijskih korelacijskih izraza^{1,2}.

2.3. Zelena kemija

Prema definiciji Američke agencije za zaštitu okoliša, *zelena kemija* je grana kemije koja sprečava ili minimizira nastanak onečišćenja okoliša, osmišljavanjem kemijskih procesa i produkata neškodljivih za okoliš⁵. Pojavom koncepta zelene kemije prije dvadesetak godina istraživanja su krenula u smjeru razvijanja kemijskih procesa koji bi bili okolišno prihvatljiviji, a umjesto primjene klasičnih organskih otapala uključivali bi tzv. zelena otapala (superkritične fluide, vodu, ionske kapljevine, eutektička otapala) ili procese bez otapala. Ciljevi zelene kemije se osim u zaštiti okoliša manifestiraju i u ekonomskoj dobiti. Razvojem ovakvih procesa i produkata moguće je ostvariti uštede na laboratorijskoj i industrijskoj razini⁶. Iako konvencionalna organska otapala imaju niz prednosti, većina ih ne zadovoljava kriterije za uporabu u zelenim tehnologijama jer ugrožavaju okoliš (nisu biorazgradiva i akumuliraju se u okolišu), opasna su za zdravlje (otrovna, kancerogena), opasna za rukovanje (hlapljiva, zapaljiva, eksplozivna, reaktivna), a njihovo recikliranje i regeneriranje povezani su s energetski zahtjevnom destilacijom uz znantne gubitke^{5,7}.

Inspirirani s dvanaest principa zelene kemije Anastasa i Wenera⁸, Gu i Jérôme⁹ sastavili su listu dvanaest kriterija koja otapalo mora ispuniti da bi dobilo epitet *zeleno* (slika 2.3.). Ovdje su opisani neki od tih kriterija.

- Otapalo mora biti komercijalno jeftino, lako dostupno u duljem vremenskom razdoblju, u količinama koje zadovoljavaju industrijsku proizvodnju.
- Postupak pripreve otapala mora biti energetske učinkovit.
- Otapalo i komponente za njegovu sintezu moraju biti nezapaljive i netoksične te u potpunosti biorazgradive, a produkti njihove razgradnje ne smiju biti toksični.
- U usporedbi s otapalom kojeg zamjenjuje, zeleno otapalo mora omogućiti sličnu ili poboljšanu djelotvornost procesa u kojima sudjeluje.
- Mora postojati mogućnost potpunog recikliranja otapala, a postupak recikliranja mora biti ekonomičan.



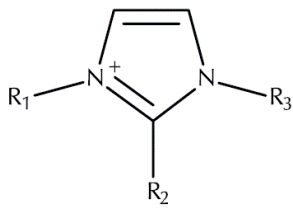
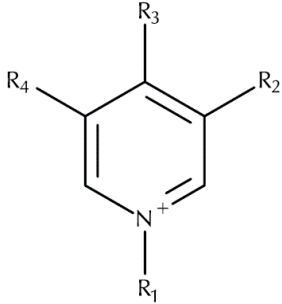
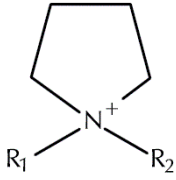
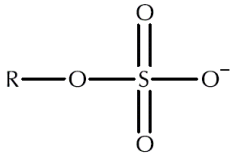
Slika 2.3. Svojstva zelenih otapala⁹

2.4. Ionske kapljevine

Ionske kapljevine (eng. *Ionic liquid*, IL) su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom agregatnom stanju¹⁰. Sastoje se od aniona i kationa čijim je različitim kombinacijama moguće po želji dizajnirati ionsku kapljevinu za specifične svrhe pa se često nazivaju dizajniranim otapalima (eng. *Designer solvents*)¹¹. Prva ionska kapljevina, etilamonijev nitrat s temperaturom tališta 12 °C, sintetizirana je 1914. godine¹², dok moderna povijest ionskih kapljevina započinje 1948. godine kada je sintetiziran alkilpiridinijev kloraluminat¹³. Tijekom posljednjih petnaestak godina objavljeni su deseci tisuća znanstvenih radova vezanih uz ionske kapljevine, a njihov broj i dalje eksponencijalno raste⁷. Razvoj i izuzetna svojstva ionskih kapljevina omogućili su njihovi primjenu u širokom spektru procesa uključujući i separacijske procese poput ekstrakcije. Posljednjih se godina proučavaju kao alternativna zamjena za škodljiva klasična organska otapala.

2.4.1. Struktura ionskih kapljevina

Za razliku od klasičnih molekulskih otapala, ionske kapljevine su građene od iona. Specifično za ionske kapljevine, broj kombinacija kationa i aniona gotovo je neograničen, što omogućuje dizajniranje ionskih kapljevina za specifične svrhe. Obzirom na vrijeme otkrivanja, strukturu i svojstva, literatura navodi podjelu ionskih kapljevina na ionske kapljevine prve, druge i treće generacije.¹⁴ Ionske kapljevine prve generacije su sastavljene od kloraluminatnih ($AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$) ili klorferatnih ($FeCl_4^-$, $Fe_2Cl_7^-$) aniona i odgovarajućih, različito supstituiranih organskih baza kao kationa (najčešće imidazolijevi, piridinijevi kationi). Ove kapljevine nisu našle širu primjenu zbog svojih nepovoljnih svojstava kao što su nestabilnost na zraku i reaktivnost s vodom. Ionske kapljevine druge generacije sastoje se od 1 - etil - metilimidazolijevog kationa s anionima stabilnim u vodi (NO_3^- , SO_4^-). Primjena ovih ionskih kapljevina je danas široko zastupljena zbog njihove stabilnosti u kontaktu sa zrakom i vodom te kemijske i toplinske stabilnosti, no nedostatak im je toksičnost i visoka cijena. Treća generacije ionskih kapljevina sastoji se od hidrofobnih aniona (alkil – sulfati, alkil – fosfati) te kationima izvedenima od kolina. Prednost ovih ionskih kapljevina je manja toksičnost i biorazgradivost, jednostavna sinteza i relativno niska cijena^{7,15}. Strukture najčešće korištenih kationa i aniona pri sintezi ionskih kapljevina prikazani su na slici 2.4.

KATION		
 <p>Imidazolijev</p>	 <p>Piridinijev</p>	 <p>Pirolidinijev</p>
ANION		
 <p>Alkilsulfatni</p>	BF_4^- Tetrafluorboratni	PF_6^- Heksafluorfosfatni

Slika. 2.4. Uobičajene strukture iona ionskih kapljevin

2.4.2. Fizikalno – kemijska svojstva ionskih kapljevin

Na svojstva ionskih kapljevina utječu struktura i vrsta kationa i aniona te njihova kombinacija. Najistaknutija karakteristika ionskih kapljevina prema kojoj se razlikuju od klasičnih soli, svakako je njihova niska temperatura tališta, manja od 100 °C. Većina ionskih kapljevina je na sobnoj temperaturi u kapljevitom agregatnom stanju. Razlog tome je njihov visok stupanj nesimetričnosti (veliki, asimetrični kation i anion pravilne strukture) zbog čega ovi spojevi imaju nisku energiju kristalne strukture.¹¹ Ionske kapljevine imaju neznatan tlak para, pa će pri relativno visokim temperaturama doći do njihove termičke razgradnje, a ne isparavanja. Ionske kapljevine imaju gustoću veću od gustoće vode, koja se kreće od 1,0 – 1,6 gcm⁻³. Viskoznost im je veća od većine organskih otapala, a kreće se između 0,035 i 0,5 Pas⁷. Ionske kapljevine su polarna otapala s polarnošću između vode i kloriranih organskih otapala. Vezu s različitim komponentama ostvaruju vodikovom vezom, van der Waalsovim, dipol – dipolnim i elektrostatskim interakcijama pa su pogodna otapala s velik broj anorganskih,

organskih i polarnih tvari¹⁶. Ionske se kapljevine odlikuju i velikom toplinskom stabilnošću, visokom toplinskom i električnom vodljivošću, visokom selektivnošću, nezapaljive su i neeksplozivne te se jednostavno regeneriraju^{1,7,16}.

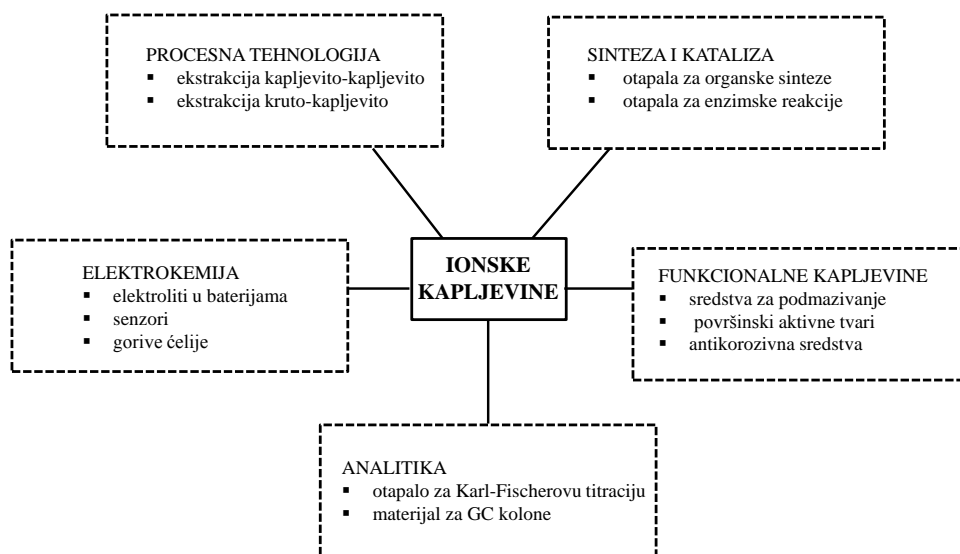
2.4.3. Zeleni karakter ionskih kapljevina

Pri razmatranju mogu li se ionske kapljevine nazvati zelenim otapalima ili ne, nužan je holistički pristup koji uzima u obzir rizik njihove primjene tijekom cjelokupnog životnog ciklusa - od njihove pripreme i skladištenja, do korištenja i njihove postojanosti u okolišu te toksičnosti⁸. Zeleni karakter se ionskim kapljevinama pripisuje u prvom redu što zbog svoje nehlapljivosti ne predstavljaju opasnost za onečišćenje zraka. U prilog zelenom karakteru ide i mogućnost višestruke uporabe i regeneracije te njihova neeksplozivnost i toplinska stabilnost. Njihov ukupni utjecaj na okoliš još uvijek je u većoj mjeri neistražen¹⁷.

Neke su ionske kapljevine topljive u vodi pa predstavljaju veliku opasnost za okoliš. Nadalje, istraživanja sorpcije ionskih kapljevina na tlo pokazala su da neki imidazolijevi kationi mogu snažno i trajno adsorbirati na različite vrste tla i morskih sedimenata¹⁸. Ispitivanja toksičnosti na organizmima u različitim dijelovima hranidbenog lanca upućuje na umjerenu do visoku toksičnost ove skupine spojeva. Budući da su sorpcija i toksičnost ionskih kapljevina znatno uvjetovani njihovom strukturom, nužna su daljnja istraživanja i stvaranje baze podataka utjecaja ionskih kapljevina na okoliš, s ciljem dizajniranja netoksičnih i biorazgradivih ionskih kapljevina te postavljanjem zakonske regulative za njihovu proizvodnju i uporabu¹⁹. Nedostaci mnogih ionskih kapljevina poput skupe sinteze, dugotrajne i zahtjevne izolacije ograničuju njihovu primjenu u industriji.

2.4.4. Primjena ionskih kapljevina

Najvažnije svojstvo ionskih kapljevina da se odabirom kombinacija kationa i aniona mogu podešavati njihova svojstva otvorilo je široke mogućnosti njihove primjene. U početku su se ionske kapljevine ispitivale kao potencijalna otapala u elektrokemiji (npr. elektroliti u baterijama) zbog svoje dobre električne provodnosti. Razvojem ionskih kapljevina druge i treće generacije proširilo se područje njihove primjene pa se u novije vrijeme ispituju kao zamjena za organska otapala u organskoj i organometalnoj sintezi, u katalizi, procesnoj tehnologiji i analitici²⁰ (slika 2.5.). U posljednje vrijeme sve se više istražuju mogućnosti primjene ionskih kapljevina kao selektivnog otapala u procesima desulfurizacije i denitrifikacije motornih goriva kapljevinskom ekstrakcijom. Svojstva koja su najznačajnija za primjenu ovih vrsta spojeva u separacijskim procesima su nazapaljivost, nehlapljivost, visok kapacitet otapanja različitih vrsta tvari te kemijska i toplinska postojanost.



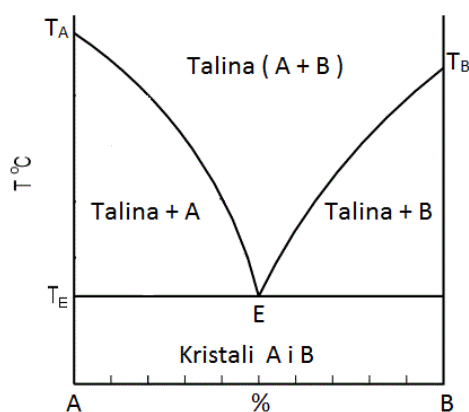
Slika 2.5. Primjena ionskih kapljevina

2.4.5. Regeneracija ionskih kapljevina

Mogućnost regeneracije ionskih kapljevina od presudne je važnosti za njihovu tehničku primjenu. Ionske kapljevine korištene u ekstrakciji mogu se regenerirati isparavanjem organskih spojeva iz nastale ekstraktne faze. Ionska kapljevina se iz rafinantne faze uklanja razrijeđenjem s vodom. Nakon provedene kapljevinske ekstrakcije, vodena otopina ionske kapljevine može se regenerirati sušenjem otparavanjem pri sniženom tlaku u laboratorijskom vakuum uparivaču pri određenoj temperaturi²¹.

2.5. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep Eutectic Solvent*, DES) spadaju u eutektičke sustave odnosno mješavine dviju komponenata s nižom temperaturom tališta od temperatura tališta pojedinih komponenata. Eutektičke sustave karakterizira eutektička točka koja se nalazi na presjecištu eutektičkog sastava E i eutektičke temperature T_E kao što je prikazano na slici 2.3.



Slika 2.3. Fazni dijagram eutektičkog sustava

Niskotemperaturna eutektička otapala karakterizira temperatura tališta od oko 200 °C nižom od temperature tališta komponenata. DES-ovi se sastoje od kationa, aniona i kompleksirajućeg agensa²². Mogu se klasificirati u tri tipa:

Tip 1: metalna sol + organska sol (npr. ZnCl_2 + kolin klorid)

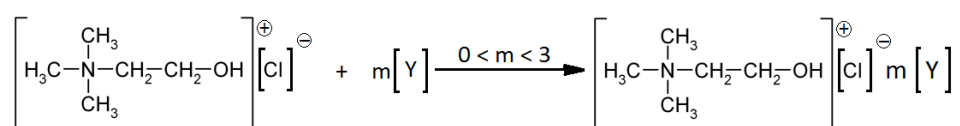
Tip 2: hidrat metalne soli + organska sol (npr. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + kolin klorid)

Tip 3: donor vodikove veze + organska sol (npr. urea + kolin klorid)

Za potrebe ovog rada sintetizirana su dva DES-a tipa 3. Prvo sintetizirano eutektičko otapalo tog tipa bio je kolin-klorid/urea koji se sastoji od kolin – klorida s temperaturom tališta $302\text{ }^\circ\text{C}$ i uree s temperaturom tališta $134\text{ }^\circ\text{C}$. Eutektička točka smjese kolin – klorida i uree odgovara sastavu pri njihovom molnom omjeru 1:2 s temperaturom tališta $12\text{ }^\circ\text{C}$, pa je kolin – klorid/urea pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju²³. Smanjenje temperature tališta posljedica je stvaranja vodikovih veza između molekula uree i kloridnih iona. Pri tome, urea ima ulogu donora vodikove veze (eng. *Hydrogen Bond Donor*, HBD) dok je kolin – klorid akceptor vodikove veze (eng. *Hydrogen Bond Acceptor*, HBA). Eutektičko otapalo s kolin - kloridom će tvoriti one tvari koje imaju sposobnost stvaranja vodikove veze s kloridnim ionom, kao na primjer kiseline, alkoholi i amini⁵. Velika prednost kolin – klorid/uree je što su njegove sastavnice jeftine kemikalije lako dostupne u velikim količinama te su u potpunosti biorazgradive. Kolin – klorid je vitamin B_4 koji se koristi kao aditiv u stočnoj hrani dok je urea gnojivo na bazi dušika koje je u 2012. godini doseglo svjetsku godišnju proizvodnju od oko 184 Mt po cijeni od samo 0,5 eura po kilogramu²⁴.

2.5.1. Sinteza

Niskotemperaturno eutektičko otapalo moguće je jednostavno i jeftino sintetizirati miješanjem komponenata u određenom molarnom odnosu, pri povišenoj temperaturi te atmosferskom ili sniženom tlaku. Čistoća dobivenog otapala ovisi samo o čistoći upotrijebljenih komponenata, čime je izbjegnut postupak dugotrajnog pročišćavanja. Sintetski put eutektičkog otapala s kolin – kloridom kao akceptorom vodikove veze prikazan je na slici 2.6.



Slika 2.6. Sinteza niskotemperaturnog eutektičkog otapala s kolin – kloridom kao akceptorom vodikove veze

2.5.2. Fizikalna svojstva

Temperatura tališta

Temperatura tališta niskotemperaturnih eutektičkih otapala značajno su niža od temperatura tališta pojedinih komponenata i obično su niža od 100 °C, a mnoga su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju. Temperatura tališta ovisi o izboru donora vodikove veze, organske soli i molarnom odnosu komponenata. Obzirom na to, važnu ulogu ima jakost interakcija između donora vodikove veze i aniona. NMR spektroskopijom (eng. *Nuclear magnetic resonance*, NMR) dokazano je postojanje mreže vodikovih veza unutar eutektičke mješavine. Ne može se izvesti nikakva korelacija između temperature tališta eutektičkog otapala i temperatura tališta njegovih komponenata. Kao jedan od uzroka značajnog sniženja temperature tališta eutektičkog otapala navode se entropijske promjene do kojih dolazi prilikom miješanja komponenata u toku sinteze²⁵.

Gustoća

Gustoća eutektičkih otapala otprilike je 20 % veća od gustoće vode. Gustoća ovisi o organizaciji i pakiranju molekula komponenata, o slobodnom volumenu, sadržaju vode u otapalu te o omjeru organske soli i donora vodikove veze. Što je veći sadržaj vode, gustoća je manja. Također se smanjuje s povećanjem temperature²⁶.

Viskoznost

Većina eutektičkih otapala ima relativno visoku viskoznost na sobnoj temperaturi (veću od 0,1 Pas) u usporedbi s organskim otapalima. Viskoznost je također povezana sa slobodnim volumenom i praznim prostorima između molekula i iona. Nadalje, mreža vodikovih veza uvelike smanjuje slobodu kretanja iona unutar otapala. Elektrostatske i van der Waalove interakcije također utječu na viskoznost. Važan utjecaj imaju i temperatura, sastav i sadržaj vode. Viskoznost eutektičkih otapala se smanjuje s povećanjem temperature i s povećanjem sadržaja vode.

2.5.3. Primjena

Budući da su eutektička otapala na sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju i imaju brojne druge prednosti u odnosu na klasična organska otapala, istražuje se njihova primjena u mnogim procesima. Izbor otapala je ključan prilikom organskih sinteza jer su otapala često najveći izvor otpada. Eutektička otapala istražuju se kao alternativa organskim otapalima zbog svoje nehlapljivosti, nezapaljivosti i netoksičnosti. Osim kao otapala, upotrebljavaju se kao katalizatori i reaktanti prilikom sinteza. Nerijetko se reakcije koje se inače provode pri višim temperaturama, u eutektičkim otapalima mogu provoditi pri nižim temperaturama, uz smanjeno vrijeme reakcije. Istražene su i reakcije u kojima eutektička otapala mogu služiti kao otapala u biokatalizi. Eutektička otapala su vrlo dobri bezvodni elektroliti i dobro otapaju metale i metalne soli stoga je interes za istraživanje primjene eutektičkih otapala u elektrokemiji sve veći. Najznačajnije primjene u elektrokemiji su elektrodepozicija metala, otapanje i obrada metala. Daljnja istraživanja primjene uključuju otapanje biomase poput lignina i celuloze, zatim kao medija za sintezu nanočestica i nanostrukturiranih materijala. Eutektička otapala se primjenjuju u ekstrakciji, npr. glicerola iz biodizela, zatim kao ekstrakcijski medij u odvajanju azeotropnih smjesa²⁷. Posljednjih godina objavljeno je niz radova koji istražuju primjenu ionskih kapljevinama u ekstrakciji, osobito ekstrakcijskoj desulfurizaciji goriva. Istraživanja pokazuju da je pokretačka sila procesa ekstrakcijske desulfurizacije upravo vodikova veza između sulfida i ionske kapljevine. Eutektička otapala su se pokazala kao dobra alternativa ionskim kapljevinama u procesu ekstrakcijske desulfurizacije u ekološkom i ekonomskom smislu¹³.

2.5.4. Zeleni karakter eutektičkih otapala

Zbog visoke cijene sinteze te toksičnosti mnogih ionskih kapljevinama odustalo se od mogućnosti njihove primjene u industriji, što je istraživanja odvelo u smjeru otkrića niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Ona s ionskim kapljevinama dijele mnoga zajednička svojstva, poput zanemarive hlapljivosti, kemijske stabilnosti, nezapaljivosti i mogućnosti recikliranja. Također se nazivaju dizajniranim otapalima jer ne samo da su moguće bezbrojne kombinacije donora i akceptora vodikove veze, moguće je podešavanje i njihovog molarnog odnosa u svrhu finog podešavanja svojstava¹¹. Jedini kriterij koji ispunjavaju apsolutno sva eutektička otapala jest njihova nehlapljivost zbog čega ne onečišćuju zrak. Novija istraživanja posebnu pozornost pridaju tzv. prirodnim niskotemperaturnim eutektičkim otapalima (eng.

Natural deep eutectic solvent, NADES) čije su komponente primarni metaboliti - neotrovne i biorazgradive tvari koje već postoje u prirodi (aminokiseline, ugljikohidrati, organske kiseline). No, iako su komponente NADES-a netoksične i biorazgradive, ne mora značiti da će NADES imati ista povoljna svojstva, te je potrebno provesti testove biorazgradivosti i toksičnosti²⁸. Još jedan nedostatak DES-ova njihova topivost u vodi zbog čega postoji opasnost da dospiju u vodni okoliš i trajno se akumuliraju u prirodi¹⁶.

2.6. Nanosuspenzije

Tijekom 20. stoljeća potraga za beskrajno malim, nadahnula je mnoge znanstvenike i unijela revoluciju u računalu tehnologiju, fiziku, biologiju, medicinu i potragu za novim materijalima. U tijeku je nova epoha čovječanstva u kojoj glavnu ulogu igra nanoznanost i nanotehnologija²⁹. Nanotehnologija se bavi osmišljavanjem, karakterizacijom, proizvodnjom i primjenom materijala, naprava i sustava koje kontroliraju oblik i veličine na nanoskali. *Nano* predstavlja veličinu od 10^{-9} metara. Male promjene na nanoskali, odnosno sposobnost kontrole i manipulacije na razini atoma pružaju mogućnosti stvaranja novih struktura, naprava i sustava s novim svojstvima i funkcijama zahvaljujući njihovim malim veličinama³⁰. Nanočestice su čvrste čestice veličina između 1 i 100 nm čija su svojstva između svojstava makro materijala te atoma ili molekula. Vladanje nanočestica ne može se opisati klasičnim Newtonovim zakonima gibanja, već kvantno-mehaničkom teorijom. Razlog tome je što u nanosvijetu prevladavaju kvantni efekti³¹.

2.6.1. Priprava nanosuspenzija

Nanosuspenzije su suspenzije fluida i nanočestica s barem jednom kritičnom dimenzijom manjom od 100 nm. U pripravi nanosuspenzija obično se koriste nanočestice metala (Al, Cu, Fe, Au, Ag), metalnih oksida (Al_2O_3 , CuO, Fe_3O_4 , TiO_2) ili ugljikove nanocjevčice raznih izvedbi.

Postoje dvije metode priprave nanosuspenzija:

1. U jednom koraku (eng. *Single step technique*) – sinteza nanočestica i priprava nanosuspenzije su istovremeni procesi, a nanočestice se sintetiziraju direktno u fluid s kojim će tvoriti suspenziju.
2. U dva koraka (eng. *Two-step technique*) – u prvom koraku se pripremaju nanočestice u obliku praha, a u drugom se koraku raspršuju u kapljevinu.

Prednost pripreme nanosuspenzija u dva koraka je u tome što danas postoji velik broj komercijalno dostupnih nanočestica od raznih proizvođača, pa je prvi korak pripreme izbjegnut. Nedostatak postupka je taj što nanosuspenzije pripravljene u drugom koraku zbog svoje velike površinske energije lako aglomeriraju što čini nanosuspenziju nestabilnom. Raspršivanje ultrazvukom je dobra tehnika pripreme kojoj se može umanjiti ovaj problem³².

2.6.2. Svojstva nanosuspenzija

Stabilnost

Priprema nanosuspenzije koja će biti stabilna kroz dulji vremenski period predstavlja tehnološki izazov. Zbog snažnih van der Waalsovih međudjelovanja nanočestice su sklone stvarati aglomerate koji sedimentiraju. Neke od metoda za poboljšanje stabilnosti nanosuspenzija su dodatak površinski aktivnih tvari, modifikacija površine nanočestica i primjena ultrazvučnih valova.

Toplinska svojstva

U posljednje vrijeme, nanosuspenzije privlače velik interes istraživača zbog svojih povoljnih toplinskih svojstava. Nanosuspenzije se mogu smatrati kapljevinama za prijenos topline novog doba je daju bolje mogućnosti za poboljšanje učinkovitosti prijenosa topline u odnosu na čiste kapljevine.

Toplinska vodljivost nanosuspenzija je do sada najviše istraživana i dokazuje poboljšana toplinska svojstva nanosuspenzija. Neki od predloženih mehanizama koji uzrokuju poboljšani prijenos topline su stupanj agregacije i Brownovo gibanje nanočestica. Na poboljšanje toplinske vodljivosti utječu i volumni udio i oblik nanočestica u suspenziji^{32,33}.

Viskoznost

Viskoznost je jedan od ključnih faktora u istraživanju primjenskih svojstava nanosuspenzija. Do sada je objavljen mali broj istraživanja reoloških svojstava nanosuspenzija. Uglavnom je dokumentiran porast viskoznosti nanosuspenzija s porastom volumnog udjela nanočestica te smanjenje viskoznosti s porastom temperature. Nanosuspenzije uglavnom pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini, dakle radi se o newtonovskim kapljevinama, kada su nanočestice dobro raspršene u kapljevini i relativno malim volumnim udjelima nanočestica³⁴.

Prijenos tvari

Istraživanja prijenosa tvari u nanosuspensijama su u samom začetku te je do sada objavljen vrlo mali broj radova. Osnova tih istraživanja je analogija između fenomena prijenosa topline i prijenosa tvari iz čega slijedi logična pretpostavka, da ako je u nanosuspensijama poboljšan prijenos topline da će isto biti i sa prijenosom tvari³⁵. Dvije su grupe istraživanja poboljšanja prijenosa tvari u nanosuspensijama: istraživanja difuzije tvari i istraživanja konvektivnog prijenosa tvari. Npr. Fang i suradnici²⁵ pokazali su da je koeficijent difuzije rodamina B u nanosuspensiji Cu/voda s 0,5 % volumnog udjela nanočestica Cu 26 puta veći od koeficijenta difuzije rodamina B u vodi pri 25 °C.

Mogući razlog poboljšanog prijenosa tvari u nanosuspensijama koji se najčešće navodi je Brownovo gibanje nanočestica u nanosuspensiji. Ono uzrokuje konvekciju tvari na mikro razini koja uzrokuje poboljšanje difuzije tvari. Rezultati istraživanja su pokazali da je utjecaj Brownovog gibanja nanočestica na difuziju tvari to manji što je veći volumni udio nanočestica u suspensiji³⁷.

2.6.3. Mogućnosti primjene

Nanosuspensijama se posvećuje sve veća pozornost zbog njihovih povoljnih toplinskih svojstava. Ova poželjno svojstvo im pruža sve brojnije mogućnosti primjene kao rashladnih sredstava u rashladnim sustavima raznih industrijskih procesa, motora automobila, računala, nuklearnih reaktora itd. Najnovija istraživanja uključuju mogućnosti primjene nanosuspensija s ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima. Nanosuspensije s ionskim kapljevinama također pokazuju poboljšana toplinska svojstva u odnosu na ionske kapljevine pa se otvara mogućnost njihove primjene kao sredstva za prijenos topline u CSP tehnologiji (eng. *Concentrated Solar Power, CSP*) kojom se sunčeva toplinska energija skladišti u kolektor ispunjen sredstvom za prijenos topline te se koristi za proizvodnju električne energije³⁷. Zbog poboljšanog prijenosa tvari u nanosuspensijama s ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima, istražuje se njihova primjena kao sekundarnog otapala u kapljevinskim ekstrakcijama. Posebno su zanimljiva istraživanja ekstrakcijske desulfurizacije i denitrifikacije motornih benzina i dizelskih goriva pomoću nanosuspensija s ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je provedba šaržne kapljevine ekstrakcije sumporovih, dušikovih i aromatskih spojeva iz modelne otopine koja simulira FCC benzina. Ispitat će se mogućnost primjene ekološki prihvatljivih otapala – ionskih kapljevine, niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija u separaciji ključnih komponenti iz modelne otopine. Provest će se karakterizacija modelne otopine te pripremljenih otapala određivanjem viskoznosti, gustoće i pH vrijednosti, te ispitivanjem stabilnosti i raspodjele veličine čestica u nanosuspenzijama. Istražit će se optimalni uvjeti provedbe ekstrakcije što uključuje ispitivanje vremena postizanja ravnoteže, utjecaj solvent odnosa, vrste miješala, utjecaj redosljeda otapala u slijednoj dvostupnjevitoj šaržnoj ekstrakciji, te na poslijetku, utjecaj nanočestica na djelotvornost separacije ključnih komponenti iz modelne otopine.

3.2. Materijali

3.2.1. Modelna otopina

Modelna otopina koja simulira FCC benzin priređena je iz čistih komponenti (tablica 3.1.) gravimetrijskom metodom pri laboratorijskim uvjetima temperature i tlaka. Sastav modelne otopine prikazan je u tablici 3.2.

Tablica 3.1. Komponente modelne otopine, osnovna svojstva i proizvođač

Komponenta	M , gmol^{-1}	ρ , gcm^{-3}	T_v , $^{\circ}\text{C}$	Čistoća	Proizvođač
<i>n</i> -Heksan	86,18	0,660	68,0	$\geq 95,0$	<i>Carlo Erba</i>
<i>n</i> -Heptan	100,21	0,681	98,1	99,0	<i>Carlo Erba</i>
Isooktan (2,2,4 - trimetilpentan)	114,23	0,690	99,0	100,0	<i>BDH Prolabo</i>
Tiofen	84,14	1,051	84,0	99,0	<i>Acros Organics</i>
Piridin	79,10	0,982	115,2	99,0	<i>Acros Organics</i>
Toluen	92,14	0,870	110,6	99,0	<i>Lachner</i>

Tablica 3.2. Sastav modelne otopine

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

3.2.2. Ionske kapljevine

Za potrebe provedbe kapljevinske ekstrakcije sintetizirane su ionske kapljevine iz komponenti čija svojstva su prikazana u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Komponente upotrebene pri sintezi ionskih kapljevina

Komponenta	M , g mol ⁻¹	ρ , g cm ⁻³	T_v , °C	T_b , °C	Čistoća	Proizvođač
Otopina kolinhidroksida	121,18	1,073	-	302	46% u vodi	<i>Sigma-Aldrich</i>
Jabučna kiselina	134,04	1,609	-	130	99%	<i>Acros Organics</i>
Limunska kiselina	192,13	1,665	310	156	99%	<i>Acros Organics</i>

3.2.3. Sinteza ionskih kapljevina

Ionske kapljevine korištene u ovom radu sintetizirane su u laboratorijskim uvjetima na Zavodu za biokemijsko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

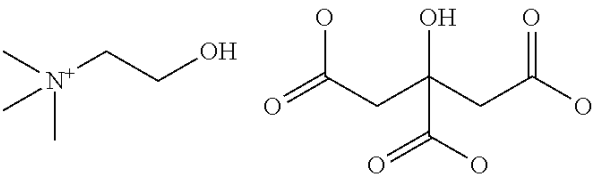
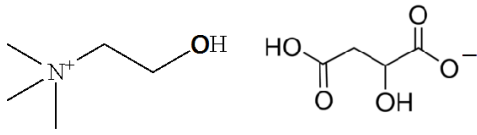
Postupak sinteze

U tikvici s okruglim dnom pomiješane su ekvimolarne količine (0,025 mol) kolinhidroksida i organske kiseline (limunske odnosno jabučne kiseline). Reakcija se odvija na sobnoj temperaturi kroz 48 sati u vodi kao otapalu. Po završetku reakcije voda se upari, a zaostali produkt pročišćava ispiranjem s etil-acetatom (5 x 10 mL). Zaostali etil-acetat se

upari pod sniženim tlakom. Prije daljnje primjene ionske kapljevine se suše tijekom 8 sati u visokom vakuumu pri 60 °C te se čuvaju u eksikatoru napunjenom silikagelom.

Nazivi, kratice i strukturni prikaz sintetiziranih ionskih kapljevina prikazani su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Nazivi i strukture ionskih kapljevina

Naziv i kratica	Struktura
Kolin citrat [CH][CIT]	
Kolin malat [CH][MA]	

U obje ionske kapljevine je nakon sinteze dodano 30 mas% vode kao bi se smanjila njihova viskoznost i omogućilo adekvatno miješanje prilikom provedbe ekstrakcije. Tako priređena sekundarna otapala [CH][CIT]-30 i [CH][MA]-30 korištena su u ovom radu.

3.2.4. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala potrebna za provedbu kapljevinske ekstrakcije sintetizirana su iz čistih komponenti prikazanih u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Komponente upotrebjene pri sintezi eutektičkih otapala

Komponenta	M , g mol^{-1}	ρ , g cm^{-3}	T_v , $^{\circ}\text{C}$	T_t , $^{\circ}\text{C}$	Čistoća	Proizvođač
Kolin - klorid	139,62	1,100	-	302,0	99,0	<i>BDH Prolabo</i>
Etilen - glikol	62,07	1,113	197,3	-	100,0	<i>BDH Prolabo</i>
Jabučna kiselina	194,09	1,609	-	130,0	99,0	<i>Acros Organics</i>

3.2.5. Sinteza eutektičkih otapala

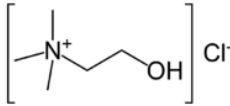
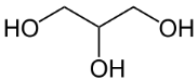
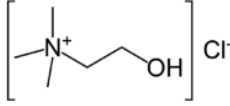
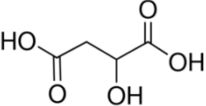
Eutektička otapala su sintetizirana miješanjem određenih odvaganih količina donora (HBD) i akceptora vodikove veze (HBA) u okrugloj tikvici pri temperaturi od $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri sniženom tlaku u rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10, Basic* (slika 3.1.). Sinteza traje dok se ne dobije bezbojna jednofazna kapljevina (oko 2 sata).



Slika 3.1. Rotacijski vakuum isparivač *IKA RV 10, Basic*

Nazivi, kratice, strukturni prikaz i molarni odnos HBA i HBD sintetiziranih eutektičkih otapala prikazani su u tablici 3.6.

Tablica 3.6. Nazivi i strukture sintetiziranih eutektičkih otapala

Naziv i kratica	HBA	HBD	HBA:HBD
Kilonklorid-etilenglikol CH:EG			1:2,5
Kolinklorid-jabučna kiselina CH:MA			1:1

U eutektičko otapalo CH:MA je nakon sinteze dodano 30 mas% vode kako bi se smanjila njegova viskoznost i omogućilo adekvatno miješanje prilikom ekstrakcije. Tako priređeno sekundarno otapalo CH:MA:30 korišteno je u ovom radu.

3.2.6. Nanočestice

U pripremi nanosuspenzija korištene su industrijski proizvedene nanočestice Al₂O₃ (tablica 3.7.)

Tablica 3.7. Korištene nanočestice

Nanočestice	Komercijalni naziv	Specifična površina (BET)	Proizvođač
Al ₂ O ₃	AEROXID Alu C	100 ± 15 m ² /g	Evonik Industries

3.2.7. Priprava nanosuspenzija

Pripravljene su nanosupenzije eutektičkih otapala s 0,3 % volumnog udjela nanočestica Al_2O_3 (CH:EG + Al_2O_3 i CH:MA:30 + Al_2O_3) te nanosuspenzije ionskih kapljevina s 0,3 % volumnog udjela nanočestica Al_2O_3 ([CH][CIT]-30 + Al_2O_3 i [CH][MA]-30 + Al_2O_3). Nanočestice su u otapalima raspršene pomoću ultrazvučnog homogenizatora *Bandelin sonoplus HD 3200* (slika 3.2.) snage 200 W s mogućnošću promjene amplitude u rasponu od 10 do 40 %. U uzorak definirane mase eutektičkog otapala i nanočestica, prethodno izmiješan staklenim štapićem, uronjena je ultrazvučna sonda tipa *TT 13*. Na uzorak se djelovalo ultrazvučnim valovima amplitude 20 % u vremenu od 10 minuta.



Slika 3.2. Ultrazvučni homogenizator *Bandelin sonoplus HD 3200*

3.3. Odabir sekundarnog otapala

U odmjernu tikvicu od 5 mL dodano je oko 2 mL uzorka pojedinog sekundarnog otapala pomoću kapalice, a uzorak je odvagano na analitičkoj vagi. Uzorci tiofena, piridina, toluna, n-heksana, n-heptana i isooktana su pomoću šprice s iglom pažljivo dokapavani u pojedini uzorak eutektičkog otapala do pojave prvog zamućenja otopine, što je pokazatelj granice topljivosti. Uzorak je vagan nakon svake dodane kapi na analitičkoj vagi s točnošću odvage 0,1 mg.

3.4. Određivanje binodalne krivulje

Određivanje točaka na binodalnoj krivulji provedeno je metodom titracije u sljedećim sustavima: (tiofen/*n*-heksan/CH:MA), (tiofen/*n* – heptan/CH:MA), (tiofen/isooktan/CH:MA), (toluen/*n*-heksan/CH:MA), (toluen/*n* – heptan/CH:MA), (toluen/isooktan/CH:MA), (piridin/*n* – heksan/CH:MA), (piridin/*n* – heptan/CH:MA), (piridin/isooktan/CH:MA).

U definiranu masu smjese primarnog otapala (npr. n – heksana) i ključne komponente (tiofena, toluena ili piridina) poznatog sastava dodavano je sekundarno otapalo (CH:MA) kap po kap do pojave zamućenja. U svrhu određivanja druge strane binodalne krivulje titrirana je definirana masa smjese primarnog otapala i CH:MA poznatog sastava tiofenom, toluenom ili piridinom. Koncentracije su određene gravimetrijski.

3.5. Određivanje veznih linija

U svrhu određivanja ravnotežnog sastava faza pripremljene su dvofazne trokomponentne smjese primarnog otapala (n – heksana, n – heptana ili isooktana), ključne komponente (tiofena, toluena ili piridina) i CH:MA definiranog sastava. Smjese su miješane na termostatiranoj zračnoj kupelji 24 sata, pri 25 °C i 100 o/min. Separacija ravnotežnih faza provedena je pri temperaturi 25 °C nakon čega su izmjereni indeksi loma rafinantne faze (pri 25 °C). Za određivanje sastava rafinantne faze korištene su ovisnosti indeksa loma o sastavu otopine pri 25 °C prikazane izrazima u tablici 3.9. Koncentracije ključne komponente u ekstraktnoj fazi očitane su s ternarnog dijagrama (u dvokomponentnom području).

3.4. Provedba kapljevinske ekstrakcije

Jednostupnjevita šaržna ekstrakcija

Provedena je šaržna ekstrakcija modelne otopine s ionskim kapljevinama, niskotemperaturnim eutektičkim otapalima i nanosuspencijama u jednom stupnju. Ekstrakcija je provedena pri laboratorijskim uvjetima temperature i tlaka na magnetskoj mješalici sa 9 mjesta *ROTAMIX 609 M* (slika 3.3.) Brzina vrtnje magnetskog mješala iznosila je 600 min⁻¹, uz solvent odnos $S = 1$ i vrijeme miješanja 20 minuta.



Slika 3.3. Magnetska mješalica *ROTAMIX 609 M*



Za provedbu ekstrakcija uz mehaničko miješanje, korišteno je miješalo iz kućanske upotrebe sa spiralno-kružnim miješajućim elementom (slika 3.4.) Brzina vrtnje miješala iznosi 2600 o/min. Ekstrakcija uz mehaničko miješalo provedena je pri laboratorijskim uvjetima temperature i tlaka uz solvent odnos $S=1$ i vrijeme miješanja 20 minuta.



Slika 3.4. Mehaničko miješalo

Geometrijske značajke korištenih sustava miješanja navedene su u tablici 3.8.

Tablica 3.8. Geometrijske značajke mehaničkog i magnetskog sustava miješanja.

Miješalo	d_m , cm	d_m/D
 Magnetsko	2,0	0,042
 Mehaničko	2,1	0,043

Nakon provedene ekstrakcije miješanje je prekinuto, a vrijeme razdvajanja faza iznosilo je 30 minuta. Nakon razdvajanja faza, uz pomoć kapalice su uzeti mali uzorci rafinantne faze za daljnju analizu sastava.

Slijedna dvostupnjevita šaržna ekstrakcija

Prvi stupanj slijedne dvostupnjevite šaržne ekstrakcije proveden je kao i prethodno opisana jednostupnjevita šaržna ekstrakcija pri čemu je korišteno prvo otapalo. Po završetku prvog stupnja ekstrakcije uslijedilo je razdvajanje faza u trajanju od 30 minuta, nakon čega je kapalicom izdvojena rafinantna faza i prenešena u čistu čašu. Izvagana je masa izdvojene rafinantne faze i dodana ekvivalentna masa drugog otapala (da bude zadovoljen solvent odnos $S=1$) te je proveden drugi stupanj ekstrakcije u identičnim uvjetima kao i prvi stupanj. Nakon razdvajanja faza po završetku drugog stupnja, kapalicom je uzeta mala količina uzorka rafinantne faze za daljnju analizu sastava.

3.5. Analitičke metode

3.5.1. Mjerenje gustoće

Gustoća pripremljenih ionskih kapljevina, niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija mjerena je pri sobnoj temperaturi pomoću areometra.

3.5.2. Određivanje viskoznosti

Reološka svojstva pripremljenih ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija određena su na termostatisiranom *Brookfieldovom reometru DV – III ULTRA* (slika 3.5.) primjenom koncentričnog vretena *SC4-21*. Mjerenje je provedeno praćenjem ovisnosti smičnog naprezanja τ , o smičnoj brzini $\dot{\gamma}$, do maksimalne smične brzine 182 s^{-1} , pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Iz ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini određen je reološki model ponašanja pripremljenih otapala i njihova viskoznost.



Slika 3.5. Rotacijski reometar *Brookfield DV - III ULTRA*

3.5.3. Praćenje stabilnosti nanosuspenzija i određivanje raspodjele veličina čestica

Stabilnost pripremljenih nanosuspenzija praćena je tijekom 7 dana metodom vizualnog pregleda. U slučaju nestabilnosti nanosuspenzije vidljiva je granična površina između zone bistrenja i sedimentacijske zone. U svrhu ispitivanja uspješnosti raspršivanja nanočestica u otapalima prilikom pripremanja nanosuspenzija, snimljena je raspodjela veličina čestica. Analiza je provedena na Institutu Ruđer Bošković na uređaju *Zetasizer Nano ZSP, Malvern* (slika 3.6.)



Slika 3.6. *Zetasizer Nano ZSP, Malvern*

3.5.4. Mjerenje indeksa loma

Korišten je refraktometar Abbeovog tipa (slika 3.7.), mjernog područja indeksa loma od 1,30 do 1,70. Refraktometar je priključen na termostatski sustav (*model F 12 Julabo*) što je omogućilo mjerenje pri konstantnoj temperaturi od 25 °C. Mjerenje indeksa loma svakog uzorka provedeno je tri puta te je određena srednja vrijednost.



Slika 3.7. Abbeov refraktometar

Mjereni su indeksi loma rafinantne faze pri 25 °C nakon razdvajanja faza prilikom određivanja veznih linija.

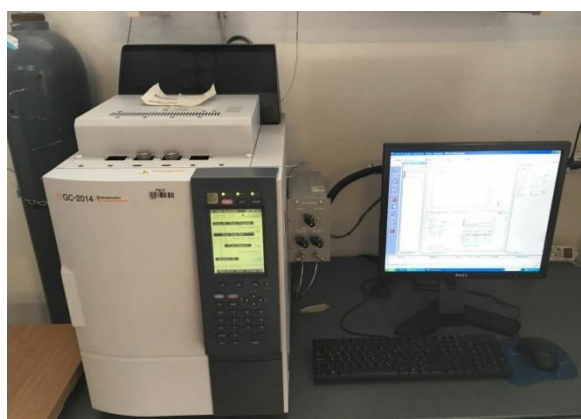
Određene su ovisnosti indeksa loma o sastavu otopine pri 25 °C za sustave prikazane u tablici 3.9.

Tablica 3.9. Ovisnost indeksa loma o sastavu otopine za raspon koncentracija do 60 mas%.

Sustav	Ovisnost indeksa loma o sastavu otopine
Tiofen - <i>n</i> -heksan	$w(\text{tiofen}) = -35,506 \cdot n_{D,25}^2 + 108,11n_{D,25} - 81,481$
Piridin - <i>n</i> -heksan	$w(\text{piridin}) = -34,945n_{D,25}^2 + 106,65n_{D,25} - 80,525$
Toluen - <i>n</i> -heksan	$w(\text{toluen}) = -16,503n_{D,25}^2 + 55,389n_{D,25} - 44,895$
Tiofen - <i>n</i> -heptan	$w(\text{tiofen}) = -40,179n_{D,25}^2 + 122,96n_{D,25} - 93,204$
Piridin - <i>n</i> -heptan	$w(\text{piridin}) = -38,12n_{D,25}^2 + 117,29n_{D,25} - 89,29$
Toluen - <i>n</i> -heptan	$w(\text{toluen}) = -37,327n_{D,25}^2 + 116,06n_{D,25} - 89,126$
Tiofen - isooktan	$w(\text{tiofen}) = -41,864n_{D,25}^2 + 127,96n_{D,25} - 96,937$
Piridin - isooktan	$w(\text{piridin}) = -67,294n_{D,25}^2 + 199,92n_{D,25} - 147,84$
Toluen - isooktan	$w(\text{toluen}) = -42,088n_{D,25}^2 + 129,63n_{D,25} - 98,829$

3.5.5. Određivanje masenih udjela komponenata

Maseni udjeli svih prisutnih spojeva u modelnoj otopini i rafinantnim fazama nakon provedene jednostupnjevite i dvostupnjevite ekstrakcije određeni su metodom plinske kromatografije na plinskom kromatografu *Shimatzu GC 2014* (slika 3.8.)



Slika 3.8. Plinski kromatograf *Shimatzu GC 2014*, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, FKIT

Uređaj je opremljen plameno-ionizacijskim detektorom, kapilarnom kolonom *CBPI-S25-050* te sustavom za prilagodnu programskih parametara za provedbu analiza uzoraka. Programski parametri podešeni za analizu modelne otopine prikazani su u tablici 3.10.

Tablica 3.10. Programski parametri plinskog kromatografa

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

4. REZULTATI

4.1. Odabir otapala

Tablica 4.1. Rezultati ispitivanja topljivosti *n*-heksana, *n*-heptana, isooktana te tiofena i piridina u odabranim eutektskim otapalima

Topljivost	CH:GLY	CH:GLU:30	CH:EG	CH:MA:30
n-heksan	-	-	-	-
n-heptan	-	-	-	-
isooktan	-	-	-	-
tiofen	+/-	+/-	+	+/-
piridin	+	+	+	+

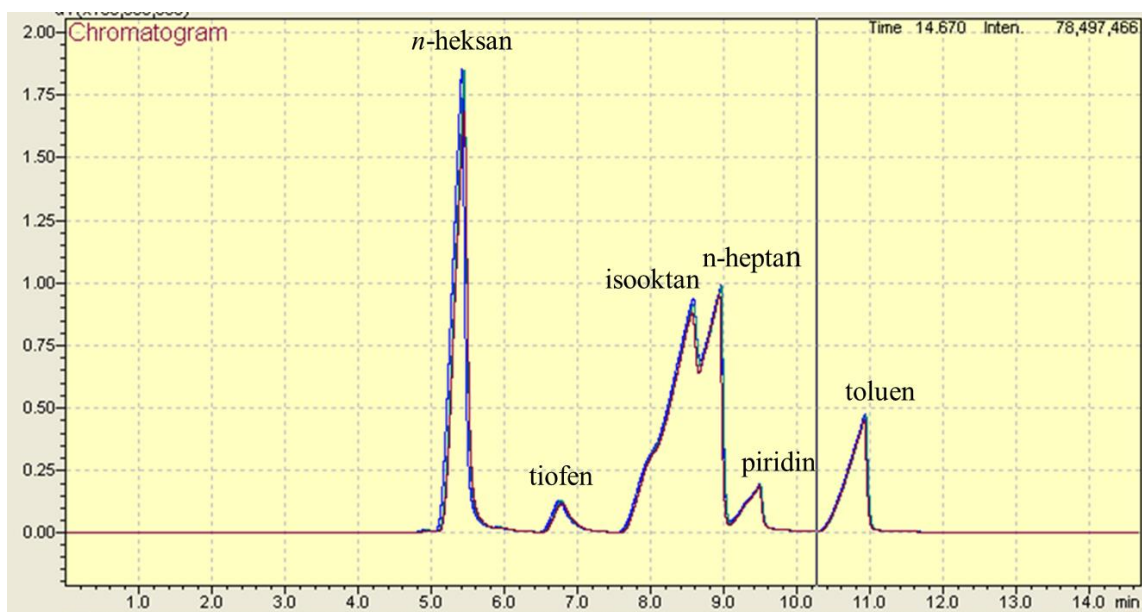
- komponente su netopljive u eutektskom otapalu
- +/- komponente su djelomično topljive u eutektskom otapalu
- + komponente su topljive u eutektskom otapalu

Tablica 4.2. Rezultati ispitivanja topljivosti toluena u odabranim eutektskim otapalima

Topljivost toluena					
B:CIT:30	-	CH:CIT:30	-	CH:SCU:30	-
B:MA:30	-	CH:XYOL:30	-	CH:MA:30	-
PRO:MA:30	-	CH:SOL:30	-	CH:EG	+

- toluen je netopljiv u eutektskom otapalu
- + toluen je topljiv u eutektskom otapalu

4.2. Karakterizacija modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija



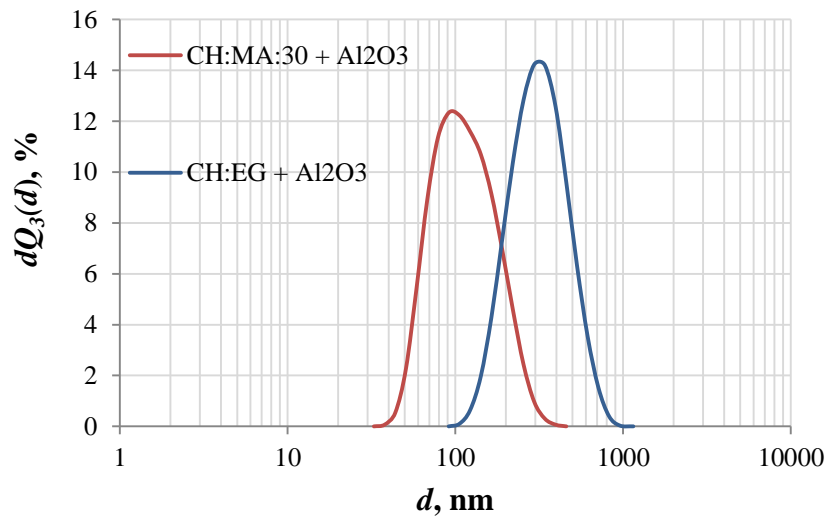
4.1. Kromatogram početne smjese modelne otopine

Tablica 4.3. Gustoća i viskoznost modelne otopine

	ρ , gcm^{-3}	η , Pas
Modelna otopina	0,720	$4,56 \times 10^{-4}$

Tablica 4.4. Gustoća, viskoznost i pH ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija

	Otapalo	ρ , gcm^{-3}	η , Pas	pH
Eutektičko	CH:MA:30	1,191	0,0179	0,67
otapalo	CH:EG	1,1224	0,0356	8,50
Ionska	[CH][MA]	1,1246	0,0237	3,03
kapljevina	[CH]CIT]	1,3297	0,2261	2,13
Nanosuspenzija	CH:MA:30 + Al_2O_3	-	0,0201	0,71
	CH:EG + Al_2O_3	-	0,0483	8,72
	[CH][MA]-30 + Al_2O_3	-	0,0298	2,54
	[CH]CIT]-30 + Al_2O_3	-	0,3822	3,03



Slika 4.5. Raspodjela veličina čestica u nanosuspenzijama CH:MA:30 + Al₂O₃ i CH:EG + Al₂O₃

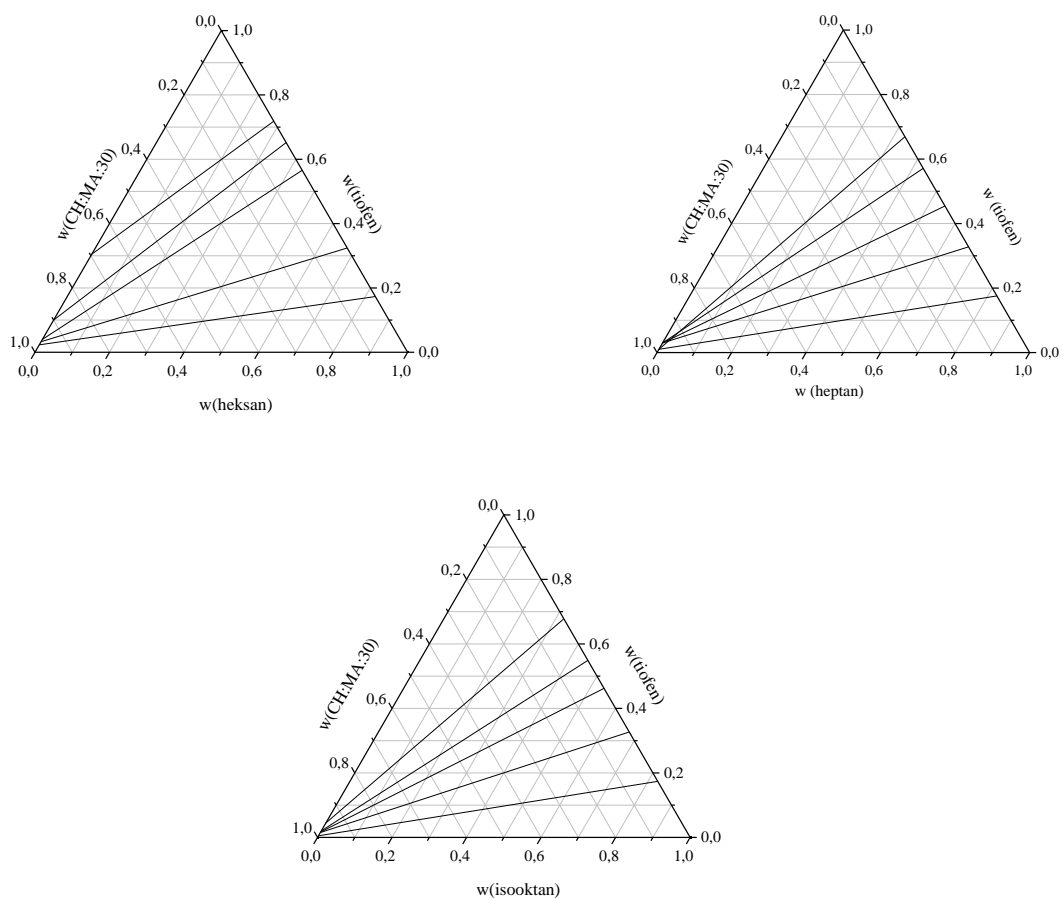


Slika 4.6.
Stanje nanosuspenzije
CH:EG + Al₂O₃ nakon 7 dana

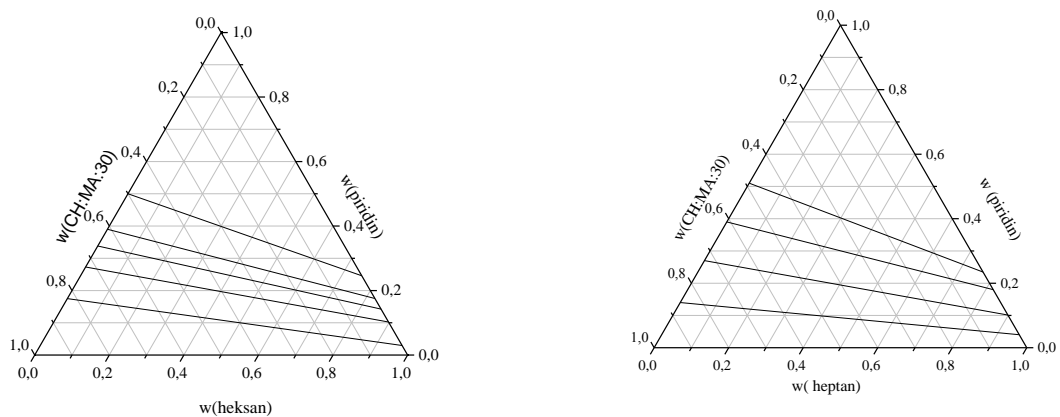


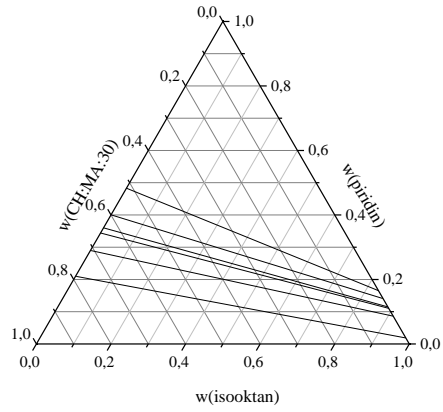
Slika 4.7.
Stanje nanosuspenzije
CH:MA:30 + Al₂O₃ nakon 7 dana

4.3. Ravnoteža kapljevina–kapljevina

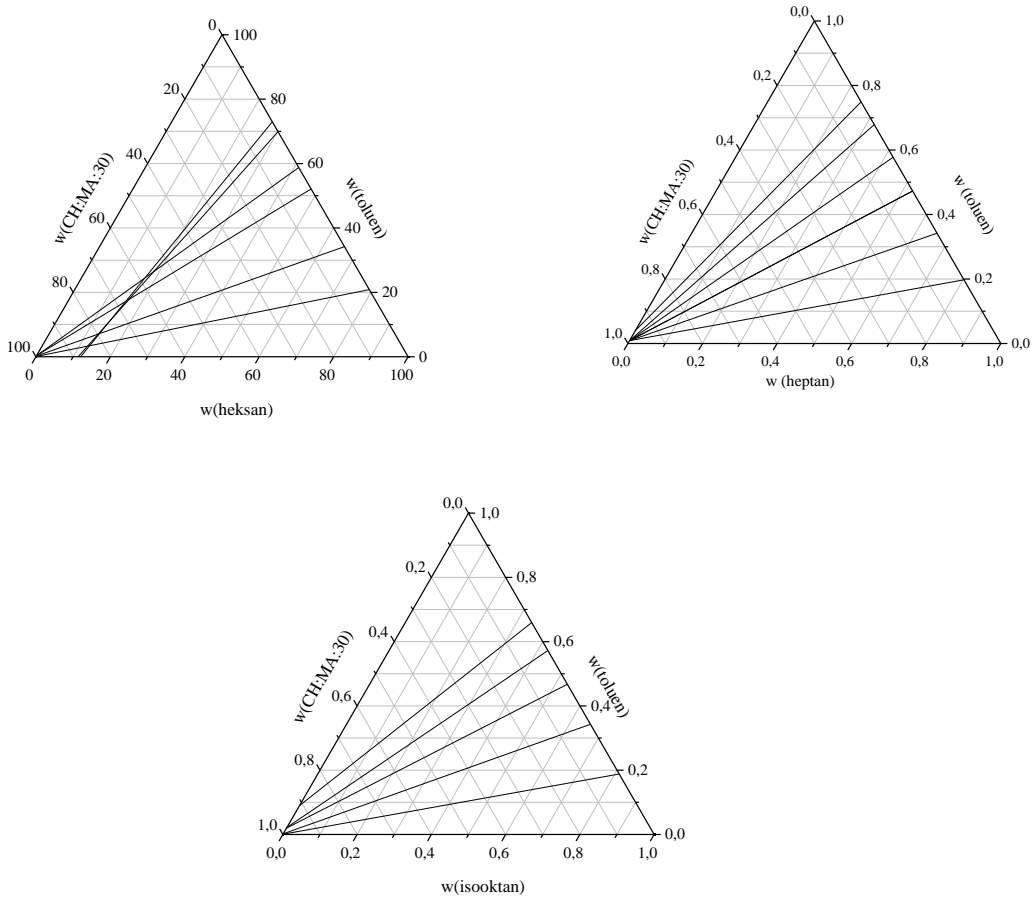


Slika 4.2. Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu (*n*-heksan, *h*-heptan ili isooktan) –tiofen - CH:MA:30



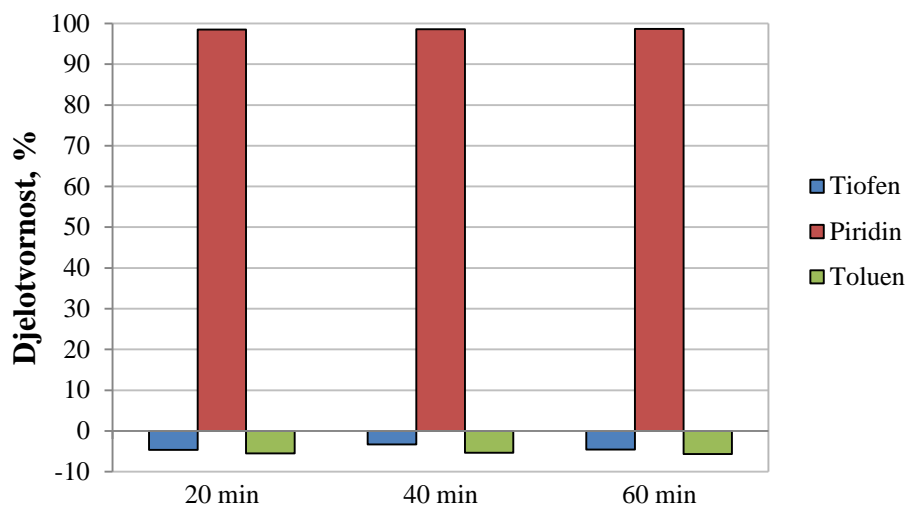


Slika 4.3. Ravnoteža kapljevina – kapljevina u sustavu (*n*-heksan, *h*-heptan ili isooktan) – piridin - CH:MA:30

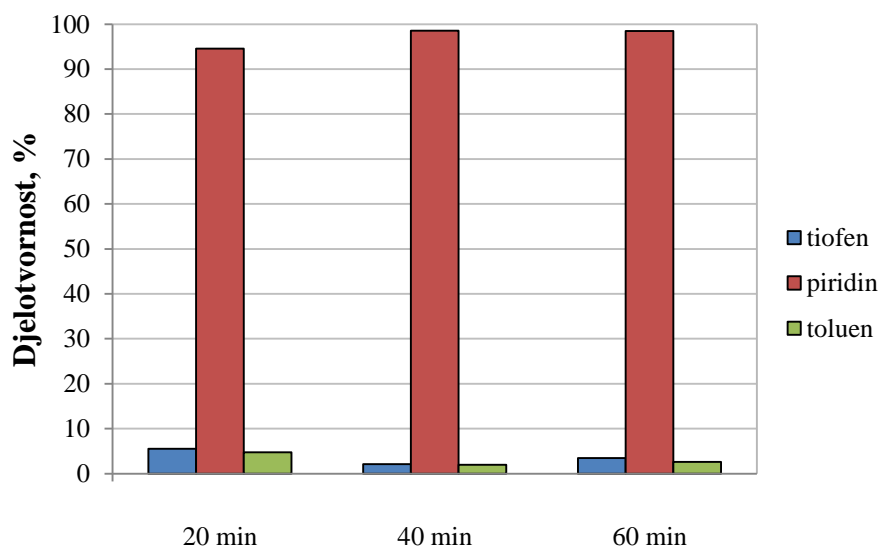


Slika 4.4. Ravnoteža kapljevina – kapljevina u sustavu (*n*-heksan, *h*-heptan ili isooktan) – toluen - CH:MA:30

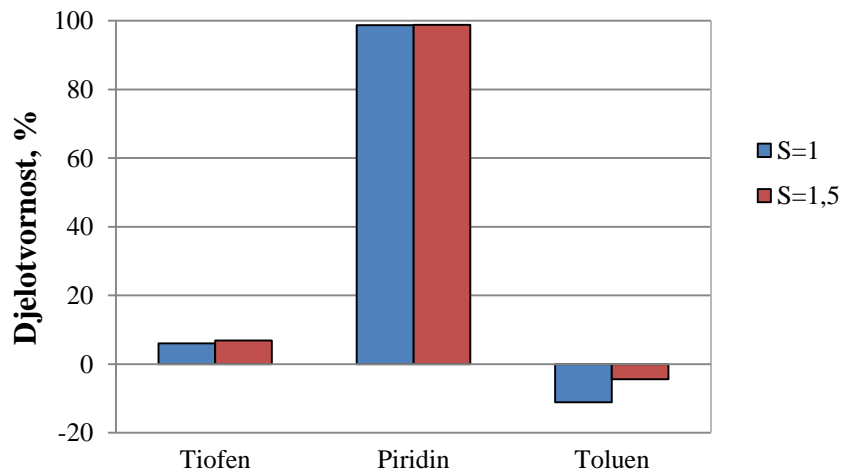
4.4. Određivanje optimalnih uvjeta provedbe ekstrakcije



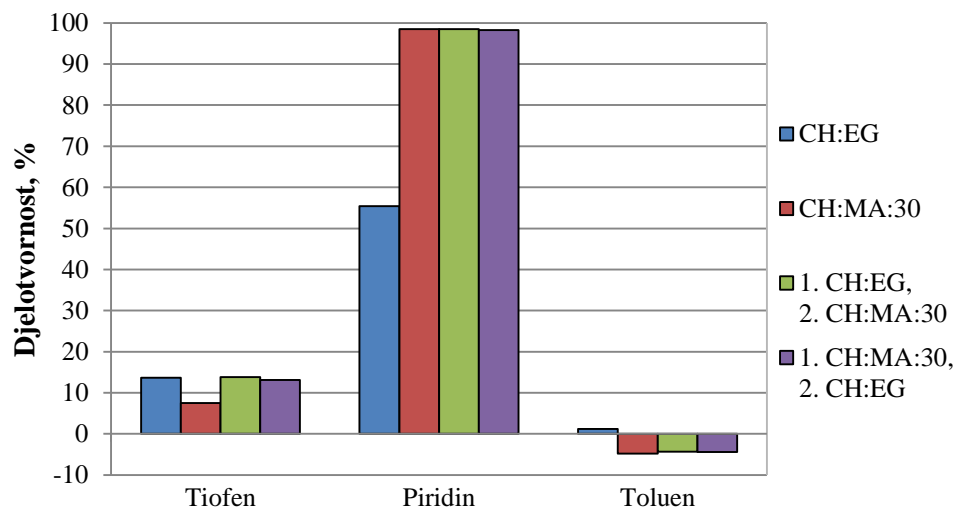
Slika 4.8. Vrijeme do postizanja ravnoteže za sustav modelna otopina/CH:MA:30 – magnetska miješalica



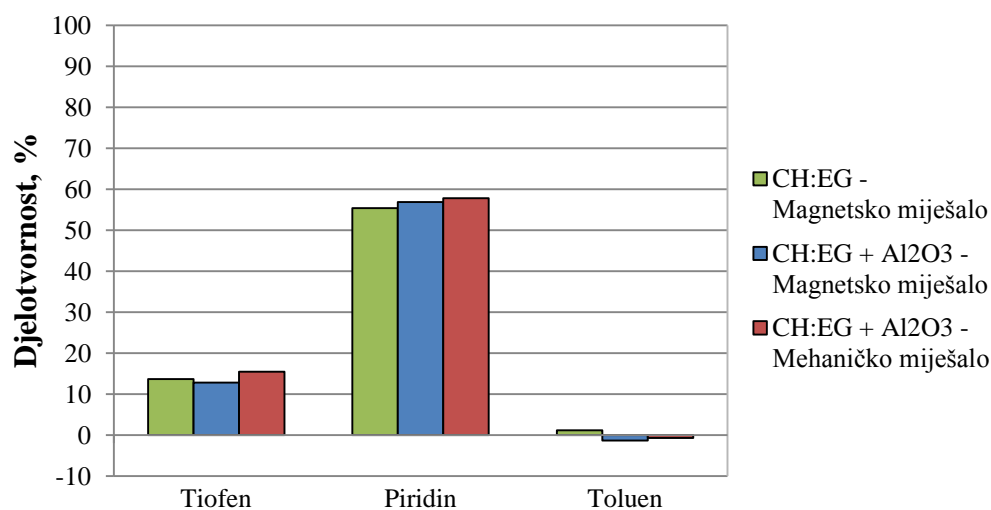
Slika 4.9. Vrijeme do postizanja ravnoteže za sustav modelna otopina/CH:MA:30 – ultrazvučna kupelj



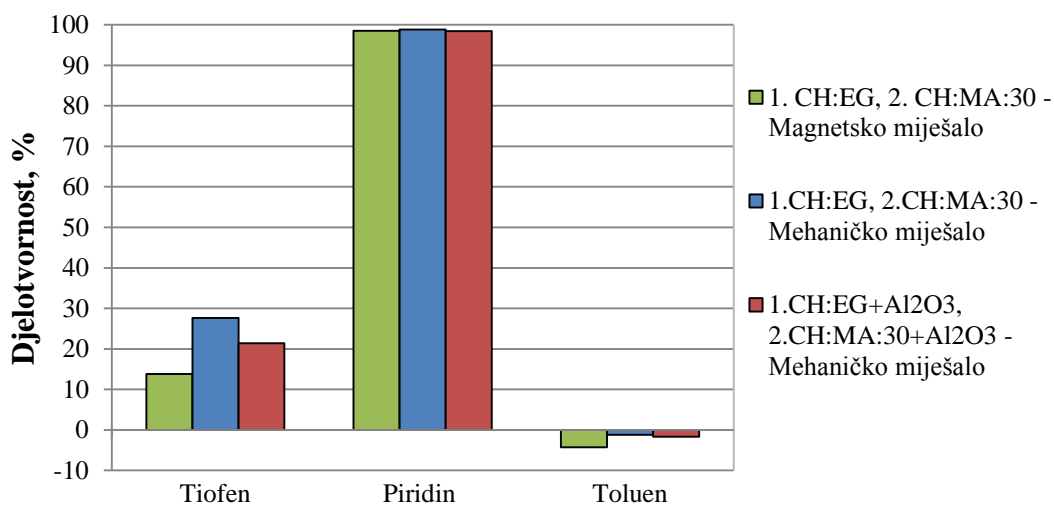
Slika 4.10. Ovisnost djelotvornosti ekstrakcije o solvent odnosu za sustav modelna otopina/CH:MA:30



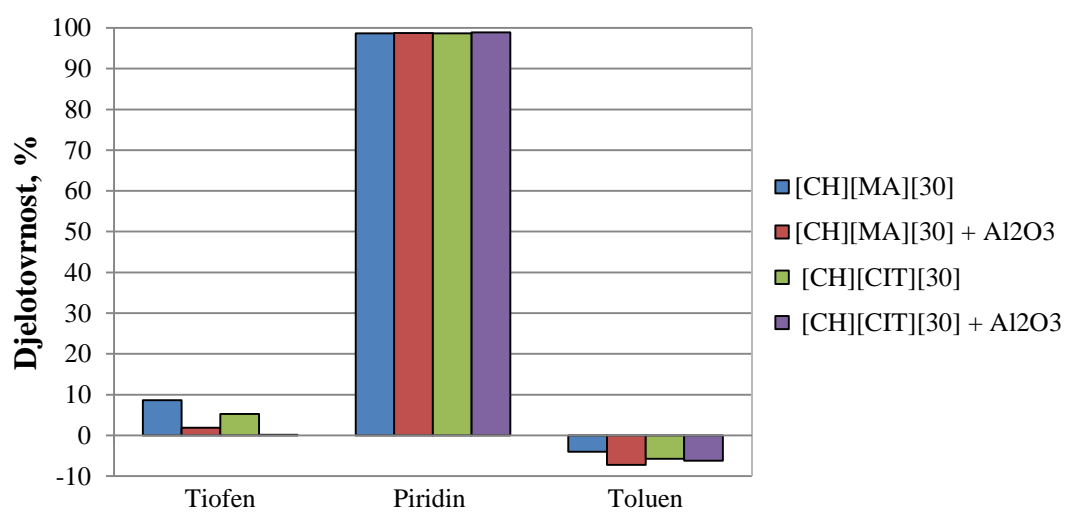
Slika 4.11. Utjecaj redoslijeda sekundarnih otapala u slijednoj dvostupnjevitij šaržnoj ekstrakciji



Slika 4.12. Utjecaj nanočestica i vrste miješala u sustavu CH:EG



Slika 4.13. Utjecaj nanočestica i mehaničkog miješanja na djelotvornost slijednih dvostupnjevitih šaržnih ekstrakcija



Slika 4.14. Djelotvornosti ekstrakcija modelne otopine s ionskim kapljevinama i njihovim nanosuspenzijama

5. RASPRAVA

5.1. Odabir otapala

Provedeno je ispitivanje topljivosti primarnih otapala iz sastava modelne otopine (*n*-heksana, *n*-heptana i isooktana) te ključnih komponenti (tiofena, piridina) u četiri odabrana sekundarna eutektička otapala, CH:EG, CH:MA:30, CH:GLU:30 (kolin-klorid/glukoza/30% voda) i CH:GLY (kolin-klorid/glicerol). Ispitana je i topljivost toluena u sljedećim eutektičkim otapalima: CH:CIT:30 (kolin-klorid/limunska kiselina/30% voda), B:MA:30 (betain/jabučna kiselina/30% voda), PRO:MA:30 (prolin/jabučna kiselina/30% voda), CH:XYOL:30 (kolin-klorid/ksiloza/30% voda), CH:SOL:30 (kolin-klorid/sorbitol/30% voda), CH:SCU:30 (kolin-klorid/saharoza/30% voda), CH:EG i CH:MA:30.

Prema rezultatima iz tablice 4.1. sva četiri eutektička otapala su pogodna sekundarna otapala za provedbu ekstrakcije tiofena i piridina iz modelne otopine jer su nemješljiva s primarnim otapalima *n*-heksanom, *n*-heptanom i isooktanom, dok su tiofen i piridin slabo ili dobro topivi u njima. Međutim, otapalo CH:GLU:30 se pokazalo previskoznim za rukovanje i provedbu ekstrakcije, a CH:GLY se pokazalo nestabilnim (izdvajanje kristala u kratkom vremenu). Za provedbu ekstrakcije tiofena i piridina iz modelne otopine odabrana su eutektička otapala CH:EG i CH:MA:30. Piridin se dobro otapa u oba eutektička otapala, dok se tiofen dobro otapa u CH:MA:30, a slabije u CH:EG. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.2. eutektičko otapalo pogodno za ekstrakciju toluena je CH:EG zbog dobre sposobnost otapanja toluena.

5.2. Karakterizacija modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija

Kapljevinska ekstrakcija se istražuje upotrebom modelnih otopina koje predstavljaju pojedini rafinerijski produkt. U većini objavljenih radova, modelne otopine su dvokomponentne, pri čemu jedna komponenta predstavlja sumporove, dušikove ili aromatske spojeve, dok je druga komponenta netopiva u istraživanom otapalu (ionskoj kapljevinu ili eutektičkom otapalu). Obzirom da prisutnost više komponenti utječe na topivost ključne komponente u ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima, odabrana je višekomponentna

modelna otopina³⁹ sastava prikazanog u tablici 3.2. čiji je kromatogram prikazan na slici 4.1. Tiofen je predstavnik sumporovih spojeva, piridin dušikovih spojeva, a toluen predstavnik aromatskih spojeva prisutnih u benzinu. *n*-heksan, *n*-heptan i isooktan su predstavnici parafina čija je koncentracija u FCC benzinu i najveća¹.

Fizikalno–kemijska svojstva modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija određena su jer su bitna za optimiranje procesa kapljevinske ekstrakcije. Karakterizaciju pripremljenih ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija je potrebno provesti zbog toga jer ne postoje baze podataka za sustave s kojima se želi provesti kapljevinska ekstrakcija. Za uspješnu separaciju faza nakon provedene ekstrakcije razlika gustoća između dvije nemješljive faze mora iznositi više od 0,05 gcm⁻³⁴⁰. Usporedbom podataka o gustoćama iz tablica 4.3. i 4.4. vidljivo je da su vrijednosti gustoća pripremljenih ionskih kapljevina i eutektičkih otapala znatno više od gustoće modelne otopine te ispunjavaju zahtjev o razlikama gustoća. Vidljivo je i da su njihove gustoće 20 do 30 % veće od gustoće vode. Gustoće nanosuspenzija pripremljenih s ionskim kapljevinama i eutektičkim otapalima nisu određene zbog opasnosti da nanočestice trajno onečiste areometar prilikom mjerenja. Razumna je pretpostavka da se dodatkom nanočestica povećava gustoća otapala. Budući se radi o vrlo malim masenim udjelima nanočestica, pretpostavlja se da to povećanje nije značajno.

Određene su viskoznosti modelne otopine, ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija pri 25 °C. Kod svih ispitivanih uzoraka ovisnost tangencijalnog naprezanja o smičnoj brzini je bila linearna, dakle modelna otopina i sva pripravljena sekundarna otapala se ponašaju kao Newtonovski fluidi. Modelna otopina ima dva puta manju viskoznost od viskoznosti vode (tablica 4.3.). Viskoznosti ionskih kapljevina, eutektičkih otapala i nanosuspenzija (tablica 4.4) su veće od viskoznosti vode i klasičnih organskih otapala. Budući da se viskoznost ionskih kapljevina i eutektičkih otapala smanjuje dodatkom vode, u eutektičko otapalo CH:MA i ionsku kapljevinu [CH][CIT] je nakon sinteze dodano 30 mas% vode kako bi se omogućila njihova primjena u procesu ekstrakcije. Najmanju viskoznost ima CH:MA:30, a najveću [CH][CIT]-30 + Al₂O₃. CH:MA:30 je stoga najpovoljnija za provedbu ekstrakcije jer će se otapalo niže viskoznosti lakše dispergirati i osigurati veću međufaznu površinu za izmjenu tvari. Usporedbom podataka iz tablice 4.4 vidljivo je da se dodatkom nanočestica povećava viskoznost otapala. Budući da se viskoznost ionskih kapljevina i eutektičkih otapala smanjuje dodatkom vode, u eutektičko otapalo CH:MA i ionsku

kapljevina [CH][CIT] je nakon sinteze dodano 30 mas% vode kako bi se omogućila njihova primjena u procesu ekstrakcije.

Izmjerene su pH vrijednosti svih ispitivanih sekundarnih otapala (tablica 4.4.). Sva otapala su kisela osim CH:EG koji je blago lužnat. CH:MA:30 ima vrlo nisku pH vrijednost zbog čega je opasan za rukovanje i ima potencijalno korozivno djelovanje na instrumentaciju i opremu. Ispitivanja s CH:MA:30 su ipak provedena jer pokazuje zadovoljavajuću topivost prema tiofenu koji je netopiv u mnogim otapalima.

Metodom vizualnog pregleda praćena je stabilnost nanosuspenzija CH:MA:30 + Al₂O₃ i CH:EG + Al₂O₃ tijekom 7 dana. Na slici 4.6. jasno je vidljiva granična površina između zone bistrenja i sedimentacijske zone nakon 7 dana od pripreve nanosuspenzije, što znači da je kod CH:EG + Al₂O₃ došlo do taloženja suspendiranih nanočestica. Na slici 4.7. nisu vidljive zona bistrenja ni sedimentacijska zona, što znači da je CH:MA:30 + Al₂O₃ stabilna i dulje od 7 dana nakon pripreve. Metodom laserske difrakcije određena je volumna raspodjela veličina dispergiranih nanočestica u nanosuspenzijama CH:MA:30 + Al₂O₃ i CH:EG + Al₂O₃. Raspodjela veličina čestica prikazana je funkcijom gustoće raspodjele (slika 4.5.). Radi se polidisperznim uzorcima karakteriziranim monomodalnim oblikom funkcije raspodjele. Najučestalija veličina čestica koja odgovara maksimumu funkcije kod CH:MA:30 + Al₂O₃ iznosi 91 nm. U nanosuspenziji CH:MA:30 prisutne su čestice manje i veće od 100 nm što znači da se radi raspršenim pojedinačnim nanočesticama i aglomeratima Al₂O₃. Kod nanosuspenzije CH:EG + Al₂O₃ najučestalija veličina čestica iznosi 295 nm. U uzorku su prisutne čestice veće od 100 nm, dakle radi se isključivo o aglomeratima nanočestica Al₂O₃. Takvi rezultati raspodjele slažu se rezultatima praćenja stabilnosti nanosuspenzija. Suspenzija CH:MA:30 + Al₂O₃ je dulje stabilna od CH:EG + Al₂O₃ jer je u njoj prisutan veći udio manjih čestica zbog boljeg raspršenja nanočestica Al₂O₃.

5.3. Ravnoteža kapljevina – kapljevina

S ciljem ispitivanja mogućnosti primjene niskotemperaturnog eutektičkog otapala CH:MA:30 za ekstrakciju tiofena, piridina i toluena iz modelne otopine eksperimentalno su određene vezne linije u trokomponentnim sustavima *n*-heksan – (tiofen, piridin ili toluen) – CH:MA:30 pri sobnim uvjetima. Svi ispitivani sustavi su heterogeni u cijelom području koncentracija. Slika 4.2. prikazuje vezne linije za sustave s tiofenom kao ključnom komponentom. Obzirom na to da vezna linija prolazi kroz točku sastava pripravljene otopine i

sastava rafinantne faze, sastav ekstraktne faze očitano je s trokutnog dijagrama u dvofaznom području. Vezne linije su negativnog nagiba što znači da je koeficijent raspodjele manji od 1 te da se separacija mora provoditi uz veći utrošak otapala. Na slici 4.3. prikazane su eksperimentalno određene fazne ravnoteže za sustave s piridinom kao ključnom komponentom. Vezne linije su negativnog nagiba u svim sustavima. Na slici 4.4. prikazane su fazne ravnoteže za sustave s toluenom kao ključnom komponentom s veznim linijama pozitivnog nagiba. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je CH:MA:30 pogodno otapalo za separaciju tiofena, piridina i toluena iz smjese s *n*-heksanom, *n*-heptanom i isooktanom.

5.4. Određivanje optimalnih uvjeta provedbe ekstrakcije

Vrijeme potrebno da sustav modelna otopina/CH:MA:30 postigne stanje ravnoteže ispitivano je pri solvent odnosu $S=1$, na magnetskoj miješalici i ultrazvučnoj kupelji ($U = 200$ V). Mali uzorci rafinantne faze uzimani su svakih 20 minuta u razdoblju od 60 minuta te im je analiziran sastav. Vrijeme postizanja ravnoteže pratilo se promjenom koncentracije komponenata prisutnih u rafinantnoj fazi. Iz rezultata na slici 4.8. je vidljivo da se pri vremenu miješanja duljem od 20 minuta ne povećava djelotvornost ekstrakcije ni jedne od komponenti. Usporedbom s rezultatima ispitivanja na ultrazvučnoj kupelji (slika 4.9.) vidljivo je da se nakon 20 minuta povećava djelotvornost separacije piridina, no smanjuje se djelotvornost separacije tiofena i toluena. Stoga je određeno optimalno vrijeme do postizanja stanja ravnoteže od 20 minuta na magnetskoj miješalici i u tim uvjetima su provedena sva daljnja ispitivanja.

Ispitan je utjecaj solvent odnosa na ekstrakcijsku djelotvornost za sustav modelna otopina/CH:MA:30 na magnetskoj miješalici u vremenu od 20 minuta. To je bitno iz ekonomskih razloga jer se proces mora provoditi s najmanjom potrebnom količinom otapala koja osigurava najveću djelotvornost. Ispitivanja su provedena uz solvent odnose 1 i 1,5. Iz dobivenih rezultata (slika 4.10.) vidi se da povećanje solvent odnosa na 1,5 ne utječe na poboljšanje djelotvornosti ekstrakcije ni jedne komponente. Stoga su sva daljnja ispitivanja provedena uz $S=1$.

Provedene su jednostupnjevite šaržne ekstrakcije s pojedinačnim eutektičkim otapalima CH:EG i CH:MA:30 (slika 4.11.). Rezultati pokazuju da je djelotvornost separacije tiofena veća s CH:EG, nego s CH:MA:30, što se i pretpostavilo s obzirom na preliminarna

istraživanja (tablica 4.1.) koja su pokazala da se tiofen dobro otapa u CH:EG, a slabije u CH:MA:30. Za piridin se CH:MA:30 pokazalo kao bolje otapalo iako je topljivost piridina jako dobra u oba otapala. U preliminarnim istraživanjima toluen je pokazao dobru topivost u CH:EG pa se s određenom djelotvornošću izdvaja iz modelne otopine pomoću CH:EG, iako je djelotvornost izdvajanja ove komponente neznatna. A kako je toluen najmanje hlapiva komponenta u modelnoj otopini, negativna djelotvornost ukazuje da je došlo do djelomičnog hlapljenja ostalih komponenti tijekom plinske kromatografije. Budući da je od dva ispitana otapala, CH:MA:30 bolje za separaciju piridina, a CH:EG za tiofen, u nastavku je provedena slijedna dvostupnjevita šaržna ekstrakcija. Ispitan je utjecaj redosljeda pojedine vrste sekundarnog otapala u slijednoj šaržnoj ekstrakciji modelne otopine. U prvom ispitivanju redosljed otapala po stupnjevima je bio sljedeći: 1. stupanj CH:EG, 2. stupanj CH:MA:30. Drugo ispitivanje je provedeno uz obrnut redosljed primjene otapala. Rezultati sa slike 4.11. su pokazali da je u slijednoj dvostupnjevitoj šaržnoj ekstrakciji djelotvornost izdvajanja tiofena i piridina optimalna, uz narušenu djelotvornost izdvajanja toluena. Redosljed otapala u pojedinom stupnju nema nikakav utjecaj na ukupnu djelotvornost.

Istraživan je utjecaj vrste miješala na djelotvornost ekstrakcije u pojedinim sustavima. U tu svrhu su provedene ekstrakcije s mehaničkim miješalom u sustavu modelna otopina/(CH:EG + Al₂O₃), a za usporedbu je provedena i ekstrakcija na magnetskoj mješalici u istom sustavu. Ekstrakcije su provedene pri solvent odnosu $S = 1$ i vremenu od 20 minuta. Rezultati djelotvornosti tih ekstrakcija prikazani su na slici 4.12. Usporede li se rezultati djelotvornosti u sustavima s CH:EG i CH:EG + Al₂O₃ uz magnetsko miješanje (slika 4.12.) vidi se da dodatak nanočestica neznatno smanjuje djelotvornost izdvajanja tiofena i neznatno povećava djelotvornost izdvajanja piridina. No, kada se umjesto magnetskog miješala upotrijebi mehaničko pri ekstrakciji s nanosuspencijom, poraste djelotvornost izdvajanja i tiofena i piridina. Primjenom mehaničkog miješala, dolazi do boljeg kontakta faza te se primjenom nanosuspencije u takvom sustavu dodatno poboljšavaju hidrodinamički uvjeti uslijed prisutnog Brownovog gibanja raspršenih nanočestica.

Ispitan je utjecaj mehaničkog miješanja za slijedne dvostupnjevite šaržne ekstrakcije u sustavima modelna otopina/(1. CH:EG, 2. CH:MA:30) i modelna otopina/(1. CH:EG + Al₂O₃, 2. CH:MA:30 + Al₂O₃), uz solvent odnose $S = 1$ i vrijeme miješanja od 20 minuta u svakom stupnju. Rezultati djelotvornosti provedenih ekstrakcija grafički su prikazani na slici 4.13. Usporedbom podataka sa slike 4.12. i 4.13. vidi se da mehaničko miješanje može značajno

povećati djelotvornost separacije tiofena u slijednim ekstrakcijama s eutektičkim otapalima sa i bez nanočestica. Piridin se u sva tri slučaja izdvaja s gotovo jednakom djelotvornošću.

Provedene su ekstrakcije modelne otopine s ionskim kapljevina [CH][CIT]-30 i [CH][MA][30] te njihovim nanosuspencijama [CH][CIT]-30 + Al₂O₃ i [CH][MA]-30 + Al₂O₃, pri solvent odnosu $S = 1$ na magnetskoj miješalici u vremenu od 20 minuta. Iz rezultata na slici 4.14. prvo se primjećuje visoka djelotvornost izdvajanja piridina sa obje ionske kapljevine na koju dodatak nanočestica nema utjecaj. Tiofen se djelotvornije izdvaja s [CH][MA]-30, nego s [CH][CIT]-30, no tu djelotvornost i u jednom i u drugom slučaju značajno smanjuje dodatak nanočestica. Zanimljivo je usporediti djelotvornost izdvajanja tiofena s prirodnim eutektičkim otapalom CH:MA:30 (slika 4.11.) i s prirodnom ionskom kapljevina [CH][MA]-30 koje su sastavljene od istih komponenata (derivata kolina i jabučne kiseline) i imaju slične viskoznosti i gustoće. Djelotvornosti izdvajanja tiofena su gotovo jednake.

6. ZAKLJUČCI

U ovom radu je ispitivana mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala CH:MA:30 i CH:EG, ionskih kapljevina [CH][CIT]-30 i [CH][MA]-30 te njihovih nanosuspenzija CH:MA:30+Al₂O₃, CH:EG+Al₂O₃, [CH][CIT]-30+Al₂O₃ i [CH][MA]-30+Al₂O₃ kao selektivnih otapala u procesu ekstrakcije tiofena, piridina i toluena iz modelne otopine koja predstavlja FCC benzin.

- Vrijeme uspostavljanja ravnoteže za ispitivane sustave iznosi 20 minuta.
- Ispitivanje utjecaja solvent odnosa na djelotvornost ekstrakcije s CH:MA:30 je pokazalo da je veća djelotvornost ostvarena pri solvent odnosu $S = 1$.
- Otapalo CH:EG je pogodnije za ekstrakciju tiofena, a CH:MA:30 za ekstrakciju piridina.
- Najpovoljniji učinak na optimalnu ekstrakciju svih komponenti ima slijedna dvostupnjevita šaržna ekstrakcija s oba otapala pri čemu redosljed korištenih otapala u pojedinom stupnju nema nikakav utjecaj na ukupnu djelotvornost.
- Djelotvornost se dodatno može poboljšati korištenjem mehaničkog miješala umjesto magnetskog.
- Dodatak nanočestica u eutektička otapala nepovoljno djeluje na izdvajanje tiofena, dok na izdvajanje piridina nema nikakav učinak.
- Ispitivane ionske kapljevine općenito su pokazale manju djelotvornost pri uklanjanju tiofena od eutektičkih otapala, a dodatak nanočestica smanjuje djelotvornost ekstrakcije. Ispitivane ionske kapljevine uklanjaju piridin s jednakom djelotvornošću kao i eutektička otapala, a dodatak nanočestica u ionske kapljevine nema negativan učinak.

7. POPIS OZNAKA

S – solvent odnos

ε – djelotvornost ekstrakcije, %

w – maseni udio, -

β_{ij} - selektivnost otapala, -

K_i - koeficijent raspodjele, -

T – temperatura, °C

n_i – količina tvari, mol

x_i - molni udio, -

H – entalpija, J

T_E - eutektička temperatura, °C

M – molarna masa, kg mol⁻¹

ρ – gustoća, kg m⁻³

T_v - temperatura vrelišta, °C

T_t – temperatura tališta, °C

η - dinamička viskoznost, Pas

pH – mjera za kiselost

$n_{D,25}$ – indeks loma pri 25 °C

τ – tangencijalno naprezanje, Pa

$\dot{\gamma}$ - smična brzina, s⁻¹

d – promjer četice, m

d_m – promjer miješala, m

D – promjer posude, m

U – napon, V

8. LITERATURA

1. B. Gabrić: *Odsumporavanje benzina iz procesa katalitičkog krekinga ekstrakcijom ekološki prihvatljivim otapalom*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
2. R.E. Treybal: *Liquid extraction*, Mc Graw – Hill Book Company New York, 1963.
3. A. Sander, *Toplinsko procesno inženjerstvo (nastavni tekstovi)*, Sveučilite u zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, 2007.
4. M. Rogošić: *Kemijsko-inženjerska termodinamika (nastavni tekstovi)*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, siječanj, 2013.
5. A. Amić: *Ekološki prihvatljiva metoda N-acetiliranja amina pomoću eutektičkih otapala na bazi kolin-klorida*, Doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2017.
6. V. Vojvodić: *Zaštita okoliša: Zelena proizvodnja u farmaceutskoj industriji i smanjenje troškova*, Kemija u idustriji 58 (2009) 32-33.
7. M. Cvjetko Bubalo et al., *Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene*, Kem. Ind. 63 (2014) 5-6, 163-171.
8. P. T. Anastas, J. C. Werner, *Green Chemistry Theory and Practice*, New York, Oxford University Press, 1998.
9. Y. Gu, F. Jerome: *Bio-based solvents: An emerging generation of fluids for the desing of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry*, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 9550-9570.
10. Earle, M.J., Seddom, K.R.: *Ionic liquids: Green solvents for the future*, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1391-1398.
11. Gawen R.T. Jenkin, et al: *The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals*, Minerals Engineering, 87 (2015) 18-24.
12. P. Walden: *Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts*, Bull. Acad. Imper. Sci. 1800 (1914) 1182 – 1192.

13. F. H. Hurley, T. P. Wier: *The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature*, Electrochem. Soc. 95 (1951) 207 – 212, <http://dx.doi.org/10.1590/S=103-50532004000300002>.
14. G. Singh, A. Kumar: *Ionic Liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes*, Indian Journal of Chemistry, Vol 47 A (2008) 495-503.
15. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaer: *Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review*, Fluid Phase Equilibr. 219 (2004) 93-98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2001.02.003>.
16. I. S. Abu-Eishah: *Ionic liquids recycling for reuse*, u S. T. Handy (ur.), Ionic liquids – classes and properties, InTech, Rijeka, (2011) 239–272.
17. A. Sander: *Ionske kapljevine u službi zelene kemije*, Polimeri, 33 (2013) 3-4, 129-127.
18. K. M. Docherty, M. V. Joyce, K. J. Kulacki, C. F. Kulpa: *Microbial degradation and metabolite toxicity of three pyridinium-based cation ionic liquids*, Green Chem. 12 (2010) 701–712, <http://dx.doi.org/10.1039/b919154b>.
19. A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, JACS, 126 (2004) 9142-9147.
20. J. Kärkkäinen: *Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene*, Doktorska disertacija, University of Oulu, 2007.
21. A. Arce, M. Francisco, A. Soto: *Evaluation of the polysubstituted pyridinium ionic liquid [hmmpy][NTf₂] as a suitable solvent for desulfurization*, Phase equilibria, J. Chem. Thermodynamics 42 (2010) 712-718.
22. V. Fisher, *Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures*, PhD Thesis, University Regensburg, 2015.
23. C. Li, et al: *Extraction desulfurization process of fuels with ammonium based deep eutectic solvents*, Green Chemistry, 15 (2013).
24. P. Wasserscheid, T. Welton: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley Online Library, 2008.
25. A. P. Abbott, et al: *Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids*, JACS, 126 (2004) 9142-9147.
26. A. P. Abbot, et al: *Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations*, Chem. Eur. J., 13 (2007) 6495-6501.

27. E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder: *Deep eutectic solvents and their applications*, Chem. Rev., 2014.
28. A. Paiva, R. Craviero, et al: *Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century*, ACS Sustainable Chem. Eng. 2 (2014) 1063-1071.
29. Dokumentarni film: Nano-svijet: <http://dokumentarnifilmovi.net/znanost/nano-svijet/> (15.9.2017.)
30. J. Ramsden: *Essentials of Nanotechnology*, (2009) ISBN 978-87-7681-418-2.
31. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević: *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
32. A. Ghadimi, et al: *A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions*, International Journal of Heat and Mass Transfer 54 (2011) 405-4068.
33. M. Samardžija: *Primjena naofluida na pločastom izmjenjivaču topline*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
34. Y. Raja Sekhar, et al: *Study of viscosity and specific heat capacity*, Journal of Experimental Nanoscience (2013), <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2013.7965595>.
35. M. Ghanadi, A. Heydari Nasab, et al: *The effect of nanoparticles on the mass transfer in liquid-liquid extraction*, Chemical Engineering Communications, 202, 5 (2015) 600-605.
36. X. Fang, Y. Xuan, Q. Li: *Experimental investigation on enhanced mass transfer in nanofluids*, Appl. Phys. Lett., 95 (2009) 203108.
37. S. Krishnamurthy, P. Bhattacharya, et al: *Enhanced mass transportation in nanofluids*, Nanoletter 6, 3 (2006) 419-423.
38. T.C. Paul, et al: *Effects of nanoparticle dispersion on thermophysical properties of ionic liquids for its potential application in solar collector*, Procedia Engineering, 90 (2014) 643-648.
39. M. Francisco, A. Arce, A. Soto: *Ionic liquids on desulfurozation of oil fuels*, Fluid Phase Equilibria 294 (2010) 39-48.
40. B. Grinbaum: *An integrated method for development and scaling up of extraction processes*, Ion Exchange and Solvent Extraction, 15 (2002) 1-87.

9. ŽIVOTOPIS

Maja Kovačić [REDACTED] 1997. godine završila je Osnovnu školu Antuna Nemčića Gostovinskog u Koprivnici nakon čega pohađa Gimnaziju Fran Galović u Koprivnici. 2011. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. 2015. godine završava preddiplomski studij obranom završnoga rada 'Energetski i okolišni aspekti EU ETS sustava u prehrambenoj industriji' pod vodstvom prof. dr. sc. Veljka Filipana. Iste godine upisuje diplomski studij KI smjer Kemijsko procesno inženjerstvo.