

# Desulfurizacija i denitrifikacija FCC benzina u kontinuiranom ekstraktoru

---

**Kolesarić, Petra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:587779>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

Petra Kolesarić

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2019.**

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

Petra Kolesarić

DESULFURIZACIJA I DENITRIFIKACIJA FCC BENZINA U KONTINUIRANOM  
EKSTRAKTORU

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2019.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod stručnim vodstvom prof. dr.sc. Jasne Prlić Kardum, kao diplomski rad u akademskoj godini 2018/2019.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Jasni Prlić Kardum na pruženoj pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se i cjelokupnom Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo posebno asistenticama Anamariji Mitar, mag. ing .cheming. i Mariji Lukić, mag. ing.cheming. na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se svim svojim prijateljima na podršci tijekom studiranja.*

*Na kraju, zahvaljujem se mami i tati na stjecanju fakultetskog obrazovanja, podršci i nesebičnom odricanju proteklih godina.*

## SAŽETAK

U posljednje vrijeme postavljaju se stroge norme o kvaliteti goriva i sadržaju dozvoljenih sumporovih, dušikovih i aromatskih spojeva u gorivu, a sve s ciljem očuvanja okoliša. S obzirom da su procesi koji se trenutno koriste skupi, kao alternativa hidrodesulfurizaciji i hidrodenuitrifikaciji razmatra se kapljevinska ekstrakcija s niskotemperaturnim eutektskim otapalima.

U ovom radu istražena je mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektskih otapala i nanofluida u procesu izdvajanja tiofena, piridina i toluena kapljevinskom ekstrakcijom iz modelne otopine koja predstavlja FCC benzin u milireктору. Korištena su eutektska otapala ChEg-0, ChMa-30 i TBAB-MK-0 i nanofluidi pripremljeni u njima dodatkom 0,3 vol% nanočestica  $Al_2O_3$ .

Prije provedbe ekstrakcije, karakterizirana su korištena sekundarna otapala te modelna otopina FCC benzina. Provedena je ekstrakcija u milirektorima s različitim duljinom cijevi te je ispitano vrijeme zadržavanja na djelotvornost ekstrakcije. Za ispitane protoke uspostavljen je segmentirani režim strujanja u milireктору. Otapalo na bazi tetrabutilamonijev bromid dalo je najbolje rezultate izdvajanja tri komponente iz modelne otopine benzina, a nanofluidi nisu poboljšali djelotvornost ekstrakcije.

**Ključne riječi:** desulfurizacija, denitrifikacija, FCC benzin, niskotemperaturna eutektska otapala, nanofluidi, milirektor.

## ABSTRACT

Recently, strict standards for the quality of fuel and the content of permitted sulfur, nitrogen and aromatic compounds in the fuel have been set, all with the aim of protecting the environment. Given that the processes currently in use are expensive, liquid extraction with deep eutectic solvents is considered as an alternative to hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation.

This paper investigates the possibility of using deep eutectic solvents and nanofluids in the process of extracting thiophene, pyridine and toluene by liquid extraction from a model solution representing FCC gasoline in a millireactor. The eutectic solvents ChEg-0, ChMa-30 and TBAB-MK-0 were used and the nanosuspensions prepared in them with the addition of 0.3 vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles.

Prior to extraction, the secondary solvents and the FCC gasoline model solution were characterized. Extraction was carried out in millireactors with different length of the tube and the residence time for extraction efficiency was tested. A segmented flow regime in the millireactor was established for the tested flows. The tetrabutylammonium bromide solvent gave the best results of separating the three components from the gasoline stock solution, and the nanofluids did not improve the extraction efficiency.

**Key words:** desulfurization, denitrification, FCC gasoline, deep eutectic solvents, nanofluids, millireactor.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Upotreba goriva i utjecaj na okoliš.....	3
2.2. Procesi desulfurizacije i denitrifikacije .....	4
2.3. Ekstrakcija .....	4
2.3.1. Odabir otapala .....	6
2.3.2. Prijenos tvari u procesu ekstrakcije .....	6
2.4. Niskotemperaturna eutektička otapala.....	7
2.4.1. Primjena eutektičkih otapala .....	8
2.4.2. Svojstva eutektičkih otapala .....	9
2.4.3. Regeneracija DES-a .....	11
2.5. Milireaktori.....	11
2.5.1. Izrada milireaktora .....	12
2.5.2. Karakterizacija toka u milireaktoru .....	13
2.6. Nanosuspenzije .....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1. Cilj rada .....	17
3.2. Materijali .....	17
3.2.1. Modelna otopina.....	17
3.2.2. Niskotemperaturna eutektička otapala.....	18
3.2.3. Nanosuspenzije.....	19
3.3. Karakterizacija korištenih otapala.....	20
3.3.1. Mjerenje gustoće .....	20
3.3.2. Viskoznost .....	21
3.3.3. Određivanje raspodjele veličina čestica nanosuspenzija .....	21
3.3.4. Određivanje indeksa loma .....	22
3.3.5. pH vrijednost i električna vodljivost DES-a.....	22
3.3.6. Površinska napetost.....	23
3.3.7. Polarnost .....	23
3.4. Provedba ekstrakcije u milireaktoru .....	24
3.5. Određivanje sastava koncentracija plinkom kromatografijom .....	24
4. REZULTATI .....	26



4.1.	Karakterizacija modelne otopine, eutektičkih otapala i nanosuspenzija .....	26
4.2.	Karakterizacija toka u milireaktorima .....	27
4.3.	Utjecaj sekundarnog otapala na učinkovitost pročišćavanja FCC benzina .....	28
4.4.	Utjecaj nanofluida na ekstrakciju.....	30
4.5.	Određivanje optimalnih uvjeta ekstrakcije.....	31
5.	RASPRAVA .....	33
6.	ZAKLJUČAK.....	36
7.	POPIS SIMBOLA .....	37
8.	LITERATURA .....	38
9.	ŽIVOTOPIS.....	42

## 1. UVOD

Brzi ekonomski razvoj u današnjem društvu doveo je do povećanja potražnje za energijom te do pogoršanja kvalitete ekosustava. U upotrebi je sve više motornih vozila stoga je i velika potrošnja motornog goriva što negativno utječe na okoliš. Izgaranjem fosilnih goriva nastaju plinovi kao što su  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  i CO koji uzrokuju globalno zagrijavanje. Iz tog razloga zahtjevi zaštite okoliša nalažu smanjenje sadržaja sumporovih, dušikovih te aromatskih spojeva u gorivima, što tjera naftnu industriju da pronade alternativne tehnologije i rješenja. Proces kojim se uklanjaju sumporovi spojevi u rafinerijama je hidrodosulfurizacija, dok se dušikovi spojevi uklanjaju hidrodensulfurizacijom. Ovi procesi zahtijevaju velike količine energije stoga je potrebno pronaći metode koje će ih zamijeniti.

U posljednje vrijeme sve više se istražuje primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanofluida. Glavne karakteristike ovakvih otapala su ta da su netoksična, nehlapljiva, jeftina, jednostavno se sintetiziraju, te imaju mogućnost regeneracije. Često se koriste u elektrokemiji, kao katalizatori, u ekstrakciji te kao medij za sintezu nanočestica. U središtu istraživanja su i nanočestica zbog brojnih prednosti kao što su velika specifična površina, bolji prijenos topline ili tvari, disperzijska stabilnost stoga imaju široku primjenu u biomedicini te raznim industrijskim procesima. Posebno se istražuje njihova primjena kao sekundarnog otapala u kapljevinskim ekstrakcijama s obzirom da nanofluid s eutektičkim otapalima pokazuju poboljšana svojstva prijenosa tvari.

Zbog velike potrošnje otapala i energije u industrijskim procesima potrebno je pronaći alternativu koja će zamijeniti dosadašnje procese. Kao rješenje ovog problema nameće se upotreba milireaktora. Prednosti ovakvih reaktora su da je potrebna vrlo mala količina otapala, broj otpadnih procesnih struja je sveden na minimum, bolja kontrola reakcije, pogodni za sustave koji su eksplozivni ili otrovni.

Jedna od metoda pročišćavanja benzina je ekstrakcijska desulfurizacija i denitrifikacija uz upotrebu niskotemperaturnih eutektičkih otapala kao selektivnih otapala u procesu ekstrakcije, a time se bavi i ovaj rad. Prednost ovih otapala je što se proces odvija na sobnoj temperaturi i tlaku, a zadovoljavaju kriterije zelene kemije.

Cilj ovog rada bio je istražiti primjenu niskotemperaturnih eutektičkih otapala i njihovih nanofluida u procesima desulfurizacije i denitrifikacije u milireктору.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Upotreba goriva i utjecaj na okoliš

Od druge polovice 19. stoljeća počinje primjena prvog fosilnog goriva, a početkom 20. stoljeća podmirivalo se oko 2/3 energetske potrebe naše civilizacije. Upotreba nafte tijekom osamdesetih godina 20. stoljeća dostiže svoj maksimum koji se nastavlja do danas. Trenutačan odnos izvora energije koje koristi čovječanstvo je takav da se fosilnim gorivima podmiruje oko 80% potreba. Upotreba energije znatno utječe na okoliš jer dovodi do onečišćenja i velikih problema u promjeni klime. Izgaranjem fosilnih goriva (ugljena, nafte, naftnih derivata i prirodnog plina) u kućanstvu, industrijama i automobilima nastaju plinovi kao što su sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ) i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) koji uzrokuju kisele kiše i globalno zagrijavanje<sup>1</sup>.

Sumporovi oksidi ( $\text{SO}_x$ ) nastali izgaranjem fosilnih goriva smatraju se jednim od najznačajnijih izvora onečišćenja zraka. Prema tome, mnoge zemlje u svijetu predložile su stroge propise o količini dozvoljenog sumpora u gorivu. U SAD-u Agencija za zaštitu okoliša (eng. *EPA- Environmental Protection Agency*) ograničila je sadržaj sumpora u dizelu na 15 ppm u 2006. god, a zakonodavstvo EU postavilo je gornju granicu na 10 ppm u 2009. god<sup>2</sup>. Benzin se najčešće koristi kao gorivo za automobile, a najzastupljeniji spojevi sumpora su tiofeni (2-metiltiofen, 3-metiltiofen, 2,4-dimetil tiofen, benzotiofen i 2 -metilbenzotiofen)<sup>3</sup>. Uz tiofene, negativan utjecaj na okoliš ima i piridin ( predstavnik  $\text{NO}_x$  spojeva) te toluen koji se također nalazi u benzinu.  $\text{NO}_x$  spojevi sudjeluju u štetnim procesima kao što su proizvodnja troposferskog ozona i kiselih kiša, a  $\text{CO}_2$  je najznačajniji staklenički plin u Zemljinoj atmosferi.

Uz nagli razvoj automobilske industrije, onečišćenje ispušnih plinova automobila postalo je sve ozbiljnije. Poboljšanje kvalitete motornih goriva s obzirom na ekološke karakteristike kontinuirano je usmjereno prema smanjenju sadržaja sumpora, što je moguće postići različitim postupcima desulfurizacije. U tom smislu, razvijen je proces oksidacijske desulfurizacije kao alternativa ili dodatak postojećem procesu hidrodessulfurizacije (eng. *Hydrodesulfurization*, HDS)<sup>4</sup>. Za uklanjanje dušika iz nafte koriste se hidrogenitrogenacijski (eng. *Hydrodenitrogenation*, HDN) postupci<sup>5</sup>.

## 2.2. Procesi desulfurizacije i denitrifikacije

Hidrodesulfurizacija (HDS) je proces koji se koristi za uklanjanje sumpornih spojeva u rafineriji nafte diljem svijeta, a potrebne su visoke temperature ( $> 573\text{K}$ ) i visoki tlak ( $> 3\text{ MPa}$ ). Svrha uklanjanja sumpora je smanjenje emisije sumporovog dioksida ( $\text{SO}_2$ ) koje proizlaze iz korištenja goriva u automobilskim vozilima, zrakoplovima, željezničkim lokomotivama, brodovima, elektranama na plin ili naftu, stambenim i industrijskim pećima i drugim oblicima izgaranja goriva. Drugi važan razlog za uklanjanje sumpora iz naftnih tokova unutar rafinerije nafte je taj da sumpor, čak i u ekstremno niskim koncentracijama, uzrokuje deaktivaciju katalizatora plemenitih metala (platina i renij) u jedinicama katalitičkog reformiranja koje se kasnije koriste za poboljšanje oktanskog broja nafte<sup>6</sup>. Aromatski heterociklički spojevi sumpora, kao što su dibenzotiofen (DBT) i njegovi derivati teško se uklanjaju ovim procesom zbog steričkih smetnji. Stoga razvoj ne-HDS procesa, kao što su adsorpcija, ekstrakcija, oksidacija i biodesulfurizacija privlači veliki interes<sup>7</sup>.

Dušikovi spojevi uklanjaju se hidrogenitrogenacijski procesom (eng. *Hydrodenitrogenation*, HDN), a najčešće su to spojevi prstenaste strukture. Hidrogenitrogenaciju je teže provesti nego hidrodesulfurizaciju jer se dušik teško uklanja iz sirovina, te je potrebna veća količina vodika<sup>8</sup>.

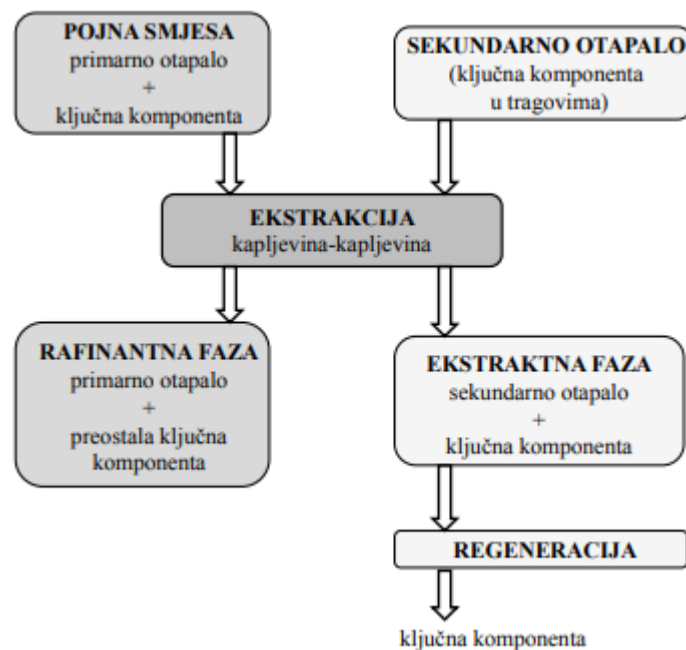
## 2.3. Ekstrakcija

U posljednjih nekoliko godina, mnoge tehnike ekstrakcije pojavile su se kao ekološki prihvatljive alternative uobičajenim postupcima ekstrakcije. Nova klasa otapala poznata je kao niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *Deep eutectic solvents*, DES). U usporedbi s konvencionalnim organskim otapalima, DES otapala privukla su značajnu pozornost zbog činjenice da nisu samo ekološki prihvatljivi, netoksični i biorazgradivi organski spojevi, već imaju nisku cijenu<sup>9</sup>.

Ekstrakcija je ravnotežni separacijski proces izdvajanja tvari iz homogenih smjesa pomoću selektivnog otapala pri čemu se otapala međusobno ne miješaju. Moguće ju je provesti na dva načina. Prvi je diskontinuirana ili "šaržna" ekstrakcija koja se provodi u konvencionalnim separacijskim lijevcima u jednom ili više koraka. Pojna smjesa i sekundarno otapalo uvode se u posudu gdje se uz pomoć miješanja stvara bolji kontakt između faza sve do uspostavljanja ravnoteže, a nakon toga dolazi do separacije faza. Drugi način rada su

kontinuirane metode, koje se izvode različitim postupcima, poput recirkulacije otapala, ekstrakcijske kromatografske tehnike ili protustrujne kromatografije. Glavna razlika između ovih procesa je u tome što se kod diskontinuiranih procesa koristi samo jedan uređaj za ekstrakciju, dok se kod kontinuiranih procesa koristi više uređaja koji su međusobno povezani<sup>10</sup>.

Ekstrakcija se provodi tako da smjesa koja se separira dovodi se u kontakt sa sekundarnim otapalom, nakon čega se ključna komponenta razdvaja između dviju faza u kontaktu, a razdvajanje faza temelji se na razlici gustoća dviju nemješljivih faza. Nakon svakog procesa ekstrakcije imamo dvije faze: rafinantna faza koja sadrži primarno otapalo i preostalu ključnu komponentu i ekstraktna faza koja sadrži sekundarno otapalo i ključnu komponentu. Sekundarno otapalo nakon ekstrakcije poželjno je regenerirati kako bi se moglo koristiti u sljedećem stupnju separacije<sup>11</sup> (slika 2.1.). Ekstrakcija se najčešće koristi za razdvajanje i koncentriranje tvari, kada se separacija ne može provesti destilacijom, kada je niska hlapivost komponenti, za toplinski osjetljive komponente ili kad je otopljena komponenta prisutna u vrlo maloj količini<sup>10,12</sup>.



**Slika 2.1.** Shema kapljevinske ekstrakcije<sup>10</sup>

### 2.3.1. Odabir otapala

Prilikom odabira otapala potrebno je da ono zadovolji neke kriterije kao što su: dobra topljivost ključne komponente, velika selektivnost, nemješljivost između primarnog i sekundarnog otapala, jednostavna regeneracija, razlika gustoća, odgovarajuća površinska napetost, da bude dostupno, jeftino i sigurno za rad<sup>10</sup>. Selektivnost otapala je svojstvo otapala da ekstrahira samo određenu komponentu. Idealno bi bilo da otapa maksimalnu količinu željene komponente, a minimalnu količinu ostalih komponenti u smjesi.

#### *Koeficijent raspodjele*

Koeficijent raspodjele određuje omjer količina otopljene komponente u dvije kapljevite faze pri ravnotežnim uvjetima:

$$\beta = \left( \frac{Y}{X} \right)_{eq} \quad (1)$$

Ova veličina definira koliko dobro se otapa otopljena tvar u sekundarnom otapalu, veći broj od 1 pokazuje bolju topljivost u ekstraktnoj fazi. Veći broj potvrđuje dobar odabir sekundarnog otapala.

### 2.3.2. Prijenos tvari u procesu ekstrakcije

Prijenos tvari povezan je s jediničnim operacijama koje su s obzirom na fizikalne promjene podijeljene u tri osnovne skupine: mehaničke (prijenos količine gibanja), toplinske (prijenos topline) i difuzijske (prijenos stvari). Kod prijenosa tvari pokretačka sila je razlika koncentracija, a proces se odvija do postizanja ravnotežnog stanja. Vrlo često se uz proces prijenosa tvari istovremeno odvija i prijenos količine gibanja te topline.

Difuzija otopljene tvari iz jedne kapljevine u drugu je složen proces kojim upravlja molekularnim i/ili vrtložnih mehanizam prijenosa. Gustoća toka tvari proporcionalna je pokretačkoj sili koncentracije, međufaznoj površini i koeficijentu prijenosa tvari. Pokretačka sila procesa te koeficijent prijenosa u procesu kapljevinske ekstrakcije mogu se definirati preko rafinatne ili ekstraktne faze. Stoga, kada se otopljena tvar A prenosi iz rafinatne u ekstraktnu fazu, gustoća toka se definira izrazima:

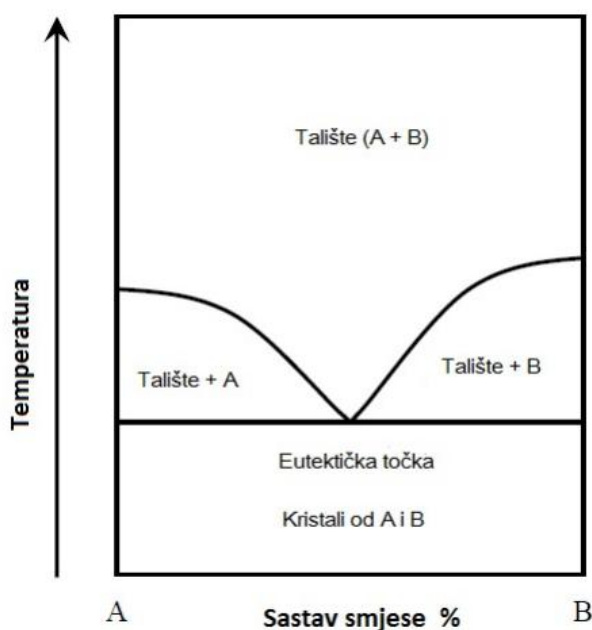
$$N_A = K_R \cdot A \cdot \Delta X \quad (2)$$

$$N_A = K_E \cdot A \cdot \Delta Y \quad (3)$$

Često je teško definirati međufaznu površinu,  $A$  koja ovisi o veličini formiranih kapi koje određuju hidrodinamički uvjeti te viskoznost kapljevine i međufazna napetost površine. U tom slučaju, moguće je definirati koeficijent kapaciteta za rafinatnu,  $K_{Ra}$ , odnosno ekstraktnu fazu,  $K_{Ea}$ .

## 2.4. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala DES (eng. *deep eutectic solvents*) su nova generacija otapala te su u početku razvili kao zamjena za ionske kapljevine. DES sustavi nastaju iz eutektičke smjese Lewisove baze i Lewisove ili Brønstedove kiseline te baze koje mogu sadržavati različite vrste kationa i aniona. Kako su istraživanja DES-a pokazala izvrstan potencijal njihove primjene u različitim područjima, daljnja istraživanja okreću se razvoju novih vrsta DES otapala, a koja su u skladu s principima zelene kemije. Karakterizira ih eutektička točka koja se nalazi na presjecištu eutektičke temperature i sastava smjese kao što je prikazano na slici 2.2.. To je najniža temperatura pri kojoj eutektičko otapalo može postojati u kapljevitostoj fazi i u njoj jednak sastav kapljevitost i krute faze<sup>15</sup>.



**Slika 2.2.** Fazni dijagram eutektičkog sustava



Smatraju se novom vrstom otapala za „zelenu“ ekstrakciju. Imaju nisku cijenu i jednostavno se pripremaju, a po fizikalno-kemijskim svojstvima slični su ionskim kapljevina. Ionske kapljevine sastoje se od kationa i kompleksnog aniona, a DES sadrži kation, anion i kompleksirajući agens. Definirane su tri vrste DES-a:

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

Tip 2: hidrat metalne soli + organska sol (npr.  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  + kolin klorid)

Tip 3: donor vodikove veze + organska sol (npr. urea + kolin klorid)<sup>15</sup>

#### **2.4.1. Primjena eutektičkih otapala**

Klasična otapala koja se koriste u različitim industrijskim procesima često su štetna i tijekom njihova korištenja potrebno je poduzimati posebne mjere opreza kako ne bi uzrokovali ekološke, ali i zdravstvene probleme kod ljudi. Većina organskih otapala štetna su za primjenu jer imaju inherentnu toksičnost i visoku hlapljivost. U posljednjih nekoliko desetljeća nastojalo se zamijeniti organska otapala otapalima koja zadovoljavaju kriterije zelene kemije. Ovaj pristup obuhvaća korištenje jednostavnih sustava za recikliranje kao što su superkritični  $CO_2$ , ionske kapljevine (IL), DES i smjese s niskim talištem. Zbog povoljnih svojstava kao što su niska hlapivost, lako i jeftina sinteza, dobra mogućnost regeneracije i mogućnost pripreme iz prirodnih komponenata, DES se, u posljednjih nekoliko godina, često primjenjuje u elektrokemiji, prilikom taloženja metalnih iona za otapanje ili obradu metala te kao sekundarno otapalu u procesima kapljevinske ekstrakcije ili izluživanja<sup>15</sup>. Primjerice, grupa Li Changping<sup>2</sup> koristila je tetrametil amonij klorid/polietilen glikol (TBAC/PEG) za uklanjanje benzotiofena (BT) iz goriva, a učinkovitosti ekstrakcije bila je 82,8% za jedan ciklus, dok je Li Huaming<sup>2</sup> grupa koristila DES kolin klorid kao katalizator za odsumporavanje goriva, čime se postigla učinkovitost do 99,1% s dodatkom  $H_2O_2$ <sup>2</sup>.

## 2.4.2. Svojstva eutektičkih otapala

### *Gustoća*

Gustoća je jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava otapala. Većina eutektičkih otapala pokazuje gustoću veću od vode. Osim o temperaturi, gustoća još ovisi o različitoj molekularnoj strukturi DES-a, omjeru organske soli i donora vodikove veze, te o sadržaju vode. Gustoća se smanjuje s povećanjem temperature i udjela vode.

### *Viskoznost*

Eutektička otapala imaju visoku viskoznosti na sobnoj temperaturi ( $> 0,1$  Pas). Visoke vrijednosti viskoznosti posljedica su prisutnosti velikog broja vodikovih veza između svake komponente, stoga je slobodni prostor među tim komponentama manji. Također, veličina iona, elektrostatke i van der Waalsove sile mogu doprinjeti visokoj viskoznosti. Viskoznost možemo smanjiti povećanjem temperature i povećanjem sadržaja vode<sup>16</sup>. Općenito, DES-ovi s niskom viskoznošću smatraju se učinkovitim ekstraktantima jer niske viskoznosti mogu potaknuti prijenos tvari ključne komponente u otopinu DES-a<sup>17</sup>.

### *Površinska napetost*

Površinska napetost je jedna od bitnih fizičkih svojstava DES-a. Procjena je nužna za rješavanje raznih industrijskih problema. Ovo svojstvo daje značajne informacije o intenzitetu interakcija u molekuli. Također, ima važnu ulogu u prijenosu tvari tijekom procesa destilacije, apsorpcije, separacije i ekstrakcije. Eksperimentalne vrijednosti za površinsku napetost DES-a su ili rijetke ili ih nema, stoga je potrebno pronaći metode predviđanja površinske napetosti DES-a. Najčešće se koriste teorijske ili empirijske metode koje se moraju ispitati te pronaći odgovarajuću metodu za predviđanje površinske napetosti. Jedna od metoda je i empirijska formula Macleod koja izražava temperaturno neovisnu vezu između površinske napetosti i gustoće kapljevine<sup>18</sup>.

$$\sigma^{1/4} = K \cdot \rho \quad (6)$$

### Međufazna površinska napetost

Međufazna napetost je mjera sila koje djeluju na granici između dvije nemješljive kapljevine. Opada s povećanjem duljine supstituirajućeg lanca kationa ili s povećanjem stupnja radikalizacije naboja u anionu. Poželjno je da smjesa ima umjerenu međufaznu napetost kako bi moglo doći do disperzije (faze koje nisu u ravnoteži) i razdvajanja faza (nakon što se faze uravnožeže)<sup>19</sup>.

$$\gamma_{DES-FCC} = \sigma_{DES} + \sigma_{FCC} - 2 \cdot \rho \cdot \sqrt{\sigma_{DES} \cdot \sigma_{FCC}} \quad (7)$$

### Polarnost

Polarnost je još jedan čimbenik koji utječe na rezultat ekstrakcije prilikom korištenja DES-a. Ovaj parametar izravno je povezan s kapacitetom eutektičkog otapala za izdvajanje ciljanih otopljenih tvari. Prema principu *slično se otapa u sličnom*, odgovarajući polaritet između DES-a i otopljene tvari može povećati topljivost otopljene tvari u DES-u i tako potaknuti ekstrakciju<sup>20</sup>.

### pH

Kiselost i bazičnost DES-a mogu utjecati na interakcije elektrostatskih i vodikovih veza između otopljene tvari i otapala, te stoga utjecati na izdvajanje otopljenih tvari iz matrice uzorka<sup>20</sup>. Za određivanje pH nevodenih otapala koristi se Hammettova jednadžba pomoću koje se određuje stupanj ionizacije indikatora u sustavu. Ako je indikator slaba kiselina Hammettova jednadžba  $H_-$  glasi:

$$H_- = pK(HI) + \log \left( \frac{[I^-]}{[HI]} \right) \quad (8)$$

gdje je  $pK(HI)$  konstanta ionizacije indikatora u vodi,  $[I^-]$  i  $[HI]$  predstavljaju molarnu koncentraciju aniona i neutralne jedinice indikatora. Što je vrijednost  $H_-$  veća, otopina je lužnatija. Ako se radi o lužnatim susatvima, Hammettova jednadžba pokazuje sklonost otopine da primi protone<sup>20</sup>.

### 2.4.3. Regeneracija DES-a

Zbog optimizacije procesa desulfurizacije s ekonomskog stajališta, regeneracija DES-a je važan korak. Najjednostavniji način uklanjanja lakohlapivih komponenti iz DES-a je isparavanje u vakuumu pomoću rotacijskog isparivača. Nakon isparavanja, analize najčešće pokazuju da su svježi i regenerirani DES iste strukture, a učinkovitost ekstrakcije ostaje konstantna nakon regeneracije<sup>21,22</sup>. Još jedan način regeneracije je taj da se DES pomiješa s vodom kako bi se uklonili ostaci benzina, potom se postupkom destilacije uklanja voda, a nakon toga se DES suši u vakuumu sušioniku. Važno je naglasiti, da su DES-ovi vrlo stabilne kemijske strukture tijekom cijelog postupka ekstrakcije i regeneracije, što može biti značajno za potencijalnu industrijsku primjenu DES-a<sup>22</sup>.

### 2.5. Milireaktori

Posljednjih desetljeća kemijski inženjeri rade na optimizaciji procesa. Zahtjevi za visokom kvalitetom proizvoda i smanjenjem otpada, povećanje energetske i drugih troškova proizvodnje, te ostali ekonomski i ekološki čimbenici prisiljavaju farmaceutsku, kemijsku i biokemijsku industriju na radikalne promjene u proizvodnji. Jedan od efikasnih načina za sveobuhvatno poboljšanje proizvodnje (smanjenje troškova i bolju kontrolu reakcije) je prelazak sa tradicionalno šaržnih procesa na kontinuirane<sup>23</sup>. Grana kemije koja se bavi tim područjem je engl. *flow chemistry*<sup>24</sup>, a odnosi se na kemijske reakcije koje se provode u protočnim sustavima, najčešće u milireaktorima<sup>25</sup>. Ovisno o promjeru kanala moguće ih je podijeliti na: nano- (1–100 nm), mikro- (100 nm–1 mm) i mili- (1–10 mm) reaktore<sup>26</sup>.

S gledišta kemijskoga reakcijskoga inženjerstva radi se o cijevnim reaktorima malih promjera. Najveća prednost milireaktora je vrlo veliki omjer međufazne površine i volumena reaktora, zbog čega je prijenos tvari i energije učinkovitiji, a broj otpadnih procesnih struja minimalan ili su posve izbjegnute u nekim slučajevima. Za provedbu procesa u milireaktorima potrebne su male količine reaktanata ili otapala, a pogodni su za procese koje su izrazito egzotermni/endotermni ili eksplozivni te zahtijevaju upotrebu otrovnih tvari. Osnovu građevnu jedinicu milireaktorskih sustava čini mreža kanala urezanih u čvrstu pločicu

načinjenu od različitih materijala, a vrsta materijala za izradu ovisi o specifičnostima reakcije koje se u njima provodi<sup>27</sup>.

### **2.5.1. Izrada milireaktora**

Materijali od kojih se mogu izraditi milireaktori su polimeri, silicij, staklo, keramika i metal kao što je nehrđajući čelik. Polimeri su postali alternativa staklu ili silikonu za izradu mikrofluidnih uređaja jer su polimerni čipovi prikladniji za masovnu proizvodnju. Zbog navedenog u posljednje vrijeme se sve više razmatra upotreba aditivne proizvodnje za izradu takvih reaktorskih sustava<sup>28</sup>.

Aditivnom proizvodnjom (eng. *Additive Manufacturing*) mogu se izraditi složene unutarnje strukture, kao i dijelovi unutar dijelova te je pogodna za izradu milikanala. Proizvodni proces započinje konstruiranjem trodimenzionalnoga modela računalnim CAD programima za modeliranje, ili digitaliziranjem prostornoga oblika već postojećega objekta trodimenzionalnim skenerima. Zatim se model pretvara u niz horizontalnih poprečnih presjeka koji se strojem za proizvodnju tvorevina otiskuju sloj po sloj do konačnog proizvoda. Uspješno se mogu izraditi prototipovi te funkcionalni dijelovi spremni za upotrebu, no brzina izrade, izbor materijala i dimenzije modela zasad su ograničeni. Najčešće se upotrebljavaju polimerni materijali, kao akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polilaktid (PLA), polietilen tereftalat s modifikacijom glikola (PETG) i polistiren visoke čvrstoće (HIPS)<sup>29</sup>.

Reaktorski sustavi mogu biti izvedeni s nekoliko ulazno/izlaznih procesnih tokova koji se spajaju/odvajaju u zajedničke/odvojene tokove. Precizne klipne pumpe osiguravaju kontinuirani dovod reaktanata<sup>30</sup>. Kemijska reakcija ili prijenos tvari odvija se na mjestu spajanja reaktanata u cijevi, ali i dalje po cijelom volumenu reaktora (u homogenim sustavima) ili na granici faza (u heterogenim sustavima). Kapljevine se u milikanale najčešće dovode spojnicama u Y- i T-obliku, a utječu na oblikovanje profila strujanja u sustavu što je posebno uočljivo kada se procesi provode u višefaznim sustavima<sup>31</sup>.

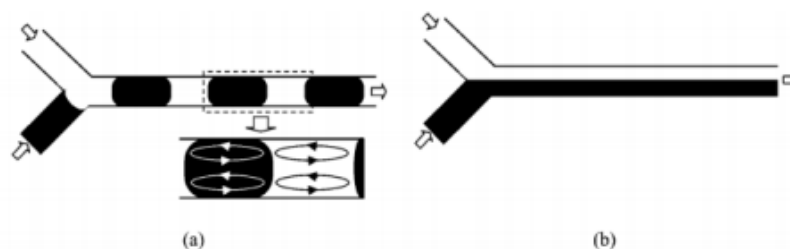
Ekstrakcija kapljevina-kapljevina, koja uključuje prijenos tvari (u slučaju fizikalne ekstrakcije) i reakciju (u slučaju reaktivne ekstrakcije) između dviju nemješljivih kapljevina, važna je tehnika razdvajanja koja se često koristi u kemijskom inženjerstvu. Učinkovitost ekstrakcije može se povećati maksimiziranjem površine na granici faza (npr. formiranjem

manjih kapljica disperzne faze) i/ili smanjenjem otpora prijenosu tvari. Upotreba milireaktora za ekstrakciju kapljevine-kapljevine je pokazala obećavajuću alternativu u odnosu na makro skalu. U milireaktorima dolazi do povećane učinkovitosti prijanjanja, te imaju izrazito veliki omjer površine prema volumenu (tj. veliki međupovršinski prostor dostupan za ekstrakciju) i malu otpornost na prijenos tvari. Omjer površine i volumena raste sa smanjenjem promjera reaktora<sup>32</sup>.

## 2.5.2. Karakterizacija toka u milireaktoru

Formiranje dvofaznog toka je jedan od najznačajnijih čimbenika koji utječu na prijenos tvari u milireaktorima. Režim toka kroz koji protječu dvije nemješljive kapljevine uglavnom se klasificira u pet različitih režima:

- *mjehurast tok*: dvofazni sustav u kojemu su kapljice (disperzna faza) raspršene u drugoj fazi (kontinuirana faza), slika 2.5.b)
- *segmentirani tok*: karakteriziran izmjeničnim strujanjem segmentiranih fragmenata dviju kapljevine<sup>32,33</sup> (slike 2.3.a, 2.4. i 2.5.d). Kod segmentiranog strujanja reakcija se odvija na međufaznoj površini segmenata, a unutar svakog segmenta odvija se konvekcija<sup>34,35</sup>
- *paralelni tok*: tok strujanja po cijeloj duljini milikanala, karakteriziran protokom fluida koji se ne miješaju. Između dviju faza dolazi do reakcije i difuzije (slike 2.3.b i 2.5.c)<sup>36</sup>



**Slika 2.3.** Dovođenje dviju kapljevine u milikanal pomoću Y-spojnice:

a) segmentirani tok, b) paralelni tok



Njime se definiraju hidrodinamički uvjeti u sustavu, a u milikanalima njegova vrijednost je vrlo mala, stoga najčešće neće doći formiranje turbulentog toka.

U mehanici fluida, kapilarni broj ( $Ca$ ) predstavlja odnos viskoznih sila i površinske napetosti koje djeluju između kapljevine i plina ili između dvije nemješljive kapljevine. Definira se kao:

$$Ca = \frac{\mu \cdot v}{\sigma} \quad (10)$$

Kapilarni broj koristi se za određivanje sila koje prevladavaju u određenom sustavu. Kad  $Ca \gg 1$ , površinske sile dominiraju nad viskoznom. Kada je  $Ca \ll 1$ , površinske sile prevladavaju nad viskoznom silama čineći viskozne sile zanemarivim.

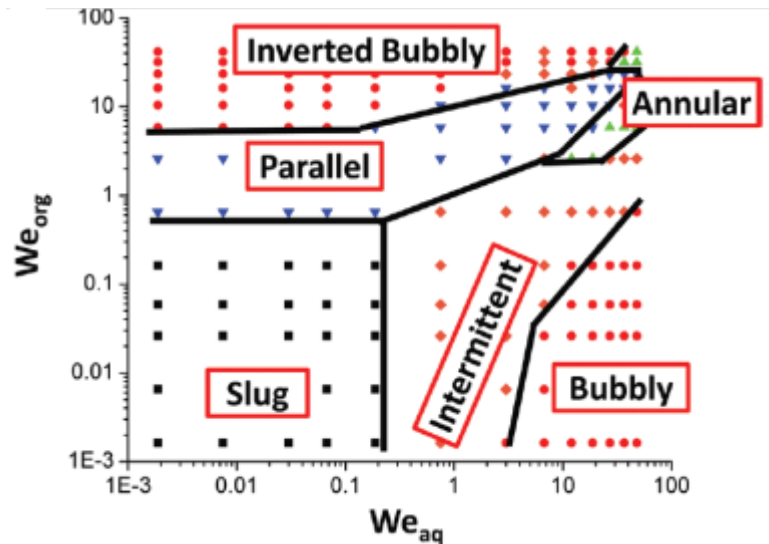
Još jedna bezdimenzijska značajka koja se često koristi u analizi strujanja fluida je Weberov broj ( $We$ ), a definira se kao<sup>37</sup>:

$$We = \frac{\rho \cdot v^2 \cdot l}{\sigma} \quad (11)$$

Weberov broj je bezdimenzijski broj koji se često koristan u analizi strujanja fluida s granicom između dva različita fluida, posebno za višefazna strujanja kod jako zakrivljenih površina. Ovaj broj daje odnos inercije fluida u i njegove površinske napetosti. Ova veličina se koristi u analizi strujanja tankih slojeva i pri formiranja kapljica i mjehurića.

Kada se izračuna  $We$  za dvije nemješljive kapljevine grafički se iz mapa oblika dvofaznog strujanja može odrediti pri kojem režimu strujanja se provodi kapljevinska ekstrakcija (slika 2.6)<sup>37</sup>.





Slika 2.6. Mapa oblika dvofaznog strujanja za dvije nemješljive kapljevine<sup>37</sup>

## 2.6. Nanosuspenzije

Nanočestice su čvrste čestice čija se veličina kreće između 1 i 100 nm<sup>38</sup>. Imaju jedinstvena svojstva, uključujući magnetska, elektrokemijska i fotonska<sup>39</sup>. Nanosuspenzije se sastoje od fluida i suspendiranih čestica nano veličine. Nanočestice su uglavnom čestice metala (Al, Cu, Fe, Au, Ag) ili metalnih oksida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>) te ugljikove nanocjevčice, a njihova uloga je povećanje koeficijenta kondukcije i konvekcije ili difuzije, omogućavajući veći prijenos topline i/ili tvari. Toplinska vodljivost nanofluida predstavlja sposobnost materijala za prijenos topline. Utvrđeno je da, 0,3% bakrenih nanočestica etilen glikola povećava toplinsku vodljivost do 40% u usporedbi s fluidom bez nanočestica<sup>40</sup>.

Brojne su prednosti nanosuspenzija: velika specifična površina, stoga je i veća površina prijenosa topline/tvari između čestica i kapljevina te visoka disperzijska stabilnost s prevladavajućim Brownovim gibanjem čestice<sup>40</sup>. Postoje dva modela na koje se autori oslanjaju, a po kojima se pretpostavlja poboljšanje prijenosa. Prvi je taj da konvekcija inducirana Brownovim gibanjem nanočestica uzrokuje pojačano miješanje i stoga povećava prijenos topline ili tvari. Druge studije smatraju da, iako je Brownovo gibanje važno, djelovanje između čestica, tj. funkcija potencijala između čestica je odgovorna za povećanje efektivne toplinske vodljivosti. Do danas se te teorije nisu uskladile<sup>41</sup>.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Cilj rada**

Cilj ovog rada je provedba kontinuirane kapljevinske ekstrakcije sumporovih, dušikovih i aromatskih spojeva (tiofena, piridina i toluena) iz modelne otopine FCC benzina u milireктору kako bi se smanjio štetan utjecaj na okoliš. Za separaciju ključnih komponenata iz smjese ispitat će se mogućnost primjene DES-ova i nanosuspenzija. Provest će se karakterizacija pripremljenih otapala DES-a, nanosuspenzija i modelne otopine. Karakterizacija uključuje određivanje viskoznosti, gustoće, polarnosti, pH, površinske napetosti, indeks loma te raspodjele veličina čestica u nanosuspenzijama. Također, istražiti će se optimalni uvjeti provedbe procesa kao što su vrsta DES-a, vrijeme zadržavanja,  $\tau$  na djelotvornost ekstrakcije, duljina kolonskog ekstraktora, promjena protoka modelne otopine i DES-a, te utjecaj nanočestica na djelotvornost uklanjanja sumporovih i dušikovih komponenti iz modelne otopine.

#### **3.2. Materijali**

##### **3.2.1. Modelna otopina**

Modelna otopina koja simulira FCC benzin pripravljena je gravimetrijskom metodom pri sobnoj temperaturi i tlaku, a sastojala se od miješanja čistih komponenti čija svojstva su prikazana u tablici 3.1., a sastav komponenti prikazan je u tablici 3.2.

**Tablica 3.1.** Karakterizacija komponenti korištenih za pripremu modelnog FCC benzina.

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

**Tablica 3.2.** Sastav modelne otopine.

Komponente	Maseni udio, %
<b>n-Heksan</b>	26
<b>n-Heptan</b>	26
<b>Isooktan</b>	26
<b>Tiofen</b>	6
<b>Piridin</b>	6
<b>Toluen</b>	10

### 3.2.2. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala pripremljena su miješanjem određenih količina donora (HBD) i akceptora vodikove veze (HBA) u okrugloj tikvici pri temperaturi od 60 °C, pri sniženom tlaku u rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10, Basic* (slika 3.1.). Priprema traje dok se ne dobije bezbojna kapljevina (oko 2 sata). U eutektičko otapalo Ch:Ma je nakon sinteze dodano 30 mas% vode kako bi se smanjila njegova viskoznost i omogućilo miješanje prilikom ekstrakcije. Komponente korištene pi sintezi otapala prikazane su u tablici 3.3.

**Tablica 3.3.** Svojstva komponenti korištenih za pripremu eutektičkih otapala.

DES	Sastav otapala		Udio vode, %	Molarni odnos	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	$\eta$ , mPa s	Proizvođač
<b>TBAB-MK-0</b>	Tetrabutilamonijev bromid	Mravlja kiselina	0	1:1	1,0772	1,7055	<i>Acros Organics, Lachner</i>
<b>ChEg-0</b>	Kolin klorid	Etilen glikol	0	1:2,5	1,1224	0,0356	<i>BDH Prolabo</i>
<b>ChMa-30</b>	Kolin klorid	Malična kiselina	30	1:1	1,191	0,0179	<i>BDH Prolabo</i>



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

### 3.2.3. Nanosuspenzije

Nanosuspenzije su pripremljene korištenjem industrijskih proizvedenih nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Aluoxid*, *Evonic*. 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. Sastav otapala, udio vode, molarni odnos, gustoća i viskoznost pripremljenih nanosuspenzija, prikazani su u tablici 4.2



**Slika 3.2.** Ultrazvučni homogenizator *Bandelin sonoplus HD 3200*

### **3.3. Karakterizacija korištenih otapala**

#### **3.3.1. Mjerenje gustoće**

Gustoća pripremljenih niskotemperaturnih eutektičkih otapala i nanosuspenzija mjerena je pomoću *Mettler toledo densitometer 30PX* (slika 3.3.).



**Slika 3.3.** *Mettler toledo densitometer 30PX* Određivanje viskoznosti.

### 3.3.2. Viskoznost

Reološka svojstva pripremljenih eutektičkih otapala i nanosuspenzija određena su na rotacijskom viskozimetru *Brookfieldovom reometru DV – III ULTRA* (slika 3.4.).



**Slika 3.4.** a) Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*, b) vreteno SC4-21

### 3.3.3. Određivanje raspodjele veličina čestica nanosuspenzija

Bilo je potrebno uspješno raspršiti nanočestice u DES-ovima, stoga je prilikom pripremanja nanosuspenzija snimljena raspodjela veličina čestica. Analiza je provedena na Institutu Ruđer Bošković na uređaju *Zetasizer Nano ZSP, Malvern* (slika 3.5.)



**Slika 3.5.** *Zetasizer Nano ZSP, Malvern*

### 3.3.4. Određivanje indeksa loma

Korišten je refraktometar *Optech Abbe Model RMI* (slika 3.6.).



**Slika 3.6.** *Optech Abbe Model RMI* refraktometar pH vrijednost i električna vodljivost.

### 3.3.5. pH vrijednost i električna vodljivost DES-a

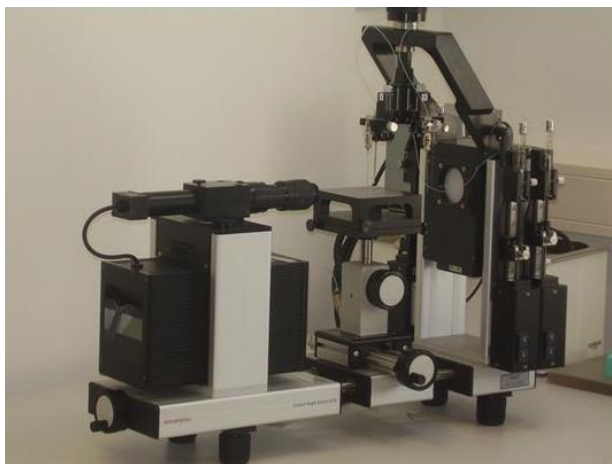
pH vrijednost DES-a i nanosuspenzija određivana su pomoću *WTW InoLab pH/Cond 740 elektroda: SenTix 81* (slika 3.7.a), dok je električna vodljivost određivana pomoću *WTW InoLab pH/Cond 740 elektroda: WTW Tetracon 325* (slika 3.7.b)



**Slika 3.7.** a) pH elektroda SenTix 81, b) konduktometrijska elektroda WTW Tetracon 325.

### 3.3.6. Površinska napetost

Korišten je goniometar *OCA 20*, *DataPhysics Instruments* (slika 3.8.).



**Slika 3.8.** Uređaj za određivanje kontaktnog kuta, goniometar OCA 20  
(DataPhysics Instruments GmbH).

### 3.3.7. Polarnost

Polarnost je određivana na UV VIS spektrofotometar, *Shimadzu UV-128* (slika 3.9.)



**Slika 3.9.** UV VIS spektrofotometar, *Shimadzu UV-128*.



### 3.4. Provedba ekstrakcije u milireктору

Tijekom provedbe ekstrakcije korišten je milireaktor sa spojnicom „Y“ oblika. FCC i DES su se kontinuirano dovodili u reaktor pomoću preciznih pumpi. Pokusi su provedeni za različite volumne protoke i na različitim duljinama reaktora. U tablici 3.4. prikazana je karakterizacija milireaktora.

**Tablica 3.4.** Karakterizacija milireaktora

Polimerni materijal	PLA
$L$ , cm	30, 50 i 90
$\phi$ , mm	2,5
$V$ , $\mu\text{l min}^{-1}$	100, 200, 400, 600, 800, 1000

### 3.5. Određivanje sastava koncentracija plinkom kromatografijom

Maseni udjeli svih prisutnih spojeva u modelnoj otopini i rafinantnim fazama nakon provedene ekstrakcije u milireктору određeni su metodom plinske kromatografije na plinskom kromatografu *Shimatzu GC 2014* (slika 3.10.). 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.



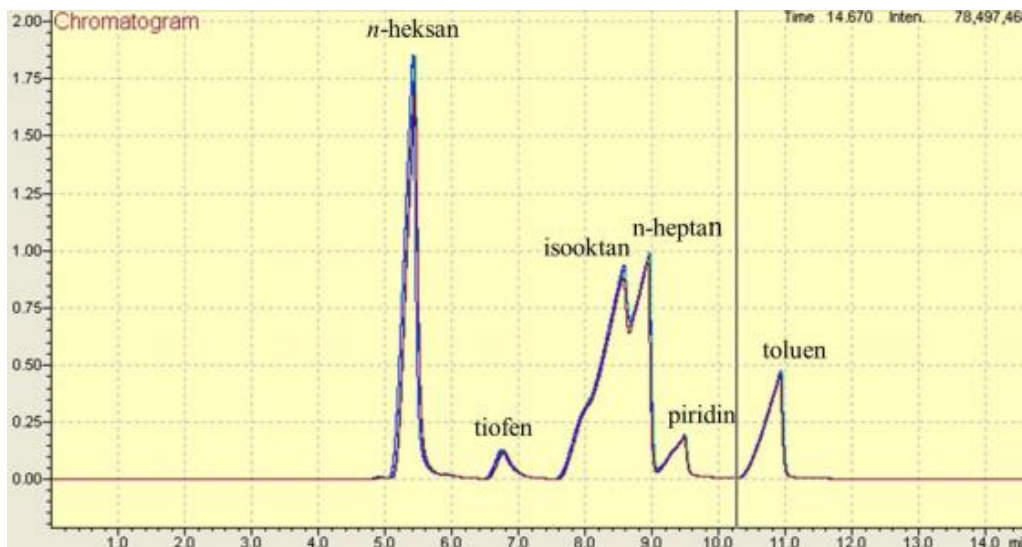
**Slika 3.10.** Plinski kromatograf *Shimatzu GC 2014*

**Tablica 3.5.** Programski parametri plinskog kromatografa.

Inertni plin	N <sub>2</sub> /zrak
<b>Protok</b>	2,5 mL/min
<b>Temperatura detektora</b>	250°C
<b>Temperatura injektora</b>	100°C
<b>Režim zagrijavanja</b>	40-70°C (3°C/min) 70-120 °C (30°C/min)
<b>Vrijeme analize</b>	15 minuta

## 4. REZULTATI

### 4.1. Karakterizacija modelne otopine, eutektičkih otapala i nanosuspenzija



Slika 4.1. Kromatogram modelne otopine

Tablica 4.1. Gustoća i viskoznost modelne otopine.

	$\rho$ , $\text{gcm}^{-3}$	$\eta$ , Pas
Modelna otopina	0,720	$4,56 \cdot 10^{-4}$

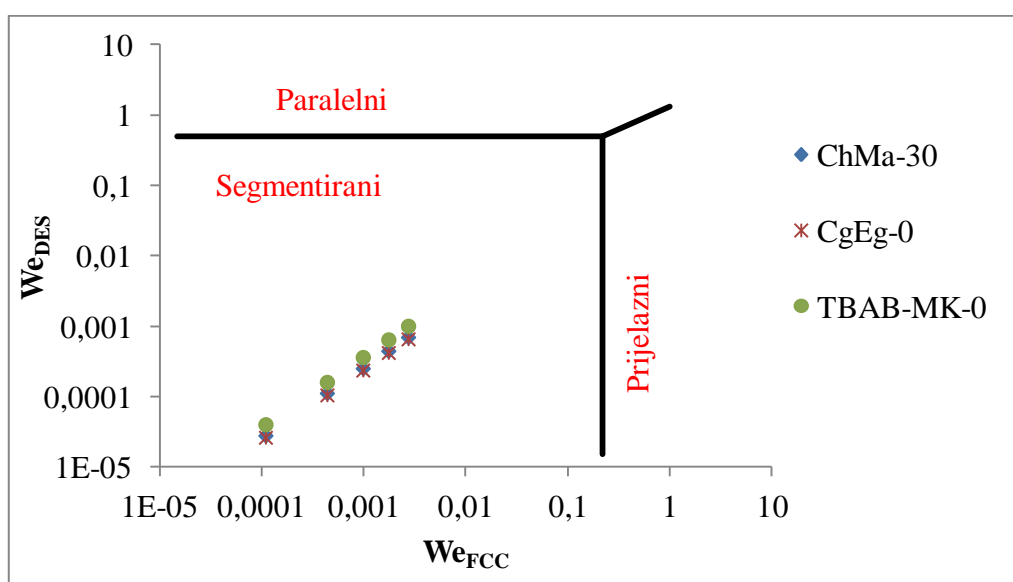
Tablica 4.2. Fizikalno-kemijske karakteristike eutektičkih otapala i nanosuspenzija.

	Otapalo	Maseni udio vode, %	Molarni odnos	$\rho$ , $\text{gcm}^{-3}$	$\eta$ , Pas	$\kappa$ , $\text{mScm}^{-1}$	pH	$E_{NR}$ (kcal/mol)	$\sigma$ , mN/m
DES	Ch-Ma-30	30	1:1	1,191	0,0179	19,21	0,67	49,52	50,25
	Ch-Eg-0	0	1:2,5	1,122	0,0356	8,08	8,50	51,24	56,41
	TBAB-MK-0	0	1:1	1,077	1,7055	0,213	0,94	51,22	38,53
NS	Ch-Ma-30	30	1:1	1,195	0,0190	19,08	0,91		47,44
	Ch-Eg-0	0	1:2,5	1,125	0,0483	8,73	8,16		55,74
	TBAB-MK-0	0	1:1	1,078	1,7140	0,25	1,36		37,28

## 4.2. Karakterizacija toka u milireaktorima

Tablica 4.3. Weberov broj za DES na različitim protocima.

	V=200 $\mu\text{l min}^{-1}$	V=400 $\mu\text{l min}^{-1}$	V=600 $\mu\text{l min}^{-1}$	V=800 $\mu\text{l min}^{-1}$	V=1000 $\mu\text{l min}^{-1}$
<b>FCC</b>	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$9,83 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$
<b>ChMa-30</b>	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$
<b>CgEg-0</b>	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$4,21 \cdot 10^{-4}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$
<b>TBAB-MK-0</b>	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$

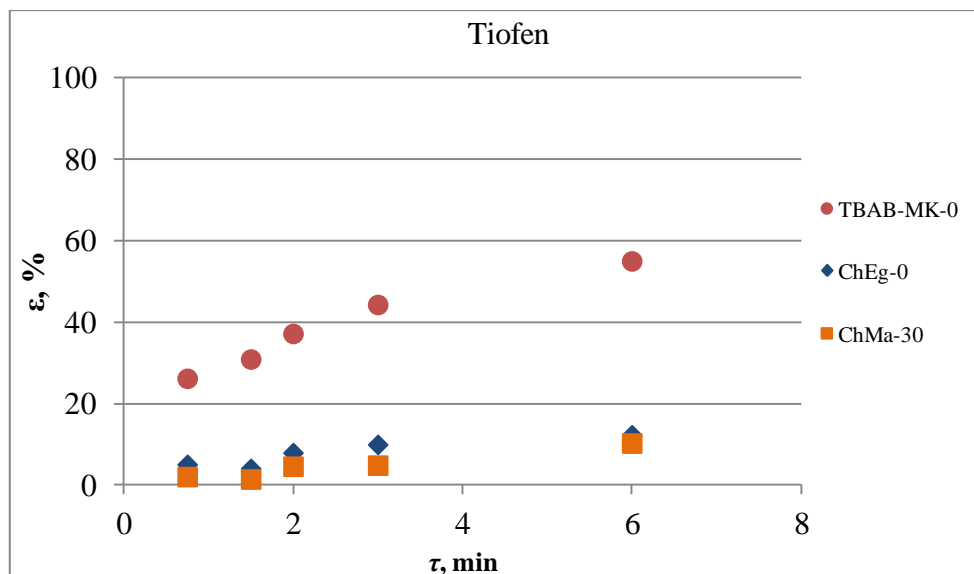


Slika 4.2. Grafički prikaz ovisnosti Weberovog broja DES-a i FCC-a.

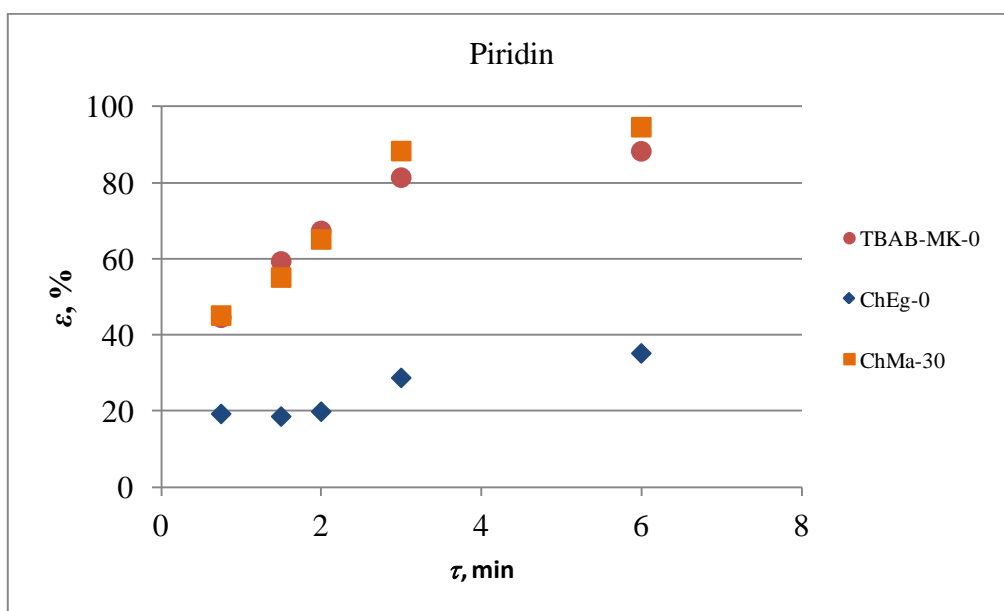
Tablica 4.4. Vrijednosti Reynoldsovog, kapilarnog i Weberovog broja za DES i NS za volumni protok od  $200 \mu\text{l min}^{-1}$

	We	Ca	Re
<b>FCC</b>	$1,09 \cdot 10^{-4}$		2,68
<b>ChMa-30</b>	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$6,84 \cdot 10^{-2}$
<b>CgEg-0</b>	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$
<b>TBAB-MK-0</b>	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-1}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$
<b>NS ChMa-30</b>	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$6,46 \cdot 10^{-2}$
<b>NS CgEg-0</b>	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$
<b>NS TBAB-MK-0</b>	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-1}$	$7,14 \cdot 10^{-4}$

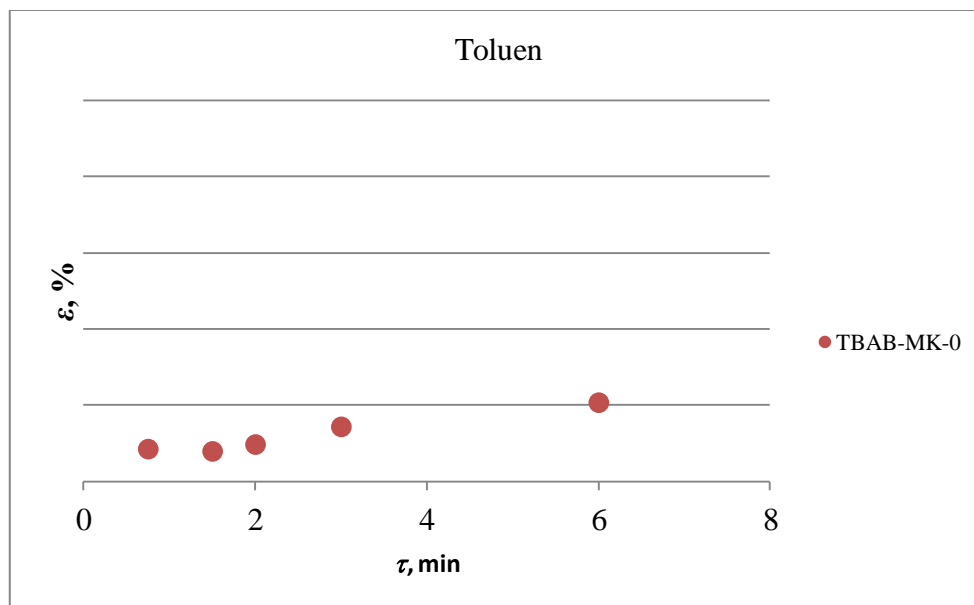
### 4.3. Utjecaj sekundarnog otapala na učinkovitost pročišćavanja FCC benzina



Slika 4.3. Djelotvornost uklanjanja tiofena pomoću DES-a TBAB-MK-0, ChEg-0 i ChMa-30 u ovisnosti o vremenu zadržavanja



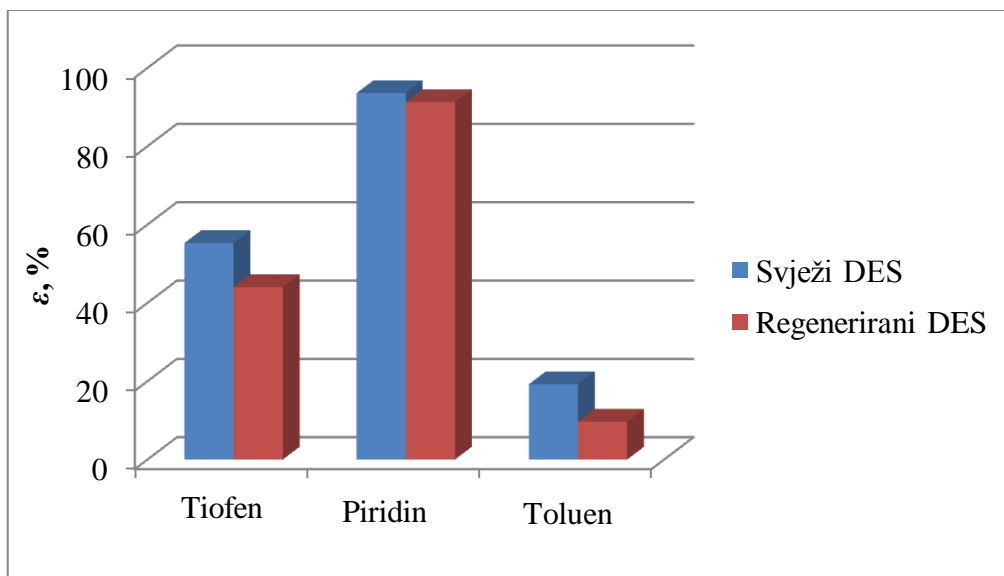
Slika 4.4. Djelotvornost uklanjanja piridina pomoću DES-a TBAB-MK-0, ChEg-0 i ChMa-30 u ovisnosti o vremenu zadržavanja



**Slika 4.5.** Djelotvornost uklanjanja toluena pomoću DES-a TBAB-MK-0 u ovisnosti o vremenu zadržavanja

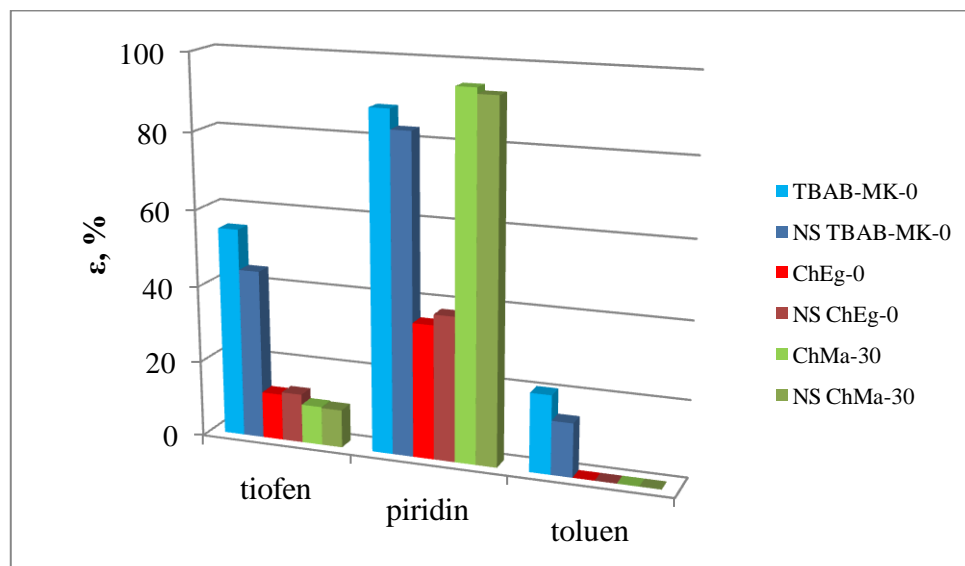
**Tablica 4.5.** Koeficijent raspodjele za volumni protok  $100 \mu\text{l min}^{-1}$  za DES TBAB-MK-0.

	β, koeficijent raspodjele
<b>tiofen</b>	2,36
<b>piridin</b>	18,87
<b>toluen</b>	0,34



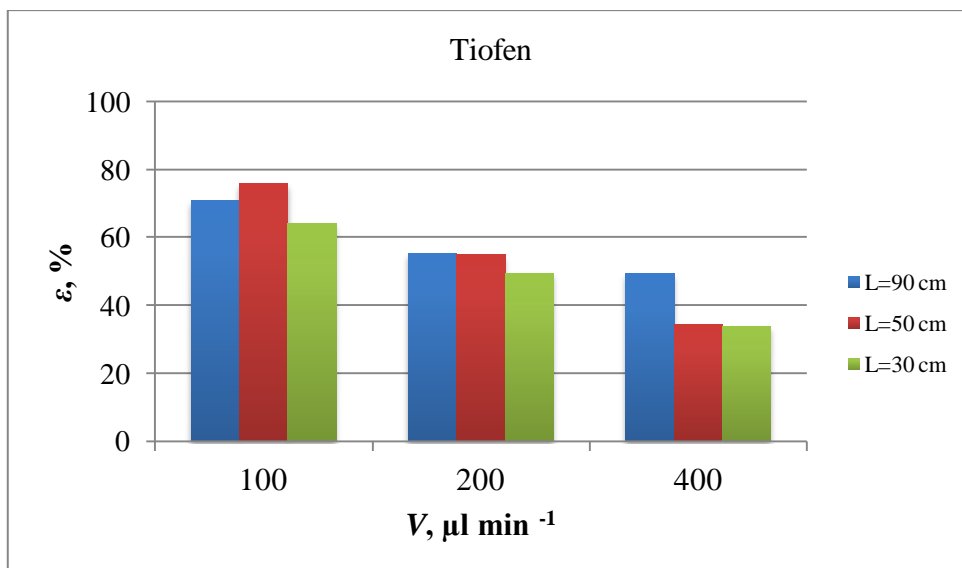
**Slika 4.6.** Usporedba djelotvornosti svježeg i regeneriranog DES-a prilikom uklanjanja tiofena, piridina i toluena

#### 4.4. Utjecaj nanofluida na ekstrakciju

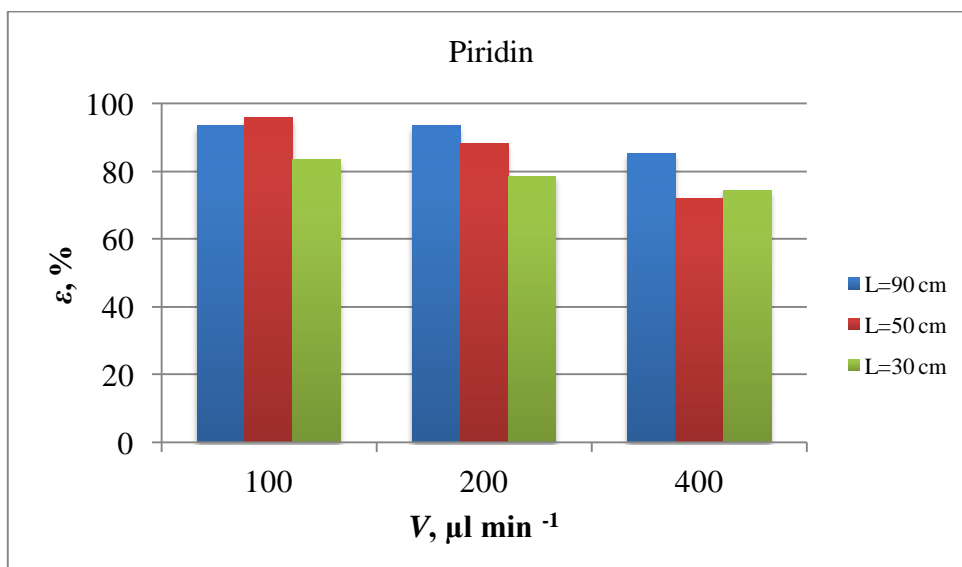


**Slika 4.7.** Prikaz djelotvornosti uklanjanja tiofena, piridina i toluena pomoću eutektičkih otapala i nanosuspenzija

#### 4.5. Određivanje optimalnih uvjeta ekstrakcije

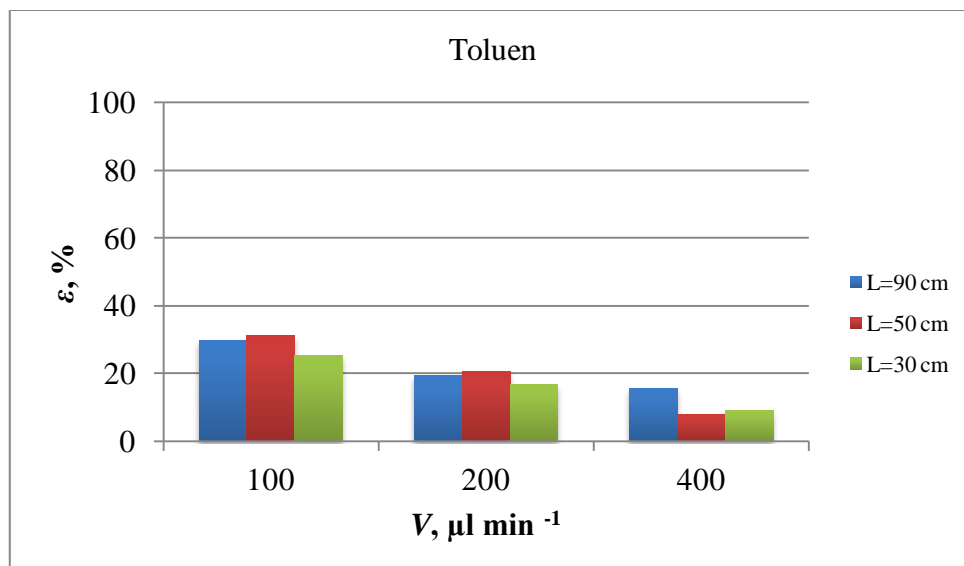


**Slika 4.8.** Uklanjanje tiofena eutektičkim otapalom TBAB-MK-0 u ovisnosti o duljini reaktora



**Slika 4.9.** Uklanjanje piridina eutektičkim otapalom TBAB-MK-0 u ovisnosti o duljini reaktora





**Slika 4.10.** Uklanjanje toluena eutektičkim otapalom TBAB-MK-0 u ovisnosti o duljini reaktora

## 5. RASPRAVA

Modelne otopine najčešće su dvokomponentne, od kojih jedna komponenta predstavlja dušikove, sumporove ili aromatske spojeve, a druga je netopiva u otapalu (DES-u)<sup>42</sup>. U ovom radu odabrana je višekomponentna modelna otopina sastava prikazanog u tablici 3.1., a kromatogram je prikazan na slici 4.1. Preko površina ispod pojedinih pikova se može odrediti maseni udio, odnosno koncentracija komponenti koje čine smjesu.

Za optimiranje procesa kapljevinske ekstrakcije potrebno je odrediti fizikalno-kemijska svojstva modelne otopine, DES-a i nanosuspenzija. Razlika gustoća između dvije nemješljive faze nakon ekstrakcije mora iznositi više od  $0,05 \text{ gcm}^{-3}$  ako faze želimo separirati<sup>43</sup>. Iz tablice 4.1. i 4.2. možemo usporediti gustoću modelne otopine s DES-om i nanosuspenzijama. Vidi se da DES i NS imaju veću gustoću od modelne otopine što odgovara zahtjevu o razlici gustoća. Nakon ekstrakcije, primarno i sekundarno otapalo bilo je lako separirati.

Određene su viskoznosti modelne otopine, eutektičkih otapala i nanosuspenzija na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Iz tablice 4.1. može se vidjeti da modelna otopina ima dva puta manju viskoznost od viskoznosti vode ( $0,001 \text{ Pas}$ ), dok su viskoznosti eutektičkih otapala i nanosuspenzija veće od modelne otopine (tablica 4.2.). Da bi se smanjila viskoznost eutektičkog otapala ChMa, koja je izuzetno visoka, u otapalo je dodano  $30 \text{ mas\%}$  vode. Bez dodatka vode ne bi bilo moguće koristiti ovaj DES za ekstrakciju u milireaktoru. Za proces ekstrakcije pogodnije je koristiti otapala s nižom viskoznosti jer se lakše dispergiraju i osiguravaju veću međufaznu površinu za izmjenu tvari. Najmanju viskoznost ima DES ChMa-30, a najveću TBAB-MK-0. Gustoće i viskoznosti svih pripremljenih nanosuspenzija su nešto veće od njihovih baznih kapljevina, dok se napetost površine smanjuje dodatkom nanočestica u DES.

Izmjerene su pH vrijednosti DES-a i NS i može se vidjeti da su sva otapala kisela, osim ChEg-0 koji je blago lužnat. ChMa-30 ima nisku pH vrijednost i smatra se potencijalno korozivnim za opremu, no ispitivanja su ipak provedena jer je pokazao veliku djelotvornost uklanjanja piridina.

Za sva otapala i uvjete provedbe ekstrakcije određen je Weberov broj te je u mapi dvofaznog strujanja određen režim strujanja. Određeni režim strujanja je segmentirani tok što je u skladu s vizualnim opažanjima tijekom provedbe eksperimenta (slike 4.2. i 2.4.).

Kapilarni broj definira veličinu formiranih kapi ili segmenata, što je kapilarni broj veći, nastaju sitnije kapi ili manji segmenti. Najveći kapilarni broj ima DES formiran od tetrabutlamonijevog bromida i mravlje kiseline. Sve vrijednosti kapilarnog broja, manje su od 1 (tablica 4.4.), pa se može zaključiti da pri strujanju fluida u milikanalima, prevladavaju površinske sile nad viskozima. Vrijednosti Reynoldsovog broja za sva sekundarna otapala su također manja od 1, što se slaže sa drugim literaturnim navodima koji su ispitivali režime strujanja u milireaktorima.

Ispitan je utjecaj sekundarnog otapala na učinkovitost uklanjanja tiofena, piridina i toluena iz modelne otopine procesom kontinuirane ekstrakcije korištenjem eutektičkih otapala (ChMa-30, TBAB-MK-0 i ChEg-0) i nanosuspenzija (ChMa-30 i ChEg-0) u milireaktoru. Najveća djelotvornost uklanjanja tiofena postignuta je s TBAB-MK-0 od 54,8 % (slika 4.3.), piridina od 94,5 % postignuta je s eutektičkim otapalom ChMa-30 (slika 4.4.), a toluen se jedino može ukloniti s TBAB-MK-0 uz djelotvornost od 20,5 % (slika 4.5.). DES koji je hidrofoban i ima najmanju polarnost daleko najbolje uklanja tiofen, ali i toluen.

Također je ispitan utjecaj nanofluida na učinkovitost ekstrakcije. Na slici 4.7. prikazana je usporedba uklanjanja tiofena, piridina i toluena s eutektičkim otapalom i nanosuspenzijama. Može se vidjeti da je djelotvornost uklanjanja tiofena s NS TBAB-MK-0 44,3 %, piridina s NS ChMa-30 92,9 % i toluena s NS TBAB-MK-0 14,0 %. Na temelju toga može se zaključiti da poboljšanje s nanosuspenzijama nije postignuto. Mogući razlog je veliki broj komponenata u sustavu koje onemogućuju da uslijed Brownovog gibanja dođe do poboljšanja prijenosa tvari do kojeg dolazi u drugim sustavima.

Nadalje, ispitan je utjecaj volumnog protoka i duljine reaktora na uklanjanje spojeva iz FCC benzina. Ekstrakcija se provodila pri protocima od 100, 200 i 400  $\mu\text{l min}^{-1}$  kroz reaktore duljine 30, 50 i 90 cm. Djelotvornost uklanjanja sva tri spoja najveća je pri najmanjem protoku od 100  $\mu\text{l min}^{-1}$  što je bilo i očekivano jer je pri najmanjem protoku najduže vrijeme zadržavanja. U tim uvjetima postignuto je ravnotežno stanje te se iz dobivenih koncentracija odredila selektivnost ekstrakcije piridina, toluena i tiofena za DES TBAB-MK-0, tablica 4.5. Najveći koeficijent raspodjele dobiven je za piridin koji se gotovo u potpunosti ukloni iz modelnog goriva, a selektivnost manja od 1 dobivena je za toluen koji se zbog stabilne građe teško uklanja.

Reaktor duljine 50 cm se pokazao najbolji za ekstrakciju sva tri spoja. Uklonjeno je 75,7 % tiofena (slika 4.8.), 96,1 % piridina ( slika 4.9.) i 31,0 % toluena ( slika 4.10.).

Nakon provedene ekstrakcije otapalo je potrebno regenerirati. Na slici 4.6. prikazana je usporedba djelotvornosti ekstrakcije tiofena, piridina i toluena sa svježim i regeneriranim DES-om. Vidi se da svježi DES ima nešto veću djelotvornost, no razlike su vrlo male. Ovo je očekivano jer se iz DES-a uklanjaju lako hlapive komponente u vakuum isparivaču na relativno niskim temperaturama, na kojima su DES-ovi stabilni.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala ChEg-0, ChMa-30 i TBAB-MK-0 i njihovih nanosuspenzija ChEg-0+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ChMa-30+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TBAB-MK-0+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao selektivnih otapala prilikom ekstrakcije piridina, toluena i tiofena iz modelne otopine benzina u kontinuiranom milireaktoru.

- Prevladavaju površinske sile nad viskozima.
- DES TBAB-MK-0 pokazao se kao najbolje otapalo za pročišćavanje modelne otopine FCC benzina.
- Najveća djelotvornost uklanjanja tiofena postignuta je s DES-om TBAB-MK-0 od 54,8 %
- Najveća djelotvornost uklanjanja piridina postignuta je s DES-om ChMa-30 od 94,5 %
- Toluena se jedino može ukloniti pomoću DES-a TBAB-MK-0 uz djelotvornost od 20,5 %
- Za najdulje vrijeme zadržavanja postignuta je najveća djelotvornost ( $\tau = 6$  minuta)
- Poboljšanje s nanosuspenzijama nije postignuto.
- Korištenje milireaktora pokazalo se kao učinkovito rješenje pročišćavanja modelne otopine FCC benzina.

## 7. POPIS SIMBOLA

$\beta$  - koeficijent raspodjele, -

$N_A$  – gustoća toka, -

$\sigma$  – površinska napetost, N/m

$\rho$  – gustoća, kg/m<sup>3</sup>

$\gamma$ - međupovršinska napetost, N/m

$\varphi$ - parametar interakcije, -

$H_-$  - Hammettova jednažba, -

$Re$ - Reynoldsov broj

$v$ - najveća brzina strujanja fluida, m/s

$L$  – duljina cijevi, m

$\mu$  - dinamička viskoznost fluida, Pa·s

$Ca$  - kapilarni broj, -

$We$  - Weberov broj, -

$l$  – dijametar kapljice, m

## 8. LITERATURA

1. Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić, Goriva i maziva, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012, 18-19.
2. L. Sun, Z. Zhu, T. Su, W. Liao, D. Hao, Y. Chen, Y. Zhao, W. Ren, H. Ge, H. Lu, Novel Acidic Eutectic Mixture as Peroxidase Mimetics for Oxidative Desulfurization of Model Diesel, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 3.
3. M. A. Betiha , A. M. Rabie, H. S. Ahmed , A. A. Abdelrahman , M. F. El-Shahat, Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives, Egyptian Journal of Petroleum, 2017, 2-3.
4. R. Joskić, D. Margeta, K. Sertić-Bionda, Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva vodikovim peroksidom, Hrčak, **53** (1), 2014, 2-10.
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrodenitrogenation>, PRISTUP: 19. svibnja 2019.
6. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrodesulfurization>, PRISTUP: 19. svibnja 2019.
7. X. Wang, W. Jiang, W. Zhu, H. Li, S. Yin, Y. Chang , H. Li, A simple and cost effective extractive desulfurization process with novel deep eutectic solvents, J. Name, 2013, 1-2.
8. J. G. Speight, The Refinery of the Future, Chapter 8 - Hydrotreating and Desulfurization, Elsevier Science, 2011, 237-273.
9. S. C. Cunha, J. O. Fernandes, Extraction techniques with deep eutectic solvents, Trends in Analytical Chemistry, **105**, 2018, 225-239.
10. A. Sander, Toplinsko procesno inženjerstvo (nastavni tekstovi), Sveučilite u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, 2007.
11. <http://www.thermopedia.com/content/752/> PRISTUP: 10. rujna 2019.
12. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ekstrakcija> PRISTUP: 19. svibnja 2019.
13. N. Miložič, M. Lubej, U. Novak, P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, Evaluation of Diffusion Coefficient Determination using a Microfluidic Device, Chem. Biochem. Eng. Q., **28** (2), 2014, 215–223.
14. A. Glasnović, A. Sander, Prijenos tvari i energije (interna skripta), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.
15. V. Fisher, Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures, University Regensburg, 2015.

16. Q. Zhang, K. O. Vigier, S. Royer , F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2012, 7114-7115.
17. M. Xu, L. Ran, N. Chen, X. Fan, D. Ren , L. Yi, Polarity-dependent extraction of flavonoids from citrus peel waste using a tailor-made deep eutectic solvent, *Food Chemistry*, **297**, 2019.
18. K. Shahbaz, F.S. Mjalli , M.A. Hashima, I.M. AlNashef, Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria*, **319**, 2012, 48–54.
19. H. Rodriguez, A. Arce, A. Soto, Liquid-liquid interfacial tension of equilibrated mixtures of ionic liquids and hydrocarbons, Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, **55** (8), 2012, 1519-1524.
20. Q. Zhang, K. O. Vigier, S. Royer , F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2012, 7116.
21. S. E. E. Warrag, Capturing impurities from oil and gas using deep eutectic solvents, Eindhoven, 2018.
22. C. Shu, T. Sun , Extractive desulfurization of gasoline with tetrabutyl ammonium chloride -based deep eutectic solvents, *Separation Science and Technology*, 2016.
23. Slavnić Danijela S., Bugarski Branko M., Nikačević Nikola M., Hemijski reaktori sa oscilirajućim tokom fluida, *Hem. Ind.*, **68** (3), 2014, 363-379.
24. M. Movsisyan, E. I. P. Delbeke, J. K. E. T. Berton, C. Battilocchio, S. V. Ley, C. V. Stevens, Taming hazardous chemistry by continuous flow technology, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 2016, 4892-4928.
25. J. Némethné-Sóvágó, M. Bene, Microreactor: A new concept for chemical synthesis and technological feasibility, *Mater. Sci.Eng.*, **39**, 2014, 89-101.
26. P. J. Kitson, M. H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, *Lab Chip*, **12**, 2012, 3267 -3268.
27. A. Šalić, B. Zelić, Mikroreaktori- prenosiva postojenja za proizvodnju biodizelskog goriva, *Goriva i maziva*, **50** (2), 2011, 85-110.
28. Roy S., C. Y. Yue, S. S. Venkatramanc, L. L. Ma, Low-temperature (below T<sub>g</sub>) thermal bonding of COC microfluidic devices using UV photografted HEMA-modified substrates: high strength, stable hydrophilic, biocompatible surfaces, *J. Mater. Chem.*, **21**(38), 2011, 15031.
29. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979> PRISTUP: 20. kolovoz 2019.



30. P. J. Nieuwland, K. Koch, J. C. M. van Hest, F. Rutjes, Flow markers in microreactors: a generally applicable chromatographic method for monitoring flow rates during reactions, *Open Chem. Eng. J.*, **4**, 2010, 61-67.
31. I. Kobayashi, M. Nakajima, Generation and multiphase flow of emulsions in microchannels, *Micro Process. Eng.*, **5**, 2008, 149-171.
32. Susanti, J. G. M. Winkelman, B. Schuur, H. J. Heeres, J. Yue, Lactic Acid Extraction and Mass Transfer Characteristics in Slug Flow Capillary Microreactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55** (16), 2016, 4691-4702.
33. A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek i B. Zelić, Mikroreaktori, *Kem. Ind.*, **59** (5), 2010, 227–248.
34. L. Yang, M. J. Nieves-Remachaa, K. F. Jensen, Simulations and Analysis of Multiphase Transport and Reaction in Segmented Flow Microreactors, *Chem. Eng. Sci.*, 2016.
35. A. Vansteene, J.-P. Jasmin, L. A. Amhad, S. Cavadias, G. Cote, C. Mariet, Liquid-liquid extraction in microsystems: establish segmented flows to optimize mass transfer, Pariz, 2017.
36. A. Rahul, M.S. Giri Nandagopal, N. Sreekumar, S. Rangabhashiyam, N. Selvaraju, Liquid-liquid Slug Flow in a Microchannel Reactor and its Mass Transfer Properties - A Review, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, **9** (3), 2014, 207-223.
37. J. Jovanović, E. V. Rebrov, T. A. (Xander) Nijhuis, M. T. Kreutzer, V. Hessel, J. C. Schouten, LiquidLiquid Flow in a Capillary Microreactor: Hydrodynamic Flow Patterns and Extraction Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2012, 1015–1026.
38. X. Feng, D. W. Johnson, Mass transfer in SiO<sub>2</sub> nanofluids: A case against purported nanoparticle convection effects, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **55**, 2012, 3447–3453.
39. Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2012, 7108–7146.
40. R. Saidur, K.Y. Leong, H.A. Mohammad, A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 2011, 1646–1668.
41. S. Krishnamurthy, P. Bhattacharya, P. E. Phelan, Enhanced Mass Transport in Nanofluids, *Nano Lett.*, **6** (3), 2006.

42. M. Francisco, A. Arce, A. Soto: Ionic liquids on desulfurozation of oil fuels, *Fluid Phase Equilibria*, **294**, 2010, 39-48.
43. B. Grinbaum: An integrated method for development and scaling up of extraction processes, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, **15**, 2002, 1-87.

## 9. ŽIVOTOPIS

Petra Kolesarić [REDACTED] U Bjelovaru završava I. osnovu školu nakon koje upisuje srednju Medicinsku školu u Bjelovaru, smjer zdravstveno laboratorijski tehničar. Poslije srednje škole upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo. Tijekom studiranja bila je demonstrator na laboratorijskim vježbama na Zavodu za industrijsku ekologiju u sklopu kolegija Mikrobiologija i Zaštita okoliša. 2017. godine završava preddiplomski studij obranom završnog rada „Katalitička oksidacija toluena na dopiranim CeO<sub>2</sub> praškastim katalizatorima“ pod mentorstvom prof.dr.sc. Vesni Tomašić. Iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo.