Ekstrakcija S- i N-spojeva iz smjese ugljikovodika pomoću eutektičkih otapala

Žužić, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:536420

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Žužić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI

Maja Žužić

EKSTRAKCIJA S- I N-SPOJEVA IZ SMJESE UGLJIKOVODIKA POMOĆU EUTEKTIČKIH OTAPALA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Aleksandra Sander , prof.dr.sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Aleksandra Sander

2. izv.prof.dr.sc. Jasna Prlić Kardum

3. prof.dr.sc.Marko Rogošić

Zagreb , srpanj 2015.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, akademske godine 2014./2015.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Aleksandri Sander na pruženoj prilici da učim i radim pod njezinim mentorstvom, na strpljivom pristupu, stručnim savjetima i sugestijama pri izradi ovoga rada.

Zahvaljujem se obitelji, prijateljima, dekanatu i profesorima koji su mi pomogli i time olakšali studiranje te bili podrška.

Posebna zahvala Božidaru koji je bio neizmjerna podrška i time sve učinio lakšim.

SAŽETAK

Desulfurizacija i denitrifikacija motornih benzina i dieselskih goriva jedan su od većih problema naftno-petrokemijske industrije. U današnje vrijeme sve više znanstvenika bavi se istraživanjem mogućnosti adaptacije postojećih ili razvojem novih procesa. Posebno je zanimljiva kapljevinska ekstrakcija pomoću ekološki prihvatljivih otapala jer se provodi pri blagim radnim uvjetima. Ranije su se kao selektivno otapalo koristile ionske kapljevina,a u današnje vrijeme sve se više istraživanja provodi s eutektičkim smjesama. I ionske kapljevine i eutektičke smjese zadovoljavaju uvjete koji su potrebni za postizanje željenih rezultata. To se prvenstveno odnosi na njihovu nehlapivost,veliku selektivnost i veliku brzinu prijenosa tvari. U ovom je radu istražena mogućnost primjene eutektičke smjese kolin klorid/glicerol kao selektivnog otapala u procesu separacije smjese tiofena ili piridina i n-heksana kapljevinskom ekstrakcijom. Iz dobivenih podataka vidimo da je kolin klorid/glicerol jako selektivno otapalo za piridin i tiofen iz smjesa s n-heksanom i da efikasnost ekstrakcije raste porastom solvent odnosa i koncentracije otopljene tvari. Također, vidljivo je da je kolin klorid/glicerol učinkovitiji kod procesa denitrifikacije nego li kod procesa desulfurizacije.

Ključne riječi : denitrifikacija, desulfurizacija, eutektička smjesa, kapljevinska ekstrakcija

ABSTRACT

Desulfurization and denitrification of petrol and diesel fuels is one of the major problems in the oil and petrochemical industry. Nowadays, more and more scientists are researching the possibilities of adapting the existing processes or developing new ones. Liquid extraction with the use of environmentally friendly solvents is particularly interesting because it is carried out in mild conditions. As selective solvent, ionic liquids were used before, but today more and more, the focus is set on eutectic mixtures. Both ionic liquids and eutectic mixture meet the required conditions to achieve the desired results. This primarily refers to their non-volatility, high selectivity and high mass transfer rates. In this study, the use of eutectic mixture of choline chloride/ glycerol as the selective solvent in the process for separating a mixture of thiophene or pyridine and n-hexane by liquid extraction has been researched. The obtained data shows that choline chloride / glycerol is a very selective solvent for pyridine and thiophene extraction from the mixture with n-hexane and that the efficiency of extraction increases with the increase of solvent ratio and concentration of the solute. Also, it is evident that choline chloride / glycerol is more effective in the process of denitrification than in the desulfurization process.

Key words : deep eutectic solvents, denitrification, desulfurization, liquid extraction

Sadržaj str.

1. UVOD 1

2.TEORIJSKI DIO 3

2.1. Sumporovi spojevi u tekućim gorivima 3

2.1.1. Desulfurizacija 3

2.1.2. Hidrodesulfurizacija (HDS proces) 4

2.1.3. Alternativni procesi desulfurizacije 6

2.2. Dušikovi spojevi u tekućim gorivima 8

2.2.1. Denitrifikacija 9

2.3. Ekstrakcija 11

2.3.1. Odabir radnih uvjeta 13

2.3.2. Odabir otapala 14

2.4. Otapala 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. Cilj rada 17

3.2. Kemikalije 17

3.3. Sinteza kolin klorid/glicerola 17

3.4. Mjerenje gustoće i viskoznosti 18

3.5. Mjerenje koncentracije 18

3.6. Određivanje veznih linija 19

3.7. Ekstrakcija 20

4. REZULTATI 21

4.1. Gustoća i viskoznost 21

4.2. Trokutni dijagrami 22

4.3. Koeficijent raspodjele 24

4.4. Efikasnost ekstrakcije 25

5. RASPRAVA 26

6. ZAKLJUČAK 28
7. POPIS SIMBOLA 29
8. LITERATURA 30
9. PRILOZI 32
10. ŽIVOTOPIS 33

1. UVOD

Sve stroži propisi o zaštiti okoliša zahtijevaju sve veću kvalitetu i čistoću naftnih goriva, posebice motornih benzina i dieselskih goriva. Kao najvažniji zadatak u proizvodnji i primjeni tih goriva nameće se smanjenje sadržaja ekološki štetnih spojeva, što se ponajprije odnosi na spojeve sumpora i spojeve dušika. Za navedene spojeve doneseni su strogi propisi o najvišoj dopuštenoj količini u gorivima.[Prilog 1] Sadašnje EU ograničenje količine sumpora u motornim gorivima iznosi 10 mg kg^{-1} i vrijedi od 2009.godine.[1] Što se tiče dušikovih spojeva (NO_x) koji se nalaze u ispušnim plinovima, emisije se moraju smanjiti s 5 na 3,5 g/kWh, što je smanjenje od 30%.[2, Prilog 2] Izgaranjem spojeva sumpora i dušika sadržanih u tekućim gorivima nastaju sumporov dioksid i oksidi dušika, a ti plinovi su glavni uzroci nastajanja kiselih kiša, koje mijenjaju kiselost tla i voda te ubrzavaju propadanje konstrukcijskih materijala. Bitno je napomenuti da ti plinovi mogu putovati tisućama kilometara prije nego se pretvore u kiseline i padnu na tlo te zbog toga predstavljaju problem na globalnoj razini.

Procesi koji se u industriji koriste za obradu naftnih frakcija u svrhu uklanjanja sumporovih spojeva iz motornih spojeva su procesi hidrodesulfurizacije (HDS). HDS proces odvija se u ekstremnim radnim uvjetima, odnosno pri visokoj temperaturi i tlaku te velikoj potrošnji vodika. Osim toga, neophodna su velika ulaganja i veliki operativni troškovi.[3]

Za uklanjanje dušikovih oksida (NO_X) iz ispušnih plinova koji ukazuju na nesavršeno izgaranje koristimo "deNO_X“ katalizatore. Oni smanjuju i sadržaj kisika i vršne temperature te time koče stvaranje dušikovih oksida koji su direktno povezani sa nastajanjem kiselih kiša.[4] Alternativne metode uklanjanja sumporovih i dušikovih spojeva dobivaju sve više na važnosti prvesnstveno zbog sve strožih propisa o zaštiti okoliša. Napredni separacijski procesi koji se koriste za desulfurizaciju uključuju adsorpciju, ekstrakciju i oksidaciju kao i kombinacije tih procesa.[3]Ekstrakcija ekološki prihvatljivim otapalima predmet je velikog broja istraživanja. Naime, ekstrakcija kapljevina – kapljevina provodi se u blagim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, pa je proces pogodna i s energetskog aspekta. Ekstrakcijska se desulfurizacija nekad provodila uz korištenje sulfolana kao selektivnog otapala. Istraživanja vezana uz ekološki prihvatljiva otapala na početku su bila usmjerena prema ionskim kapljevinama. S obzirom da većina ionskih kapljevine, usprkos nizu izuzetnih svojstava, ipak nije ekološki prihvatljiva, bilo zbog sinteze iz toksičnih organskih spojeva,

nastalih nusprodukata ili zbog njihove toksičnosti, novija istraživanja uključuju eutektičke smjese. Eutektičke smjese zadovoljavaju principe zelene kemije a posjeduju svojstva analogna svojstvima ionskih kapljevina.

Cilj ovog rada bio je istražiti primjenljivost eutektičke smjese kolin klorid/glicerol u procesima ekstrakcijske desulfurizacije i denitrifikacije. S tim ciljem, eksperimentalno su određene ravnoteže kapljevina – kapljevina za sustave *n*-heksan – tiofen ili piridin – kolin klorid/glicerol. Istražen je utjecaj koncentracije tiofena i piridina u smjesi sa *n*-heksanom i solvent odnosa na ekstrakcijsku efikasnost odabranog otapala.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. Sumporovi spojevi u tekućim gorivima

Motorni benzin služi kao pogonsko gorivo motora s unutarnjim izgaranjem u kojem se stlačena goriva smjesa (benzin i zrak) inicijalno pali električnom iskrom Motorni benzin nastaje miješanjem, nekoliko vrsta benzina, prvenstveno dobivenih konverzijskim, sekundarnim procesima prerade nafte, posebice katalitičkim krekiranjem, reformiranjem i alkilacijom i u manjem obimu, izomerizacijom i polimerizacijom, te drugim procesima. Oktanski broj i sadržaj sumpora najznačajnije su karakteristike koje definiraju kvalitetu motornih benzina. Oktanski broj brojčani je pokazatelj kakvoće motornog benzina s obzirom na jednolikost izgaranja (antidetonatorska vrijednost). Određuje se usporedbom s referentom smjesom sporogorivog *n*-heptana i brzogorivog izooktana. Sumporovi spojevi vrlo su nepoželjni u motornim benzinima jer izgaranjem stvaraju sumporove okside, a također značajno smanjuju djelotvornost katalitičkoga sustava automobilskog pretvarača (konvertora).

Dizelska goriva se definiraju kao pogonska goriva za dizelske motore. Najvažnija svojstva dizelskog goriva su sklonost zapaljenu određena cetanskim brojem (CB), viskoznost, sadržaj sumpora, udio aromatskih spojeva, točka paljenja, točka zamućenja i filtrabilnost**.** Sadržaj sumpora i udio aromatskih spojeva govore nam o ekološkoj prihvatljivosti goriva. Sadržaj sumpora u dizelskim gorivima je normirana značajka goriva smanjenjem čije vrijednosti se smanjuje i negativan utjecaj na okoliš ispušnih plinova dizelskog motora. Sumpor je u određenim količinama, ovisno o porijeklu, prisutan u svim sirovim naftama, a kao rezultat procesa destilacije pojedini sumporovi spojevi koji imaju vrelišta u u području 160-360°C mogu se naći u frakcijama kojima se namješavaju dieselska goriva. [5]

2.1.1. Desulfurizacija

Desulfurizacija naftnih goriva je proces u kojem se uklanjaju sumporovi spojevi iz naftnih frakcija. Sumporovi spojevi su odgovorni za emisije štetnih plinova, smanjenu efikasnost i vijek trajanja automobilskog konvertera te životni vijek motora, a izgaranjem stvaraju ekološki vrlo štetne kisele plinove. Trenutno je glavni proces u rafinerijama nafte za uklanjanje sumpora iz goriva proces hidrodesulfurizacije, unatoč nedostatcima, kao što su

značajna potrošnja vodika, oštri radni uvjeti pri dubokoj desulfurizaciji, poput visokih temperatura i tlakova te uporaba katalizatora visoke aktivnosti i reaktora posebne izvedbe.

S obzirom na način uklanjanja sumporovih spojeva, procesi se mogu podijeliti u tri grupe:[3]

- Procesi kod kojih dolazi do kemijske rekcije

Konvencionalni proces hidrodesulfurizacije tipičan je primjer reakcijskog procesa u kojem nastaju novi plinoviti i čvrsti sumporovi spojevi, a ugljikovodični dio se obnavlja i ostaje u naftnim frakcijama.

- Procesi izdvajanja iz naftnih frakcija

Najčešći procesi separacije su: adsorpcija, oksidacija, ekstrakcija. Tijekom adsorpcije odvija se fizikalni proces adsorpcije na površinu čvrstog adsorbensa. Kod oksidacije dolazi do prijelaza sumporovih aromatskih spojeva u sulfone. Ekstrakcija kapljevina-kapljevina je separacijski proces kod kojeg se kapljevita smjesa razdvaja u kontaktu sa sekundarnim otapalom. Razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli komponenti između nemiješljivih kapljevina.

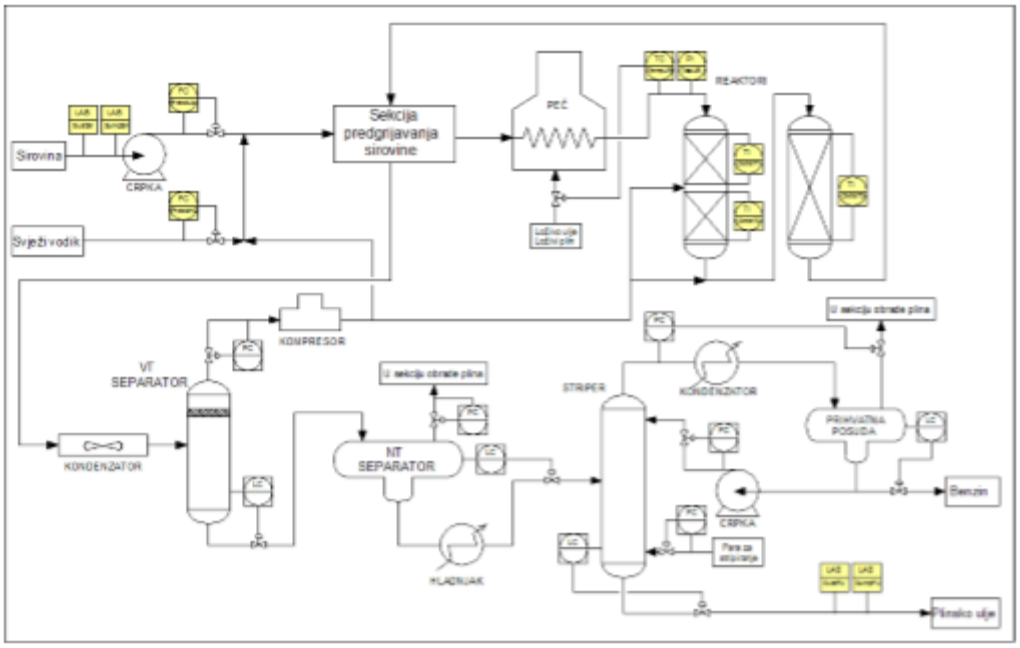
- Kombinacija reakcijskih i separacijskih procesa

Kombiniranje reakcijskih i separacijskih procesa predstavlja jedan od temeljnih smjerova razvoja alternativnih desulfurizacijskih procesa. Najčešći alternativni desulfurizacijski procesi su: oksidacijska desulfurizacija, katalitička destilacija, fotokemijska oksidacija.

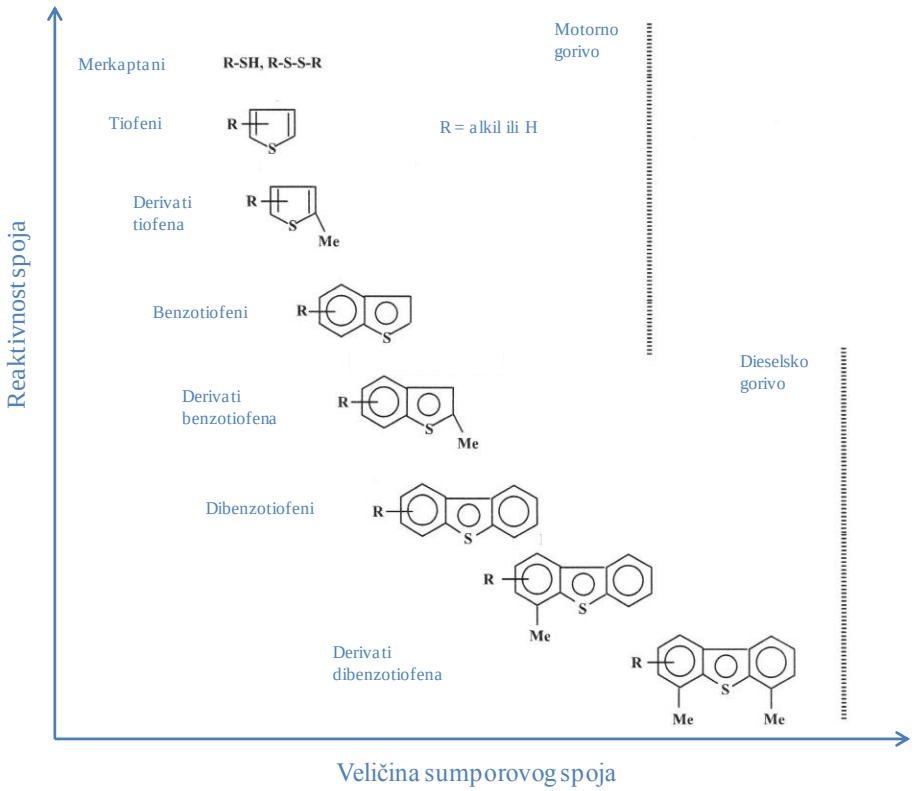
2.1.2. Hidrodesulfurizacija (HDS proces)

Katalitička hidrodesulfurizacija provodi se pri visokim temperaturama i parcijalnim tlakovima vodika. Procesom hidroobrade sumporovi se spojevi prevode u sumporovodik i odgovarajuće ugljikovodike. Katalizatori koji se najviše koriste su: molibden sulfid uz dodatak nikla ili kobalta kao promotorima na poroznom aluminijevom oksidu, Co-Mo/ Al_2O_3, Ni-Mo/Al_2O_3, uz različite modifikacije dodatkom aditiva. Na slici 1 prikazana je pojednostavljena shema HDS procesa. Procesom hidrodesulfurizacije, uglavnom se uklanjaju alifatski, te ciklički zasićeni i nezasićeni ugljikovodici, dok derivati tiofena i dibenzotiofena zaostaju u smjesi. Sumporovi spojevi jednostavnije strukture, kao što su sulfidi, disulfidi,

tioli i tetrahidrotiofen direktno se uklanjaju iz rafinerijskih produkata bogatih sumporom procesom hidrodesulfurizacije.



Slika 1. Pojednostavljena shema procesa hidrodesulfurizacije



Slika 2. Reaktivnost različitih organskih sumporovih spojeva ovisno o veličini spoja

Podaci o reaktivnosti pojedinih sumporovih spojeva u procesu hidrodesulfurizacije, osnivaju se na velikom broju publiciranih eksperimentalnih podataka. Sumporovi spojevi jednostavnije strukture, kao što su sulfidi, disulfidi, tioli i tetrahidrotiofen direktno se uklanjaju iz rafinerijskih produkata bogatih sumporom procesom hidrodesulfurizacije. Drugim riječima, njihova je reaktivnost u HDS procesu veća od ostalih sumporovim spojeva. Reaktivnost derivata dibenzotiofena znatno je manja od reaktivnosti ostalih sumporovih spojeva. Da bi se iz motornog benzina uklonili sumporovi spojevi manje reaktivnosti proces hidrodesulfurizacije morao bi se provoditi u energetski i ekološki nepovoljnijim uvjetima.

2.1.3. Alternativni procesi desulfurizacije

Adsorpcijska desulfurizacija (ADS)

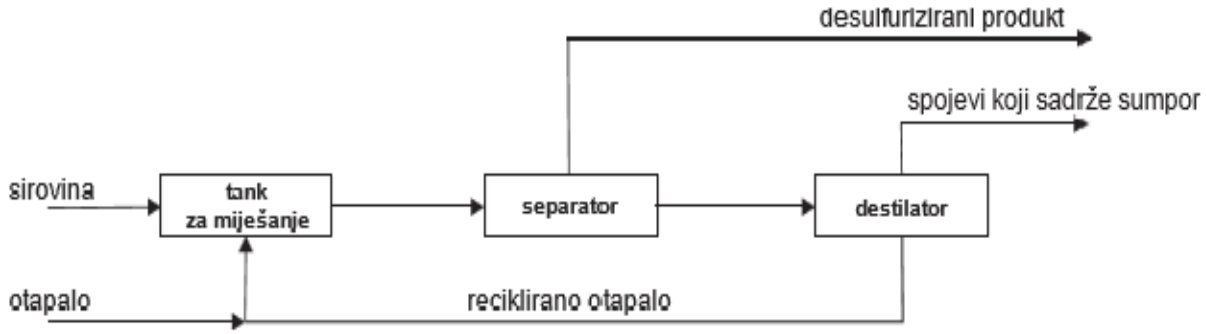
Desulfurizaciju procesom adsorpcije moguće je provesti na temelju sposobnosti čvrstog adsorbensa da selektivno adsorbira organske sumporove spojeve koji su prisutni u nafti i njezinim frakcijama. Adsorpcijska desulfurizacija se može podijeliti u dvije grupe: „adsorpcijska desulfurizacija“ i „reaktivna adsorpcijska desulfurizacija“, ovisno o mehanizmu interakcije sumporovog spoja s adsorbensom.

Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS)

Proces ekstrakcije se može koristiti u svrhu desulfurizacije uslijed veće topljivosti organskih sumporovih spojeva od ugljikovodika u prikladnom otapalu. Sumporovi spojevi u kontaktu s otapalom prelaze iz sirovine u otapalo nakon čega se smjesa otapala i sirovine razdvaja. Desulfurizirani ugljikovodici se mogu namješavati u konačni produkt ili koristiti kao sirovina za daljnju obradu. Organski sumporovi spojevi se iz otapala izdvajaju destilacijom, a otapalo se reciklira. Najveća prednost procesa ekstrakcijske desulfurizacije je mogućnost njezine provedbe kod relativno niske temperature i tlaka, a tijekom procesa se ne mijenjaju kemijske strukture ugljikovodičnih komponenata sirovine. Oprema koja se koristi je uglavnom konvencionalna bez posebnih zahtjeva pa se proces može lako integrirati u rafinerije.[3,6]

Učinkovitost ekstrakcijske desulfurizacije je većinom ograničena topljivošću organskih sumporovih spojeva u odgovarajućem otapalu. Topljivost sumporovih spojeva se može

povećati birajući prikladna otapala, tj. uzimajući u obzir prirodu sumporovih spojeva koje želimo ukloniti. To se najčešće može postići pripravljanjem smjesa otapala kao npr. aceton-etanol ili tetraetilen glikol-metoksi triglikol. Pripravljanje takvih smjesa je prilično zahtjevno i zapravo neučinkovito, budući da njihov sastav jako ovisi o spektru organskih sumporovih spojeva koji se nalaze u naftnim frakcijama.



Slika 3. Općeniti procesni tok ekstrakcijske desulfurizacije [3]

Topljivost se također može povećati transformacijama organskih sumporovih spojeva, kako bi se povećala njihova topljivost u polarnim otapalima. Jedan od načina povećanja topljivosti je provođenje selektivne oksidacije organskih sumporovih spojeva u sulfone, koji posjeduju veliku polarnost. Korištenje oksidativnih sredstava prije ekstrakcije pretvaraju se aromatski sumporovi spojevi u sulfone koje je puno lakše kasnije izdvojiti ekstrakcijom. Zbog puno strožih ekoloških zahtjeva prije EDS trebala bi se provoditi oksidacija.[3,7]

Oksidacijska desulfurizacija (ODS)

Oksidacijska desulfurizacija, kao jedan od načina dobivanja naftnih frakcija s vrlo niskim sadržajem sumpora, obuhvaća formiranje oksidiranih sumporovih spojeva za razliku od hidrodesulfurizacije gdje se sumporovi spojevi reduciraju uz nastajanje sumporovodika. Obradom dieselskih goriva, aromatski sumporovi spojevi, kao npr. dibenzotiofen, najčešće se pretvaraju u pripadajuće sulfonske spojeve. Nastali sulfonski spojevi se uklanjaju u drugom koraku procesa kako bi se dobili produkti s izrazito niskim sadržajem sumpora, a što se obično ostvaruje jednim od separacijskih procesa kao što je adsorpcija na čvrstom adsorbensu ili kapljevinska ekstrakcija otapalima.

Najveće prednosti ODS procesa su niske reakcijske temperature i tlak, kao i činjenica da se skupi vodik ne koristi u procesu. Još jedna bitna značajka ODS procesa je da aromatske sumporove spojeve lako pretvara oksidacijom u sulfone, koji imaju mnogo veću polarnost od početnih molekula sulfida, i zato ih je jednostavnije izdvojiti iz frakcija. [3,6,8]

Biodesulfurizacija (BDS)

Biodesulfurizacija je proces uklanjanja sumpora iz fosilnih goriva koji koristi niz različitih enzimski kataliziranih reakcija. Biokatalitičko uklanjanje sumpora omogućava dobivanje benzinskih i dieselskih goriva s izrazito niskim sadržajem sumpora. Određeni mikrobiološki biokatalizatori imaju sposobnost biotransformacije sumporovih spojeva koji se nalaze u gorivima, uključujući i one koji selektivno uklanjaju sumpor iz dibenzotiofenskih heterocikličkih spojeva.[8]

Najveća pažnja se pridaje 4S mehanizmu bakterije Rhodococcus, koja može ukloniti sumpor iz supstituiranih i nesupstituiranih dibenzotiofena, uključujući sumporove spojeve koji ometaju kemijsku katalizu i odupiru se uklanjanju hidroobradom pri blagim reakcijskim uvjetima.

Najnovija otkrića vezana uz desulfurizacijske mehanizme mogu dovesti do komercijalne uporabe biodesulfurizacije preko razvijanja rekombinacijskih sojeva. Unaprjeđivanjem bioprocesa, poboljšanjem stabilnosti biokatalizatora, postizanjem brže kinetike, poboljšanjem ograničenja prijenosa mase, otpornosti na temperature i otapala, proširivanjem specifičnosti za supstrat u svrhu mogućnosti obrade većeg spektra heterocikličkih spojeva, biokatalizatori bi mogli biti cjenovno učinkovit pristup za postizanje niske koncentracije sumpora u ugljikovodičnim gorivima. [8,9]

2.2. Dušikovi spojevi u tekućim gorivima

Na primjer, kod dizelskih motora, štetni plinoviti spojevi nastaju na mjestima povišenih sadržaja kisika i visokih temperatura u komori za izgaranje, a dijele se na dušikov oksid NO, koji je posebno otrovan i kancerogen, te nešto manje otrovne dušikov dioksid NO_2 i dušikov trioksid NO_3 .



Slika 4. Ispušni plinovi [10]

Iz dušikova dioksida se u reakciji sa vlagom stvara dušična kiselina koja je odgovorna za trećinu nastanka kisele kiše.

Kod benzinskih motora štetne tvari mogu nastati zbog hladnog starta, tj. kad motor ima prebogatu smjesu. Kod vozila s katalizatorom i reguliranom lambda sondom također može doći do stvaranja NO_X kada je prilagođavanje siromašno.

Koncentracija NO_X spojeva veća je kod dizelskih nego kod benzinskih motora.

2.2.1. Denitrifikacija

Denitrifikacija je proces deasimilacijske redukcije jednog ili oba iona dušikova oksida (NO^{3-} ili NO^{2-}) do plinovitog oksida (NO ili N_2O) i zatim do plinovitog dušika. Redukcija nitrata obuhvaća slijedeće korake:

$NO3^- \rightarrow NO2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

Denitrifikacija se provodi pri anaerobnim ili pri anoksičnim uvjetima kada su prisutni nitrati.

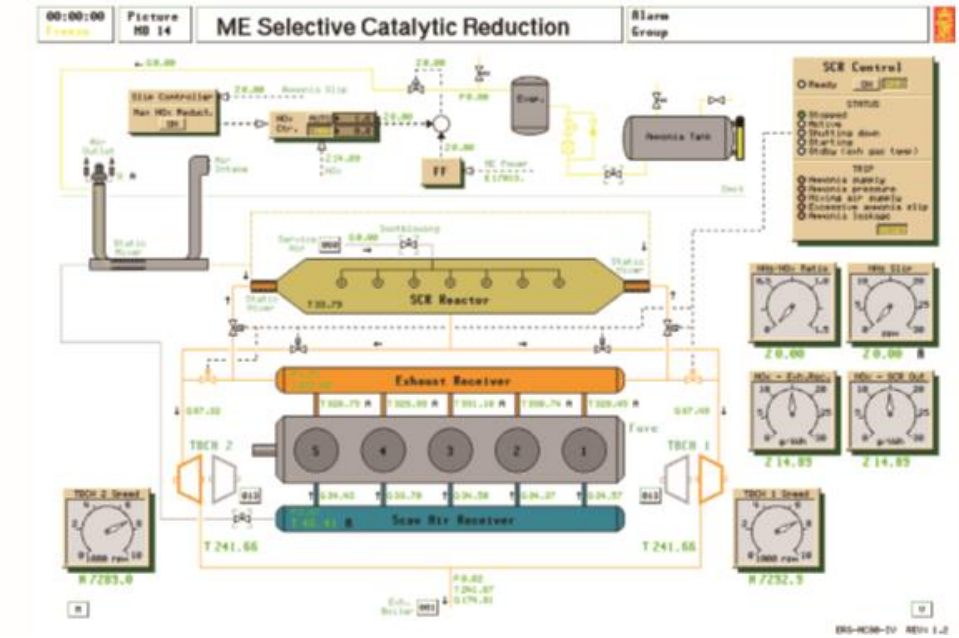
Denox je sinonim od „de NO_x„, a naziv je uređaja, najčešće katalizatora, koji uklanja dušikove okside iz ispušnih plinova dieselskih motora.

Metode za smanjenje NOx-a mogu se podijeliti na primarne i sekundarne. U primarne metode spadaju način izgaranja (mogu smanjiti NO_x za 10 do 50%), npr.: smanjenje maksimalnog tlaka izgaranja, kontrola kvalitete zraka za izgaranje, prilagodba sapnice rasprskača i ubrizgavanja goriva, emulzija vode i goriva, ubrizgavanje vode ili ovlaživanje zraka i dr. U sekundarne metode spadaju one koje smanjuju NO_x izvan prostora izgaranja, odnosno nakon cilindra, jer najčešće nemaju veći utjecaj na performanse motora, a stupanj smanjenja NO_x se

kreće i do 95% što je slučaj kod SCR-a koja je trenutno i najučinkovitija metoda smanjenja emisije NO_x -a.

2.2.2. Selektivna katalitička redukcija (SCR proces)

SCR se koristi za obradu ispušnih plinova nakon izlaza iz cilindara motora, a prije njih vog izlaza u atmosferu. Suština je u dodavanju para amonijaka u ispušne plinove visoke temperature koja se mora održavati zbog same kemijske reakcije u području između 300 do 400 °C . Zbog potrebe za tako visokim temperaturama reakcije ovaj se sustav najčešće ugrađivao prije turbopuhala (Slika 4). Ako je temperatura kemijske reakcije previsoka (iznad 490°C), amonijak izgara i ne sudjeluje u reakciji s NO_x-ima. U slučaju preniske temperature (ispod 250°C), razina kemijskih reakcija je preniska, a sam katalizator se može zaprljati i oštetiti. Shematski prikaz SCR procesa prikazan je na slici 5.



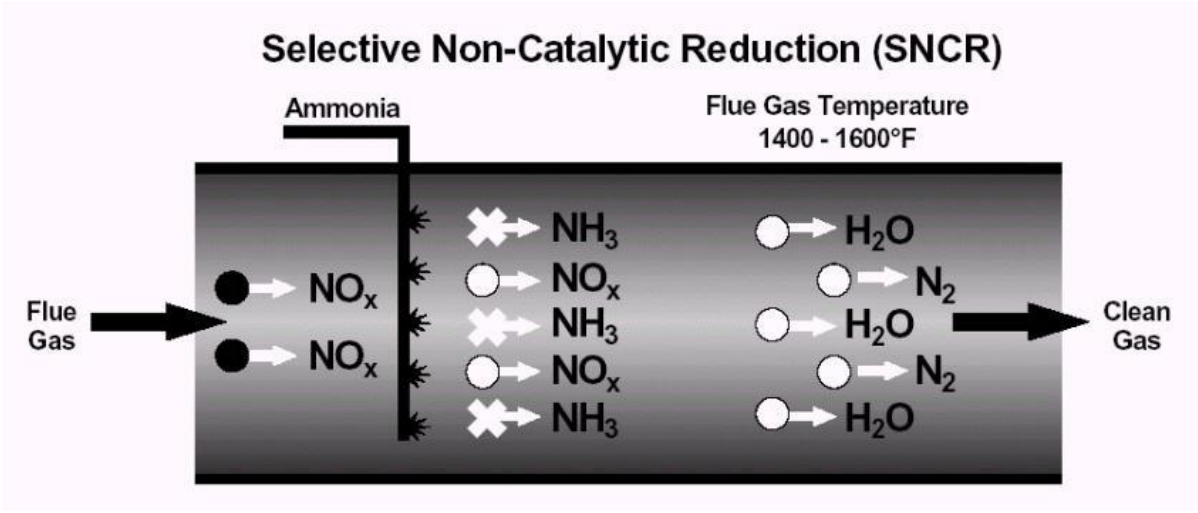
Slika 5. SCR proces [11]

2.2.3. Selektivna nekatalitička redukcija (SNCR proces)

Kod SNCR procesa reagens se ubrizgava u ispušne plinove u oderđenom temperaturnom intervalu. Ovim postupkom može se smanjiti emisija stetnih plinova 30 – 50

%. Reagens amonijak ili ureja reagiraju sa NO_x što za posljedicu ima stvaranje dušika i vode koji nisu štetni za okolinu. Tipičan sistem za provedbu selektivne nekatalitičke redukcije sastoji se od spremnika za reagens,opreme za ubrizgavanje i odgovarajućeg sistema za praćenje i kontrolu. Spremnik za reagens i sistem za kontrolu slični su kao kod selektivne katalitičke redukcije. Međutim,zbog viših stereokemijskih odnosa potrebno je tri do četiri puta više reagensa nego kod SCR ukoliko se želi postići sličan efekt redukcije.

Optimalan interval temperatura za SNCR je 900-1100 °C. Kada temperatura prijeđe 1000 °C pada brzina redukcije NO_x zbog termičkog razlaganja amonijaka. Za postizanje što boljeg rezultata potrebno je da reagens bude što duže bude u optimalnom temperaturnom intervalu. Minimalno potrebno vrijeme boravka za postizanje zadovoljavajućih rezultata iznosi 0,3 s.[12]



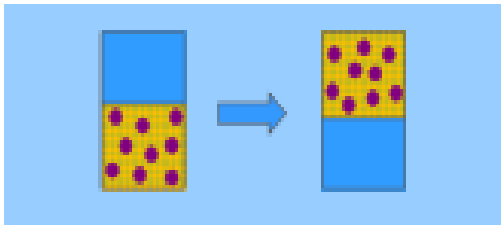
Slika 6. Shema SNCR procesa

2.3. Ekstrakcija

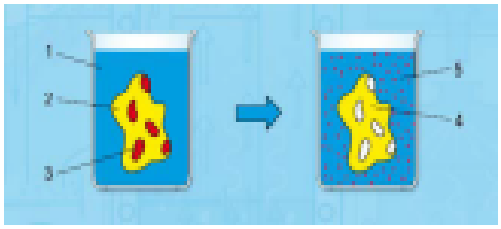
Ekstrakcija je izdvajanje tvari iz homogenih smjesa na osnovi njene različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju. Kada se otopina neke tvari dovede u kontakt s drugim otapalom otopljena tvar će se zbog različite topljivosti raspodijeliti između njih. Ekstrakcija je učinkovita i brza metoda razdvajanja i koncentriranja tvari. [13]

Kod ovog separacijskog procesa, kapljevita smjesa se separira kontaktiranjem sa sekundarnim otapalom. Razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli ključne komponente između nemiješljivih kapljevina. Smjesa koja se separira pri tome predstavlja jednu fazu,

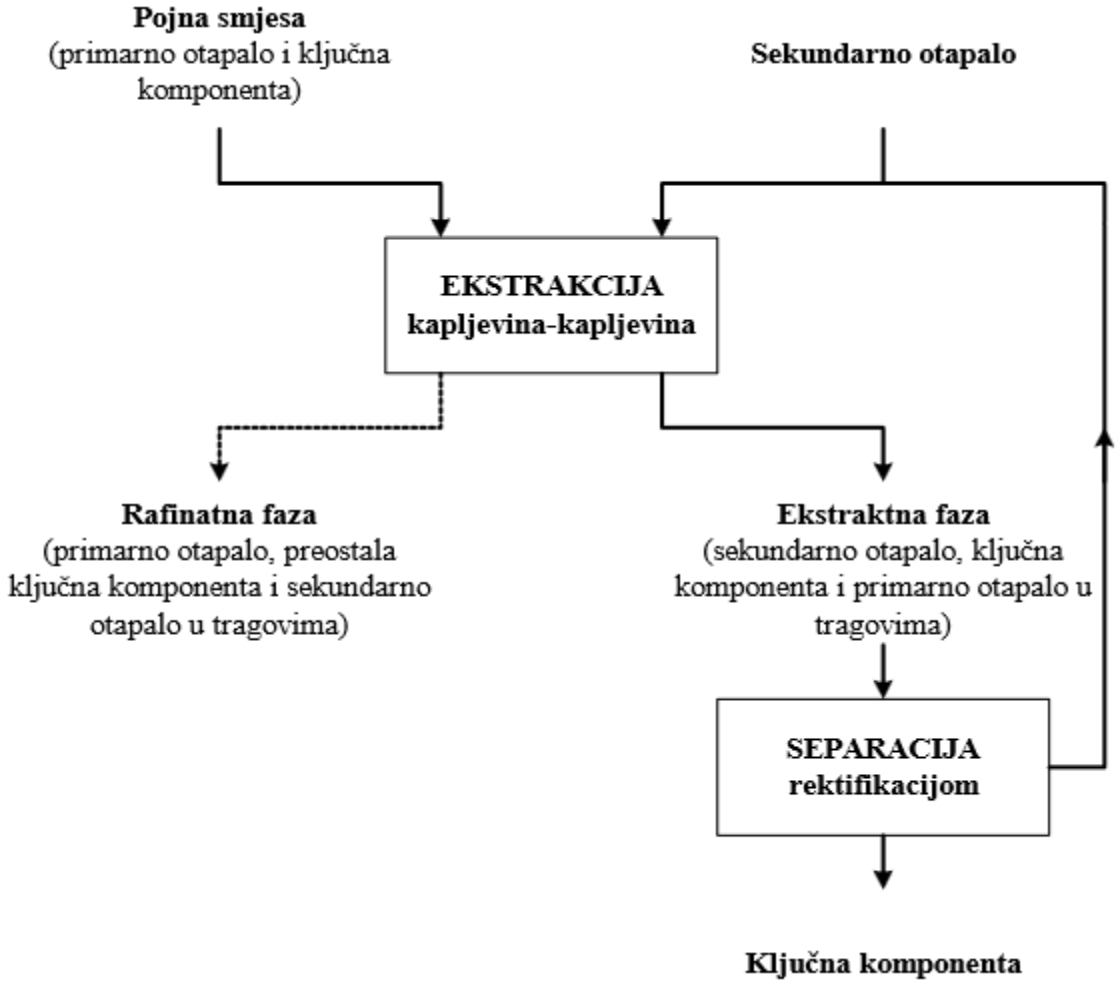
selektivno otapalo drugu fazu, a otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo (smjer prijenosa tvari).



Slika 7.Ekstrakcija kapljevina-kapljevina



Slika 8.Ekstrakcija kapljevina-krutina



Slika 9. Shematski prikaz kapljevinske ekstrakcije

Kapljevinska ekstrakcija koristi razliku u topljivosti komponente u dva otapala. Proces se odvija u sljedećim stupnjevima:

- Dovođenje pojne smjese i selektivnog otapala u kontakt
- Separaciju nastalih faza
- Regeneraciju otapala

Kapljevita smjesa koja se separira i odgovarajuće nemješljivo otapalo dovode se u bliski kontakt, a prisutne se komponente razdvajaju između dvije faze uz odgovarajući stupanj separacije (može se poboljšati višestupnjevitim kontaktom). Nakon toga dolazi do separacije faza na temelju različitih gustoća faza. Faza koju je potrebno pročistiti naziva se rafinatna faza, a selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom ekstraktna faza.

Za separaciju kapljevitih smjesa, ekstrakcija kapljevina - kapljevina odabire se u sljedećim situacijama:

- Kada je potrebno ukloniti veliku količinu vode da bi se postigla potpuna separacija s obzirom na visoku vrijednost latentne topline isparavanja vode, pa je proces isparavanja energetski nepovoljan.
- Za separaciju azeotropnih smjesa koje se ne mogu odvojiti destilacijom.
- Kada su jedna ili više komponenata toplinski nestabilne, pa destilaciju nije moguće upotrijebiti.
- Kod optimiranja procesa, dodatna pozornost mora se posvetiti radnim uvjetima, odabiru otapala i načinu rada.

2.3.1. Odabir radnih uvjeta

Ovisno o prirodi procesa temperatura, pH i vrijeme zadržavanja mogu znatno utjecati na efikasnost ekstrakcije. Provedba separacije u blagim uvjetima znatno olakšava odabir otapala , tako da se većina ekstrakcijskih procesa provodi pri sobnim uvjetima što je jako bitna značajka. Međutim, temperatura mora biti dovoljno velika kako bi se komponente

otopile. U većini slučajeva potrebni su blagi radni uvjeti obzirom da bi povišena temperatura dovela do razgradnje željenog produkta (farmaceutska industrija).

U procesima ektrakcije metala i bio-ekstrakciji pH ima znatan utjecaj. Pri određenoj pH vrijednosti može se povećati koeficijent raspodjele ili smanjiti mogućnost razgradnje. Ponekad samo otapalo može sudjelovati u neželjenim reakcijama pri određenim pH vrijednostima.

Vrijeme zadržavanja ima veliku ulogu u ekstrakciji uz kemijsku reakciju te u procesima u kojima sudjeluju brzo razgradljive komponente.[14]

2.3.2. Odabir otapala

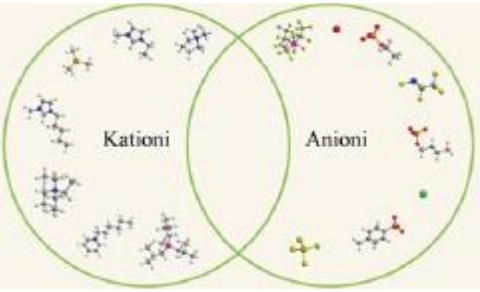
Izbor otapala za ekstrakciju je ključan stupanj, te ovisi o vrsti i svojstvima komponente koja se želi ekstrahirati. Prilikom izbora uzima se u obzir:

- Dobra topljivost ključne komponente
- Velika selektivnost otapala - omjer koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi. Ta je veličina mjera efikasnosti separacije i mora biti veća od 1. Ukoliko je vrijednost manja od 1 ekstrakcija nije moguća.
- Nemiješljivost primarnog i sekundarnog otapala
- Jednostavna regeneracija - Obzirom da se otapalo mora regenerirati zbog ponovne upotrebe, otapalo ne smije stvarati azeotrop sa otopljenom komponentom. Kako bi se smanjila cijena regeneracije relativna hlapivost mora biti velika.
- Velika razlika gustoća faza – za lakše odvajanje faza
- Odgovarajuća površinska napetost – za lakšu disperziju
- Mala viskoznost otapala – za lakšu disperziju i bolji prijenos tvari
- Niski tlak para otapala – nehlapivo otapalo da se spriječe gubitci
- Toplinska i kemijska stabilnost – kako ne bi došlo do razgradnje i do kemijske reakcije
- Dostupnost,cijena i sigurnost rada

Ipak, najveća se pažnja mora posvetiti selektivnosti, regeneraciji, koeficijentu raspodjele i razlici gustoća.[15]

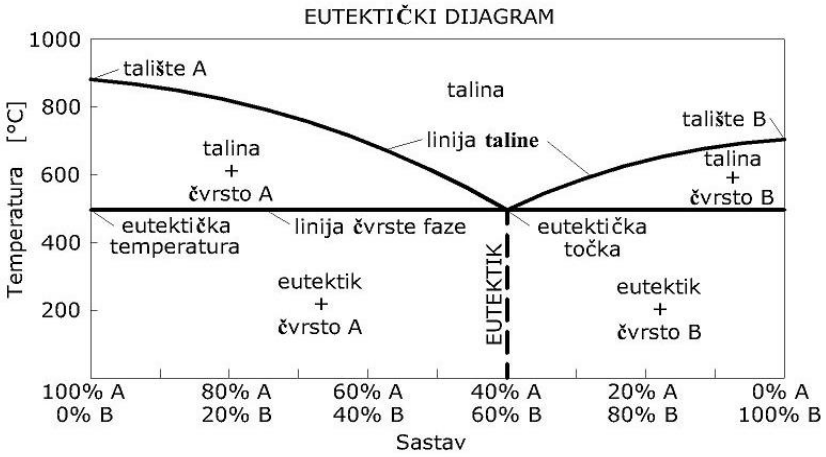
2.4. Otapala

Kako bi ekstrakcija bila i ekološki i ekonomski povoljan proces potrebno je odabrati otapalo koje neće biti štetno za okoliš,te će se moći jednostavno regenerirati i vratiti natrag u proces. U početku su se nade polagale u ionske kapljevine. Ionske kapljevine su nehlapljiva otapala sposobna otopiti različite vrste spojeva uz znatno veće brzine prijenosa tvari. Sastoje se od kationa i aniona čija kombinacija utječe na njihova svojstva. Pravilnim odabirom kationa i aniona moguće je dizajnirati otapalo za željenu svrhu. Primijećeno je kod sinteze ionskih kapljevina da neki spojevi koji nastaju nisu ekološki prihvatljivi,a samim time i određene ionske kapljevine. [16]



Slika 10. Struktura ionske kapljevine

S druge strane, eutektičke smjese (DES – *deep eutentic solvent*) u potpunosti su ekološki prihvatljive i postaju najzanimljivije za korištenje u separacijskim procesima koji uključuju pomoćnu komponentu, kao što je kapljevinska ekstrakcija. Možemo reći da se eutektičke otopine smatraju novom klasnom ionskih kapljevina, dijeleći mnoge njihove značajke, ali dolaze po nižoj cijeni. Eutektičke otopine su smjese različitih tvari u određenim omjerima koje se tope i zamrzavaju na nižoj temperaturi od temperatura pojedinačnih komponenata ili smjese sastojaka u drugačijim omjerima. Drugim riječima, to su smjese halogenih soli i organske komponente koja je donor vodikove veze i u stanju stvoriti vodikovu vezu sa halogenim ionom. Eutektičke otopine su nepromjenjive, biorazgradive i ne reagiraju s vodom. Koriste se u istraživanjima jednako kao i u industriji zbog benignosti prema okolišu.



Slika 11. Fazni dijagram za zamišljenu binarnu kemijsku mješavinu

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada bio je istražiti primjenljivost eutektičke smjese kolin klorid/glicerol u procesima ekstrakcijske desulfurizacije i denitrifikacije. S tim ciljem, eksperimentalno su određene ravnoteže kapljevina – kapljevina za sustave *n*-heksan – tiofen ili piridin – kolin klorid/glicerol. Istražen je utjecaj koncentracije tiofena i piridina u smjesi sa *n*-heksanom i solvent odnosa na ekstrakcijsku efikasnost odabranog otapala.

3.2. Kemikalije

Za potrebe izrade ovog rada korištene su kemikalije navedene u tablici :

Kemikalija	**Proizvođač**	**Čistoća**	**CAS broj**	**M / (g mol^{-1})**
n-heksan	Carlo Erba Reagenti	> 98.5	110-54-3	86.18
toluen	Carlo Erba Reagenti	max 99.5	108-88-3	92.14
piridin	Carlo Erba Reagenti	> 99.0	110-86-1	79.10
n-butanol	J.T.Baker	> 99.0	71-36-3	74.12
kolin klorid	Acros Organics	> 99.0	67-48-1	139.62
glicerol	Carlo Erba Reagenti	> 99.5	56-81-5	92.09

3.3. Sinteza kolin klorid/glicerola

Prije upotrebe, kolin klorid i glicerol sušeni su pod vakuumom (Savant SPD131DDA SpeedVac Concentrator) 24 sata na 60°C. Kolinijeva sol i glicerol (molarni omjer 1 : 2) izravno su izvagani u tikvici i smjesa je stavljena na rotacijski vakuum uparivač (250 mbar i 60°C) dok se nije formirala bezbojna tekućina. Pripravljeni DES osušen je u vakuum koncentratoru na 60°C i 24 sata prije same upotrebe.

3.4. Mjerenje gustoće i viskoznosti

Viskoznost dobivene eutektičke smjese izmjerena je pomoću reometra (*Brookfield DV – III Ultra Programmable Rheometer*). Gustoća je izmjerena *Mettler Toledo* densitometrom *Densito 30PX.*



Slika 12. Denzitometar



Slika13.Reometar

3.5. Mjerenje koncentracije

Koncentracija rafinatne faze određena je korištenjem refraktometrijske metode. Refraktometrijska metoda je optička instrumentalna metoda koja se temelji na lomu zračenja prilikom prijelaza iz jedne sredine u drugu s različitom gustoćom. Uzrok nastanka loma je različita brzina prolaza zračenja kroz dvije sredine. Indeks loma koji se mjeri ovisi o temperaturi pa je potrebno uređaj termostatirati. Instrumenti za mjerenje indexa loma zovu se refraktometri, oni su iznimno točni i jednostavni za uporabu zato se često koriste u industrijskim postrojenjima. Korišteni model refraktometra je *Abbeov refraktometar Model RMI, Exacta Optech.* Za određivanje koncentracije pomoću refraktometra potrebno je na početku pripraviti otopine poznate koncentracije te im izmjeriti indeks loma. Na taj se način dobiva baždarni dijagram koji se kasnije koristi za određivanje koncentracije rafinatne faze. Izmjeren koncentracija otopine kolin – klorid / glicerol iznosi 1200,8 kg / m^3 pri sobnim uvjetima.



Slika 14. Uređaj za mjerenje indexa loma- refraktometar

Baždarne krivulje dane su sljedećim jednadžbama :

za tiofen : $w = -22.27 \cdot n_{D,25}^2 + 70.94 \cdot n_{D,25} - 55.41$ (1)

za piridin : $w = 46.77 \cdot n_{D,25}^2 - 119.54 \cdot n_{D,25} + 75.97$ (2)

gdje su : w – maseni udio komponente u smjesi s *n* – heksanom

$n_{D,25}$ – indeks loma pri 25°C

3.6. Određivanje veznih linija

Točke binodalne krivulje određene su titracijskom metodom. Dvofazne trokomponentne otopine pripremljene su vaganjem komponenata. Pripravljene otopine miješane su 24 sata u termostatiranoj zračnoj kupelji na 25°C kako bi se postigla ravnoteža. Nakon sat vremena kada su faze u potpunosti razdvojene, određena je koncentracija rafinatne faze mjerenjem indeksa loma. Mogućnost korištenja otopine kolin – klorid/glicerol kao selektivnog otapala za ekstrakciju tiofena i piridina iz smjese ugljikovodika procijenjena je koeficijentom raspodjele koji je definiran sljedećim izrazom :

$$\beta = \frac{w_1^{II}}{w_1^{I}} \quad (3)$$

gdje su: w – maseni udio, eksponenti ^{I} i ^{II} označavaju udio ugljikovodika i kolin – klorida u fazama , a indeks 1 označava otopljene tvari

3.7. Ekstrakcija

Mjerenja su provedena u laboratorijskom šažnom ekstraktoru s magnetskim miješalom. Početni maseni udjeli tiofena, odnosno piridina u smjesi s *n* – heksanom bili su 14 % i 20%. Ekstrakcija je provedena pri tri različita solvent odnosa (0.25, 0.50 i 1.00 kg / kg) i vrijeme trajanja procesa od 30 minuta. Nakon toga, faze su ostavljene još 30 minuta kako bi se razdvojile te je određena koncentracija rafinata refraktometrijskom metodom.

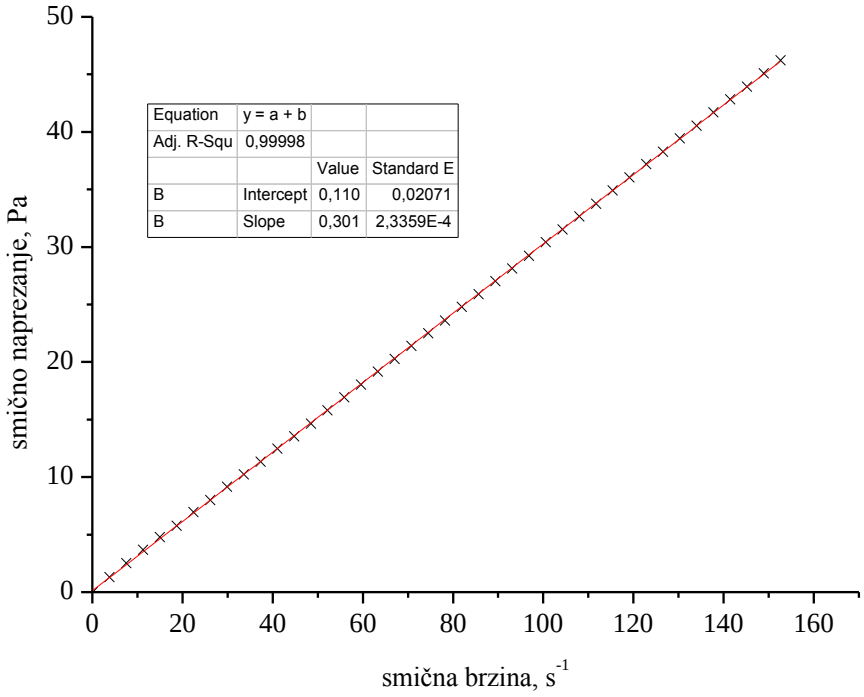
Učinkovitost ekstrakcije izračunata je prema sljedećem izrazu:

$$\varepsilon = \frac{w_F - w_R}{w_F} \tag{4}$$

gdje su : w_F i w_R maseni udjeli tiofena ili piridina u pojnoj smjesi i rafinatu

4. REZULTATI

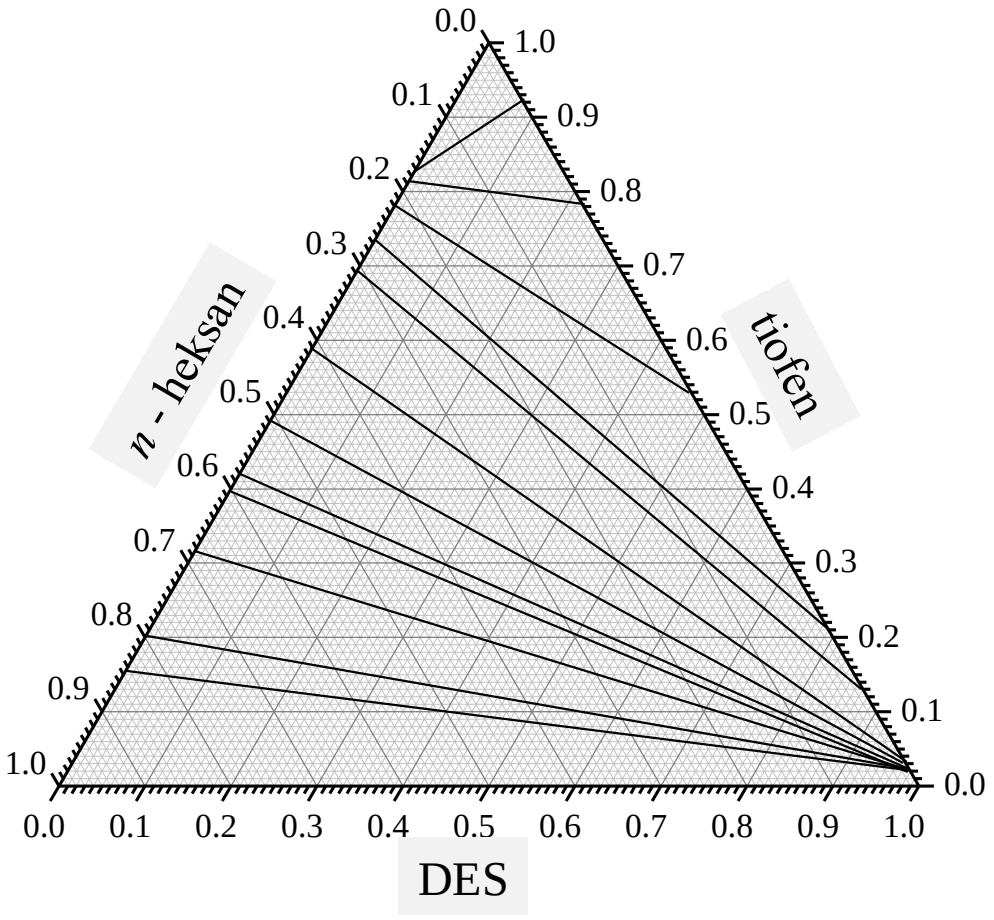
4.1. Gustoća i viskoznost



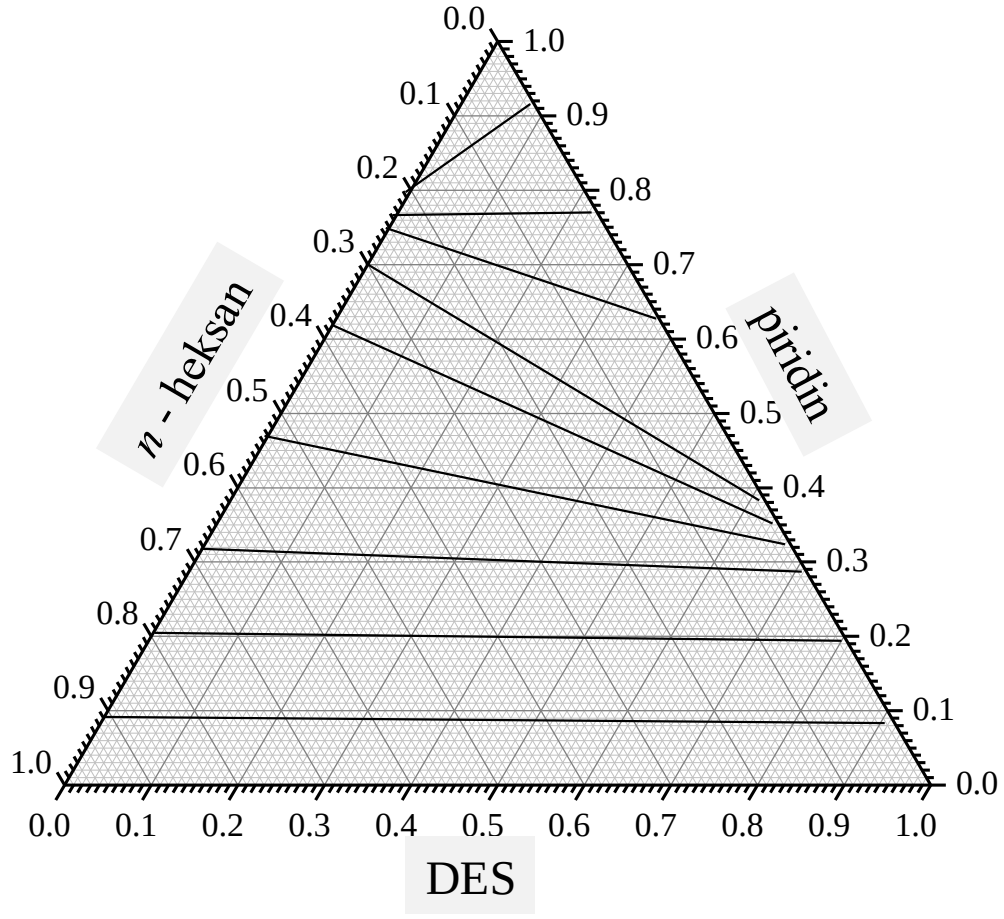
Slika 15. Utjecaj smičnog naprezanja na smičnu brzinu

Gustoća sintetizirane eutektičke smjese određena je pri 25 °C i ona iznosi 1200,8 kg/m^3.

4.2. Trokutni dijagrami

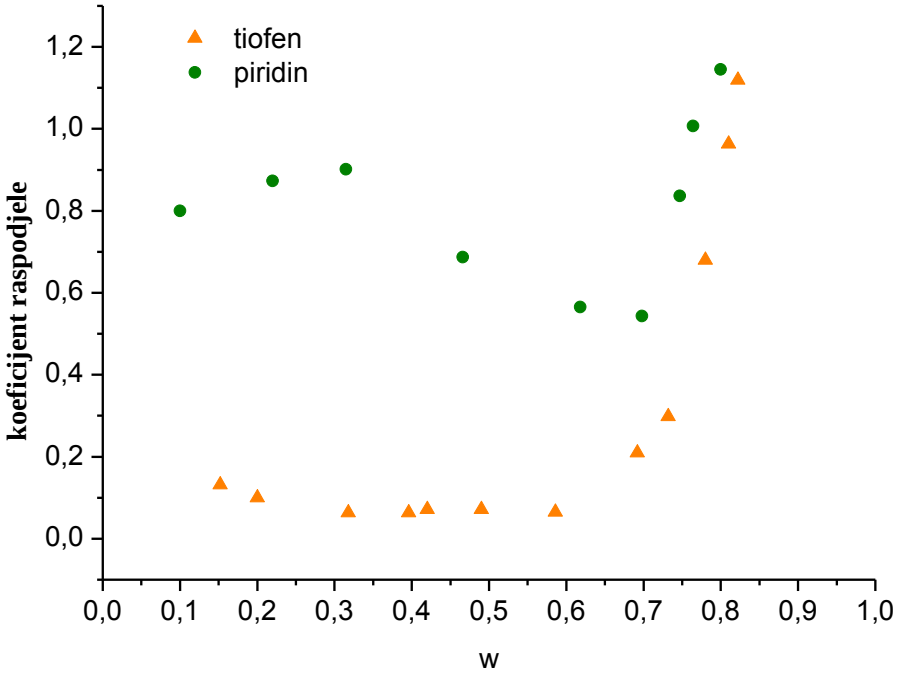


Slika 16. Trokutni dijagram za sustav *n* – heksan – tiofen – kolin-klorid /glicerol



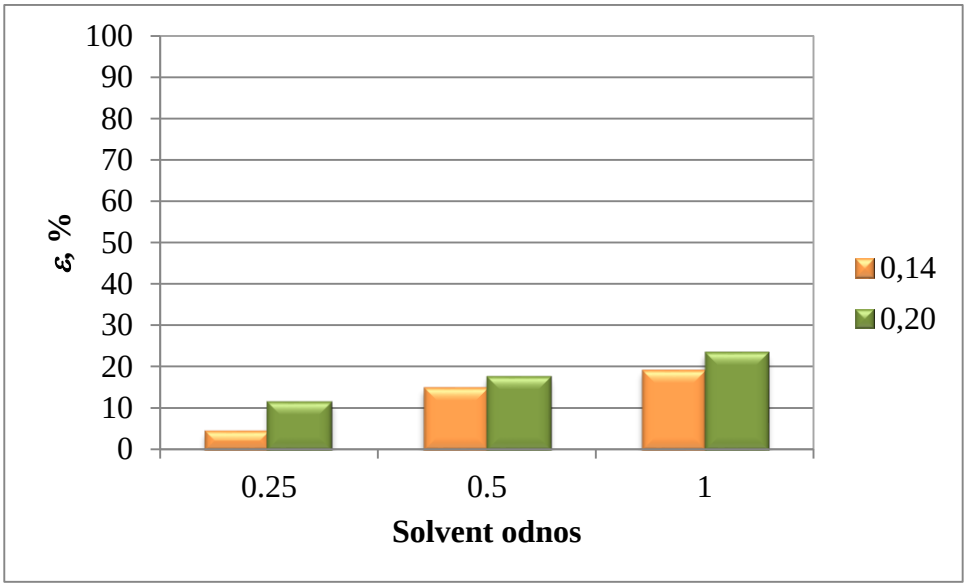
Slika 17. Trokutni dijagram ta sustav *n* – heksan – piridin – kolin-klorid/glicerol

4.3. Koeficijent raspodjele

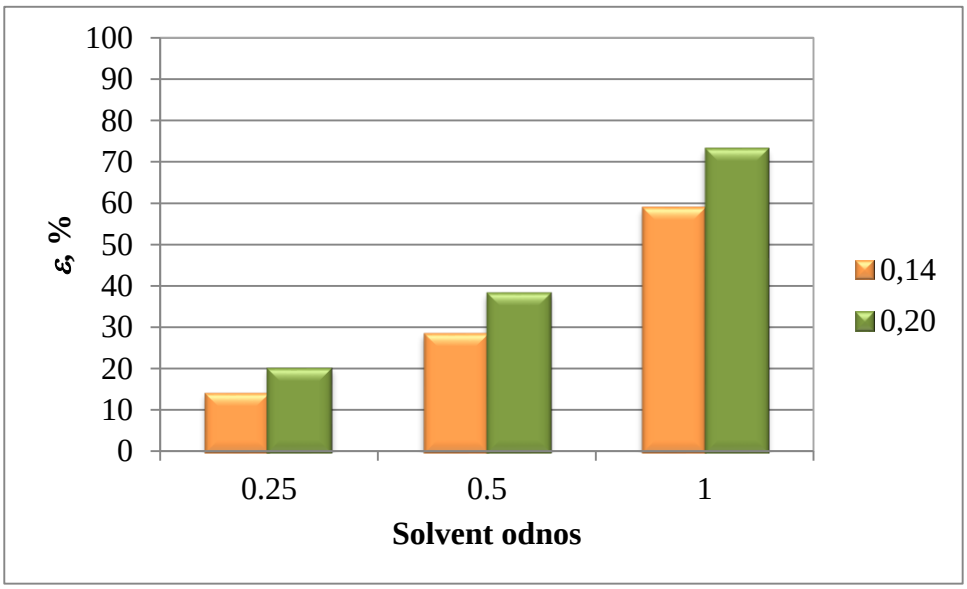


Slika 18. Utjecaj koncentracije otopljene tvari u rafinatu na koeficijent raspodjele

4.4. Efikasnost ekstrakcije



Slika 19. Utjecaj solvent odnosa i koncentracije na efikasnost ekstrakcije tiofena iz smjese sa *n*-heksanom



Slika 20. Utjecaj solvent odnosa i koncentracije na efikasnost ekstrakcije piridina iz smjese sa *n*-heksanom

5. RASPRAVA

U svrhu istraživanja primjenjivosti eutektičke smjese kolin klorid/glicerol u procesima ekstrakcijske desulfurizacije i denitrifikacije eksperimentalno su određene gustoća i viskoznost, fazna ravnoteža *n*-heksan – piridin/tiofen – DES, te je provedena ekstrakcija kapljevina-kapljevina u laboratorijskom ekstraktoru pri sobnim uvjetima.

Na slici 15. prikazan je reološki dijagram odabrane eutektičke smjese na temelju kojeg je određena viskoznost. Eutektička smjesa kolin klorid/glicerol je Newtonovski fluid, viskoznosti 0,301 Pa s. Viskoznost je veća od viskoznosti većine ionskih kapljevina korištenih u procesima desulfurizacije i denitrifikacije. Viskoznost otapala mora biti što manja kako bi se otapalo lakše dispergiralo, a na taj se način osigurava veća specifična međufazna površina. Osim toga, proces prijenosa tvari odvijat će se većom brzinom. Međutim, osim fizikalnih svojstava vrlo su važna i termodinamička svojstva, odnosno koeficijent raspodjele i selektivnost, te topljivost svih komponenti modelne otopine u odabranom otapalu. Gustoća otapala koja iznosi 1200,8 kg/m^3, dovoljno je velika kako bi se osigurala brza separacija faza nakon ekstrakcije. Izmjerena viskoznost i gustoća u skladu su s literaturnim podacima [17].

Kako bi se istražila mogućnost primjene odabrane eutektičke smjese u procesima desulfurizacije i denitrifikacije, eksperimentalno su određene fazne ravnoteže *n*-heksan – piridin/tiofen – DES a dobiveni su rezultati prikazani na slikama 16 i 17. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da su *n*-heksan i kolin klorid/glicerol međusobno netopljivi što eutektičku smjesu čini povoljnim otapalom za separaciju sumporovih i dušikovih spojeva iz njihove smjese sa *n*-heksanom. Kako se u cijelom području koncentracija u trokomponentnim sustavu uvijek dobiva višefazni sustav, može se zaključiti da je kolin klorid/glicerol izrazito selektivno otapalo za istraživane sustave. Vezne linije su uglavnom negativnog nagiba, no pri visokim koncentracijama piridina i tiofena nagib veznih linija postaje pozitivan. Negativan nagib veznih linija znači, da će biti potrebna veća količina selektivnog otapala za dobivanje rafinata veće čistoće. S obzirom na veći nagib veznih linija u sustavu s tiofenom, može se zaključiti da je odabrana eutektička smjesa bolja za ekstrakciju piridina iz smjese sa *n*-heksanom. Tijekom priprave otopina masenog udjela piridina većeg od 80 % zamijećeno je nastajanje nove čvrste faze nepoznatog sastava. Sastav nije bilo moguće odrediti jer su se nastali kristali tijekom sušenja otopili.

Izračunate vrijednosti koeficijenta raspodjele prikazane su na slici 18. Koeficijenti raspodjele tiofena i piridina manje su od 1. Međutim, velika selektivnost prema tiofenu i piridinu čini

kolin klorid/glicerol pogodnim otapalom za procese desulfurizacije i denitrifikacije. Vrijednosti koefcijenta raspodjele piridina veće su nego za tiofen, posebno u području manjih koncentracija komponenata koje sudjeluju u procesu prijenosa tvari.

Budući da je početna koncentracija otopljene tvari važan parametar, analiziran je utjecaj koncentracije piridina i tiofena u smjesi s *n*-heksanom na efikasnost ekstrakcije. Rezultati dobiveni pri tri različita solvent odnosa i dvije koncentracije ključne komponente (tiofen ili piridin) prikazani su na slikama 19. i 20. Učinkovitost ekstrakcije povećava se povećanjem koncentracije otopljene tvari. To znači da otapalo nije zasićeno otopljenom tvari te da se može ponovno upotrijebiti prije regeneracije. Isti utjecaj ima i porast solvent odnosa. Porast solvent odnosa znatno više utječe na učinkovitost ekstrakcije piridina. Ukoliko se eksperimentalne ovisnosti prikazane na slici 20. dobivene za piridin opišu sljedećim izrazima:

$w_F = 0{,}14 \qquad \varepsilon = 58{,}49 \cdot S^{1{,}0315}$ (5)

$w_F = 0{,}20 \qquad \varepsilon = 72{,}90 \cdot S^{0{,}9339}$ (6)

može se procijeniti pri kojem solvent odnosu će se u potpunosti ukloniti piridin iz smjese sa *n*-heksanom. Tako se za početne koncentracije piridina u *n*-heksanu od 0,14 i 0,20 dobiva da se za potpuno uklanjanje piridina mora raditi uz solvent odnose 1,69 i 1,38 kg/kg.

6. ZAKLJUČAK

- Ravnoteža kapljevina-kapljevina za trokomponentni sustav *n*-heksan – tiofen ili piridin – kolin klorid/glicerol određena je pri 25°C i atmosferskom tlaku.
- Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je kolin klorid/glicerol dobro selektivno otapalo za separaciju tiofena i piridina iz *n*-heksana.
- Učinkovitost ekstrakcije raste s porastom solvent odnosa i koncentracije tiofena, odnosno piridina u smjesi sa *n*-heksanom.
- Na temelju izračunatih vrijednosti koeficijenata raspodjele i učinkovitosti ekstrakcije eutektička smjesa kolin klorid/glicerol bolja je za denitrifikaciju nego za desulfurizaciju.
- Za istraživane početne koncentracije piridina, izvedene su korelacijske jednadžbe koje omogućavaju procjenu solvent odnosa pri kojem bi došlo do potpunog uklanjanja piridina iz smjese sa *n*-heksanom.

7. POPIS SIMBOLA

HDS – hidrodesulfurizacija

CB – cetanski broj

ADS – adsorpcijska desulfurizacija

EDS – ekstrakcijska desulfurizacija

ODS – oksiodacijska desulfurizacija

BDS – biodesulfurizacija

NO_x – dušikovi spojevi

NO – dušikov oksid

NO_2 – dušikov dioksid

NO_3 – dušikov trioksid

NO^{3-} , NO^{2-} - ioni dušikova oksida

SCR – selektivna katalitička redukcija

SNCR – selektivna nekatalitička redukcija

DES – deep eutectic solvent , duboka eutektička otopina

M – molarna masa , g/mol

w – maseni udio, %

n_D – indeks loma

β – koeficijent raspodjele

ε - učinkovitost ekstrakcije, %

S – solvent odnos, kg/kg

8. LITERATURA

[1]http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/nafta/438-kvaliteta-dizelskih-goriva-en-591 13.6.2015.

[2] http://www.buy-smart.info/energetske-oznake/vozila9/euro-norme 13.6. 2015.

[3] I.V. Babich, J.A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel 82 (2003) 607–631.

[4]http://autoportal.hr/clanak/denox_katalizatori_za_uklanjanje_dushikovih_oksida_iz_ispushnih_plinova 5.6.2015.

[5] J-M, Leveque, S., Desset, J., Suptil, C., Fachinger, M., Draye, W., Bonrath, G., Cravotto, A general ultrasound-assisted access to room-temperature ionic liquids, Ultrasonics Sonochemistry, 13, (2006) 189-193.

[6] E. Ito, J.A. Rob van Veen, On novel processes for removing sulphur from refinery streams, Catalysis Today 116 (2006) 446–460.

[7] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catalysis Today 86 (2003) 211–263.

[8] C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization *and deep dearomatization*, Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003) 207–238.

[9] Y. Hou, Y. Kong, J. Yang, J. Zhang, D. Shi, W. Xin, Biodesulfurization of dibenzothiophene by immobilized cells of Pseudomonas stutzeri *UP-1*, Fuel 84 (2005) 1975–1979.

[10] http://www.autoispuh.hr/tehnika.php 13.6.2015.

[11] D. Bernečić, R. Radonja, Primjena selektivne katalitičke redukcije na dvotaktne sporookretne brodske dizelske motore, Scientific Journal of Maritime Research, 25/1 (2011), str.15-28.

[12]http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/VII%20semestar/Sagorevanje/Predavanja/11oksidi%20azota.pdf 13.6.2015.

[13] http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ekstrakcija 13.6.2015.

[14] A.Sander, Nastavni materijali iz kolegija Toplinsko procesno inženjerstvo, http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/ekstrakcija.pdf

[15] A. Sander, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu I.dio Toplinski separacijski procesi, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2011.

[16] A. Sander, Ionske kapljevine u službi zelene kemije, Polimeri, 33, 2012, 3-4.

[17] A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder, C. D'Agostino, L.F. Gladden and M.D. Mantle, Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, Green Chemistry, 2011, 13, 82-90.

[18] http://www.buy-smart.info/energetske-oznake/vozila9/euro-norme 13.6.2015.

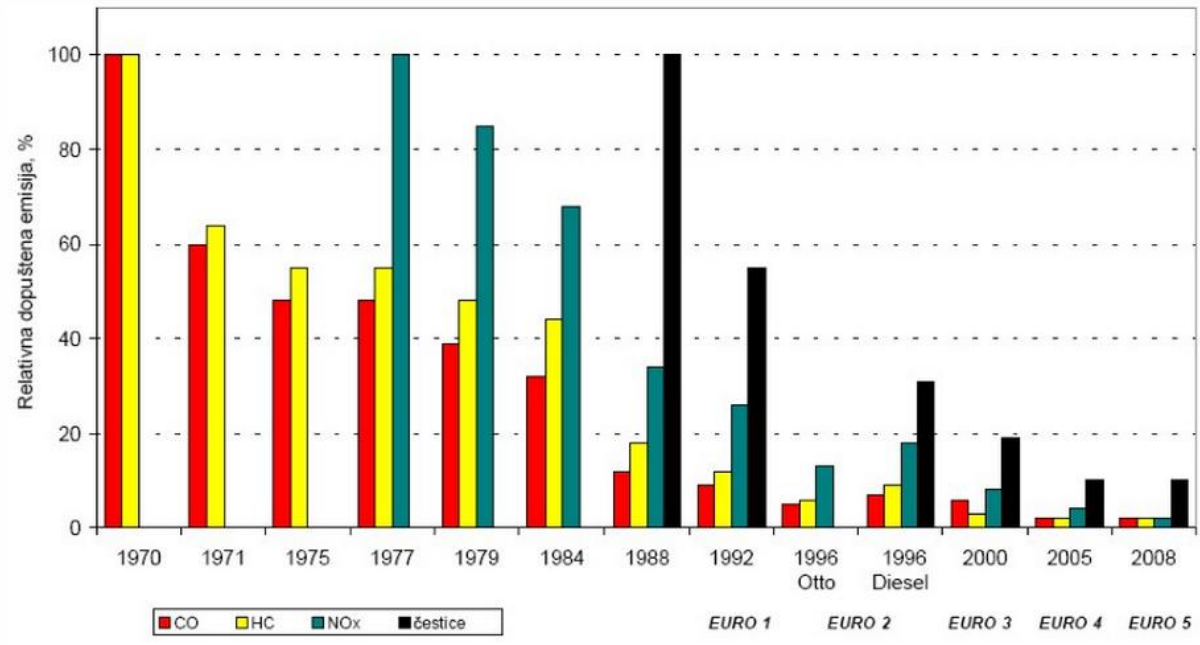
[19] J.Golubić, Nastavni materijali iz kolegija Ekologija u prometu, Fakultet prometnih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, 2011.

9. PRILOZI

Prilog 1. Prikaz evolucije normi za putnička vozila ovisno o vrsti motorizacije [18]

Norma	Datum	Dozvoljene emisije					
		CO	THC	NHMC	NOx	HC + Nox	PM
Dizelski motori							
Euro 1	07/1992.	2,72	-	-	-	0,97	0,14
Euro 2	01/1996.	1,00	-	-	-	0,70	0,08
Euro 3	01/2000.	0,64	-	-	0,50	0,56	0,05
Euro 4	01/2005.	0,50	-	-	0,25	0,30	0,025
Euro 5	09/2009.	0,50	-	-	0,18	0,23	0,005
Euro 6	09/2014.	0,50	-	-	0,08	0,17	0,005
Benzinski motori							
Euro 1	07/1992.	2,72	-	-	-	0,97	-
Euro 2	01/1996.	2,20	-	-	-	0,50	-
Euro 3	01/2000.	2,30	0,2	-	0,15	-	-
Euro 4	01/2005.	1,00	0,1	-	0,08	-	-
Euro 5	09/2009.	1,00	0,1	0,068	0,06	-	0,005
Euro 6	09/2014.	1,00	0,1	0,068	0,06	-	0,005

Prilog 2. Relativno smanjenje štetnih ispušnih plinova iz benzinskih i dizelskih motora vozila [19]



10. ŽIVOTOPIS

Maja Žužić rođena je 15. travnja 1991.godine u Zagrebu, Republika Hrvatska. U Velikoj Gorici završava osnovnu školu „Osnovna škola Eugen Kvaternik“ . Nakon završetka osnovne škole upisuje Prvu gimnaziju u Zagrebu koju završava 2010.godine te iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo. Na drugoj godini studija praksu odrađuje u laboratoriju tvrtke Jamnica d.d. Sa rezultatima svog znanstvenog rada sudjelovala je kao koautor na dva međunarodna kongresa (Natural Resources, green technology and sustainable development, Zagreb, Hrvatska, 2014.; XV. Ružičkini dani, „Danas znanost – sutra industrija“, Vukovar, Hrvatska), s posterskim priopćenjima i pratećim znanstvenim radovima u zbornicima radova (A. Sander, M. Žužić, M. Cvjetko Bubalo, Deep eutectic solvent choline chloride: glycerol as selective solvent for extraction of pyridine and thiophene from *n* – hexane; A. Sander, M. Dujmenović, M. Žužić, Nova otapala za ekstrakciju tiofena iz smjese sa *n*-heksanom).