Oksidacijska desulfurizacija modelne otopine dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka

Crnić, Lea

Master's thesis / Diplomski 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:149:115449

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 DIPLOMSKI STUDIJ

Lea Crnić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lea Crnić

Oksidacijska desulfurizacija modelne otopine dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Katica Sertić-Bionda, red. prof. FKIT-a

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda

Prof. dr. sc. Sanja Papić

Izv. Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se mentorici ovog rada prof. dr. sc. Katici Sertić-Bionda te asistentici Dunji Margeta. Također zahvaljujem svojoj obitelji na pomoći i podršci.

SAŽETAK

Oksidacijska desulfurizacija je proces u kojem se sumporovi spojevi oksidacijom uklanjaju iz naftnih derivata. Sumporovi spojevi su nepoželjni jer su katalitički otrovi, vrlo su korozivni u brojnim procesima preradbe nafte i izgaranjem stvaraju ekološki vrlo štetne kisele plinove. Sukladno tome nužno poboljšanje kvalitete motornih goriva kontinuirano je usmjereno prema smanjenju sadržaja sumpora što je moguće postići različitim postupcima desulfurizacije. Najzastupljenija tehnologija desulfurizacije je hidrodesulfurizacija. Proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) razvijen je kao nadopuna procesu hidrodesulfurizacije (HDS). Prednosti ovog procesa su blagi reakcijski uvjeti, atmosferski tlak i temperatura do 100 °C i činjenica da se u ovim procesima ne koristi vodik. Još jedna važna prednost ODS-a je oksidacija tiofenskih spojeva u sulfokside i sulfone koji se mogu lako ukloniti procesom ekstrakcije ili adsorpcije.

U ovom radu istražen je utjecaj vremena, temperature, omjera oksidansa i katalizatora, snage ultrazvuka te količine dibenzotiofena i površinski aktivne tvari na proces oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka. Proces oksidacije proveden je uz dodatak vodikovog peroksida kao oksidansa i octene kiseline kao katalizatora. Nakon procesa oksidacije proveden je proces ekstrakcije s *N*,*N*-dimetilformamidom.

Analiza sumporovih spojeva nakon procesa oksidacije i ekstrakcije provedena je metodom plinske kromatografije (GC).

Ključne riječi: desulfurizacija, dibenzotiofen, dizelsko gorivo, oksidacija, ultrazvuk

ABSTRACT

Oxidative desulfurization is a process in which sulfur compounds are being oxidized and removed from diesel fuels. Sulfur compounds are undesirable because they are catalytic poisons, they are highly corrosive in crude oil processing and they create very environmentally damaging acid gases. It is necessary to continuously improve the quality of motor fuels, primarily towards reduction of sulfur content in diesel fuels which can be achieved by various methods of desulfurization. Hydrodesulfurization is the most common desulfurization technology. The process of oxidative desulfurization (ODS) has been developed as an alternative to the process of hydrodesulfurization (HDS). Advantages are mild reaction conditions, atmospheric pressure and temperatures up to 100 °C and no hydrogen usage. Another important advantage of ODS is oxidizing thiophenic compounds to sulfoxides and sulfones, that can be easily removed by extraction or adsorption process.

The effect of surface – active agents, time, temperature, the ratio of oxidant and catalyst and the power of ultrasound on the process of oxidative desulfurization of model diesel fuel was researched in this work. Experiments were conducted with hydrogen peroxide as oxidant and acetic acid as catalyst. After the oxidation, the process of extraction with dimethyl formamide was conducted, which proved to be the best solvent.

The results indicate that the oxidative desulfurization process can also be improved by using ultrasound irradiation combined with using surface – active agents, at a lower temperature and a shorter time.

Key words: desulfurization, dibenzothiophene, diesel fuel, oxidation, ultrasound

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Nafta 2
2.2. Sumporovi spojevi u dizelskim gorivima 3
2.3. PROCESI DESULFURIZACIJE 3
2.3.1. Hidrodesulfurizacija (HDS) 4
2.3.2. Adsorpcijska desulfurizacija (ADS) 5
2.3.3. Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS) 6
2.3.4. Biodesulfurizacija (BDS) 6
2.3.5. Oksidacijska desulfurizacija (ODS) 7
2.3.4.1. Oksidacija 8
2.3.5.2. Oksidacijska sredstva 9
2.3.5.3. Sustavi 10
2.3.5.3.1. Sustav H_2O_2/organska kiselina 10
2.3.5.3.2. Sustav H_2O_2/heteropolikiselina 11
2.3.5.3.3. Sustav H_2O_2/MoOx sustav 12
2.3.5.3.4. Sustav H_2O_2/Ti-zeolit 12
2.3.5.3.5. Sustavi bez vodikovog peroksida 13
2.3.5.3.6. Emulzijski sustavi 13
2.4. Ultrazvuk 14
2.4.1. Kavitacija 14
2.4.2. Akustična kavitacija 15
2.5. Površinski aktivne tvari (PAT) 16
2.5.1. Tetraoktilamonijev bromid 17
2.6. Ekstrakcija 18

3. EKSPERIMENTALNI DIO 24
3.1. Materijali 24
3.2. Aparatura za oksidacijsku desulfurizaciju 27
3.3. Opis eksperimentalnog postupka 24
4. REZULTATI 27
4.1. Utjecaj temperatura 27
4.2. Utjecaj omjera oksidansa i katalizatora 27
4.3. Utjecaj ultrazvuka 28
4.4. Utjecaj količine dibenzotiofena 28
4.5. Utjecaj količine površinski aktivne tvari 29
4.6. Usporedba procesa oksidacijske desulfurizacije potpomognute ultrazvukom s procesom uz mehaničko miješanje 29
4.5.1. Oksidacija potpomognuta ultrazvukom 29
4.5.2. Oksidacija uz mehaničko miješanje 30
4.7. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija 30
5. RASPRAVA 31
5.1. Utjecaj temperature u reaktoru 31
5.2. Utjecaj količine oksidansa i katalizatora 31
5.3. Utjecaj ultrazvuka 31
5.4. Utjecaj količine dibenzotiofena 32
5.5. Utjecaj količine površinski aktivne tvari 32
5.6. Usporedba procesa oksidacije potpomognute ultrazvukom s procesom uz mehaničko miješanje 32
6. ZAKLJUČAK 34
7. POPIS SIMBOLA 35
8. LITERATURA 36
9. PRILOZI 38
9.1. Rezultati procesa oksidacije za eksperimnete provođene pri različitim temperaturama 38

9.2. Rezultati utjecaja različite količine oksidansa i katalizatora na proces oksidacije modelne otopine dizelskog goriva.....39

9.3. Rezultati procesa oksidacije za eksperimente provođene pri različitoj jačini ultrazvuka..40

9.4. Rezultati utjecaja različite količine DBT-a na proces oksidacije modelne otopine dizelskog goriva.....41

9.5. Rezultati procesa oksidacije za eksperimente pri različitom utjecaju vremena.....44

10. ŽIVOTOPIS 60

1. UVOD

Različiti spojevi sumpora prisutni u nafti i naftnim frakcijama predstavljaju problem za naftnu industriju još od samih početaka prerade sirove nafte, a njihovim se uklanjanjem poboljšava kvaliteta proizvoda i znatno doprinosi ekonomičnosti prerade nafte. Alternativni procesi desulfurizacije motornih goriva u posljednje vrijeme dobivaju sve više na važnosti zbog sve strožih propisa koje uvode mnoge zemlje u pogledu zaštite okoliša.

Hidrodesulfurizacija (HDS) je učinkovit proces za uklanjanje tiola, sulfida i disulfida. Međutim, uklanjanje spojeva koji sadrže sumpor kao što je dibenzotiofen (DBT) i njegovi derivati te 4,6 – dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT) zahtijeva određene uvjete kao što su visoke temperature, visoke tlakove i veliki utrošak vodika što dovodi do velikih ulaganja i troškova. Jedan od naprednih procesa desulfurizacije je oksidacijska desulfurizacija (ODS) koja uključuje oksidaciju sumporovih spojeva prisutnih u dizelskom gorivu do odgovarajućih sulfona. Oksidacijska desulfurizacija pruža nekoliko prednosti u usporedbi sa HDS-om. Dibenzotiofen se lako oksidira pod uvjetima niske temperature i tlaka te da nije potreban skupi vodik, čime su troškovi za proces oksidacijske desulfurizacije značajno manji nego za duboku HDS jedinicu. Budući da je upotreba skupog vodika izbjegnuta, ovi procesi su pogodni za rafinerije male i srednje veličine, posebice rafinerije smještene na većoj udaljenosti od plinovoda vodika.

U ovom radu istraživani su parametri procesa oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dizelskog goriva. Proces je provođen u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina uz djelovanje ultrazvuka. Istraženi su utjecaji površinski aktive tvari, količine i omjera oksidansa i katalizatora, vremena trajanja reakcije, temperature u reaktoru, količine dibenzotiofena i jačine ultrazvuka u modelnoj otopini dizelskog goriva na učinkovitost procesa oksidacije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Nafta

Naziv nafta perzijskog je podrijetla, nastao od glagola *nafat,* znojiti se (znoj zemlje).[1]

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori i sastavljena je od smjese brojnih ugljikovodika, pretežito alkana, cikloalkana i aromata, a uvijek sadrži sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve, te u vrlo malim udjelima veći broj teških metala[1]. Jedan od bitnih svojstava nafte su boje, u različitim nijansama smeđe-zelene do smeđe-crne, posebna mirisa, a u reflektiranom svjetlu svi naftni proizvodi opalesciraju zelenim, odnosno plavo-zelenim svjetlom.

Nafta se pridobiva bušenjem zemljine kore do njezina ležišta, posebnim postupcima i uređajima, do dubina nekoliko tisuća metara, potiskuje do površine, sabire i prevozi cjevovodima, brodovima-tankerima, željezničkim ili autocisternama. Zatim se prerađuje u rafinerijama, frakcijskom destilacijom i mnogim konverzijskim postupcima.

U ovisnosti o podrijetlu i nalazištu, nafta se može značajnije razlikovati u sastavu i zato je ispravnije govoriti u množini, odnosno o naftama (oko 500 vrsta nafta). Razlikuje se u gustoći, vrelištu, viskoznosti i drugim fizičko-kemijskim svojstvima. Međutim, i te male razlike značajno utječu na njihova svojstva, a tako i na procesne čimbenike preradbe, te sastav i kakvoću proizvoda.

Elementarni sastav nafte je: ugljik (84-87 %), vodik (11-14 %), sumpor (0,1-3 %), dušik (0,1-0,6 %), kisik (0,1-1,5 %) i teški metali (0,01-0,03). Od sumpornih spojeva nazočni su tioli, disulfidi, tiofen i derivati.

Sadržavajući veće udjele ugljikovodika, nafta ima visoke vrijednosti topline izgaranja, ali se zbog velikih razlika u sastavu i tlaku para ne može izravno upotrebljavati kao ekonomično gorivo. Zato se prethodno razdvaja, i kemijskim procesima rafinira u naftnim rafinerijama u zasebne frakcije užeg područja vrenja i dorađuje u proizvode pogodne uporabne vrijednosti, koja najviše ovisi o ukupnom udjelu ugljikovodika i o njihovoj zastupljenosti po vrstama.[1]

2.2. Sumporovi spojevi u dizelskim gorivima

Najčešći sumporovi spojevi u dizelskim gorivima su tiofeni, alkilirani benzotiofeni i dibenzotiofeni te njegovi alkilirani derivati. Uklanjanje tiofena predstavlja izazov zbog njegove stabilne strukture. Dizelsko gorivo karakterizira velik sadržaj aromata, koji se smanjuje hidroobradom čime se smanjuje i udio sumpora što utječe na kvalitetu dizelskog goriva, odnosno reduciranjem aromata povećava se cetanski broj te općenito poboljšavaju karakteristike izgaranja.[1]

Sumpor u dizelskom gorivu ima značajan utjecaj na životni vijek motora. Porastom sadržaja sumpora u dizelskom gorivu smanjuje se životni vijek motora.

Poznato je da sumpor u dizelskom gorivu ima značajan utjecaj na emisiju neizgorenih čestica. Sumpor se u gorivu izgraranjem pretvara u SO_2, koji se kao primarni sumporni spoj nalazi u ispušnim plinovima. Jedan dio SO_2 se dalje oksidira stvarajući sulfat SO_4. Sulfat s vodom i ugljikom tvori jezgru neizgorenih čestica. Ovo povećava ukupnu količinu neizgorenih čestica. Tipična konverzija sumpora u sulfat iznosi oko 1 %.

Količina sulfata u ispušnim plinovima ovisi o potrošnji goriva, sadržaju sumpora u gorivu i omjeru konverzije S u SO_4. Potrošnja i sadržaj u gorivu su mjerljivi parametri, dok se omjer konverzije može predvidjeti.[2]

2.3. Procesi desulfurizacije

Prema načinu uklanjanja sumporovih spojeva, procesi se mogu podijeliti u tri grupe ovisno o tome mijenjaju li sumporovi spojevi oblik, odnosno dolazi li do kemijske reakcije, izdvajaju li se iz naftnih frakcija nepromijenjeni, ili se u istom procesu izdvajaju i zatim mijenjaju oblik: [4]

Kada se organosumporovi spojevi raspadaju, nastaju novi plinoviti i čvrsti sumporovi spojevi, a ugljikovodični dio se obnavlja i ostaje u naftnim frakcijama. Konvencionalni HDS je tipičan primjer ove reakcije. U ostalim procesima organosumporovi spojevi se jednostavno izdvajaju iz rafinerijskog toka. Neki procesi ovog tipa najprije prevode organosumporove spojeve u druge spojeve koji se lakše izdvajaju iz rafinerijskog toka. U trećem tipu procesa, organosumporovi spojevi se separiraju iz tokova i istovremena se raspadaju u posebnoj reaktorskoj jedinici. Ovakvi se kombinirani procesi, koji predstavljaju osnovu mnogim tehnologijama u industrijskoj primjeni, mogu poboljšati u cilju proizvodnje goriva sa izrazito niskim sadržajem sumpora. Desulfurizacija katalitičkom destilacijom jedan je od primjera ovakvog tipa procesa.[4]

2.3.1. Hidrodesulfurizacija (HDS)

Hidrodesulfurizacija je proces blagoga hidrokrekiranja gdje se uz djelotvorne katalizatore razgrađuju i uklanjaju ponajprije sumporovi, a istodobno i dušikovi i kisikovi spojevi, a hidrogenacijom zasićuju i dvostruke veze alkena. Pri tom se također smanjuje i udio prisutnih metala. Nakon završetka procesa proizvodi sadrže samo zahtijevani udio sumpora, koji se po potrebi može smanjiti i do 1 mg/kg.

Reakcije hidrodesulfurizacije razvrstavaju se prema vrsti nazočnih spojeva: [1]

a) Sumporovi spojevi

Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodik i H_2S (Tablica 1.)

Nastali H_2S najčešće se prevodi u elementarni sumpor (Clausov proces)

b) Dušikovi spojevi

Hidrogenacijom dušikovih spojeva nastaju odgovarajući ugljikovodici i amonijak

c) Kisikovi spojevi

U toj reakciji uz ugljikovodik nastaje i voda

d) Hidrogenacija nezasićenih spojeva

Tablica 1. Prikaz reakcija hidrogenacije sumporovih spojeva[1]

Vrsta spoja	Reakcija	ΔH, kJ mol^{-1}
Merkaptani	C_2H_5-SH + H_2 ⟶ C_2H6 + H_2S	-71,2
Sulfidi	C_2H_5-S-C_2H_5 + 2 H_2 ⟶ 2 C_2H_6 + H_2S	-113,3
Tiofen	C_4H_4S + 4 H_2 ⟶ C_4H_{10} + H_2S	-280,7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S$ + 2 H_2 ⟶ $C_{12}H_{10}$ + H_2S	46,1

Hidrodesulfurizacijom se povećava kemijska stabilnost benzina, dorađuju se srednji i teški destilati radi uklanjanja sumpora, poboljšavaju se cetanski i oktanski broj, poboljšana je stabilnost, boje te općenito ekološke podobnosti goriva.

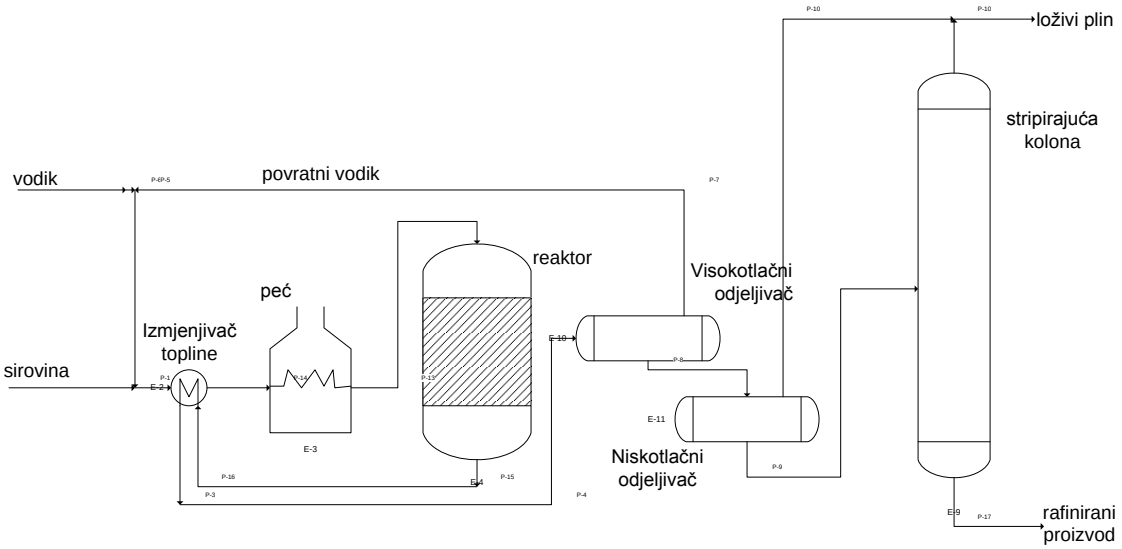
Katalizator hidrodesulfurizacije najčešće je smjesa Co- i Mo- oksida kao i smjese MoO_3 i $CoMoO_4$ na nosaču γ-Al_2O_3, i u konačnom obliku sadrži 3-4% Co i 7-10% Mo. Zbog nazočnosti vodika katalitička aktivnost je dugotrajna, pa ponekad godinama nije potrebno njihovo obnavljanje.[3]

Opis procesa: zagrijana smjesa koja se sastoji od sirovine i vodika uvodi se u reaktor gdje se odvijaju reakcije procesa na katalizatoru (Co-Mo-oksidi/ (γ-Al_2O_3). Iz reaktora produkti

odlaze u 1. separator (visokotlačni), gdje se odvija reciklirani H_2, nakon čega smjesa odlazi u 2. separator (niskotlačni), gdje se odvijaju H_2S, NH_3 i plinoviti ugljikovodici i C_1-C_4.

Tekući produkt iz 2. separatora odlazi u striper kolonu u kojoj se pomoću vodene pare uklanjaju komponente nižeg vrelišta.

Tekući rafinirani produkt s dna stripera odlazi u spremnik, na namješavanje gotovih proizvoda (dizel, lož ulje, motorni benzini), ili na daljnju preradu u procesima izomerizacije, katalitičkog reforminga, krekinga i slično.[3]



Slika 1. Shematski prikaz procesa hidrodesulfurizacije[3]

2.3.2. Adsorpcijska desulfurizacija

Adsorpcija je separacijski proces koji se intenzivno istražuje i primjenjuje za desulfurizaciju naftnih goriva koji postiže koncentracije sumpora blizu 1 mg kg^{-1}.[4] U usporedbi s konvencionalnim hidrodesulfurizacijskim procesom, uklanjanje sumporovih spojeva adsorpcijom provodi se pri relativno niskim temperaturama i tlakovima.

Adsorpcijska desulfurizacija može se podijeliti u dvije grupe: „adsorpcijska desulfurizacija“ i „reaktivna adsorpcijska desulfurizacija“, ovisno o mehanizmu interakcije sumporovog spoja s adsorbensom. Tijekom adsorpcijske desulfurizacije odvija se fizikalni proces adsorpcije na površinu čvrstog adsorbensa, a prilikom reaktivne adsorpcijske desulfurizacije organski sumporov spoj će kemijski reagirati s prisutnim adsorbensom. Tijekom reaktivne adsorpcijske desulfurizacije sumpor zaostaje pričvršćen na adsorbensu, obično u obliku sulfida, a ugljikovodik iz kojeg je uklonjen sumpor se otpušta u pročišćenu struju goriva.[5]

2.3.3. 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 mogu se umiješati 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 ne mijenjaju se kemijske strukture ugljikovodičnih komponenata sirovine. Oprema koja se koristi uglavnom je konvencionalna bez posebnih zahtjeva pa se proces može lako integrirati u rafinerije.[4,5]

Kako bi proces bio učinkovit, mora se zadovoljiti niz uvjeta: organski sumporov spoj mora biti dobro topljiv u otapalu, otapalo mora imati drugačiju temperaturu vrelišta od spoja koji sadrži sumpor, te otapalo mora biti jeftino kako bi se omogućila ekonomičnost procesa. Zadovoljavajući nivo desulfurizacije je od 50 do 90 %, ovisno o broju ekstrakcijskih ciklusa, a to su pokazala otapala kao što su acetonitril, metanol, N,N-dimetilformamid, ionska otapala.[6]

Učinkovitost ekstrakcijske desulfurizacije ograničena je topljivošću organskih sumporovih spojeva u odgovarajućem otapalu. Topljivost sumporovih spojeva može se povećati odabirom otapala, odnosno uzimajući u obzir prirodu sumporovih spojeva koje želimo ukloniti. To se najčešće postiže pripravljanjem smjesa otapala kao npr. aceton-etanol ili tetraetilen glikol-metoksi triglikol. Pripravljanje takvih smjesa prilično je zahtjevno i zapravo neučinkovito, budući da njihov sastav jako ovisi o spektru organskih sumporovih spojeva koji se nalaze u naftnim frakcijama.[4,5,7,8]

2.3.4. Biodesulfurizacija

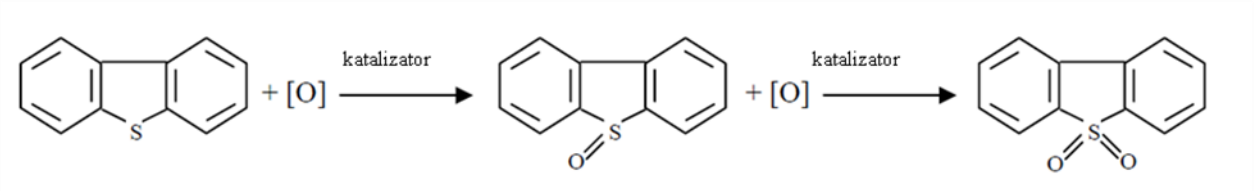
Biodesulfurizacija (BDS) je proces uklanjanja sumpora prisutnog u organskim sumporovim spojevima uz pomoć bakterija bez razgradnje ugljikovog spoja. Reakcija se odvija u prisutnosti vode i kisika na sobnoj temperaturi i tlaku. BDS proces je privukao pažnju kao obećavajuća alternativa konvencionalnom HDS procesu koji se koristi u procesima prerade nafte.[9]

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.[6,10]

2.3.5. Oksidacijska desulfurizacija

Oksidacijska desulfurizacija je proces u kojem se sumporovi spojevi oksidiraju uz odgovarajuće oksidanse do sulfoksida i sulfona. Nastali sulfonski spojevi zatim se uklanjaju u drugom koraku procesa kako bi se dobili produkti s izrazito niskim sadržajem sumpora, što se obično ostvaruje ekstrakcijom otapalom ili adsorpcijom na krutom adsorbensu. ODS proces sastoji se od dva stupnja: oksidacija i ekstrakcija (ili adsorpcija).[5,6]



Slika 2. Reakcija oksidacije dibenzotiofena u sulfokside i sulfone

Oksidacijska desulfurizacija pokazuje nekoliko prednosti u odnosu na hidrodesulfurizaciju. Za početak, blagi reakcijski uvjeti i izbjegavanje skupog vodika te veća reaktivnost aromatskih sumporovih spojeva, budući da elektrofilnoj reakciji sa sumporovim atomom pomaže povećanje elektronske gustoće zbog vezanih elektronski bogatih aromatskih prstena. Alkilne grupe vezane na aromatski prsten još više povećavaju elektronsku gustoću na sumporovom atomu. Stoga je unutrašnja reaktivnost molekula kao što je 4,6-dimetil DBT značajno veća od one DBT-a, te zato afinitet za oksidaciju raste u nizu obrnutom od HDS-a. Veća reaktivnost ovisna je o vrsti primijenjenog katalizatora.[5]

Neki od nedostataka procesa oksidacije uključuju problem otpada od sulfonskih spojeva na kraju procesa s obzirom da rafinerije nisu opremljene za zbrinjavanje kemijskog otpada, te porast u troškovima procesa s porastom sadržaja sumpora zbog omjera oksidansa prema sumporu (O:S=2:1). To može ograničiti fleksibilnost rafinerije kada je u pitanju procesna ekonomija ili ograničiti proces na završnu obradu već djelomično desulfuriziranog goriva. Također, postoje mnogi problemi povezani s drugim stupnjem separacije sulfona, iza koje

slijedi regeneracija otapala ili adsorbensa. Važno je napomenuti i gubitak prinosa ukoliko se sulfoni odvajaju ekstrakcijom.[5,6]

Proces oksidacijske desulfurizacije kategorizira se prema korištenim katalizatorima za oksidacijsku desulfurizaciju na slijedeće: [11]

- sustav H_2O_2/organska kiselina
- sustav H_2O_2/heteropolikiselina
- sustav H_2O_2/Ti zeolt
- ostali sustavi koji ne sadrže H_2O_2

Najčešće korišteni oksidansi za proces oksidacije organskih sumporovih spojeva su vodikov peroksid i organski peroksidi poput t-butil hidroperoksida (TBHP). Vodikov peroksid je vrlo atraktivan oksidans za oksidacijsku desulfurizaciju iz razloga što je jeftin i „zelen“. Izrazita prednost vodikovog peroksida je što njegovim raspadom od tekućih produkata nastaje samo voda. Poboljšanja i razvoj proizvodnje vodikovog peroksida čine ovu kemikaliju obećavajućom u industrijskoj primjeni.[11]

Međutim, oksidacijska desulfurizacija goriva uz vodikov peroksid kao oksidans predstavlja dvofazni katalitički sustav u kojem su sumporovi spojevi prisutni u fazi goriva, dok su vodikov peroksid i katalizator u polarnoj fazi. Reakcije oksidacije su spore u dvofaznom sustavu zbog otpora prijenosu tvari na granici faza. Reakcija se odvija na granici faza ili glavnim dijelom u jednoj od faza. Brzinu reakcije će određivati brzina kemijske reakcije ili brzina difuzije. Ovaj nedostatak može se smanjiti uporabom površinski aktivnih tvari, povećanjem brzine miješanja i primjenom ultrazvuka.[11]

2.3.5.1. Oksidacija

Svojstva sumpora i ugljika slična su na neki način. Na primjer, elektronegativnost sumpora je veoma slična onoj ugljika. Stoga, veza sumpor-ugljik relativno je ne-polarna i spojevi koji sadrže sumpor pokazuju svojstva vrlo slična svojem odgovarajućem organskom spoju. To je razlog što je topljivost sumpornih spojeva i ugljikovodika u polarnim i ne-polarnim otapalima gotovo identična. [11]

Međutim, ako ti sumporni spojevi koji su prisutni u gorivima mogu biti oksidirani na njihove odgovarajuće sulfokside i sulfate, njihova topljivost u polarnim otapalima povećala bi se s povećanjem njihova polariteta.

Elektronske d-orbitale sumpora su dostupne za oksidaciju sumpornih spojeva koji će relativno jednostavno reagirati s oksidansima. Dipolni moment oksidiranih sumpornih spojeva se povećava i oni su više topljivi u polarnim otapalima.[11]

2.3.5.2. Oksidacijska sredstva

U današnje vrijeme najčešće upotrebljavani oksidansi su vodikov peroksid (H_2O_2) i t-butil hidroperoksid (TBHP). Oni mogu učinkovito oksidirati sumpor u sulfone bez stvaranja značajne količine ostataka.
Oksidacijska sredstva mogu se podijeliti u dvije grupe[11-13]

- Perokside – oksidanse na bazi vodikovog peroksida i t-butilhidroperoksida
- Neperokside – oksidirajuće dušikove okside i kiseline poput HNO_3 ili NO/NO_2 te vrlo toksičan RuO_4

Jedan od najboljih i najatraktivnijih oksidacijskih sredstava je vodikov peroksid zato što ima veliku količinu aktivnog kisika po jedinici mase (47%). Uz to, on je relativno jeftin (cca. <0.7 US dolara/kg za 100% H_2O_2) te daje samo vodu kao nusproizvod, zbog čega se vodikov peroksid smatra obećavajućim oksidirajućim reagensom u industriji.[11]
Reakcije s H_2O_2 su jako spore pa je oksidacija aromatskih sumporovih spojeva dugotrajna, zbog čega ju je potrebno ubrzati dodatkom katalizatora. Također, oksidacija aromatskih sumporovih spojeva sa H_2O_2 može se postići svjetlosnim zračenjem u vremenu od 48 h. Dugo vrijeme reakcije čini taj proces neprimjenjiv na industrijskoj razini. Druga skupina katalizatora su metalne soli visokih oksidacijskih stanja. Ovi katalizatori ubrzavaju vrijeme oksidacije. Oksidacija se može ostvariti za manje od 2 h. Međutim, ta reakcijska vremena su još uvijek previsoka za integriranje procesa u rafineriju.
Problem koji se javlja između dviju reakcijskih faza (uljna faza sumpornog spoja i polarna faza koja sadrži H_2O_2) je taj što faze nisu međusobno topive, zbog čega se koristi heterogeni katalizator. Iz tog razloga se usmjerava na razvoj procesa koji koristi katalizatore koje je moguće reciklirati.[12]

H_2O_2 uz kratkočlanu karboksilnu kiselinu kao katalizator smatra se zajedničkim sistemom oksidacijske desulfurizacije za gorivo. Mehanizam oksidacije tiofena u sulfone u sustavu H_2O_2 -organska kiselina može se objasniti mehanizmom elektrofilne adicije H+X- polarno otapalo. Prema ovom mehanizmu, H_2O_2 brzo reagira sa organskom kiselinom i stvara

perioctenu kiselinu, koja reagira s ne polarnim spojevima sumpora i stvara sulfone ili sulfokside. Oksidacija se provodi pri nižim temperaturama.
Otsuki i suradnici je u svojim istraživanjima za oksidaciju sumporovih spojeva primjenio H_2O_2 kao oksidant i mravlju kiselinu kao katalizator. Međutim, oksidirani sulfidi zahtijevaju značajnu količinu oksidacijskog sredstva koje ovaj proces čini ekonomski nepovoljnim. Stoga je predloženo da se koristi ultrazvuk kao dodatni katalizator koji će oksidaciju sumpornih spojeva sa H_2O_2 ekonomski prihvatljivom.[14]

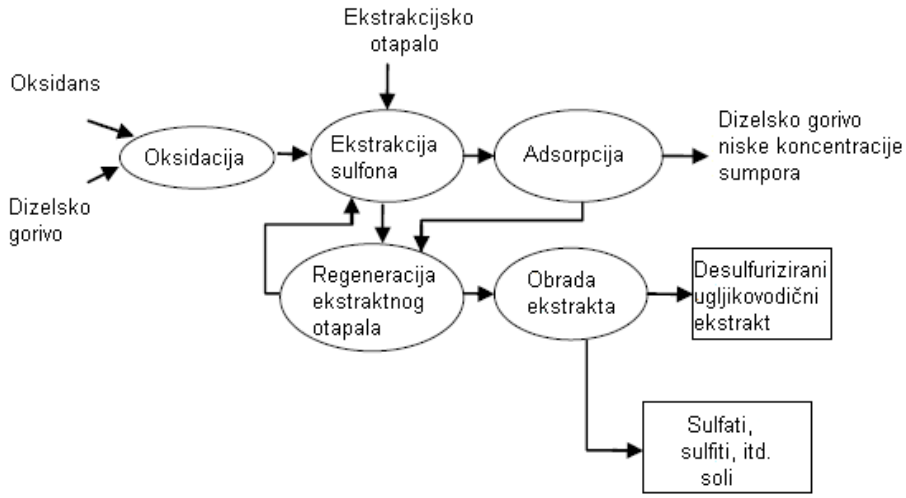
t-butil hidroperoksid jedan je od oksidansa koji se koristi u procesu oksidacijske desulfurizacije. S obzirom da je cijena TBHP-a veća od vodikovog peroksida, oksidacijska desulfurizacija uz TBHP nije ekonomski najprikladnija metoda za industrijsku primjenu. Najveći nedostatak TBHP je obrada nusprodukata reakcije i uklanjanje sulfona. Drugi važan nedostatak je niska količina aktivnog kisika po jedinici mase (17-10%). Oksidacija sumpornih spojeva s TBHP se zbiva u prisutnosti katalizatora čija su aktivna središta prijelazni metali s visokim oksidacijskim stanjem, kao što su: Mo (IV), Ti (IV), V (V), W (IV), itd.[12]

2.3.5.3. Sustavi

U današnje vrijeme postoji mnogo sustava koji opisuju proces oksidacijske desulfurizacije. Najčešći su sustavi koji koriste vodikov peroksid kao oksidans. Svi eksperimenti provođeni su pri blagim radnim uvjetima.

2.3.5.3.1. Sustav H_2O_2/organska kiselina

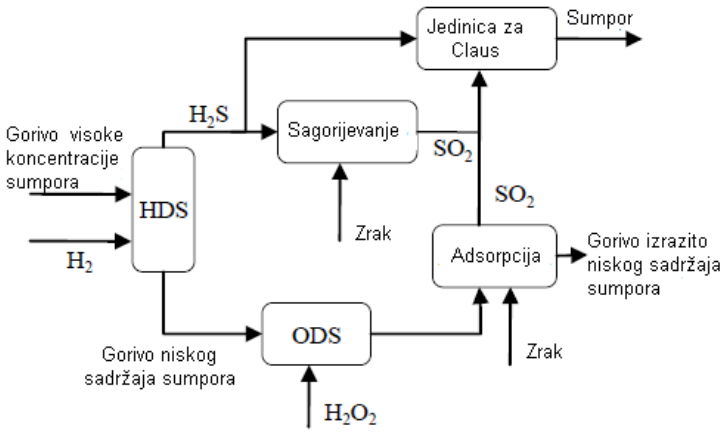
Organske kiseline koje se koriste za proces ODS su octena i mravlja kiselina. Na primjer, proces tvrtke Petro Star Inc.[11] CED (engl. *conversion/extraction desulfurization*) kombinira oksidaciju i ekstrakciju za uklanjanje sumpora iz dizelskog goriva. Prvo se gorivo miješa sa sustavom H_2O_2/octena kiselina da bi došlo do reakcije oksidacije na temperaturi od 100°C i atmosferskom tlaku. Zatim slijedi ekstrakcija sustava kapljevina/kapljevina da bi se dobilo gorivo niskog sadržaja sumpora i ekstrakt sa visokim sadržajem sumpora. Na kraju, gorivo niskog sadržaja sumpora može zahtijevati daljnju obradu. Ekstraktna otopina se uklanja iz ekstrakta za ponovnu uporabu, a koncentrirani ekstrakt se može dalje obraditi da bi se uklonio sumpor i dobio ugljikovodik (slika).[11]



Slika 3. Pojednostavljeni dijagram CED tehnologije[11]

2.3.5.3.2. Sustav H_2O_2/heteropolikiselina

British Petroleum uveo je novi oksidacijski desulfurizacijski proces kako bi se izbjeglo korištenje organskih ili anorganskih kiselina. U ovom procesu, oksidacija dibenzotiofena provođena je vodikovim peroksidom kao oksidansom, fosfovolframatnom kiselinom kao katalizatorom i tetraoktilamonij bromidom kao površinski aktivnoj tvari u smjesi vode i toulena. Katalizirana dekompozicija vodikovog peroksida odvijala se uz oksidaciju dibenzotiofena. Veliki troškovi provođenja procesa obrade plinskih ulja oksidacijskom desulfurizacijom zapravo su vezani uz veliku potrošnju vodikovog peroksida. Kao rezultat, kombinacija HDS i ODS procesa mogla bi biti vrlo učinkovita te proces oksidacijske desulfurizacije dopunjava konvencionalnu desulfurizaciju (slika).[11]



Slika 4. Integrirani HDS-ODS proces[11]

Oksidirani sumporovi spojevi mogu se separirati iz goriva adsorpcijom na silika gelu. U svrhu boljeg razumijevanja oksidakcijskih reaktivnosti sumporovih spojeva u dizelskom gorivu ispitivana je reaktivnost DBT,4-MDBT i 4,6-DMDBT u sustavu polioksometalati/ H_2O_2. [11] Reaktivnost desulfurizacije opada u nizu DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, što je isti trend reaktivnosti za HDS. Rezultati pokazuju da je oksidacija DBT postignuta pri blagim reakcijskim uvjetima i s lakoćom se porastom reakcijske temperature i reakcijskog vremena postižu visoke konverzije, čak i za najmanje reaktivan 4,6-DMDBT, koji je pokazao pad reaktivnosti u usporedbi sa DBT, zbog prisutnosti više metilnih supstituenata na položajima 4 i 6 DBT prstena.[11]

2.3.5.3.3. Sustav H_2O_2/MoOx sustav

H_2O_2/MoOx je heterogeni oksidacijski desulfurizacijski sustav. Nadalje, u istraživanjima [11] je proučavana reaktivnost Mo/y-AI_2O_3 katalizatora u oksidacijskom desulfurizacijskom procesu dizelskog goriva korištenjem vodikovog peroksida kao oksidacijskog reagensa. M_0/ γ-Al_2O_3 katalizator pripremljen je pomoću ravnotežne adsorpcije. Fosfomolibdenska kiselina otopljena je u odgovarajućoj količini vode, a otopina je korištena za impregnaciju γ-Al_2O_3 (površina: 167 m^2/g; volumen pora: 0,26 cm^3/g) na sobnoj temperaturi. Impregnirana otopina filtrirana je i isprana destiliranom vodom. Uzorak je sušen preko noći na sobnoj temperaturi, zatim na 129,85 °C u struji zraka 2 h.[11]

2.3.5.3.4. Sustav H_2O_2/Ti-zeolit

Niz novih heterogenih Ti – zeolitnih sustava su pripremljeni i ispitivani u procesu oksidacijske desulfurizacije. Na primjer, u literaturi [11] se spominje Ag/TS-1 (0.06 wt%) katalizator za oksidacijsku desulfurizaciju organskog sumpora u benzinu jednakom količinom impregnacije. Srebro je bilo vrlo raspršeno i željeno taloženje je oko Ti centara na TS-1 katalizator. Velika količina srebra ima negativan učinak na učinkovitost TS-1 zato što može ometati oksidaciju organskog sumpora.
Oksidacijska desulfurizacija FCC benzina je provedena uz Ag/TS-1 katalizator sa H_2O_2 kao oksidansom i vodom kao otapalom. Rezultati su pokazali da je sadržaj sumpora u FCC benzinu smanjen s 136,5, a 18.8 μg/g nakon 4 sata.[11]

2.3.5.3.5. Sustavi bez vodikovog peroksida

Najveće prednosti ovog sustava su jednostavno projektiranje reaktora, reaktor ima nepokretni sloj oksidansa koji je najčešće t-butil hidroperoksid (TBHP). Proces oksidacijske desulfurizacije baziran na ovom oksidansu je patentiran od strane Lyondell Chemicals i EniChem/UOP.

Istraživanja su pokazala da ODS može biti primijenjen u industriji korištenjem reaktora s nepokretnim slojem katalizatora, jednofaznim unosom i bez dodatnih otapala.

$MoOx/AI_2O_3$ i silicijski katalizator također se testiraju u oksidacijskoj desulfurizaciji korištenjem TBHP kao oksidansa.[11]

2.3.5.3.6. Emulzijski sustavi

Selektivna oksidacija sulfida prisutnih u plinskim uljima dugo je bila izazov. Alternativni proces oksidacijske desulfurizacije korištenjem emulzijske katalize pokazao se obećavajućim.

Dvije ili više kapljevina koje se ne miješaju zajedno mogu formirati emulzije uvođenjem površinski aktivnih tvari. Emulzije se sastoje od jedne tekućine raspršene u obliku malih kuglastih kapljica u nemješljivoj tekućini. Emulzije su optički netransparentni i termodinamički nestabilni sustavi s promjerom kapljica od 0,1-10 μm. Visoke koncentracije hidrofilnih i hidrofobnih spojeva mogu biti otopljene istovremeno u emulziji.

Emulzije sadrže tri područja: unutrašnjost kapljica, kontinuiranu fazu, i površinsku membranu. Površinska membrana sastoji se od uske regije koja okružuje svaku kapljicu emulzije. Ova regija potencijalno je važna u oksidaciji sumpornih spojeva budući da predstavlja regiju gdje sumporovi spojevi, vodikov peroksid i katalizatori djeluju međusobno.

Za emulzijske reakcije koloidne čestice s molekulama površinski aktivnih tvari osiguravaju veliku međufaznu površinu i poboljšavaju reakciju zato što su ograničenja međufaznog prijenosa tvari uvelike smanjena ili eliminirana u sustavu emulzije.

Kod emulzijskih sustava vodikov peroksid se koristi kao oksidans sumporovih spojeva u njihove odgovarajuće sulfone, 2 mol vodikovog peroksida se koristi za svaki mol sumpornih spojeva prema stehiometriji reakcije. O/S molarni omjer ima veliki utjecaj na brzinu reakcije.

Oksidirani sulfoni iz dizela mogu biti uklonjeni ekstrakcijom. Polarno otapalo koje se može koristiti je 1-metil-2-pirolidon. Rezultati pokazuju da je razina sumpora s pred hidroobradom dizela smanjena s nekoliko stotina μg / g do 0,1 μg / g nakon oksidacije i ekstrakcije. Razina sumpora u primarnom dizelu smanjena je sa 6000 μg / g na 30 μg / g nakon oksidacije i

ekstrakcije. Ovaj proces ne onečišćuje okoliš, niskih je troškova i učinkovit je način za uklanjanje sumpora iz goriva.[11]

2.4. Ultrazvuk

Ultrazvuk pomaže izazivanju kavitacije u emulziji voda-gorivo, koje u kombinaciji sa oksidacijskim sredstvom dovodi do reakcije. Kako kavitacijski mjehurići rastu, postaju nestabilni i raspadaju se generirajući višak topline i tlaka u i oko svakog mjehurića veličine nanometra, kao i visokim lokalnim temperaturama i tlakovima. Ova kombinacija omogućava odvijanje reakcije unutar milisekunde, ali uz relativno niske temperature i tlakove.
U industriji se ultrazvuk koristi i za prijenos topline kao i za proizvodnju ekološkog biogoriva. S obzirom na činjenicu da su posljednjih nekoliko godina alternativni izvori energije u središtu interesa, proizvodnja goriva iz biomase procesom suhog ultrazvučnog mljevenja biootpada ima veliki potencijal.
Posljednjih godina visoki potencijal ultrazvuka frekvencije od 20 do 100 kHz intenzivno se primjenjuje u kemiji koja se naziva sonokemija.[15]

2.4.1. Kavitacija

Kavitacija je pojava nastajanja, rasta (ekspanzije) i brzog kolapsa mjehurića u kapljevitom fluidu. Kod odgovarajućih uvjeta prvo nastaje mjehurić, zatim slijedi rast, te se na kraju ovog procesa dešava implozija mjehurića. Tijek procesa kavitacije odvija se unutar kratkog vremenskog intervala. Implozija mjehurića može izazvati mikroskopsku pojavu kratkotrajnih visokih temperatura i tlakova koji mogu doseći vrijednosti i od 1000 bara i 5000 °C, te se formiraju mikro mlazovi koji dosežu brzinu od preko 100 m/s.[16]
Postoje četiri osnovne vrste kavitacije, s obzirom na načina pobuđivanja te pojave:[16]
1. hidrodinamička kavitacija koja nastaje kao posljedica velikog pada tlaka u gibajućoj kapljevini koja je uzrokovana lokalnim velikim porastom kinetičke energije fluida,
2. akustična kavitacija koja nastaje kao posljedica varijacije tlaka u kapljevini kada kroz nju prolaze ultrazvučni valovi,
3. optička kavitacija koja nastaje kao posljedica djelovanja svjetlosti visokog intenziteta ili lasera na kapljevine i
4. kavitacija koju uzrokuju čestice (čestična kavitacija) koja nastaje kao posljedica djelovanja različitih elementarnih čestica (na primjer protona) na kapljevine.

U stručnoj literaturi najopširnije su opisana ispitivanja i primjene akustične i hidrodinamičke kavitacije. Hidrodinamička kavitacija odvija se pri manjim frekvencijama (turbulencije) nego što je to slučaj kod akustične kavitacije, te su pojave pri kolapsu mjehurića relativno manjeg intenziteta. Akustična kavitacija odvija se u rasponu frekvencije ultrazvuka od 20 kHz do 1 MHz. U laboratorijskim uvjetima primjena ultrazvučne kavitacije dala je obećavajuće rezultate, ali visoka cijena uređaja kojima se realizira ultrazvučna kavitacija glavni je uzrok njene ograničene upotrebe u praksi. Relativno jednostavna konstrukcija uređaja i odlična energetska iskoristivost hidrodinamičkih kavitacijskih reaktora obećava veliki popotencijal praktične primjene hidrauličke kavitacije. [16]

Iz navedenog se može zaključiti da kavitacija može pozitivno djelovati na kemijske reakcije na slijedeći način: [16]

• povećava se brzina odvijanja kemijske reakcije,
• povećava se prinos reakcije,
• koriste se niži tlakovi i temperature nego u slučaju konvencionalnih postupaka,
• reducira se indukcijski period kod kemijskih reakcija,
• povećava se efikasnost katalizatora koji se koriste u reakciji i
• iniciraju se kemijske reakcije zbog generiranja reaktivnih slobodnih radikala.

2.4.2. Akustična kavitacija – homogeni i heterogeni sistemi

U plinovitim i većinom čvrstim tvarima javlja se intenzivno propuštanje ultrazvučnih valova, dok s druge strane, u tekućinama postoji kontinuirano propuštanje ovih valova dokle god je njihova amplituda mala.

Sa povećanjem amplitude valova period njihova širenja pri prolasku kroz tekući medij dovodi do pojave negativnog pritiska u područjima širenja koji u jednom momentu postaje dovoljno veliki da uzrokuje lokalne poremećaje u tekućini – fenomen poznat kao kavitacija.[15]

Kavitacijski mjehurići nastaju na mjestima širenja valova uslijed nastalog negativnog pritiska i to najprije kao nukleusi – male točke u tekućini ispunjene zrakom.

Ako je intenzitet ultrazvučnog polja mali, ovi će se nukleusi najprije širiti u toku periode akustičnog ciklusa u kojoj je tlak negativan i smanjivati se u periodama u kojima je tlak pozitivan. Pri ovom procesu širenje je intenzivnije od kompresije i nukleus raste do mjehurića mikro dimenzija. Ako je intenzitet ultrazvučnog polja veliki, nukleusi će inercijski rasti bez

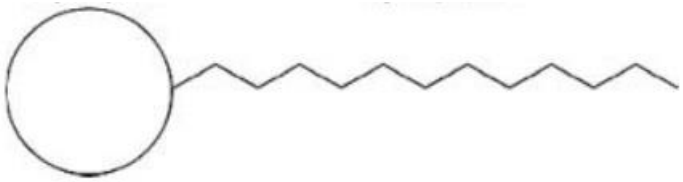
kompresije. Kada kavitacijski mjehurić dostigne rezonantnu veličinu, absorbira energiju iz ultrazvučnog polja i eksplodira. Nastaje udarni val koji se radijalno prostire kroz medij. Ovo je glavni razlog zbog kojega su kemijski efekti ultrazvuka primjećeni samo u tekućim – plinovitim, tekućim – tekućim i čvrsto – tekućim sistemima, dok efekti u čvrsto – plinovitim i čvrsto – čvrstim sistemima još nisu zabilježeni.

Dakle, pod pojmom akustične kavitacije podrazumijeva se formiranje, rast i kolaps mjehurića, nastalih kao posljedica interakcije valova sa medijem kroz koji prolazi. Dinamika rasta i eksplozije mjehurića strogo je zavisna od lokalnog okruženja. [17]

Tijekom kavitacije, kolaps mjehurića uzrokuje vruće točke koje se odlikuju ekstremnim parametrima kao što su intenzivno lokalno zagrijavanje (T ~5000 °C), visok tlak (p~1000 atm), velika brzina hlađenja (delta T ~ 10 na -263,15 °C/s) i vrlo kratko vrijeme života intermedijernih vrsta.

2.5. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari (PAT) su organske molekule, specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava, koje su građene od hidrofilne skupine (glava – „sklona“ vodi) te hidrofobnog alkilnog lanca (rep - „odbija“ vodu).[18]



Slika 5. Tipična struktura površinski aktivne tvari

Polarni dio molekule sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama (vodikove veze, dipolarne interakcije, ionske veze i sl.), a nepolarni dio molekule PAT asocira sa susjednim nepolarnim strukturama uslijed Londonovih/ Van der Waalsovih sila.[14] Molekulska struktura površinski aktivnih tvari ukazuje na njihove neuobičajene osobine koje imaju najrazličitije primjene. Dva glavna svojstva PAT su adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u razne supramolekulske strukure (asocijate) iznad kritične micelizacijske koncentracije, *(cmc,* engl. critical micelle concentration). [19]

Prema naboju hidrofilne skupine površinski aktivne tvari svrstavaju se u četiri glavne kategorije:

1. anionske – hidrofilna skupina je negativno nabijena. Negativni naboj može potjecati od karboksilne, sulfatne, sulfonatne ili fosfatne skupine.
2. kationske – hidrofilna skupina je pozitivno nabijena. Po kemijskom sastavu su uglavnom kvaterne amonijeve soli.
3. neionske – hidrofilna skupina je nenabijena. Topljivost neionskih PAT u vodi potječe od funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi s jakim afinitetom prema vodi.
4. amfoterne – u strukturi molekule sadrže i kationsku i anionsku grupu. [20,21]

PAT egzistiraju kao pojedinačne molekule (monomeri) do jedne granične koncentracije, kritične koncentracije za stvaranje micela. Porastom koncentracije dolazi do spontanog samoorganiziranja molekula PAT u stabilne nakupine koloidnih dimenzija tzv. micela.[13,22] Micele nastaju iznad karakteristične koncentracije te u slučaju ionskih PAT, iznad karakteristične temperature koja se naziva Krafftova temperatura. Micele su termodinamički stabilne čestice u otopini čija se svojstva razlikuju od svojstva monomera. Pri *cmc* koncentraciji micele mogu biti različitog oblika, elipsoidne, sferične, cilindrične.
Pri vrlo visokim koncentracijama PAT se samoorganiziraju u lamelne strukture koje se sastoje od dvosloja molekula PAT na čijoj se površini nalaze hidrofilne skupine. Dvosloji su odvojeni slojem molekula vode a vrlo su slične lipidnim dvoslojima u biološkim sustavima.[18]
Tetraoktil amonijev bromid kao PAT može poboljšati slabi prijenos tvari između uljne faze i polarne faze. Ovaj tip katalizatora može ubrzati reakciju između dva reaktanta u dva međusobno isključivo topiva otapala. Tijekom reakcije, reaktanti se prenose katalizatorom od jedne faze do druge. Mure Te et al. primjenio je polioksometale da kataliziraju proces oksidacije DBT-a, 4-MDBT i 4,6-DMDBT koristeći vodikov peroksid kao oksidans, tetraoktilamonijum bromid kao površinski aktivnu tvar i toluen kao otapalo.[22]

2.5.1. Tetraoktil amonijev bromid

Tetraoktil amonijev bromid je organski spoj koji po svojoj strukturi spada u grupu kvarternih amonijevih spojeva. Kemijska formula spoja je $[CH_3(CH_2)_7]_4N\ Br$.[23]
Kvarterni amonijevi spojevi su organski spojevi opće formule $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$, gdje X predstavlja atom halogenog elementa, a R alkilne grupe kojima su zamijenjena sva četiri vodika na amonijevom ionu. Nastaju tzv. reakcijom alkiliranja, tj. reakcijom tercijarnih amina s alkil halogenidima.[17]

Neke od prednosti korištenja ovih spojeva su korištenje manje složenih i jeftinijih reaktanata, zatim, manja zahtjevnost samog postupka, smanjenje količine industrijskog otpada, veće iskorištenje i čistoća produkta itd. [24]

Korištenje ultrazvuka u kombinaciji s PAT može znatno poboljšati učinkovitost procesa. PAT djeluju na površinsku napetost smanjujući je te pritom omogućavaju lakše formiranje mikromjehurića pod utjecajem ultrazvuka. Uloga samog ultrazvuka je poboljšanje svojstava međufazne površine kroz emulzifikaciju koja je važna zbog viskoznih filmova koji sadrže mjehuriće ispunjene plinom i mjehuriće nastale uslijed kavitacije. Interakcijom tih mjehurića, potaknutom ultrazvukom, nastaju bolje dispergirane i stabilnije emulzije od onih dobivenih konvencionalnim metodama, koje značajno povećavaju međufaznu površinu te pridonose boljem prijenosu tvari u međufazno područje i većoj učinkovitosti ukupne reakcije.[25]

Snižavanjem površinske napetosti može se značajno doprinijeti poboljšanju procesa oksidacijske desulfurizacije, stoga je ovaj spoj odabran kao idealna PAT u procesu ODS.

2.6. Ekstrakcija

Kapljevinska ekstrakcija provodi se nakon oksidacije kao separacijska metoda za uklanjanje sumpora, te se osim nje mogu koristiti adsorpcija ili destilacija. Razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli komponenti 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. [26]

Kapljevinska ekstrakcija iskorištava razliku u topljivosti komponente u dva otapala. Separacija se odvija u sljedećim stupnjevima: [26]

- Dovođenje pojne smjese i selektivnog otapala u kontakt
- Separacija nastalih faza
- Regeneracija 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. 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. Regeneracija otapala se uglavnom provodi procesima destilacije kojima se odvaja otapalo od komponenata koje su se u njemu otopile.

Najvažnija svojstva za odabir otapala su selektivnost, regeneracija, koeficijent raspodjele i gustoća. Selektivnost je omjer koncentracija otopljene komponente u ekstraktnoj i rafinantnoj

fazi te predstavlja mjeru efikasnosti separacije. 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. Otapalo mora biti jeftino, neotrovno i nezapaljivo. Mora imati malu viskoznost, točku ledišta i tlak para za lakše rukovanje i skladištenje. Osim toga mora biti kemijski stabilno i inertno na druge komponente. Zadovoljavajući nivo desulfurizacije od 50 do 90 % pokazala su otapala kao što su acetonitril, metanol, N,N-dimetilformamid, ionska otapala.[26]

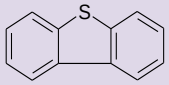
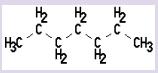
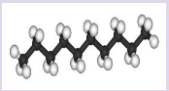
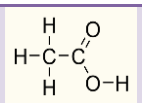
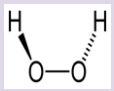
3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu proučavan je utjecaj površinski aktivne tvari, temperature reakcije, količine dibenzotiofena, jačine ultrazvuka i omjera oksidansa i katalizatora (O:K) na proces oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina.

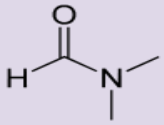
3.1. Materijali

Modelna otopina dizelskog goriva sastojala se od DBT-a u smjesi otapala. Korištena otapala su n – heptan, n – dodekan i n – heksadekan. DBT je oksidiran pomoću vodikovog peroksida, a reakcija je ubrzana octenom kiselinom. U tablici 2. su prikazana osnovna svojstva kemikalija koje su korištene za oksidaciju. Nakon završetka procesa oksidacije provodena je ekstrakcija s *N;N*-dimetilformamidom kao otapalom (tablica 3).

Tablica 2. Tehnički podaci korištenih kemikalija za oksidaciju.

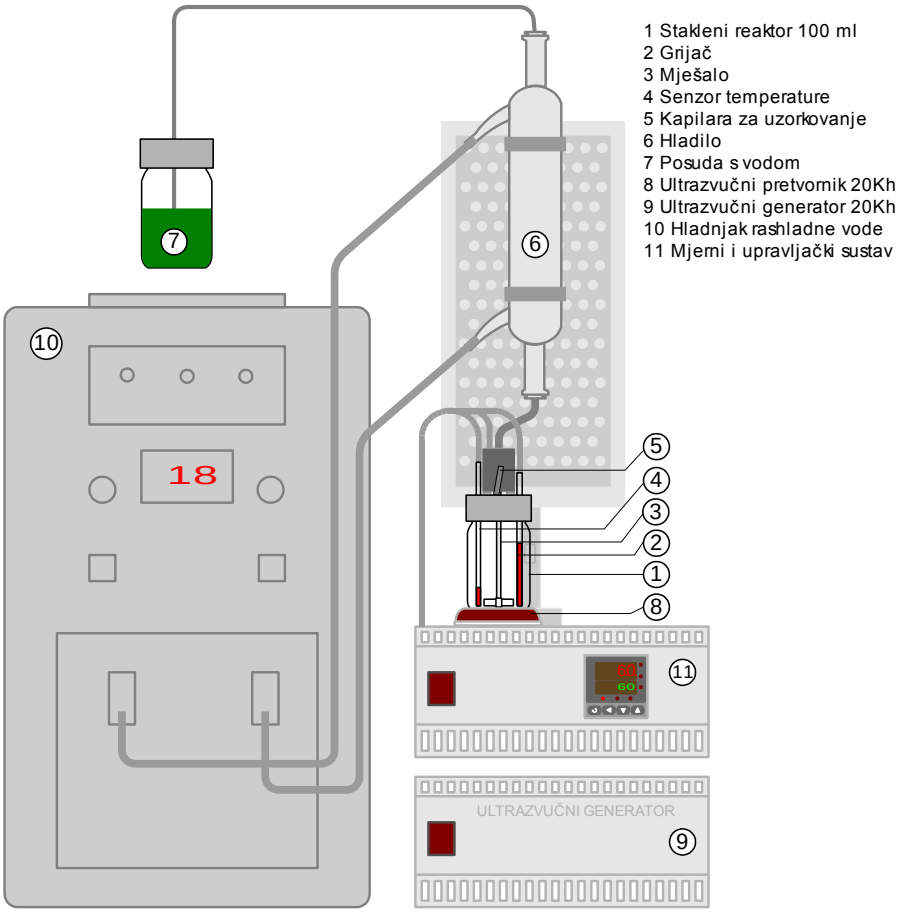
Kemikalije	**dibenzotiofen**	**n-heptan**	**n-dodekan**	**n-heksadekan**	**octena kiselina**	**vodikov peroksid**
Proizvođač	*ACROS ORGANICS*	*LACH:NER*	*SIGMA - ALDRICH*	*ACROS ORGANICS*	*SIGMA - ALDRICH*	*GRAM-MOL*
Molekulska formula	$C_{12}H_8S$	C_7H_{16}	$C_{12}H_{26}$	$C_{16}H_{34}$	CH_3COOH	H_2O_2
Strukturna formula						
Relativna molekulska masa,gmol^{-1}	*184.26*	*100.21*	*170.34*	*226.44*	*60.05*	*34.0147*
Gustoća,gcm^{-3}	*1.252*	*0,68*	*0,78*	*0,77*	*1,049*	*1,135*
Temperatura vrelišta,°C	*332-333*	*98.4*	*216.2*	*287*	*118-119*	*150.2*
Čistoća,%	*98*	*99,2*	*99*	*99*	*99.8*	*30*

Tablica 3. Fizikalno-kemijska svojstva korištenih kemikalija za ekstrakciju

Kemikalije	**Dimetilformamid**
Proizvođač	*GRAM-MOL*
Molekulska formula	C_3H_7NO
Strukturna formula	
Relativna molekulska masa, $gmol^{-1}$	*73.09*
Gustoća, gcm^{-3}	*0.948*
Temperatura vrelišta,°C	*152-154*
Čistoća,%	*99,8*
Topivost u vodi	*Mješljiv u svim omjerima*

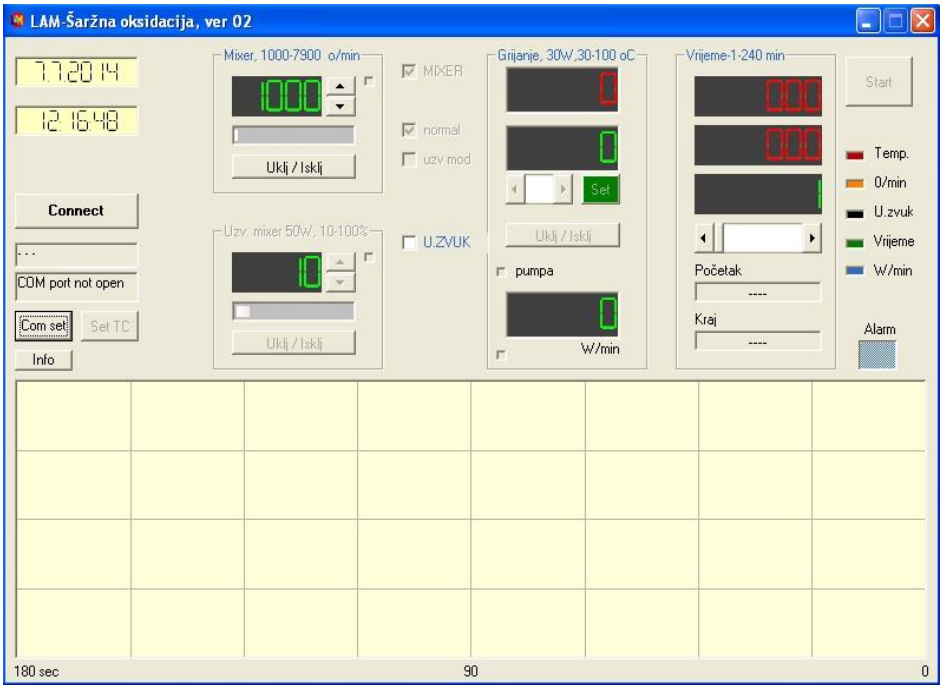
3.2. Aparatura za oksidacijsku desulfurizaciju

Aparatura je konstruirana za provedbu šaržnih eksperimenata oksidacijske desulfurizacije. Sastoji se od reaktora u kojem je smješteno temperaturno osjetilo, miješalo i keramički grijač. Iznad reaktora nalazi se Liebigovo hladilo koje služi za kondenziranje para. Aparatura je opremljena procesnim kontrolerom, preciznom mjernom i regulacijskom tehnikom, te odgovarajućim računalnim programom koji osigurava jednostavno rukovanje i upravljanje procesnom aparaturom. Shema procesa oksidacijske desilfurizacije prikazana je na slici 6.



Slika 6. Shema aparature za oksidacijsku desulfurizaciju

U reaktor (D_r=0,04 m) od 70 mL dodaje se modelna otopina dizelskog goriva. Modelna otopina dizelskog goriva miješa se pomoću turbinskog miješala (d_m=0,027 m) koje ima 2 lopatice nagnute pod kutom od 45°. Turbinsko miješalo izaziva miješanje u aksijalnom smjeru. Brzina miješanja kontrolira se pomoću upravljačkog programa i ona je u rasponu od 100 o/min do 3000 o/min. Temperatura modelne otopine podešava se pomoću keramičkog grijača. Temperaturu je moguće podesiti u intervalu od 25 do 200 °C i to se postiže pomoću upravljačkog programa. Osim mogućnosti podešavanja navedenih parametara aparatura ima mogućnost korištenja ultrazvučnog mješala frekvencije 40 kHz i snage 0-100 W. Temperaturno osjetilo koje mjeri temperaturu otopine je također povezano sa upravljačkim programom i prikazuje trenutnu temperaturu otopine. Unutar aparature nalazi se PID regulator koji je direktno povezan sa upravljačkim programom.



Slika 7. Prikaz izgleda računalnog sučelja



Slika 8. Plinski kromatograf Shimatzu GC

3.3. Opis eksperimentalnog postupka

Prije pokretanja procesa potrebno je izračunati volumene otapala koje treba dodati u modelnu otopinu dibenzotiofena kako bi se zadovoljili maseni udjeli komponenti u sustavu. Maseni udjeli su definirani baždarnom krivuljom plinskog kromatografa. Uz pomoć poznatih gustoća potrebnih kemikalija izračunate su mase otopina koje idu u modelnu otopinu.

$$m = V \cdot \rho \tag{1}$$

iz poznate mase može se izračunati maseni udio pomoću sljedeće formule

$$w = \frac{m(t\,\mathrm{var}\,i)}{m(smjese)} \tag{2}$$

U modelnu otopinu dodaje se 2,5 % dibenzotiofena (DBT), 29% n-heksadekana (nhD), 29% n-dodekana (ndD), 39,5% n –heptana (nHep). Ovim redosljedom dodaju se komponente zbog svoje hlapivosti. Najveću hlapivost ima heptan i zato se dodaje zadnji. Nakon što je otopljen sav DBT modelna otopina može se staviti u reaktor.

Nakon što je stavljena modelna otopina u reaktor potrebno je izračunati omjer vodikovog peroksida i octene kiseline prema ukupnom sumporu u sustavu.

Potrebno je prvo izračunati koliki je udio sumpora u DBT-u pomoću sljedeće formule:

$$w(S-DBT) = \frac{M(S)}{M(DBT)} \tag{3}$$

iz čega slijedi

$$m(S) = w(S) \cdot m(DBT) \tag{4}$$

iz prije određenog odnosa vodikovog peroksida i octene kiseline sa sumporom računa se masa oksidansa i katalizatora koju je potrebno dodati u reaktor:

$$m(H_2O_2) = m(S) \cdot 100 \Rightarrow V(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2)}{\rho(H_2O_2)} \tag{5}$$

$$m(CH_3COOH) = m(S) \cdot 50 \Rightarrow V(CH_3COOH) = \frac{m(CH_3COOH)}{\rho(CH_3COOH)} \tag{6}$$

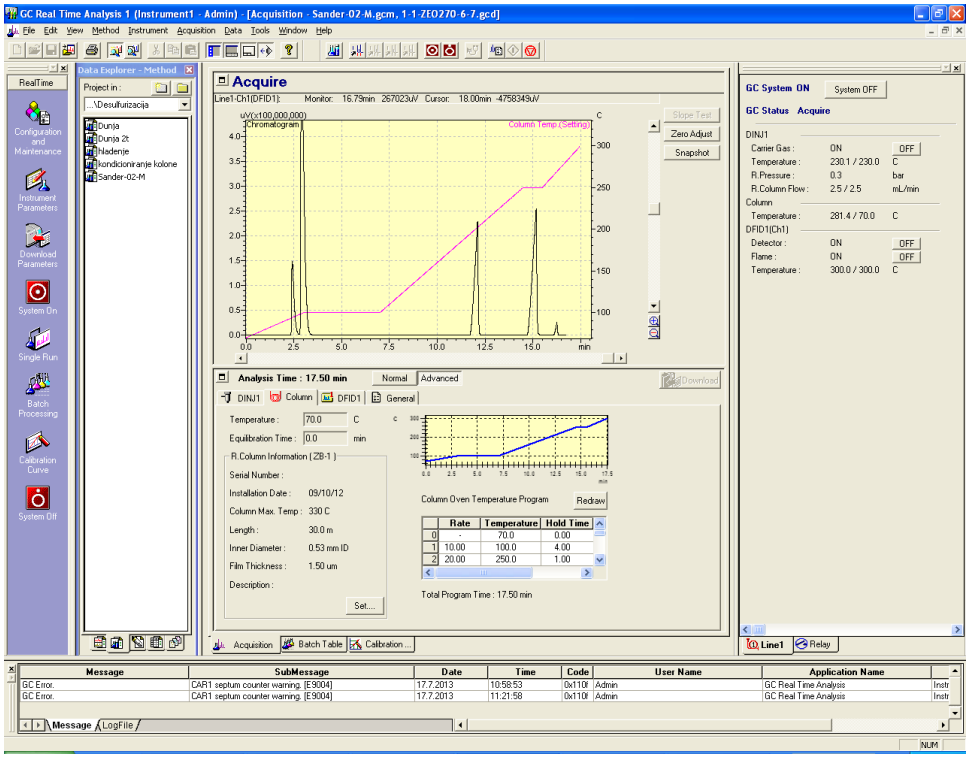
Nakon što su određeni volumeni oksidansa i katalizatora moguće je pokrenuti eksperiment oksidacije DBT-a. Prije pokretanja eksperimenta potrebno je pomoću upravljačkog sučelja

namjestiti početne parametre sustava. Početni parametri koje treba namjestiti su: temperatura, jačina ultrazvuka i vrijeme. Prikaz upravljačkog sučelja dan je na slici 7.
Nakon što su podešeni svi početni parametri moguće je u modelnu otopinu dodati oksidans i katalizator. Reakcija traje 30 min, a uzorak se uzima svakih 5 minuta. Uzeti uzorak potrebno je analizirati i analiza se provodi na plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014 (slika 8).

Nakon završetka oksidacije provodi se ekstrakcija s dimetilformamidom kao otapalom. Prije početka ekstrakcije potrebno je izračunati solvent odnos (S).

$$S = \frac{m(otapala)}{m(rafinata)} \qquad (7)$$

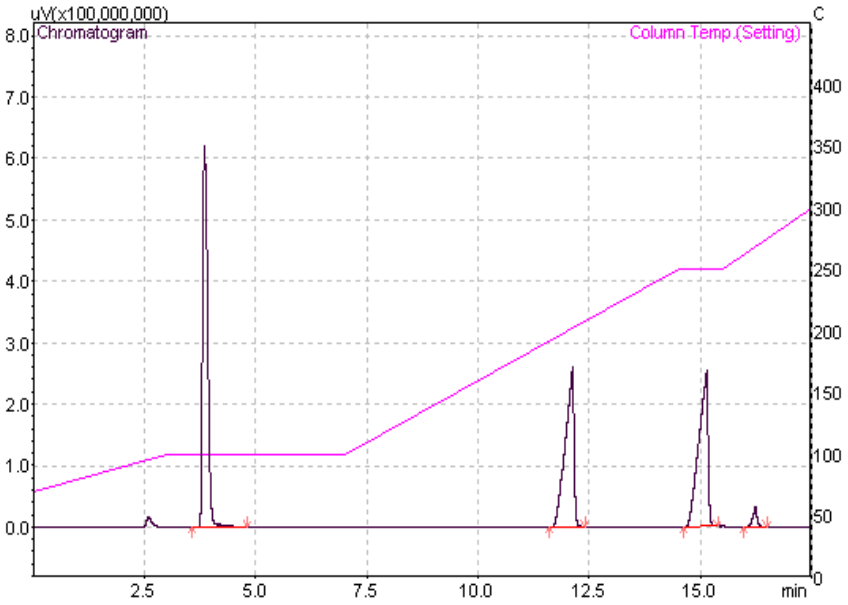
Završetkom oksidacije provodi se filtracija kristala nastalih tijekom reakcije. Nastali kristali su dibenzotiofen sulfoni. Nakon filtracije u lijevku za odjeljivanje se razdvajaju rafinatna i ekstraktna faza. U rafinatnoj fazi nalazi se dibenzotiofen te se razdijeli na dva jednaka dijela da bi se ispitali utjecaji različitih parametara na ekstrakciju. Uzorak se uzima nakon 25 min. ekstrakcije te se analizira na plinskom kromatografu (Slika 7).



Slika 9. Sučelje Real Time opcije programa GC Solution

Prije početka rada na kromatografu potrebno je u optjecaj pustiti sve potrebne plinove (vodik, zrak, dušik). Nakon toga se prekidačem na kućištu uključuje uređaj i računalo, te se pokreće program (*GC Solution*) u kojem je moguće odabrati opciju za upravljanje analizom (*Realtime*), prikazanu na slici 9. i obradu dobivenih rezultata (opcija *Postrun*). Nakon odabira metode kojom se provodi ispitivanje, uređaj se pušta u rad kako bi se uspostavili svi zadani uvjeti. Nakon uspostave uvjeta, uređaj je spreman za injektiranje uzorka i analizu, što je vidljivo iz poruke na ekranu. Nakon unosa imena uzorka, špricom se uzima 1 µL uzorka, te se injektira u uređaj. Potrebno vrijeme za analizu je 15 minuta, nakon čega se uređaj hladi, i ponovno uspostavlja zadane uvjete analize.

Obrada kromatograma obuhvaća određivanje granica dobivenih pikova te njihovu interpretaciju. Na kromatogramima se proučavaju dobiveni pikovi (slika 10), a njihova vremena zadržavanja dana su u tablici 4.



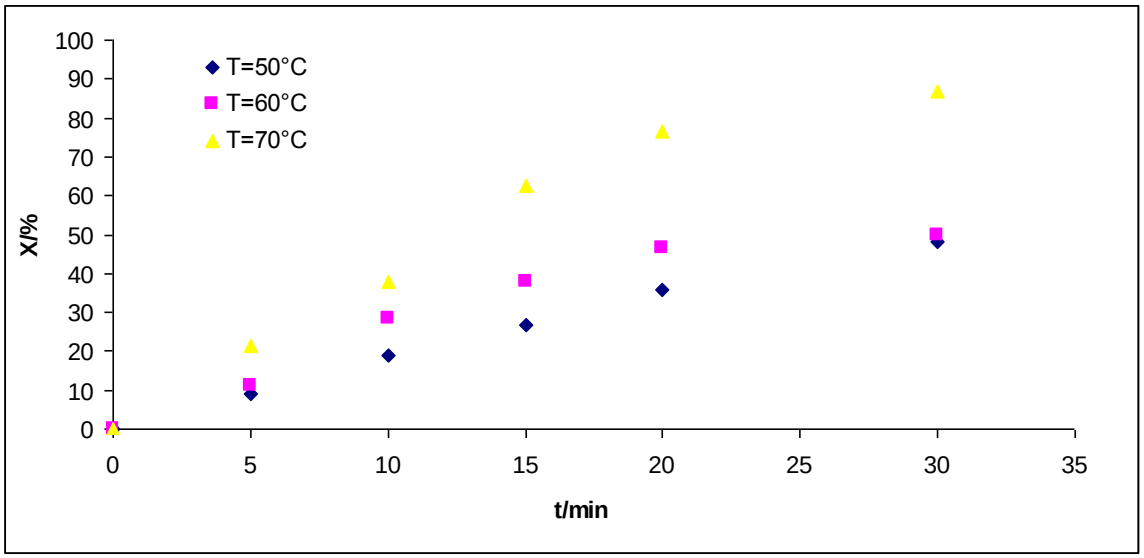
Slika 10. Kromatogram sa karakterističnim pikovima

Tablica 4. Vremena zadržavanja komponenta procesa oksidacijske desulfurizacije

Redni broj pika	**Komponenta**	**Vrijeme zadržavanja,min^{-1}**
1	*n-heptan*	*3,810*
2	*n-dodekan*	*12,119*
3	*n-heksadekan*	*15,131*
4	*dibenzotiofen*	*16,218*

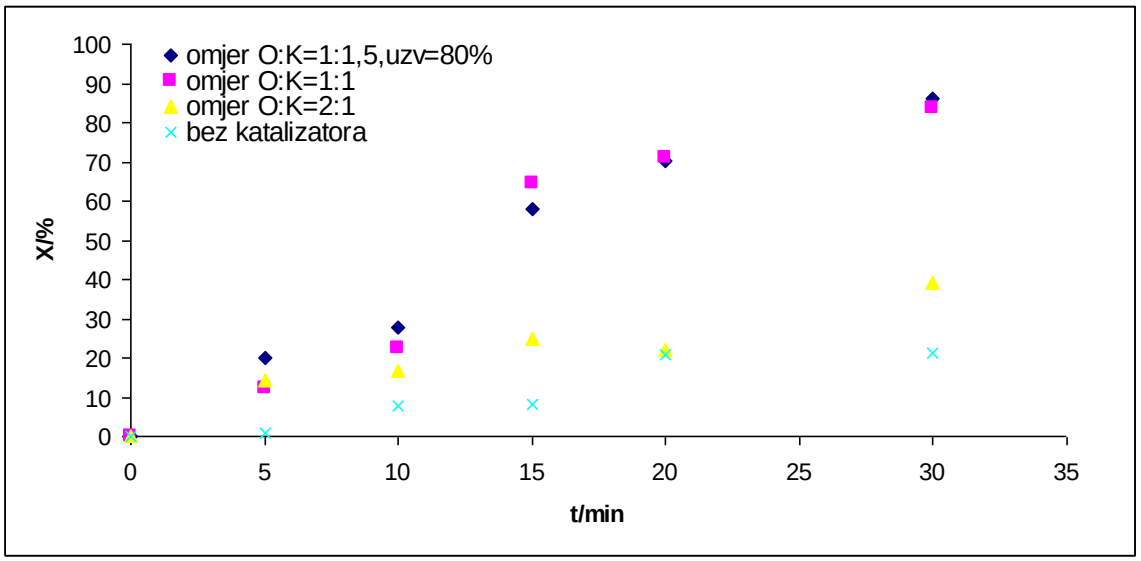
4. REZULTATI

4.1. Utjecaj temperature



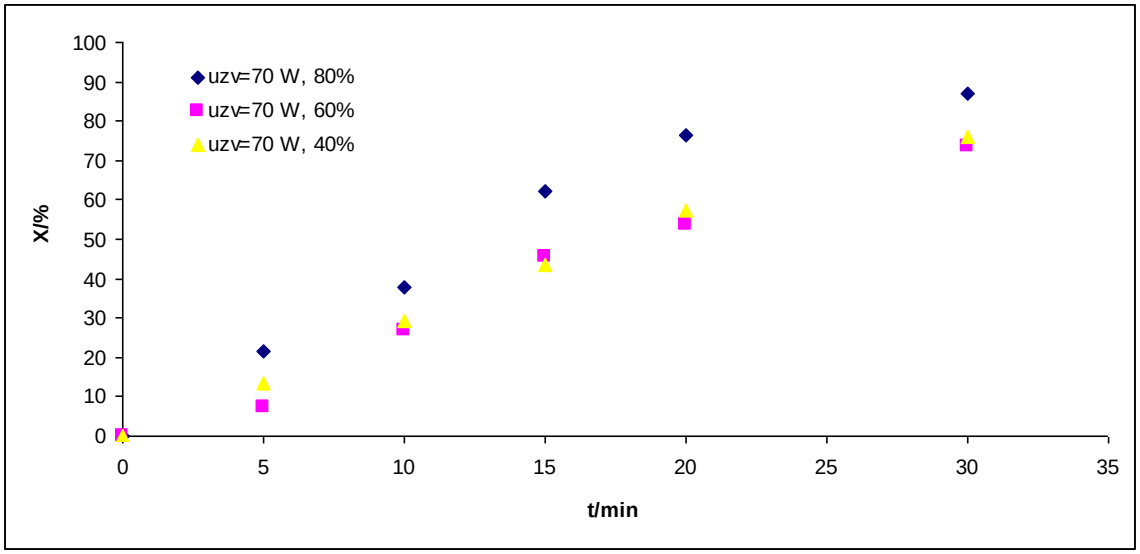
Slika 11. Utjecaj temperature i vremena reakcije na konverziju DBT-a u procesu oksidacije (O:K=1:1.5, uzv=70 W, 80 %)

4.2. Utjecaj omjera oksidansa i katalizatora



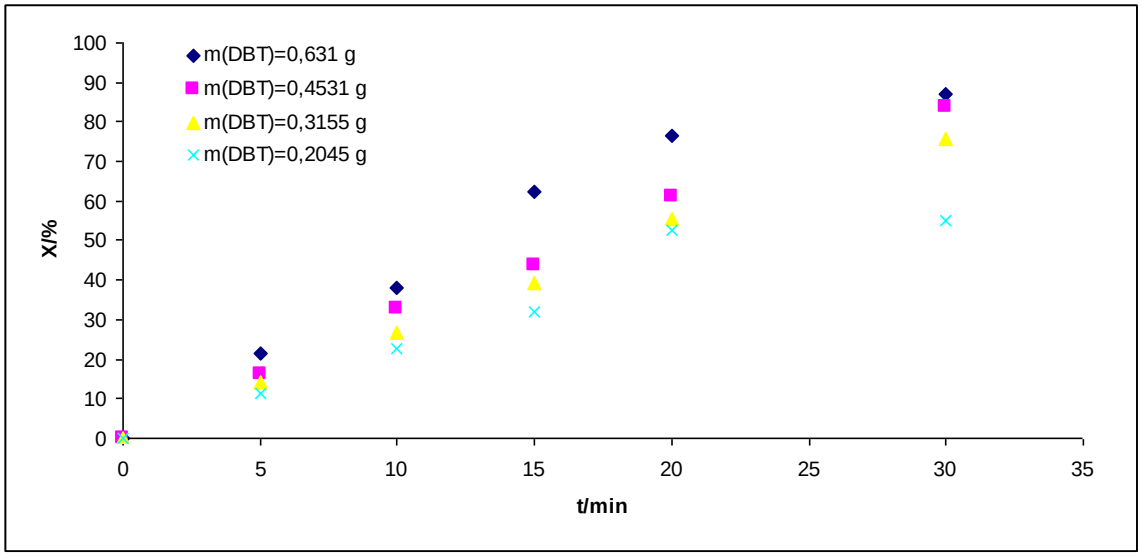
Slika 12. Utjecaj omjera oksidansa i katalizatora i vremena reakcije na konverziju DBT-a u procesu oksidacije (T=70 °C, uzv=70 W, 80 %)

4.3. Utjecaj ultrazvuka



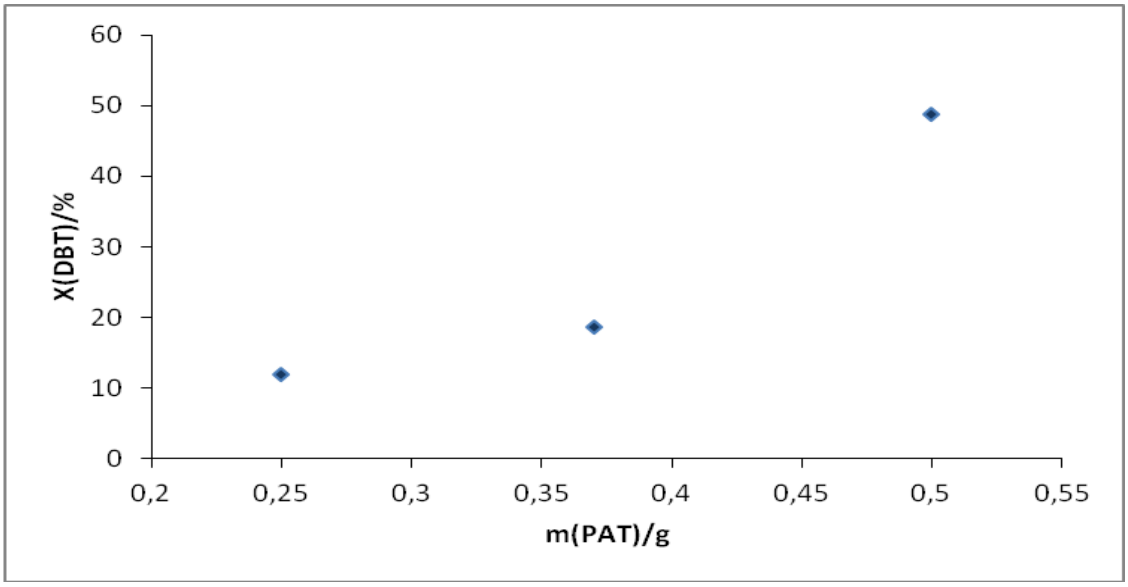
Slika 13. Utjecaj amplitude ultrazvuka i vremena reakcije na konverziju DBT-a u procesu oksidacije (T=70 °C, O:K=1:1.5)

4.4. Utjecaj količine dibenzotiofena



Slika 14. Utjecaj količine DBT-a u modelnoj otopini na konverziju u procesu oksidacije (T=70 °C, uzv= 70 W, 80 %, O:K=1:1,5)

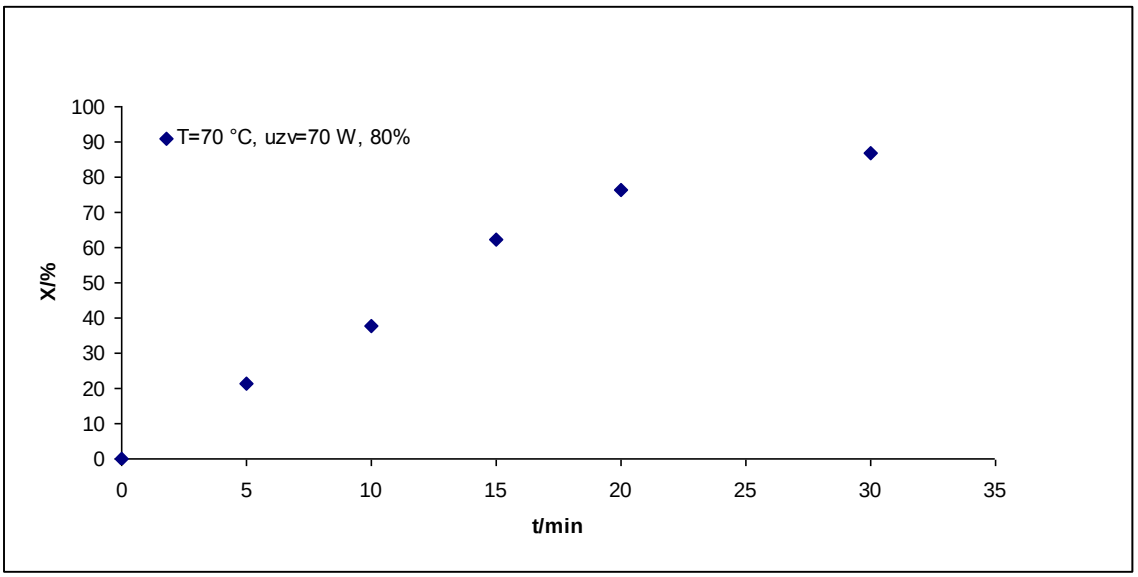
4.5. Utjecaj količine površinski aktivne tvari



Slika 15. Utjecaj količine površinski aktivne tvari na konverziju DBT-a u procesu oksidacije (T=70 °C, uzv= 70 W, 80 %, O:K=1:1,5)

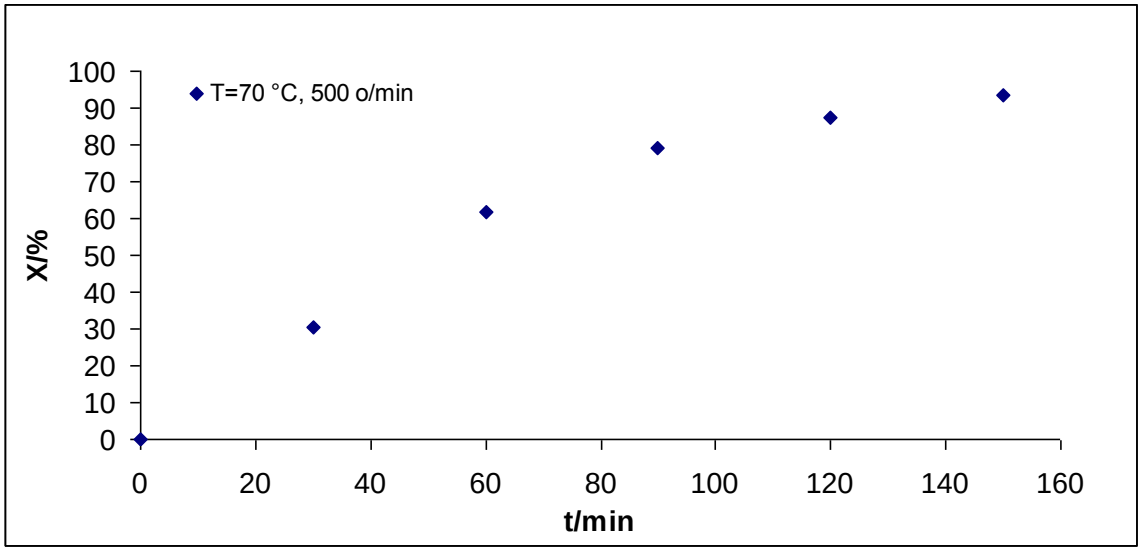
4.5. Usporedba procesa oksidacijske desulfurizacije potpomognute ultrazvukom s procesom uz mehaničko miješanje

4.5.1. Oksidacija potpomognuta ultrazvukom



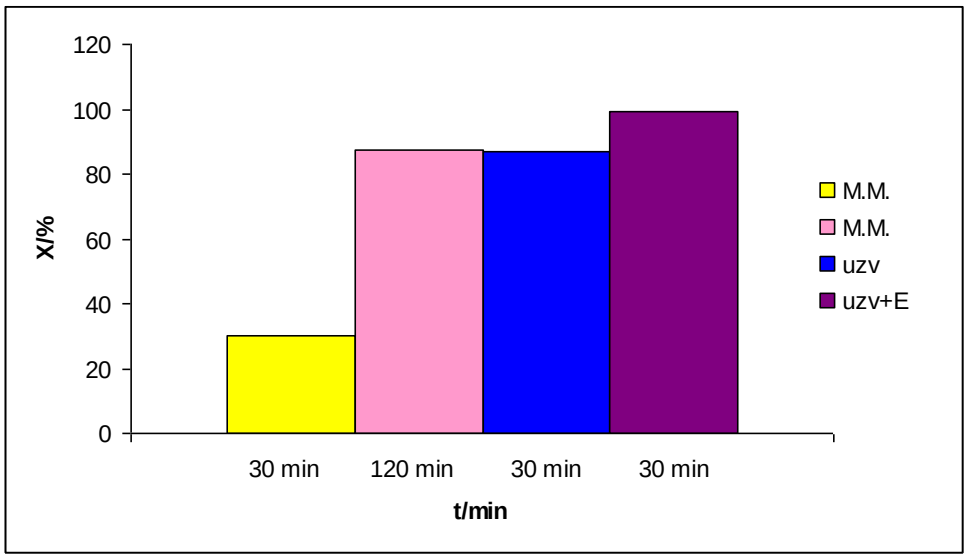
Slika 16. Utjecaj vremena reakcije na konverziju DBT-a u optimalnim uvjetima temperature (T=70 °C) i snage ultrazvuka (uzv=70 W, 80 %)

4.5.2. Oksidacija uz mehaničko miješanje



Slika 17. Utjecaj vremena reakcije na konverziju na konverziju DBT-a pri optimalnim uvjetima temperature (70°C) i broja okretaja miješala (500 o/min)

4.7. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija



Slika 18. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija za modelno dizelsko gorivo

Oksidacija mehaničko miješanje: T=70°C, 500/min

Oksidacija potpomognuta ultrazvukom: T=70 °C, uzv=70 W, 80 %

Ekstrakcija: S=1, T=25,0°C, t=25 min., n=1000 o/min.

5. RASPRAVA

Proces oksidacijske desulfurizacija modelne otopine dizelskog goriva uz primjenu ultrazvuka proveden je u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina. Istraženi su utjecaji različite temperature u reaktoru, količine i omjera oksidansa i katalizatora, različite jačine ultrazvuka, količine dibenzotiofena u modelnoj otopini dizelskog goriva i vremena trajanja reakcije.
Na kraju su uspoređene učinkovitosti procesa oksidacije i integriranog procesa oksidacija-ekstrakcija za modelno dizelsko gorivo.

5.1. Utjecaj temperature u reaktoru

Rezultati na slici 11. prikazuju utjecaj temperature (50-70 °C) i vremena reakcije (5-30 min) na konverziju DBT-a u procesu oksidacije, uz primjenu ultrazvuka snage 70W, amplitude 80% pri omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1.5. Vidljivo je povećanje konverzije od vrijednosti 48.3% pri 50° C do 86.9% pri 70 °C. S obzirom da je maksimalna konverzija DBT-a postignuta pri 70 °C, ostala ispitivanja su provedena pri ovoj temperaturi.
Porast učinkovitosti procesa oksidacije s porastom temperature uočen je i u istraživanjima koja su proveli Duarte at al. [27]

5.2. Utjecaj količine oksidansa i katalizatora

Proces oksidacije proveden je uz vodikov peroksid kao oksidans i octenu kiselinu kao katalizator. Utjecaj omjera oksidans: katalizator (O:K) ispitan je u gore navedenim stalnim uvjetima temperature i snage ultrazvuka (slika 12). Maksimalna vrijednost konverzije od 86% postignuta je nakon 30 min uz omjer O:K=1:1.5, dok je nešto niža vrijednost konverzije (83%) dobivena uz omjer oksidansa i katalizatora 1:1. Značajno niže vrijednosti konverzija, postignute uz omjer O:K=2:1, moguće je objasniti prevelikim razrjeđenjem otopine dodatkom veće količine oksidansa, što je negativno utjecalo na učinkovitost procesa oksidacije[27]. Očekivano najniže vrijednosti konverzija postignute su u procesu bez dodanog katalizatora.

5.3. Utjecaj ultrazvuka

Na slici 13. prikazan je utjecaj ultrazvuka snage 70W promjenom amplitude od 40 do 80% na konverziju DBT-a, pri stalnim uvjetima procesa oksidacije. Iz rezultata je vidljivo da

povećanjem amplitude ultrazvuka u navedenom području dolazi do porasta konverzije od 76.0 % na 86.9% u vremenu od 30 minuta. Trend porasta konverzije uočen je i u istraživanjima Yongchuan Dai[a], Yutai Qi[b], and Dezbi Zhao[a].[29] Slične su rezultate dobili i Mei et al.[30]

5.4. Utjecaj količine dibenzotiofena

Istražen je utjecaj količine dodanog DBT-a u modelnu otopinu dizelskog goriva u vremenu trajanja rekcije od 30 minuta, a rezultati su prikazani slikom 14. Pri stalnim uvjetima procesa oksidacije masa DBT-a povećavana je u intervalu od 0.205 do 0.631g, pri čemu je zabilježen porast konverzije od 55.0% na 86.9%.
Duarte i suradnici[27] istraživali su učinkovitost procesa oksidacije za različite uzorke realnog dizelskog goriva u usporedbi s modelnom otopinom DBT-a, pri čemu su također zabilježili povećanje učinkovitosti s povećanjem koncentracije sumpora u uzorcima.

5.5. Utjecaj količine površinski aktivne tvari

Istražen je utjecaj količine dodane površinski aktivne tvari (PAT) u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina pri optimalnim uvjetima temperature u reaktoru od 70 °C i snage ultrazvuka od 70W, amplitude 80%, uz omjer O:K=1:1,5. Pri stalnim uvjetima procesa oksidacije masa PAT povećavana je u intervalu od 0.25 do 0.5g, pri čemu je zabilježen porast konverzije od 11.89% na 48.75%. Bhasarkar i suradnici[31] postigli su isti trend odnosno povećanje konverzije DBT-a sa povećanjem mase površinski aktivne tvari.

5.6. Usporedba procesa oksidacije potpomognute ultrazvukom s procesom uz mehaničko miješanje

Radi utvrđivanja utjecaja hidrodinamičkih uvjeta na proces oksidacije provedeni su eksperimenti uz mehaničko miješanje i rezultati su uspoređeni s onima za proces oksidacije potpomognute ultrazvukom.
Na slici 16. dan je prikaz utjecaja vremena reakcije na konverziju DBT-a pri optimalnim uvjetima temperature u reaktoru od 70 °C i snage ultrazvuka od 70W, amplitude 80%. Kao što je već rečeno, pri tim uvjetima postignuta je maksimalna konverzija od 86.9% u vremenu trajanja reakcije od 30 minuta.
Dobiveni rezultati za proces oksidacije uz mehaničko miješanje prikazani na slici 17, također prikazuju trend povećanja konverzije DBT-a s vremenom, pri čemu je slična vrijednost

konverzije od 87% postignuta u vremenu reakcije od 120 minuta. Također je vidljivo da konverzija nakon 30 minuta iznosi svega 35%.

Na slici 18. uspoređene su dobivene vrijednosti konverzija u procesu oksidacije s mehaničkim miješanjem (u 30 i 120 min) s vrijednostima za proces oksidacije potpomognute ultrazvukom te za integrirani proces oksidacijske desulfurizacije (oksidacija+ekstrakcija). Može se zaključiti da se primjenom ultrazvuka postiže veća učinkovitost, odnosno značajno smanjenje vremena reakcije.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je istraživanje procesa oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dizelskog goriva potpomognute ultrazvukom. Procesi oksidacije provođeni su uz dodatak vodikovog peroksida kao oksidansa i octene kiseline kao katalizatora. Ispitivani su utjecaji omjera oksidansa i katalizatora, temperature u reaktoru, vremena provođenja reakcije, jačine ultrazvuka te dodane količine DBT-a i površinski aktivne tvari (PAT) na učinkovitost procesa.

Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Povećanjem temperature i vremena reakcije raste konverzija dibenzotiofena, a maksimalna vrijednost konverzije postignuta je pri temperaturi od 70 °C u 30-oj minuti reakcije.
- Za sve ispitane omjere oksidans:katalizator postoji trend povećanja konverzije, a najveća učinkovitost procesa postiže se uz omjer 1:1.5 u vremenu reakcije od 30 minuta.
- Također, konverzija raste s povećanjem količine dodanog DBT-a kao i PAT-a pri optimalnim uvjetima procesa oksidacije.
- Ispitivanjem utjecaja amplitude ultrazvuka postignuto je povećanje konverzije u vremenu do 30 minuta, a najveća učinkovitost procesa postignuta je pri maksimalnoj amplitudi od 80 %.
- Integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija postiže se gotovo potpuno uklanjanje dibenzotiofena iz uzorka modelnog dizelskog goriva.
- Rezultati istraživanja ukazuju na činjenicu da su ultrazvuk, vrijeme, temperatura, kolčina DBT-a i udjeli oksidansa i katalizatora najznačajniji parametri procesa te je istraženo na koji način isti utječu na proces.

7. POPIS SIMBOLA

ULSD – (*eng. ultra low sulfur disel*) dizel s niskim sadržajem sumpora

FCC – fluid katalitički kreking

CB – cetanski broj

OB – oktanski broj

HDS – hidrodesulfurizacija

ADS – adsorpcijska desulfurizacija

EDS – ekstrakcijska desulfurizacija

BDS – biodesulfurizacija

ODS – oksidacijska desulfurizacija

TBHP - t-butil hidroperoksid

DBT – dibenzotiofen

BT - benzotiofen

D_r – promjer reaktora

d_m – promjer mješala

O:K – oksidans:katalizator

2,4-DMDBT – 2,4-dimetil dibenzotiofen

ppm- parts per million

H_2O_2 – vodikov peroksid

CH_3COOH – octena kiselina

S - sumpor

m - masa, g

V – volumen, mL

ρ – gustoća, gmL^{-1}

w – maseni udio,%

8. LITERATURA

1. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, (2005) 49-51, 57-58, 39-72,103-109, 124-127.
2. Cerić, E., Nafta, procesi i proizvodi, Zagreb (2006) 14-15, 346-347, 350-351.
3. Sertić-Bionda, K., Procesi prerade nafte, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
4. Babich, I.V., Moulijn, J.A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel **82** (2003) 607–631.
5. Ito, E., Rob van Veen, J.A., On novel processes for removing sulphur from refinery streams, Catal. Today **116** (2006) 446–460.
6. Song, C., Ma, X., New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, Applied Catalysis B: Environmental **41** (2003) 207–238.
7. Brunet, S., Mey, D., Perot, G., Bouchy, C., Diehl, F., On the hydrodesulfurisation of FCC gasoline: a review, Appl. Catal. A: General **278** (2005) 143-172.
8. Song, C., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catalysis Today **86** (2003) 211–263.
9. Stanislaus, Marafi, A., Rana, M.S., Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) Production, Catal. Today **153** (2010) 1–68.
10. Hou, Y., Kong, Y., Yang, J., Zhang, J., Shi, D., Xin, W., Biodesulfurization of dibenzothiophene by immobilized cells of Pseudomonas stutzeri UP-1, Fuel **84** (2005) 1975–1979.
11. Zongxuan, J., Hongying, LÜ., Yongna, Z., Can, L., Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, Chinese Journal of Catalysis, **32** (2011) 707–715.
12. Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., Perez-Presas, P., Fierro, J L.G., Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels, J. Chem. Tech. Biotech. **85** (2010) 879–890.
13. Zhang, G., Yu, F., Wang, R., Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils **51** (2009) 196-200.
14. Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. Energy Fuels **14** (2000) 1232.
15. Jevtić, M., Sonohemijska sinteza i karakterizacija hidroksiapatitai poli(d,l-laktid-ko-glikolid)/hidroksiapatit kompozita, Beograd, (2008) 15-19.
16. Mustapić, N., Intenzifikacija procesa proizvodnje biodizela pomoću kavitacije, Rijeka, (2012) 5-44.

17. Sak – Bosnar, M., Odabrana poglavlja analitičke kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera.
18. Farn, R. J., Chemistry and technology of Surfactants, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2006.
19. Jurkin, T., Gotić, M., Kem. Ind. **62** (2013) 389-399.
20. Myers, D., Surfactant Science and Technology, 3. izdanje, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
21. Rosen, M. J., Kunjappu, J. T., Surfactants and Interfacial Phenomena, 4. izdanje, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
22. Te, Fairbridge, M., Ring, C., Z., Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H2O2 and formic acid/H2O2 systems. Appl. Catal.., A., (2001) 219-267.
23. http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraoctylammonium_bromide
24. Mastracchio, A., Phase Trasfer Catalysis, MacMillan Lab. Group Meeting, travanj 2008.
25. Cmrečki, V., Priprava i identifikacija polioksometalata, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005.
26. Sander, A., Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, I dio, Toplinski separacijski procesi Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
27. Duarte, F. A., Mello, P., Bizzi, C. A., Nunes, M. A. G., Moreira, E. M., Alencar, M. S., Motta, H. N., Dressler, V. L., Flores. É. M. M., Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process, Fuel, **90** (2011) 2158-2164.
28. Fadhel, Z., S., Desulfurization of Light Diesel Fuel Using Chloramine T and Polymer Supported Imidation Agent, University of Technology, 2010, 15-24
29. Dai Y, Zhao D, Qi Y. Sono-desulfurization oxidation reactivates of FCC diesel fuel in metal ion/H2O2 systems. Ultrason Sonochem. **18** (2011) 264–268.
30. Mei, H., Mei, B. W. and Yen, T. F., A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. Fuel **82** (2003) 405–414.
31. Bhasarkar, J.B., Chakma, S., Moholkar, V.S., Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound. Ultrason Sonochem. **24** (2015) :98–106.

9. PRILOZI

9.1. Rezultati procesa oksidacije za eksperimente provođene pri različitim temperaturama

Tablica 5. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 50 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV =70 W, 80 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,0440	0	0
Uzorak 1	1,9301	8,90	5
Uzorak 2	1,8365	18,82	10
Uzorak 3	1,4965	26,78	15
Uzorak 4	1,3153	35,65	20
Uzorak 5	1,0039	48,29	30

Tablica 6. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 60 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV =70 W, 80 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,36339	0	0
Uzorak 1	2,10319	11,02	5
Uzorak 2	1,68949	28,52	10
Uzorak 3	1,46743	37,92	15
Uzorak 4	1,26309	46,56	20
Uzorak 5	1,18421	49,89	30

Tablica 7. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,33933	0	0
Uzorak 1	1,87309	21,58	5
Uzorak 2	1,68884	37,94	10
Uzorak 3	0,98261	62,36	15
Uzorak 4	0,69543	76,56	20
Uzorak 5	0,32714	86,90	30

9.2. Rezultati utjecaja različite količine oksidansa i katalizatora na proces oksidacije modelne otopine dizelskog goriva

Tablica 8. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 %

REDNI BROJ	$w(DBT\text{-}GC)_{ARSR}$	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,33933	0	0
Uzorak 1	1,87309	19,93	5
Uzorak 2	1,68884	27,81	10
Uzorak 3	0,98261	57,99	15
Uzorak 4	0,69543	70,27	20
Uzorak 5	0,32714	86,01	30

Tablica 9. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV =70 W, 60 %

REDNI BROJ	$w(DBT\text{-}GC)_{ARSR}$	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,177125	0	0
Uzorak 1	2,02049	7,19	5
Uzorak 2	1,58933	26,99	10
Uzorak 3	1,18455	45,59	15
Uzorak 4	1,01179	53,52	20
Uzorak 5	0,57502	73,58	30

Tablica 10. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1

REDNI BROJ	$w(DBT\text{-}GC)_{ARSR}$	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,192755	0	0
Uzorak 1	1,92317	12,29	5
Uzorak 2	1,70006	22,46	10
Uzorak 3	0,78175	64,34	15
Uzorak 4	0,63413	71,08	20
Uzorak 5	0,36139	83,51	30

Tablica 11. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=2:1

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,5555	0	0
Uzorak 1	2,18727	14,41	5
Uzorak 2	2,1376	16,78	10
Uzorak 3	1,8040	25,01	15
Uzorak 4	1,99908	22,09	20
Uzorak 5	1,5583	39,02	30

Tablica 12. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C i bez katalizatora

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,4222	0	0
Uzorak 1	2,4033	0,78	5
Uzorak 2	2,2339	7,77	10
Uzorak 3	2,22205	8,26	15
Uzorak 4	1,9147	20,95	20
Uzorak 5	1,90625	21,30	30

9.3. Rezultati procesa oksidacije za eksperimente provođene pri različitoj jačini ultrazvuka

Tablica 13. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 40 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,37243	0	0
Uzorak 1	1,86473	13,22	5
Uzorak 2	1,731285	29,31	10
Uzorak 3	1,23121	43,65	15
Uzorak 4	0,91612	57,37	20
Uzorak 5	0,49078	76,05	30

Tablica 14. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV =70 W, 60 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,177125	0	0
Uzorak 1	2,02049	7,19	5
Uzorak 2	1,58933	26,99	10
Uzorak 3	1,18455	45,59	15
Uzorak 4	1,01179	53,52	20
Uzorak 5	0,57502	73,58	30

Tablica 15. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 %

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,33933	0	0
Uzorak 1	1,87309	21,58	5
Uzorak 2	1,68884	37,94	10
Uzorak 3	0,98261	62,36	15
Uzorak 4	0,69543	76,56	20
Uzorak 5	0,32714	86,90	30

9.4. Rezultati utjecaja različite količine DBT-a na proces oksidacije modelne otopine dizelskog goriva

Tablica 16. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5, jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 % i masi DBT-a m=0,631 g

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,33933	0	0
Uzorak 1	1,87309	21,58	5
Uzorak 2	1,68884	37,94	10
Uzorak 3	0,98261	62,36	15
Uzorak 4	0,69543	76,56	20
Uzorak 5	0,32714	86,90	30

Tablica 17. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5, jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 % i masi DBT-a m=0,4531 g

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	1,71718	0	0
Uzorak 1	1,43928	16,18	5
Uzorak 2	1,15265	32,87	10
Uzorak 3	0,96304	43,91	15
Uzorak 4	0,67004	60,98	20
Uzorak 5	0,28026	83,67	30

Tablica 18. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5, jačini ultrazvuka UZV =70 W, 80 % i masi DBT-a m=0,3155 g

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	1,02477	0	0
Uzorak 1	0,90105	14,20	5
Uzorak 2	0,801145	26,92	10
Uzorak 3	0,62396	39,30	15
Uzorak 4	0,501875	55,54	20
Uzorak 5	0,2698	75,56	30

Tablica 19. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5, jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 % i masi DBT-a m=0,2045 g

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	0,718115	0	0
Uzorak 1	0,637645	11,20	5
Uzorak 2	0,55675	22,47	10
Uzorak 3	0,488255	32,00	15
Uzorak 4	0,340685	52,55	20
Uzorak 5	0,323095	55,00	30

9.5. Rezultati procesa oksidacije za eksperimente pri različitom utjecaju vremena

Tablica 20. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70°C i broju okretaja miješala od 500 o/min

REDNI BROJ	***w(DBT-GC)$_{ARSR}$***	***X/%***	***t/min***
Modelna otopina	2,8695	0	0
Uzorak 1	1,841	30,31	30
Uzorak 2	1,0095	61,79	60
Uzorak 3	0,7845	79,18	90
Uzorak 4	0,3295	87,53	120
Uzorak 5	0,176	93,33	150

Tablica 21. Rezultati eksperimenata pri temperaturi od 70 °C, omjeru oksidansa i katalizatora O:K=1:1,5 i jačini ultrazvuka UZV = 70 W, 80 %

REDNI BROJ	*w(DBT-GC)$_{ARSR}$*	*X/%*	*t/min*
Modelna otopina	2,01597	0	0
Uzorak 1	1,72422	14,47	5
Uzorak 2	1,45542	27,80	10
Uzorak 3	0,79700	60,46	15
Uzorak 4	0,70941	64,81	20
Uzorak 5	0,33548	83,35	30

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime:	Lea Crnić
Datum i mjesto rođenja:	04.04.1987., Zagreb, Republika Hrvatska
Adresa:	Dr. Jurja Dobrile 24.
10 410 Velika Gorica	
E – mail:	leacrnic@yahoo.com
Mobitel:	091/4004 959

Obrazovanje:

2002. – 2006. Prirodoslovna škola Vladimira preloga, Zagreb, smjer kemijski tehničar

2006. – 2012. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)