

Oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva s ekstrakcijom

Sokol, Ivana

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:149:517212>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sokol Ivana

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, Rujan 2015

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sokol Ivana

OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA DIZELSKOG GORIVA S EKSTRAKCIJOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Katica-Sertić Bionda

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Katica Sertić Bionda
2. Prof. dr. sc. Sanja Papić
3. Doc. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, Rujan 2015

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

SAŽETAK:

Naftni proizvodi (ukapljeni naftni plin, dizelska goriva, motorni benzini) se primarno koriste kao goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem. S obzirom na visoki sadržaj sumpora u naftnim gorivima koji se pri izgaranju oslobađa u atmosferu u obliku oksida, upravo njegovo uklanjanje predstavlja jedan od ciljeva rafinerijske prerade, kako bi se poboljšale ekološke karakteristike goriva. Različitim procesima desulfurizacije se postižu navedeni ciljevi. Hidrodesulfurizacijom (HDS) se sumpor uklanja u uvjetima visokog tlaka i temperature uz veliku potrošnju vodika. HDS je komercijalni postupak koji pokazuje određena ograničenja u postizanju vrlo niskog sadržaja sumpora pa se danas razvijaju različiti alternativni procesi desulfurizacije kao što su ekstrakcija, adsorpcija i oksidacijska desulfurizacija. Navedeni procesi se provode pri blažim reakcijskim uvjetima, ne koristi se skupi vodik, a postiže se veća reaktivnost aromatskih sumporovih spojeva.

U ovom radu je proučavan utjecaj broja okretaja miješala i temperature reakcije na konverziju dibenzotiofena (DBT). Kao oksidans korišten je vodikov peroksid, a kao katalizator dodekafosfovolframova kiselina uz tetra-oktil amonijev bromid kao površinski aktivnu tvar. Nakon oksidacije provedena je ekstrakcija rafinatne faze dimetilformamidom. Analiza sumpornih spojeva nakon procesa oksidacije i ekstrakcije provedena je metodama plinske kromatografije (GC), ¹HNMR spektroskopije i IR spektroskopije.

Ključne riječi: oksidacijska desulfurizacija, dibenzotiofen, dodekafosfovolframova kiselina, tetra-oktil amonijev bromid, ekstrakcija

SUMMARY:

Petroleum products (liquefied petroleum gas, motor gasolines, diesel fuels) are in the first place used as the fuels for internal-combustion engines. Since the petroleum fuels have high sulfur content, where the sulfur during combustion is released into atmosphere in the form of oxide, just the elimination of this sulfur makes one of the aims of petroleum refinery processing in order to improve the ecological characteristics of fuels. By elimination of sulfur the characteristics of fuels are also improved. Various processes of desulfurization make the ways by which the above mentioned objectives are achieved. By hydrodesulfurization (HDS) sulfur is eliminated in in conditions of high pressure and temperature with great consumption of hydrogen. HDS is commercial process which shows certain limitations in achieving very low sulfur content, and for this reason various alternative processes of desulfurization such as extraction, adsorption and oxidative desulfurization are being nowadays developed. Mentioned processes are realized in milder reaction conditions, expensive hydrogen is not used, but the greater reactivity of aromatic sulfur compounds is achieved. In this work the effects of rate of stirring as well as the temperature of reaction on the conversion of dibenzothiophene (DBT) were investigated. As the oxidant was used hydrogen peroxide, as the catalyst the tungstophoric acid and the tetraoctylammonium bromide as the surface active substance. After the oxidation the extraction of raffinate phase was carried out by dimethyl formamide. The analysis of sulfur compounds was conducted by gas chromatograph (GC) method, ¹H NMR spectroscopy and IR spectroscopy.

Key words: oxidative desulfurization, dibenzothiophene, tungstophoric acid, tetraoctylammonium bromide, extraction

SADRŽAJ:

| | |
|--|----|
| 1. TEORIJSKI UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1 NASTANAK NAFTE..... | 2 |
| 2.2 SASTAV NAFTE..... | 2 |
| 2.3 SUMPOR I NJEGOVI SPOJEVI U NAFTI..... | 3 |
| 2.2 DESULFURIZACIJA..... | 5 |
| 2.2.1 HIDRODESUFURIZACIJA (HDS)..... | 5 |
| 2.2.2 BIODESULFURIZACIJA (BDS)..... | 7 |
| 2.2.3 OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA (ODS)..... | 8 |
| 2.2.4 ADSORPCIJSKA DESULFURIZACIJA (ADS)..... | 9 |
| 2.2.5 EKSTRAKCIJSKA DESULFURIZACIJA (EDS)..... | 10 |
| 2.3 OKSIDACIJA..... | 10 |
| 2.3.1 ODABIR OKSIDANSA..... | 11 |
| 2.3.2 VODIKOV PEROKSID..... | 11 |
| 2.3.3 POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI (PAT)..... | 12 |
| 2.4 ULOGA KATALIZATORA..... | 13 |
| 2.4.1 KARBOKSILNE KISELINE..... | 14 |
| 2.4.2 POLIOKSOMETALATNE KISELINE..... | 14 |
| 2.4.3 STERIČKI UTJECAJ TIOFENSKOG SPOJA U PROCESU OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE..... | 15 |
| 2.5. EKSTRAKCIJA KAPLJEVITO KAPLJEVITO..... | 16 |
| 2.5.1 ODABIR OTAPALA..... | 17 |
| 2.5.2 SVOJSTVA OTAPALA..... | 18 |
| 2.5.3 IONSKE TEKUĆINE..... | 19 |
| 2.6 MEHANIZAM..... | 20 |
| 2.7 KINETIKA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE..... | 21 |
| 2.8. KARAKTERIZACIJA PRODUKATA PROCESA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE..... | 23 |
| 2.8.1 PLINSKA KROMATOLOGRAFIJA..... | 23 |
| 2.8.2 MAGNETSKA REZONANCIJA JEZGRE (¹ H-NMR)..... | 23 |
| 2.8.3 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)..... | 25 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 27 |
| 3.1 MATERIJALI..... | 27 |
| 3.2 APARATURA ZA OKSIDACIJSKU DESULFURIZACIJU..... | 30 |
| 3.2.1 ANALIZA PRODUKTA METODOM PLINSKE KROMATOLOGRAFIJE..... | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.3 ANALIZA PRODUKTA METODOM NMR..... | 32 |
| 3.4 ANALIZA PRODUKTA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM | 33 |
| 3.5 OPIS EKSPERIMENTALNOG POSTUPKA | 33 |
| 4. REZULTATI..... | 38 |
| 4.1 UTJECAJ TEMPERATURE NA OKSIDACIJU DBT-A | 38 |
| 4.2 UTJECAJ BROJA OKRETAJA MJEŠALA NA OKSIDACIJU DBT-A | 40 |
| 4.2 UTJECAJ VREMENA NA EKSTRAKCIJU RAFINATNE FAZE..... | 43 |
| 4.3 KINETIKA PROCESA ODS | 43 |
| 4.4 ANALIZA PRODUKTA | 44 |
| 4.4.1 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR) | 44 |
| 4.4.2 NUKLARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (DBT) | 45 |
| 4.4.3 NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (DBTO ₂) | 45 |
| 5. RASPRAVA..... | 47 |
| 7. POPIS SIMBOLA | 51 |
| 9. PRILOZI..... | 55 |

1. TEORIJSKI UVOD

S obzirom na činjenicu da Zemlja ne može apsorbirati sve štetne tvari koje su ispuštene u atmosferu, zrak ili vodu, potrebno je maksimalno reducirati ispuštanje štetnih produkata. Zbog toga, propisi za zaštitu okoliša nameću sve strože odredbe prema proizvodnji produkata koji će manje štetiti okolišu a istovremeno biti i kvalitetniji. Nafta i naftni derivati danas imaju široku primjenu od čega 90% otpada na transport. Sirova nafta sadrži visoku razinu sumporovih spojeva koji se prilikom rafiniranja prenose na goriva. Dok gorivo sagorijeva, sumporovi spojevi se pretvaraju u sumporne okside (SO_x) i lebdeće čestice sulfata koji ugrožavaju zdravlje ljudi i uzrokuju nastanak kiselih kiša u doticaju sa vodom iz zraka. Iz tih razloga njegovo uklanjanje predstavlja jednu od najvažnijih zadaća suvremene naftno-prerađivačke industrije. Prema Pravilniku o kvaliteti tekućih naftnih goriva u Republici Hrvatskoj (»Narodne novine«, broj 130/2011), maksimalna dopuštena koncentracija, (MDK) ukupnog sumpora u dizelskom gorivu iznosi 10 mg/kg. Zbog toga je nezaobilazno provođenje procesa desulfurizacije kao i njena kontinuirana nadogradnja.

Procesi koji se na industrijskoj razini bave obradom naftnih frakcija, najčešće se primjenjuju za uklanjanje sumpornih spojeva su konvencionalni procesi poput hidrodesulfurizacije (HDS). Navedeni proces učinkovito uklanja tiolne i sulfidne skupine kao i disulfide, no izuzetno teško može smanjiti spojeve poput dibenzotiofena (DBT), benzonaftotiofena, benzotiofena. Naime, spomenuti spojevi posjeduju aromatsku strukturu i upravo je ona razlog teškog uklanjanja. Isto tako, HDS se odvija u uvjetima visokog tlaka i temperature i iziskuje veliku potrošnju vodika i kao takav predstavlja skup proces.

U ovom radu je provedena oksidacijska desulfurizacija (ODS) spoja dibenzotiofena (DBT). DBT se nalazi u modelnoj otopini. Kao oksidacijsko sredstvo je korišteno "zeleno otapalo", vodikov peroksid a kao katalizator dodekafsvolframova kiselina. Proces uključuje dva koraka: gdje je oksidacija prvi korak i drugi korak, ekstrakcija.

Proces je proveden u šaržnom reaktoru i prati se utjecaj dvaju parametara na konverziju DBT-a. Utjecaj brzine okretaja mješala od 1000 o/min do 3000 o/min, odnosno utjecaj temperature u rasponu od 40°C do 70°C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 NASTANAK NAFTE

Smatra se da ugljikovodici u nafti potječu od organske tvari koja je vezana uz davno izumrle morske i kopnene organizme (fitoplanktoni, zooplanktoni, bakterije, više kopnene biljke). Njihove lipidne, proteinske, ligninske i celulozne komponente imale su posebnu važnost u akumuliranju organskih tvari, koja se zajedno s mineralnim česticama taložila i stvarala sedimentne stijene. Međutim, istaložena smjesa organskih tvari bila je nestabilna i neuravnotežena s okolišem, pa su započeli različiti biološko-kemijski procesi njezine pretvorbe, koji su se kroz dugo vremensko razdoblje odvijali u nekoliko stadija. U početnom stadiju, uz relativno blage temperaturne uvjete, organske tvari se biokemijskim reakcijama pretvarala u *kerogen*, kompleksne makromolekule u kojima su kondenzirane cikličke jezgre bile međusobno povezane heteroatomima i alifatskim lancima. Daljnjim taloženjem sedimentata, naslage obogaćene kerogenom dospjele su u veće dubine i bile izložene povećanim temperaturama i tlakovima. U tom stadiju pretvorbe započele su reakcije krekiranja kerogena i nastajanja tekućih naftnih ugljikovodika. Daljnjim povećanjem temperature bili su krekiranju izloženi i novonastali ugljikovodici, pa su se dugolančani ugljikovodici transformirali u manje molekule, a nastali su i tzv. mokri, a zatim i suhi plinovi.¹

2.2 SASTAV NAFTE

Kemijski sastav sirove nafte može prilično varirati jer ovisi o vrsti nafte, tj. o izvornom tipu i zrelosti organske tvari i njezinu očuvanju u ležišnim stijenama te o uvjetima u sedimentacijskom okolišu. Prosječni elementarni sastav nafte uključuje (maseni udjel kem. elemenata): 84 do 87% ugljika, 11 do 14% vodika, 0,1 do 3% sumpora (najviše 7%), 0,1 do 0,6% dušika (najviše 3%), 0,1 do 1,5% kisika (najviše 2%), 0,01 do 0,03% teških metala (oko 40 metala). Sirova nafta pretežno se sastoji od velikoga broja različitih ugljikovodika. To su: zasićeni ugljikovodici, i to alkani (parafini) od metana do asfaltena i cikloalkani (cikloparafini ili nafteni), u prvom redu derivati ciklopentana i cikloheksana, zatim aromatski ugljikovodici (benzen, alkilbenzeni, naftalen, alkilnaftaleni), smole i asfalteni. Alkani su prisutni u visokim koncentracijama, a manja je zastupljenost naftena, aromata i dr.

S obzirom na gustoću razlikuju se lagana nafta (gustoća manja od 854,1 kg/m³), srednje teška nafta (854,1 do 933,1 kg/m³) i teška nafta (gustoća veća od 933,1 kg/m³). Takva se podjela temelji na tradicijskom označavanju gustoće stupnjevima API (eng. *American Petroleum*

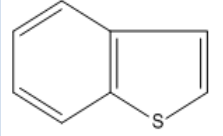
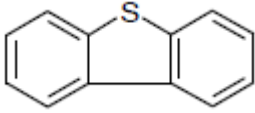
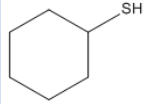
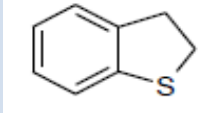
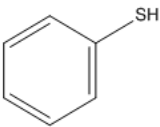
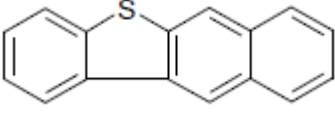
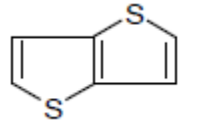
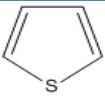
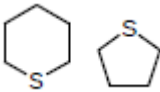
Institute), prema kojima je lagana nafta imala gustoću $>34^{\circ}\text{API}$, srednje teška 34 do 20°API i teška $< 20^{\circ}\text{API}$. Budući da je gustoća nafte funkcija njezina sastava, ta klasifikacija razlikuje tri osnovne skupine: nafta parafinske baze (30 do $> 40^{\circ}\text{API}$), nafta miješane baze (20 do 40°API) i nafta naftenske baze (33 do $< 20^{\circ}\text{API}$). Prema sastavu, nafta može biti: parafinska, parafinsko-naftenska, naftenska, aromatsko-prijelazna, aromatsko-naftenska i aromatsko-asfaltna. Hrvatska nafta ubraja se u skupinu laganih i srednje teških nafti, uglavnom parafinske baze.

2.3 SUMPOR I NJEGOVI SPOJEVI U NAFTI

Sumpor kao prirodni sastojak sirove nafte nalazi se kemijski vezan u bezbrojnom mnoštvu različitih kemijskih spojeva prisutnih u nafti. U nafti je identificirano više od 200 sumporovih spojeva. Količine i tipovi spojeva sumpora u naftama ovise o njezinom porijeklu, odnosno nalazištima. Općenito, u najširem smislu razlikujemo tzv. niskosumporne nafte koje ponekad nazivamo i slatke koje se nalaze u Mexicu, te one koje sadrže više sumpora, tzv. kisele nafte (Pennsylvania). Razina sadržaja sumpora od 50 ppm ili čak i niže koje su dopuštene u danas važećim specifikacijama dizelskih goriva u razvijenijim zemljama traže oštriju obradbu destilata nafte s ciljem uklanjanja viška prisutnog sumpora. U prosincu 2000. godine, Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Država (eng. *The United States Environmental Protection Agency*, USEPA) objavila uvjete za dozvoljenu količinu sumpora u dizelskom gorivu. Ova direktiva u odnosu na prošlu smanjuje dozvoljenu količinu sumpora sa 500 ppm na 15 ppm. Od 30. siječnja 2003. godine, Europski parlament je donio novu rezoluciju o kvaliteti dizelskog goriva (P5_TA-PROV(2003)0029). U tom propisu "sumporom - slobodna" goriva su ona koja u sebi imaju manje od 10 ppm. Takva goriva su morala biti dostupna zemljama članicama Europske Unije od 2010.godine. Sumpor i njegovi spojevi vrlo su nepoželjni jer ne samo da su katalitički otrovi i vrlo korozivni u brojnim procesima preradbe i izgaranjem stvaraju ekološki vrlo štetne kisele kiše. Tako sumporovodik, H_2S koji je nusproizvod pri dobivanju nafte, prirodnog plina i koksa se prerađuje u sumpor ili sumporov dioksid. Sumporov dioksid je bezbojan, otrovan plin koji u reakciji s vodom tj otapanjem daje sumporastu kiselinu. Ova reakcija se odvija u atmosferi i primjer je nastanka kiselih kiša. U tlu kiseline započinju svoje štetno djelovanje. Kisela kiša prije svega štetno djeluje na oskudne brdske predjele, jer kiselina otapa hranjive materije, kao npr. kalcij, iz tankog sloja humusa, pa stabla ostaju bez kalcija koji im je potreban za izgradnju njihovih ćelija. Kiseline direktno oštećuju korijenje stabala ili vodom dospijevaju u lišće ili iglice drveća, te oštećuju

njihova tkiva. Na taj način se mnogobrojni kulturni spomenici i stare crkve nepovratno uništavaju. Glavne vrste sumporovih spojeva (tablica 1) u frakcijama su tioli (alkilni, ciklički, aromatski), sulfidi, disulfidi, akil-aril sulfidi, tiofeni, benzotiofeni, dibenzotiofeni, naftobenzotiofeni, benzonaftotiofeni itd.²

Tablica 1. Prikaz anorganskih i organskih sastavnica nafte.

| SPOJ | OPĆA FORMULA | SPOJ | OPĆA FORMULA |
|-----------------|---|-------------------|---|
| SUMPOROVODIK | H ₂ S | BENZOTIOFENI |  |
| ALKILNI TIOLI | R-SH | DIBENZOTIOFEN |  |
| CIKLIČKI TIOLI |  | 1-TIADINI |  |
| AROMATSKI TIOLI |  | BENZONAFTOTIOFENI |  |
| DISULFIDI | R-S-S-R | TIENOTIOFENI |  |
| TIOFENI |  | CIKLIČKI SULFIDI |  |

2.2 DESULFURIZACIJA

Procesi desulfurizacije su u današnje vrijeme neophodni zbog toga što sumporovi spojevi nisu poželjni. Osim što su štetni za okoliš, korozivni su u procesima obrade nafte i katalitički su otrovi.

S obzirom na način uklanjanja sumporovih spojeva, procesi se mogu podijeliti u tri skupine:

1. Ovisno o tome dali dolazi do reakcije,
2. Izdvajanjem iz naftnih frakcija ostaju nepromijenjeni
3. Ako se u istom procesu spojevi izdvajaju i zatim mijenjju oblik

1. Procesi kod kojih dolazi do kemijske reakcije

Procesi kod kojih dolazi do promjene kemijske reakcije se često primjenjuju u industriji. Najčešći procesi su: hidrodeshulfurizacija, reaktivna adsorpcija, biodesulfurizacija.

2. Procesi izdvajanja iz naftnih frakcija

Procesi separacije su sastavni dio svake industrije. Najčešći procesi separacije su: adsorpcija, oksidacija, ekstrakcija

3. Kombinacija reakcijskih i separacijskih procesa

Kombinacija separacijskih i reakcijskih procesa predstavlja jedan od najvažnijih načina razvoja alternativnih desulfurizacijskih procesa primjenjivih na industrijskom nivou. Najčešći alternativni desulfurizacijski procesi su: oksidacijska desulfurizacija, katalitička destilacija, fotokemijska destilacija.³

2.2.1 HIDRODESUFURIZACIJA (HDS)

Uz pomoć vodika se uklanjaju mnogi nepoželjni sastojci koji su sastavni dio nafte i naftnih proizvoda. Na takav način se poboljšavaju njihova svojstva kao i sama kvaliteta. Potreban vodik se dobiva u procesu katalitičkog reformiranja ili parnim reformiranjem prirodnog plina. Meode obrade se razlikuju prema potrošnji vodika, a najčešće su *hidrodeshulfurizacija* (do 20 m³ m⁻³ sirovine) i *hidrokrekiranje* (više od 180 m³ m⁻³ sirovine) te selektivno hidrokrekiranje pri dobivanju baznog mineralnog ulja.

Hidrodesulfurizacija je proces blagog hidrokrekiranja, gdje se uz pomoć djelotvornih katalizatora razgrađuju a potom i uklanjaju sumporovi, kisikovi i dušikovi spojevi. Pri tom se također smanjuje i udjel prisutnih metala. Najčešće upotrebljavani katalizatori su molibden sulfid uz dodatak nikla ili kobalta kao promotorima na poroznom aluminijevom oksidu, Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃, uz različite modifikacije dodatkom aditiva.⁴

Postupkom hidrodesulfurizacije se obrađuju sljedeće sirovine:

Tablica 2. Svrha provođenja hidrodesulfurizacije na pojedine sirovine.

| SIROVINA | SVRHA |
|------------------------------------|---|
| BENZIN | Smanjenje udjela S, N, O i metala |
| DIESELSKO GORIVO I PETROLEJ | Smanjenje udjela S-spojeva |
| MLAZNO GORIVO | Smanjenje udjela S-spojeva, S<0,1% |
| PIROLITIČKI BENZIN | Povećava se kemijska stabilnost, zasićivanjem dvostrukih veza |
| VAKUUMSKI DESTILATI | Smanjenje udjela S-spojeva, posebice kada je sirovina namijenjena katalitičkom krekiranju |
| BAZNO MINERALNO ULJE | Uklanjanje S, N, O i nezasićenih spojeva, poboljšanje trajnosti i boje proizvoda |
| DESTILACIJSKI OSTATCI | Smanjenje udjela S-spojeva u loživim uljima |

Najvažniji procesni čimbenici ovog procesa su: omjer vodik/sirovina, temperatura, tlak i prostorna brzina.

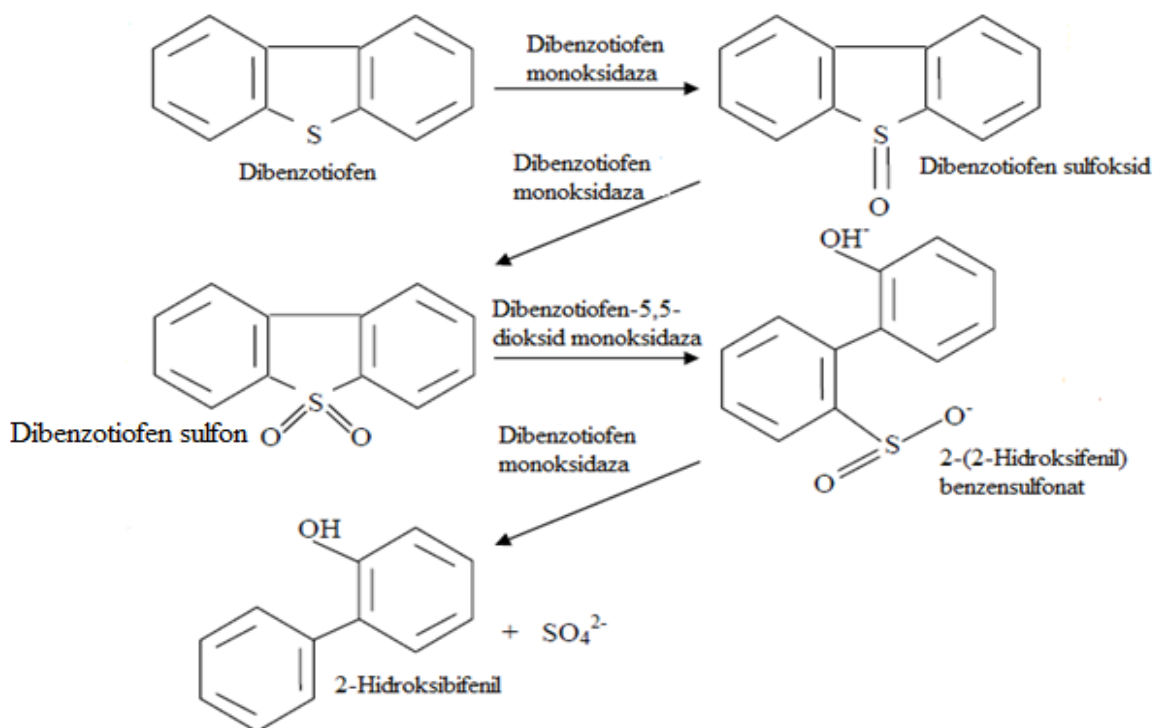
Omjer vodik/sirovina u rasponu od 50-350 m³ vodika po m³ sirovine. Kako bi se reakcije odvijale brzo i s visokom konverzijom u ulaznoj plinovitoj smjesi mora biti od 40-70% vodika. Optimalna *temperatura* procesa je od 300-400 °C. Pri nižim temperaturama su male brzine reakcije a iznad 420°C su zastupljene nepoželjne prateće reakcije. *Tlak* vodika je u rasponu od 15-75 bara, ovisno o vrsti sirovine. Za dieselsko gorivo se vrijednosti kreću od 35-

70 bara. *Prostorna brzina (LHSV)* ovisi o vrsti sirovine i u rasponu je od 0,1-12h⁻¹. Što je sirovina teža, ona se dulje zadržava u reaktoru odnosno prostorna brzina je manja.

2.2.2 BIODESULFURIZACIJA (BDS)

Biodesulfurizacija je enzimski proces u kojem se upotrebljavaju bakterije u svrhu uklanjanja sumpora iz goriva. Korištenje biokatalizatora predstavlja novu, inovativnu tehnologiju uklanjanja sumpora iz sirovina.

Teoretski, biodesulfurizacija se može provoditi u aerobnim i anaerobnim uvjetima. U aerobnim uvjetima, sumporovi spojevi se postupno oksidiraju što rezultira formiranjem sulfatne soli u prisutnosti specifičnih bakterija kao što su: *R. Rhodochrous*, *R. Erythropolis* D-1, *Gordona* CYKS1 i *Rhodococcus* UM3. Organski sumporovi spojevi se pretvore u sulfat koji se lako može ukloniti iz samog goriva pri čemu se kakvoća samog goriva ne degradira. Na slici 1 je prikazan proces uklanjanja sumpora iz spoja dibenzotiofena u prisutnosti specifičnih enzima. Put razgradnje sumpora naziva se "4S" iz razloga što nastaju 4 intermedijara: dibenzotiofen sulfoksid, dibenzotiofen sulfon, hidroksidifenil-benzen sulfonati te sulfati.



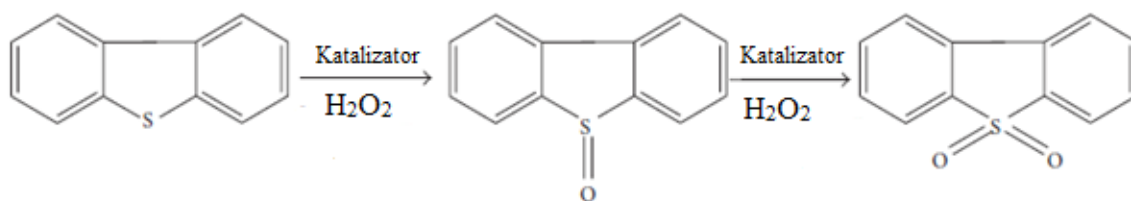
Slika 1. Prikaz "4S" reakcijskog puta

S druge strane, u procesu anaerobne biodesulfurizacije organske sumporne komponente se reduciraju iz sirovine tako da prelaze u H_2S . U ovom procesu sudjeluje bakterija *Desulfovibrio Sapovorans*. Iako se anaerobna desulfurizacija pokazala kao mogući put desulfurizacije prema studiji Armstrong et al. 1995 neznajno smanjuje sadržaj sumpora iz goriva. Stoga, kada se razmatra sam proces biodesulfurizacije u većini slučajeva se razmatra aerobna biodesulfurizacija.

Čimbenici koji ograničavaju primjenjivost BDS su biološke i enzimske reakcije koje su osjetljive na uvjete kao što su: radna temperatura, otapala i hranjiva raspoloživost. Za sada je moguće ovaj proces primijeniti na goriva koja imaju nisku količinu sumpora.

2.2.3 OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA (ODS)

Proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) se smatra značajnim procesom nove tehnologije za duboko odsumporavanje lake nafte. Ovaj postupak desulfurizacije uključuje dvije faze, oksidaciju sumporovog spoja u prvoj fazi, te separaciju oksidiranog sumporovog spoja u drugoj fazi. Najveća prednost ODS procesa, su niska temperatura i tlak pri kojima se provodi reakcija. Za razliku od hidridesulfurizacije (HDS), u ovom procesu se ne koristi vodik koji je skup. Još jedna prednost ODS-a je da se sumpor sadržan u spoju brzo oksidira. Kako bi reakcija oksidacije bila uspješna potrebno je odabrati odgovarajuće oksidacijsko sredstvo. U suvremenim procesima oksidacijske desulfurizacije najveću primjenu imaju vodikov peroksid (H_2O_2) i t-butil hidroperoksid (TBHP). Kada se sumporov spoj oksidira tj. pređe u više oksidacijsko stanje u sulfoksid, odnosno sulfon (slika 2) postaje polariziran te ga je moguće otopiti. To i jest drugi stupanj ovog procesa gdje se prethodno oksidirani spoj ekstrahira uz pomoć selektivnog otapala za ekstrakciju. Najčešće korištena otapala su dimetil sulfoksid (DMSO), dimetilformamid (DMF) i acetonitril. Prva dva otapala imaju visoku temperaturu vrelišta ($t_v = 300^\circ C$) stoga se ne mogu ponovno koristiti jer se ne mogu regenerirati procesom destilacije. Naprotiv, acetonitril korišten kao otapalo se može ponovno upotrebiti jer ga je moguće "oporaviti" destilacijom zbog niže temperature vrelišta koja iznosi $82^\circ C$. Dakle, ODS ima veliki potencijal da bude konkurentan proces tradicionalnoj HDS za proizvodnju duboko desulfuriziranog lakog ulja ⁵.



Slika 2. Reakcijski put oksidacije dibenzotiofena u dibenzotiofen sulfoksid, odnosno u dibenzotiofen sulfon

2.2.4 ADSORPCIJSKA DESULFURIZACIJA (ADS)

Adsorpcijska desulfurizacija, (ADS) je još jedan mogući način uklanjanja sumpora iz goriva. U ovom procesu se adsorbiraju organske sumporove komponente na čvrstom adsorbensu. Ovisno o interakcijama između spoja i adsorbensa razlikuju se adsorpcijska desulfurizacija i reaktivna adsorpcijska desulfurizacija. Kod adsorpcijske desulfurizacije se OSC (eng. *Organic Sulfur Compound*) molekule sumpora koje se nalaze u struji nafte za obradu selektivno se uklanjaju adsorpcijom na krutom adsorbensu, bez ikakvih reakcija ili pretvorbi u druge komponente. Uspješnost ovog postupka krije se u razvoju adsorbensa s visokim adsorpcijskim kapacitetom koji ujedno mora biti selektivan i regenerativan. Song je zajedno sa svojim suradnicima⁶ proučavao različite adsorbense temeljene na kompleksima prijelaznih metala, zeolitima, miješanim metalnim oksidima, aktivnom ugljenu itd. Za odsumporavanje goriva pri nisko zahtjevnim uvjetima na temelju provedenih studija dokazali su neke adsorbense s visokim adsorpcijskim stupnjem, te je predložen novi integrirani proces koji obuhvaća selektivnu adsorpcijsku desulfurizaciju, obnavljanje sumporovih spojeva te hidrodesulfurizaciju istih.

Kod reaktivne adsorpcijske desulfurizacije molekule sumpora transformiraju se u H₂S i ugljikovodike, a H₂S se adsorbira odgovarajući adsorbensom. Najčešće korišteni adsorbensi sadrže prijelazni metal kao katalizator i sorbens. Za dizelsko gorivo temperatura vodika mora biti između 300° i 400°C, a tlak u rasponu od 1896058 Pa do 3447378 Pa. Istraživane su različite kombinacije adsorbensa i katalizatora kao što su Cu–ZnO, Ni–Al₂O₃, Ni–ZnO, Ni/Al–SiO₂, NiP/SiO₂, Ni–SiO₂. Najboljim se pokazala kombinacija Ni–ZnO sustava jer obje komponente, Ni i ZnO pokazale su da uklanjaju sumporove spojeve.

2.2.5 EKSTRAKCIJSKA DESULFURIZACIJA (EDS)

Ekstrakcijska desulfurizacija, (EDS) je proces koji sve više konkurrira ostalim metodama desulfurizacije. Naime, ova metoda ne zahtjeva korištenje vodika i provodi se pri atmosferskim uvjetima što umanjuje tehnološke troškove. Ovaj proces se temelji na topljivosti sumporovih spojeva i aromata u odgovarajućim otapalima.

Da bi ekstrakcijska desulfurizacija bila učinkovita, nužno je podesiti uvjete procesa i odabrati ekstrakcijsko sredstvo koje je selektivno. Kada se sumporov spoj oksidira u sulfon, povećava se selektivnost a učinkovitost desulfurizacije se povećava. Učinkovitost desulfurizacije su koja su pokazala komercijalna otapala kao aceton, etanol, dušik iznosi od 50-70%. Nadalje, moguće je postići brzo postizanje ravnoteže i tazdvajanje faza, čak za 10 sekundi ukoliko se lagana nafta miješa s organskim otapalima kao što su acetonitril, tetrametil sulfon tj dimetil sulfoksidom. S obzirom daje nakon ovog postupka potrebno ispiranje s vodom najpogodniji je. Ovakava metoda oksidacijske desulfurizacije je provođena na aromatskim ugljikovodicima odnosno sumporovim spojevima i predstavlja *ekstrakciju s konvencionalnim otapalima*.⁷

Ekstrakcija s ionskim kapljevinama podrazumijeva ionske soli čija je temperatura ispod 100°C. Ionske kapljevine odlikuju nehlapljivost, nezapaljivost, termička stabilnost. Za razliku od klasičnih organskih otapala, ionske tekućine su građene od različitih kombinacija kationa i aniona o kojima ovise i njihova specifična fizikalno-kemijska svojstva. S obzirom da posjeduju i hidrofilna i hidrofobna svojstva mogu se modificirati u katione i anione te se koriste za izdvajanje organski goriva odnosno za desulfurizaciju.¹⁸

2.3 OKSIDACIJA

Pomoću postupka oksidacije je moguće pretvoriti spojeve kao što su tiofeni, benzotiofeni, dibenzotiofeni u sulfokside i sulfone. Ovi spojevi mogu biti uklonjeni iz smjese ekstrakcijom, adsorpcijom, hlađenjem ili pirolizom. Desulfurizacija putem oksidacije se počela istraživati već 1960 i ovako se provodila:⁸

Oksidacija se provodila sa peroksidom u prisutnosti katalizatora Ni-V. Zbog visoke temperature u sustavu (300-400°C) je dolazilo do termičkog raspada te se oslobađao sumporov dioksid u prisutnosti željeznog oksida. U sljedećem koraku u procesu desulfurizacije je slijedilo hidrogeniranje u prisutnosti Co/Mo katalizatora. Iz naftne frakcije s vrelištem iznad 250°C se uklonilo 40% sumpora i 45% uz pomoć hidrogeniranja.^{9,10}

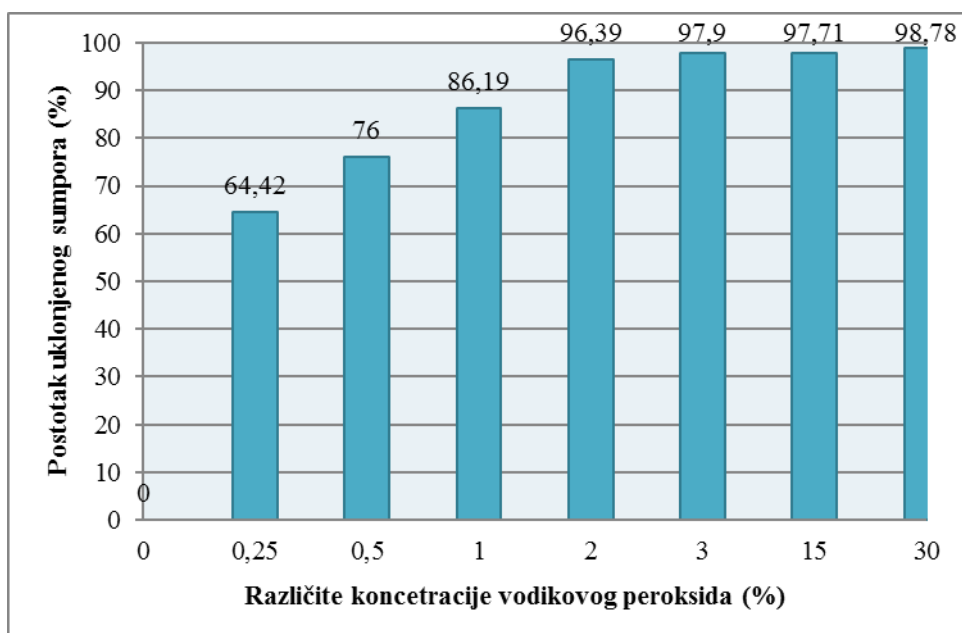
2.3.1 ODABIR OKSIDANSA

S obzirom da se u ovom radu provodi oksidacijska desulfurizacija, potrebno je oksidacijsko sredstvo. Naime dibenzotiofen je aromatski, heterociklički spoj i kao takav je izuzetno stabilan. To i predstavlja problem ovog procesa jer se sumpor "čvrsto drži" u strukturi. Upravo je to razlog korištenja oksidacijskog sredstva pri čemu se ono reducira a reaktant koji se nalazi u sustavu reducira. Konkretno, ispitivani tiofenski sumporov spoj se pretvara u odgovarajući sulfon. Time je moguće odstraniti samu sulfonsku grupu, bez narušavanja aromatske strukture, jer ona postaje polarizirana gdje su elektronski parovi kisika asimetrično raspoređeni. U tu svrhu služe kisik, ozon, vodikov peroksid, perklorna, dušična kiselina itd. Optimalno je ono sredstvo koje nije štetno za čovjeka i okoliš, koje je selektivno i jeftino.

2.3.2 VODIKOV PEROKSID

Vodikov peroksid, (H_2O_2) je bezbojna tekućina koja se često koristi kao oksidacijsko sredstvo. Smatra se jednim od najboljih sredstava jer po jedinici mase sadrži velik udio aktivnog kisika, čak 47%. Nadalje, lako je dostupan i jeftin. Pripada skupini zelenih otapala, koji se danas sve češće koriste upravo zbog toga što ne stvaraju štetne nus produkte. Produkt raspada vodikovog peroksida je voda koja nije škodljiva ni za proces, okoliš niti čovjeka. Nedostatci ovog sredstva su njegova korozivnost ukoliko se koristi u velikim koncentracijama te podliježe katalitičkom raspadu.

Iako je vodikov peroksid poželjno oksidacijsko sredstvo zbog navedenih karakteristika, sama reakcija oksidacije je spora. Stoga je u sustav potrebno dodati katalizator koji će ubrzati reakciju. U tu svrhu se koriste katalizatori koji sadrže metalne soli visokih oksidacijskih stanja i reakcija je moguća unutra 2 h što je predugo vrijeme reakcije za industrijsku primjenu. Nadalje, problem predstavlja stvaranje 2 faze, uljne u kojoj se nalazi sumpor i vodene u kojoj je H_2O_2 što zahtijeva korištenje površinski aktivne tvari kako bi se olakšao prijenos tvari među fazama. Drugi način oksidacije je pobuda spoja svjetlosnim zračenjem. Tako se spoj aktivira i tek onda oksidira. Nedostatak ovakvog procesa je to što se spoj mora izlagati zračenju minimalno 2 dana što je krajnje neisplativo kada je riječ o proizvodnji na industrijskoj razini.



Slika 3. Efikasnost desulfurizacije pri različitim koncentracijama H_2O_2

Rezultati sa slike 3 prikazuju efikasnost desulfurizacije pri različitim koncentracijama H_2O_2 . Koncentracija H_2O_2 je također ima utjecaj na cjelokupni proces desulfurizacije. Naime, tek 0,25%-tni vodikov peroksid pokazuje učinkovito uklanjanje sumpora. Daljnjim povećanjem koncentracije je moguće učinkovitije ukloniti sumpor iz tiofenskog spoja. Već 3%-tni vodikov peroksid uklanja 97,9% sumpora iz spoja što ukazuje na činjenicu da ga je i moguće koristiti u razrijeđenom obliku.¹¹

2.3.3 POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI (PAT)

Površinski aktivne tvari (PAT) ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi. Sastoje se od glave (eng. *head*) i repa (eng. *tail*). Glava je hidrofilna, tj. sklona vodi, a rep je u pravilu dugački ugljikovodični lanac (najčešće 8-20 ugljikovih atoma) i hidrofoban je, tj. odbija vodu. Molekulska struktura površinski aktivnih tvari ukazuje na njihove neuobičajene karakteristike koje imaju najrazličitije primjene. Tenzidi se dijele u dvije široke kategorije: adsorpciju (tendencija molekula tenzida da se skupljaju na granici dvaju faza) i molekulsko samoudruživanje (formiranje tzv. micela, dvosloja i tekućih kristala). Površinski aktivne tvari omogućuju promjene površinskih svojstava tvari od kojih je među važnijima površinska (ili međupovršinska) napetost, odnosno imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti u otopinama. Tipično je svojstvo faznih granica i to kapljevina-plin i kapljevina-kapljevina.

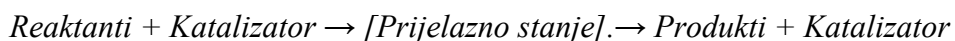
Definira se kao kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos. Jedinica za napetost površine po SI je N/m. Ovo svojstvo je prirodno nastojanje kapljevina da zauzmu minimalnu površinu kapljice (sferičan oblik) da bi minimizirale površinu i postigle najstabilnije stanje sustava.¹²

U procesu oksidacijske desulfurizacije se kvarterne amonijeve soli koriste kao površinski aktivne tvari. Takve soli olakšavaju prijelaz reaktanata iz organske faze u vodenu fazu kada se reakcija odvija u heterogenom sustavu. Povećanjem međufazne površine se povećava količina tvari koja se može prenjeti iz jedne faze u drugu.

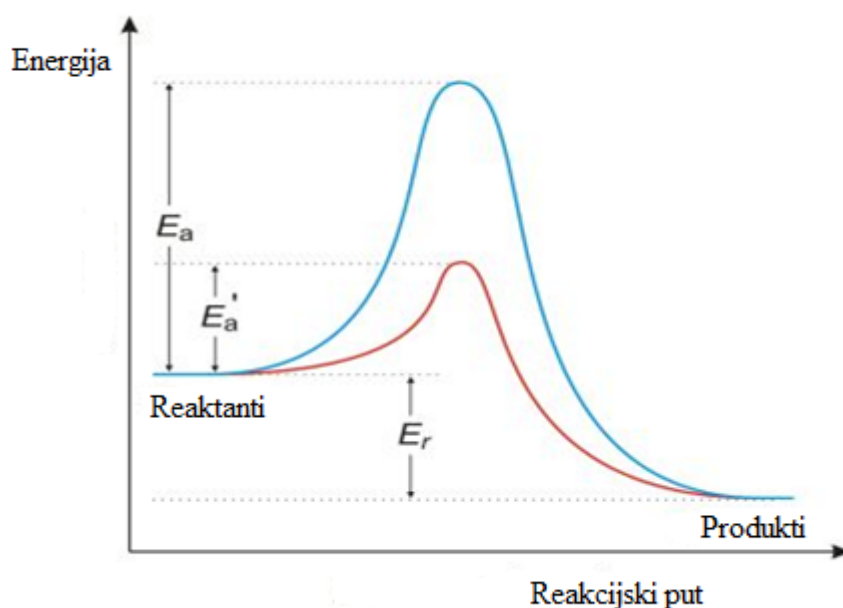
U ovom radu korištena PAT je tetra-oktil-amonijev bromid $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{NBr}$. Pripada skupini kvarternih amonijevih spojeva.

2.4 ULOGA KATALIZATORA

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju ali sami ne podliježu kemijskoj reakciji. Nakon reakcije ostaju nepromijenjeni.¹² Oni ne mogu izazvati kemijsku reakciju niti mogu pomaknuti položaj ravnoteže. Njihovo jedino i najvažnije svojstvo je snižavanje energije aktivacije (E_a) koje je prikazano na slici 4. Katalizator reagira s reaktantom (reaktantima), ali samo u prvom stupnju, dok se u sljedećim stupnjevima potpuno obnavlja i zatim ponovno uključuje u kemijsku reakciju u skladu s teorijom prelaznog stanja. Prema toj teoriji molekule koje sudjeluju u elementarnoj reakciji moraju prijeći u stanje s višom potencijalnom energijom prije nego što će dati reakcijski produkt. To stanje naziva se *prijelazno stanje* ili aktivacijski kompleks (pregradnja elektrona). Na takav način omogućuju većem broju molekula da reagiraju, odnosno da sudjeluju u reakciji.



Značajno povećanje brzine katalizirane reakcije u usporedbi sa nekataliziranom reakcijom omogućuje brz ukupan proces pri nižoj temperaturi. Provedba procesa pri nižoj temperaturi je važna za egzotermne reakcije (hidrogenacija, alkilacija, polimerizacija), gdje visoka temperatura nije povoljna ni zbog termodinamičkih utjecaja.^{4,12}



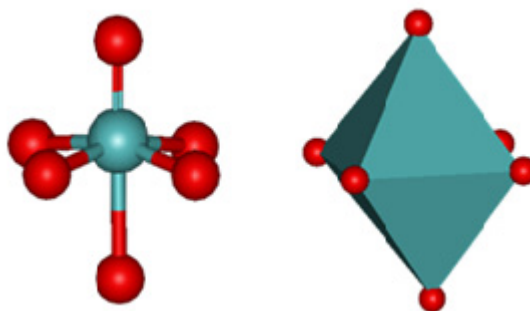
Slika 4. Grafički prikaz sniženja energije aktivacije (E_a)

2.4.1 KARBOKSILNE KISELINE

U skupini karboksilnih kiselina koje imaju ulogu katalizatora u ODS ubrajaju se octena i mravlja kiselina, kao najčešće upotrebljavane. Kao i kod polioksometalata u prethodno opisanom mehanizmu, karboksilne kiseline i vodikov peroksid tvore perkiseline ili peroksi kiseline *in situ* koji su jači oksidansi.¹³ Iz literature poznato je da su peroksi kiseline najčešća oksidacijska sredstva korištena za selektivnu oksidacijsku desulfurizaciju.¹⁴

2.4.2 POLIOKSOMETALATNE KISELINE

Polioksometalati su molekule nanometarske veličine. Česte su u kemiji volframa, molibdena, tantala, dubnija u visokom oksidacijskom stanju. Odlikuju ih izuzetna kiselobazna i redoks svojstva. Ove molekule sadrže više od 4 metalna centra, a nastaju povezivanjem MO_n poliedra gdje je n koordinacijski broj metala. Koordinacijski broj uglavnom je $n=6$ (oktaedarska koordinacija), (slika5), ali može biti i $n=4, 5$ ili 7 .¹⁵



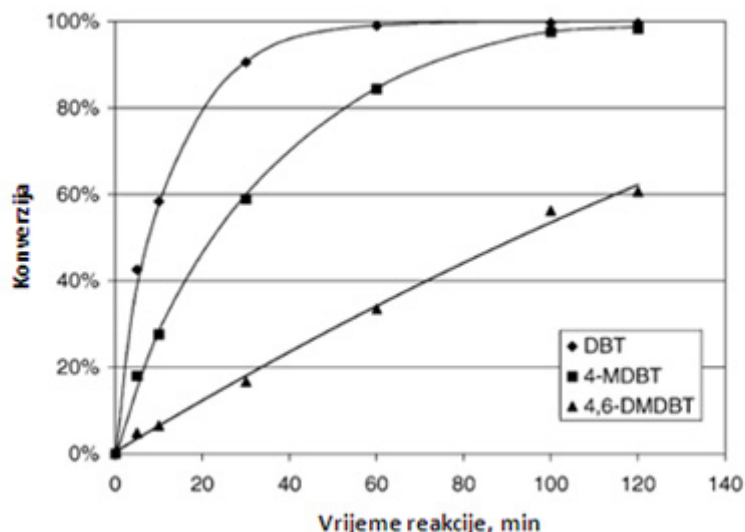
Slika 5. Prikaz oktaedarske koordinacije kod polioksometalata

Stabilnosti polioksometalata pridonosi stvaranje dvostruke veze π - $d\pi$ interakcijom metala s terminalnim kisikovim atomima. Pri tome, svaki metalni ion ima po jedan kisikov atom koji ima praznu d_{xy} orbitalu u koju može primiti elektrone. To je razlog jakog oksidacijskog djelovanja polioksometalata.

Polioksometalati su dugo bili istraživani kao potencijalni reagensi za oksidaciju organskih tvari. Posebno se to odnosi na sustav polioksometalati/ H_2O_2 . Uočeno je da polioksometalati s Kegginovom strukturom koji sadrže volfram ili molibden u prisutnosti vodikovog peroksida, prelaze u polioksoperokso oblik. Spektroskopskom analizom utvrđene su strukture tih spojeva iz čega se moglo zaključiti da su fosfovolframove i fosfomolibdenske komponente zapravo katalitički prekursori.¹⁶

2.4.3 STERIČKI UTJECAJ TIOFENSKOG SPOJA U PROCESU OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE

Proces oksidacijske desulfurizacije može ispitivati sa realnim uzorcima lake nafte gdje su sadržani različiti tiofenski spojevi i u modelnim otopinama koje najčešće sadrže samo jedan tiofenski spoj. U istraživanju od Te et al.¹⁷ praćenjem vrijednosti konverzije za različite dibenzotiofene u sustavu polioksometalat/ H_2O_2 se vidi da se postiže najveća konverzija na dibenzotiofenu što se i vidi na slici 6. Reaktivnost ispitivanog dibenzotiofena se smanjuje kako se povećava broj supstituenata. Razlog tome su upravo steričke smetnje zbog postojanja supstituenata. Supstituent je metilna skupina na dibenzotiofenskom prstenu.



Slika 6. Oksidacija DBT, 4-MDBT i 4,6,-DMDBT

Zorno se vidi da molekula 4,6-DMDBT ima najmanju reaktivnost jer posjeduje najviše supstituenata. Što ukazuje na negativan utjecaj broja supstituenata na konverziju.

2.5. EKSTRAKCIJA KAPLJEVITO KAPLJEVITO

Ekstrakcija je općenito ravnotežni separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Upotrebljava se kada se separacija ne može provesti destilacijom zbog niske hlapivosti komponenata, kada su komponente slične hlapivosti, toplinski osjetljive ili ako je otopljena komponenta prisutna u vrlo maloj količini.

Ekstrakcija otapalima je odjeljivanje tvari iz vodenih otopina uz pomoć otapala ili u njemu otopljenih organskih reaktanata (*ekstrakcija kapljevito-kapljevito*). To je laboratorijski i industrijski postupak i osnovna tehnološka operacija, koja se temelji na raspodjeli otopljene tvari između dviju kapljevina (otopine i otapala) koje se međusobno ne miješaju (teža i lakša faza) i koje su dovedene u tijesni dodir u vremenu, to pak omogućuje uspostavljanje ravnoteže. Prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene tvari kroz faznu granicu fino raspršenih kapljica, najčešće otapala u otopini. Raspodjela tvari među fazama ovisi o topljivosti tih tvari ili tvari nastalih reakcijom s ekstraktantom otopljenim u organskoj fazi. Organska faza, obogaćena s tvari koja se ekstrahira, naziva se *ekstrakt*, a vodena faza osiromašena tom tvari *rafinat*. Stupnjem separacije određuje se efikasnost postupka, odnosno koliki udio komponenti je razdvojen između faza. Kada je taj omjer već samo jednak jedinici (a može dosezati i nekoliko tisuća), znači da su koncentracije ekstrahirane tvari u obje uravnotežene

faze jednake. Ponavljanjem ekstrakcije, tj. dovođenjem otopine koja se ekstrahira u dodir s jednakim volumenom svježeg otapala, moguće već nakon tri ponavljanja (tri stupnja) izdvojiti 87,5% željene tvari (50% + 25% + 12,5%). Separacijski faktor pokazuje selektivnost ekstrakcijskoga postupka. Na učinkovitost i selektivnost ekstrakcije, osim otapala, odnosno ekstraktanta, mogu utjecati i drugi čimbenici: temperatura, vrsta i koncentracija sastojaka ekstrakcijskoga sustava, volumni omjeri faza, vrijeme dodira i dr. Za ekstrakciju se upotrebljava velik broj poznatih organskih otapala (npr. kloroform, etilni eter, butilni alkohol).

Ekstrakcija otapalima u laboratoriju služi za prekoncentriranje ili pročišćavanje tvari (npr. uzoraka za analizu). Za najjednostavnije se ekstrakcije najčešće upotrebljava lijevak za odjeljivanje s brušenim čepom (slika 7), u kojem se vodena otopina i organsko otapalo izmiješaju i iz kojeg se, nakon postizanja ravnoteže i odjeljivanja, slojevi odvojeno ispuštaju kroz pipac na dnu.



Slika 7. Lijevak za ekstrakciju u kojem se nalaze vodena otopina i organsko otapalo

2.5.1 ODABIR OTAPALA

Organska otapala se koriste u velikoj mjeri zbog velikog izbora i ali i zbog toga što se velik broj reakcija izvodi općenito u organskim otapalima. Organska otapala odlikuju hlapivost, zapaljivost i često izazivaju iritaciju kože, respiratornog sustava i očiju. Isto tako zahtijevaju oprezno rukovanje, transport, pravilno skladištenje i zbrinjavanje nakon same upotrebe što iziskuje velike financijske izdatke. Stoga, je cilj takva otapala potrebno zamijeniti sa takozvanim "zelenim otapalima" (biootapalima). Takva otapala su prihvatljivija

za okoliš (eng. *Environmentally Friendly*). Moguće ih je dobiti iz poljoprivrednih proizvoda i pogodna su zamjena petrokemijskim otapalima. Primjeri otapala koji se mogu dobiti iz poljoprivrednih proizvoda su etil-laktat (ester mliječne kiseline) koji se proizvodi iz kukuruza. Njega odlikuju 100% -tna biorazgradivost, nije korozivan niti kancerogen. Etil-acetat, dimetilpirimidinon, metilpirolidinon su manje toksična otapala koja su odlična zamjena za toksična aprotionska polarna otapala. Sve češće se koristi voda kao otapalo i samim time se uvode katalizatori koji su topljivi u vodi i superkritični ugljični dioksid koji ima svojstva plina i tekućine. Dipolarna aprotična grupa otapala (dimetilformamid, *N*-metilpirolidinon) je jedina grupa nepoželjnih otapala koja nema prikladnu zamjenu zbog svojih jedinstvenih svojstva otapanja.¹⁸

2.5.2 SVOJSTVA OTAPALA

Na učinkovitost i selektivnost ekstrakcije bitno utječu svojstva otapala koje se koristi u procesu kapljevinske ekstrakcije. Tablica 3 prikazuje bitna svojstva i opis otapala koja se koriste u separacijskom procesu ekstrakcije.¹⁹

Tablica 3. Prikaz poželjnih svojstava otapala za ekstrakciju.

| SVOJSTVO | OPIS |
|-------------------------------|--|
| TOPLJIVOST OTAPALA | POŽELJNA MEĐUSOBNA NEMJEŠLJIVOST (NETOPLJIVOST) |
| GUSTOĆA | ŠTO VEĆA RAZLIKA U GUSTOĆAMA IZMEĐU FAZA ZBOG LAKŠEG RAZDVAJANJA |
| KOEFICIJENT RASPODJELE | VEĆI KOEFICIJENT RASPODJELE ZNAČI MANJA POTROŠNJA OTAPALA |
| VISKOZNOST | MANJA VISKOZNOST = BOLJI PRENOS TVARI |
| MEĐUFAZNA POVRŠINA | ŠTO VEĆA KAKO BI SE OSIGURALI |

| | UVJETI ZA KOALESCENCIJU |
|-------------------------------|--|
| MOGUĆNOST REGENERACIJE | NAJČEŠĆE SE REGENERIRA DESTILACIJOM. KAKO BI SE SMANJILA CIJENA REGENERACIJE RELATIVNA HLAPIVOST MORA BITI VELIKA A LATENTNA TOPLINA ISPARAVANJA ŠTO MANJA |

2.5.3 IONSKE TEKUĆINE

Ionske tekućine (eng. *Ionic liquids*) su organske soli s temperaturom tališta nižom od 100°C za koje se u stručnoj literaturi rabe i drugi nazivi poput rastopljenih soli (eng. *molten salts*), tekuće organske soli (eng. *liquid organic salts*) ili fuzionirane soli (eng. *fused salts*). Poznate su gotovo cijelo stoljeće iako su predmet intenzivnih istraživanja tek zadnjih 15 godina. Ionske tekućine odlikuju nehlapljivost, nezapaljivost, termička stabilnost. Nadalje, ekonomski su prihvatljiva i vrlo solvatirani. Alternativa su hlapljivim i škodljivim klasičnim organskim otapalima. Za razliku od klasičnih organskih otapala, ionske tekućine su građene od različitih kombinacija kationa i aniona o kojima ovise i njihova specifična fizikalno-kemijska svojstva. Najčešći kationi su nesimetrični organski kationi poput imidazolijeva, piridinijeva, amonijeva i fosfonijeva kationa. Najčešći anioni su halogenidi poput Br⁻, Cl⁻, tetrafluorborat (BF₄).

Ionske tekućine s obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja se mogu podijeliti na IT prve, druge i treće generacije

Ionske tekućine prve generacije se soli sačinjene od kloraluminatnih ili klorferatnih aniona s odgovarajućim organskim kationima (različito suptitirani imidazolijevi ili pirimidinijevi kationi) koje zbog različite higroskopsnosti te osjetljivosti na vodu i zrak nisu našle široku primjenu.

Ionske tekućine druge generacije ne sadrže halogenide. Zbog svojih svojstava kao što su stabilnost u prisutnosti vlage i vode, niske temperature tališta, dobre kemijske i toplinske stabilnosti te niske viskoznosti su našle rašireniju primjenu od ionskih tekućina prve generacije.

Ionske tekućine treće generacije poznate su i kao funkcionalne ionske tekućine koje sadrže u strukturi neku funkcionalnu skupinu kao –OH, –SH, –NH₂, –SO₃Cl itd.

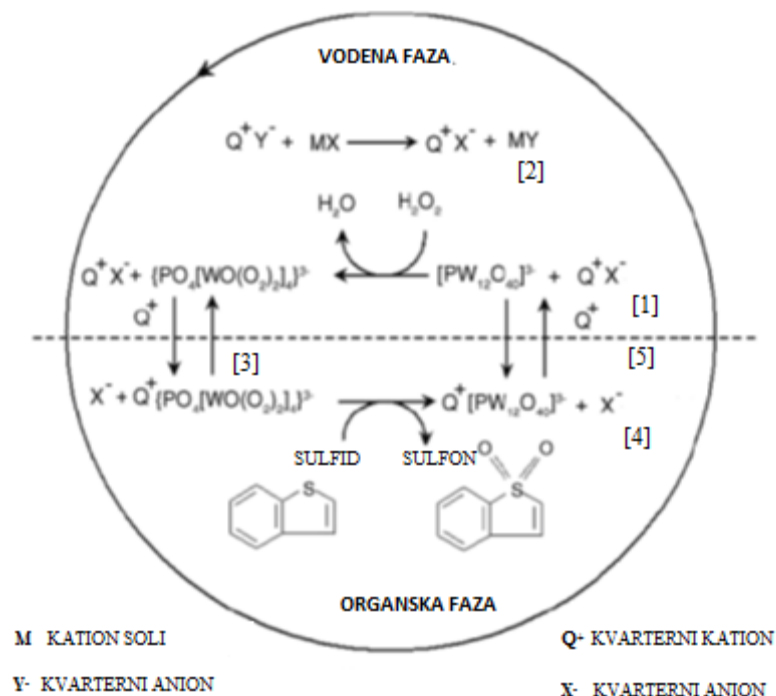
Svojstva ionskih tekućina:

- Bezbojne
- Imaju relativno visoku viskoznost
- Gotovo nezamjetljiv tlak pare
- Teško hlapljive
- Termički stabilne

Niska temperatura tališta je najistaknutija karakteristika i smatra se posljedicom male vrijednosti energije kristalne rešetke zbog velikih, asimetričnih kationa, te s druge strane aniona koji su pravilne strukture.^{18,20,21}

2.6 MEHANIZAM

Konceptualni model oksidacijske desulfurizacije je prikazan na slici 8.



Slika 8. Prikaz mehanizma oksidacijske desulfurizacije

Slika 8 shematski prikazuje mehanizam oksidacijske desulfurizacije koji se sastoji od 6 koraka:

- (1) Uz suvišak vodikovog peroksida polioksometalati $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ prelaze u poliperoksimetalate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$
- (2) Reakcija supstitucije aniona kvarterne amonijeve soli
- (3) kvarterne amonijeve soli reagiraju sa poliperoksimetalatom i nastaje peroksimetalat kompleks koji prelazi u organsku fazu
- (4) organski spojevi sumpora se oksidiraju do sulfona s visokim stupnjem selektivnosti i učinkovitosti peroksimetalatnog kompleksa
- (5) peroksimetalat kompleks se reducira polioksometalata i povratak kvarterne amonijeve soli u vodenu fazu ¹¹

2.7 KINETIKA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE

Dok se termodinamika bavi sustavima u stanju koje se ne mijenja u zavisnosti od vremena i određuje ravnotežne uvjete s energijskog stajališta, kemijska kinetika se bavi promjenama u sustavu u zavisnosti o vremenu. Istražuje brzine kojima pojedine komponente sustava teže stanju ravnoteže. Općenito se iz stehiometrijske jednadžbe neke reakcije ne može zaključiti o kojem se redu reakcije radi tj ako znamo molekularnost ne moramo nužno spoznavati red reakcije i obrnuto.¹²

Proces oksidacije DBT-a se odvija u više koraka. Reaktanti u sustavu se DBT i H_2O_2 i međusobno djeluju jedan na drugoga. Prema provedenim eksperimentima (W.Zhu et al) je zaključeno da je riječ o reakciji pseudoprvog reda Dakle, iako postoje u sustavu dva reaktanta sustav se ponaša kao da je u njemu jedan reaktant, jer je drugi dodan u suvišku (H_2O_2) stoga se umjesto izraza:



Često piše



Samo se heterogene reakcije ponašaju prema nultom redu i većinom slijede kinetiku nultog reda.

Dakle vrijedi:



$$r_A = r_B = k [A][B] \quad (4)$$

S obzirom da se vodikov peroksid dodaje u velikom suvišku, njegovu koncentraciju možemo zanemariti.

Nadalje, kako reakcija napreduje koncentracija BDT-a se smanjuje s vremenom pa vrijedi izraz:

$$-\frac{d(C_{DBT})}{dt} = k * [C_{DBT}] \quad (5)$$

C_{DBT} je koncentracija dibentotiofena, t vrijeme reakcije i k konstanta brzine. Integriranjem i uvrštenjem granica sustava $t = 0$, $C_{DBT} = C_0$ i $t = t$, $C_{DBT} = C_t$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k * t \quad (6)$$

Uvrštenjem podataka u jednadžbu dolazi se do rješenja da je odnos $\ln(C_0/C_t)$ i t linearan te se time potvrđuje pretpostavka o redu reakcije.²²

Uvrštenjem podataka u jednadžbu dolazi se do rješenja da je odnos $\ln(C_0/C_t)$ i t linearan te se time potvrđuje pretpostavka o redu reakcije.²³

Općenito se ovisnost brzine reakcije o temperaturi može izraziti uz pomoć Arrheniusove jednadžbe :

$$k = A_r * e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

gdje je A_r značajka frekvencije, E_a energija aktivacije u kJ/mol, R opća plinska konstanta (8,314 kJ/mol K), T temperatura reakcije (K).

Odnosno, eksperimentalno se oba parametra u Arrheniusovom izrazu određuju izračunavanjem konstante brzine k kod više različitih temperatura. Logaritmiranjem izraza dobije se:

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

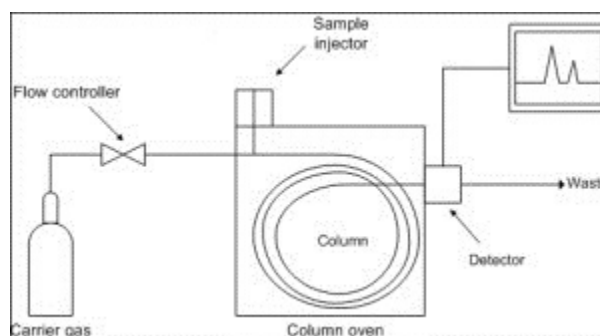
te se grafičkim prikazom određuje da li je zavisnost $\ln k$ o $1/T$ linearna. Jednadžba pravca omogućuje izračun parametara A_r i E_a .²⁴

2.8. KARAKTERIZACIJA PRODUKATA PROCESA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE

Produkti i tijekom reakcije oksidacije u procesu oksidacijske desulfurizacija mogu se analizirati pomoću plinske kromatografije, nuklearnom magnetskom rezonancijom, infracrvenom spektroskopijom itd.

2.8.1 PLINSKA KROMATOGRAFIJA

Plinska kromatografija je metoda koja služi za razdvajanje komponenti unutar smjese. Ona uključuje kretanje ispitivane smjese, otopljene u "mobilnoj fazi", kroz "stacionarnu fazu", čime se dijelovi smjese razdvajaju i izoliraju, te ih je moguće analizirati i kvantitativno odrediti. Kao mobilna faza služe plinovi nosači zrak, vodik i dušik dok je čvrsta faza kolona. Uzorak se putem mikroinjektora unosi u uređaj. Sastavne komponente plinskog kromatografa su: rezervoar s plinom nosačem, regulator tlaka i protoka, injektor, stupac i detektor. Injektor stupac i detektor se nalaze u termostatisiranome dijelu (slika 9)



Slika 9. Shema plinskog kromatografa

2.8.2 MAGNETSKA REZONANCIJA JEZGRE ($^1\text{H-NMR}$)

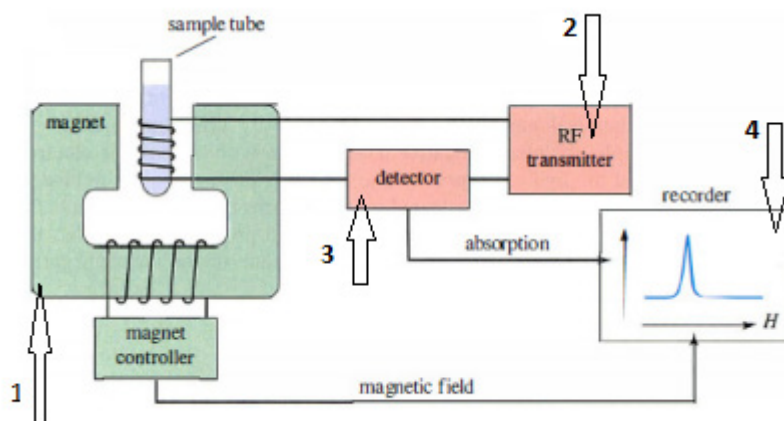
Magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopijska metoda kojom se mjere promjene usmjerenja magnetskog momenta jezgre u vanjskom magnetskom polju. Na taj način se dobiju informacije o strukturnim i dinamičkim svojstvima molekula bilo da su slobodne ili vezane. Temelj magnetske rezonancije jesu osobine jezgre, koje su opisane kvantnom mehanikom. Nakon izlaganja magnetskom polju protoni se svojim spinom usmjeravaju u smjeru ili suprotno smjeru primijenjenog polja. U molekuli su protoni više ili manje zaklonjeni od utjecaja magnetskog polja (ovisno o svom okruženju) zbog čega apsorbiraju

zračenja različitih jakosti, NMR spektrometar mora varirati jakost magnetskog polja i crtati graf koji prikazuje ovisnost apsorpcije energije o jakosti magnetskog polja – spektar.

Kemijski pomak je položaj u NMR-spektru pri kojem nastupa rezonancija pojedine jezgre, ovisno o njezinoj okolini (zasjenjenosti) i odražava elektronsku okolinu oko jezgre, stoga je funkcija elektronske gustoće oko jezgre. Nezasjenjeno područje je područje niskog polja tj. visoke frekvencije, lijevo na spektru. Zasjenjeno područje, područje niske frekvencije, visokog polja je desno na grafu. Kemijski pomak je posljedica činjenice da na jezgre ne djeluje samo magnetsko polje koje se primjenjuje u eksperimentu već individualno magnetsko polje, stoga je osjetljiv na konfiguracijska i konformacijska obilježja molekule. Uvijek se definira u odnosu na neki standardni rezonancijski signal čiji se položaj označava nulom signal TMS-a (tetrametilsilan, TMS). Kemijski pomak pojedinog protona govori o udaljenosti njegova signala od signala TMS-a, i izražava se u ppm (eng. *Parts Per Million*), da bi mogli koristiti iste raspone za različite instrumente.²⁵

NMR–spektrometar, prikazan na slici 10 se sastoji od četiri glavna dijela:

- 1. Magnet- stvara magnetsko polje
- 2. Odašiljač elektromagnetskog zračenja (eng. *RF-transmitter*)
- 3. Detektor
- 4. Pisač

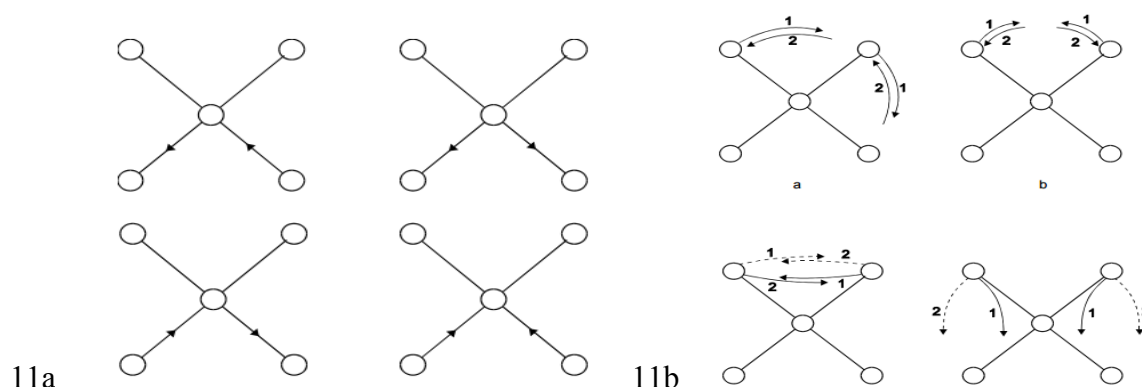


Slika 10. Shema NMR spektrometra

2.8.3 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna, spektroskopijska metoda koja služi za detekciju funkcionalnih skupina. IR spektar predstavlja snimku apsorbiranog spektra kao funkciju valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli tj, frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Vrste vibracija su rastezanje (eng. *Stretching*) su veće vrijednosti valnog broja i savijanje (eng. *Bending*) prikazane na slici 11a i 11b. Stvarne relativne frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Veze s "lakšim" atomima vibriraju brže od onih sa "težim" atomima.

Faktori koji određuju apsorpcijsku poziciju su: jačina veze, masa atoma u vezi i vrstu vibracije. Jačinu veze određujemo iz energija disocijacije molekula. U pravilu, molekula može apsorbirati infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta. Ako pak ta promjena u raspodjeli naboja ne postoji, u molekuli ne dolazi do interakcije s električnom komponentom zračenja, pa se energija ne može prenijeti na molekulu. Primjeri takvih molekula su homonuklearni dvoatomni plinovi ili jednoatomni plinovi: Cl_2 , N_2 , O_2 , He, Ne. To su dakle molekule koje propuštaju infracrveno zračenje, dok ga gotovo sve ostale apsorbiraju. Molekule koje imaju simetričnu raspodjelu naboja, odnosno molekule u kojih nema promjene dipolnog momenta čak niti kad vibriraju s drugačijom amplitudom, ili rotiraju, ne dolazi do apsorpcije. Za takve se molekule kaže da su inaktivne u infracrvenom području. IR spektar molekule obično sadrži velik broj pikova. Dodatni pikovi rezultat su preklopljenih (eng. *Overtone harmonic*) pikova koji su slabiji i niže frekvencije. IR je "fingerprint" molekule jer je jedinstven za svaku molekulu.



Slika 11a Prikazuje vibracije istezanja višeatomne molekule a, 11b prikazuje vibracije deformacije višeatomne molekule. Strelice označene punom crtom označavaju gibanje jezgara iznad, a crtkanom ispod ravnine papira.^{25,26}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada je proučavan utjecaj broja okretaja miješala, temperature i vremena oksidacije na proces oksidacijske desulfurizacije modelne otopine dibenzotiofena u sustavu vodikov preoksid/dodekafosfolframova kiselina. Eksperimenti su provedeni metodom OFAT (eng. *One Factor At a Time*), odnosno, jedna varijabla se mijenja dok su ostale konstantne.

3.1 MATERIJALI

Polazna sirovina je dibenzotiofen (DBT). Cilj je iz navedenog spoja ukloniti sumpor reakcijom oksidacije. Pri tome oksidacijsko sredstvo je vodikov peroksid, a cijelu reakciju pomaže katalizator dodekafosfolframova kiselina. DBT (~0,9 g) se otapa u smjesi organskih otapala (n-heptan, n-dodekan, n-heksadekan). Nakon što se DBT otopi dodaje se površinski aktivna tvar, tetra-oktil amonijev bromid i na kraju vodikov peroksidi dodekafosfolframova kiselina. Tablica 4 prikazuje fizikalno/kemijska svojstva korištenih kemikalija u ovom eksperimentu.

Tablica 4. Fizikalno/kemijska svojstva korištenih kemikalija.

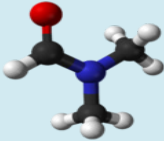
| KEMIKALIJE | PROIZVOĐAČ | MOLEKULSKA FORMULA | STRUKTURNA FORMULA | RELATIVNA MOLEKULSKA MASA (g/mol) | GUSTOĆA (g/mL) | TEMPERATURA VRELIŠTA |
|--|---------------|--------------------|---|-----------------------------------|----------------|----------------------|
| DBT | Acros | $C_{12}H_8S$ |  | 184,26 | 1,252 | 232-333 |
| n-HEPTAN | Lachner | C_7H_{16} |  | 100,21 | 0,68 | 98,4 |
| n-DODEKAN | Sigma-aldrich | $C_{12}H_{26}$ |  | 170,34 | 0,75 | 216,2 |
| n-HEKSADEKAN | Acros | $C_{16}H_{34}$ |  | 226,44 | 0,773 | 287,0 |
| DODEKAFOSFOVO-LFRAMOVA KISELINA | Kemika | $H_3PW_{12}O_{40}$ |  | 2880,17 | 0,96 | 95 |
| VODIKOV PEROKSID | Gram mol | H_2O_2 |  | 34,01 | 1,135 | 150,2 |
| TOAB | Sigma-aldrich | $C_{32}H_{68}BrN$ |  | 546,79 | 0,812 | 95-98 |

Nakon oksidacije je proveden separacijski proces ekstrakcija. Cilj provođenja ovog procesa je uklanjanje sumporovih spojeva koji su zaostali u smjesi nakon oksidacije. Kao otapalo je korišten dimetilformamid (DMF). Na samom početku je potrebno izračunati solvent odnos koji se računa prema izrazu 9.

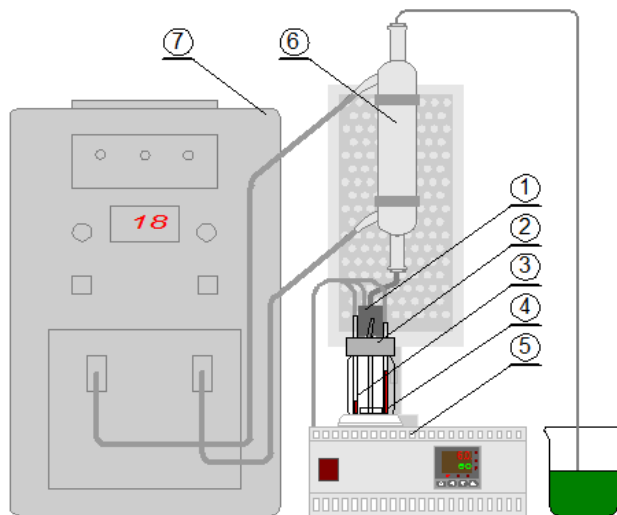
$$S = \frac{m(\text{otapalo})}{m(\text{rafinat})} \quad (9)$$

Solvent odnos je potreban parametar uz temperaturu, vrijeme, i broja okretaja mješala. Potom se filtriraju žuti kristali dibenzotiofen sulfona koji su nastali oksidacijom. Nadalje se u lijevku za odjeljivanje razdvajaju rafinat i ekstrakt. U rafinatu se nalazi dibenzotiofen koji se nadalje razdvaja na dva dijela u svrhu ispitivanja različitih parametara koji utječu na ekstrakciju. Nakon što se rafinatna faza razdijeli dodaje se otapalo, dimetilformamid i započinje ekstrakcija. Uzorak se uzima nakon 25 minuta te se dalje analizira na plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014. U tablici 5 su prikazani fizikalno-kemijska svojstva DMF-a.

Tablica 5. Prikaz fizikalno-kemijska svojstva DMF-a.

| TEHNIČKI PODATCI | DIMETILFORMAMID (IUPAC) N,N-DIMETILMETANAMID |
|--|---|
| PROIZVOĐAČ | GRAM-MOL |
| MOLEKULSKA FORMULA | C ₃ H ₇ NO |
| STRUKTURNA FORMULA |  |
| RELATIVNA MOLEKULSKA MASA (g/mol) | 73,09 |
| TEMPERATURA VRELIŠTA (°C) | 152-154 |
| GUSTOĆA (g/cm³) | 0,948 |
| ČISTOĆA (%) | 99,8 |

3.2 APARATURA ZA OKSIDACIJSKU DESULFURIZACIJU



Slika 12. Shema aparature za oksidacijsku desulfurizaciju

Na slici 12 je prikazana shema aparature za oksidacijsku desulfurizaciju koja se sastoji od sljedećih 7 dijelova:

1. Miješalo
2. Reaktor
3. Senzor aparature
4. Grijač
5. Upravljački sustav aparature
6. Hladilo
7. Hladnjak rashladne vode

U reaktor se dodaje modelna otopina koju čine: 22,96 mL n-heptana, 14,64 ml n-dodekana, 15,63 mL n-heksadekana i DBT ~0,9g. Tako pripremljena modelna otopina se miješa pomoću miješala ($d_m=0,027$ m). Miješalo izaziva miješanje u aksijalnom smjeru. Temperatura se namješta pomoću programa (*GC Solution*) iako ju je moguće i ručno namjestiti. Temperaturno osjetilo je također povezano sa upravljačkim programom i pokazuje trenutnu temperaturu otopine.

3.2.1 ANALIZA PRODUKTA METODOM PLINSKE KROMATOGRFIJE

Analiza produkata nakon oksidacijske desulfurizacije provedena je metodom plinske kromatografije. Na temelju različitog vremena zadržavanja (eng. *Retention Time*) u koloni je moguće kvantitativno odrediti komponente. Prva komponenta koja izlazi iz kolone tj. ima najmanje vrijeme zadržavanja je upravo najmanje topljiva u stacionarnoj fazi. Analiza traje 14,50 minuta.

U ovom radu je korišten plinski kromatograf Shimadzu GC 2014 (Japan) s plameno ionizacijskim detektorom (eng. *Flame Ionization Detector*, FID) koji se nalazi na Fakultetu Kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu (slika 13). Karakteristike korištene Phenomenex ZB-1 kolone su sljedeće:

- Duljina: 30,0 m
- Unutarnji promjer: 0,53 mm
- Debljina filma: 1,50 μm

Tablica 6. Uvjeti rada plinskog kromatografa

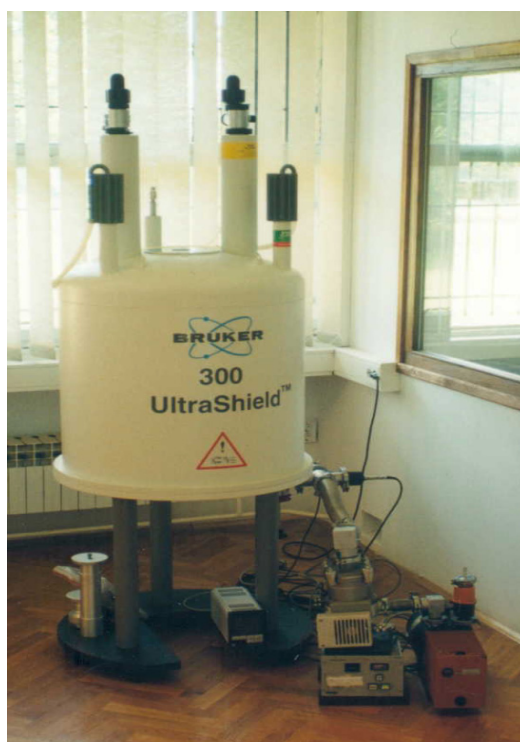
| | UVJETI RADA |
|-----------------------------------|----------------------|
| INERTNI PLIN | N ₂ /zrak |
| PROTOK | 2.5 mL/min |
| TEMPERATURA DETEKTORA | 250 °C |
| TEMPERATURA INJEKTORA | 300 °C |
| VRIJEME TRAJANJA 1 ANALIZE | 14,50 min |



Slika 13. *Plinski kromatograf Shimadzu GC 2014*

3.3 ANALIZA PRODUKTA METODOM NMR

Analiza kristala nastalih u procesu oksidacije provedena je ^1H NMR metodom na Institutu Ruđer Bošković. Korišteni instrument je Bruker Avance NMR 300 (slika 14.), pri sobnoj temperaturi u deuteriranom kloroformu (CDCl_3), uz tetrametilsilan (TMS) kao standard.



Slika 14. *Instrument Bruker Avance NMR 300*

3.4 ANALIZA PRODUKTA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

Uzorci su također karakterizirani FT-IR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FT-IR spektrofotometru Perkin-Elmer Spectrum One, (slika 15), korištenjem ATR tehnike. Snimanje je provedeno u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} , pri rezoluciji 4 cm^{-1} . Na ATR komori uzorci su snimljeni u svom osnovnom obliku, praškastom, bez posebne prethodne pripreme.



Slika 15. Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometar

3.5 OPIS EKSPERIMENTALNOG POSTUPKA

Ekperiment je proveden OFAT metodom a proučavan je utjecaj broja okretaja mješala i utjecaj temperature na reakciju oksidacije DBT-a u modelnoj otopini.

Prije početka rada je bilo potrebno izračunati volumne udjele svih otapala koja ulaze u sastav modelne otopine. kako bi se zadovoljili maseni udjeli komponenata u otopini. S obzirom da su maseni udjeli definirani baždarnom krivuljom plinskog kromatografa, uz pomoć poznatih gustoća otopina se računaju mase otopina.

$$m = V \times \rho \quad (10)$$

Iz tako izračunatih masa prema jednadžbi 10, se dalje mogu izračunati maseni udjeli prema izrazu

$$W = \frac{m(\text{tvari})}{m(\text{smjese})} \quad (11)$$

Kad su poznati maseni udjeli svih komponenata (n-heptan, n-dodekan, n-heksadekan) koje tvore modelnu otopinu, dodaje se dibenzotiofen. Približni udio DBT-a je 2,5% odnosno (~ 0,9 g) te ga je potrebno miješanjem otopiti u šaržnom reaktoru pomoću mehaničkog mješala što traje približno 15 minuta. Nakon što se polazna tvar otopila, dodaje se u smjesu površinski aktivna tvar, tetra-oktil-aminijev bromid (TOAB). TOAB je također tvar kristalične strukture i teže se otapa od DBT- pa je potrebno približno 45 minuta kako bi se otopila. Da je tvar otopljen znamo kad smjesa postane homogena, tj. prepoznatljiva je zbog stvorene emulzije. Također je potrebno odrediti količine vodikova peroksida i dodekafosfolvolframove kiseline prema ukupnom sumporu u sustavu. Udio sumpora u DBT-u računa se prema formuli:

$$w(S - DBT) = \frac{M(S)}{M(DBT)} \quad (12)$$

Nadalje proizlazi:

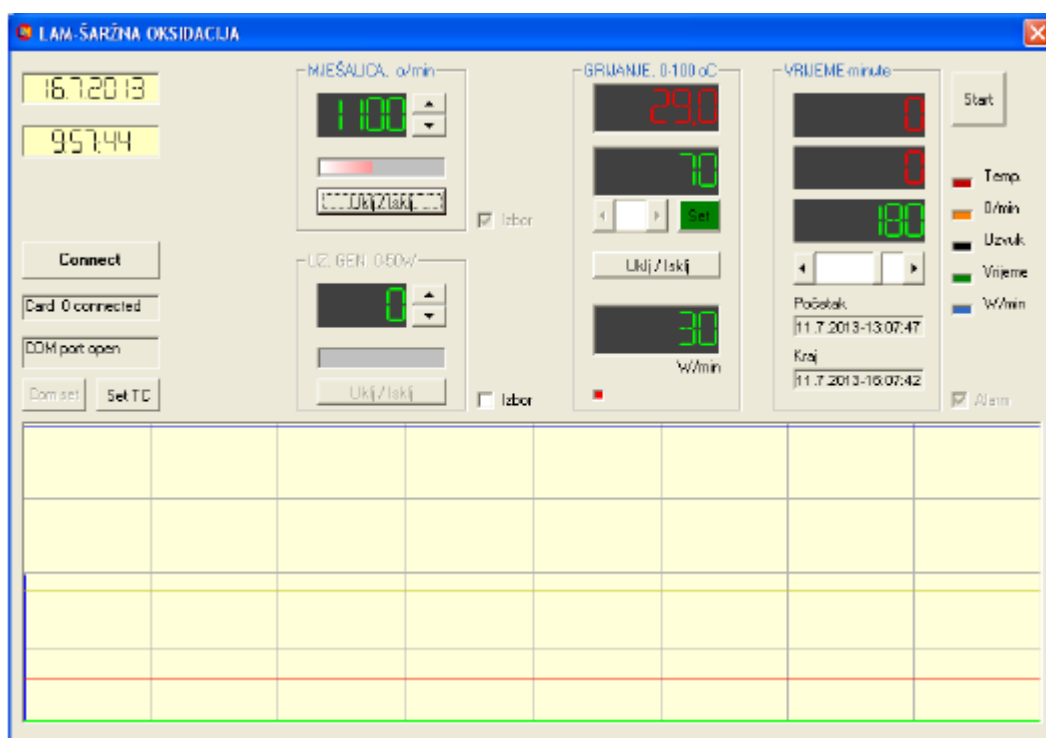
$$m(S) = w(S) \times m(DBT) \quad (13)$$

Odnosi vodikova peroksida i dodekafosfolvolframove kiseline sa sumporom poznati su od prije te je potrebno izračunati masu oksidansa i katalizatora koji se dodaju u modelnu otopinu kako bi se mogao provoditi eksperiment.

$$m(H_2O_2) = m(S) \times 100 \quad (14)$$

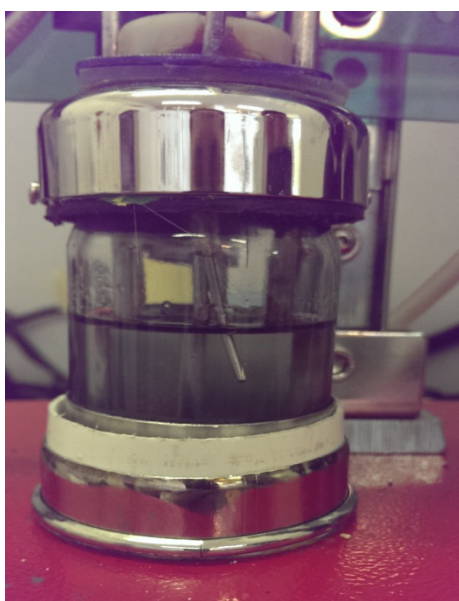
$$V(H_2O_2) = (m(H_2O_2)) / (\rho(H_2O_2)) \quad (15)$$

Uz pomoć upravljačkog sučelja se namjeste temperatura odnosno brzina okretaja mješala i vrijeme trajanja reakcije (90 minuta)(slika 16)



Slika 16. Izgled sučelja upravljačkog programa

Nakon 5 minuta od početka reakcije uzima se uz pomoć igle prvi uzorak i analizira metodom plinske kromatografije. Nadalje se uzorkuje u 15-toj, odnosno 30-toj, 60-toj minuti i na samom kraju eksperimenta (90-a minuta).



17a

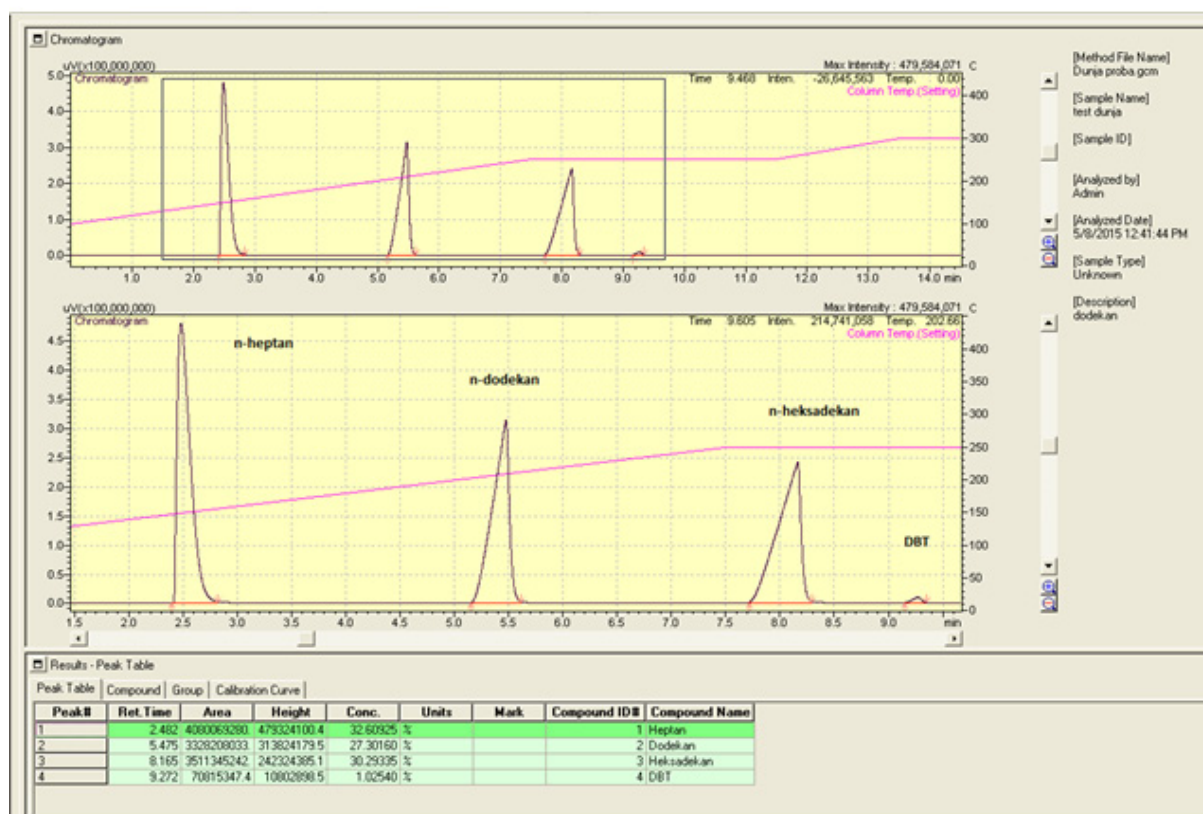


17b

Slika 17a. Reakcijska posuda prije početka reakcije.

Slika 17b. Reakcijska posuda nakon provedenog eksperimenta (90 minuta).

Uzorci koji se uzimaju iz reaktora prenose se u "penicilinke" iz kojih se dalje samo jedan μL injektira u plinski kromatograf. Prije samog injektiranja uzorka potrebno je pustiti sve plinove u optjecaj (zrak, dušik i vodik). Potom se uključuje GC uređaj i pokreće program (*GC Solution*) u kojem se odabire opcija za upravljanje analizom (*Realtime*) i obradu dobivenih podataka. Analiza traje 14,50 minuta, a radna temperatura uređaja je 300°C . Nakon analize se uređaj hladi nekoliko minuta. Kada temperatura padne na 100°C stavlja se novi uzorak. U svrhu postizanja točnijih rezultata svaki uzorak ja dva puta analiziran. Konverzija DBT-a, se prati određivanjem granica pikova na plinskom kromatogramu (slika 18). U tablici 7 su prikazana vremena zadržavanja korištenih otapala u ovom eksperimentu



Slika 18. Prikaz kromatograma s karakterističnim pikovima

Tablica 7: prikaz vremena zadržavanja pojedine komponente

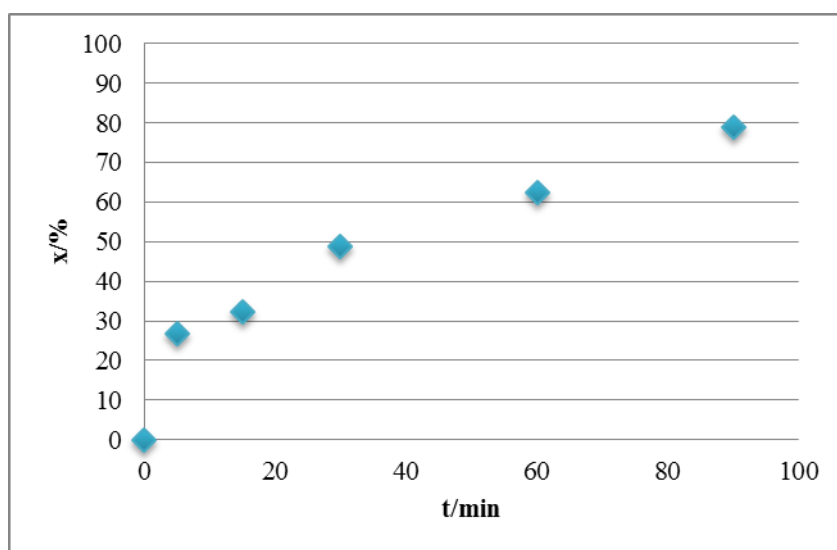
| KOMPONENTA | VRIJEME ZADRŽAVANJA/(min) |
|---------------------|----------------------------------|
| n-HEPTAN | 2,4 |
| n-DODEKAN | 5,5 |
| n-HEKSADEKAN | 8,2 |
| DBT | 9,3 |

4. REZULTATI

U eksperimentu su se proučavala dva utjecaja: temperature i brzine okretaja mješala. Pri ispitivanju jednog parametra drugi je konstantan.

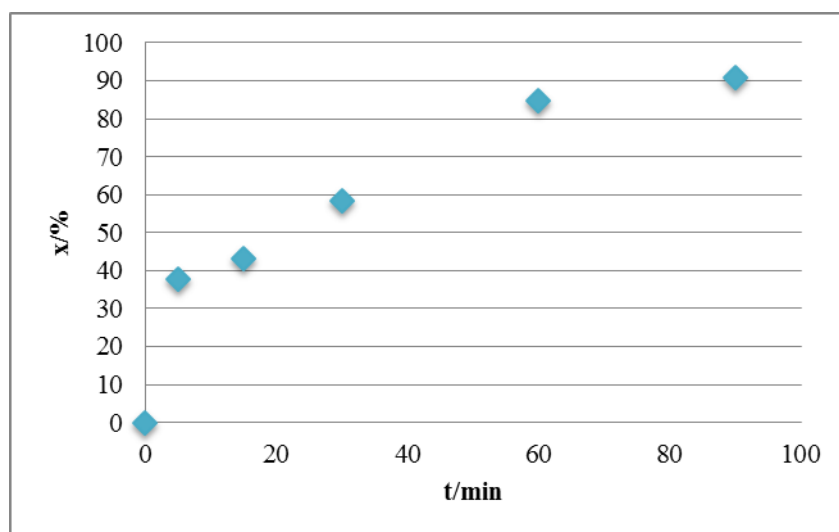
4.1 UTJECAJ TEMPERATURE NA OKSIDACIJU DBT-A

Temperatura reakcije 40°C



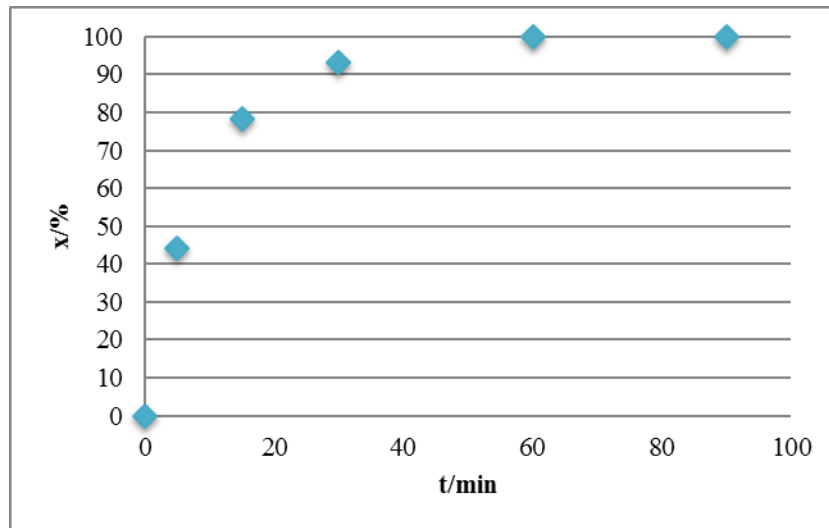
Slika 19. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K = 22,18/l$, $\omega/min=3000$)

Temperatura reakcije 50°C



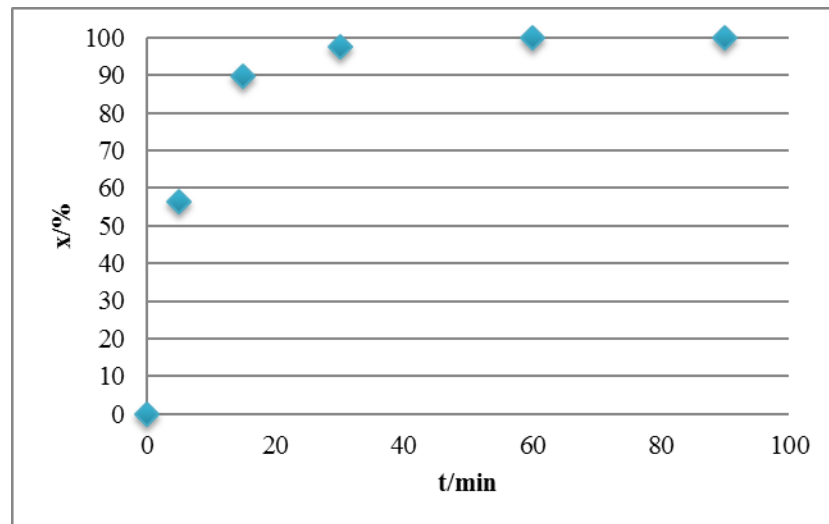
Slika 20. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K = 22,18/1$,
 $\omega/\text{min}=3000$)

Temperatura reakcije 60°C

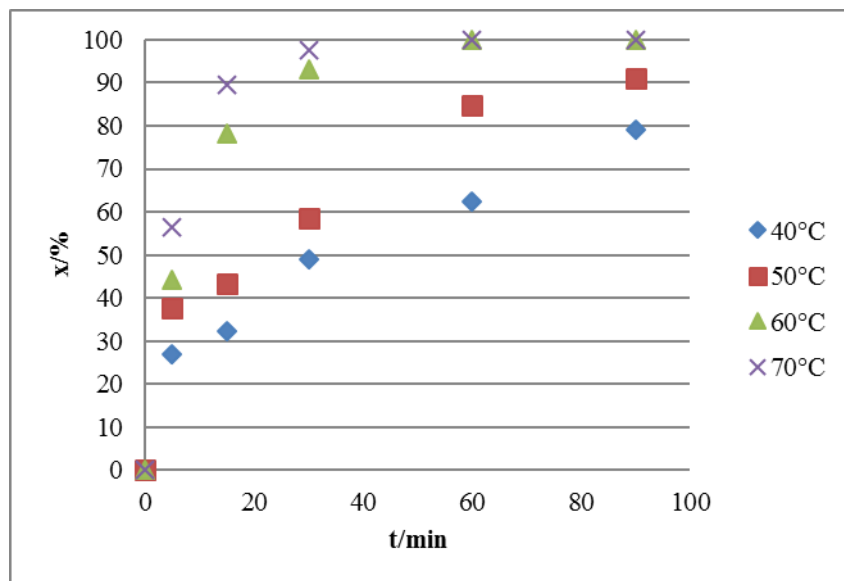


Slika 21. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K = 22,18/1$,
 $\omega/\text{min}=3000$)

Temperatura reakcije 70°C



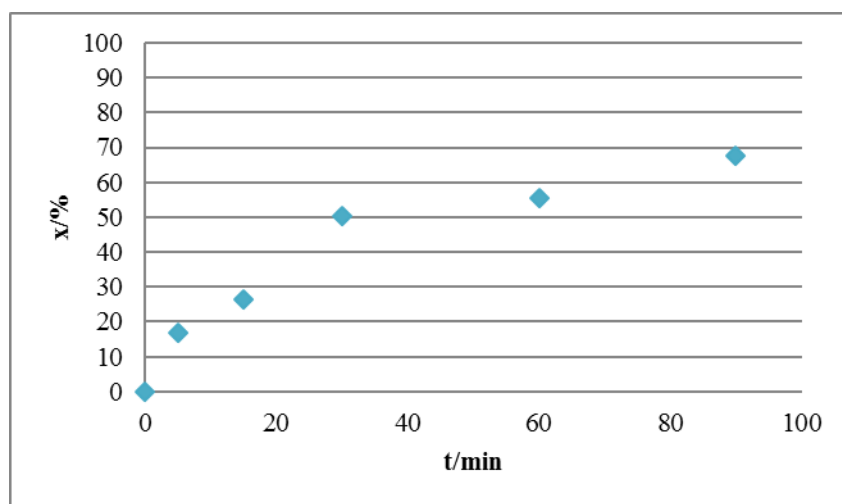
Slika 22. Konverzija DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K = 22,18/1$,
 $\omega/\text{min}=3000$)



Slika 23. Konverzija DBT-a u ovisnosti o temperaturi i vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $\omega/min=3000$)

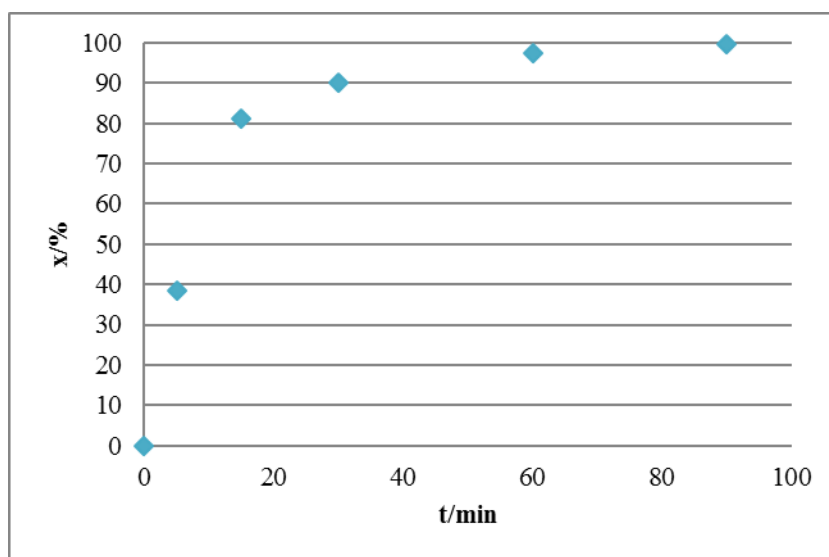
4.2 UTJECAJ BROJA OKRETAJA MJEŠALA NA OKSIDACIJU DBT-A

Broj okretaja mješala $\omega/min=1000$



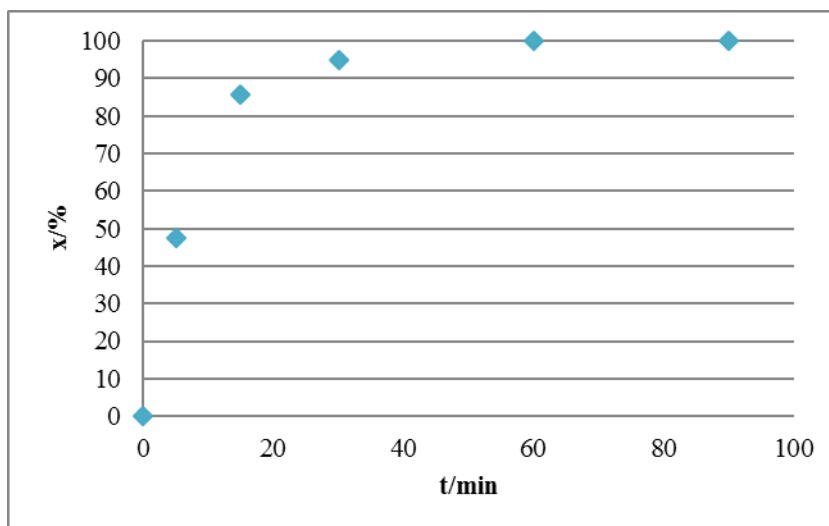
Slika 24. Konverzija u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $T=70^{\circ}\text{C}$)

Broj okretaja mješala o/min=1500



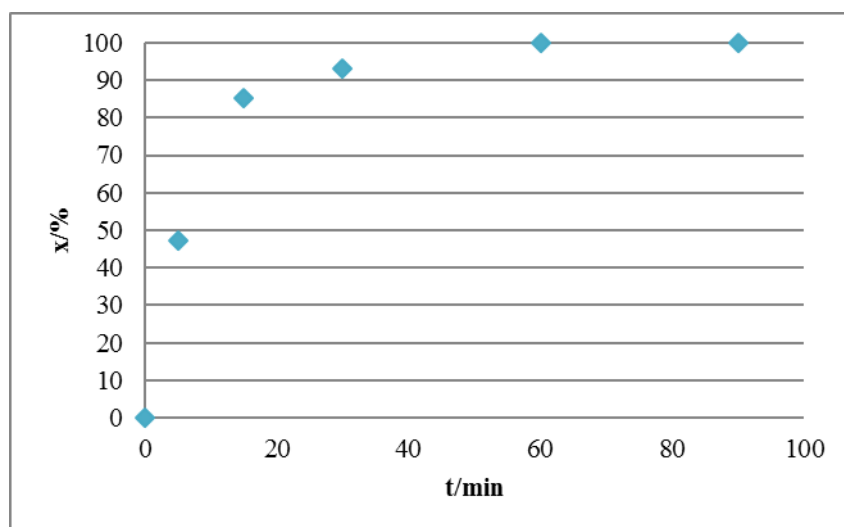
Slika 25. Konverzija u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $T=70^{\circ}\text{C}$)

Broj okretaja mješala o/min=2000

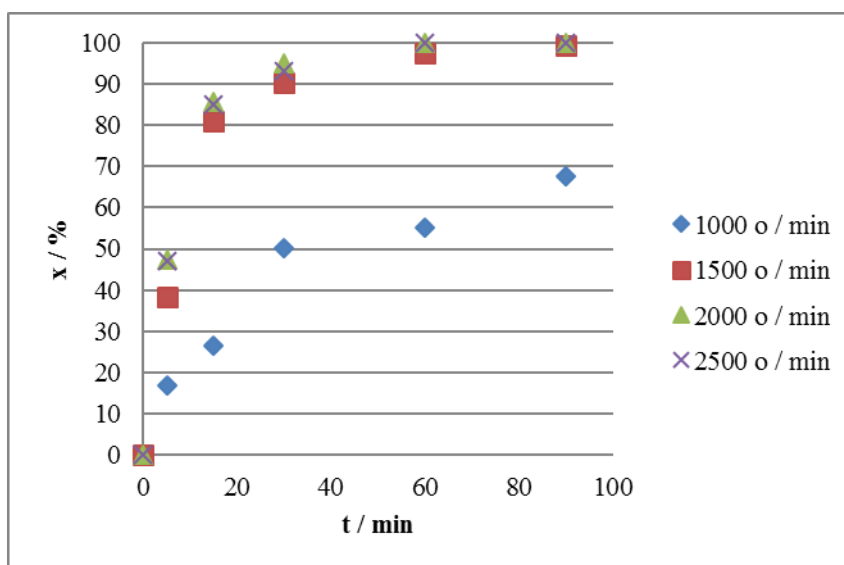


Slika 26. Konverzija u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $T=70^{\circ}\text{C}$)

Broj okretaja mješala o/min=2500

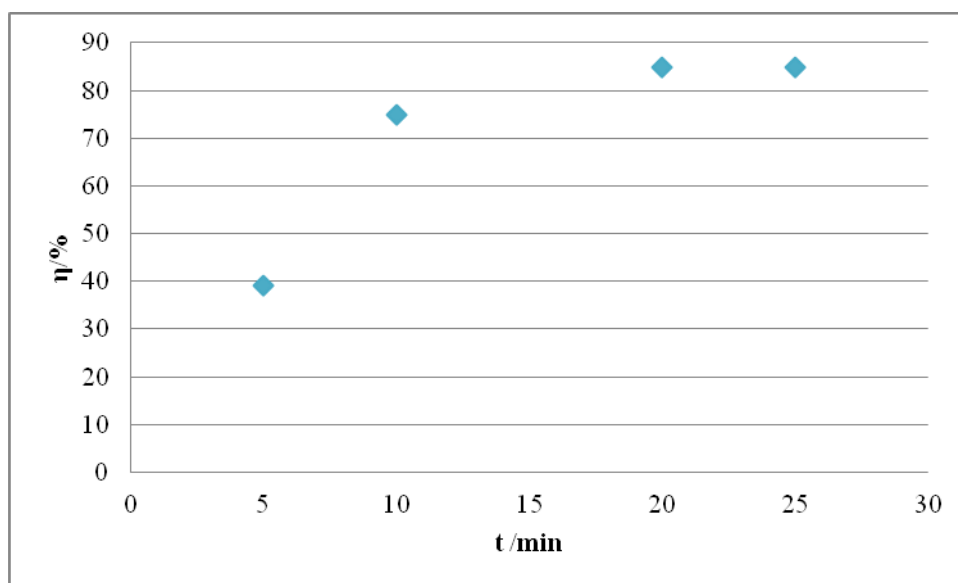


Slika 27. Konverzija u ovisnosti o vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $T=70^{\circ}\text{C}$)



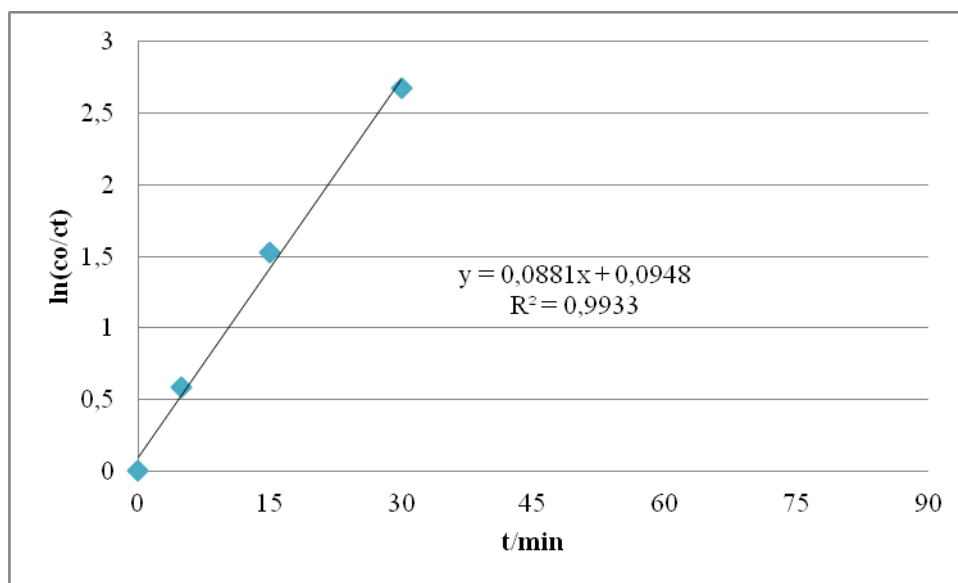
Slika 28. Konverzija DBT-a u ovisnosti o temperaturi i vremenu reakcije ($O/K=22,18/1$, $T=70^{\circ}\text{C}$)

4.2 UTJECAJ VREMENA NA EKSTRAKCIJU RAFINATNE FAZE

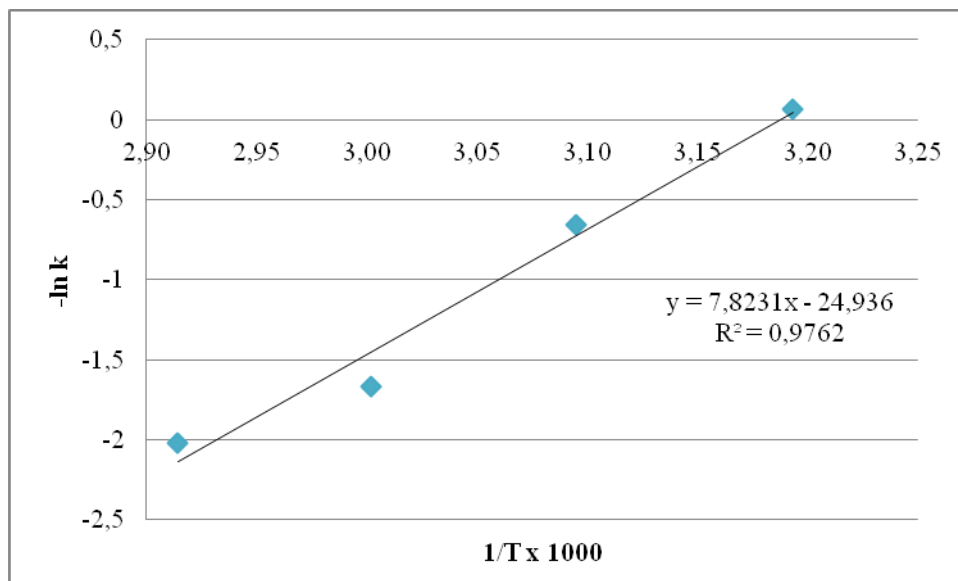


Slika 29. Utjecaj vremen na učinkovitost ekstrakcije rafinatne faze ($T=25^{\circ}\text{C}$, broj okretaja mješala 500 o/min, solvent odnos=1)

4.3 KINETIKA PROCESA ODS



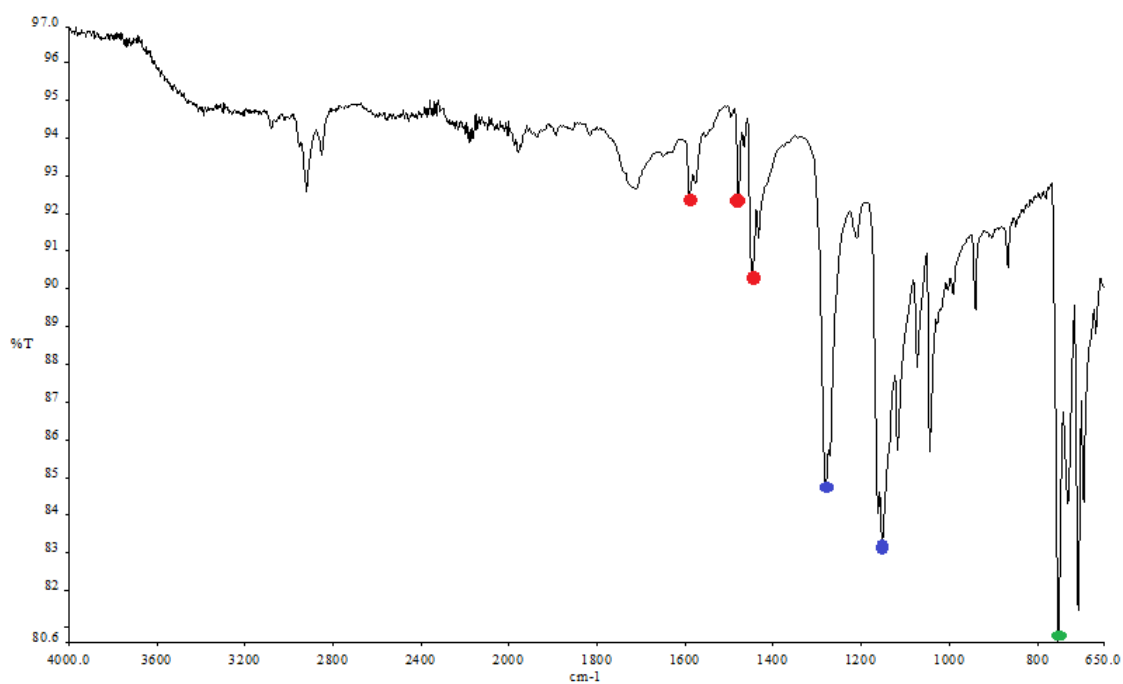
Slika 30. Ovisnost $\ln(C_o/C_t)$ o vremenu ($O/K=22,18/1$, $T=60^{\circ}\text{C}$, o/min=2500)



Slika 31. Grafički test Arrheniusovog izraza, određivanje E_a .

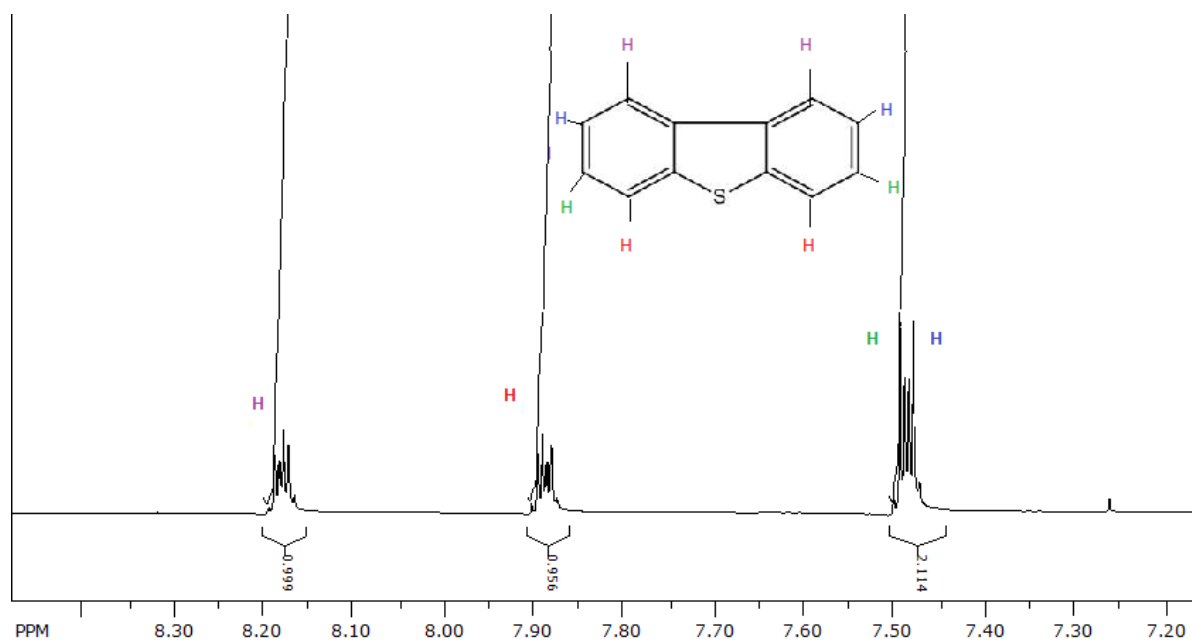
4.4 ANALIZA PRODUKTA

4.4.1 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)



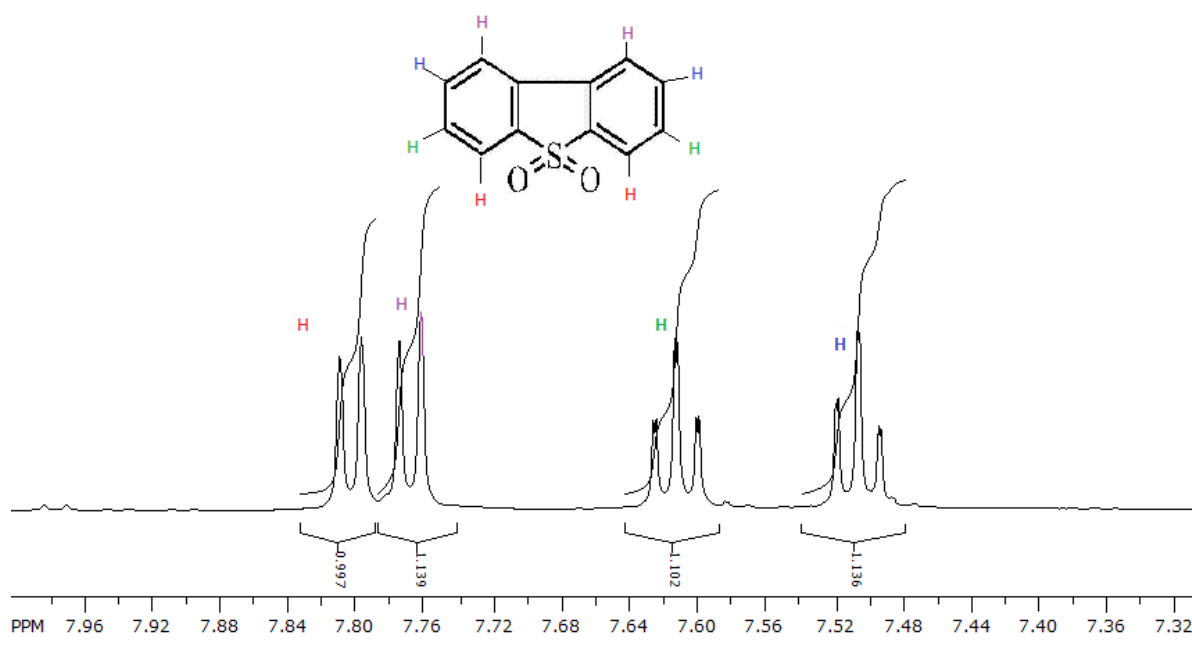
Slika 32. IR spektar dibenzotiofen sulfona

4.4.2 NUKLARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (DBT)

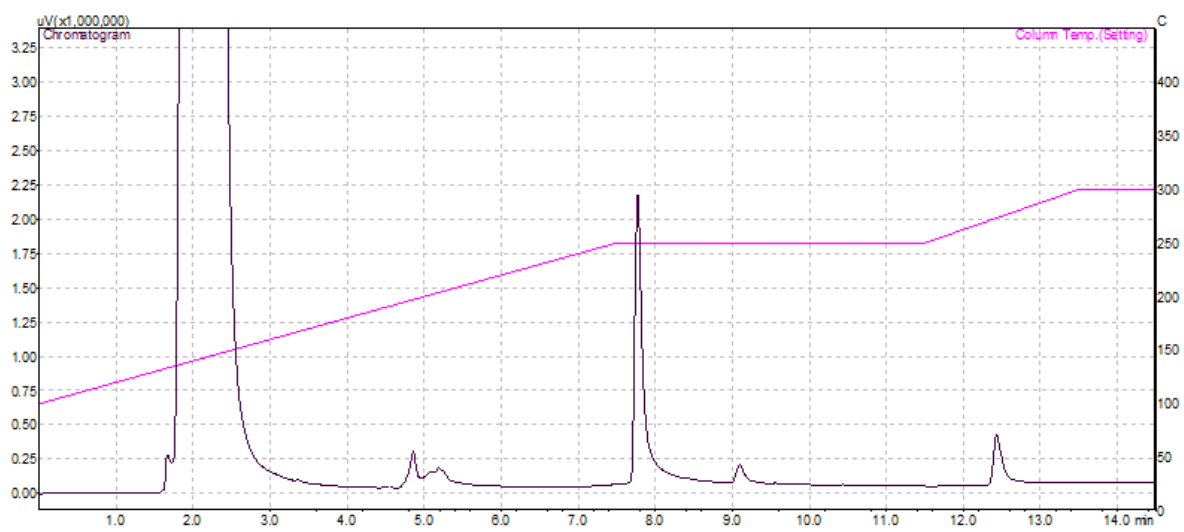


Slika 33. ¹H NMR spektar molekule dibenzotiofen (DBT)

4.4.3 NUKLEARNNA MAGNETSKA REZONANCIJA (DBTO₂)



Slika 34. ¹H NMR spektar molekule dibenzotiofen sulfona (DBTO₂)



Slika 35. (GC) kromatogram dobiven ispitivanjem modelne otopine

5. RASPRAVA

U ovom radu su određeni utjecaji temperature reakcije, brzine okretaja mehaničkog miješala i kinetika reakcije oksidacije. Na kraju je provedena karakterizacija dobivenog produkta infracrvenom spektroskopijom (IR), odnosno nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR).

Ispitan je utjecaj temperature reakcije (40, 50, 60, 70) na konverziju DBT-a pri stalnim vrijednostima omjera oksidans/katalizator od 22,18/1 i broja okretaja miješala od 3000 o/min, u vremenu trajanja reakcije od 0-90 min. Očekivano, s povećanjem temperature raste konverzija DBT-a na svim ispitanim temperaturama, s tim da je maksimalna vrijednost konverzije postignuta pri 70°C. Rezultati utjecaja temperature na konverziju prikazani su na slikama 19-23. Iz grafičkih prikaza 19 i 20 vidljiv je znatno manje naglašen porast konverzije pri nižim temperaturama, a maksimalne postignute vrijednosti konverzija su 79% na 40°C, odnosno 90% na 50°C u 90-oj minuti reakcije. Nasuprot tome, pri temperaturama od 60 i 70°C (slike 21, 22) već u 60-oj minuti su dosegnute gotovo 100%-tne konverzije. Iz toga proizlazi da se eksperiment može provoditi pri nižoj temperaturi s istom učinkovitošću što omogućuje određenu uštedu energije.

Rezultati na slikama 24-28. prikazuju utjecaj broja okretaja miješala na konverziju DBT-a pri stalnoj temperaturi od 70°C i omjeru oksidans/katalizator od 22,18/1 te u vremenu trajanja reakcije do 90 minuta. Pri najmanjem broju okretaja miješala (1000 o/min) opaža se blagi porast konverzije, a maksimalna vrijednost od oko 70% ostvarena je u 90-oj minuti procesa. Pri broju okretaja miješala od 1500 o/min ostvarena je u istom vremenu 100%-tna konverzija. Maksimalna vrijednost konverzije je također ostvarena kada je eksperiment proveden pri 2000 odnosno 2500 o/min, ali u ovom slučaju već u 60-oj minuti eksperimenta. S obzirom da su dobivene vrijednosti konverzija u navedenom slučaju potpuno identične može se zaključiti da je moguće jednako uspješno koristiti i manji broj okretaja miješala tijekom eksperimenta.

Proces ekstrakcije, nakon oksidacije proveden je pri ranije utvrđenim optimalnim uvjetima; temperaturi od 25°C, broju okretaja miješala 500 o/minuti i solvent odnosu 1.²⁸ Provedbom procesa ekstrakcije postignute vrijednosti konverzije iznose 39% u 5-oj minuti, 75% u 10-oj minuti, dok su vrijednosti u 20-oj i 25-oj minuti su jednake i iznose 85% pri navedenim uvjetima (slika 29).

Grafički prikazan pravac na slici 30. ukazuje na linearan odnos $\ln c_0/c_t$ i vremena te s visokom vrijednosti R^2 potvrđuje dobro slaganje i opis reakcije pseudo-prvog reda za ODS

proces. Općenito, računaju se konstante brzine (k) za svaki set podataka. Ako se nakon obrade podataka dobiju slične vrijednosti konstanti k , u okviru statističke pogreške, onda je njihova srednja vrijednost konstanta brzine reakcije. Ako se k vrijednosti ne "slažu" onda je pretpostavka o redu reakcije bila kriva i mora se krenuti s drugom pretpostavkom o drugačijem redu reakcije. Za različite temperature 40°C, 50°C, 60°C, 70°C određene vrijednosti konstante brzine iznose 0,0156 min⁻¹, 0,0321 min⁻¹, 0,0881 min⁻¹, 0,1254 min⁻¹. Literaturno je dokazano da s višom vrijednosti konstante brzine reakcije raste brzina reakcije što se slaže s provedenim eksperimentom.²²

Slika 31. prikazuje kinetiku procesa oksidacije odnosno grafički test Arrheniusovog izraza. Određivanje E_a provedeno je pri različitim temperaturama (40°C, 50°C, 60°C, 70°C) i konstantnom omjeru oksidans/katalizator=22,18/1 te brzini miješanja od 2500 o/min u vremenskom periodu od 0 do 90 minuta. Brzina reakcije ovisi o različitim faktorima reakcije uključujući koncentracije OSC-a i oksidacijskog sredstva te temperaturi. Obzirom da se oksidacijsko sredstvo dodaje u suvišku, iako je reakcija 2.reda, promatra se kao reakcija pseudo-prvog reda te se zbog toga prati samo konverzija DBT-a odnosno OSC-a. Na temelju dobivenih rezultata izračunata energija aktivacije iznosi 65,11 kJ/mol. U sustavu [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆]/H₂O₂ Li i suradnici izračunatli su energiju aktivacije za BT i 4, 6-DMDBT od 63.7 i 35.6 kJ/mol, a za sustav polioksometalat/H₂O₂ i mravlja kiselina/H₂O₂ od 58.7 kJ/mol za oksidaciju 4, 6-DMDBT.

Slika 32. prikazuje spektar infracrvene spektroskopske metode kristala nastalih reakcijom oksidacije modelne otopine dizelskog goriva. Na snimljenom spektru su bojama označeni karakteristični signali molekule dibenzotiofen sulfona (DBTO₂). Tri pika označena crvenom bojom su dokaz benzenske jezgre. Oni se nalaze u području valnih duljina od 1400 cm⁻¹ -1600 cm⁻¹ što je karakteristično upravo za aromatsko C=C rastezanje. Sljedeća dva pika označena plavom bojom su izrazito jaki signali (eng. *strong stretch*). Oni se nalaze u području valnih duljina od 1100 cm⁻¹-1400 cm⁻¹ i dokaz su postojanja sulfona jer to i jesu karakteristični signali sulfonske grupe. Zelena boja označava *tetra* supstituirani tiofenski prsten koji se približno nalazi na 750 cm⁻¹ što se i poklapa sa literaturnim podacima prema kojima bi se signal trebao nalaziti između 700 i 900 cm⁻¹.

¹HNMR spektri DBT-a i DBTO₂ su prikazani na slikama 33 i 34. Na spektru DBTO₂ (slika 34) vidljivo je da atomi vodika koji su označeni crvenom i ljubičastom bojom na spektru predstavljaju dublete. Oni samo "vide" samo po jedan vodik stoga jesu dubleti prema pravilu $n+1$ gdje je n broj vodika na susjednom C-atomu. H-atomi koji su označeni crvenom bojom su u nezasjenjenom području (nisko polje, visoke frekvencije). tj pomaknuti su u lijevi

dio spektra za razliku od H-atoma koji su označeni ljubičastom bojom. Naime razlog tome je upravo blizina sulfona koji sadrži elektronegativne atome kisika. Time dolazi do izražaja anizotropija tj. neravnomjerna raspodjela gustoće elektronskog oblaka. Atomi vodika označeni plavom i zelenom bojom (kemijski ekvivalenti) su tripleti s obzirom da u blizini imaju 2 atoma vodika na susjednim C atomima. Zelenom bojom označeni atomi imaju veću vrijednost pomaka od plavih iz istog, već navedenog razloga. Ovo sve se može opravdati i utjecajem elektrona iz samog peteročlanog prstena. Valja naglasiti i to da su sve vrijednosti u granicama od 7ppm-9ppm što potvrđuje da se radi o aromatskom spoju.

Slika 35 prikazuje rezultat analize provedene na plinskom kromatografu. Na priloženom kromatogramu se vide 5 karakterističnih krivulja. Prve četiri krivulje odgovaraju vremenu zadržavanja koja su prethodno priložena u tablici 7. Novi pik, koji je ujedno i dokaz postojanja dibenzotiofen sulfona (DBTO₂) je pik čije je vrijeme zadržavanja 12,5 minuta, odnosno vide se paralelno i DBT (nepotpuna konverzija) i DBTO₂ koji istovremeno nastaje Dakle u ovom radu su provedene 3 različite kvalitativne analize i sve su dokazale uspješnost ovog procesa, odnosno oksidaciju DBT- u DBTO₂.

6. ZAKLJUČAK

U radu su istraženi utjecaji temperature i brzine okretaja mehaničkog miješala na reakciju oksidacije DBT-a. Također su za istu reakciju određene vrijednosti konstanti brzine reakcije i energije aktivacije.

U rasponu ispitivanih temperatura (40°C, 50°C, 60°C, 70°C) u procesu oksidacijske desulfurizacije najveća učinkovitost procesa postignuta je pri temperaturi od 70°C, gdje se već u 30-oj minuti postiže konverzija od 98%, a u 60-oj i 90-oj minuti maksimalna, 100%-tna konverzija.

Pri ispitivanju brzine okretaja mehaničkog miješala najbolji rezultati su postignuti pri najvećim brzinama (2000 i 2500 o/min) kada je ostvarena 100%-tna konverzija već u 60-oj minuti. Brzine miješanja od 1000 i 15000 o/min nisu bile dostatne za homogenizaciju smjese pa su postignute konverzije znatno manje.

Dobiveni rezultati u ispitivanom području procesnih uvjeta dovode do zaključka da se eksperiment može provoditi s istom učinkovitošću pri nižoj temperaturi i brzini miješanja, što omogućuje postizanje određenih energetske uštede.

Nakon procesa oksidacije provedena je ekstrakcija rafinatne faze dimetilformamidom, te je istražen utjecaj vremena procesa, pri ranije određenim optimalnim uvjetima; temperaturi od 25°C, broju okretaja mješala 500 o/min i solvent odnosu 1. U 25-oj minuti provedbe ekstrakcije postignuta je učinkovitost od 85%.

Grafički prikazan pravac na slici 30. ukazuje na linearan odnos $\ln c_0/c_t$ i vremena te sa visokom vrijednosti R^2 potvrđuje dobro slaganje i opis reakcije pseudo-prvog reda za ODS proces pri čemu su izračunate konstante brzine reakcije od 0,0156 min⁻¹, 0,0321 min⁻¹, 0,0881 min⁻¹, 0,1254 min⁻¹. Vrijednost energije aktivacije E_a iznosi 65,11 kJ/mol što je blizu literaturnim podacima.

7. POPIS SIMBOLA

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 2,8-DMDBT | 2,8-dimetilbenzotiofen |
| 4,6-DMDBT | 4,6-dimetildibenzotiofen |
| 4-MDBT | 4-metildibenzotiofen |
| ADS | Adsorpcijska desulfurizacija |
| AlO | Aluminijev(II) oksid |
| API | Američki intitut za naftu |
| Ar-SH | Aromatski tiol |
| BDS | Benzotiofen |
| Br ⁻ | Bromidni ion |
| BT | Benzotiofen |
| BF ₄ | Tetrafluorborat |
| Cl ⁻ | Kloridni ion |
| Cl ₂ | Klor |
| CDCl ₃ | Kloroform |
| Co/Mo | Kobalt/Molibden |
| DBT | Dibenzotiofen |
| DBTO | Dibenzotiofensulfoksid |
| DBTO ₂ | Dibenzotiofen sulfon |
| DMDBT | Dimetildibenzotiofen |
| DMF | Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetil sulfoksid |
| EDS | Ekstrakcijska desulfurizacija |
| Ea | Energija aktivacije |
| FT-IR | Fourier transform InfraRed |
| FID | Plameno ionizacijski detektor |
| GC | Gas chromatography |
| H ₂ O | Voda |
| H ₂ O ₂ | Vodikov peroksid |
| H ₂ S | Sumporovodik |

| | |
|----------------------|------------------------------------|
| $H_3PW_{12}O_{40}$ | Fosfovolframova kiselina |
| HDS | Hidrodosulfurizacija |
| He | Helij |
| I.T. | Ionske tekućine |
| K | Kelvin |
| LHSV | Prostorna brzina |
| MDK | Maksimalna dopuštena koncentracija |
| <i>n</i> | Koordinacijski broj metala |
| N_2 | Dušik |
| Ne | Neon |
| NMR | Nuklearna magnetska rezonancija |
| Ni | Nikal |
| O_2 | Kisik |
| ODS | Oksidacijska desulfurizacija |
| OSC | Organic sulfur compound |
| PAT | Površinski aktivna tvar |
| Pa | Paskal |
| Ppm | Parts per million |
| R | Opća plinska konstanta |
| R-SH | Alkilni tiol |
| R-S-S-R | Disulfidi |
| SO_2 | Sumporov dioksid |
| <i>t</i> | Vrijeme reakcije |
| T | Temperatura reakcije (°C) |
| TBHP | Terc-butil hidroperoksid |
| TMS | Tetrametilsilan |
| TOAB | tetra oktil amonij bromid |
| <i>t_v</i> | Temperatura vrelišta |
| V | Vanadij |

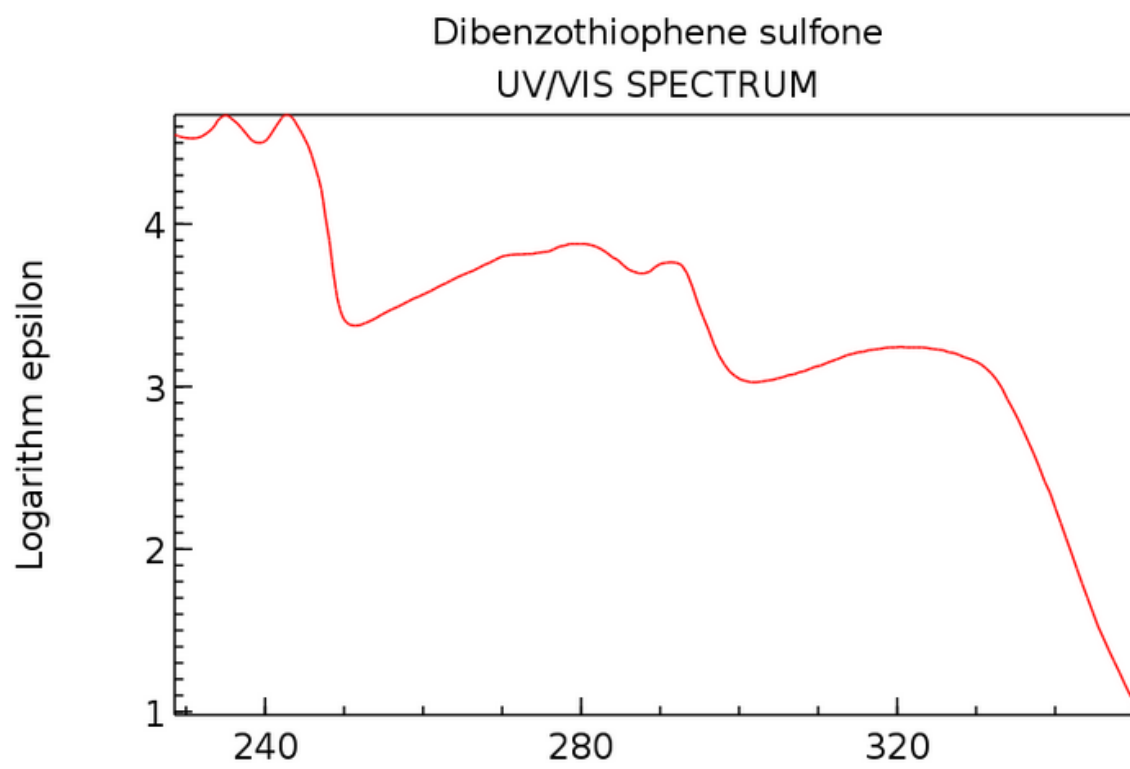
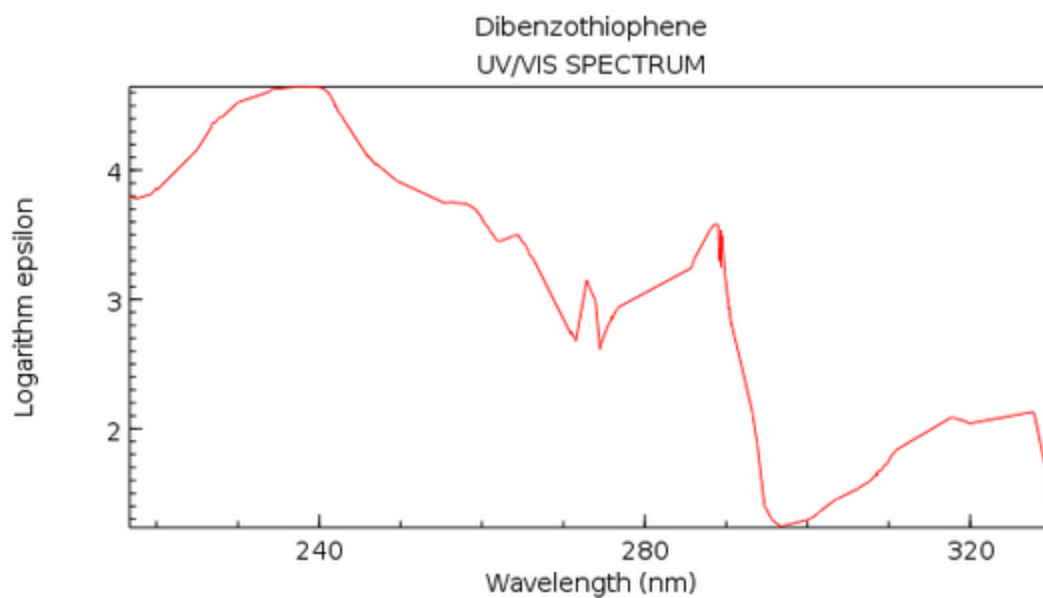
8. LITERATURA

1. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=42761>
2. Sertić-Bionda, K., *Procesi prerade nafte*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006
3. Babich, I.V., Moulijn, J., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* **82** (2003) 607-631.
4. Janović, Z., *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Zagreb, (2005) (123-125)
5. Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., Perez-Presas, P., Fierro, J.L.G., *Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, Spain (3. Str)
6. Kim, J.H., Ma, X., Zhou, A., Song, C. Ultra clean desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catal. Today* **111** (2006) 74–83.
7. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S., Recent advances in the science and technology of ultra low diesel (ULDS) production, *Catal. Today*, 153 (2010) 1-68.
8. Rang, H., Kann, J., Oja, V. *Advances in desulfurization research of liquid fuel*, *Oil Shale* (2006) 164-176.
9. Ford, J. F., Rayne, T. A., Adlington, D. G. Desulfurization of hydrocarbon materials // GB (1964) 972-803.
10. Ford, J. F., Rayne, T. A., Adlington, D. G. Desulfurization of hydrocarbons using oxidation and hydro-treatment // US 3 341 448. 1964.
11. M.-W. Wan, T.-F. Yen, *Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound - assisted oxidative desulfurization (UAOD) process*, *Appl. Catal. A: Gen.* **319** (2007) 237-247.
12. Košutić, K. *Fizikalna kemija II, interna skripta*, FKIT, Zagreb, 2005.
13. Greenspan, F., Oxidation Reactions with Aliphatic Peracids, *Ind. Eng. Chem.*, **39**(7) (1947) 847–848.
14. Lanju, C., Shaohui, G., Dishun, Z., Jialin, W. and Tong, M., Oxidation of Thiophenes over Silica Gel Using Hydrogen Peroxide and Formic Acid, *Energ. Source.*, **30**(4) (2008) 370–376.
15. Cmrečki, V. *Priprava i identifikacija polioksometalata*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2005).

16. Hajdinjak I. *Poboljšanje Efikasnosti Oksidacijske Desulfurizacije Primjenom Površinski Aktivnih Tvari* (2014)
17. Te, M., Fairbridge, C., Ring, Z. *Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems*, Appl. Catal. A: Gen. **219** (2001) 267–280.
18. Raić-Malić, S. *Uvod u kemiju okoliša, interna skripta, FKIT, Zagreb, (2015)*
19. Keškić D. *Statistička analiza ravnotežnog procesa odsumporavanja benzina metodom kapljevinske ekstrakcije*, diplomski rad, FKIT, (2010).
20. Kenneth M. Doxsee, James E. Hutchison, *Green Organic Chemistry, Strategies, Tools, and Laboratory Experiments*, Inc Thomson Learning, USA, (2004).
21. Ajam, M. *Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids*. Magistarski rad, Sveučilište u Johannesburgu (2005).
22. Zhu, W., Zhu, G., Li, H., Chao, Y., Zhang, M., Du, D, Wang, Q., Zhao, Z., *Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids*, Fuel Process. Technol., 106 (2013) 70-76
23. Suslick, K.S., *Sonochemistry*. Science **247** (1990) 1439–1445
24. Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*. HINUS, Zagreb, (1998)
25. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, Third edition (2001) str. 102, 103, 121
26. Popović, Z., *Infracrvena Spektroskopija*, Skripta za internu uporabu, Prirodoslovno matematički fakultet
27. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
28. Joskić, R., Margeta, D., Sertić-Bionda, K., *Goriva i maziva* 53 (2014) 2-10.

9. PRILOZI

UV/VIS spektri početnog spoja DBT-a i produkta oksidacije DBTO₂²⁷



ŽIVOTOPIS

Ivana Sokol je rođena 23. travnja 1992. godine u Splitu, Republika Hrvatska. U Splitu završava osnovnu školu Kman-Kocunar. 2007./08. godine upisuje Prirodoslovnu gimnaziju u Splitu. Maturira 2011.godine i iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjena kemija. Na drugoj godini studija sručnu praksu odraduje u laboratoriju tvrtke Vodovod i kanalizacija d.o.o. Split. Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije završava 2015. godine.