

# Ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva

---

Margeta, Dunja

Doctoral thesis / Disertacija

2016

*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:149:267082>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-21**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Dunja Margeta

**ULTRAZVUKOM POTPOMOĞNUTA  
OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA  
DIZELSKOG GORIVA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja Dunja Margeta

predala je dana: 2. svibnja 2016. doktorski rad izrađen pod  
mentorstvom prof. dr. sc. Katicice Serić-Bionda, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Povjerenstvo za ocjenu doktorata u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Papić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Marko Mužić, viši znan. sur., INA d.d., Zagreb, Hrvatska

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Dunje Margeta, a  
Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 4. srpnja 2016.  
prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 15. srpnja 2016.

D e k a n

Prof. dr. sc. Bruno Zelić



Sveučilište u Zagrebu

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Dunja Margeta

**ULTRAZVUKOM POTPOMOĞNUTA  
OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA  
DIZELSKOG GORIVA**

Mentor: Prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Dunja Margeta

# **ULTRASOUND ASSISTED OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL**

Supervisor: Prof. Ph. D. Katica Sertić-Bionda

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2016.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 27. listopada 2014., te odobrena na sjednici Senata u Zagrebu 16. prosinca 2014.

Bibliografska stranica:

- ❖ UDK: 665.75:665.66(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: Tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
- ❖ Znanstvena grana: Reakcijsko inženjerstvo
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
- ❖ Voditelj rada: prof. dr. sc. Katica Sertć-Bionda
- ❖ Broj stranica: 167
- ❖ Broj slika: 122
- ❖ Broj tablica: 15
- ❖ Broj priloga: /
- ❖ Broj literaturnih referenci: 155
- ❖ Datum obrane: 15.07.2016.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
  - Prof. dr. sc. Sanja Papić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
  - Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
  - Dr. sc. Marko Mužić, viši znanstveni suradnik, INA d.d., Zagreb.
  
- ❖ Rad je pohranjen u:
  - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
  - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
  - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
  - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Katici Sertić-Bionda što mi je svojim savjetima, iskustvom i znanjem pomogla tijekom doktorskog studija i izrade doktorskog rada.

Veliko hvala gospodinu Ivanu Bionda na uloženom trudu i vremenu bez čije pomoći bi teško bilo provesti eksperimentalna istraživanja.

Zahvaljujem se svim članovima povjerenstva prof. dr. sc. Sanji Papić, dr. sc. Marku Mužić, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosar i prodekanu prof. dr. sc. Marku Rogošiću na korisnim savjetima i sugestijama tijekom čitanja doktorskog rada, koji su doprinijeli poboljšanju kvalitete ovog doktorskog rada.

Također, zahvaljujem se prof. emeritus dr. sc. Zoranu Gomziju, doc. dr. sc. Luciji Foglar, dr. sc. Fabiju Faraguni, dr. sc. Željki Ujević Andrijić, dr. sc. Ivani Grčić, dr. sc. Vesni Očelić Bulatović i svim ostalim kolegama koji su svojim znanjem, vremenom i razumijevanjem uvijek bili spremni pomoći.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na ljubavi i vjeri u mene!



## SAŽETAK

Ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija učinkovita je tehnologija za odsumporavanje dizelskog goriva. U ovom radu proučavan je utjecaj temperature, hidrodinamike, omjera oksidans/katalizator, udjela dibenzotiofena i vremena reakcije oksidacije na proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije (UAOD) modelnog i realnog dizelskog goriva u sustavima vodikov peroksid/octena kiselina i vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina. Ispitivanja su provedena u kotlastom reaktoru, pretpostavljena je kinetika pseudo prvog reda reakcije oksidacije. Nakon procesa oksidacije provedena je ekstrakcija rafinantne faze dimetilformamidom te su istražefni utjecaji procesnih parametara; solvent odnosa, vremena i temperature. Analiza sumporovih spojeva nakon procesa oksidacijske desulfurizacije provedena je metodom plinske kromatografije, rendgenske fluorescencijske spektrometrije i nuklearne magnetske rezonancije. Optimalni uvjeti rada u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kod ODS i UAOD procesa bili su temperatura od 70 °C te vrijeme potrebno za postizanje visoke konverzije dibenzotiofena od 180 i 30 minuta. Dok su optimalni uvjeti rada u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina kod ODS i UAOD procesa temperatura od 70 °C te vrijeme potrebno za postizanje visoke konverzije dibenzotiofena od 90 i 30 minuta. Energija aktivacije procijenjena iz ovisnosti brzine reakcije o temperaturi iznose za ODS proces 86,25 kJ mol<sup>-1</sup>, a za UAOD proces 49,17 kJ mol<sup>-1</sup>. Najveća učinkovitost procesa ekstrakcije postignuta je s dimetilformamidom pri solvent-odnosu 1 i sobnoj temperaturi.

### **Ključne riječi:**

dibenzotiofen, dizel gorivo, ekstrakcija sulfona, polioksometalati, ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija

## **ABSTRACT**

Ultrasound assisted oxidative desulphurization is an efficient technology for desulfurization of fuel. In this research, the effect of temperature, hydrodynamics, molar ratio oxidant/catalyst, dibenzothiophene dosage and time of oxidation reaction on the process of oxidative desulfurization (ODS) and ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) were investigated using model and real diesel fuel along with hydrogen peroxide/acetic acid and hydrogen peroxide/tungstophosphoric acid systems. Experiments were conducted in a batch reactor and the pseudo first order kinetics of oxidation reactions was assumed. After the oxidation process extraction of the raffinate phase was carried out with dimethylformamide and the effects of different process parameters including solvent ratio, time and temperature have been explored. Analysis of sulphur compounds after the process of oxidative desulfurization was conducted by gas chromatography, X-ray fluorescence spectrometry and nuclear magnetic resonance. The optimal operating conditions in the hydrogen peroxide/acetic acid system in the ODS and UAOD processes were temperature of 70 °C and time required to achieve high conversion of dibenzothiophene was 180 and 30 minutes. While, the optimal operating conditions in the hydrogen peroxide/tungstophosphoric acid system in the ODS and UAOD processes were temperature of 70 °C and time required to achieve high conversion of dibenzothiophene 90 and 30 minutes. The activation energy was estimated from the dependence of the reaction rate on the temperature which for the ODS process amounts 86.25 kJ mol<sup>-1</sup>, and for the process UAOD 49.17 kJ mol<sup>-1</sup>. The maximum efficiency of the extraction process was achieved with dimethylformamide, solvent-ratio of 1 and room temperature.

### **Keywords:**

dibenzothiophene, diesel fuel, sulphone extraction, polyoxometalates, tetraoctylammonium bromide, ultrasound assisted oxidative desulfurization

## Sadržaj

1	<b>UVODNI DIO</b> .....	1
2	<b>OPĆI DIO</b> .....	3
2.1	Dizelska goriva .....	3
2.2	Sumporovi spojevi u gorivu.....	3
2.3	Oksidacijska desulfurizacija .....	6
2.4	Tehnološki razvoj ODS procesa .....	8
2.5	Primjena ultrazvuka i fenomena kavitacije u procesu ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije .....	11
2.5.1	Tehnološki razvoj procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije ....	12
2.5.2	Sulfonski otpad .....	13
2.6	Primjena različitih oksidansa u provedbi procesa desulfurizacije .....	13
2.6.1	Peroksidni oksidansi .....	15
2.6.1.1	Organski peroksidi.....	15
2.6.1.2	Anioni superoksida .....	16
2.6.1.3	Vodikov peroksid.....	17
2.7	Katalizatori u procesima oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije. ....	18
2.7.1	Karboksilne kiseline.....	18
2.7.1.1	Perkiseline.....	18
2.7.2	Poliokso-metalati .....	19
2.8	Katalizatori za fazni prijelaz .....	23
2.8.1	Kationski tenzidi.....	24
2.8.1.1	Kvarterni amonijeve spojevi .....	25
2.9	Izbor separacijske metode.....	28
2.9.1	Ekstrakcija kapljevina-kapljevina .....	29
2.10	Procesni uvjeti i kinetika ODS i UAOD-procesa s vodikovim peroksidom.....	31
2.10.1	Utjecaj parametara na konverziju DBT-a u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina .....	31
2.10.2	Utjecaj parametara na konverziju DBT-a u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina .....	33
2.10.3	Kinetika reakcije oksidacije DBT-a .....	35

2.10.4	Temperaturna zavisnost reakcije .....	36
2.10.5	Reakcija oksidacije DBT-a s vodikovim peroksidom i octenom kiselinom .....	36
2.10.6	Kinetika oksidacijske i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije u sustavu polioksometalat/vodikov peroksid .....	40
2.11	Ostali procesi desulfurizacije .....	40
2.11.1	Hidrodiesulfurizacija (HDS).....	41
2.11.2	Alternativni procesi desulfurizacije.....	43
2.11.3	Adsorpcijska desulfurizacija .....	43
2.11.4	Ekstrakcijska desulfurizacija.....	44
2.11.5	Biodiesulfurizacija .....	45
3	<b>MATERIJALI I METODE</b> .....	47
3.1	Kemikalije.....	47
3.2	Opis aparature .....	50
3.3	Opis eksperimentalnog postupka .....	52
3.4	Kvantitativno određivanje DBT-a .....	54
3.5	Određivanje količine sumporovih spojeva .....	56
3.6	Određivanje strukture i sastava <sup>1</sup> H NMR tehnikom .....	57
3.7	Provedena ispitivanja.....	58
4	<b>REZULTATI</b> .....	60
4.1	Sastav i struktura modelnog dizelskog goriva .....	60
4.1.1	Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom plinske kromatografije .....	60
4.1.2	Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom nuklearne magnetne rezonancije.....	63
4.2	Utjecaj procesnih uvjeta na oksidaciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	64
4.2.1	Utjecaj temperature na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	64
4.2.2	Utjecaj temperature na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	74
4.2.3	Utjecaj oksidansa i katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	74
4.2.3.1	Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	77
4.2.3.2	Utjecaj volumena oksidansa na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	79
4.2.4	Utjecaj snage ultrazvuka na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	81
4.2.5	Utjecaj brzine vrtnje mehaničkog miješala na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	87
4.2.6	Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	92
4.2.6.1	Vremenska ovisnost oksidacije realnog dizelskog goriva.....	93
4.2.7	Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	95

4.2.7.1 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	98
4.3 Utjecaj procesnih uvjeta na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	98
4.3.1 Odabir ekstrakcijskog otapala za proces oksidacijske desulfurizacije modelnog i realnog dizelskog goriva.....	99
4.3.2 Utjecaj solvent-odnosa na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva .....	100
4.3.3 Utjecaj temperature na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	102
4.3.4 Utjecaj vremena na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	103
4.3.5 Kinetika procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije.....	105
4.3.6 Temperaturna zavisnost reakcije oksidacije .....	114
5 <b>RASPRAVA</b> .....	117
5.1.1 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom plinske kromatografije.....	118
5.1.2 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom nuklearne magnetne rezonancije.....	118
5.2 Utjecaj procesnih uvjeta na oksidaciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	119
5.2.1 Utjecaj temperature na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	119
5.2.2 Utjecaj temperature na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	122
5.2.3 Utjecaj koncentracije oksidansa i katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva . .....	123
5.2.3.1 Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	124
5.2.3.2 Utjecaj volumena oksidansa na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	125
5.2.4 Utjecaj snage ultrazvuka na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	126
5.2.5 Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	128
5.2.6 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju modelnog dizelskog goriva.....	129
5.2.6.1 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju realnog dizelskog goriva .....	131
5.2.7 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju modelnog dizelskog goriva .....	131
5.2.7.1 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog goriva.....	132
5.3 Utjecaj procesnih uvjeta na ekstrakciju sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva .....	132
5.3.1 Odabir ekstrakcijskog otapala za proces oksidacijske desulfurizacije modelnog i realnog dizelskog goriva.....	132
5.3.2 Utjecaj solvent-odnosa na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva .....	134
5.3.3 Utjecaj temperature na ekstrakciju sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva..	134

5.3.4	Utjecaj vremena na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva.....	135
5.4	Kinetika procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije.....	135
6	<b>ZAKLJUČCI</b> .....	139
7	<b>LITERATURA</b> .....	142
8	<b>POPIS SIMBOLA</b> .....	154
8.1	Varijable i konstante .....	154
8.2	Grčka slova .....	154
8.3	Kratice.....	155
8.4	Simboli:.....	156
8.5	Popis slika .....	157
8.6	Popis tablica.....	165
	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	166

## **1. UVODNI DIO**

## 1 UVODNI DIO

Zbog sve veće brige o okolišu, proizvodnja ekološki prihvatljivih goriva, posebice niskog sadržaja sumpora, bitna je zadaća moderne naftne industrije. Udio sumpora u dizelskom gorivu od 2005. godine ograničen je na manje od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  u Europi i na manje od  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  u SAD-u. Alternativnim procesima desulfurizacije ispituje se mogućnost zamjene procesa hidrodesulfurizacije koji je trenutno vodeća tehnologija za uklanjanje sumporovih spojeva, unatoč nedostacima kao što su velika potrošnja vodika i oštri radni uvjeti poput visokih temperatura i tlakova pri dubokoj desulfurizaciji. Također, konvencionalan proces hidrodesulfurizacije pokazuje visoku učinkovitost uklanjanja merkaptana, tioetera, sulfida i disulfida, ali znatno nižu prilikom uklanjanja tiofenskih spojeva sumpora (benzotiofena, dibenzotiofena, 4,6-dimetildibenzotiofena). Alternativni procesi desulfurizacije uključuju proces oksidacijske desulfurizacije, odnosno ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije te adsorpcijsku desulfurizaciju, ekstrakcijsku desulfurizaciju i biodesulfurizaciju.

Oksidacijska desulfurizacija i ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija (ODS i UAOD) su procesi u kojima se sumporovi spojevi poput dibenzotiofena oksidiraju uz odgovarajući oksidans do sulfoksida i sulfona. Zatim se tako nastali sulfonski spojevi uklanjaju kako bi se dobili produkti s izrazito niskim sadržajem sumpora, što se obično provodi procesima ekstrakcije ili adsorpcije. Kombiniranje reakcijskih i separacijskih procesa predstavlja jedan od temeljnih smjerova razvoja alternativnih desulfurizacijskih procesa. Separacijom oksidiranih sumporovih spojeva postiže se veća učinkovitost procesa naspram separacije neoksidiranih tiofenskih spojeva. Navedeno je posljedica veće selektivnosti oksidiranih sumporovih spojeva, odnosno oksidacijom tiofena u odgovarajuće sulfokside i sulfone povećava se topljivost sumporovih spojeva u polarnim otapalima. ODS-proces provodi se u blagim reakcijskim uvjetima i najčešće uz peroksidna oksidacijska sredstva, vodikov peroksid i *terc*-butil-hidroperoksid. Reakcije s vodikovim peroksidom vrlo su spore, pa je oksidacija aromatskih sumporovih spojeva dugotrajna, zbog čega se u reakcijski sustav dodaje katalizator. Najčešći katalizatori su organske kiseline (mravlja i octena kiselina), polioksometalne kiseline i njihove soli u vodenoj otopini te heterogeni katalizatori.

U ovom istraživanju ODS i UAOD-procesa koristili su se vodikov peroksid kao oksidans te octena i dodekafosfovolframova kiselina kao katalizatori koji tvore dvokapljevite sustave s polarnom i uljnom fazom.



Razlika između ODS i UAOD-procesa temelji se na razlici u vrsti miješanja, koje se provodi mehanički, odnosno ultrazvučno. Poznato je da je u dvokapljevitim sustavima otežan prijenos tvari među fazama, stoga se uvodi ultrazvučno miješanje čime se ubrzava prijenos tvari, odnosno povećava brzina reakcije oksidacije. Sonokatalitički procesi novi su održivi procesi sa širokim područjem primjene u inženjerstvu okoliša. Djelovanje ultrazvuka na proces oksidacijske desulfurizacije temelji se na fenomenu akustične kavitacije, što dovodi do povećanja brzine reakcija i koeficijenta prijenosa tvari u kemijskim procesima te poboljšava ukupnu izmiješanost sustava. Tijekom procesa se zbog utjecaja ultrazvuka, odnosno kavitacije postižu ekstremni lokalni uvjeti visokog tlaka i temperature, što pozitivno djeluje na brzinu reakcije oksidacije.

Cilj ovog istraživanja bio je, provedbom procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije modelnog i realnog dizelskog goriva s dva različita katalizatora, utvrditi optimalne uvjete reakcije oksidacije za oba procesa i katalizatora, odnosno ispitati utjecaj temperature, omjera oksidans/katalizator, hidrodinamičkih uvjeta procesa, mase dibenzotiofena (DBT-a) i vremena reakcije na učinkovitost uklanjanja sumpora. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta praćen je promjenom snage ultrazvuka i brzine vrtnje mehaničkog miješala u određenom vremenskom intervalu. Osim toga, provedbom ekstrakcije, oksidiranog dizelskog goriva, s više ekstrakcijskih otapala određeno je najučinkovitije otapalo i utvrđeni su optimalni uvjeti provedbe ekstrakcije. Kako bi se utvrdilo koje je najučinkovitije otapalo provedena su ispitivanja polarnih, netoksičnih ekstrakcijskih otapala s visokim stupnjem selektivnosti prema dibenzotiofen-sulfonu i s većom vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti, kao što su dimetilformamid, acetonitril, metanol i 2-propanol. Nadalje, ispitivana je učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva dobivenih nakon oksidacije procesom ekstrakcije pri različitim solvent-odnosima, brzinama vrtnje miješala, vremenima trajanja procesa i temperaturama. Eksperimentalni podaci o utjecaju procesnih uvjeta primijenjeni su pri kinetičkom modeliranju kemijske reakcije oksidacije, kako bi se utvrdila veza između brzine reakcije i reakcijskih parametara.

Svrha navedenih istraživanja, pored znanstvenog doprinosa, je u njihovoj mogućoj industrijskoj primjeni, pri čemu se procesom oksidacijske desulfurizacije očekuje ostvarenje značajnih ušteda, poboljšanje kvalitete produkata te ispunjenje strogih zahtjeva zaštite okoliša. Određivanjem učinkovitosti ODS i UAOD procesa primjenom različitih katalizatora omogućit će se opširniji pregled procesa, poželjan za moguću industrijsku primjenu.

## **2. OPĆI DIO**

## 2 OPĆI DIO

### 2.1 Dizelska goriva

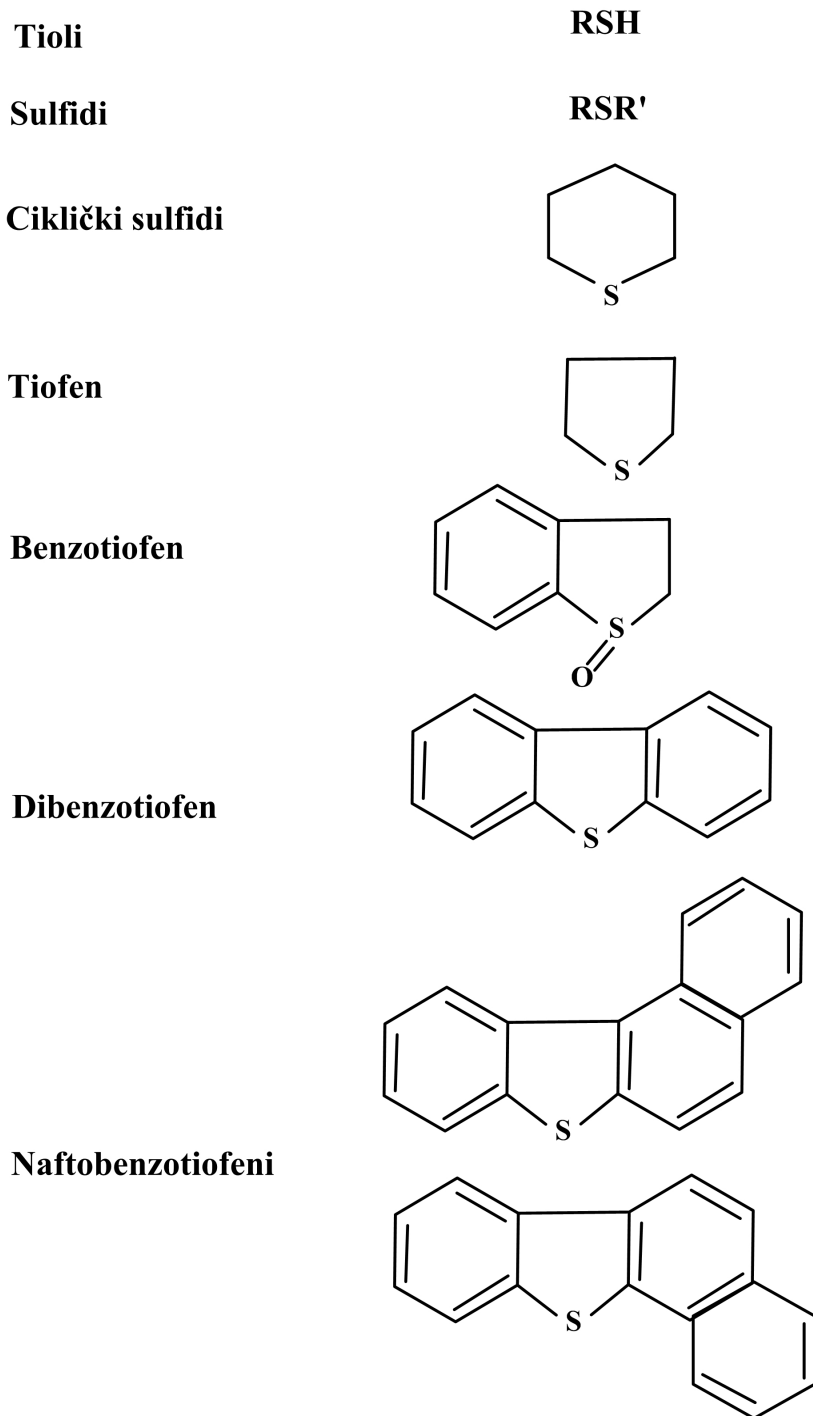
Dizelska se goriva definiraju kao pogonska goriva za dizelske motore. Dizelsko gorivo je smjesa petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja vrelišta  $T_v = 160 - 340$  °C, a sadrži pretežito ugljikovodike  $C_{15} - C_{25}$  [1]. Prema uporabi se dijele na goriva za pogon automobila, teretnih vozila, brodskih i željezničkih motora i drugih motora. Najvažnija svojstva dizelskih goriva su zapaljivost određena cetanskim brojem (CB), viskoznost, sadržaj sumpora, udio aromatskih spojeva, točka paljenja itd. Cetanski broj je standardni pokazatelj kakvoće dizelskoga goriva, a odnosi se na brzinu njegova zapaljenja u dizelskom motoru. Određuje se uspoređivanjem ispitivanog goriva i smjese koja se sastoji od alifatskog ugljikovodika cetana (CB = 100) i aromatskog ugljikovodika alfa-metilnaftalena (CB = 0). Dozvoljeni cetanski broj za dizelska goriva u svijetu se nalazi u rasponu od 35 – 55. U zemljama Europske unije (EU) kvaliteta dizelskog goriva je propisana normom EN 590, prema kojoj od 2001. godine najmanji dopušteni CB iznosi 51, a najveća dopuštena granica za sumpor od 2009. godine iznosi  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (slobodni sumpor) za dizelsko gorivo [2].

### 2.2 Sumporovi spojevi u gorivu

Sumpor je nakon ugljika i vodika najrašireniji element u nafti [1]. Prosječan maseni udio sumpora u sirovoj nafti varira između 0,03 – 7,89 % [1,3]. U nafti je identificirano više od 200 sumporovih spojeva, a najuobičajeniji i najčešći su slijedom sumporovodik i tioli, alifatski i aromatski sulfidi, zatim disulfidi i tiofeni, dok je elementarni sumpor u manjoj mjeri otopljen i raspršen. Sumporovi spojevi mogu se naći u anorganskom i organskom obliku. Anorganski spojevi sumpora, kao što su elementarni sumpor,  $H_2S$  i pirit mogu biti prisutni u otopljenom ili suspendiranom obliku [4]. Organski spojevi sumpora u naftnim sirovinama su tioli, sulfidi i tiofenskih spojevi. Pojedini organski sumporovi spojevi i njihove strukture prikazani su na slici. 2.1. Veće količine složenijih sumporovih spojeva prisutne su u krutim uljima s višim vrelištem.

Izgaranjem sumporovih spojeva iz dizelskog goriva dolazi do emisije sumpornih oksida koji mogu prouzročiti štetne učinke na zdravlje, okoliš i gospodarstvo. Među sumpornim oksidima ( $SO_x$ ), najštetniji je  $SO_2$  koji može biti uzrok nastajanja aerosola sulfata, a poznato je da aerosol sulfata može uzrokovati respiratorne bolesti [5]. Nadalje,  $SO_2$  može reagirati s vlagom u zraku i uzrokovati kisele kiše ili magle.

Nastale kisele kiše ubrzavaju eroziju povijesnih zgrada, zagađuju tlo te mogu sniziti pH voda i tako ugroziti vodeni život [6].



**Slika 2.1.** Strukturne formule organskih spojeva sumpora u naftnim sirovinama

Kvaliteta naftnih proizvoda se, zbog brige o zaštiti okoliša i poznatih štetnih učinaka, regulira legislativom koja varira od zemlje do zemlje, te među ostalim uključuju ograničavanje sadržaja sumpora i ostalih štetnih tvari koje odlaze u atmosferu (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, čestice itd.).

Stoga su zemlje članice EU-a, Sjedinjene Američke Države (SAD) i Kanada potpisale nekoliko sporazuma za smanjenje i praćenje emisije SO<sub>2</sub> počevši od 1979. godine s ciljem kontrole sumpora u transportnim gorivima, koja su najveći izvor emisije. U Europi, kao i u Hrvatskoj, od 1993. do 2009. godine dopuštena količina sumpora je znatno smanjena (tablica 2.1.) i to zahvaljujući velikim ulaganjima u procese hidrodesulfurizacije i hidrokrekinga [7]. U azijskim su zemljama ograničenja dozvoljene koncentracije sumpora u dizelskom gorivu manje zahtjevna te se kreću u širokom rasponu između 50 i 1000 mg kg<sup>-1</sup> sumpora. Nadalje, EPA (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA) je u SAD-u ograničila koncentraciju sumpora za dizelsko gorivo na 15 mg kg<sup>-1</sup> od 2006. godine [8].

**Tablica 2.1.** Direktive Europske Unije za dozvoljenu koncentraciju sumpora u dizelskom gorivu [9]

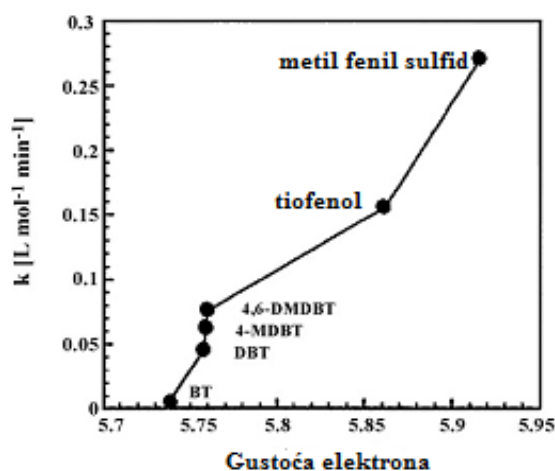
EU direktive koje navode standardne vrijednosti	Godina	Maksimalna dozvoljena koncentracija sumpora, mg kg <sup>-1</sup>	Minimalno dozvoljeni cetanski broj
EURO 1 (91/441/EEC)	1993	2000	49
EURO 2	1996	500	49
EURO 3	2001	350	51
EURO 4	2006	50	51
EURO 5	2009	10	51
EURO 6	2014	10	—

Nakon donošenja Direktive Euro 5 2009. godine, zbog zakonskog ograničenja dozvoljene koncentracije sumpora na 10 mg kg<sup>-1</sup>, povećan je interes za procese desulfurizacije u cilju proizvodnje goriva s izrazito niskim sadržajem sumpora. Naftna goriva s ultraniskim sadržajem sumpora (engl. *ultra low sulphur diesel*, ULSD) imaju koncentraciju sumpora < 15 mg kg<sup>-1</sup> koje sadrži 97 % manje sumpora nego nisko sumporni dizel (engl. *low sulphur diesel*, LSD). Proizvodnja ULSD-a predstavlja veliki izazov naftnoj industriji i razvijena je kao korak prema proizvodnji dizela s nula sumpora (engl. *zero sulphur diesel*), odnosno prema potpunom uklanjanju emisije u atmosferu. Na smanjenje emisije sumporovih oksida pri izgaranju goriva znatno utječe obrada koja ovisi o podrijetlu, odnosno sastavu naftne sirovine.

Obrada naftne sirovine uključuje proces hidrodesulfurizacije i alternativne procese desulfurizacije kojima se postiže smanjenje sadržaja sumpora kod dizelskog goriva, lakog plinskog ulja, kerozina i hidrokrekiranog destilata.

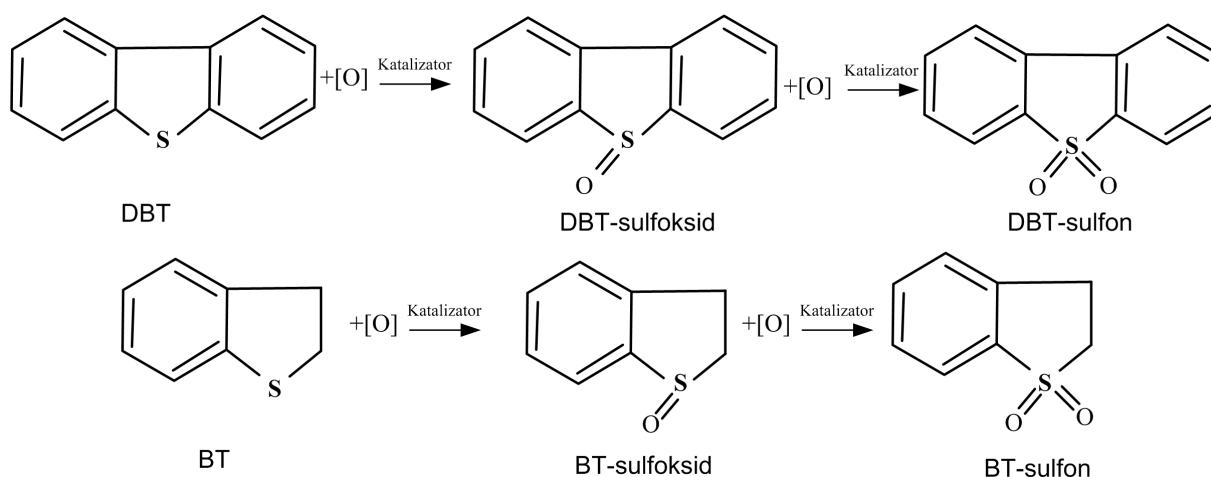
### 2.3 Oksidacijska desulfurizacija

Proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) smatra se obećavajućom tehnologijom za duboko odsumporavanje lake nafte. Ovaj proces desulfurizacije uključuje oksidaciju sumporovog spoja u prvoj fazi i separaciju oksidiranog sumporovog spoja u drugoj fazi. Proces je patentiran još davne 1967. godine [10], međutim tek zadnjih dvadesetak godina porastao je interes istraživača zbog znatnog smanjenja dozvoljenih koncentracija sumpora u gorivima. ODS predstavlja jedan od procesa dobivanja naftnih frakcija s vrlo niskim sadržajem sumpora i obuhvaća formiranje oksidiranih sumporovih spojeva što je suprotno od hidrodesulfurizacije gdje se sumporovi spojevi reduciraju pri čemu nastaje sumporovodik. Jedna od glavnih prednosti ODS-procesa je sposobnost oksidacije i uklanjanja tiofenskih sumporovih spojeva, kao što je dibenzotiofen, u blagim uvjetima, što se u procesu HDS ne može postići zbog steričkih smetnji u molekuli [11]. Oksidacijska aktivnost tiofenskih spojeva nakon oksidacije slijedi niz 4,6-DMDBT (4,6-dimetil DBT) > 4-MDBT (4-metil DBT) > DBT > benzotiofen. Odnos oksidacijske aktivnosti, izražen preko konstante brzine oksidacije  $k$ , i elektronske gustoće tiofenskih spojeva prikazan je na slici 2.2. [12]. Na slici je vidljivo da s porastom elektronske gustoće raste konstanta brzine reakcije oksidacije. Proces oksidacijske desulfurizacije provodi se na temperaturama i tlakovima znatno nižim od onih potrebnih za proces hidrodesulfurizacije što pridonosi učinkovitosti provedbe ODS-procesa pri dobivanju „ultračistog“ goriva.



**Slika 2.2.** Odnos između konstante brzine reakcije oksidacije  $k$  uzorka sumpornih spojeva i gustoće elektrona sumpora u različitim spojevima

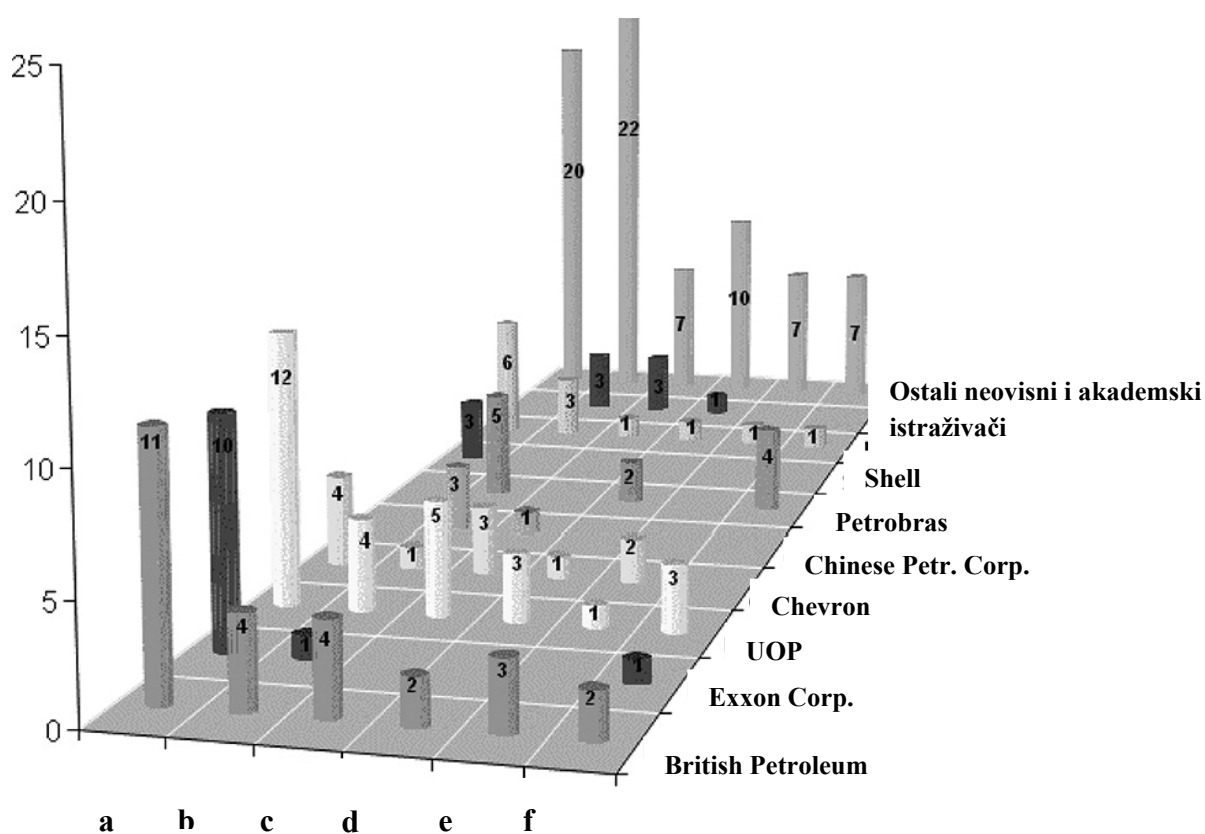
Prednost ODS-procesa naspram ostalih alternativnih metoda desulfurizacije temelji se na sličnoj vrijednosti elektronegativnosti sumpora i ugljika zbog koje su sami separacijski procesi organskih sumporovih spojeva manje učinkoviti [12]. Elektronegativnost predstavlja snagu kojom atom pojedinog elementa privlači elektrone i po Paulingovoj ljestvici elektronegativnost za sumpor iznosi 2,58, a za ugljik 2,55. Veza između sumpora i ugljika je stoga relativno nepolarna i aromatski ugljikovodici koji sadrže sumpor pokazuju svojstva vrlo slična aromatima bez sumpora (snaga veze ugljik-sumpor jednaka je snazi veze ugljik-ugljik) te je posljedično topljivost ugljikovodika i spojeva koji sadrže sumpor u otapalima gotovo ista. Međutim, oksidirani sumporovi spojevi, kao što su sulfoni (DBTO<sub>2</sub>) i sulfoksidi imaju drukčiju polarnost od neoksidiranog sumpora koja olakšava desulfurizaciju. Tako polarnost sulfoksida i sulfona povećava selektivnost prilikom ekstrakcije ili adsorpcije zbog veće gustoće aromatskih pi-elektrona, dok se visoki stupanj učinkovitosti uklanjanja dibenzotiofen-sulfona u usporedbi s dibenzotiofenom može pripisati većoj polarnosti dibenzotiofen-sulfona [13]. Elektronske d-orbitale sumpora slobodne su za oksidaciju te će vrlo lagano reagirati s oksidacijskim sredstvom. Dipolni moment oksidiranih sumporovih spojeva raste i povećava se topljivost spojeva u polarnim otapalima. Osim toga, snaga C-S veze se smanjuje kada se sumpor oksidira [14,15] pa se toplinskom razgradnjom lakše uklanja oksidirani sumporov spoj. Općeniti prikaz reakcije oksidacije dan je na slici 2.3. na primjeru DBT-a i benzotiofena (BT).



**Slika 2.3.** Reakcije oksidacije DBT-a i BT-a u ODS procesu [16]

## 2.4 Tehnološki razvoj ODS procesa

Kombinacija reakcijskog i separacijskog procesa predstavlja obećavajuću tehnologiju za desulfurizaciju naftne sirovine što potvrđuju i tehnološka ulaganja najvećih naftnih korporacija u jednofazne i dvofazne sustave ODS procesa. Na slici 2.4. su brojčano prikazana istraživanja najpoznatijih naftnih korporacija (Shell, Petrobras, British Petroleum itd.) podijeljena prema odabiru oksidansa za provedbu procesa. Istraživani oksidansi su zrak, vodikov peroksid, organski peroksidi, ozon, peroctena kiselina i dušikovi oksidi. Podatci o investicijama naftnih korporacija (slika 2.4.) ukazuju na veća ulaganja u istraživanja ODS procesa s kapljevitim oksidansom naspram procesa s plinskim oksidansom [16].



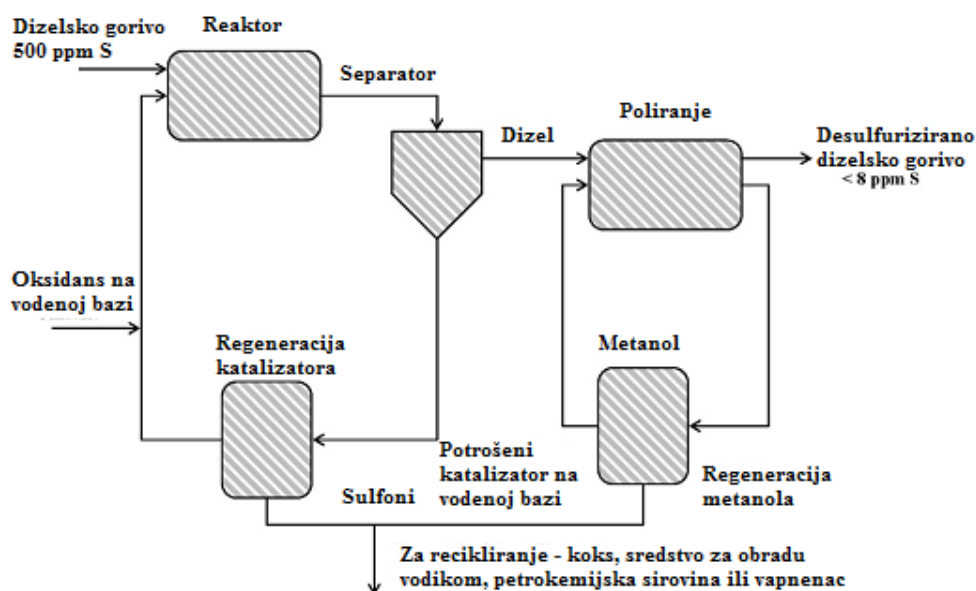
**Slika 2.4.** Tehnološki razvoj ODS procesa; oksidansi: a – zrak, b – vodikov peroksid, c – organski peroksidi, d – ozon, e – peroctena kiselina, f – dušikovi oksidi [16]

Provedba ODS procesa je prema literaturnim podacima različita [17, 18] i razlike u istraživanju temelje se na odabiru oksidansa, katalizatora i vrsti miješanja, koje može biti mehaničko ili ultrazvučno.



Sukladno tome, postoje razne podjele ODS-procesa, među kojima je i podjela prema agregatnom stanju oksidansa na kapljeviti i plinoviti ODS-proces (engl. *liquid oxidative desulfurization* i engl. *gas oxidative desulfurization*). Prema dostupnoj literaturi [16], daljnja klasifikacija prema broju faza uključuje: dvofazne kapljevite sustave (vodikov peroksid), jednofazne kapljevite sustave (organski hidroperoksidi ili peroksikiseline) i dvofazne sustave plin-kapljevina (ozon,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) [16, 18].

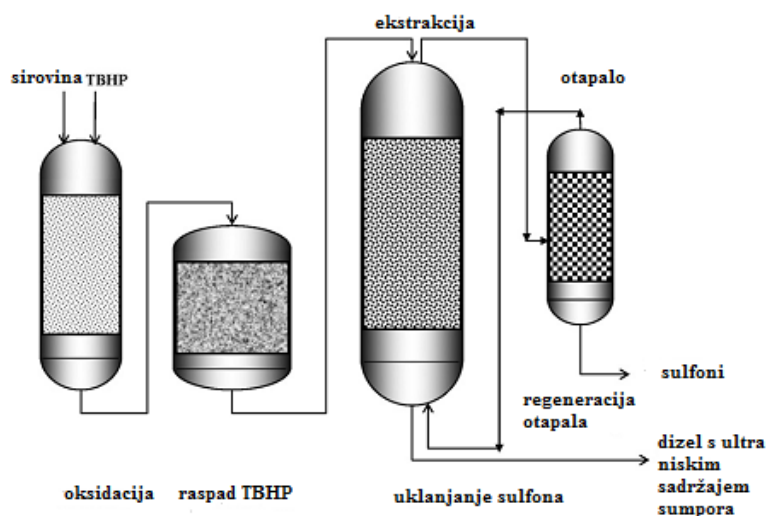
Dvofazni kapljeviti ODS-sustav uključuje oksidaciju naftne sirovine s vodikovim peroksidom uz katalizator. Budući da vodikov peroksid nije topiv u gorivu, u sustavu postoje dvije faze. Kako je vodikov peroksid slab oksidans, nužan je dodatak katalizatora. Pogodni katalizatori su poliokso-metalati, karboksilne kiseline i soli prijelaznih metala. Proces se provodi u šaržnom reaktoru uz usporen prijenos tvari na međufaznoj granici. U sustavu, reakcija oksidacije tiofenskog spoja odvija se na granici uljne i polarne faze, pri čemu naftna sirovina s tiofenskim spojem predstavlja uljnu fazu, a vodikov peroksid s katalizatorom polarnu fazu. Prijenos tvari u dvofaznim kapljevitim ODS-sustavima povećava se primjenom ultrazvuka, katalizatora za fazni prijelaz te različitih otapala i adsorbensa. Unipure (SAD) u suradnji s Texaco (Chevron Corporation, SAD) i Mustang Engineering (SAD) razvili su ASR-2 proces, odnosno dvokapljeviti sustav s vodikovim peroksidom i mravljom kiselinom. Nakon oksidacije, separacija sulfona odvija se adsorpcijom s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji se regenerira pranjem metanolom (slika 2.5.).



Slika 2.5. Shematski prikaz procesa Unipure [19]

U procesu ASR-2 vodena se faza koja sadrži oksidans i katalizator uvodi sa sirovinom u reaktor u kojem se organski sumporovi spojevi oksidiraju u sulfone pri atmosferskom tlaku, temperaturi procesa do 120 °C i unutar kratkog vremena zadržavanja. Kada je koncentracija sumpora u sirovini bila 150 – 350 mg kg<sup>-1</sup> Unipureov se proces pokazao uspješnim za postizanje ultraniske razine sumpora [20]. Osim prethodno navedenog procesa, Petrostar korporacija je razvila proces CED (engl. *Conversion Extraction Desulfurization*, CED) u kojem se oksidira naftna sirovina uz vodikov peroksid i octenu kiselinu pri blagoj temperaturi (< 100 °C) te nakon se oksidacije provodi proces ekstrakcije kako bi se dobila ultra niska razina sumpora u gorivu [12].

Jednofazni kapljeviti ODS-sustav uključuje oksidaciju naftne sirovine uz organski peroksid, najčešće *terc*-butil-hidroperoksid (TBHP). Prednost ovog sustava je rad u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora, vidi npr. Lyondell Chemical (slika 2.6.). Različite jednofazne ODS-sustave razvile su tvrtke Lyondell Chemical, Petrostar, UOP i drugi. Lyondell Chemical su razvili jednofazni sustav uz TBHP [21]. Međutim, nedostatak ovog procesa je visoka cijena TBHP-a i obrada otpadnih voda s *terc*-butil-alkoholom. ENI-UOP (Ente Nazionale Idrocarburi i Universal Oil Products) razvili su proces autooksidacije sa zrakom i organskim peroksidom, koji se provodi u blagim reakcijskim uvjetima pri atmosferskom tlaku,  $T < 200$  °C i s malim vremenom zadržavanja, kako bi se izbjegle nepoželjne oksidacijske reakcije (formiranje ketona, aldehida i kiselina) i pretjerano korištenje hidroperoksida. U prvom stupnju procesa dibenzotiofen se oksidira u odgovarajući sulfon uz hidroperoksid te se nastali sulfoni odvajaju od dizelskog goriva adsorpcijom u drugom stupnju pri čemu se postiže sadržaj S < 10 mg kg<sup>-1</sup>.



**Slika 2.6.** Shematski prikaz oksidacijskog procesa tvrtke Lyondell Chemical [19]

Dvofazni sustav plin-kapljevina kod ODS-procesa uključuje oksidaciju naftne sirovine uz plinoviti oksidans [16]. Najčešće korišteni plinoviti oksidansi su zrak, ozon, kisik, dušikov dioksid i drugi plinovi. Među navedenim oksidansima kisik se pokazao najučinkovitijim u postizanju visokog stupnja desulfurizacije. ODS-proces s kisikom provodi se uz katalizator, najčešće na bazi kobalta, vanadija i magnezija ( $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  itd.). Jedan od nedostataka sustava je provedba procesa pri višim temperaturama koji iznose 100 – 300 °C.

Razmatrajući ODS-sustave prema broju faza, može se uočiti da svi sustavi imaju neke nedostatke. Primjerice, kod dvofaznog kapljevitoz sustava usporen prijenos povećava trajanje procesa, kod jednofaznog kapljevitoz sustava TBHP povećava trošak provedbe, a kod sustava plin-kapljevina visoka temperatura pooštrava procesne uvjete. Međutim, novija istraživanja ukazuju da se primjenom ultrazvuka i katalizatora za fazni prijenos tvari kod dvofaznog kapljevitoz sustava postiže visoki stupanj desulfurizacije u kratkom vremenu trajanja procesa. Tako, UAOD (sonokatalitički procesi) uz vodikov peroksid predstavljaju obećavajući smjer razvoja tehnologije za učinkovitu proizvodnju ultraniske razine sumpora u gorivu.

## **2.5 Primjena ultrazvuka i fenomena kavitacije u procesu ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije**

Reakcija oksidacije u procesu oksidacijske desulfurizacije provodi se u dvofaznom kapljevitoz sustavu zbog čega je potrebna dobra disperzija između dvije faze (uljne i polarne faze). Brzina uklanjanja sumpora ograničena je prijenosom tvari između faza pri čemu ultrazvučno zračenje znatno pridonosi učinkovitosti procesa zbog fenomena akustične kavitacije.

Ultrazvučni valovi potiču stvaranje, rast i kolaps kavitacijskih mjehurića prilikom čega se postižu ekstremni lokalni uvjeti kao što su visoka temperatura (~5000 K) i visoki tlak (do 10132500 Pa) što dovodi do stvaranja fine emulzije dviju faza. Ovakvi uvjeti olakšavaju prijenos tvari u procesu, čime se ubrzava reakcija oksidacije. Širenje ultrazvuka u mediju proizvodi sinusoidnu promjenu statičkog tlaka što dovodi do pojave kavitacije. Kavitacija se može definirati kao nukleacija, volumetrijsko osciliranje i implozivni raspad sitnih mjehurića plina ili pare nastalih kao posljedica djelovanja ultrazvučnog vala [22]. Trenutni implozijski kolaps mjehurića je adijabatski proces te temperatura i tlak unutar mjehurića dostižu izuzetno visoke vrijednosti (~5000 K i ~50 MPa) [23,24]. Kavitacija uzrokuje oslobađanje velike količine energije u mediju u vrlo malim vremenskim

intervalima (~50 ns) i vrlo malom prostoru (~100 nm) [22]. To omogućava intenzivniji prijenos tvari, a visoke lokalne temperature mogu poboljšati kinetiku procesa. Ultrazvuk, odnosno fenomen kavitacije, ima fizički i kemijski učinak na reakcijski sustav. Fizički je učinak vidljiv u stvaranju intenzivne lokalne konvekcije u mediju što poboljšava prijenos tvari u sustavu, a kemijski učinak uključuje nakupljanje vrlo reaktivnih radikala unutar kavitacijskog mjehurića. Raspad mjehurića odvija se u trenutku kada temperatura i tlak u mjehuriću dosegnu maksimum. Pri raspadu mjehurića nastali se radikali otpuštaju u medij i mogu potaknuti ili ubrzati kemijsku reakciju.

Ultrazvučno potpomognuta oksidacijska desulfurizacija (engl. *ultrasound assisted oxidative desulfurization*, UAOD) je nova metoda za uklanjanje sumpora iz naftnih goriva, pomoću koje se reakcija oksidacije može provesti brzo, sigurno i ekonomično. UAOD-proces se kao i ODS-proces provodi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku pri čemu se selektivno uklanja sumpor iz naftnih goriva. Istraživanje UAOD-procesa započelo je 1990. godine s vodikovim peroksidom u kiselim i bazičnim uvjetima.

### **2.5.1 Tehnološki razvoj procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije**

Prvi komercijalni UAOD-proces Sulphco razvijen je 1999. godine za desulfurizaciju tekućih naftnih goriva, sirove nafte i naftnih derivata. Sulphco je razvio tehnologiju sonokrekiranja koja se temelji na procesu ultrazvučno potpomognute oksidacijske desulfurizacije. U procesu se koriste visokoenergetski ultrazvučni valovi u kombinaciji s katalizatorom i oksidansom. Prema literaturi, proces Sulphco je isplativiji i energetski učinkovitiji od HDS-procesa [25]. Proces Sulphco odvija se pri temperaturi do 100 °C i niskom tlaku (140000 – 280000 Pa) uz vodikov peroksid, katalizator i katalizator za fazni prijelaz. Pomoću magnetostriktivnog pretvarača i sonde proizvode se ultrazvučni valovi valne duljine 40 – 120 μm na frekvenciji 18 – 20 kHz. U blagim procesnim uvjetima reakcija oksidacije se odvija tijekom 500 milisekundi ili manje [26]. Nakon što se sumporni spoj oksidira do sulfona, slijedi postupak gravitacijske separacije, adsorpcije ili ekstrakcije koje omogućavaju uklanjanje oksidiranih sumporovih spojeva.

### 2.5.2 Sulfonski otpad

Selektivnom oksidacijom tiofenskih sumporovih spojeva u ODS-procesu postiže se ultraniska razina sumpora u dizelu. Međutim, s proizvodnjom ULSD-a nastaje sulfonski otpad. Sulfonski se otpad javlja kod ODS-sustava s kapljevitim oksidansom gdje se sulfonski spojevi nalaze u otpadnom toku te ih je nužno obraditi prije ispuštanja toka u okoliš. Kod ODS-procesa uz plinoviti oksidans, sulfonski otpad ne zahtijeva naknadnu obradu već se može razgraditi daljnjom oksidacijom do sumporova dioksida ili trioksida. Tako je Shell international Research Maatchapij B.V. razvio proces u kojem se sulfoni mogu direktno razgraditi u sumporov dioksid katalitičkom oksidacijom s katalizatorom iz sedme skupine periodnog sustava [27]. Prema dostupnoj literaturi [16] može se ustanoviti da obradom 1000 tona sirovine ( $500 \text{ mg kg}^{-1}$  sumpora) nastaje približno jedna tona sulfonskog otpada. U literaturi [16] su predložene dvije metode obrade otpadnih tokova koje uključuju vraćanje otpadnog toka na HDS-proces i termičku razgradnju na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zbog znatnih energetske zahtjeva, odnosno troškova obrade sulfonskog otpada prethodnim metodama, istražuju i druge metode obrade poput razgradnje nastalih sulfona Fentonovim procesom uz ultrazvuk do benzojeve kiseline[28].

### 2.6 Primjena različitih oksidansa u provedbi procesa desulfurizacije

Razvoj i primjena procesa oksidacijske desulfurizacije zahtijeva odabir pogodnog oksidacijskog sredstva nužnog u prvom stupnju procesa oksidacijske desulfurizacije za učinkovitu konverziju u oksidirane produkte. Dodatkom selektivnog oksidansa moguće je odstraniti samu sulfonsku grupu, bez narušavanja aromatske strukture spoja, gdje su elektronski parovi kisika asimetrično raspoređeni. Izbor oksidansa prvenstveno se temelji na oksidacijskom potencijalu. Oksidansi elektrofilnom adicijom doniraju atome kisika sumporovim spojevima prisutnim u dizelu i pretvaraju sumporov spoj u odgovarajući sulfoksid (jedan atom kisika) ili sulfon (dva atoma kisika) [29]. U začetku istraživanja oksidacijske desulfurizacije korišteni su neperoksidni oksidansi, poput dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}/\text{NO}_2$ ), *terc*-butil-hipoklorita i rutenijeva(VIII)oksida ( $\text{RuO}_4$ ) [30]. Međutim, istraživanja s dušičnom kiselinom i dušikovim oksidima su pokazala da nitrirani aromati nemaju visoke cetanske brojeve te je reakcija oksidacije i uz dodatak katalizatora dugotrajna [31].

Istovremeno, rutenijev(VIII)oksid pokazao se toksičnim [32], a štetan *tert*-butil-hipoklorit zamijenjen je drugim organskim peroksidom, odnosno TBHP-om. Posljednjih se godina u većini istraživanja oksidacijske desulfurizacije kao oksidans koristi vodikov peroksid, *tert*-butil-hidroperoksid, peroksikiseline i kisik [33]. Odabir oksidansa utječe na procesne uvjete, odnosno provedbu i isplativost procesa. Vodikov peroksid je poželjan oksidans jer je ekonomičan i kao nusprodukt reakcije nastaje voda. Međutim ODS-proces s vodikovim peroksidom ograničen je na provođenje procesa u šaržnom reaktoru. Osim toga, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nije topljiv u gorivu pa kod ovakvog dvofaznog sustava postoji otežan prijenos tvari. U nedavno publiciranom radu, Zhang i sur. su objavili da se oksidacijskom desulfurizacijom s vodikovim peroksidom uz primjenu katalizatora na bazi volframa postiže približno 100 %-tna konverzija DBT-a pri 60 °C u 30 minuta [34].

TBHP-a je organski peroksid topiv u gorivu, ali je skuplji i pri oksidaciji do sulfona nastaje štetan nusprodukt *tert*-butanol. Primjenu TBHP istraživali su Wang i sur. [35] pri čemu je uz Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator provedena oksidacija sumporovih spojeva prisutnih u kerozinu pri 110 °C, s masenom prostornom brzinom (engl. *weight hourly space velocity*, WHSV) 60 h<sup>-1</sup> i pri molarnom omjeru oksidans/sumpor O/S = 1,5. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da nakon reakcije oksidacije preostaju 4-MDBT i 4,6-DMBT koji se teško desulfuriziraju [35].

Učinkovita oksidacija tiofenskih spojeva, prema literaturnim podacima, moguća je i primjenom organskih peroksikiselina [36]. Organske peroksikiseline su skupina vrlo snažnih oksidansa koje se proizvode *in situ*, reakcijom vodikova peroksida i karboksilnih kiselina, najčešće mravlje i octene kiseline. U početnim istraživanjima ODS, reakcija oksidacije provodila se bez katalizatora pri čemu se koristila znatna količina oksidansa i proces nije bio ekonomski isplativ. Stoga se u novijim istraživanjima uz peroksikiselinu koriste katalizatori, najčešće soli prijelaznih metala koji mogu stvarati radikale. Nastali radikali vrlo su aktivni spojevi koji imaju visoki oksidacijski potencijal [37].

Osim navedenih oksidansa i molekularni se kisik koristi kao oksidans zbog toga što je dostupan, jeftin, ne zagađuje okoliš i nije jako korozivan. Sukladno tome provedena su istraživanja s molekularnim kisikom koja uključuju različite sustave oksidans/katalizator kao što su O<sub>2</sub>/aldehid/kobalt, O<sub>2</sub>/FePc(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> i druge [38].

## 2.6.1 Peroksidni oksidansi

Peroksidi mogu imati različite strukture i razgrađivati se na različitim temperaturama pri čemu se stvaraju slobodni radikali koji mogu ubrzati reakciju. Uz poželjne radikale nastaju i nusprodukti koji se moraju obraditi zajedno sa sulfonima u otpadnom toku. U skladu s tim, potrebno je poznavati svojstva peroksida kako bi se izabrao najprikladniji, a korisne smjernice za odabir su aktivni sadržaj kisika, cijena i produkti raspada peroksida. Aktivni sadržaj kisika predstavlja količinu proizvedenih slobodnih radikala peroksida, a izražava se u postotcima.

### 2.6.1.1 Organski peroksidi

Organski peroksidi sadrže bivalentnu -O-O- strukturu i mogu se smatrati derivatima vodikova peroksida, gdje su jedan ili oba vodikova atoma zamijenjeni organskim radikalima. Organski peroksidi mogu biti hidroperoksidi, dialkilperoksidi, peroksieteri, diacilperoksidi, peroksi-ketali, keton-peroksidi (tablica 2.2.). Raspad organskih peroksida je egzotermna reakcija koja se odvija kao posljedica zagrijavanja, dodira s nečistoćama, trenja ili udara u sustavu. U industriji se najčešće koriste kao inicijatori, očvršćivači i umreživala [39].

**Tablica 2.2.** Klasifikacija organskih peroksida po strukturi te njihovi karakteristični predstavnici [39]

Klasifikacija strukture	Najznačajniji predstavnici
Hidroperoksid	<i>tert</i> -butil-hidroperoksid (TBHP) kumen-hidroperoksid(CHP) <i>t</i> -heksil-hidroperoksid (THHP)
Dialkilperoksid	di- <i>tert</i> -butil-peroksid(DTBP) 2,5-dimetil-2,5-bis( <i>tert</i> -butilperoksi)heksan-3(DMTB)
Peroksieter	<i>tert</i> -butil-peroksilaurat (TBPL)
Diacilperoksid	lauroil-peroksid (LPO)
Peroksi-ketal	1,1-bis( <i>tert</i> -butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan (TBPC)
Keton-peroksid	Metil-etil-keton-peroksid

U istraživanjima oksidacijske desulfurizacije kao oksidans se koristi *tert*-butil-hidroperoksid ( $C_4H_{10}O_2$ ) koji pripada skupini organskih peroksida. TBHP je zapaljiva, toksična, bezbojna tekućina s izrazito oksidirajućim djelovanjem pri čemu količina aktivnog kisika iznosi 12,25 – 14,20 % što je manje u usporedbi s vodikovim peroksidom (47 %) [40]. Prednost uporabe sustava s organskim peroksidom je jednostavna izvedba reaktora i mogućnost provođenja procesa u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora. Učinkovitost TBHP-a je mnogo veća od vodikova peroksida jer je TBHP topiv u gorivu te miješanjem s gorivom daje jednofazni kapljevinski sustav. Reakcija oksidacije stoga kraće traje i moguća je obrada veće količine goriva što pridonosi učinkovitosti procesa, dok je nedostatak cijena TBHP-a, potreba za korištenjem skupljih heterogenih katalizatora što opet pridonosi ekonomskom opterećenju procesa [12]. Međutim, najvećim nedostatkom u primjeni TBHP-a smatra se zbrinjavanje otpada koji sadrži *tert*-butanol [41]. Raspad *tert*-butil-hidroperoksida se može prikazati jednadžbom (2.1.):



### 2.6.1.2 Anioni superoksida

Superoksidi (hiperoksidi) su kemijski spojevi koji sadrže kisik sa stupnjem oksidacije -1/2. Tvore ih teži alkalijski elementi (K, Rb i Cs), a najpoznatiji je kalijev superoksid ( $KO_2$ ). Mnoge vrste superoksida su stabilne bez prisutnosti vode, a nakon reakcije s vodom dolazi do stvaranja kisika, vodikova peroksida i hidroksidnog iona prema kemijskoj reakciji (2.2.):



Stabilnost superoksida ovisi o elektropozitivnosti metalnog kationa koja se u periodnom sustavu smanjuje po periodu udesno, a povećava po skupini nadolje. Prema tome, alkalijski metali veće atomske mase imaju veću stabilnost svog superoksida što povećava količinu nastalog slobodnog kisika. Aktivni sadržaj kisika za kalijev superoksid iznosi 45 % [42, 43]. Superoksidi se od nedavno koriste kao oksidansi za proces oksidacijske desulfurizacije, iako se već od 1980-ih u literaturi navode kemijske reakcije superoksida i organskih sumporovih spojeva poput reakcija oksidacije tiola i alkil-disulfida [44], zatim reakcija oksidacije složenijih sumporovih spojeva poput tioamida i drugih organskih spojeva [45].



### 2.6.1.3 Vodikov peroksid

Vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se često naziva „zelenim“ reagensom jer nema negativan utjecaj na okoliš. Čisti vodikov peroksid je blijedo plava do bezbojna tekućina s gustoćom većom od vode. Vodikov peroksid, strukturne formule H-O-O-H, zbog velike aktivnosti i oksidacijskog potencijala brzo reagira u kemijskim reakcijama te se najčešće miješa s vodom u raznim omjerima jer lako otpušta kisik pa djeluje kao jaki oksidans pri čemu tvori bezbojnu otopinu. U većini istraživanja koristi se 30 %-tna otopina vodikova peroksida [46]. Vodikov peroksid je poželjan oksidans za ODS-proces zbog velike količine aktivnog kisika po jedinici mase (47 %), manje korozivnosti i velike ekonomske prihvatljivosti. Razgradnja vodikova peroksida nema negativan utjecaj na okoliš jer se vodikov peroksid razlaže na vodu i kisik (2.3.):



Međutim, općenito su reakcije s  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako spore i ubrzavaju se dodatkom katalizatora u sustav [18]. Istraživanja su usmjerena na razvoj procesa s katalizatorom izrazito velike aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti kako bi se postiglo veće iskorištenje procesa. Oksidacija vodikovim peroksidom temelji se na korištenju velikog broja čvrstih redoks-katalizatora: Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag, Au, Re i karboksilnih kiselina [18]. Također, kako bi se postigla učinkovita oksidacija sumporovih spojeva prisutnih u gorivu, uz vodikov se peroksid može koristiti i svjetlosno zračenje koje pobuđuje sumporove spojeve.

Najčešća istraživanja ODS i UAOD-procesa s  $\text{H}_2\text{O}_2$  su uz karboksilne kiseline te polioksometalne katalizatore poput fosfovolframove kiseline [47, 48]. Vodikov peroksid se ne miješa s uljnim frakcijama te se može lako ukloniti nakon procesa što predstavlja prednost, ali smatra se i glavnim nedostatkom. Prisutnost dvofaznog sustava u kojem je jedna faza uljna sa sumporovim spojevima, a druga polarna u kojoj je otopljen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , znatno usporava reakciju zbog otpora prijenosu tvari na granici faza te ograničava proces na korištenje šaržnog reaktora što smanjuje mogućnost tretiranja veće količine goriva [18]. Najčešće korišteni katalizatori su karboksilne kiseline, polioksometalati i zeoliti.

Procesi oksidacijske desulfurizacije s vodikovim peroksidom kao oksidansom mogu se podijeliti prema odabiru katalizatora u procesu na slijedeće sustave:  $\text{H}_2\text{O}_2$ /karboksilna kiselina,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /polioksometalati,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Ti-zeolit i ostale.

## 2.7 Katalizatori u procesima oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije.

Prema literaturi, najčešće korišteni katalizatori u ODS i UAOD-procesu s vodikovim peroksidom su: aldehidi, karboksilne kiseline, poliokso-metalati na bazi volframa ili molbidenata, soli prijelaznih metala, Ti-zeoliti, soli Fe(III) i ostali katalizatori [16, 18].

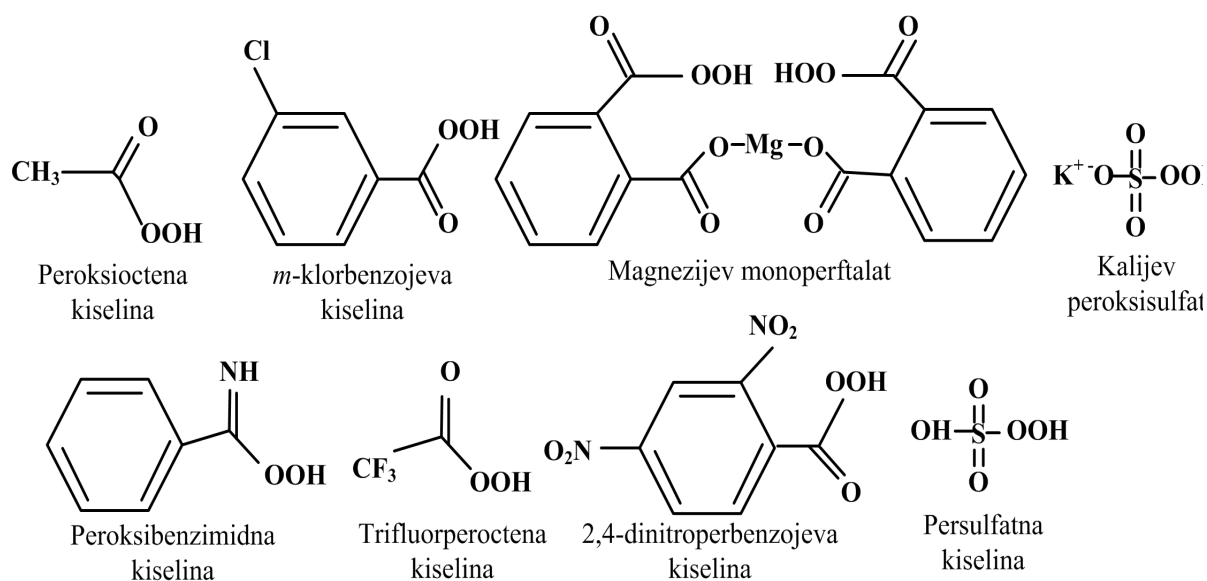
### 2.7.1 Karboksilne kiseline

Karboksilne kiseline (mravlja i octena kiselina) vrlo se često koriste kao katalizatori u procesu oksidacijske desulfurizacije. U reakciji s vodikovim peroksidom tvore perkiseline *in situ*, koje su snažni oksidansi [49]. Prema literaturi, pretpostavlja se da su perkiseline najzaslužnije za selektivnu oksidaciju organskih sumporovih spojeva, učinkovitost procesa i povećanje brzine reakcije oksidacije [35, 50].

Peroksimravlja kiselina rijetko se koristi u istraživanju ODS i UAOD-procesa jer se reakcije provode pri blago povišenoj temperaturi, a autori Albayrak i Gurkaynak su 2012. pokazali da se peroksimravlja kiselina s povećanjem temperature raspada na ugljikov dioksid i vodu [51].

#### 2.7.1.1 Perkiseline

Perkiseline ili peroksikiseline su kiseline s –OOH skupinom, a dijele se na anorganske i organske ovisno o podrijetlu. Pokazuju elektrofilna svojstva i najbolje reagiraju s elektronski bogatim tvarima, a aktivnost perkiseline kao oksidansa temelji se na jakosti kiseline od koje nastaje. Industrijski su najznačajnije (slika 2.7.) trifluorperoctena, 2,4-dinitroperbenzojeva, peroctena i *m*-klorperbenzojeva kiselina (MCPBA). Ostale manje značajne peroksikiseline su peroksimonosumporna, peroksidisumporna kiselina ( $H_2O_5S$  i  $H_2O_8S_2$ ), kalijev peroksimonosulfat ( $KHSO_5$ ), natrijev perkarbonat ( $NaOOC(O)ONa$ ) i soli perborove kiseline (natrij perborati). Perkiseline koje nisu komercijalno dostupne pripremaju se reakcijom kiselinskog klorida ili anhidrida visoke čistoće i vodikova peroksida.



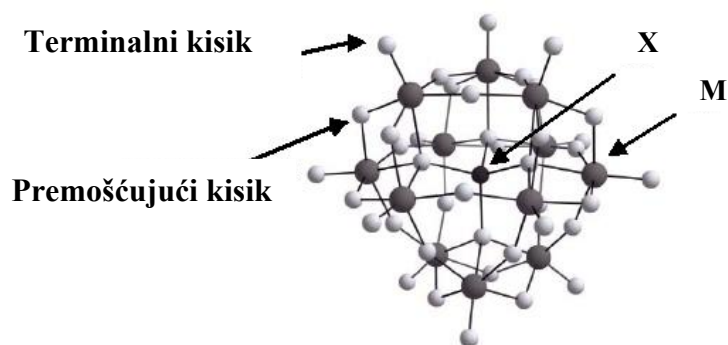
**Slika 2.7.** Industrijski važnije peroksikiseline

S ekonomskog i ekološkog gledišta peroksikiseline su poželjni oksidansi, jer tijekom oksidacije s peroksikiselinama ne nastaje štetan nusprodukt [52]. Najveći broj perkarboksilnih kiselina koristi se u industriji u tri vrste reakcija, među kojima su oksidacija alkena do epoksida, Baeyer-Villigerova oksidacija i oksidacija heteroatoma u okside koja uključuje oksidaciju amina u amin-oksido, oksidaciju sulfida do sulfoksida i sulfona, oksidaciju selenida do selenoksida i oksidaciju fosfina do fosfin-oksida.

### 2.7.2 Polioksometalati

Općenito, polioksometalati (POM) se upotrebljavaju kao katalizatori u industriji zbog izuzetnih redoks- i kiselinsko-baznih svojstava te termičke stabilnosti i strukturne raznolikosti. Svojstva polioksometalata temelje se na stabilnoj strukturi molekule koja sadrži više od četiri metalna centra gdje, osim kisikovih atoma, mogu biti vezani različiti heteroatomi. Poznatih heteroatoma je više od 60, ali najčešće se koriste vanadij, niobij, tantal, volfram i molibden jer posjeduju visoka oksidacijska stanja [53]. Tako se, ovisno o vrsti heteroatoma, polioksometalati dijele na izopolianione i heteropolianione [53]. Stabilnosti polioksometalata doprinosi stvaranje dvostruke veze metala s terminalnim kisikovim atomima  $p\pi-d\pi$ -interakcijom. Polioksometalati su jaka oksidacijska sredstva jer posjeduju premošćujući i terminalni kisikov atom.

U strukturi se razlikuju tri vrste veza metal – kisik: dvostruka M=O veza (terminalni kisik), jednostruka M-O veza (kisik u središtu tetraedra) i premošćujuća M-O-M veza (premošćujući kisik). Svaki metalni ion koji ima praznu dxy-orbitalu može primiti kisik, odnosno svaki metalni centar ima jedan terminalni kisikov atom, što doprinosi oksidacijskom potencijalu. U unutrašnjosti strukture prisutna je jaka bazičnost koja potječe od kisika smještenog u centru tetraedra metalnih iona. Nadalje, jaka polarizacija M=O veze je uzrok velike kiselosti ( $pK_a \sim 0 - 2$ ) jer je pozitivni dio dipola orijentiran prema vanjskoj strani polioksometalata i sprječava vezanje protona na kisik. Daljnja podjela polioksometalata može se postaviti prema razlici u strukturi; strukture su Kegginova, Lindqvistova i Wells-Dawsonova [53]. Postoje različiti izomerni oblici strukture Kegginova tipa, a njihovo nastajanje ovisno je o pH otopine [53]. Najčešće se u ODS-procesu koriste  $\beta$ - i  $\gamma$ -izomeri strukture Kegginova tipa opće formule  $[XM_{12}O_{40}]^n$ , koji su građeni od četiri strukturne jedinice  $M_3O_{13}$  spojene preko bridova, a nastaju rotacijom jedne, odnosno dvije jedinice za  $60^\circ$  oko osi trećeg reda  $\alpha$ -izomera (slika 2.8.). Nadalje, osim jakog oksidacijskog potencijala i stabilnosti, prednost ovih katalizatora je dobra ili umjerena topljivost u vodi [53].



**Slika 2.8.** Prikaz strukture Kegginova tipa i položaja terminalnog i premošćujućeg kisika [53]

Prema literaturi, polioksometaltni ioni u prisutnosti vodikovog peroksida stvaraju polioksoperokso-spojeve [46,54,55]. Anioni polioksometalata mogu prenijeti kisik iz neoksidiranog spoja u željeni oksidirani spoj procesom selektivne oksidacije [56]. Primjerice, aktivan perokso-polioksometaltni spoj može se formirati interakcijom između polioksometaltnog aniona i vodikova peroksida i taj aktivni spoj lako prelazi u organsku fazu uz pomoć površinski aktivne tvari. Polioksometalati su termički relativno stabilni spojevi naspram ostalih katalizatora prijelaznih metala što je poželjno, jer se proces odvija pri blago povišenoj temperaturi.

Osim toga, polioksometalatne kiseline imaju visoku Brönstedovu kiselost. Tako, Brönstedova kiselost POM-a može biti za nekoliko redova veličine veća od kiselosti, primjerice, sumporne kiseline.

Za najpoznatije POM-kiseline Brönstedova kiselost opada sljedećim redoslijedom:  $H_3PW_{12}O_{40} > H_4PVW_{11}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$  [57]. Utjecaj različitih katalizatora koji imaju strukturu Kegginova tipa istražen je u procesu oksidacijske desulfurizacije, odnosno reakciji oksidacije benzotiofena (tablica 2.3.) [58]. U istraživanju je sintetiziran niz heteropolianionskih katalizatora koji su korišteni u ODS-procesu, a rezultati dobiveni primjenom različitih analitičkih metoda pokazuju da u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature od 30 °C s vodikovim peroksidom kao oksidansom struktura katalizatora ima znatan utjecaj na konverziju benzotiofena. Tako, katalizator s netaknutom Kegginovom strukturom  $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]H_2[PW_{12}O_{40}]$  ( $PW_{12}$ ) ne omogućuje oksidaciju benzotiofena. U istim uvjetima katalizatori u čiju je strukturu ugrađen metal,  $PW_{11}M$  ( $M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni$  i  $Cu$ ) pokazuju malu aktivnost u reakciji oksidacije, pri čemu je konverzija BT iznosila manje od 15 %. Nasuprot tome, katalizator s nepotpunom Kegginovom strukturom (engl. *mono-lacunary Keggin-structure*) pokazao se vrlo učinkovitim jer je njegovom primjenom, pri istim uvjetima, postignuta 98 %-tna konverzija BT-a [58].

**Tablica 2.3.** Konverzija BT postignuta primjenom različitih katalizatora. Reakcijski uvjeti :  $T = 30$  °C, BT ( $c_S = 1000$  mg  $kg^{-1}$ );  $H_2O_2/BT = 3/1$  [58]

Katalizator	Konverzija BT-a, %
$PW_{11}$	98
$PW_{12}$	0
$PW_{11}Ti$	14
$PW_{11}Mn$	1
$PW_{11}Fe$	13
$PW_{11}Co$	3
$PW_{11}Ni$	1
$PW_{11}Cu$	3

Naime, katalizator  $PW_{11}$  s nepotpunom strukturom u reakciji s vodikovim peroksidom lako prelazi u polioksoperoskometalat. Nastali je spoj katalitički aktivan u reakciji oksidacije benzotiofena. Nasuprot tome, katalizatori s prijelaznim metalom (Ti, Mn, Fe, Co, Ni i Cu) imaju blokiranu aktivnost.

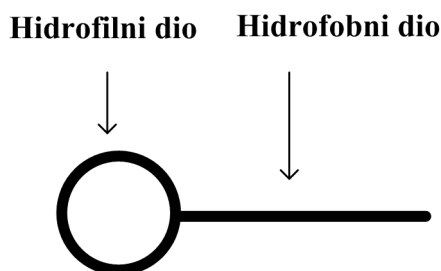
Do toga dolazi jer metal ispunjava šupljinu nastalu eliminacijom dijela strukture te posljedično katalizatori teško prelaze u katalitički aktivan oblik potreban za provedbu reakcije. Isto tako, čvrsta veza između metala i šupljine kod katalizatora  $PW_{12}$  negativno djeluje na njegovu aktivnost. Zaključak ovog istraživanja ukazuje na važnost daljnjeg istraživanja reakcijskog mehanizma između katalizatora nepotpune Kegginove strukture i komponenata koje sadrže sumpor, tijekom procesa desulfurizacije naftnih goriva [58]. U istraživanju koje su proveli M. Te i sur. [59] provedeno je ispitivanje reaktivnosti supstituiranih DBT-a (dibenzotiofen, 4-metildibenzotiofen i 4,6-dimetildibenzotiofen) u sustavima polioksometalati/ $H_2O_2$  i mravlja kiselina/ $H_2O_2$ . Prema rezultatima eksperimenata uspoređena je aktivnost ovih spojeva u reakciji oksidacije što je ključni korak u procesu oksidacijske desulfurizacije [59]. Spektroskopskom analizom utvrđene su strukture tih spojeva iz čega se moglo zaključiti da su fosfovolframove i fosfomolibdenske komponente zapravo katalitički prekursori, a aktivne vrste su upravo polioksoperokso-kompleksi.

Rezultati istraživanja pokazuju da su fosfovolframovi kompleksi puno aktivnije katalitičke tvari od molibdenskih i silicijevih, jer u ovim reakcijama različita aktivnost komponenata nije posljedica Kegginove strukture, već je definirana oksidacijskim svojstvima spojeva u aktivnom poliperokso-obliku koji nastaje u prisutnosti vodikova peroksida. Time se može objasniti zašto su upravo fosfovolframove komponente najreaktivnije, budući da je poznato da stvaraju najreaktivnije i najstabilnije spojeve [59].

Fosfovolframova kiselina (HPW) ima molekulsku formulu  $H_3PW_{12}O_{40}$  i strukturu Kegginova tipa, a zbog svoje velike kiselosti i termičke stabilnosti često se koristi kao katalizator u ODS i UAOD-procesu pri čemu se može koristiti otopljena kao homogeni katalizator ili pričvršćena na čvrstoj podlozi kao heterogeni katalizator.

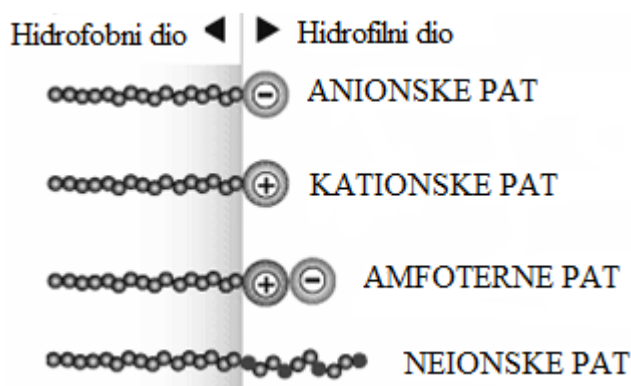
## 2.8 Katalizatori za fazni prijelaz

U ODS i UAOD-sustavu s vodikovim peroksidom katalizatori za fazni prijelaz olakšavaju prijelaz tvari iz jedne faze u drugu što utječe na brzinu reakcije oksidacije. Vodikov peroksid se ne može otopiti u uljnoj fazi i djeluje samo na granici polarne i uljne faze što smanjuje brzinu reakcije i povećava količinu oksidansa potrebnog za potpunu oksidaciju. Kako bi se povećala brzina reakcije oksidacije s vodikovim peroksidom u procesu oksidacijske desulfurizacije, kao katalizatori za fazni prijelaz (engl. *phase transfer agents*, PTA) koriste se kvarterne amonijeve soli (engl. *quaternary ammonium salts*, QAS) iz skupine kationskih tenzida. Kvarterne amonijeve soli imaju sposobnost prenijeti anion oksida iz polarne u organsku fazu. Djelovanje im je vidljivo kroz smanjenje napetosti površine između faza. Općenito, površinski aktivne tvari ili tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela (slika 2.9.). Za tenzide glava je hidrofilna, tj. sklona vodi, a rep je u pravilu dugački ugljikovodični lanac (najčešće 8 – 20 ugljikovih atoma) i hidrofoban je, odnosno odbija vodu [60].



**Slika 2.9.** Grafički prikaz molekule površinski aktivne tvari [ 61]

Molekulska struktura, svojstvo adsorpcije (tendencija molekula tenzida da se skupljaju na granici dviju faza) i molekulsko samoudruživanje (formiranje tzv. micela, dvosloja i tekućih kristala) omogućuju najrazličitiju primjenu površinski aktivnih tvari (PAT) ili tenzida u industriji. PAT se mogu klasificirati na mnogo načina, a jedna od najčešćih klasifikacija je podjela prema njihovoj primjeni na emulgatore, pjenila, močila, sredstva za dispergiranje i slično [60]. Prema vrsti hidrofilne grupe PAT se mogu podijeliti na anionske (hidrofilna grupa je nosilac negativnog naboja koji može potjecati od karboksilne, sulfatne, sulfonatne ili fosfatne skupine), kationske (hidrofilna grupa je pozitivno nabijena, a po kemijskom sastavu to su najčešće amonijeve kvarterne soli, esterkvati i alkilamini), amfoterne (molekula sadrži anionsku i kationsku grupu) i neionske PAT (hidrofilni dio nije nabijen pri čemu površinski aktivne tvari, uglavnom etoksilati, ne ioniziraju u vodi i manje su osjetljivi na elektrolite) (slika 2.10.) [61].



**Slika 2.10.** Podjela PAT obzirom na vrstu hidrofilnih grupa [61]

PAT se koriste u dvofaznim ODS i UAOD-sustavima zbog toga jer snižavaju površinsku napetost u sustavu [61, 62] koja je izražena kod faznih granica u sustavima kapljevina-plin i kapljevina-kapljevina. Površinska se napetost definira kao kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos, a jedinica za napetost površine po SI  $\text{N m}^{-1}$ . Dakle, ukoliko se u određeni sustav dodaju površinski aktivne tvari, površinska će se napetost znatno mijenjati, odnosno smanjivati s povećanjem koncentracije tenzida. S obzirom na vrste tenzida treba naglasiti da sve PAT ne utječu jednako na površinsku napetost te se u ODS i UAOD-procesima najviše koriste kationski tenzidi [62–64].

### 2.8.1 Kationski tenzidi

Kationski tenzidi (engl. *cationic surfactants*, CS) su PAT s jednom ili više funkcionalnih grupa koje u vodenim otopinama ioniziraju i stvaraju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione [65]. Predstavljaju samo 5 – 6 % od ukupno proizvedenih tenzida. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, dobro podnose promjene pH, ali zadržavaju toksičnost čak i pri malim koncentracijama. Pokazuju antimikrobna, baktericidna, antikorozijska i antistatička svojstva te lako stvaraju emulzije zbog čega se koriste u industrijskim, dezinfekcijskim, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, sredstvima za suzbijanje plijesni te sredstvima za čišćenje [60]. Po kemijskom su sastavu uglavnom kvarterne amonijeve soli, alkilamini i esterkvati. Razgradnja kationskih kvarternih amonijeve tenzida ovisi o njihovom sastavu i spojevi s jednim linearnim alkilnim lancem vezanim na atom dušika razgrađuju se brže od onih koji imaju dva, odnosno tri lanca.

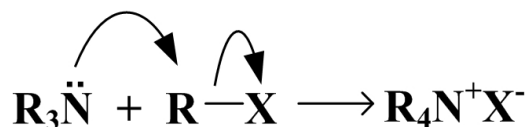


Tako se PAT koje sadrže piridinijevu komponentu znatno sporije biorazgrađuju od odgovarajućih trimetilamonijevih spojeva, dok se imidazolinski spojevi razgrađuju brzo [60].

### 2.8.1.1 Kvarterni amonijevi spojevi

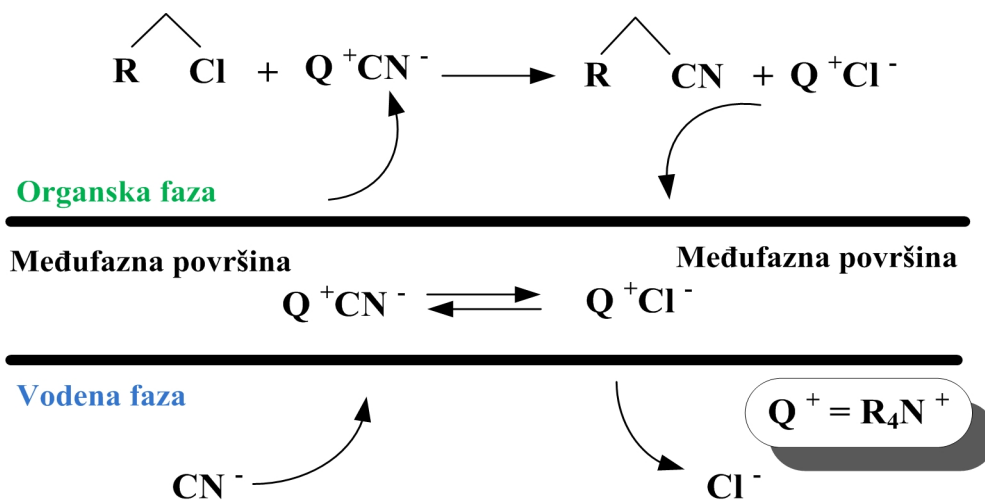
Kvarterni amonijevi spojevi koriste se kao katalizatori koji omogućuju u heterogenom sustavu fazni prijenos reaktanta iz polarne faze u uljnu fazu u kojoj se odvija reakcija oksidacije. Ionski su reaktanti topljivi u polarnoj fazi, a netopljivi u uljnoj fazi, osim ako nije prisutna PAT. Zbog toga se u oksidacijskim reakcijama odsumporavanja s  $\text{H}_2\text{O}_2$  koriste PAT iz grupe kvarternih amonijevih soli [63].

Kvarterni amonijevi spojevi su organski spojevi opće formule  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$ , gdje X predstavlja atom halogenog elementa, a R alkilne grupe kojima su zamijenjena sva četiri vodika na amonijevu ionu [61]. Nastaju reakcijom alkiliranja, odnosno reakcijom tercijarnih amina s alkil-halogenidima prema mehanizmu prikazanom na slici 2.11.



Slika 2.11. Mehanizam reakcije alkiliranja tercijarnih amina [66]

Reakcija faznog prijenosa u prisutnosti katalizatora odvija se u najmanje dva koraka. Prvi korak je unutarnja (engl. *intrinsic*) reakcija, odnosno organska reakcija u kojoj dolazi do zamjene iona, a drugi korak je sam prijenos tvari. Ukoliko prevladava prvi korak radi se o ekstrakcijskom mehanizmu, a ukoliko prevladava drugi korak, govori se o međupovršinskom mehanizmu (slika 2.12.) [67].



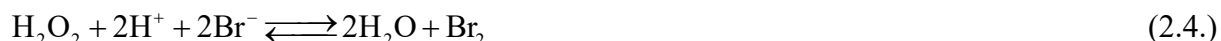
Slika 2.12. Mehanizam djelovanja PAT u dvofanom sustavu [67]

U prvom koraku anion koji se nalazi u otopini mora biti dovoljno reaktivan da bi sama reakcija u organskoj fazi bila moguća [67]. Uzroci male reaktivnosti najčešće su velika energija međudjelovanja dva iona i mali ionski radijusi zbog kojih nastaje čvrsta veza u spoju, pa prema tome, aktivirajući učinak u prvom koraku postaje jači kako se povećava kationski polumjer kvarterne soli. Na prijenos tvari koji slijedi u drugom koraku utječe više faktora, a jedan od važnijih je međufazna površina čije povećanje povoljno utječe na proces prijenosa tvari. Međufazna površina ovisi o površinskoj napetosti, prisutnosti površinski aktivnih tvari i intenzitetu miješanja. Veća površinska napetost doprinosi smanjenju međufazne površine, dok s druge strane prisutnost površinski aktivnih tvari povećava međufaznu površinu. Pri malim brzinama miješanja međufazna se površina mijenja s kvadratom brzine miješanja te se veći intenzitet miješanja može postići primjenom ultrazvuka [67].

Drugi faktor koji utječe na prijenos tvari je priroda samog aniona pa će se tako veliki, slabo hidratizirani anioni ili organski anioni lako prenositi, dok će prijenos malih hidratiziranih aniona kao što su fluoridi ili hidrati biti otežan. Na prijenos tvari također utječe i struktura kvarternih kationa katalizatora, pa tako s povećanjem alkilnih grupa prijenos postaje sporiji, dok se korištenjem asimetričnih kationa pospješuje kontakt između centralnog atoma u kationu i međufazne površine [67].

Tako će ukupna brzina reakcije faznog prijenosa ovisiti o brzini miješanja, koncentraciji vode i odabiru organskog otapala. Brzina miješanja mora biti dovoljno velika da ne utječe na ukupnu brzinu reakcije, koncentracija vode mora biti dovoljna da se omogući optimalna hidratacija iona, a odabir organskog otapala je važan jer sastav otapala može utjecati na smjer reakcije i može utjecati na površinsku napetost o kojoj ovisi prijenos tvari. Većina kvarternih amonijevih spojeva raspada se pri višim temperaturama pa temperatura ima velik utjecaj na prvi korak reakcije. Osim toga, dodatak alkohola može ubrzati prijenos hidroksidnog aniona. Navedeni faktori mogu različito utjecati na pojedine reakcije, stoga je važno poznavati reakcijske uvjete i odabrati odgovarajuću kvarternu amonijevu sol. Odabir odgovarajuće PAT je važan jer utječe na brzinu prijenosa, stabilnost, selektivnost i površinsku aktivnost. Prema literaturi [68–70], za ODS i UAOD proces koriste se tetraoktilamonijev bromid (TOAB), tetraoktilamonijev fluorid (TOAF), tetrabutilamonijev bromid (TBAB), metiltributilamonijev klorid (MBAC), tetrametilamonijev fluorid (TMAF) te krunski eteri. Prema literaturnim podacima učinkovitost oksidacije uz 18-kruna-6-eter doseže maksimalno 70 %, a dok se uz TOAF postiže od 90 do 98 %-tna učinkovitost [42]. Stoga je odabir katalizatora za fazni prijelaz važan korak u razvoju učinkovitog ODS i UAOD-procesa. [46].

Prema literaturi u istraživanjima UAOD i ODS-procesa češće se koristi tetrabutilamonijev bromid od tetraoktilamonijeva fluorida [68–70]. U provedenom istraživanju [42] UAOD-procesa u sustavu s vodikovim peroksidom i tetraoktilamonijevim bromidom postignuta je velika učinkovitost procesa, ali je nakon procesa opažena potreba za obradom bromiranih nusprodukata iz otpadnog toka. Naime, reakcijom oksidacije s vodikovim peroksidom uz kiseli katalizator oksidira se bromidni ion iz kvarterne amonijeve soli u brom. Oksidacija bromidnog iona u brom prikazuje se reakcijom (2.4.):



Iako je opaženo da tetrabutilamonijev bromid ima bolji oksidacijski katalitički učinak od tetraoktilamonijeva fluorida, u reakciji oksidacije s tetraoktilamonijevim fluoridom ne nastaju neželjeni nusprodukti. Prema literaturnim podacima standardnih elektrodnih potencijala halogenih elemenata (tablica 2.4.) vidljivo je da brom ima najniži elektrodni potencijal pa će se reakcija oksidacije bromidnog iona u brom u kiseloj otopini odvijati spontano. S druge strane, ion fluorida ne može lako oksidirati u fluor jer ta reakcija ima viši standardni elektronski potencijal od reakcije raspada vodikova peroksida, pa se prema tome spontano odvija reakcija raspada vodikova peroksida, dok se fluoridni ion ne mijenja i ostaje u vodenoj otopini u ionskom obliku pri čemu ne mogu nastati nikakvi nusprodukti.

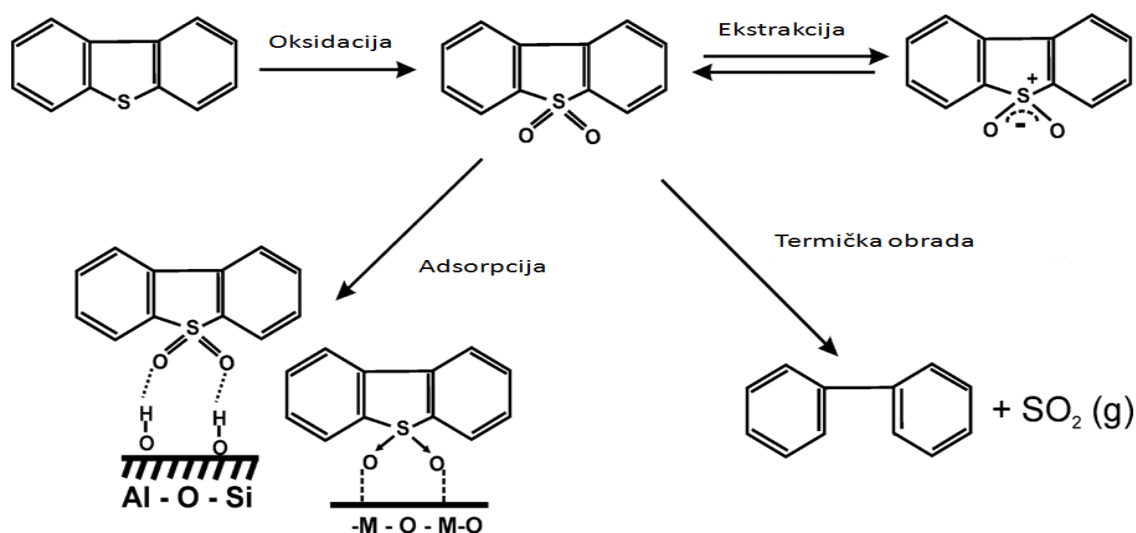
**Tablica 2.4.** Standardni elektrodni potencijali halogenih elemenata [42]

Reakcija	Elektrodni potencijal, V
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	+2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,76
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+1,36
$\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	+1,09

Sukladno svim opažanjima i odabir odgovarajuće kationske PAT utječe na provedbu i ekonomičnost procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije.

## 2.9 Izbor separacijske metode

Reakcijsko-separacijski procesi koriste se kako bi se proizvelo „ultračisto“ gorivo s niskim sadržajem sumpora. Tako je u procesu oksidacijske desulfurizacije drugi korak razdvajanje/uklanjanje sulfona iz oksidiranog goriva [16]. Sulfoni se mogu lako odvojiti u desulfurizacijskom slijedu ekstrakcijom, adsorpcijom i destilacijom (slika 2.13.). Kombinacija oksidacije i adsorpcije na katalizatoru je metoda koja ima velik potencijal za daljnju primjenu u industriji jer je pogodna za uklanjanje manje reaktivnih sumporovih spojeva otpornih na visoke temperature i u procesu može se koristiti reaktor u kontinuiranom radu [16]. Neke moguće prepreke u procesu su niska oksidacijska aktivnost i selektivnost za sumporove spojeve prisutne u gorivima, teško uklanjanje i regeneracija katalizatora nakon reakcije i niska iskoristivost oksidansa. Kod UAOD i ODS-procesa za odvajanje sulfona uz adsorpciju i ekstrakciju može se koristiti i destilacija, tako su Aida i sur. 1993. proveli istraživanje oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/mravlja kiselina s destilacijom kao separacijskom metodom [71]. Nedostatak istraživanja je provedba procesa pri visokim temperaturama koje nisu uobičajene za ODS-proces i nije dovoljno istražen učinak visokih temperatura na karakteristike dizelskog goriva. S obzirom na prethodno navedeno, većina se istraživanja provodi uz ekstrakciju jer uspješno uklanja sumporove spojeve uz manje nedostatke [72].



Slika 2.13. Reakcijska shema separacijskih procesa pri ODS [16]

### 2.9.1 Ekstrakcija kapljevina-kapljevina

Ekstrakcija kapljevina-kapljevina je separacijski proces pri kojem se kapljevita smjesa razdvaja u kontaktu sa sekundarnim otapalom, a razdvajanje smjese temelji se na nejednolikoj raspodjeli komponenata između nemješivih kapljevina. Smjesa koja se separira predstavlja jednu fazu, a selektivno otapalo drugu fazu, pri čemu otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo (smjer prijenosa tvari) [73, 74].

Za učinkovit proces ekstrakcije potrebno je osigurati dobro miješanje faza kako bi se dobila dovoljno velika međufazna površina; pri tome jedna faza predstavlja kontinuiranu fazu, dok se druga dispergira u sitne kapljice. Kapljevita smjesa koja se separira i odgovarajuće nemješljivo otapalo dovode se u kontakt, a prisutne se komponente razdvajaju između dvije faze uz odgovarajući stupanj separacije. Separacija faza odvija se na temelju njihovih različitih gustoća. Faza koju je potrebno pročistiti naziva se rafinatna faza, a selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom je ekstraktna faza.

Odabir odgovarajućeg otapala koje zadovoljava određena svojstva predstavlja važan korak za uspješnu provedbu procesa separacije kapljeviti smjesa ekstrakcijom. Usprkos mnogih prednosti korištenja organskih otapala u industriji, zbog negativnih utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš želi se smanjiti njihova upotreba. Mnoga organska otapala su lako hlapljivi organski spojevi što ih čini vrlo prikladnim za industrijsku upotrebu, ali su zapaljiva i eksplozivna. Osim toga, otpuštanje ovih otapala u atmosferu može dovesti do zagađenja zraka, oštećenja ozonskog omotača, nastanka fotokemijskog smoga i globalnog zatopljenja. Mnoga konvencionalna otapala su izrazito toksična za ljude, životinje i biljke [73].

Prema literaturi [72,75–77], ekstrakcija kapljevina-kapljevina u okviru ODS-procesa provodi se korištenjem polarnih otapala topivih u vodi (dimetilsulfoksid, dimetilformamid, acetonitril). Otapala dimetilsulfoksid i dimetilformamid (DMSO i DMF) pokazuju visoku selektivnost prema sulfonima, ali su vrelišta otapala i sulfona slična, što otežava njihovu ponovnu upotrebu, iako se provodi regeneracija otapala destilacijom. U istraživanju Shiraishija i sur. iz 1998. [78], kao otapalo za ekstrakciju korišten je acetonitril, budući da ima relativno nisko vrelište (81,85 °C) i lako se odvaja od sulfona destilacijom. Pri separaciji acetonitrirom iz lakog plinskog ulja izdvaja se velika količina aromata istovremeno sa sulfonima. Dodavanje vode, međutim, pomiče selektivnost prema sulfonu [18]. Zbog toga ekstrakcijsko otapalo za ODS i UAOD-proces treba biti jako polarno kako bi se selektivno proveo proces ekstrakcije. Tako, poznata polarna otapala uključuju otapala s visokim vrijednostima parametra topljivosti ( $\delta$ ) po Hildebrandu.

Naime, prema istraživanju Fadhela iz 2010. [79] ekstrakcijska otapala s vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti većom od  $22 \text{ MPa}^{0,5}$  mogu učinkovito ukloniti sulfonske spojeve. U tablici 2.5. prikazana su najčešće korištena ekstrakcijska otapala s pripadajućim vrijednostima Hildebrandova parametra topljivosti. Kako bi se učinkovito proveo proces ekstrakcije, poželjno je da ekstrakcijsko otapalo nema temperaturu vrelišta sličnu tiofenskom spoju te da bude ekonomski prihvatljivo. Tako metanol, primjerice, ima dovoljno veliku polarnost, no njegova gustoća od  $0,79 \text{ g cm}^{-3}$  je otprilike ista kao i gustoća lakog plinskog ulja, što otežava njihovo razdvajanje [79]. Osim prethodno navedenih, ostala svojstva otapala koja treba uzeti u obzir su vrelište, ledište i površinsku napetost [18].

**Tablica 2.5.** Vrijednosti Hildebrand parametra topljivosti ( $\delta$ ) za odabrana otapala [79]

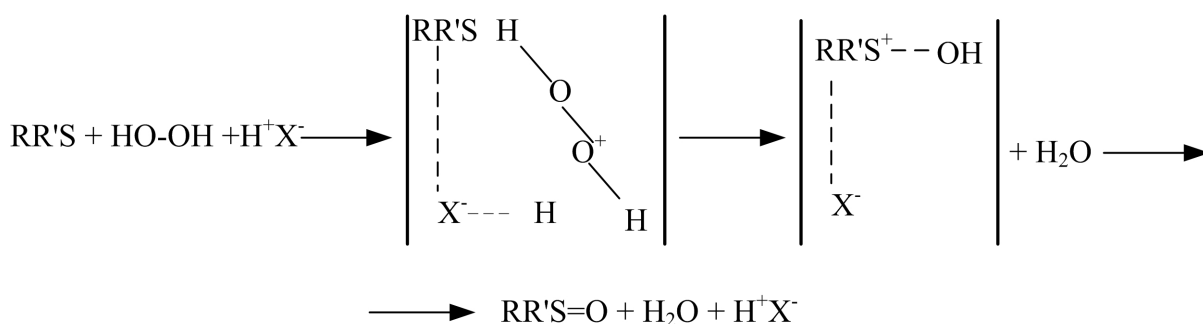
Otapalo	$\delta, \text{MPa}^{0,5}$
Aceton	19,7
Piridin	21,7
1,2-Butandiol	21,9
DMF	24,7
<i>n</i> -Propanol	24,9
Etanol	26,2
DMSO	26,4
<i>n</i> -Butanol	28,7
Metanol	29,7
Propilen-glikol	30,7
Etilen-glikol	34,9
Glicerol	36,2
Voda	48,0

## 2.10 Procesni uvjeti i kinetika ODS i UAOD-procesa s vodikovim peroksidom

Kod istraživanja ODS i UAOD-procesa pretežito se prati utjecaj temperature, omjera oksidans/sumpor (O/S-omjer) ili katalizator/sumpor (K/S-omjer), vremena reakcije i hidrodinamičkih uvjeta na konverziju tiofenskog spoja u reakciji oksidacije te na učinkovitost procesa.

### 2.10.1 Utjecaj parametara na konverziju DBT-a u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina

ODS-procesom uz vodikov peroksid i karboksilnu kiselinu može se učinkovito desulfurizirati dizelsko gorivo. Mehanizam heterolitičke elektrofilne interakcije prikazan je na slici 2.14. na kojoj je  $H^+X^-$  polarno otapalo, RRS tiofenski spoj i HO-OH vodikov peroksid. Na temelju ovog mehanizma, iz vodikova peroksida u procesu se proizvode hidroksilni radikali, vodikov peroksid prvo reagira s organskom kiselinom i brzo stvara perkiselinu, a zatim reagira sa spojevima sumpora i stvara sulfoksid pa sulfon. Uz poželjnu reakciju oksidacije može doći i do termičke dekompozicije vodikova peroksida do vode što smanjuje koncentraciju oksidansa u sustavu [73]. Kako bi se postigla visoka vrijednost konverzije tiofena, u ovom sustavu potrebno je dodati znatne količine oksidansa.



**Slika 2.14.** Mehanizam oksidacije tiofena u sulfokside i sulfone u sustavu vodikov peroksid/karboksilne kiseline [80]

Učinkovitost desulfurizacije znatno ovisi o molarnom omjeru vodikov peroksid/sumpor. Učinkovitost se povećava kako O/S-omjer raste, međutim nakon određene razine, dodatak oksidansa više ne poboljšava uklanjanje sumpora.

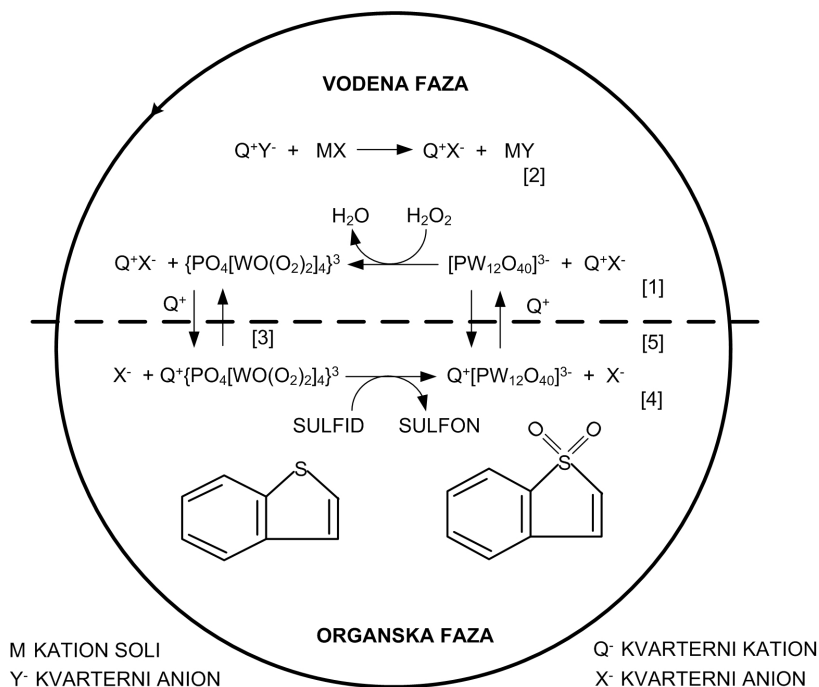
Naime, veći molarni omjeri rezultiraju bržom razgradnjom vodikova peroksida što dovodi do nastanka vode i smanjenja učinkovitosti procesa oksidacijske desulfurizacije. Tako je prema literaturnim podacima optimalan molarni omjer O/S = 18 na 65 °C, a povećanje O/S omjera iznad 18 nije utjecalo na učinkovitost procesa [81]. Optimalna vrijednost O/S omjera ovisi o temperaturi jer temperatura utječe na brzinu razgradnje vodikova peroksida. Tako, pri višim temperaturama (50 – 70 °C), O/S-omjer treba biti veći (< 10), dok pri nižim temperaturama od 30 – 40 °C, može biti bliže stehiometrijskom O/S-omjeru koji iznosi 2 [82, 83]. Iako stehiometrijski omjer vodikov peroksid/DBT iznosi 2, u istraživanjima se često provodi reakcija uz suvišak oksidansa, kako bi se poboljšao usporen prijenos tvari između uljne i polarne faze i usmjerila reakcija oksidacije. Osim reakcije oksidacije, u reakcijskom sustavu može doći do termičkog raspada vodikova peroksida na vodu i kod realnog dizelskog goriva moguće su paralelne reakcije oksidacije nesumpornih spojeva [83].

Nadalje, na učinkovitost konverzije DBT-a, uz O/S-omjer, znatno utječe i udio katalizatora najčešće, izražen kao molarni omjer katalizator/sumpor (K/S). Rezultati istraživanja s DBT-om i mravljom kiselinom pokazuju povećanje učinkovitosti s povećanjem omjera K/S. U radu Ali i suradnika iz 2000. [84] provedeno je istraživanje utjecaja K/S-omjera u rasponu od 2 do 20 i opaženo je da povećanje količine katalizatora nema znatan utjecaj na učinkovitost procesa. Mravlja kiselina može učinkovito katalizirati ODS-proces jer i sama nastankom peroksimravljje kiseline djeluje kao oksidans uz smanjivanje pH-vrijednosti vodene faze [84,85]. Zannikos i suradnici su 1995. [75] istraživali ODS-proces koristeći dvije sirovine s masenim udjelom sumpora 0,87 % i 2,4 % u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina. Tijekom istraživanja koristili su octenu kiselinu u istoj količini kao i ulaznu sirovinu pri čemu je postignuta 90 %-tna učinkovitost procesa. U radu Shiraishija i suradnika iz 2002. [86] provedeno je istraživanje utjecaja sastava naftne sirovine, masenih udjela sumpora 0,132 %, 0,179 % i 1,38 %, na učinkovitost procesa. Maksimalno postignuta učinkovitost procesa iznosila je 95 % kod sirovine s 1,38 % sumpora, nakon 36 sati reakcije. Autori su zaključili da učinkovitost desulfurizacije raste s porastom masenog udjela sumpora u gorivu, a autori dodatno pojašnjavaju da brzina oksidacije raste s porastom udjela tiofenskih spojeva, odnosno s porastom elektronske gustoće i smanjuje se s povećanjem udjela aromata u naftnoj sirovini.



## 2.10.2 Utjecaj parametara na konverziju DBT-a u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina

Konceptualni model oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina prema literaturi opisuje mehanizam oksidacijske desulfurizacije koji se sastoji od pet koraka, prikazan na slici 2.15. [46]. U prvom koraku, polioksometalat  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  uz suvišak vodikova peroksida prelazi u poliperoksimetalat  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  (jednadžba (1) na slici 2.15.). U sljedećem se koraku, odvija reakcija supstitucije aniona kvarterne amonijeve soli (jednadžba (2) na slici 2.15.), nakon čega kvarterne amonijeve soli reagiraju s poliperoksimetalatom pri čemu nastaje peroksimetalatni kompleks koji prelazi u organsku fazu (jednadžba (3) na slici 2.15.). U zadnja dva koraka mehanizma odvija se oksidacija organskih spojeva sumpora do odgovarajućih sulfona s visokim stupnjem učinkovitosti i selektivnosti peroksimetalatnim kompleksom (jednadžba (4) na slici 2.15.) te redukcija peroksimetalatnog kompleksa do polioksometalata i povratak kvarterne amonijeve soli u vodenu fazu (jednadžba (5) na slici 2.15.) [46].



**Slika 2.15.** Prikaz mehanizma oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina

Na provedbu ODS i UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina utječu različiti parametri: vrijeme reakcije,

temperatura, hidrodinamički uvjeti, molarni omjer vodikov peroksid/DBT i vrsta tiofenskog spoja koja se desulfurizira.

Zhao i sur. su 2008. [87] proveli istraživanje ODS-procesa s fosfomolibdenskom kiselinom kao katalizatorom i heksadeciltrimetilamonijevim bromidom kao katalizatorom faznog prijelaza. Prema rezultatima istraživanja, brzina oksidacije se povećava s porastom vremena, temperature i količine dodane otopine vodikova peroksida. Osim toga, Lu i sur., 2006. i Qui i sur., 2009. [88, 89] na temelju slično provedenog istraživanja zaključuju da emulzijski reakcijski sustav olakšava prijenos tvari na međufaznoj površini, pa se vrijeme reakcije može smanjiti na 30 minuta. U sličnom istraživanju s oktadeciltrimetilamonijevim bromidom i fosfovolframovom kiselinom, Huang i sur. su 2006. [63] opazili da se s porastom temperature od 40 do 70 °C povećava i brzina reakcije. Vrijeme reakcije za potpunu pretvorbu DBT-a u dibenzotiofen sulfon skratilo se na 10 minuta kada je temperatura provedbe reakcijske oksidacije iznosila 70 °C te je ukupni sadržaj sumpora u konačnici iznosio  $< 10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Prema stehiometriji reakcije, 2 mola vodikova peroksida proizvode jedan mol sulfona ( $\text{R-SO}_2$ ). Prema tome, autori su također ispitali učinak molarnog omjera vodikov peroksid/DBT. Rezultati ukazuju da povećanje molarnog omjera vodikov peroksid/DBT (3,6/1, 7,2/1, 10,8/1, 14,4/1, i 18/1) doprinosi učinkovitosti procesa i kada se omjer vodikov peroksid/DBT poveća s 3,6/1 na 18/1, povećava se djelotvornost uklanjanja DBT-a s 85 % na 100 %. Osim toga, prema rezultatima istraživanja s povećanjem omjera ne dolazi do nepoželjnog raspada vodikova peroksida do kojeg može doći kod ostalih dvofaznih sustava.

Prednost sustava polioksometalat/ $\text{H}_2\text{O}_2$  naspram sustava vodikov peroksid /karboksilna kiselina temelji se na količini oksidansa potrebnog za učinkovitu oksidaciju tiofena u sulfonske spojeve. Naime, u sustavu vodikov peroksid/karboksilna kiselina potrebna količina oksidansa veća je od stehiometrijskog omjera u reakciji. Međutim, perkiselina koja nastaje u sustavu može oksidirati tiofenske spojeve s metilnim skupinama na položajima 4 i 6 bez steričkog ometanja, dok POM zbog velike i složene molekule katalizatora teško mogu oksidirati složenije tiofenske spojeve. Prema tome, potrebno je odabrati vrstu katalizatora ovisno o vrsti tiofenskog spoja koji se uklanja, odnosno u slučaju realnog dizelskog goriva ovisno o njegovu sastavu. Tako su mravlja ili octena kiselina katalizatori s jednostavnom molekulskom strukturom i svojom veličinom ne utječu na oksidaciju složenijih tiofenskih spojeva, dok polioksometalati zbog složene molekulske strukture imaju smanjenu učinkovitost oksidacije derivata tiofenskih spojeva, posebice 4,6-DMDBT.

Poznato je da proces hidrodesulfurizacije pokazuje nisku aktivnost prilikom uklanjanja 4-MDBT i 4,6-DMDBT jer metilne skupine na položajima 4 i 6 DBT, ometaju adsorpciju na površini katalizatora. Tako u procesu oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije složenih tiofenskih spojeva dolazi do steričkih smetnji koje uzrokuju manju aktivnost polioksometalalnog katalizatora. Rezultati pokazuju da steričke smetnje mogu, primjerice kod 4,6-DMDBT, biti značajan nedostatak procesa, a učinkovitost se može povećati ako se koriste katalizatori s dovoljno malom veličinom molekule poput karboksilnih kiselina.

### 2.10.3 Kinetika reakcije oksidacije DBT-a

U reakciji oksidacije DBT sudjeluju dva reaktanta, DBT i vodikov peroksid. Radi se o reakciji drugog reda, ali se u prisutnosti suviška vodikova peroksida reakcija prema literaturnim podacima može opisati pseudo-prvim redom [54, 59, 90, 91]. Reakcija oksidacije DBT-a prikazana je jednadžbom (2.5.):



Na osnovi stehiometrije (jednadžba (2.5.)) može se postaviti kinetički model prikazan u jednadžbi (2.6.):

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = r_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}} = k c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}} \quad (2.6.)$$

gdje je  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  koncentracija vodikova peroksida i  $c_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}}$  koncentracija DBT-a. S obzirom na to da se vodikov peroksid dodaje u suvišku i ima znatno veću koncentraciju od DBT-a, može se pretpostaviti da je promjena koncentracije vodikova peroksida neznatna. Zbog ove se pretpostavke brzina reakcije može odrediti prema izrazu:

$$r_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}} = k' c_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}} \quad (2.7.)$$

gdje je  $k' = k c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .

Za reakciju oksidacije DBT-a koja se odvija u zatvorenom kotlastom reaktoru uz pretpostavku konstantnog volumena, predložen je empirijski kinetički model i reakcija se razmatra kao reakcija pseudo-prvog reda. Nakon uvrštenja kinetičkog u reaktorski model kotlastog reaktora brzina reakcije određena je jednadžbom [54]:

$$-\frac{dc_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}}}{dt} = k c_{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}} \quad (2.8.)$$

gdje je  $c_{C_{12}H_8S}$  koncentracija DBT-a,  $t$  vrijeme reakcije i  $k$  konstanta brzine.

Integracijom jednadžbe (2.8.) slijedi

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = -\ln(1 - X_A) = k' t \quad (2.9.)$$

gdje je  $t$  vrijeme reakcije,  $X_A$  konverzija reaktanta,  $k'$  konstanta brzine,  $c_0$  početna koncentracija DBT-a,  $c_t$  koncentracija DBT-a u vremenu  $t$ . Integralnom metodom analize eksperimentalnih rezultata može se potvrditi točnost pretpostavke o reakciji prvog reda, pri čemu odnos  $\ln(c_0/c_t)$  ili  $-\ln(1-X_A)$  s  $t$  mora biti linearan i slaganje eksperimentalnih rezultata i jednadžbe pravca zadovoljavajuće.

#### 2.10.4 Temperaturna zavisnost reakcije

Općenito se ovisnost brzine reakcije o temperaturi može izraziti uz pomoć Arrheniusove jednadžbe [92]:

$$k' = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10.)$$

gdje je  $A$  Arrheniusova značajka,  $E_a$  energija aktivacije u  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $R$  opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  temperatura reakcije (K). Eksperimentalno se parametri,  $E_a$  i  $A$  u Arrheniusovu izrazu mogu odrediti određivanjem konstante brzine  $k$  pri različitim temperaturama. Logaritmiranjem izraza (2.10.) dobije se:

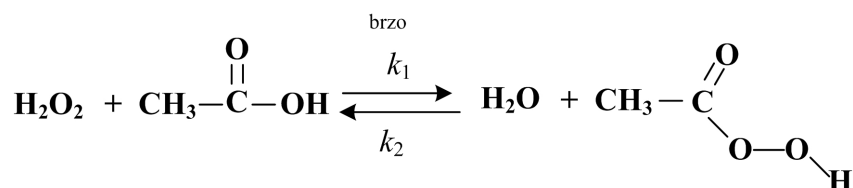
$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11.)$$

Grafičkim prikazom zavisnosti  $\ln k$  o  $1/T$  određuje se linearnost odnosa pri čemu jednadžba pravca omogućuje izračun parametara  $A$  i  $E_a$ . Jednadžba (2.11.) pokazuje ovisnost logaritma koeficijenta brzine reakcije kao linearne funkcije recipročne temperature i temelj je eksperimentalnog određivanja energije aktivacije iz nagiba pravca.

#### 2.10.5 Reakcija oksidacije DBT-a s vodikovim peroksidom i octenom kiselinom

Reakcijom oksidacije DBT-a s vodikovim peroksidom i octenom kiselinom nastaje dibenzotiofen-sulfon. Literaturni podaci ukazuju da se tijekom oksidacije s vodikovim peroksidom i octenom kiselinom može odvijati više reakcija. Moguće reakcije su oksidacija DBT-a, nastanak peroksiocetene kiseline i raspad vodikova peroksida [52].

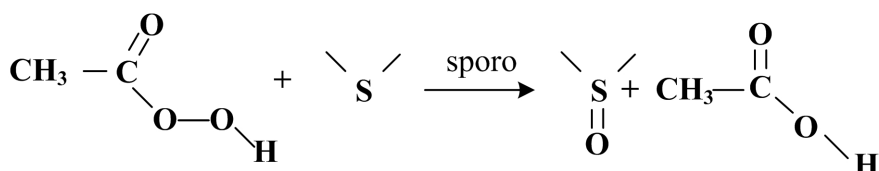
Sukladno tome, brzina reakcije ovisit će o više faktora koji uključuju koncentraciju DBT-a, oksidansa i katalizatora. Tako je u radu [47] provedeno istraživanje oksidacijske desulfurizacije DBT-a i utvrđeno je da brzom reakcijom vodikova peroksida i octene kiseline dolazi do stvaranja peroksiocetene kiseline (slika 2.16.). Također je opaženo da je brzina raspada vodikova peroksida proporcionalna koncentraciji nastale peroksiocetene kiseline i da je raspad vodikova peroksida reakcija nultog reda.



Slika 2.16. Reakcija octene kiseline i vodikova peroksida [85]

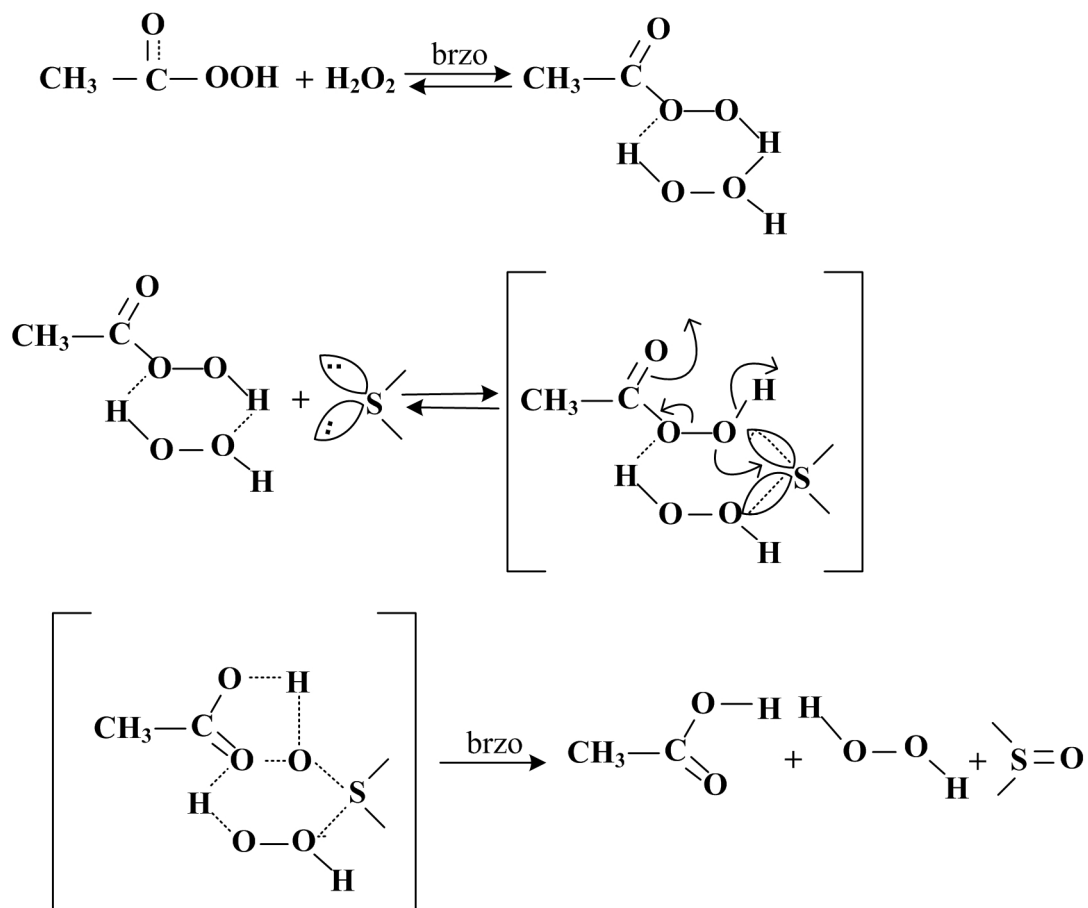
Reakcija nastanka peroksiocetene kiseline u tekućem mediju (slika 2.16.) je reverzibilna reakcija u kojoj je  $k_1$  konstanta reakcije oksidacije, a  $k_2$  konstanta dekompozicije peroksiocetene kiseline [87].

U sustavu octena kiselina/vodikov peroksid u suvišku vodikova peroksida, prema literaturnim podacima reakcija oksidacije tiofenskog spoja može se odvijati kako je prikazano na slici 2.17.



Slika 2.17. Reakcija peroksiocetene kiseline i tiofenskog spoja [85]

Prema navodima Heimlich i Wallacea iz 1965. [85], hidroperoksidi često postoje vezani u parovima dimera te se, uz pretpostavku da je vrsta koja napada dibenzotiofen dimer koji se sastoji od jedne molekule peroctene kiseline i jedne molekule vodikova peroksida, može pretpostaviti pseudo-prvi red reakcije u kojoj brzina reakcije ovisi o koncentraciji peroksida, octene kiseline i vode (slika 2.18.).



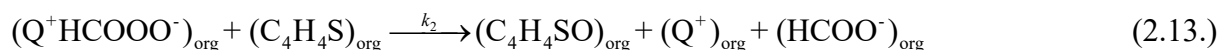
**Slika 2.18.** Mehanizam reakcije oksidacije tiofenskog spoja u sustavu vodikov proksid/octena kiselina [85]

Osim toga, na reakciju oksidacije DBT-a u sustavu vodikov peroksid/katalizator utječe trajanje procesa, tako da se kod predugih vremena reakcije vodikov peroksid lako razgrađuje u vodu i ne troši za stvaranje peroksioctene kiseline, što dovodi do smanjenja brzine oksidacije. Prema Mamaghaniju i suradnicima [81], utjecaj vremena reakcije manje je izražen ako je glavni oksidans u sustavu u suvišku, budući da u takvom slučaju postoji višak količine hidroksilnih radikala i peroksioctene kiseline tijekom cijelog vremena reakcije i mogu se postići visoke vrijednosti konverzije tiofenskog spoja.

Kinetika ODS-procesa istraživana je i u sustavu mravlja kiselina/vodikov peroksid s katalizatorom faznog prijenosa tetrametilamonijevim bromidom [87, 93]:



Tijekom ovog procesa u organskoj fazi odvija se nepovratna reakcija oksidacije izražena jednačbom (2.13.)



Brzina nastajanja produkta određena je prema jednadžbi (2.14.)

$$\frac{dc_{(C_4H_4SO)_{org}}}{dt} = k_2 c_{Q^+HCOO^-} c_{(C_4H_4S)_{org}} \quad (2.14.)$$

gdje je  $c_{(C_4H_4SO)_{org}}$  koncentracija produkta u organskoj fazi u određenom vremenu reakcije.

Uz pretpostavku da su oksidans i katalizator za fazni prijelaz korišteni u suvišku, slijedi

$$k_1 c_{(Q^+Br^-)_{org}} c_{(HCOO^-)_{aq}} = k_{-1} c_{(Br^-)_{aq}} c_{(Q^+HCOO^-)_{org}} + k_2 c_{(Q^+HCOO^-)_{org}} c_{(C_4H_4S)_{org}} \quad (2.15.)$$

Ukupna koncentracija katalizatora za fazni prijelaz u organskoj fazi određena je prema jednadžbi (2.16.),

$$c_{(Q^+)_{org}} = c_{(Q^+Br^-)_{org}} + c_{(Q^+HCOO^-)_{org}} \quad (2.16.)$$

Tako su autori za pretpostavku da se sustav nalazi u stanju ravnoteže pretpostavili,

$$\frac{dc_{(C_4H_4SO)_{org}}}{dt} = \frac{k_1 c_{(Q^+)_{org}} c_{(Q^+HCOO^-)_{org}}}{k_1 c_{(Q^+HCOO^-)_{aq}} + k_{-1} c_{(Br^-)_{aq}} + k_2 c_{(Q^+HCOO^-)_{org}} c_{(C_4H_4S)_{org}}} \quad (2.17.)$$

te izjednačavanjem s jednadžbom (2.14.) brzina nastajanja produkta određena je prema jednadžbi (2.18.)

$$\frac{dc_{(C_4H_4SO)_{org}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{(Q^+)_{org}} c_{(Q^+HCOO^-)_{aq}} c_{(C_4H_4S)_{org}} c_{(Q^+HCOO^-)_{org}}}{k_1 c_{(Q^+HCOO^-)_{aq}} + k_{-1} c_{(Br^-)_{aq}} + k_2 c_{(Q^+HCOO^-)_{org}}} \quad (2.18.)$$

U ovom procesu je opaženo da se prijenos  $(Q^+HCOO^-)_{aq}$  odvijao brzo pa su koncentracije  $HCOO^-$  u vodenoj fazi i koncentracija  $Q^+$  u organskoj fazi bile povišene, stoga se može pretpostaviti da je:

$$k_1 c_{(Q^+HCOO^-)_{aq}} \gg k_{-1} c_{(Br^-)_{aq}} + k_2 c_{(Q^+HCOO^-)_{org}} \quad (2.19.)$$

i

$$\frac{dc_{(C_4H_4SO)_{org}}}{dt} = k_2 c_{(Q^+)_{org}} c_{(C_4H_4S)_{org}} \quad (2.20.)$$

Uz pretpostavku (2.19.), supstitucijom umnoška konstante brzine reakcije,  $k_2$ , i koncentracije  $Q^+$  u organskoj fazi s konstantom brzine,  $k_3$ , slijedi

$$\frac{dc_{(C_4H_4SO)_{org}}}{dt} = -k_3 c_{(C_4H_4S)_{org}} \quad (2.21.)$$

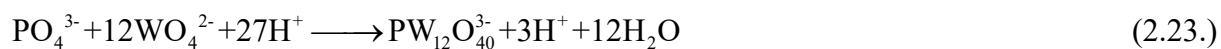
U istraživanjima se ipak češće prati nestanak DBT-a od nastanka dibenzotiofen-sulfona i integracijom jednadžbe (2.21.) dobiva se izraz (2.22.) koji je u suglasnosti s prethodno navedenom jednadžbom (2.9.).

$$\ln \frac{1}{1 - x_{C_4H_4S_{org}}} = kt \quad (2.22.)$$

Navedene jednadžbe potvrđuju da se istraživanje tijekom ODS-procesa u suvišku vodikova peroksida i katalizatora za fazni prijelaz prati promjenom konverzije tiofenskog spoja te opisuje kinetikom pseudo-prvog reda.

### 2.10.6 Kinetika oksidacijske i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije u sustavu polioksometalat/vodikov peroksid

Tijekom ODS i UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/polioksometalat, polioksometalatni katalizatori prelaze u polioksoperokso oblik [59]. U literaturi se navodi da se između vodikova peroksida (u stehiometrijskim količinama), katalizatora za fazni prijelaz i polioksometalatnog katalizatora može odvijati nekoliko reakcija [29]. Moguće reakcije uključuju termički raspad vodikova peroksida na molekularni kisik i vodu, cijepanje vodikova peroksida ultrazvukom pri čemu se oslobađa hidroksilni radikal, oksidacija metalnog katalizatora u perokso-metalatni kompleks prema jednadžbi (2.23.) i izravan prijenos katalizatora iz polarne u organsku fazu katalizatorom za fazni prijelaz [94].



Iako je poznato da nastali perokso-metalatni kompleks može ubrzati neproduktivnu razgradnju peroksida, kod UAOD-procesa ovaj je efekt minimiziran u velikoj mjeri zbog vrlo kratkog vremena reakcije oksidacije [29].

## 2.11 Ostali procesi desulfurizacije

Najčešće korišten industrijski proces za uklanjanje sumpora iz naftnih goriva je hidrodesulfurizacija (HDS). Međutim, visoki troškovi i sve zahtjevniji propisi doprinose razvoju alternativnih, odnosno inovativnih procesa koji, uz oksidacijsku desulfurizaciju



[95–97] uključuju adsorpcijsku desulfurizaciju [98, 99] ekstrakcijsku desulfurizaciju [100] i biodesulfurizaciju [101]. Navedeni alternativni procesi omogućavaju uklanjanje složenih sumporovih spojeva kao što je dibenzotiofen iz dizelskog goriva. Alternativni procesi desulfurizacije najčešće ne koriste vodik i provode se u blagim reakcijskim uvjetima i uključuju fizičke, kemijske i biološke metode obrade naftne sirovine.

### 2.11.1 Hidrodesulfurizacija (HDS)

HDS je proces blagog hidrokrekiranja gdje se uz djelotvorne katalizatore razgrađuju i uklanjaju ponajprije sumporovi, a istodobno i dušikovi i kisikovi spojevi te hidrogenacijom zasićuju i dvostruke veze alkena [1]. Tijekom procesa naftna sirovina i vodik cirkuliraju reaktorom pri visokoj temperaturi (290–455 °C) i visokom tlaku (30–100 bara) uz prisutnost metalnog katalizatora. Najčešći katalizatori su legure kobalt-molibden (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ili nikal-molibden (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Hidrogenacijom sumporovih spojeva nastaje odgovarajući ugljikovodik i H<sub>2</sub>S, što se može prikazati navedenom kemijskom reakcijom (2.24.):

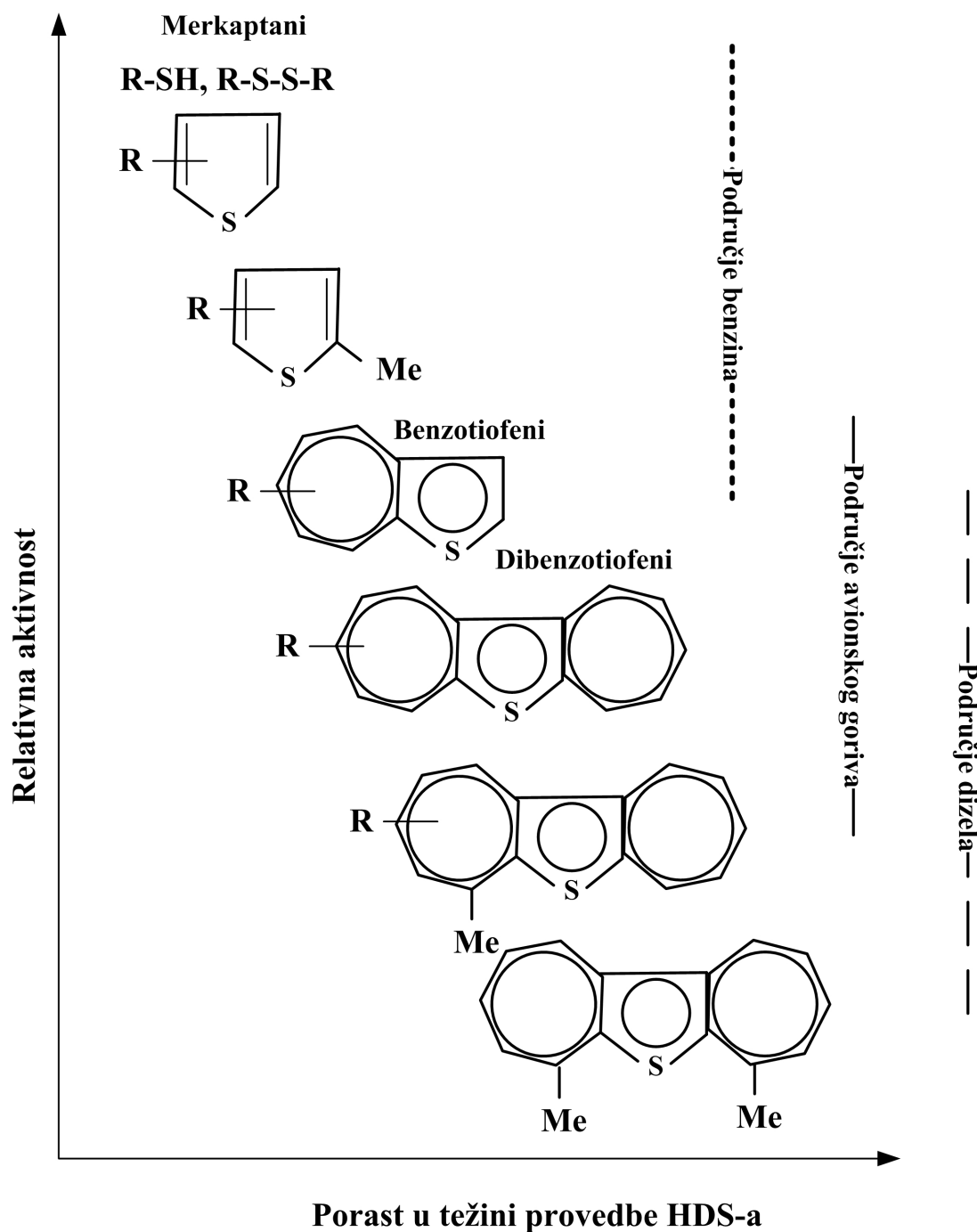


Proces HDS-e pokazao se učinkovitim za uklanjanje sulfida, disulfida i pojedinih derivata tiofena. Osim toga, alifatski aciklički i ciklički sulfidi (tioeteri i tioli) lako se uklanjaju procesom hidrodesulfurizacije ili toplinskom obradom. Međutim, uklanjanje sumpora sadržanog u aromatskim spojevima, kao što su tiofen i njegovi derivati (benzotiofen, dibenzotiofen, naftobenzotiofen), otežano je jer su ovi spojevi otporniji na proces hidrodesulfurizacije i toplinske pretvorbe [102].

Općenito, kod aromatskih spojeva sumpor je sadržan u strukturi pi-elektrona konjugiranog C=C sustava pri čemu energija stabilizacije iznosi 120–130 kJ mol<sup>-1</sup>, što je energetski zahtjevno za HDS [103].

Porastom broja i veličine alkilnih supstituenata aktivnost se sumporovih spojeva u procesu hidrodesulfurizacije smanjuje i prati sljedeći poredak: tiofen > 2-metiltiofen (2-MT) > 2,5-dimetiltiofen (2,5-DMT) > benzotiofen (BT) > DBT > 4-metildibenzotiofen (4-MDBT) > 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT) (slika 2.19.). Uobičajenim se HDS-procesom heterociklički sumporovi spojevi teško uklanjaju zbog smanjene učinkovitosti katalizatora izazvane steričkim efektima, usporenom kinetikom, adsorpcijskim afinitetom

sumporovih i dušikovih spojeva te inhibirajućim učinkom  $H_2S$  (koji posjeduje visoku adsorpcijsku energiju) na aktivnim centrima katalizatora [17,19].



**Slika 2.19.** Prikaz reaktivnosti sumporovih spojeva prema obliku molekula i težini provedbe HDS-procesa [104]

Kako bi se proizvelo gorivo s izrazito niskim sadržajem sumpora, tradicionalan proces hidrodesulfurizacije potrebno je unaprijediti, kako tehnički tako i operativno te se u tu svrhu

uvodi proces duboke hidrodesulfurizacije koji omogućuje desulfurizaciju složenih sumporovih spojeva.

Međutim, duboki HDS ima brojne nedostatke kao što su smanjenje vijeka trajanja katalizatora, još veća potrošnja vodika i u konačnici veći operativni troškovi. Naime, koristeći trenutnu tehnologiju dubokog HDS-a za slučaj daljnjeg smanjenja dozvoljene koncentracije sumpora, volumen reaktora ili aktivnost katalizatora trebali bi se povećati barem tri puta [103]. Povećanje volumena reaktora u kojem se proces provodi pod visokim tlakom i temperaturom ekonomski i energetski je nepovoljno te su nužna daljnja istraživanja u svrhu unaprjeđenja procesa. Nadalje, dodatni nedostatak dubokog HDS-a je uklanjanje pojedinih korisnih polarnih spojeva uz sumpor.

Iako se u industriji još uvijek najčešće koristi proces hidrodesulfurizacije, zbog pooštavanja propisa u zadnjih 15 godina i ranije spomenutog daljnjeg smanjenja dozvoljene koncentracije sumpora raste potreba za dodatnim istraživanjima primjene alternativnih procesa desulfurizacije.

### **2.11.2 Alternativni procesi desulfurizacije**

Premda se HDS-proces u praksi najčešće koristi kao tehnologija desulfurizacije, troškovi i sve zahtjevniji propisi doprinose razvoju inovativnih tehnologija poput oksidacijske desulfurizacije, adsorpcijske desulfurizacije, ekstrakcijske desulfurizacije i biodesulfurizacije. Navedene tehnologije omogućavaju uklanjanje složenih sumporovih spojeva kao što je dibenzotiofen iz dizelskog goriva. Fizičke metode ili procesi separacije uključuju ekstrakcijsku desulfurizaciju i adsorpcijsku desulfurizaciju i s ekonomskog su stajališta najpogodniji, ali su učinkoviti samo za uklanjanje anorganskih spojeva sumpora iz naftne sirovine [16]. Nasuprot tome, reakcijsko-separacijske metode, odnosno biodesulfurizacija, oksidacijska desulfurizacija i reaktivna adsorpcijska desulfurizacija, primjenjive su za uklanjanje organskih i anorganskih spojeva sumpora [16].

### **2.11.3 Adsorpcijska desulfurizacija**

Proces adsorpcijske desulfurizacije (ADS) temelji se na sposobnosti čvrstog adsorbensa da selektivno adsorbira organske sumporove spojeve prisutne u naftnim frakcijama.

Učinkovitost ADS-a ovisi o svojstvima adsorbensa: selektivnosti prema organskim sumporovim spojevima, adsorpcijskom kapacitetu, životnom vijeku i regenerabilnosti. Ova metoda uključuje adsorpcijsku desulfurizaciju, kod koje dolazi do fizičke adsorpcije organskih sumporovih spojeva na površinu čvrstog adsorbensa, i reaktivnu adsorpcijsku desulfurizaciju, tijekom koje dolazi do kemijske reakcije kada sumpor zaostaje pričvršćen na krutom adsorbensu u obliku sulfida. Istraživanja ADS-procesa provedena su uz razne adsorbense, između ostalog uz aktivni ugljen, zeolite, amorfne silicij-aluminate, adsorbense s metalnoorganskom mrežom (engl. *metal organic framework*, MOF) i druge adsorbense [105]. Unatoč prihvatljivom stupnju desulfurizacije koji se može postići u blagim reakcijskim uvjetima tijekom laboratorijskih i pilotnih eksperimenata, učinkovitost procesa još uvijek je nedovoljna za industrijsku uporabu.

Osim toga, obradom teških frakcija nafte ADS-procesom smanjuje se učinkovitost procesa zbog slabe dostupnosti velikih molekula u uskim porama adsorbensa i steričkih smetnji. Nadalje, regeneracijom adsorbensa, termičkom obradom ili desorpcijom [17], dolazi do povećanja troška procesa i gomilanja materijala uslijed smanjene aktivnosti i selektivnosti adsorbensa nakon regeneracije [16].

Kao učinkovita tehnologija desulfurizacije naftnih sirovina pokazao se SARS proces (engl. *selective adsorption for removing sulfur*, SARS) . Proces se temelji na kombinaciji selektivne adsorpcije i hidrodesulfurizacije naftnih frakcija bogatih sumporom (engl. *hydrodesulfurization process of the concentrated sulfur fraction*, HDSCS). SARS-proces se provodi pri blagim temperaturama i atmosferskom tlaku te se korištenjem adsorbensa na bazi nikla postiže desulfurizacija na ultranisku razinu [105]. Kod SARS i HDSCS- procesa upotrebljava se vodik što predstavlja velik nedostatak procesa, međutim u HDSCS-procesu za, razliku od HDS-procesa, obrađuje se samo frakcija koja sadrži sumpor pri čemu su potrebne vrlo male količine vodika [105].

#### **2.11.4 Ekstrakcijska desulfurizacija**

Proces ekstrakcijske desulfurizacije (EDS) temelji se na topljivosti organskih sumporovih spojeva u ekstrakcijskom otapalu. EDS je atraktivna metoda zbog svoje jednostavne industrijske primjene jer EDS-proces ne koristi vodik i provodi se u umjerenim procesnim uvjetima [17]. Kao rezultat toga proces je ekonomski prihvatljiv. Međutim, učinkovitost EDS-procesa ograničena je zbog topljivosti organskih sumporovih spojeva u otapalima.

Dakle, odgovarajući izbor otapala vrlo je važan za učinkovitost EDS-procesa. Naime, otapalo mora imati drugačije vrelište od spoja koji sadrži sumpor, mora biti ekonomski prihvatljivo i sumporov spoj mora biti dobro topljiv u otapalu. [17, 106] Najčešće se koriste etanol, polietilen-glikol i druga otapala, pri čemu se postiže 50 – 90 %-tna učinkovitost [107, 108]. Kako bi se omogućilo pravilno fizičko razdvajanje otapala i ulja, dvije faze se ne smiju miješati.

Također, otapalo treba imati nisku ravnotežnu topljivost u ulju da bi se ograničio gubitak otapala tijekom procesa. Viskoznost ulja i otapala treba biti što niži kako bi se poboljšalo miješanje i separacija, što nije moguće kod teških naftnih frakcija te zahtijeva separaciju pri povišenoj temperaturi kako bi se smanjila viskoznost. Također, pri uporabi hlapljivog otapala, separacija se mora provoditi pod tlakom.

Regeneracijom otapala mogu zaostati ekstrahirani spojevi koji se teško mogu ukloniti destilacijom. Tijekom ponovnog korištenja otapala koncentracija ili udio ekstrahiranih spojeva će se povećati te je potrebno redovito čišćenje otapala. Tako složeni zahtjevi smanjuju isplativost procesa ekstrakcije za odsumporavanje teškog ulja [107, 108].

Veliki napredak u istraživanju EDS-a postignut je posljednjih nekoliko godina korištenjem ionskih kapljevina kao ekstrakcijskih otapala [109]. Ionske kapljevine (engl. *ionic liquids*, IL) su soli koje imaju vrelište ispod 100 °C i sastoje se od kationskih i anionskih skupina selektivnih za pojedine procese. Nedostatak ionskih kapljevina je njihova osjetljivost na vlagu te se, ovisno o sastavu IL, ekstrakcijom može generirati fluorovodik i drugi halogeni otpad. Dosadašnja istraživanja provedena su u laboratorijskim uvjetima te je za industrijsku primjenu potrebno ispitati stabilnost, mogućnost regeneracije i trošak obrade halogenih nusprodukta ionskih kapljevina [16].

### 2.11.5 Biodesulfurizacija

Biodesulfurizacija (BDS) je proces uklanjanja organskih sumporovih spojeva u naftnoj sirovini pomoću bakterija bez razgradnje ugljikova spoja. Reakcija se odvija u prisutnosti vode i kisika na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku. Proces se temelji na činjenici da mikroorganizmi (biokatalizatori) koriste sumpor za rast i ostale biološke aktivnosti te da imaju sposobnost biotransformacije sumporovih spojeva. Proces predstavlja obećavajuću alternativu konvencionalnom HDS-procesu zbog manjih procesnih troškova i proizvodnje korisnih međuprodukata [110]. Sumporovi se spojevi ovim procesom prevode u hidroksibifenile i njihove derivate.

Nadalje, BDS uzrokuje manju emisiju stakleničkih plinova i ima manju potrošnju energije u usporedbi s HDS-procesom [110]. Mikroorganizmi koji omogućuju pretvorbu sumporovih spojeva BDS-procesom pripadaju rodovima: *Rhodococcus*, *Agrobacterium*, *Mycobacterium*, *Klebsiella*, *Xanthomonas*, *Nacordia globelula*, i *Paenibacillus*. Nedostatak ovog procesa je nisko iskorištenje, odnosno biodesulfurizacijom dizelskog goriva ukloni se 40 – 90 % sumpora [16].

### **3. MATERIJALI I METODE**

### 3 MATERIJALI I METODE

#### 3.1 Kemikalije

Modelno dizelsko gorivo pripravljeno je otapanjem DBT-a u *n*-heptanu, *n*-dodekanu i *n*-heksadekanu. Sastav modelnog dizelskog goriva prikazan je u tablici 3.1. Koncentracija sumpora u modelnom dizelskom gorivu ispitivana je u rasponu od 1200 – 4000 mg kg<sup>-1</sup>. Tijekom svih eksperimenata vodikov peroksid korišten je kao oksidans, a kao katalizatori korišteni su octena (HAC) i dodekafosfolframova kiselina (HPW). U tablici 3.2.1. i 3.2.2. prikazan je popis kemikalija korištenih u ovom radu, zajedno s njihovom molekulskom masom, čistoćom i porijeklom. U tablici 3.2.1. prikazane su kemikalije za eksperimente procesa oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina koje uključuju dibenzotiofen, *n*-heptan, *n*-dodekan, *n*-heksadekan, octenu kiselinu i vodikov peroksid, kemikalije su upotrijebljavane bez dodatnog pročišćavanja. U tablici 3.2.2. prikazane su kemikalije za eksperimente procesa oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina koje uključuju dibenzotiofen, *n*-heptan, *n*-dodekan, *n*-heksadekan, dodekafosfolframovu kiselinu, tetraoktilamonijev bromid i vodikov peroksid; kemikalije su upotrijebljavane bez dodatnog pročišćavanja.

Za provedbu separacijskog procesa ekstrakcije nakon oksidacije korištena su različita ekstrakcijska otapala (tablica 3.3.).

**Tablica 3.1.** Sastav modelnog dizelskog goriva

Komponenta	Maseni udio, %
<i>n</i> -heptan	39,5
<i>n</i> -dodekan	29,0
<i>n</i> -heksadekan	29,0
dibenzotiofen	2,5



**Tablica 3.2.1.** Korištene kemikalije za provođenje ODS i UAOD procesa u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina

Kemikalije	Proizvođač	Molekulska formula	$M_r$ , g mol <sup>-1</sup>	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	$T_v$ , °C	Čistoća, %
dibenzotiofen	Acros Organics	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,26	1,252	332 – 333	98,0
<i>n</i> -heptan	Lach:ner	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,21	0,680	98,4	99,2
<i>n</i> -dodekan	Sigma-Aldrich	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,34	0,780	216,2	99,0
<i>n</i> -heksadekan	Acros Organics	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,44	0,770	287	99,0
octena kiselina	Sigma-Aldrich	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	1,049	118 – 119	99,8
vodikov peroksid	Gram-mol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,0147	1,135	150,2	30,0

**Tablica 3.2.2.** Korištene kemikalije za provođenje ODS i UAOD procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina

Kemikalije	Proizvođač	Molekulska formula	$M_r$ , g mol <sup>-1</sup>	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	$T_v$ , °C	Čistoća, %
dibenzotiofen	Acros Organics	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,260	1,252	332 – 333	98,0
<i>n</i> -heptan	Lach:ner	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,210	0,680	98,4	99,2
<i>n</i> -dodekan	Sigma-Aldrich	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170,340	0,780	216,2	99,0
<i>n</i> -heksadekan	Acros Organics	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,440	0,770	287	99,0
octena kiselina	Sigma-Aldrich	CH <sub>3</sub> COOH	60,050	1,049	118 – 119	99,8
vodikov peroksid	Gram-mol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,015	1,135	150,2	30,0
dodekafosvolframova kiselina	Kemika	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2880,170	0,960	95	p.a.
TOAB	Sigma-Aldrich	C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> BrN	546,790	0,812	95 – 98	p.a.

**Tablica 3.3.** Tehnički podaci za korištene kemikalije u procesu ekstrakcije

Kemikalije	Proizvođač	Molekulska formula	$M_r$ , g mol <sup>-1</sup>	$\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	$T_v$ , °C	Čistoća, %
<b>DMF</b>	Gram-mol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,09	0,785	152 – 154	99,8
<b>metanol</b>	Sigma-Aldrich	CH <sub>4</sub> O	32,04	0,791	64,7	99,8
<b>acetonitril</b>	Sigma-Aldrich	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41,05	0,786	81–80	99,9
<b>2-propanol</b>	T.T.T. d.o.o. Sveta Nedjelja	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	0,948	81,5 – 82,5	99,0

Osim eksperimenata s modelnim dizelskim gorivom provedeni su UAOD-eksperimenti realnog dizelskog goriva dobiveni nakon procesa hidrokrekiranja iz Rafinerije nafte Rijeka. Fizikalna svojstva prosječnog dizelskog goriva prikazana su u tablici 3.4.

**Tablica 3.4.** Fizikalna svojstva prosječnog dizelskog goriva

Fizikalno svojstvo	Vrijednost
<b>Cetanski broj</b>	51
<b>Kinematička viskoznost na 40 °C, mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup></b>	2,26
<b>Gustoća, g cm<sup>-3</sup></b>	0,820
<b>Točka paljenja, °C</b>	>55
<b>Količina ukupnog sumpora, mg kg<sup>-1</sup></b>	10

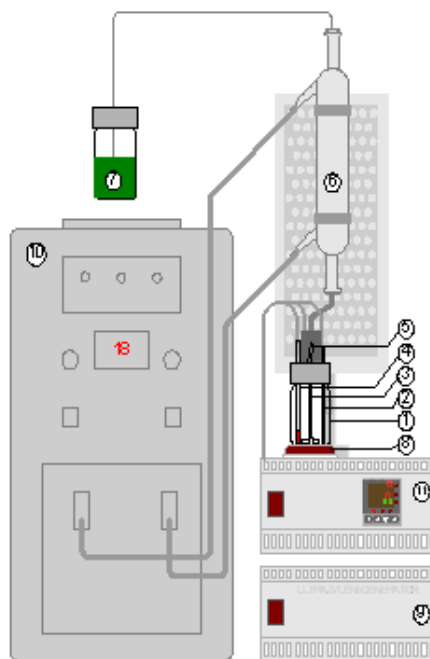
Tijekom provedbe istraživanja procesa desulfurizacije pripremljena su tri različita dizelska goriva prikazana u tablici 10. Prvi uzorak D1 nema dodatak DBT-a te koncentracija sumpora u uzorku iznosi 10 mg kg<sup>-1</sup>. Dodatkom 0,3155 g i 0,6310 g DBT-a u uzorcima D2 i D3 koncentracija sumpora u uzorku je iznosila 2000 mg kg<sup>-1</sup>, odnosno 4000 mg kg<sup>-1</sup> (tablica 3.5.).

**Tablica 3.5.** Sastav realnog dizelskog goriva u procesu oksidacijske desulfurizacije

Oznaka	Koncentracija sumpora, mg kg <sup>-1</sup>	Količina dodanog DBT-a, g
D1	10	0
D2	2000	0,3155
D3	4000	0,6310

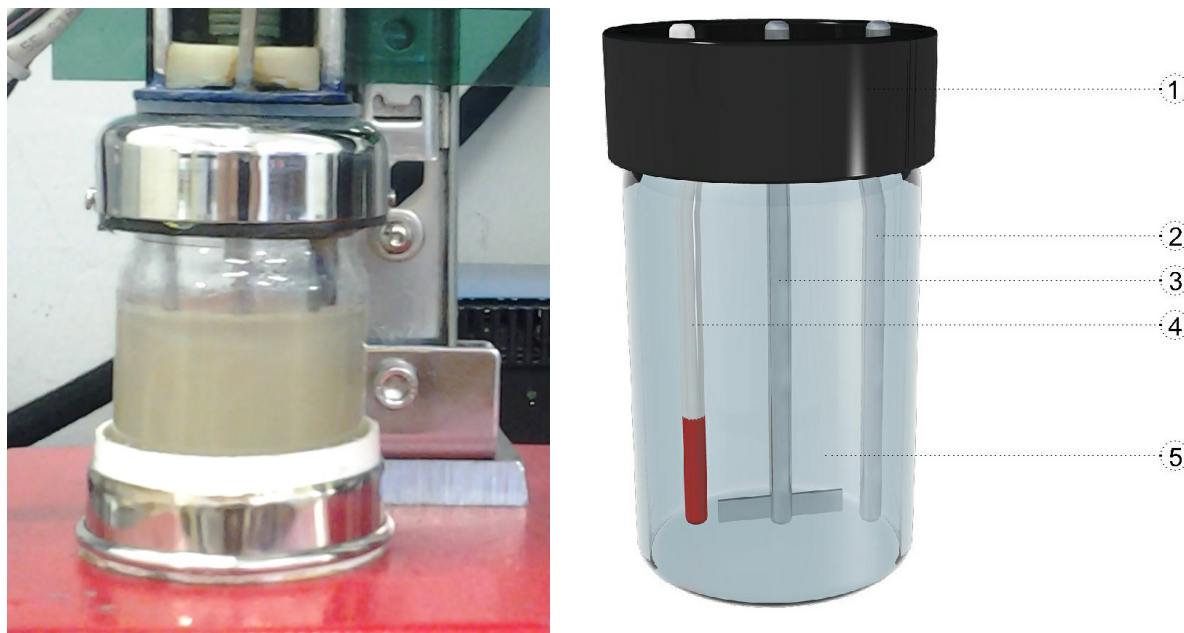
### 3.2 Opis aparature

Aparatura za ultrazvukom potpomognutu oksidacijsku desulfurizaciju sastoji se od reaktora unutar kojeg se nalaze grijalo, miješalo, kapilara za uzorkovanje, a izvan reaktora nalaze se hladilo, ultrazvučni pretvornik, ultrazvučni generator, vanjski hladnjak rashladne vode, mjerni i upravljački sustav (slika 3.1.). Aparatura je opremljena PID-regulatorom (engl. *proportional–integral–derivative* controller, PID), mjernom i regulacijskom opremom te odgovarajućim računalnim programom koji osigurava jednostavno rukovanje i upravljanje procesnom aparaturom. Softver omogućava programiranje eksperimenata, praćenje i pohranu svih mjerenih i izračunatih podataka.



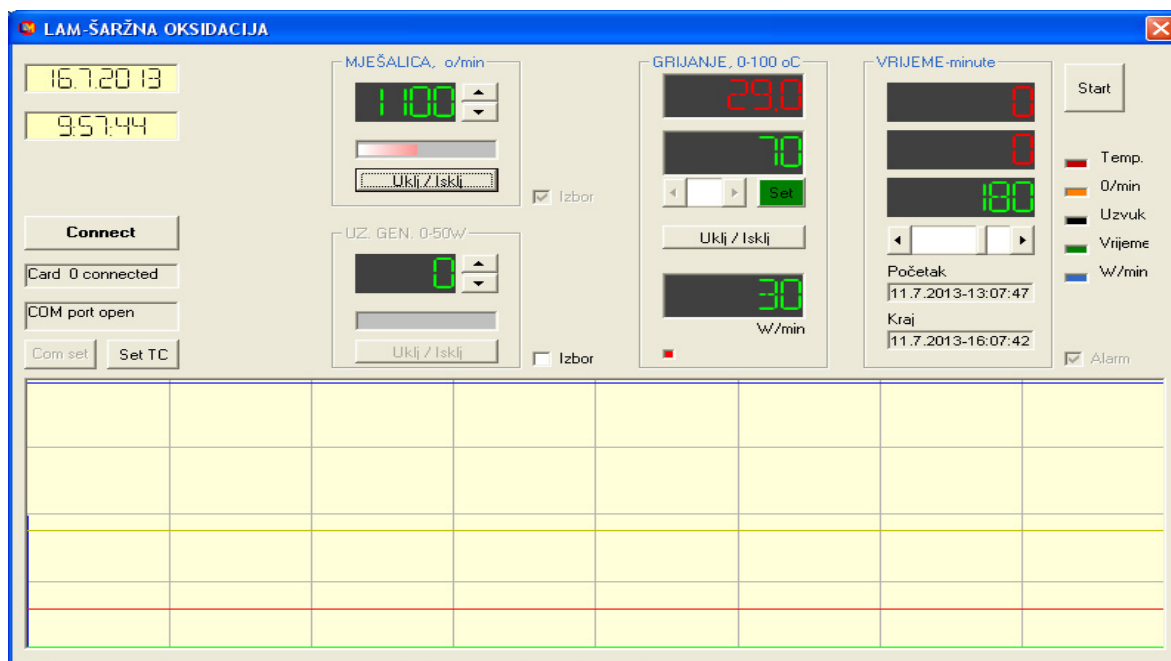
**Slika 3.1.** Fotografija i shematski prikaz aparature za ultrazvukom potpomognutu oksidacijsku desulfurizaciju

Reakcija oksidacije provedena je u reaktoru promjera  $D_r = 0,04$  m čija shema je prikazana na slici 3.2. Reaktor volumena 70 mL izrađen je od stakla pa se provedba procesa može pratiti i vizualno. Uzorci za analizu uzimaju se putem kapilare koja se nalazi unutar reaktora. Osim toga, unutar reaktora se nalazi keramičko grijalo i mehaničko miješalo. Turbinsko miješalo promjera  $d_m = 0,027$  m) ima dvije lopatice, čime se ostvaruje miješanje u aksijalnom smjeru.



**Slika 3.2.** Fotografija reaktora u laboratoriju i prikaz reaktora s označenim dijelovima (1 – poklopac, 2 – kapilara za uzorkovanje, 3 – turbinsko miješalo, 4 – grijalo, 5 – staklena posuda)

Brzina miješanja regulira se u rasponu od  $100 \text{ o min}^{-1}$  do  $10000 \text{ o min}^{-1}$ . Temperaturno osjetilo mjeri trenutnu temperaturu u reaktoru čime se osigurava pouzdanost mjerenja. Temperatura modelne otopine može se podesiti programski u intervalu od  $25$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Osim mogućnosti podešavanja navedenih varijabli, aparatura ima ultrazvučno miješalo frekvencije  $20 \text{ kHz}$ , snage  $70 \text{ W}$  i amplitude od  $0 - 100 \%$ . Aparatura je prikazana na slici 3.1., a reaktor u kojem se provodi proces na slici 3.2 i sučelje programske podrške na slici 3.3.



**Slika 3.3.** Sučelje programske podrške

Proces ekstrakcije proveo se šaržno u aparaturi za ultrazvukom potpomognutu oksidacijsku desulfurizaciju. Dobiveno oksidirano modelno i realno dizelsko gorivo, nakon hlađenja, profiltrirano je kroz stožasti filter papir, a potom se razdvojila uljna od vodene faze. Vodena faza nije korištena u procesu ekstrakcije niti se dalje analizirala. U uljnoj (rafinatnoj) fazi nalaze se dibenzotiofen sulfoni te preostali neizreagirani dibenzotiofen. Nakon što je rafinatna faza razdijeljena, dodalo se ekstrakcijsko otapalo. Kao ekstrakcijska otapala korišteni su: dimetilformamid, metanol, acetonitril i 2-propanol, a njihova svojstva prikazana su u tablici 3.3.

### 3.3 Opis eksperimentalnog postupka

Maseni udjeli komponenti modelnog dizelskog goriva određeni su plinskom kromatografijom, a sastav modelne otopine dizelskog goriva je prikazan u tablici 3.1. Masa komponenti u sustavu izračunata je uz pomoć poznatih gustoća kemikalija te odmjerenih volumena prema jednadžbi (3.1.). Maseni se udio računa pomoću jednadžbe (3.2.):

$$m = V \cdot \rho \quad (3.1.)$$

$$w = \frac{m(\text{tvari})}{m(\text{smjese})} \quad (3.2.)$$

Udio sumpora  $w(\text{S})$  u DBT-u izračunat je pomoću jednadžbi (3.3.) i (3.4.):

$$w(\text{S}) = \frac{A_r(\text{S})}{M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S})} \quad (3.3.)$$

iz čega slijedi

$$m(\text{S}) = w(\text{S}) \cdot m(\text{DBT}) \quad (3.4.)$$

Smjesi modelnog i realnog dizelskog goriva dodani su oksidans i katalizator kako bi se uspješno provela reakcija oksidacije. Volumeni oksidansa (u suvišku) i katalizatora, odnosno njihovi omjeri izračunati su prema jednadžbama (3.5. – 3.7.):

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = m(\text{S}) \cdot 100 \Rightarrow V(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{\rho(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (3.5.)$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{S}) \cdot 50 \Rightarrow V(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{\rho(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (3.6.)$$

$$m(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = m(\text{S}) \cdot 50 \Rightarrow V(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = \frac{m(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})}{\rho(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})} \quad (3.7.)$$

Tijekom istraživanja utjecaja procesnih parametara u reakciji oksidacije osim omjera oksidans/katalizator, ispitan je utjecaj temperature, vremena, mase DBT-a, brzine miješanja odnosno snage ultrazvuka. Analiza uzoraka uljne faze modelnog dizelskog goriva, tijekom i nakon reakcije oksidacije, provedena je metodom plinske kromatografije. Dok su uzorci uljne faze realnog dizelskog goriva nakon provedene oksidacije analizirani upotrebom valno-disperzivne fluorescencijske spektrometrije.

Nakon reakcije oksidacije provodi se proces ekstrakcije. Učinkovitost ekstrakcije procijenjena je s obzirom na utjecaj solvent-odnosa, temperature i vremena trajanja procesa. Prilikom provedbe procesa izračunat je solvent-odnos,  $S$ , prema jednadžbi (3.8.).

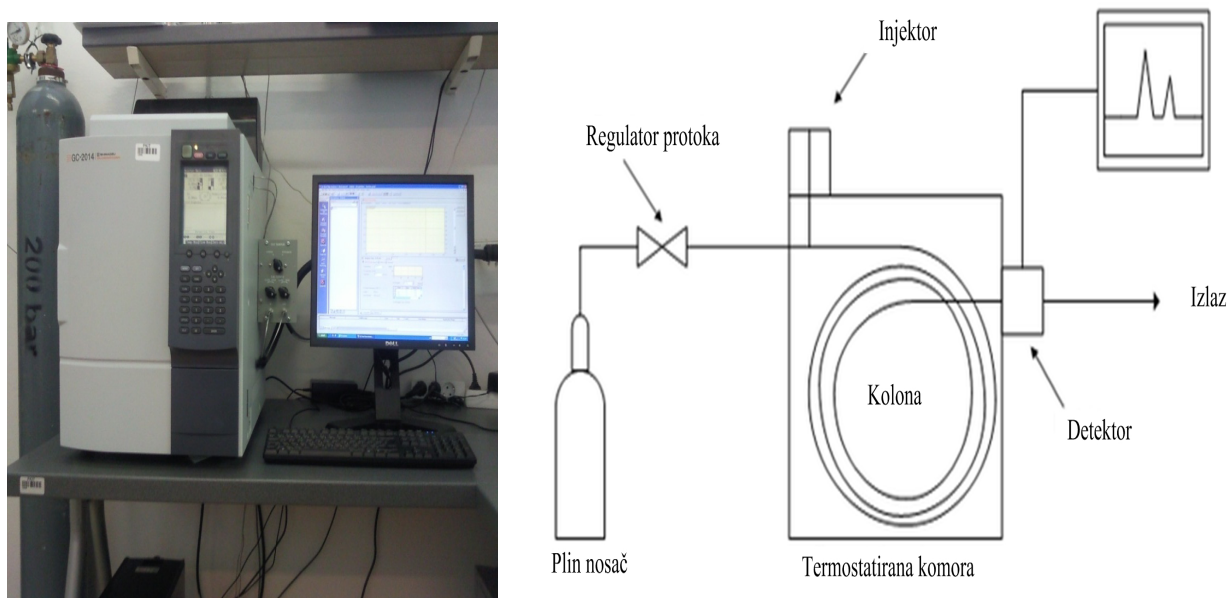
$$S = \frac{m(\text{otapala})}{m(\text{rafinata})} \quad (3.8.)$$

Po završetku ekstrakcije kvantitativno su odijeljene rafinantna i ekstraktna faza. Analiza uzoraka rafinantne faze provedena je metodom plinske kromatografije.

### 3.4 Kvantitativno određivanje DBT-a

Maseni udjeli DBT-a i svih prisutnih spojeva prisutnih u modelnom dizelskom gorivu i rafiniranim fazama nakon provedbe oksidacije i ekstrakcije određeni su metodom plinske kromatografije pomoću plinskog kromatografa GC 2014 Shimadzu, Japan (slika 3.4.).

Plinska kromatografija je metoda koja služi za razdvajanje komponenti smjese na osnovi razlike u vrelištima i interakcijama s materijalom kolone. Ona uključuje kretanje ispitivane smjese otopljene u mobilnoj fazi – nosaču uzorka kroz stacionarnu fazu – punilo kolone, pri čemu se komponente smjese razdvajaju i izoliraju te ih je moguće analizirati i kvantitativno odrediti. Uzorak se putem mikroinjektora unosi u uređaj. Sastavne komponente plinskog kromatografa su: spremnik s plinom nosačem, regulator tlaka i protoka, injektor, kolona i detektor. Injektor, kolona i detektor nalaze se u termostatiranome dijelu.



**Slika 3.4.** Fotografija plinskog kromatografa GC 2014, Shimadzu i shematski prikaz unutrašnjosti kromatografa [111]

Uređaj je opremljen s plameno-ionizacijskim detektorom (engl. *flame ionization detector*, FID), kapilarnom kolonom Phenomenex ZB-1 (duljina: 30 m, unutarnji promjer: 0,53 mm, debljina filma: 1,50  $\mu\text{m}$ ) i dijelom za prilagodbu programskih parametara potrebnih za provedbu analiza uzoraka. Radni uvjeti plinskog kromatografa prikazani su u tablici 3.6. Nakon odabira metode, koja je definirana kalibracijskim krivuljama analiziranih komponenti i određenim radnim uvjetima koji su prikazani u tablici 3.6. provodila se analiza uzoraka.

Alikvot od 1  $\mu\text{L}$  uzorka se injektirao u uređaj, analiza uzorka je trajala 14,50 minuta nakon čega se uređaj hladi i ponovno uspostavlja zadane radne uvjete za novu analizu analize.

**Tablica 3.6.** Radni uvjeti plinskog kromatografa Shimadzu GC 2014

Uvjeti rada	
<b>Plin nosač</b>	$\text{N}_2/\text{zrak}$
<b>Protok</b>	$2,5 \text{ mL min}^{-1}$
<b>Temperatura detektora</b>	$250 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Temperatura injektora</b>	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Režim zagrijavanja</b>	$70 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C} (10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1})$ $100 \text{ }^\circ\text{C} (4 \text{ min})$ $100 \text{ }^\circ\text{C} - 250 \text{ }^\circ\text{C} (20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1})$ $250 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min})$ $250 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C} (25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1})$
<b>Vrijeme trajanja analize</b>	$14,50 \text{ min}$

Očitavanjem snimljenih kromatograma određene su početne vrijednosti masenih udjela svih komponenata prisutnih u modelnim gorivima, a dobivene vrijednosti korištene su za proračun konverzije DBT-a. Vremena zadržavanja svih komponenti modelnog dizelskog goriva na kromatogramima prikazana su u tablici 3.7.

**Tablica 3.7.** Vrijeme zadržavanja komponenti modelnog dizelskog goriva u procesu ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije

Redni broj pika	Komponenta	Vrijeme zadržavanja, min
1	<i>n</i> -heptan	3,810
2	<i>n</i> -dodekan	12,119
3	<i>n</i> -heksadekan	15,131
4	dibenzotiofen	16,218

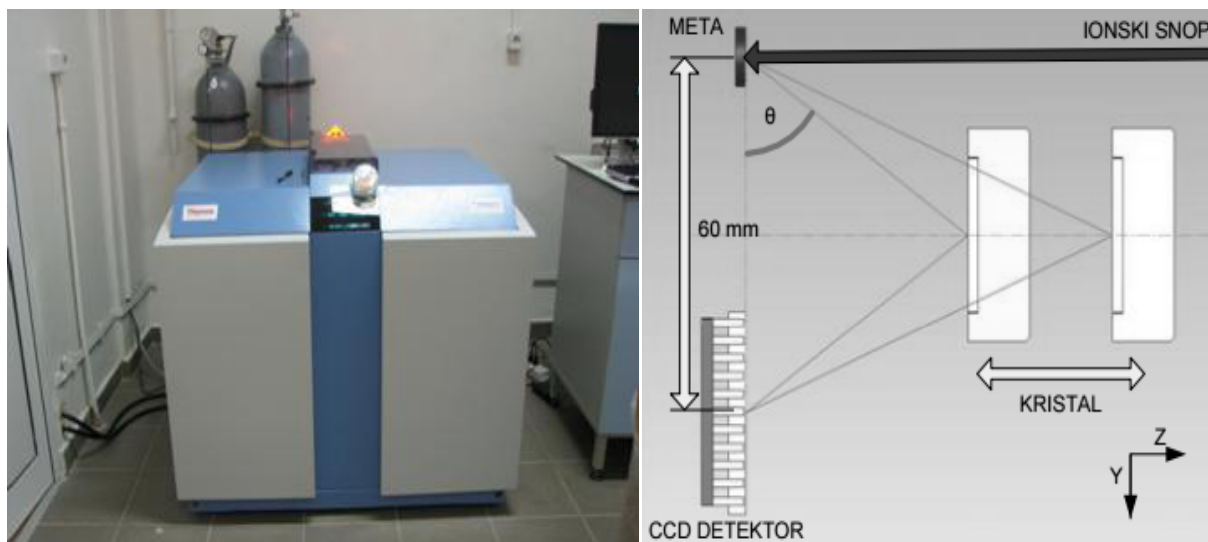


### 3.5 Određivanje količine sumporovih spojeva

Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (engl. *X-ray fluorescence spectrometry*, XRF) je analitička metoda za određivanje elementarnog kemijskog sastava različitih materijala pri čemu uzorci mogu biti u čvrstom ili kapljevitom stanju. XRF-spektrometrija se također može primijeniti za određivanje debljine i sastava različitih slojeva i premaza na površini materijala. Metoda je brza, precizna i nedestruktivna te uobičajeno ne zahtijeva znatniju pripremu uzorka. Jednostavnost pripreme uzorka posebno dolazi do izražaja kada se analiziraju kapljeviti uzorci organskog porijekla, kada praktički nema potrebe za pripremom uzorka ako se sadržaj elementa koji se određuje nalazi u području kalibracije. Raspon elemenata koji se mogu određivati valno-disperzivnim fluorescencijskim spektrometrima (engl. *wavelength dispersive X-ray fluorescence*, WD-XRF) je od berilija do uranija. Općenito će elementi s visokim atomskim brojem imati niže donje granice detekcije u odnosu na lakše elemente [112].

Preciznost i ponovljivost XRF-analiza je vrlo visoka, pri čemu vrijeme potrebno za analizu jednog uzorka može biti od samo nekoliko sekundi do najviše 30 minuta. XRF-spektrometrija se temelji na činjenici da izlaganjem uzorka, koji se želi analizirati, djelovanju rendgenskog zračenja iz vanjskog izvora, kao što je rendgenska cijev, radioaktivni materijal ili ciklotron, dolazi do pojave sekundarnog rendgenskog zračenja, odnosno primarnog fluorescencijskog zračenja. Mjerenjem razvijenih valnih duljina može se odrediti prisutnost pojedinog elementa u uzorku te se na taj način provodi kvalitativna analiza [112].

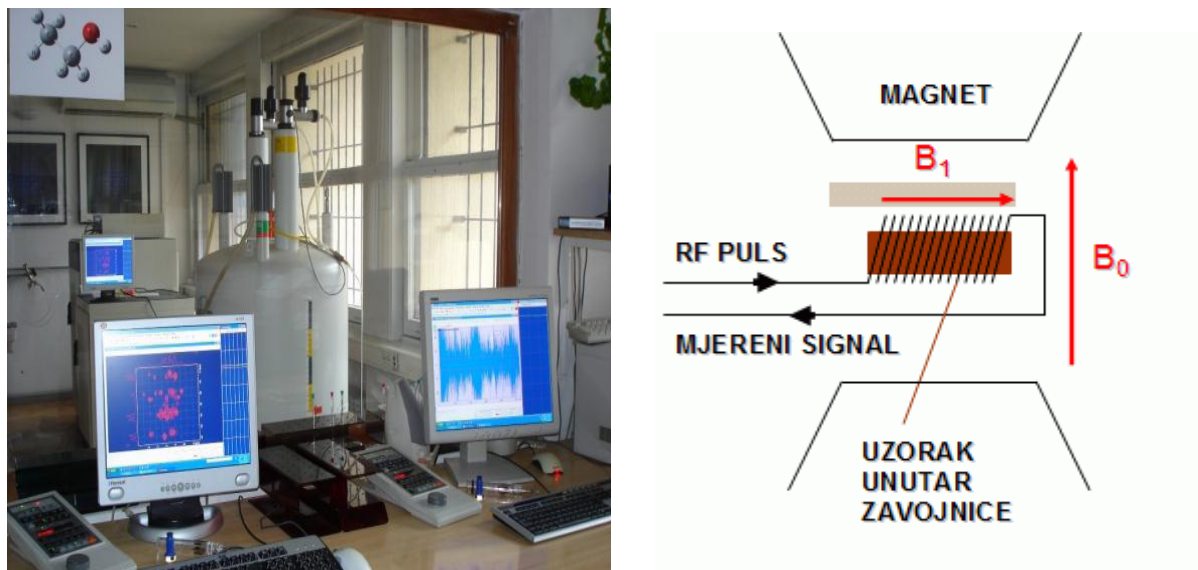
Za realne uzorke dizelskog goriva prisutni sumporovi spojevi određeni su upotrebom valno-disperzivne fluorescencijske spektrometrije u rafinatnoj fazi, primjenom valno-disperzivnog rendgenskog fluorescentnog spektrometra Thermo Art, Advant X, Thermo Fisher Scientific, Inc., Sjedinjene Američke Države (slika 3.5.). Uređaj je opremljen rendgenskom cijevi od rodija, Rh, pri radnim uvjetima 60 kV (60 mA) s kristalima litijeva fluorida, LiF, te s GFPC i SC-detektorima (engl. *gas flow proportional counters*, GFPC; *scintillation counters*, SC) kod radnih uvjeta 30 kV i 40 mA. Koncentracija sumporovih spojeva određuje se pomoću pripremljenih umjernih krivulja priređenih iz certificiranih standardnih uzoraka. Metoda HRN EN ISO 20884 primjenjuje se za određivanje sumporovih spojeva u rasponu količina od 0 do 500 mg kg<sup>-1</sup>.



**Slika 3.5.** Fotografija uređaja za određivanje količine sumporovih spojeva, Centralni ispitni laboratorij INA, d.d. i geometrija umanjene valno disperzivnog spektrometra [113]

### 3.6 Određivanje strukture i sastava $^1\text{H}$ NMR tehnikom

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopska metoda kojom se mjere promjene usmjerenja magnetskog momenta jezgre u vanjskom magnetskom polju. Na taj se način prikupljaju informacije o strukturnim i dinamičkim svojstvima molekula bilo da su slobodne ili vezane. Temelj magnetske rezonancije jesu svojstva jezgre opisana kvantnom mehanikom. Nakon izlaganja magnetskom polju protoni se svojim spinom usmjeravaju u smjeru ili suprotno smjeru primijenjenog polja, a prijelaz iz jednog u drugo stanje moguć je uz apsorpiranje, odnosno otpuštanje energije. U molekuli su protoni više ili manje zaklonjeni od utjecaja magnetskog polja (ovisno o svom okruženju) zbog čega apsorpiraju zračenja različitih jakosti. NMR-spektrometar mora varirati jakost magnetskog polja i crtati graf koji prikazuje ovisnost apsorpcije energije o jakosti magnetskog polja, odnosno NMR-spektar (slika 3.6.). Struktura i sastav produkata oksidacije određeni su  $^1\text{H}$  NMR tehnikom s pulsni spektrometrom FT NMR Bruker Avance 300 MHz, Sjedinjene Američke Države, jačine magnetnog polja 7,05 T, smještenom na Institutu Ruđer Bošković, Zagreb (slika 3.6.). Pulsni spektrometri imaju povećanu osjetljivost, znatno efikasnije pobuđivanje i detekciju u odnosu na NMR-spektrometre kontinuiranoga vala. Znatno kraće mjerenje u pulsnom spektrometru ima važnu ulogu u slučajevima gdje se spektralni parametri mijenjaju s vremenom tako brzo da odgovarajuću vremensku promjenu ne može zabilježiti NMR-spektrometar kontinuiranoga vala.



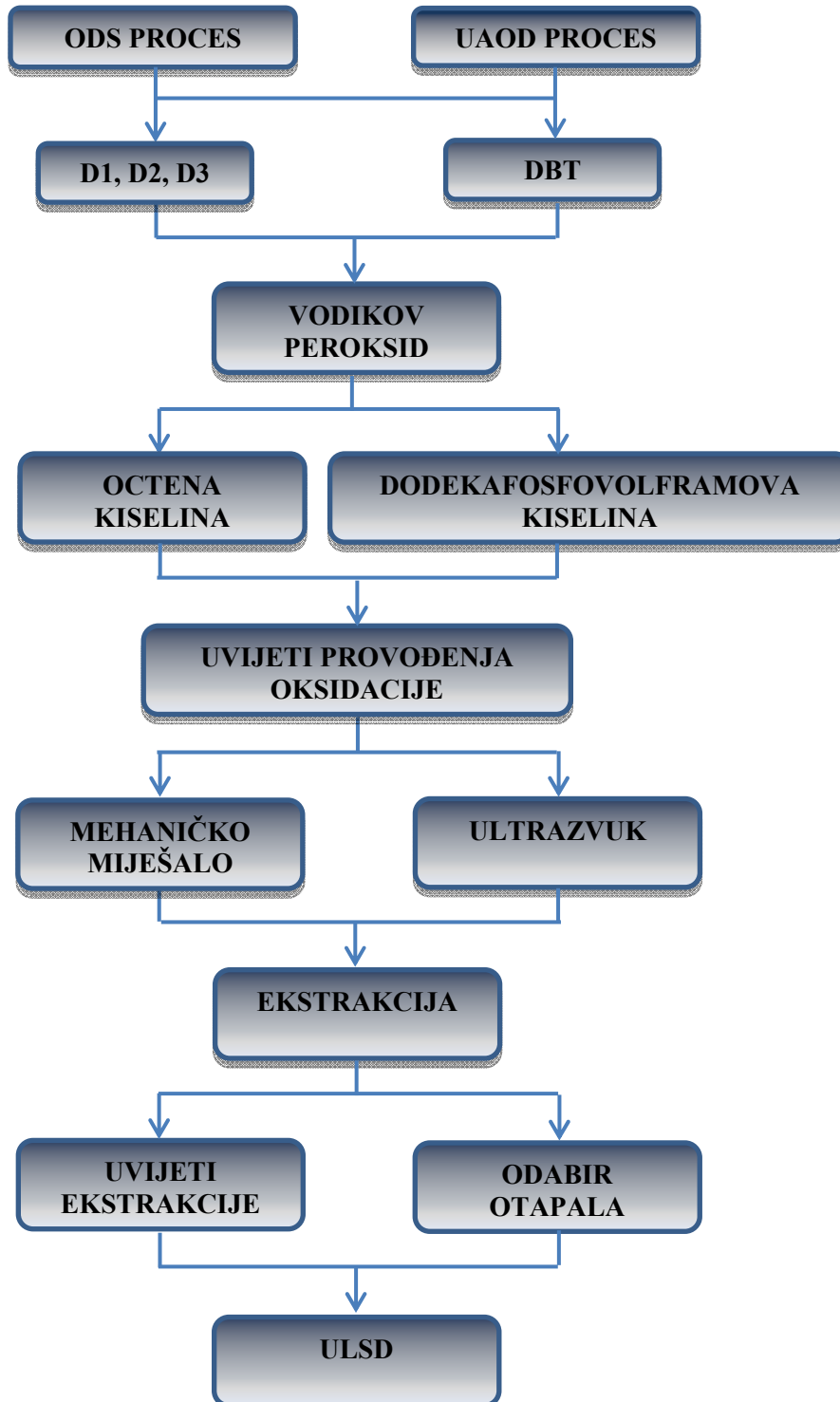
**Slika 3.6.** Fotografija NMR-spektrometra [114] i shematski prikaz rada NMR-spektrometra [115]

Za potrebe karakterizacije i snimanja  $^1\text{H}$  NMR spektara priređeni su uzorci, prije i poslije oksidacije, otapanjem u deuteriranom otapalu DMSO-u ( $\text{DMSO-}d_6$ ), a mjereni u NMR cjevčicama od 5 mm. Kemijski pomaci dobiveni su u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao interni standard, a izražavaju se u vrijednostima  $\text{mg kg}^{-1}$  (ppm).

### 3.7 Provedena ispitivanja

Eksperimenti ODS i UAOD procesa provedeni su OFAT-metodom (engl. *one factor at a time*) pri čemu je jedna varijabla promjenjiva, dok se ostale zadržavaju konstantnima. U istraživanju provedeni su eksperimenti određivanja procesnih uvjeta kod ODS i UAOD procesa. Kao ulazna sirovina korišteno je modelno dizelsko gorivo, gdje se pratila konverzija DBT-a i realno dizelsko gorivo (D1, D2, D3), gdje se pratila konverzija sumpora. Tijekom istraživanja korišten je vodikov peroksid kao oksidans te octena i dodekafosfovolframova kiselina kao katalizatori te su rezultati istraživanja, utjecaja procesnih varijabli, prikazani s obzirom na odabrani sustav oksidans/katalizator. Reakcija oksidacije provedena je pri različitim procesnim uvjetima: temperatura, vrijeme, masa DBT-a i omjera oksidans/katalizator. Navedeni parametri su ispitivani za oba procesa, dok se razlika među procesima temeljila na različitoj hidrodinamici. Kod ODS procesa se ispitivao utjecaj brzine vrtnje mehaničkog miješala, dok se kod UAOD proces ispitivao utjecaj snage odnosno amplitude ultrazvuka (0 – 100 %) na konverziju DBT-a odnosno sumpora. nakon uspješno provedene oksidacije kod oba procesa, tako oksidirani sumporovi su se odvajali procesom

ekstrakcije. U istraživanju provedeni su eksperimenti utjecaja četiri otapala na učinkovitost procesa ekstrakcije. Osim toga, koristeći dva najučinkovitija otapala ispitani su utjecaji solvent-odnosa, temperature i vremena na učinkovitost procesa. Istraživanje je imalo za cilj postići ultranisku razinu sumpora (ULSD) kod dizelskog goriva UAOD i ODS procesima te je pregled svih provedenih eksperimenata prikazan na slici 3.7.



Slika 3.7. Tijek istraživanja

## **4. REZULTATI**

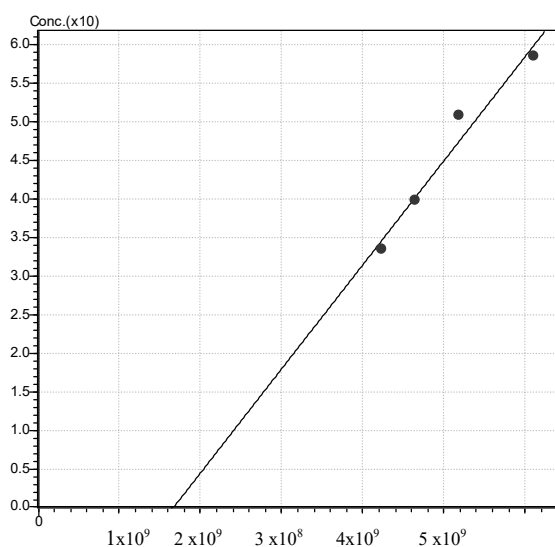
## 4 REZULTATI

### 4.1 Sastav i struktura modelnog dizelskog goriva

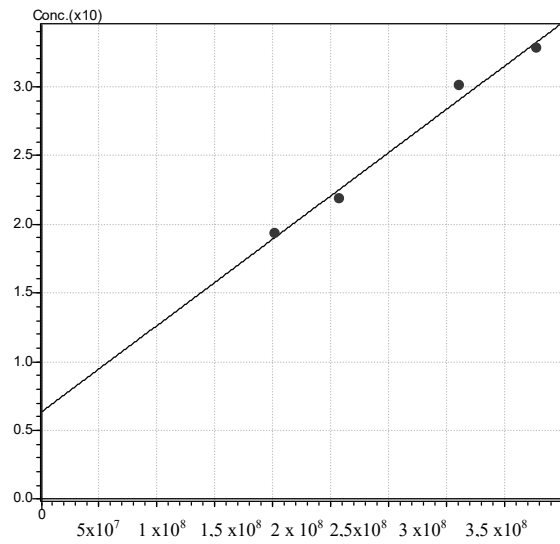
Sastav i struktura modelnog dizelskog goriva određeni su metodom plinske kromatografije i nuklearne magnetne rezonancije.

#### 4.1.1 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom plinske kromatografije

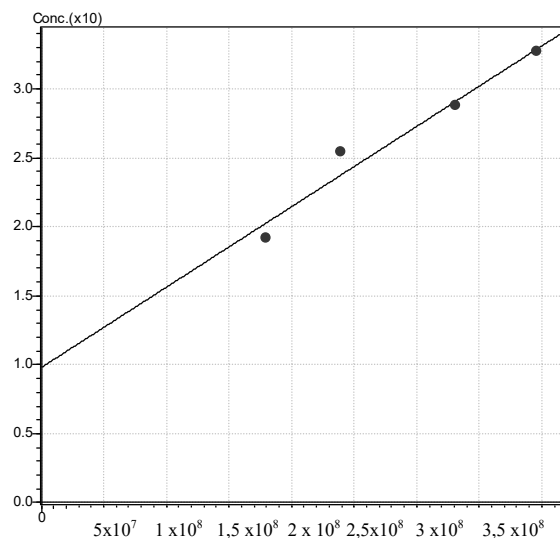
Analiza modelnih uzoraka dizelskog goriva provedena je primjenom plinske kromatografije. Dibenzotiofen, kao predstavnik tiofenskog spoja, otapa se u *n*-heptanu, *n*-heksadekanu i *n*-dodekanu pa se spektrofotometrijskim praćenjem masenog udjela, odnosno konverzije DBT-a određuje učinkovitost procesa. Kalibracijska ili umjerna krivulja predstavlja sredstvo za povezivanje količine ispitivane tvari s njenom referentnom vrijednosti u bazi. U tu su svrhu pripremljene četiri standardne otopine s različitim udjelima komponenti modelnog dizelskog goriva koje pokrivaju područje masenog udjela DBT-a od 1,1 – 3 %, masenog udjela *n*-heptana od 33,4 – 58,5 %, masenog udjela *n*-dodekana od 19,3 – 32,8 % te masenog udjela *n*-heksadekana od 19,2 – 33,7 % (slike 4.1. – 4.4.) Kalibracijske su krivulje ugrađene u softverski dio plinskoga kromatografa čime je osiguran preduvjet za određivanje masenog udjela prisutnih komponenti u uzorku i reproducibilnu identifikaciju komponenti za automatsko računanje masenog udjela svih komponenata prisutnih u uzorku (slike 4.1. – 4.4.).



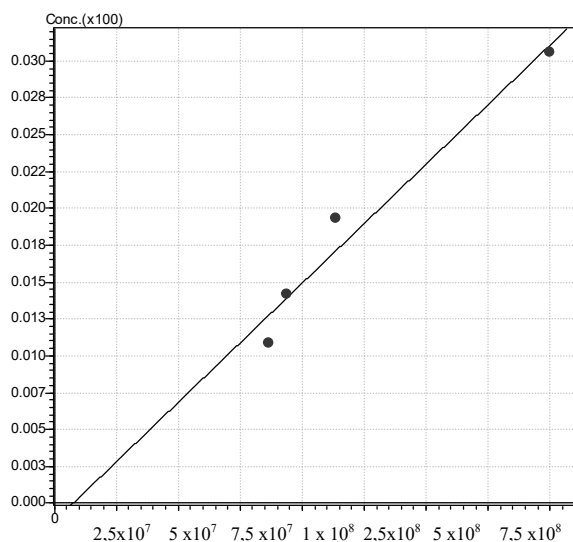
Slika 4.1. Kalibracijska krivulja za *n*-heptan



Slika 4.2. Kalibracijska krivulja za *n*-dodekan



Slika 4.3. Kalibracijska krivulja za *n*-heksadekan



**Slika 4.4.** Kalibracijska krivulja za DBT

Analiza uzorka modelnog dizelskog goriva tijekom eksperimentalnog ispitivanja provodila se plinskim kromatografom Shimadzu GC 2014 na način opisan u poglavlju 3.4. Očitanjem snimljenih kromatograma dobivene su početne vrijednosti masenih udjela svih komponenata prisutnih u modelnim gorivima i dobivene vrijednosti korištene su u proračunu konverzije DBT-a. Na slici 4.5 prikazan je primjer kromatograma i rezultat analize provedene na plinskom kromatografu.

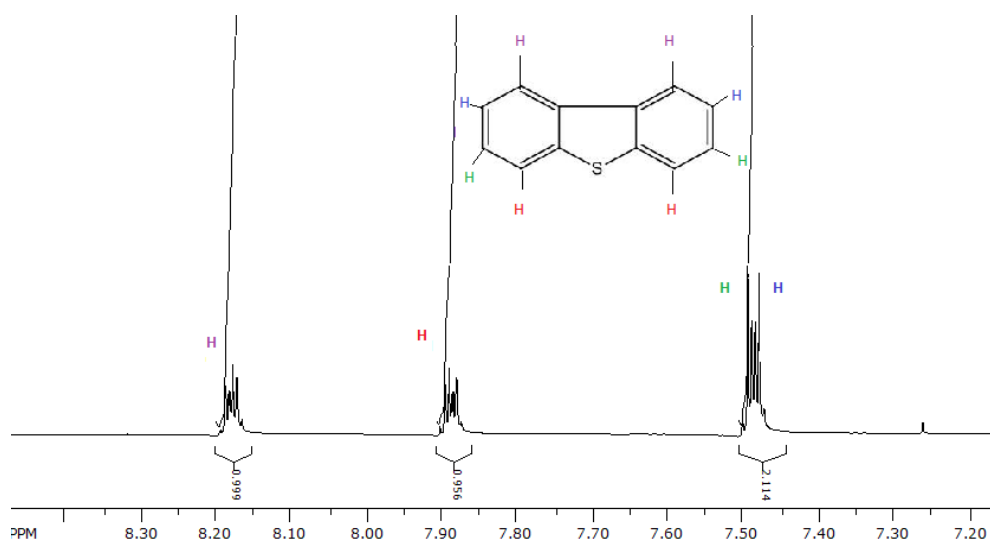


**Slika 4.5.** Kromatogram modelnog dizelskog goriva nakon oksidacije

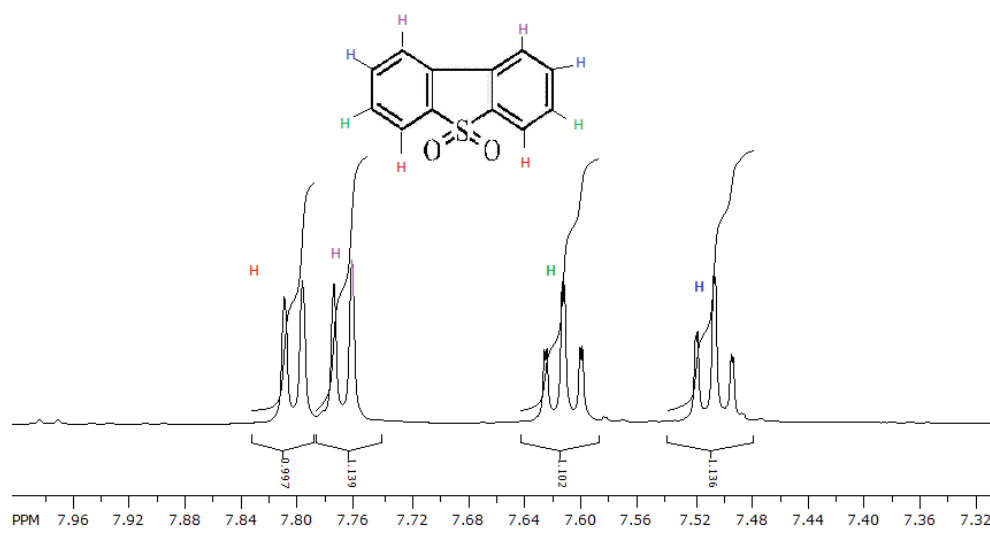


#### 4.1.2 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom nuklearne magnetne rezonancije

Metodom nuklearne magnetne rezonancije određeni su sastav i struktura DBT-a i dibenzotiofen sulfona, a analiza je provedena na Institutu Ruđer Bošković prema opisu iz prethodnog poglavlja (3.6.).  $^1\text{H}$  NMR spektar DBT-a prikazan je na slici 4.6., dok je spektar dibenzotiofen sulfona ( $\text{DBTO}_2$ ) prikazan na slici 4.7.



Slika 4.6.  $^1\text{H}$  NMR spektar molekule dibenzotiofena (DBT)



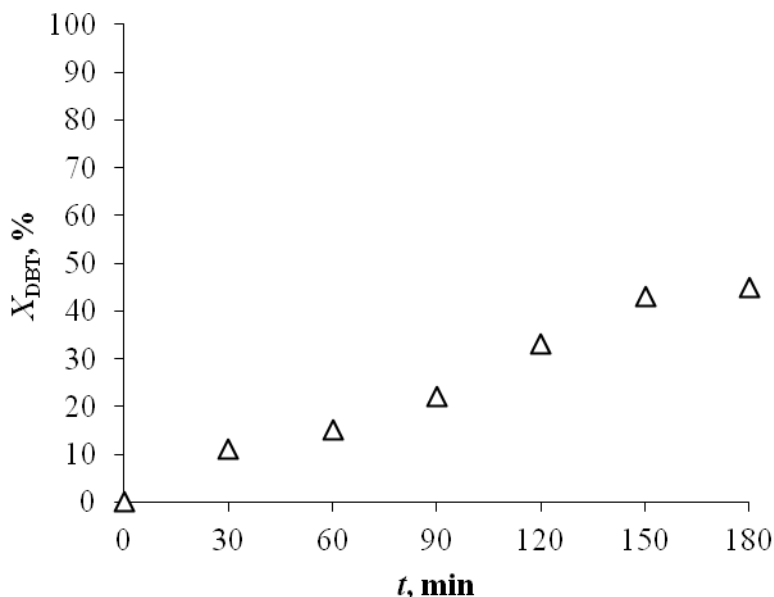
Slika 4.7.  $^1\text{H}$  NMR spektar molekule dibenzotiofen-sulfona ( $\text{DBTO}_2$ )

## 4.2 Utjecaj procesnih uvjeta na oksidaciju modelnog i realnog dizelskog goriva

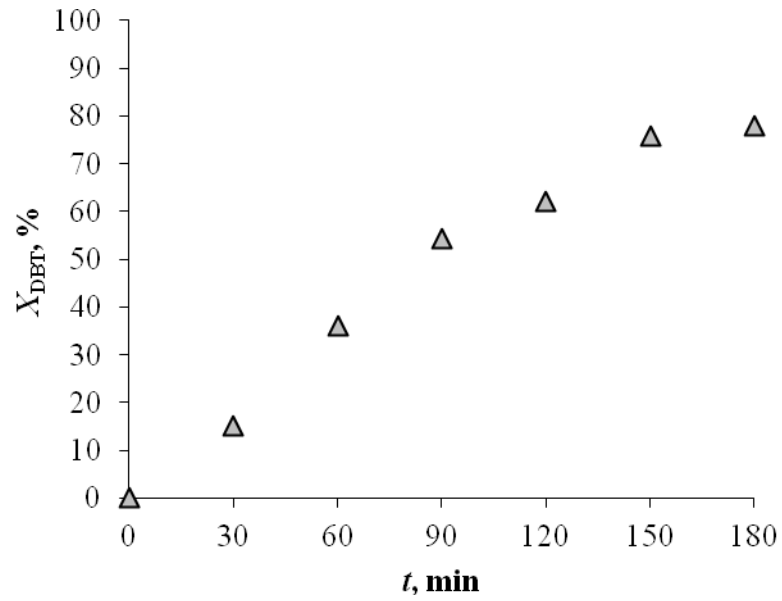
Sa svrhom pronalaženja optimalnih procesnih uvjeta pri kojima se postiže najučinkovitija reakcija oksidacije u modelnom dizelskom gorivu, ispitani su utjecaji temperature, omjera oksidans/katalizator, snage ultrazvuka, brzine vrtnje mehaničkog miješala, mase DBT-a i vremena reakcije oksidacije na konverziju DBT-a. Istraživanje je uključilo provedbu eksperimenta uz primjenu dva katalizatora (octena kiselina i dodekafosfolframova kiselina) i dva načina miješanja (mehaničko miješalo, ultrazvuk) za modelne uzorke dizelskog goriva. Realni uzorci dizelskog goriva ispitani su u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina uz ultrazvuk.

### 4.2.1 Utjecaj temperature na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

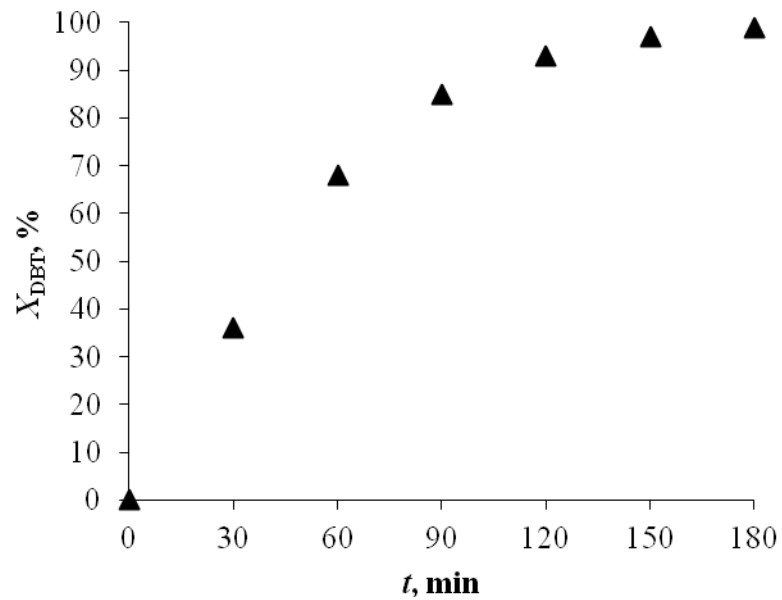
Utjecaj temperature,  $T$ , na oksidaciju modelnog dizelskog goriva ispitan je u temperaturnom intervalu od 40 °C do 70 °C u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina i u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina. Rezultati istraživanja ODS procesa u sustavu O/K (oksidans/katalizator) vodikov peroksid/octena kiselina pri omjeru  $O/K = 1/2$  i brzini vrtnje miješala od  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$  prikazani su na slikama 4.8. – 4.11.



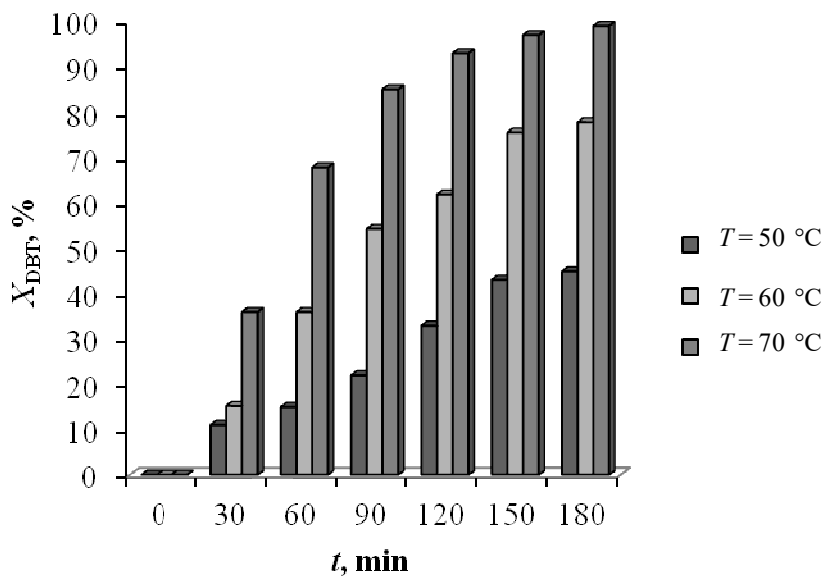
**Slika 4.8.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T=50 \text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.9.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

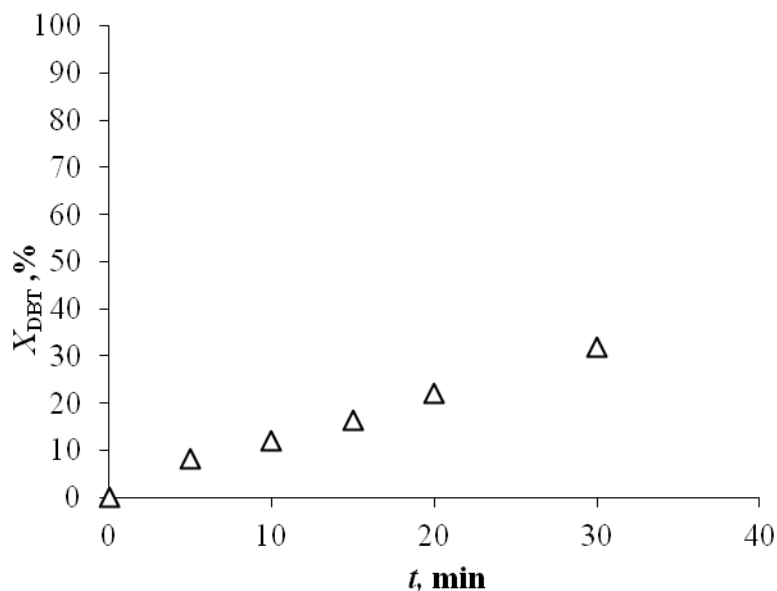


**Slika 4.10.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

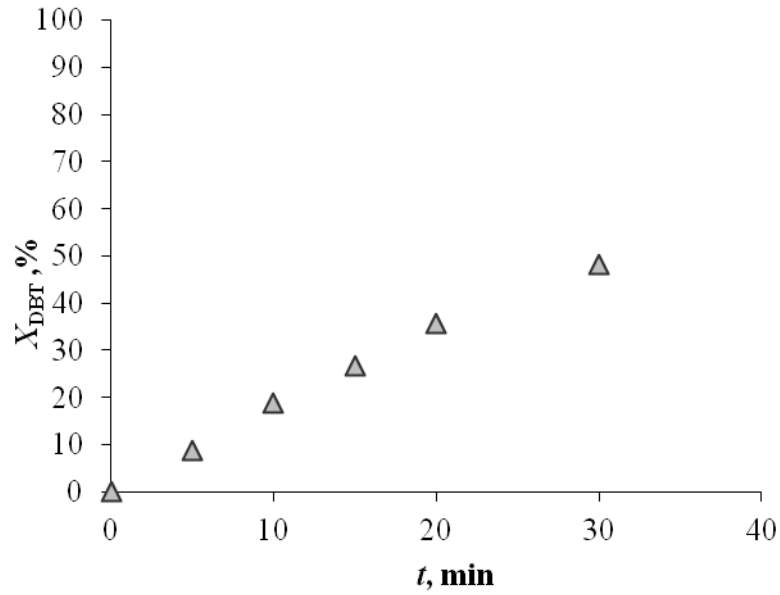


**Slika 4.11.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

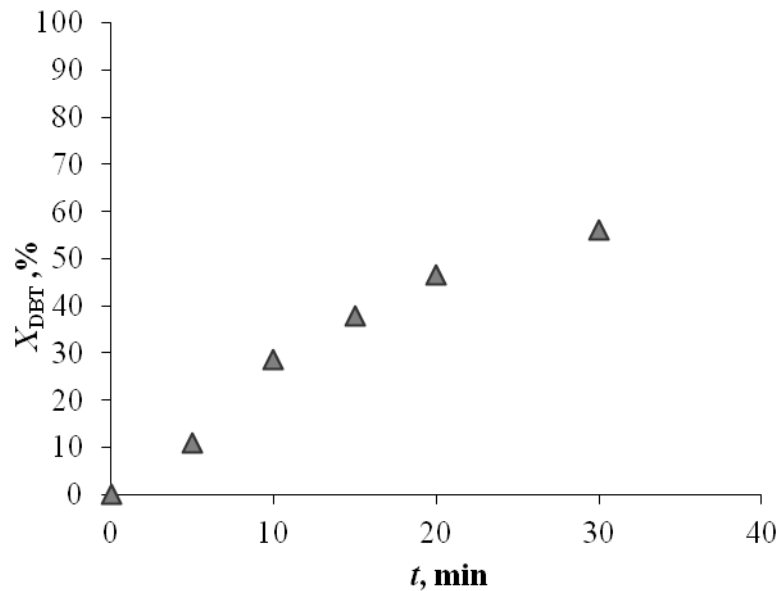
Rezultati ispitivanja UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina pri omjeru  $\text{O/K} = 1/2$ , snazi ultrazvučnog miješala od  $P = 70 \text{ W}$ , 80 % prikazani na slikama 4.12. – 4.16.



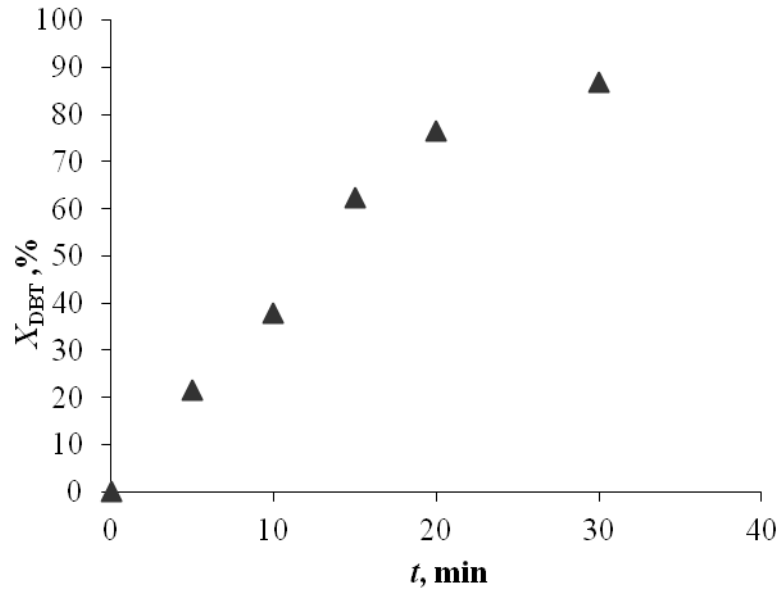
**Slika 4.12.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 40 \text{ °C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



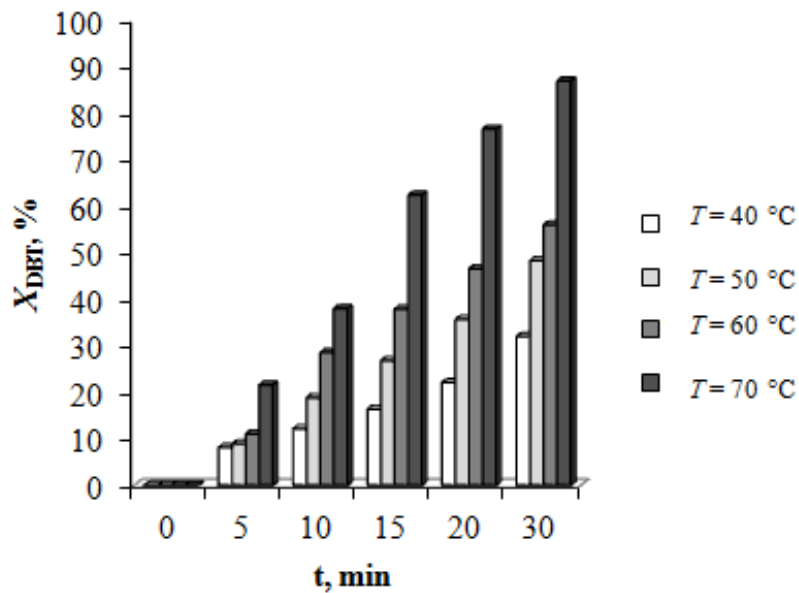
**Slika 4.13.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ °C}$ , O/K = 1/2,  $P = 70\text{ W}$ , 80 %)



**Slika 4.14.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ °C}$ , O/K = 1/2,  $P = 70\text{ W}$ , 80 %)

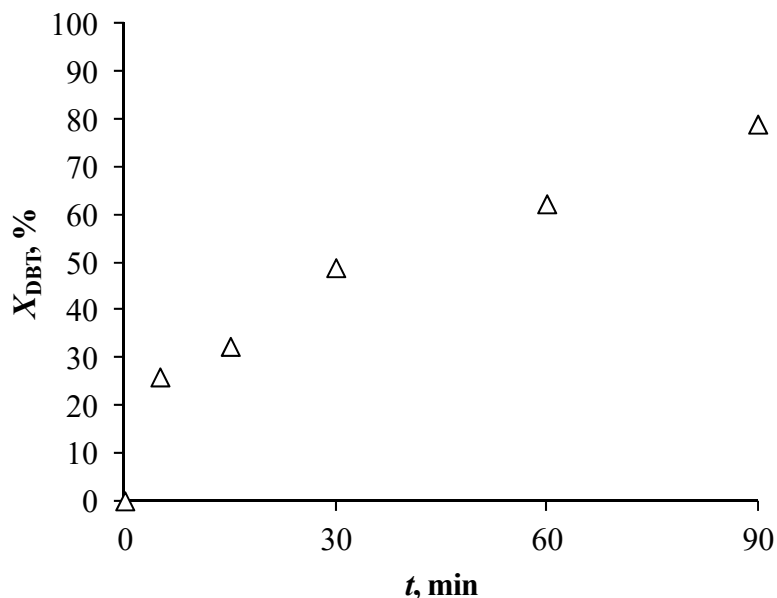


**Slika 4.15.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , O/K = 1/2,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)

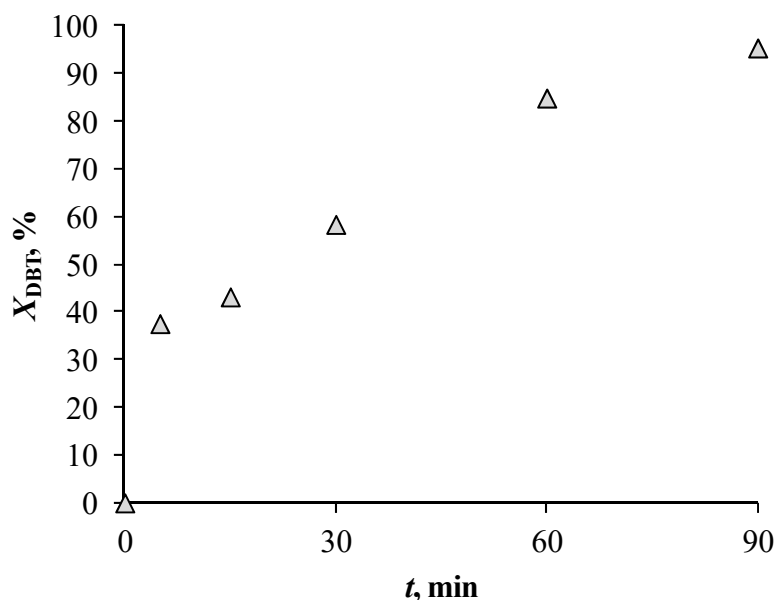


**Slika 4.16.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina (O/K = 1/2,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)

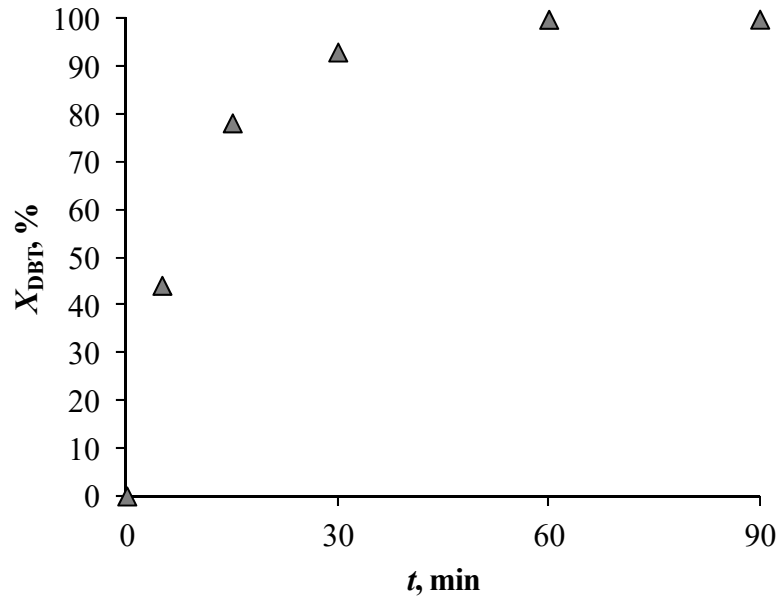
Ispitivanje utjecaja temperature na konverziju DBT-a kod ODS-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina provedena su pri omjeru O/K = 22,18/1 i brzini vrtnje mehaničkog miješala od  $2000 \text{ o min}^{-1}$ . Rezultati istraživanja prikazani su na slikama 4.17. – 4.21.



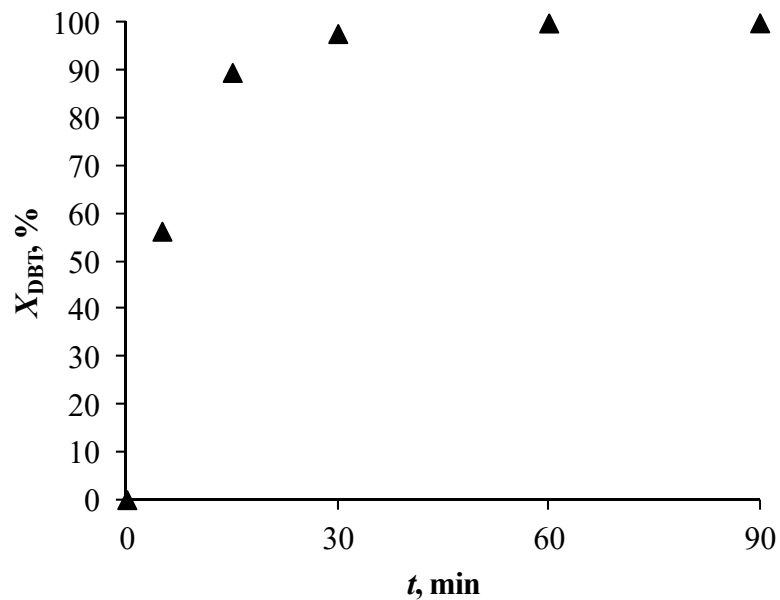
**Slika 4.17.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 40 \text{ °C}$ , O/K = 22,18/1,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.18.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 50 \text{ °C}$ , O/K = 22,18/1,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

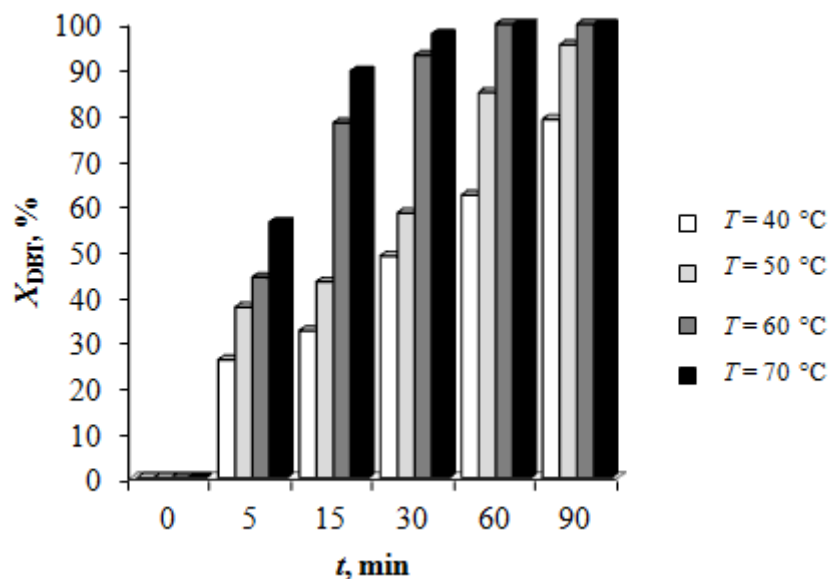


**Slika 4.19.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



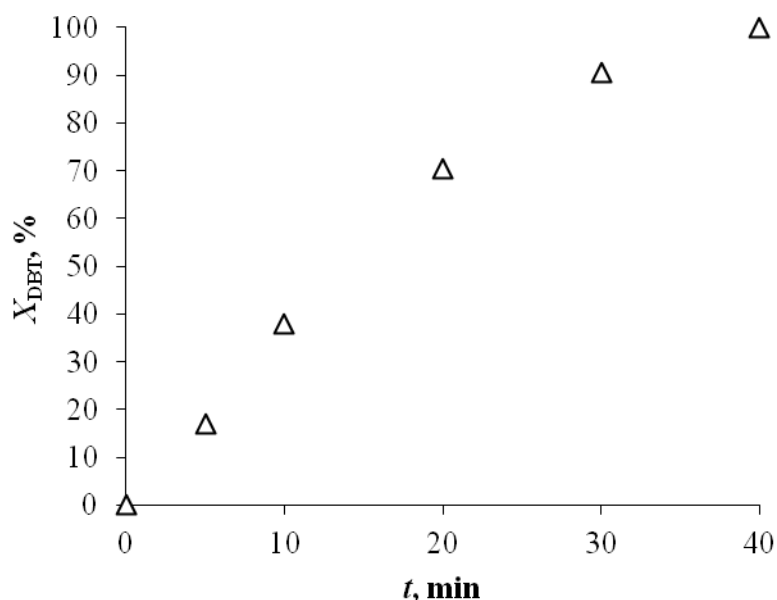
**Slika 4.20.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



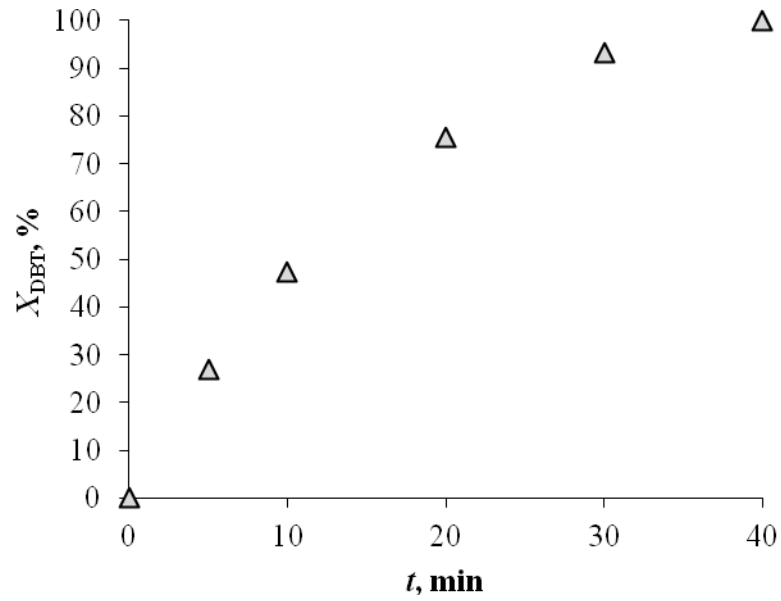


**Slika 4.21.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

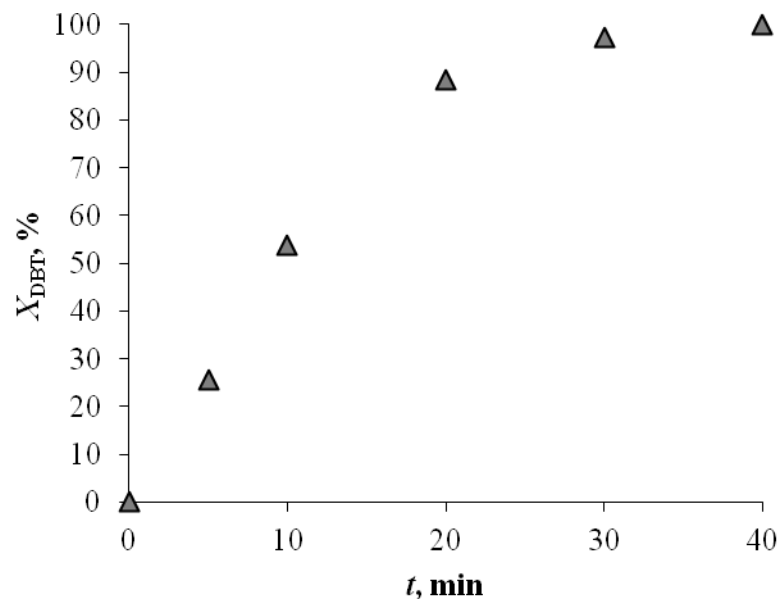
Eksperimenti utjecaja temperature na konverziju DBT-a kod UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina provedeni su pri  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ . Rezultati ispitivanja su prikazani na slikama 4.22.–4.26.



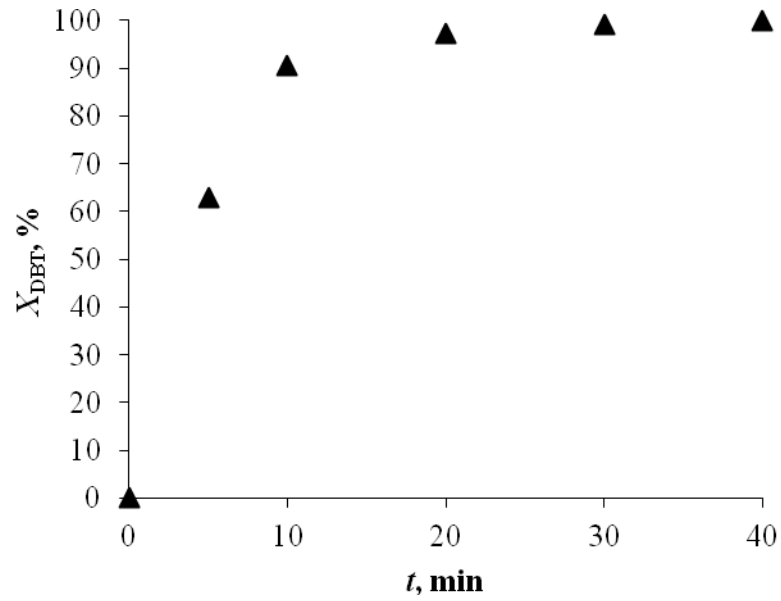
**Slika 4.22.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40 \text{ °C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )



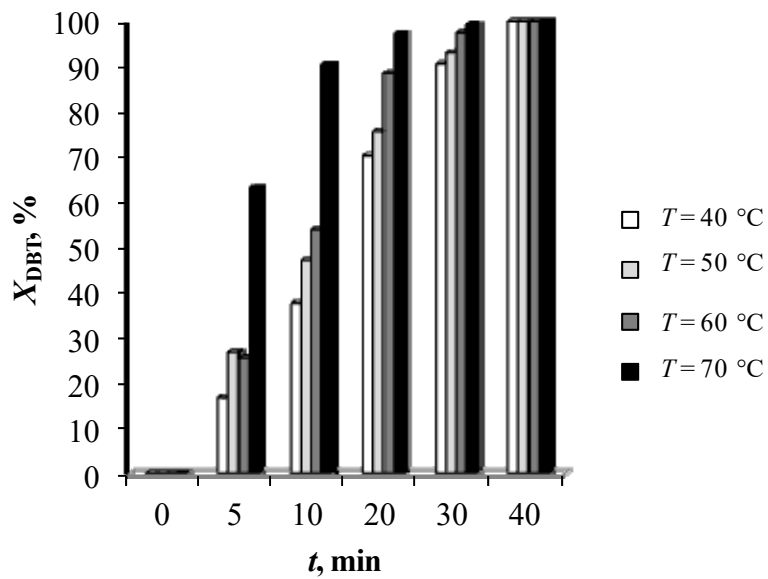
**Slika 4.23.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , O/K = 22,18/1,  $P = 70\text{ W}$ , 80 %)



**Slika 4.24.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , O/K = 22,18/1,  $P = 70\text{ W}$ , 80 %)



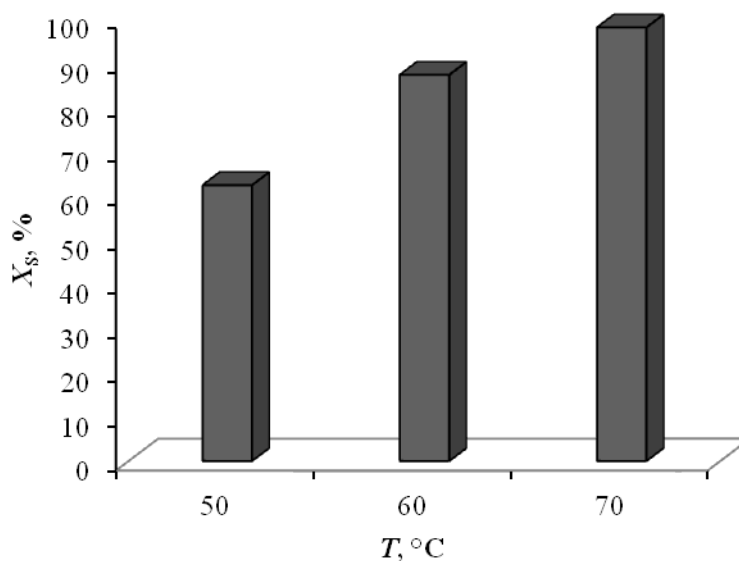
**Slika 4.25.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



**Slika 4. 26.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

#### 4.2.2 Utjecaj temperature na oksidaciju realnog dizelskog goriva

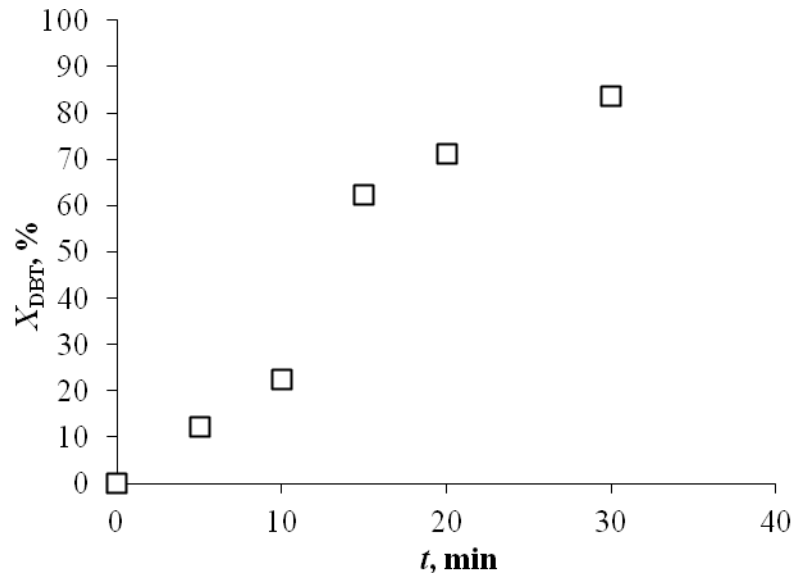
U svrhu proučavanja utjecaja procesnih uvjeta na oksidaciju realnog dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina provedeni su eksperimenti pri omjeru O/K=1/2 i snazi ultrazvuka 70 W, 80 %. kod uzorka D3 i rezultati istraživanja su prikazani na slici 4.27.



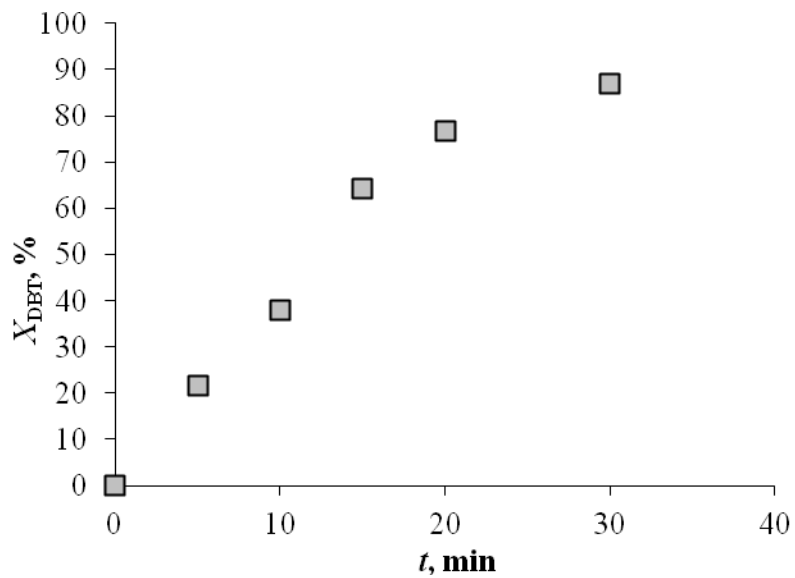
**Slika 4.27.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_s$ , o temperaturi,  $T$ , za realno dizelsko gorivo D3u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina (O/K = 1/2,  $P$  = 70 W, 80 %)

#### 4.2.3 Utjecaj oksidansa i katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

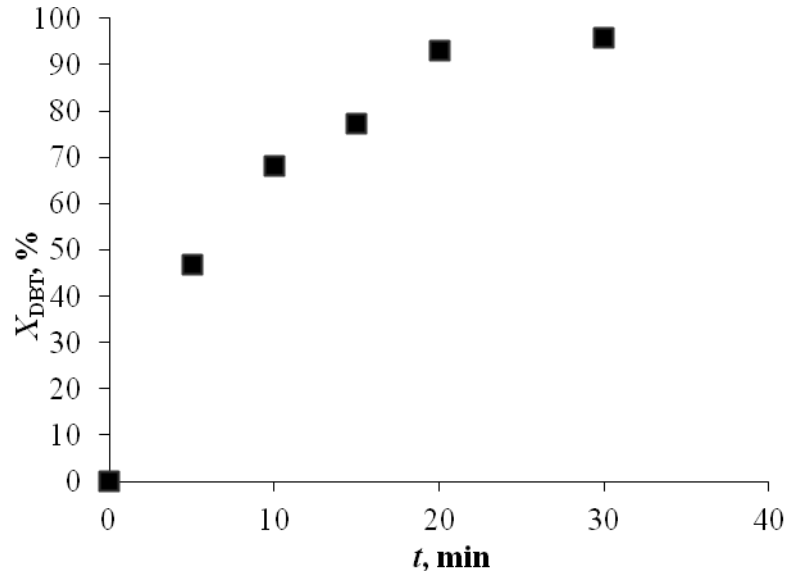
Utjecaj omjera oksidans/katalizator u UAOD-procesu ispitan je pri oksidaciji modelnog dizelskog goriva s octenom i dodekafosfolframovom kiselinom. Rezultati istraživanja prikazani su na slikama 4.28. – 4.38. Eksperimenti u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina provedeni su pri  $T = 60$  °C,  $P = 70$  W, 80 %. (slike 4.28. – 4.31.) dok su eksperimenti u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina provedeni pri  $T = 50$  °C,  $P = 70$  W, 80 % (slike 4.32. – 4.35.).



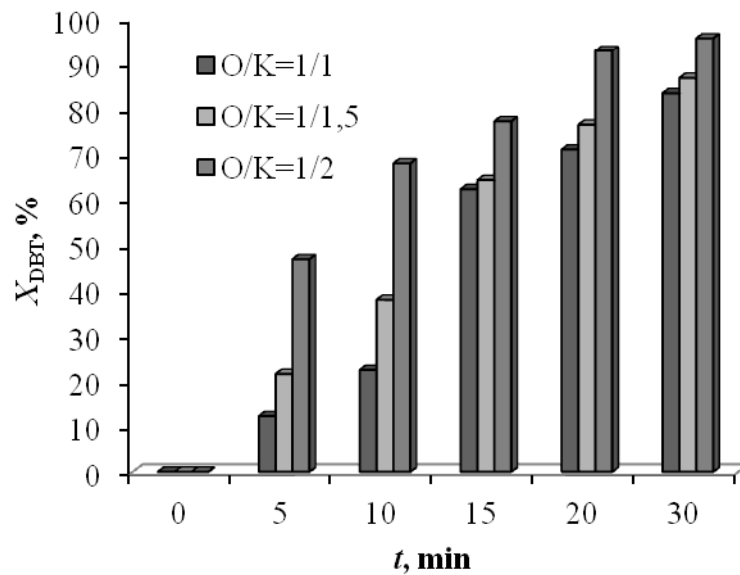
**Slika 4.28.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



**Slika 4.29.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/1,5$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



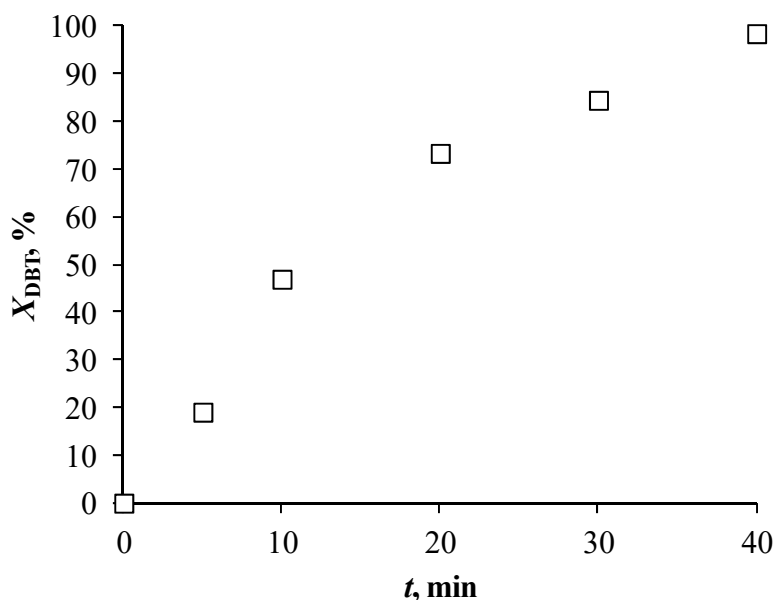
**Slika 4.30.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60$  °C, O/K = 1/2,  $P = 70$  W, 80 %)



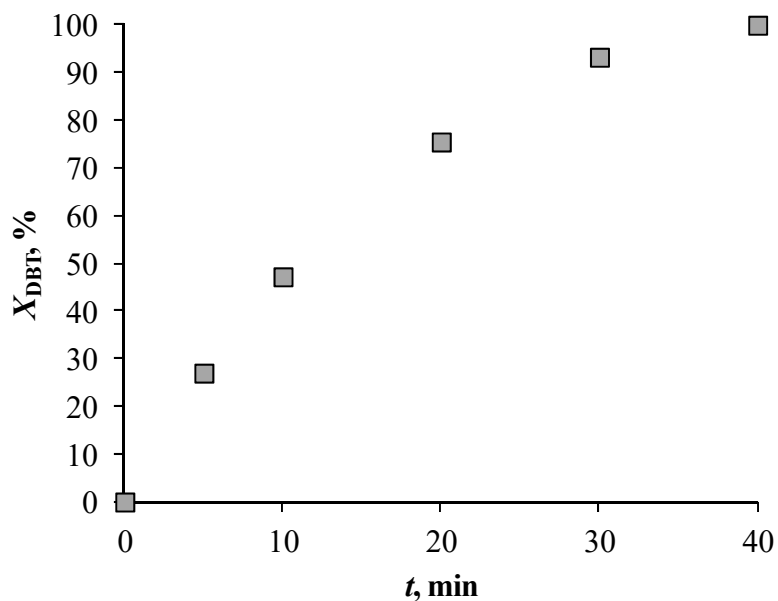
**Slika 4.31.** Utjecaj promjene omjera oksidans/katalizator, O/K, u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 60$  °C,  $P = 70$  W, 80 %)

#### 4.2.3.1 Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

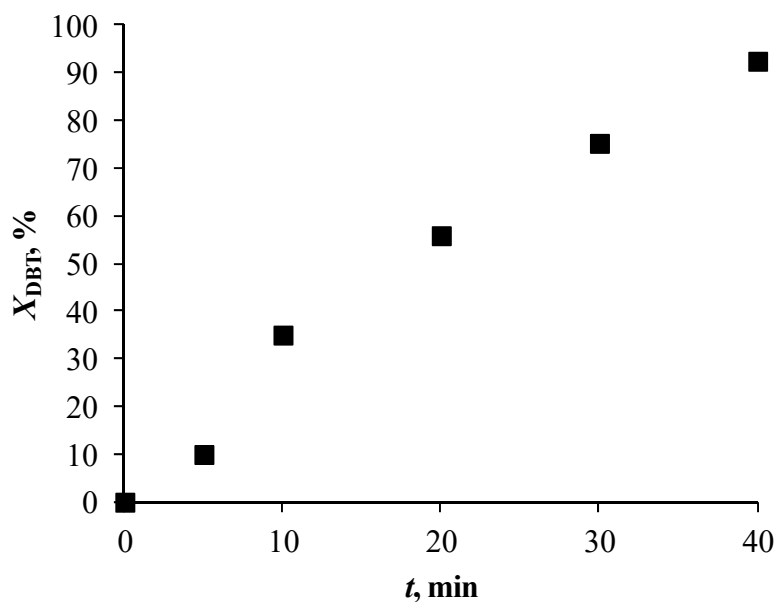
U UAOD-procesu u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina ispitan je utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelne otopine. Eksperimenti su provedeni pri temperaturi od 50 °C i snazi ultrazvuka 70 W, 80 %. Pri provedbi eksperimenata omjer oksidans/katalizator, O/K, iznosio je 32,55/1 za masu dodekafosfolvolframove kiseline od 0,1046 g, 22,18/1 za masu dodekafosfolvolframove kiseline od 0,1514 g i 16,29/1 za masu dodekafosfolvolframove kiseline od 0,02090 g. Rezultati eksperimenata su prikazani na slikama 4.32. – 4.35.



**Slika 4.32.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina ( $T = 50$  °C, O/K = 32,55/1,  $m_{HPW} = 0,1046$  g,  $P = 70$  W, 80 %)

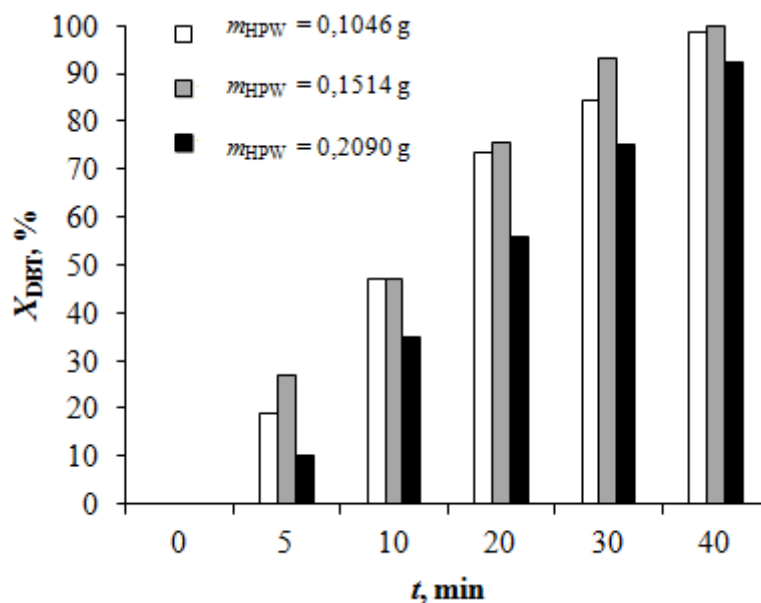


**Slika 4.33.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $m_{\text{HPW}} = 0,1514 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



**Slika 4.34.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 16,29/1$ ,  $m_{\text{HPW}} = 0,0209 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



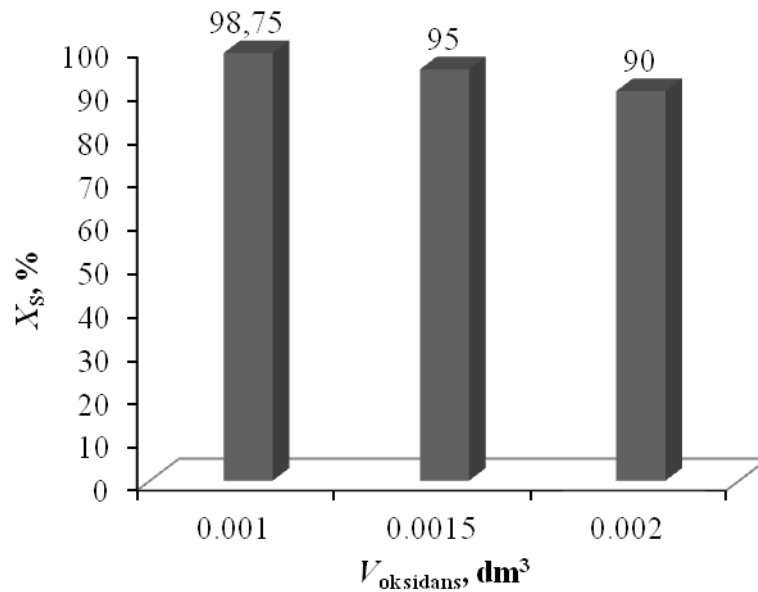


**Slika 4.35.** Utjecaj mase katalizatora,  $m$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)

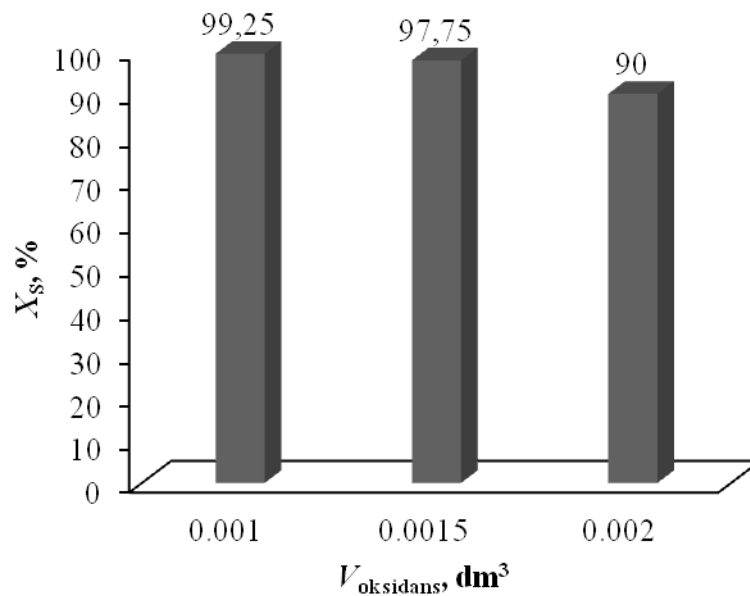
#### 4.2.3.2 Utjecaj volumena oksidansa na oksidaciju realnog dizelskog goriva

Mjerenja s realnim dizelskim gorivom uključivala su eksperimente provedene na uzorku D3 s octenom kiselinom pri  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %. Eksperimenti provedeni s volumenom katalizatora od  $0,001 \text{ dm}^3$  prikazani su na slici 4.36., a eksperimenti provedeni s volumenom katalizatora od  $0,002 \text{ dm}^3$  prikazani su na slici 4.37.

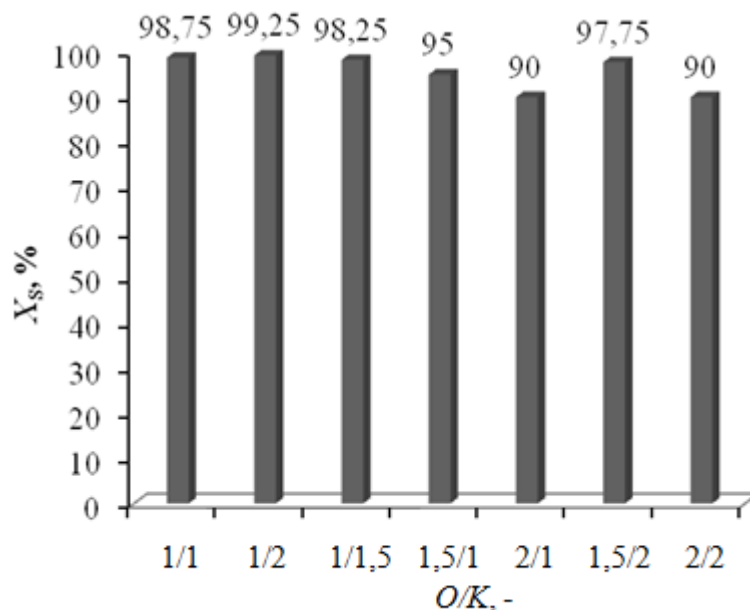
Na slici 4.38 prikazana je ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , u ovisnosti o omjeru oksidans/katalizator, O/K, kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina pri  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %.



**Slika 4.36.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , o volumenu oksidansa,  $V_{\text{oksidans}}$ , kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{katalizator}} = 0,001 \text{ dm}^3$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )



**Slika 4.37.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , o volumenu oksidansa,  $V_{\text{oksidans}}$ , kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{katalizator}} = 0,002 \text{ dm}^3$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

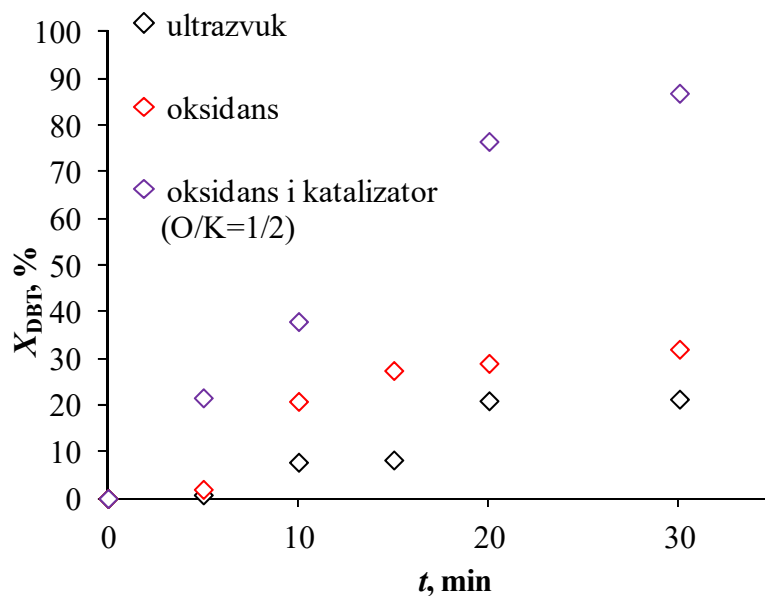


**Slika 4.38.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , o omjeru oksidans/katalizator, O/K, kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70\text{ W}$ , 80 %,  $t = 30\text{ min}$ )

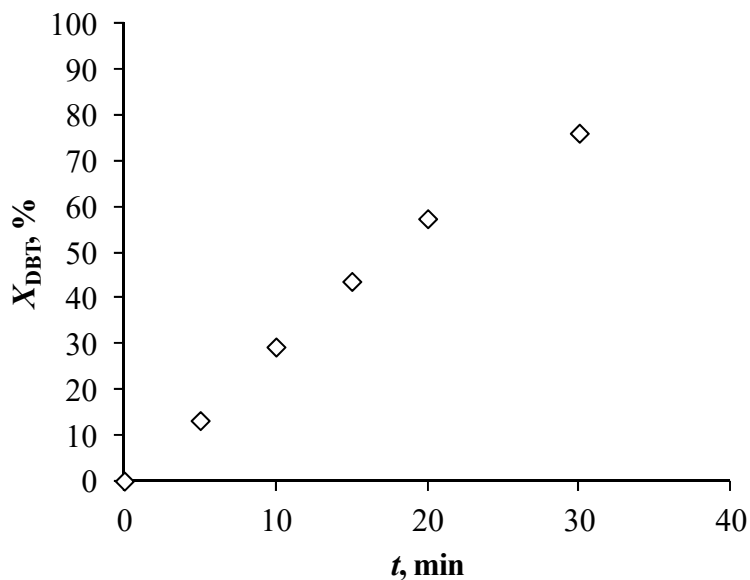
#### 4.2.4 Utjecaj snage ultrazvuka na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

Sa svrhom određivanja utjecaja ultrazvuka na konverziju DBT-a provedeni su eksperimenti s djelovanjem samo ultrazvuka, samo oksidansa, te ultrazvuka i oksidansa; rezultati su prikazani na slici 4.39.

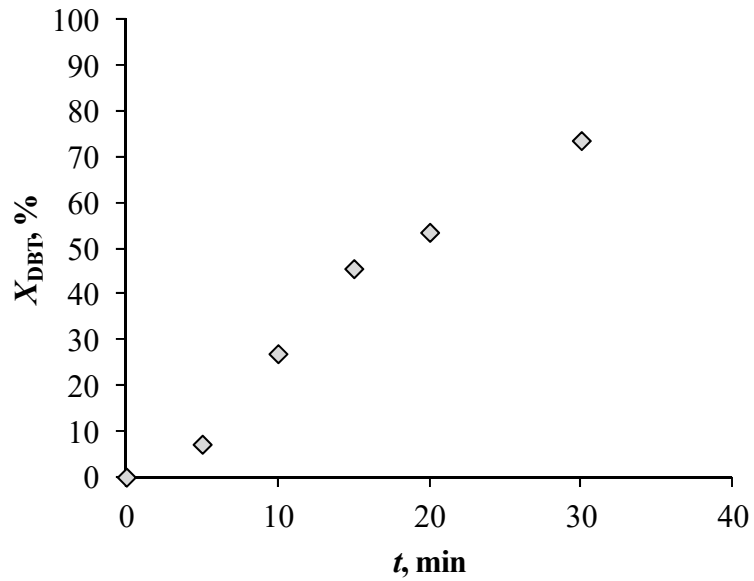
Sonokatalitički eksperimenti provode se korištenjem ultrazvučne kupelji ili ultrazvučne sonde. Za ovo je istraživanje zbog malog volumena reaktora od 70 ml korištena ultrazvučna kupelj maksimalne snage 70 W uz promjenjivu amplitudu, a rezultati za sustav vodikov peroksid/octena kiselina prikazani su na slikama 4.39. – 4.43., dok su rezultati za sustav vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina prikazani na slikama 4.44. – 4.48.



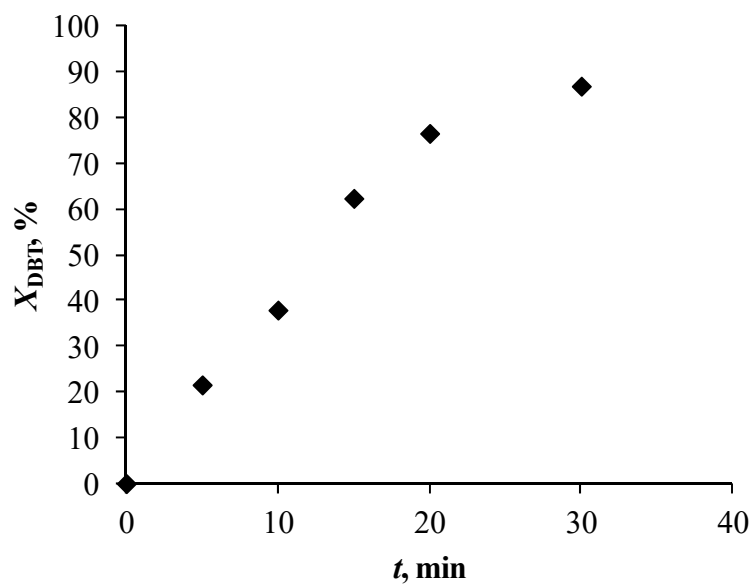
**Slika 4.39.** Utjecaj djelovanja ultrazvuka  $\diamond$ , uz dodatka oksidansa,  $\diamond$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina,  $\diamond$ , na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70$  °C,  $P = 70$  W, 80 %)



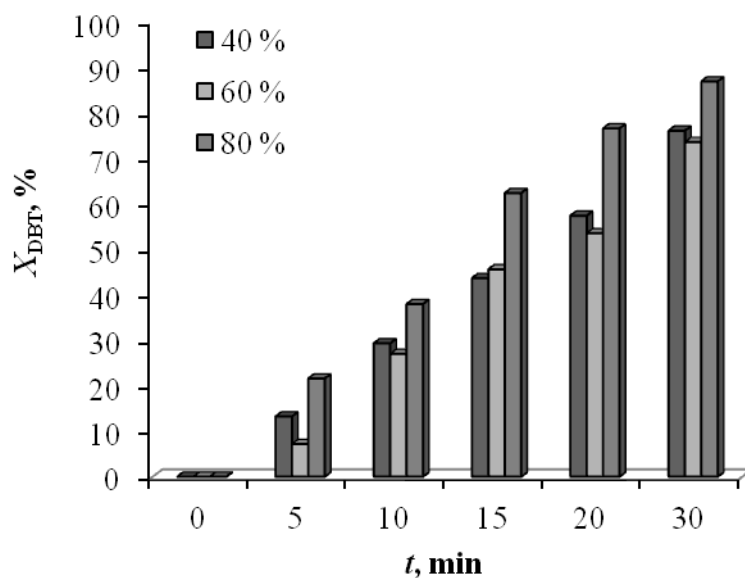
**Slika 4.40.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 1/2,  $P = 70$  W, 40 %)



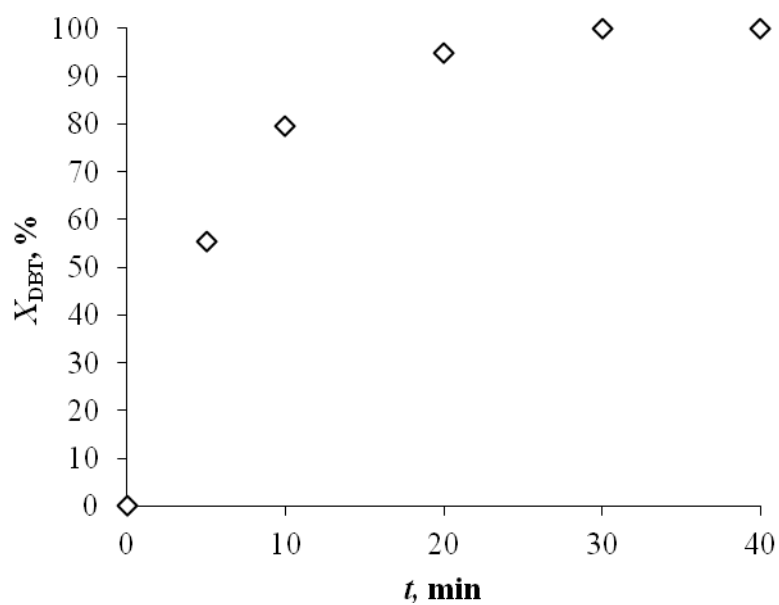
**Slika 4.41.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 60 %)



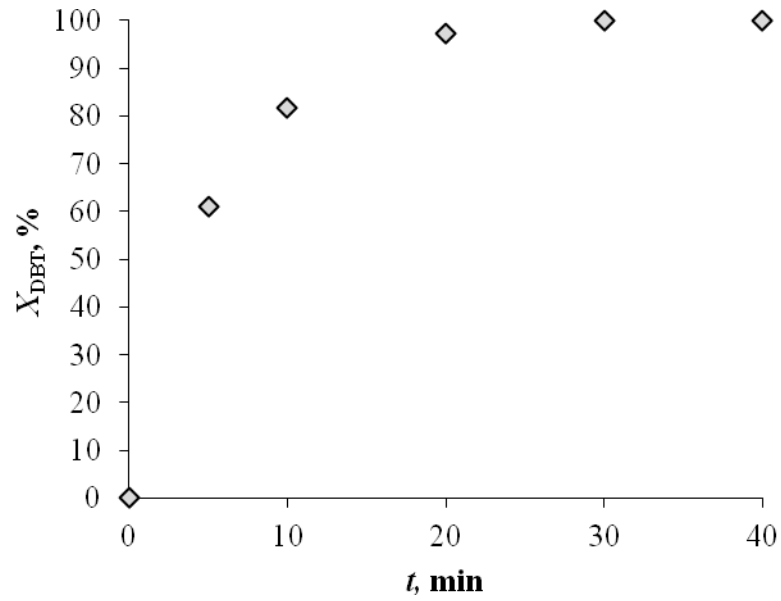
**Slika 4.42.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



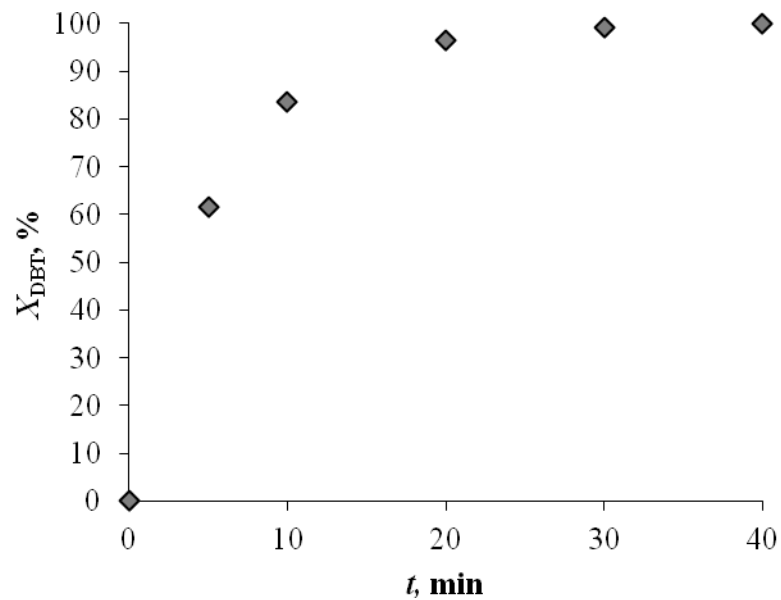
**Slika 4.43.** Utjecaj promjene amplitude ultrazvuka u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70$  °C, O/K = 1/2,  $P = 70$  W, 80 %)



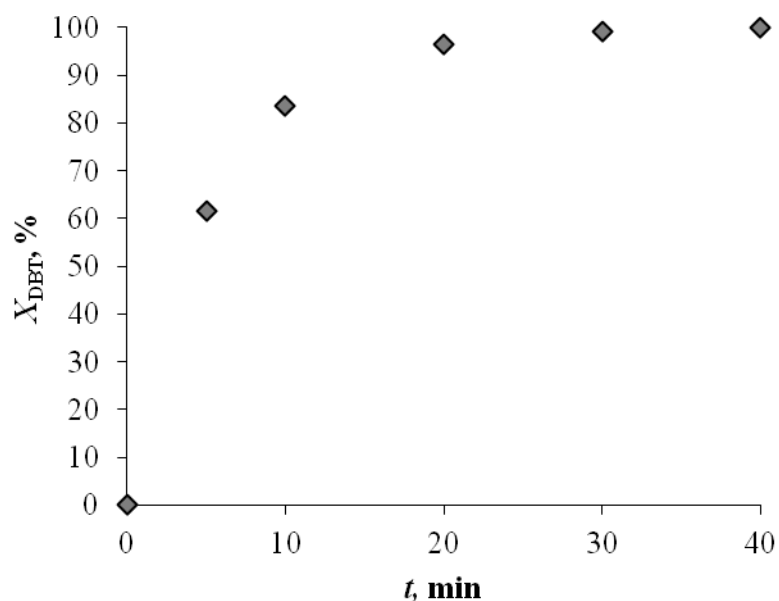
**Slika 4.44.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 22,18/1,  $P = 70$  W, 50 %)



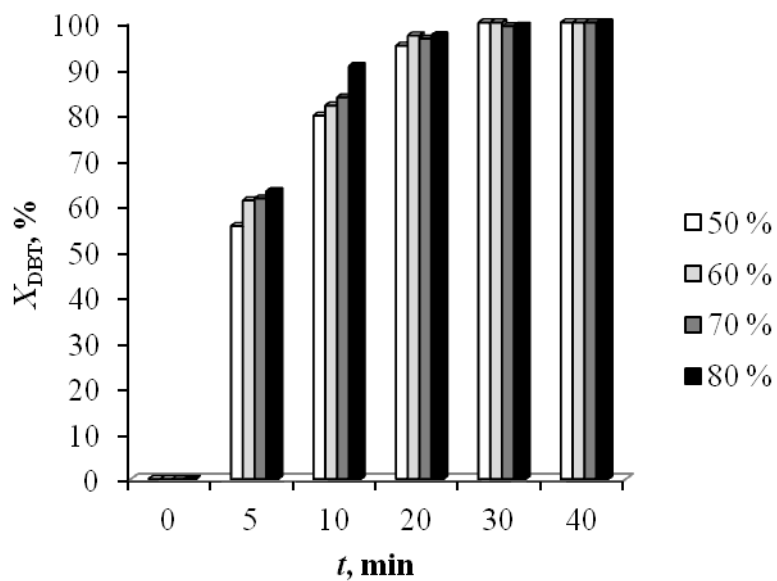
**Slika 4.45.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 22,18/1,  $P = 70$  W, 60 %)



**Slika 4.46.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 22,18/1,  $P = 70$  W, 70 %)



**Slika 4.47.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

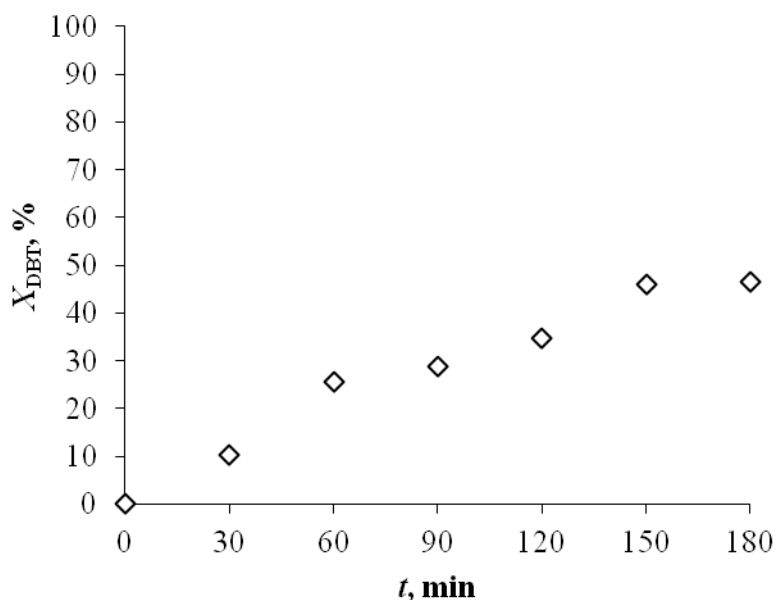


**Slika 4.48.** Utjecaj promjene amplitude ultrazvuka u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolvolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ )

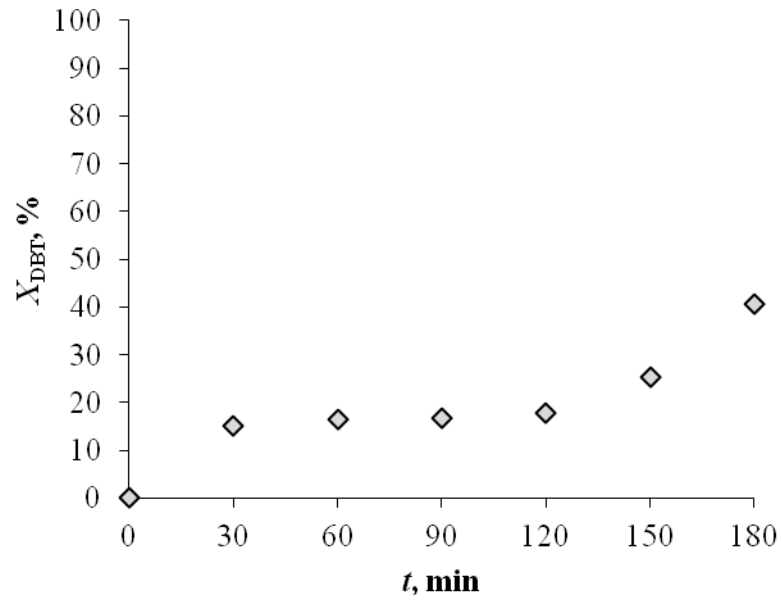


#### 4.2.5 Utjecaj brzine vrtnje mehaničkog miješala na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

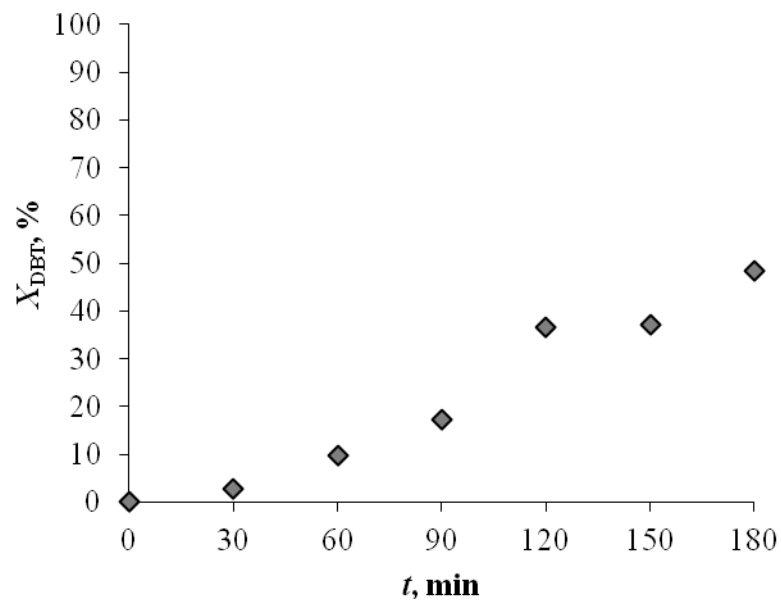
Rezultati eksperimenata utjecaja brzine vrtnje mehaničkog miješala na konverziju DBT-a prikazani su na slikama 4.49. – 4.58. Pri provedbi navedenih eksperimenata, brzina vrtnje miješala,  $n$ , iznosila je:  $500 \text{ o min}^{-1}$ ,  $1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $1500 \text{ o min}^{-1}$  i  $2000 \text{ o min}^{-1}$  u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina, te  $1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $1500 \text{ o min}^{-1}$ ,  $2000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $2500 \text{ o min}^{-1}$  u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina. Eksperimenti u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina provedeni su pri  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$  (slike 4.49. – 4.53.). Eksperimenti u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina provedeni su pri  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ; rezultati eksperimenata prikazani su na slikama 4.54. – 4.58.



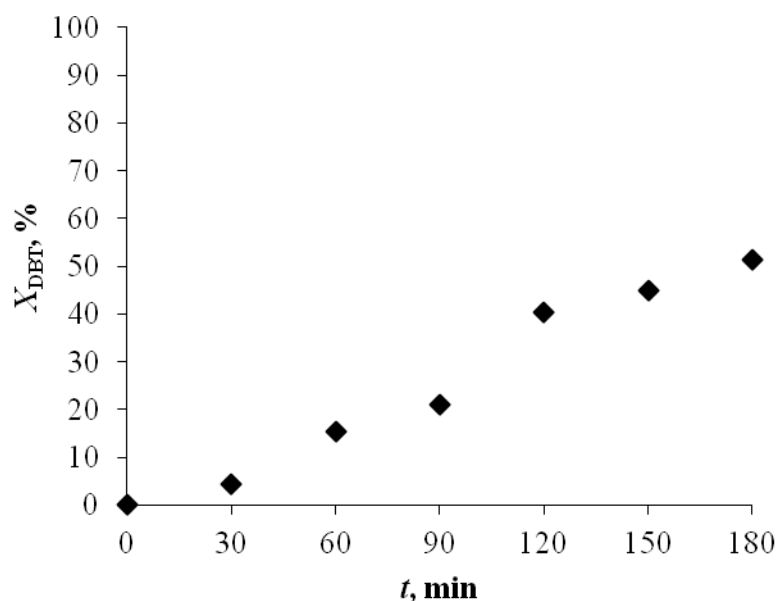
**Slika 4.49.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 500 \text{ o min}^{-1}$ )



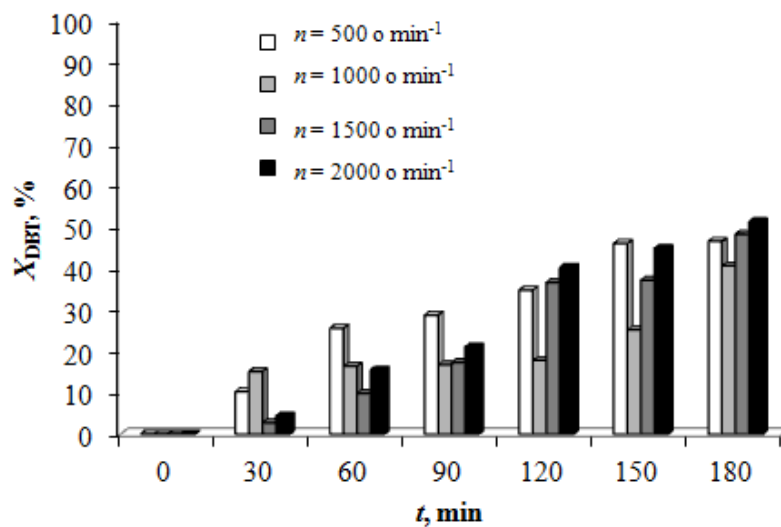
**Slika 4.50.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )



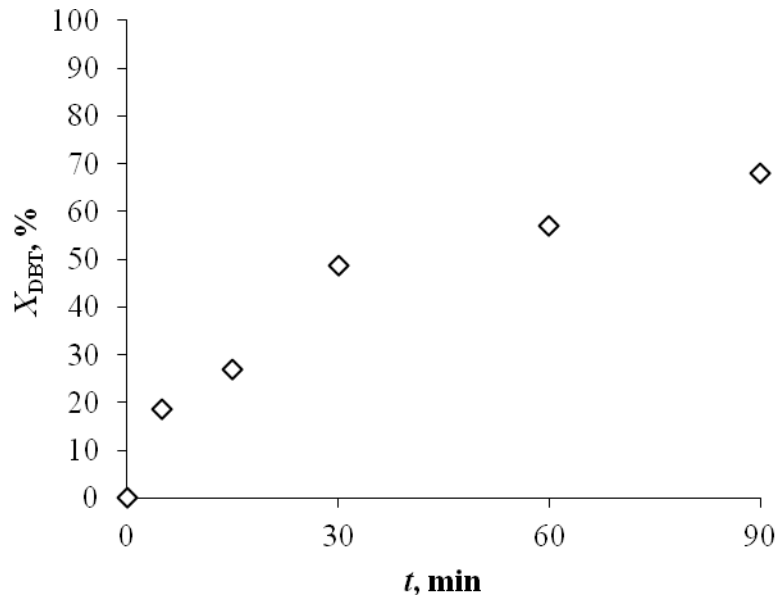
**Slika 4.51.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 1500 \text{ o min}^{-1}$ )



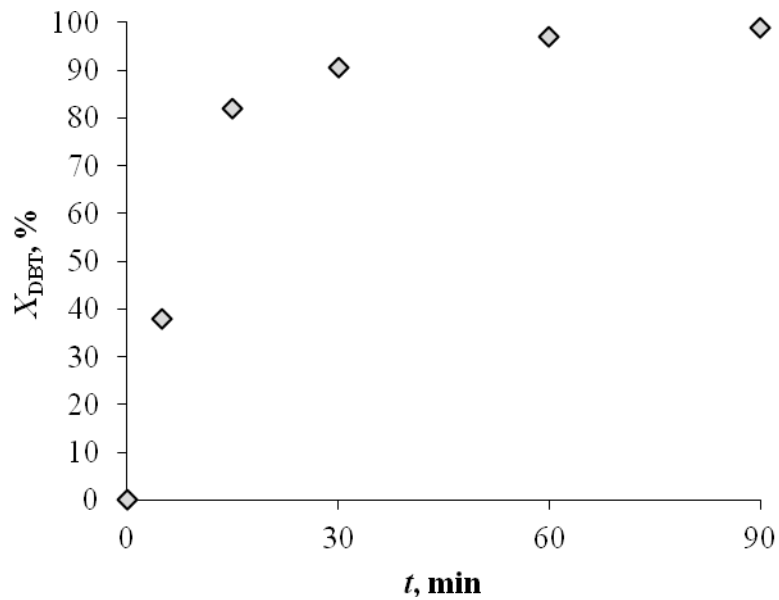
**Slika 4.52.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )



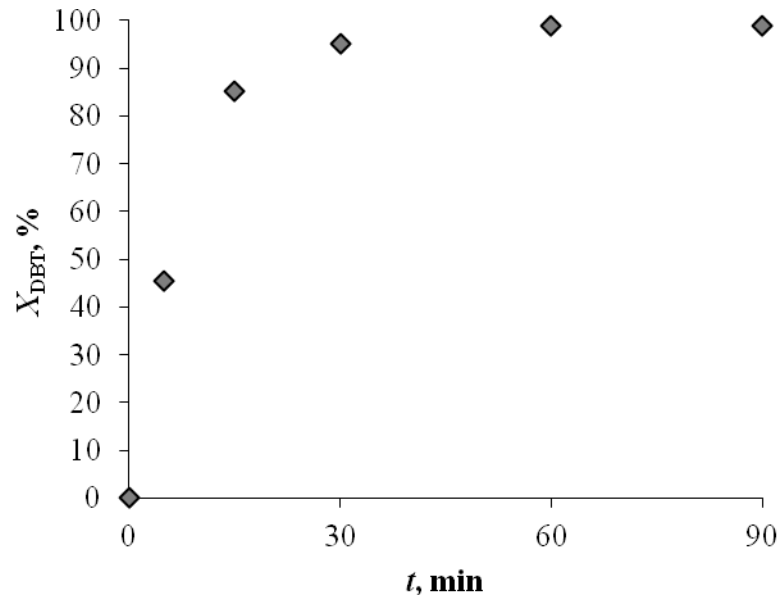
**Slika 4.53.** Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala,  $n$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ )



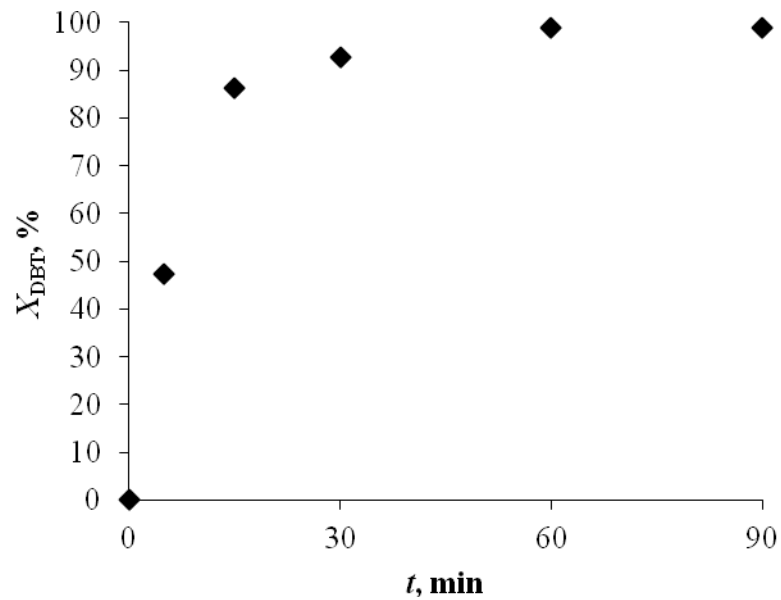
**Slika 4.54.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )



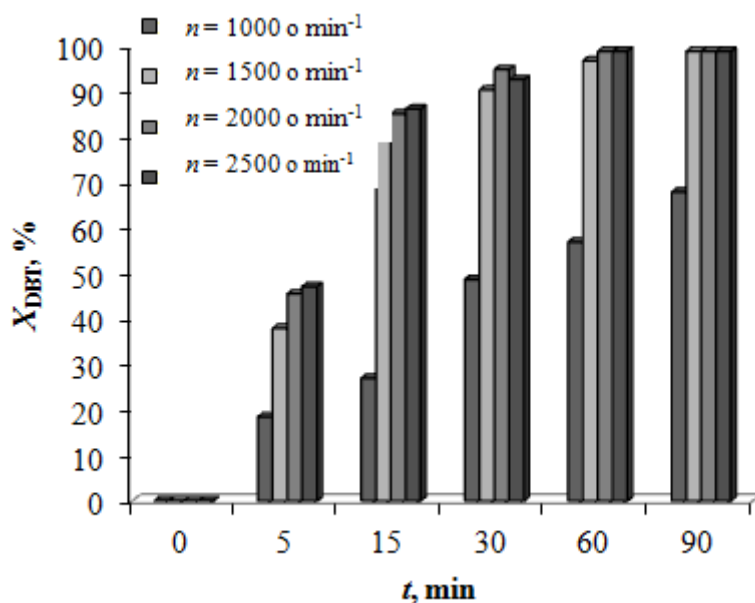
**Slika 4.55.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 1500 \text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.56.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



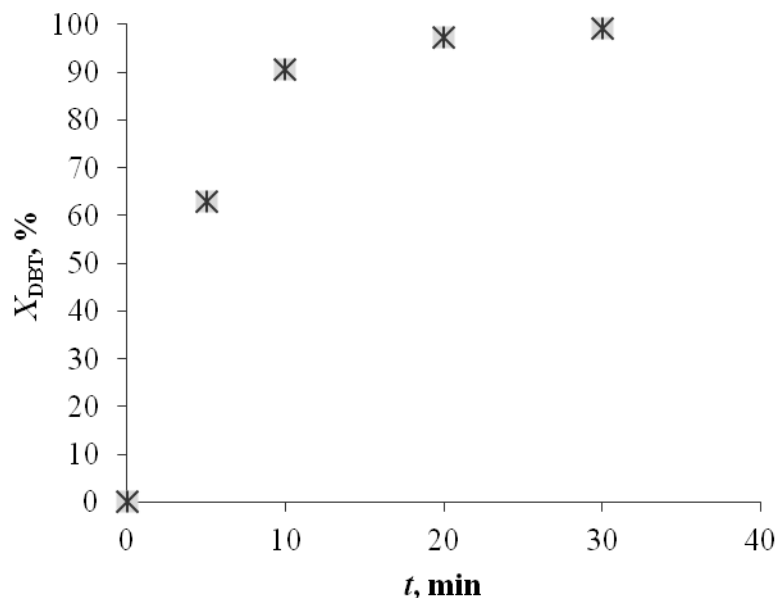
**Slika 4.57.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2500 \text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.58.** Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala,  $n$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ )

#### 4.2.6 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

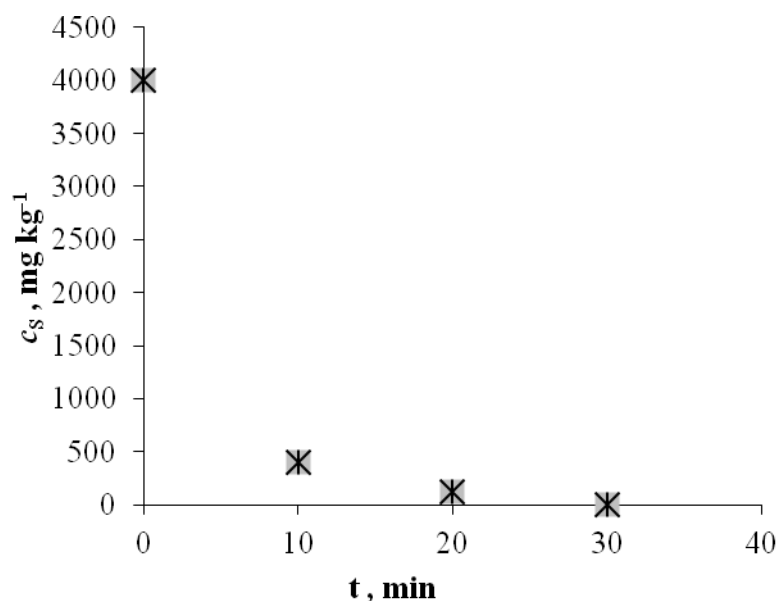
Tijekom istraživanja utjecaja procesnih uvjeta na oksidaciju modelnog dizelskog goriva pratila se konverzija DBT-a kao funkcija vremena. Za ODS-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina odabrano vrijeme reakcije iznosilo je 180 minuta (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minuta), kao što se može vidjeti na slici 4.53., a za UAOD-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina odabrano vrijeme reakcije iznosilo je 30 minuta, a uzorci su mjereni u 0, 5, 10, 15, 20 i 30-oj minuti. (slika 4.34.) Za ODS-proces u sustavu s dodekafosfolframovom kiselinom odabrano je vrijeme reakcije od 90 minuta i uzorci su ispitivani nakon 0, 5, 15, 30, 60 i 90 minuta. (slika 4.55.) Kao primjer vremenske promjene kod UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina, na slici 4.36. prikazana je vremenska ovisnost (0, 5, 10, 20, 30, 40 minuta) konverzije DBT-a pri eksperimentom određenim optimalnim uvjetima procesa: temperaturi od  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , omjeru oksidans/katalizator od 22,18/1 i 80 %-tnoj amplitudi ultrazvuka snage 70 W.



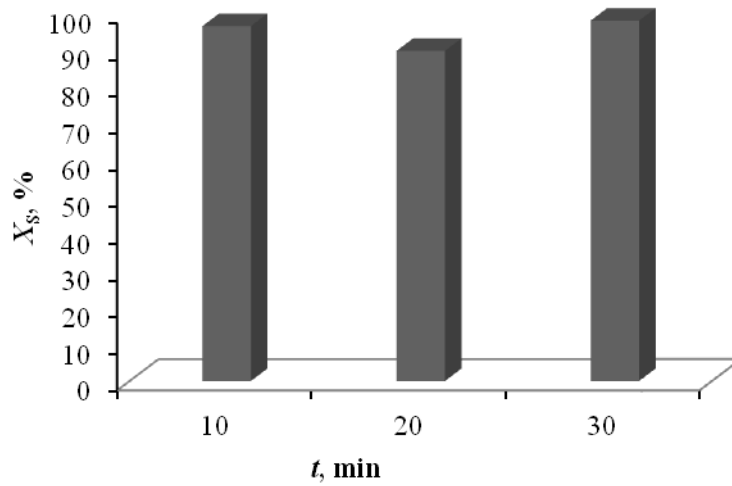
**Slika 4.59.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

#### 4.2.6.1 Vremenska ovisnost oksidacije realnog dizelskog goriva

Vremenska ovisnost oksidacije realnog dizelskog goriva, D3 prikazana je na slikama 4.60. i 4.61. Mjerenja su provedena pri sljedećim uvjetima oksidacije:  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ , odnosno ekstrakcije:  $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ .



**Slika 4.60.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kod uzorka D3 ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

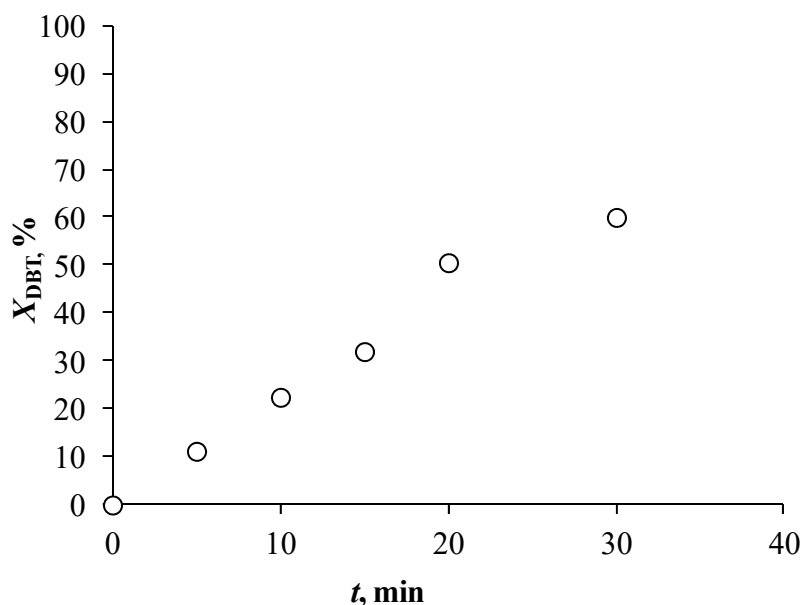


**Slika 4.61.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , za realno dizelsko gorivo D3 sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , O/K = 1/2,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)

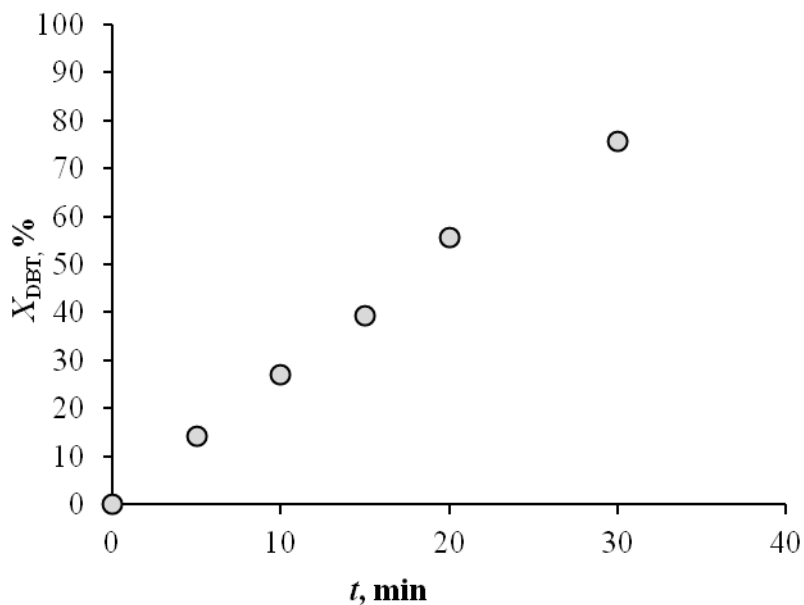


#### 4.2.7 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

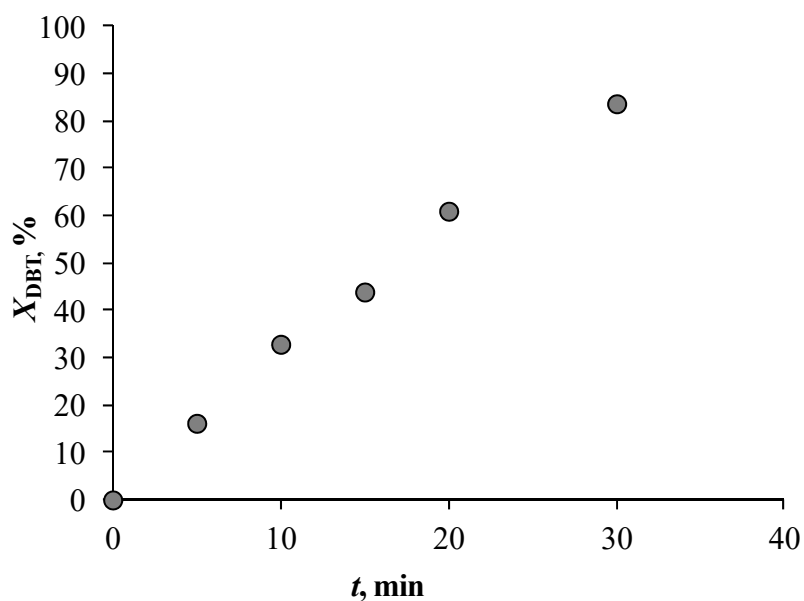
U svrhu određivanja utjecaja mase DBT-a na konverziju DBT-a kod UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina, provedeni su eksperimenti s ultrazvukom snage 70 W, amplitude 80 % unutar 30 minuta, pri omjeru O/K = 1/2 i temperaturi 70 °C. Istraživanja su provedena s četiri uzorka modelnog dizelskog goriva te se ispitivao utjecaj mase DBT-a od 0,2045 - 0,6310 g. Rezultati istraživanja prikazani su na slikama 4.62. – 4.66.



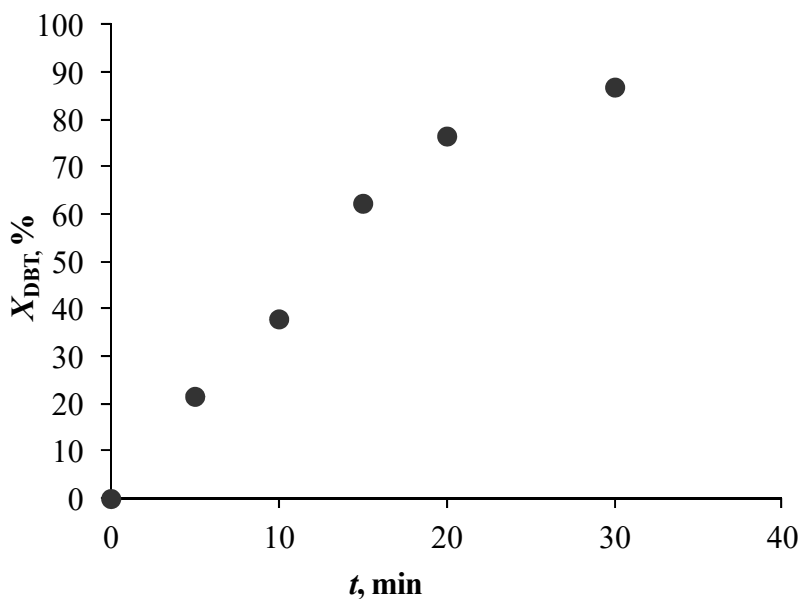
**Slika 4.62.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 1/2,  $m_{DBT} = 0,2045$  g,  $P = 70$  W, 80 %)



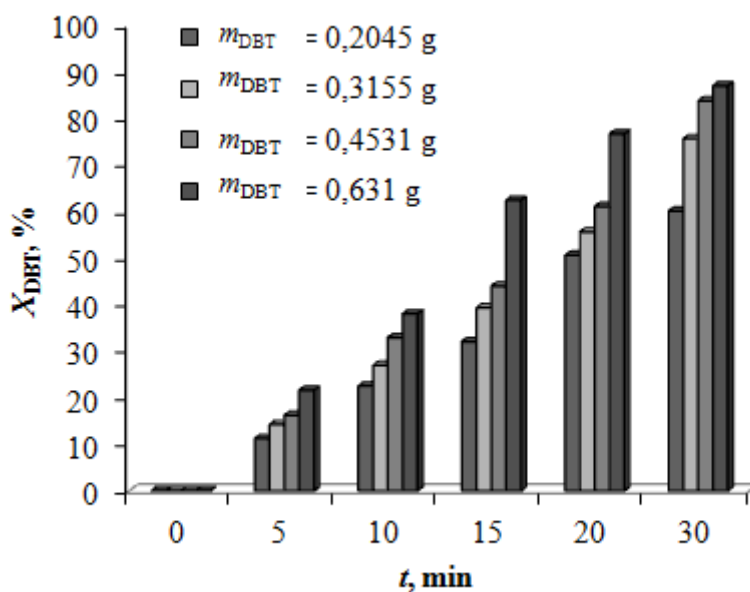
**Slika 4.63.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,3155 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



**Slika 4.64.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,4531 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



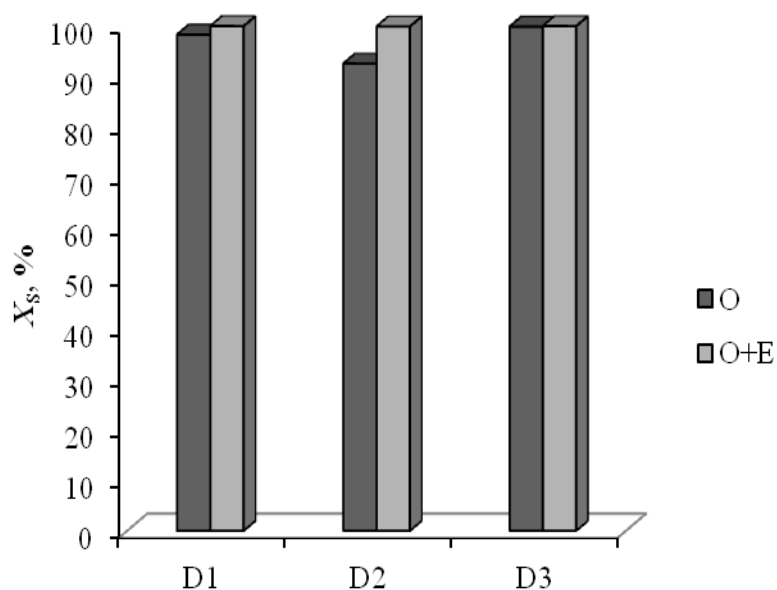
**Slika 4.65.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70$  °C, O/K = 1/2,  $m_{DBT} = 0,6310$  g,  $P = 70$  W, 80 %)



**Slika 4.66.** Utjecaj promjene mase DBT-a,  $m_{DBT}$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70$  °C, O/K = 1/2,  $P = 70$  W, 80 %)

#### 4.2.7.1 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog goriva

Kako bi se odredio utjecaj mase DBT-a na konverziju sumpora za realno dizelsko gorivo D1, D2, D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina, provedeni su eksperimenti pri snazi ultrazvuka od 70 W i amplitudi od 80 % unutar 30 minuta, pri omjeru O/K = 1/2 i temperaturi 60 °C (slika 4.67.)



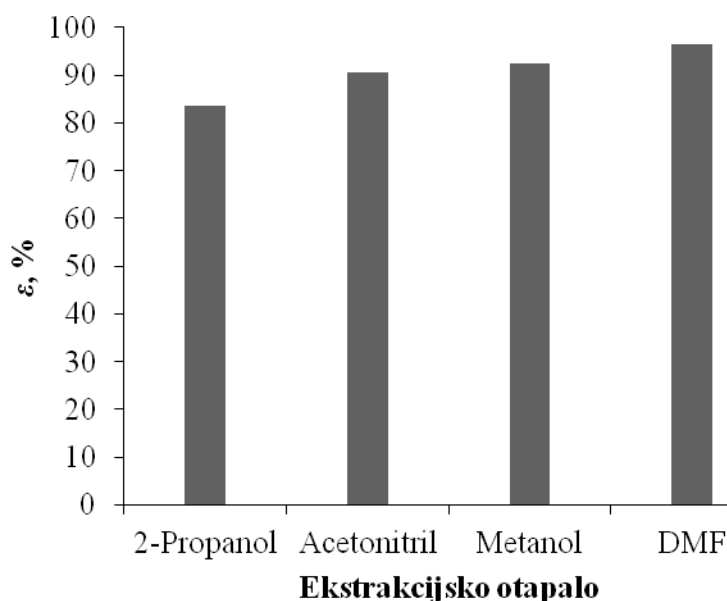
**Slika 4.67.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , o vrsti dizelskog goriva, D1, D2, D3, za reakciju oksidacije i integrirani proces oksidacije i ekstrakcije u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60$  °C, O/K = 1/2,  $P = 70$  W, 80 %)

### 4.3 Utjecaj procesnih uvjeta na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva

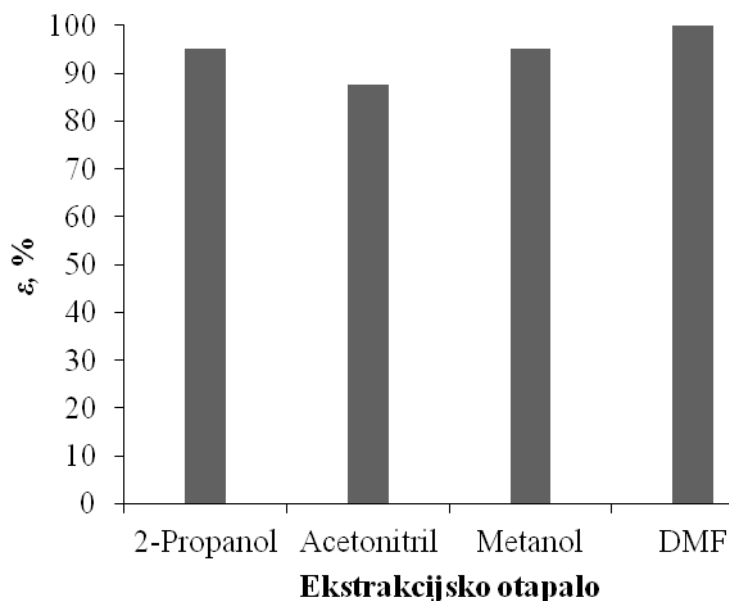
Odabrani procesni uvjeti uključuju ispitivanje odabira ekstrakcijskog otapala, solvent-odnosa, temperature i vremena ekstrakcije na učinkovitost procesa oksidacijske desulfurizacije.

### 4.3.1 Odabir ekstrakcijskog otapala za proces oksidacijske desulfurizacije modelnog i realnog dizelskog goriva

U svrhu pronalaska najučinkovitijeg ekstrakcijskog otapala provedeno je ispitivanje učinkovitosti procesa s 2-propanolom, DMF-om, metanolom i acetonitrilom. Rezultati za modelno dizelsko gorivo prikazani su na slici 4.68., dok su rezultati za realno dizelsko gorivo prikazani na slici 4.69.



**Slika 4.68.** Usporedba iskorištenja ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva s različitim otapalima ( $S = 1$ ,  $T = 25$  °C,  $n = 1000$  o  $\text{min}^{-1}$ ,  $t = 25$  min)

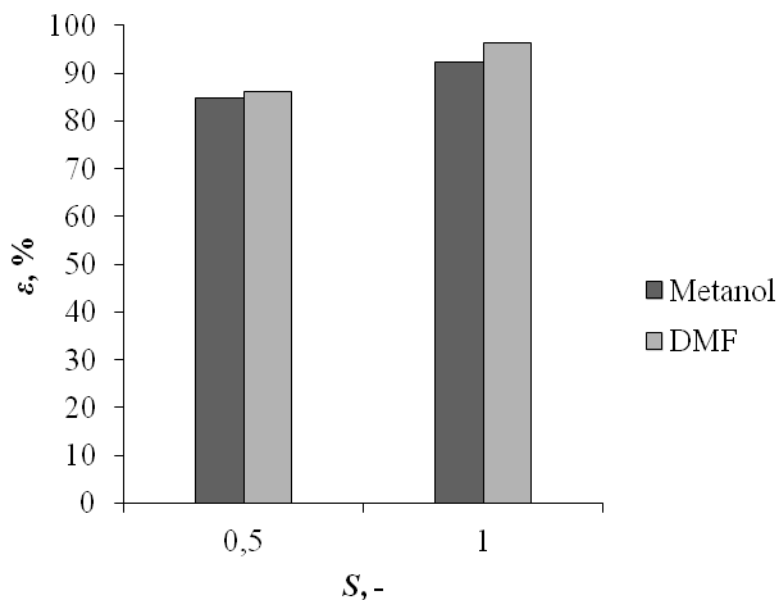


**Slika 4.69.** Usporedba iskorištenja ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva s različitim otapalima ( $S = 1$ ,  $T = 25$  °C,  $n = 1000$  o  $\text{min}^{-1}$ ,  $t = 25$  min)

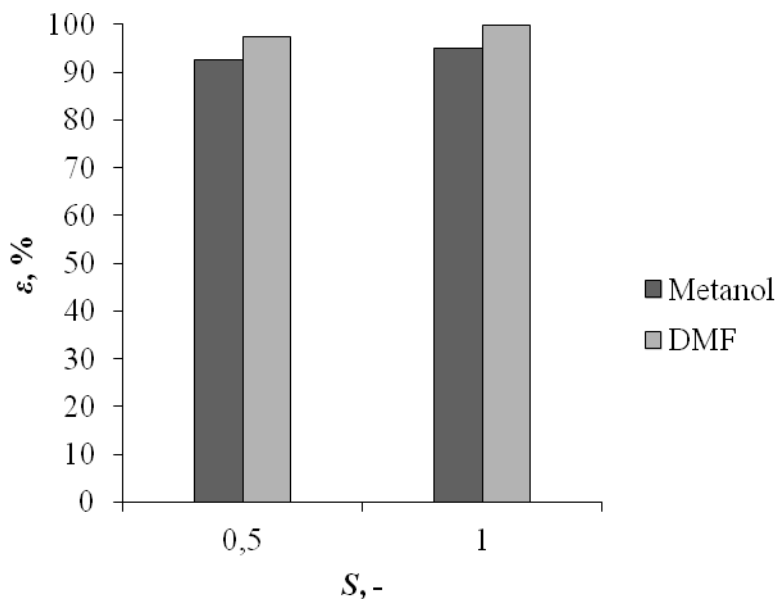
### 4.3.2 Utjecaj solvent-odnosa na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva

Tijekom istraživanja utjecaja solvent-odnosa na učinkovitost procesa ekstrakcije korištena su ekstrakcijska otapala DMF i metanol te je ispitan utjecaj solvent odnosa na učinkovitost ekstrakcije oksidiranih uzoraka modelnog i realnog dizelskog goriva. Ispitivani solvent-odnosi 0,5 i 1,0 odabrani su na temelju preliminarnih istraživanja i literature. Rezultati istraživanja s modelnim dizelskim gorivom za različita otapala prikazani su na slici 4.70., a rezultati istraživanja s realnim dizelskim gorivom za različita otapala na slici 4.71.

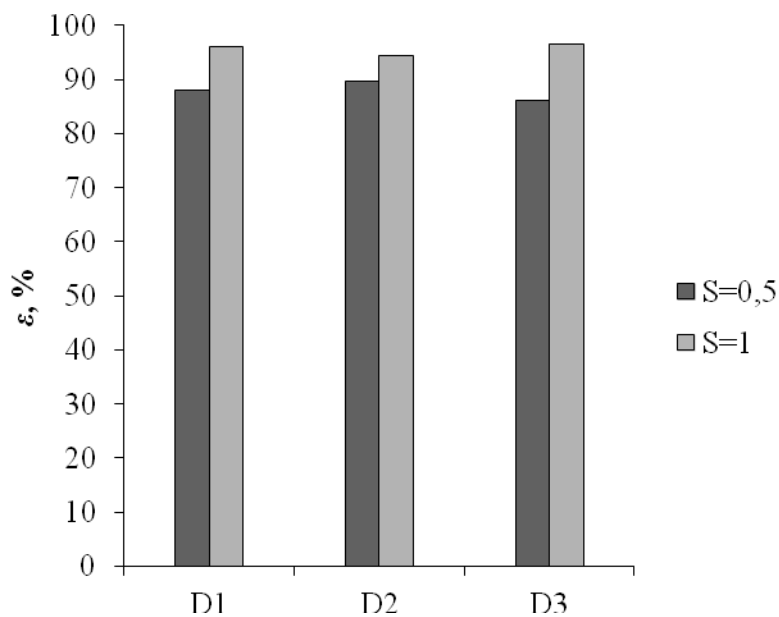
Utjecaj solvent-odnosa kao temeljnog parametra ekstrakcije ispitan je također za različita modelna dizelska goriva (D1, D2, D3) s DMF-om (slika 4.72.) i metanolom (slika 4.73.) pri odabranim uvjetima procesa.



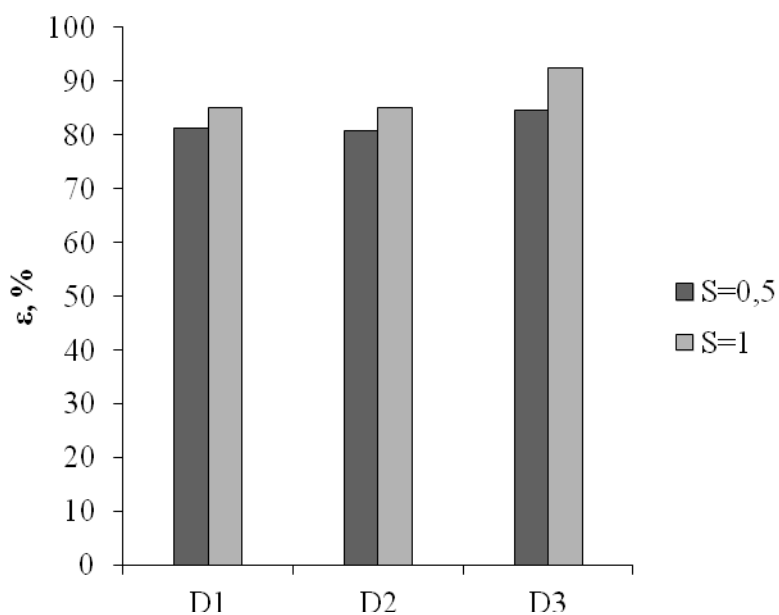
**Slika 4.70.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva za različita otapala ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )



**Slika 4.71.** Utjecaj solvent-odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva za različita otapala ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )



**Slika 4.72.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije za različita realna dizelska goriva uz DMF kao otapalo ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

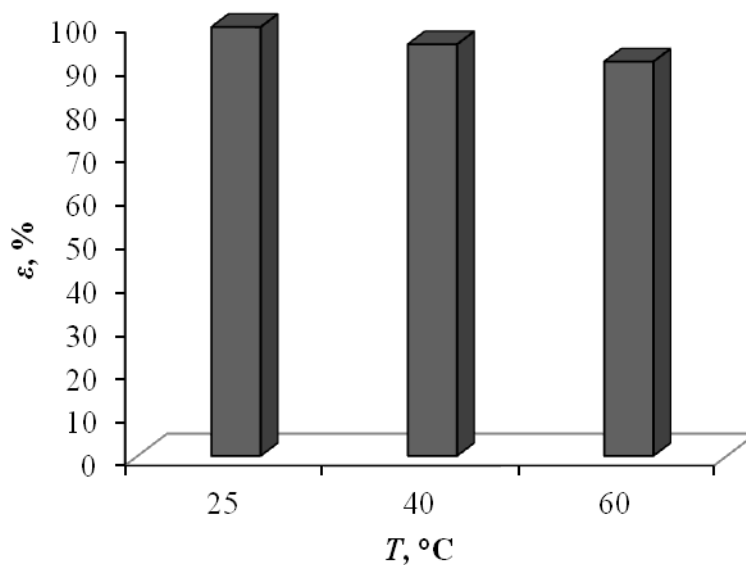


**Slika 4.73.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije za različita realna dizelska goriva uz metanol kao otapalo ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

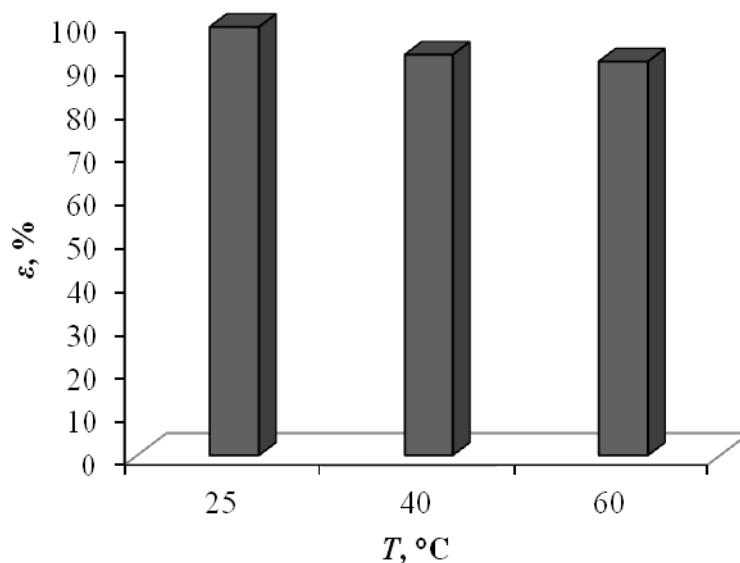
### 4.3.3 Utjecaj temperature na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva

Utjecaj temperature na učinkovitost procesa ekstrakcije promatran je u temperaturnom području  $25 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ispitivanje utjecaja temperature provedeno je s DMF-om, pri solvent-odnosu 1, brzini vrtnje mehaničkog miješala  $1000\text{ o min}^{-1}$  tijekom 25 minuta. Rezultati za modelno dizelsko gorivo prikazani su na slici 4.74., dok su rezultati za realno dizelsko gorivo prikazani na slici 4.75.





**Slika 4.74.** Utjecaj temperature,  $T$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ )

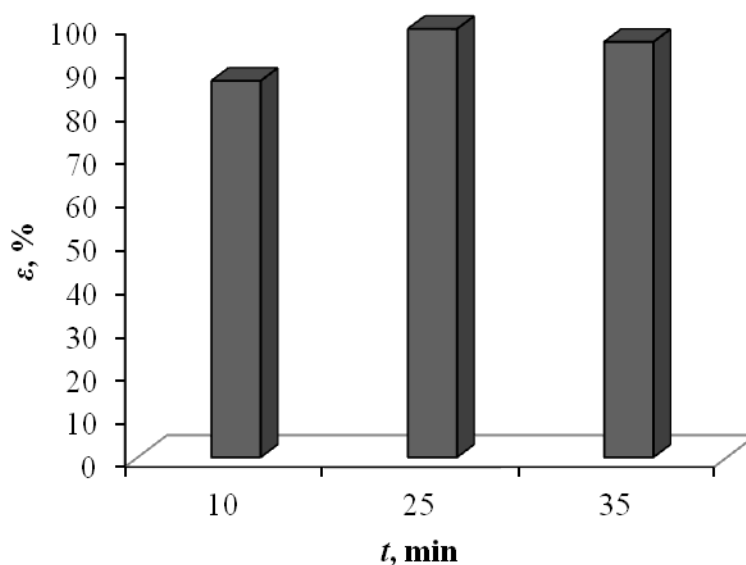


**Slika 4.75.** Utjecaj temperature,  $T$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ )

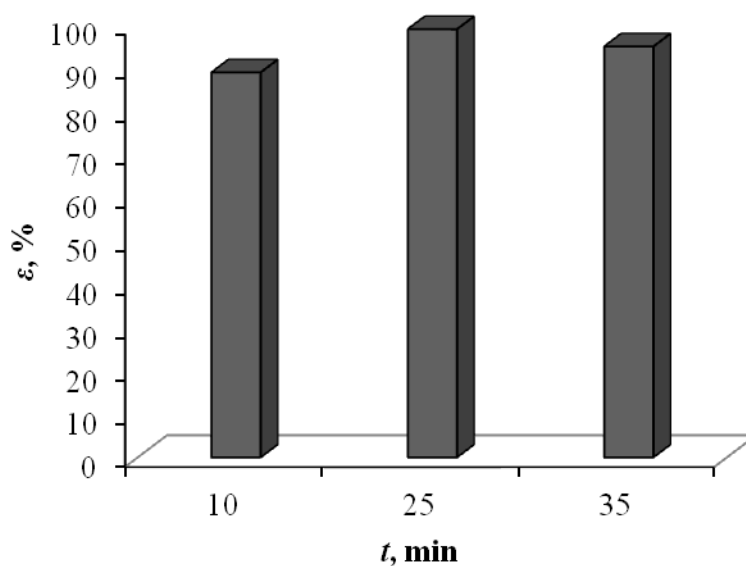
#### 4.3.4 Utjecaj vremena na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva

Istražen je utjecaj vremena,  $t$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije uz otapalo DMF, za modelno i realno dizelsko gorivo pri  $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  i

$n = 1000 \text{ o min}^{-1}$  tijekom 35 minuta (15, 25 i 35 min). Rezultati za modelno dizelsko gorivo prikazani su na slici 4.76, dok su rezultati za realno dizelsko gorivo prikazani na slici 4.77.



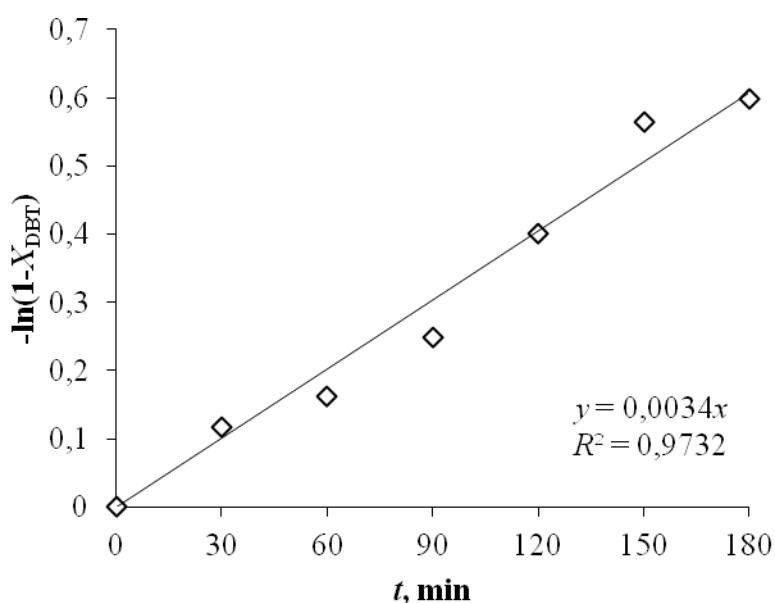
**Slika 4.76.** Utjecaj vremena,  $t$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )



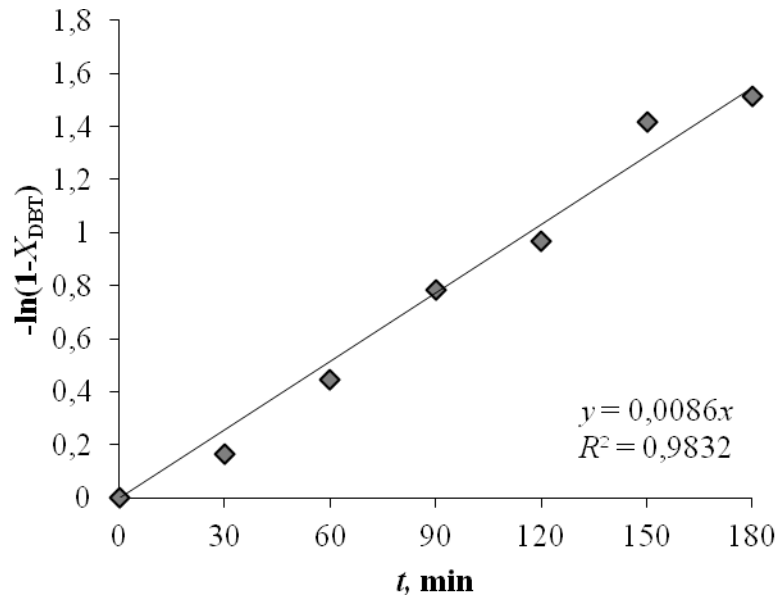
**Slika 4.77.** Utjecaj vremena,  $t$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )

#### 4.3.5 Kinetika procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije

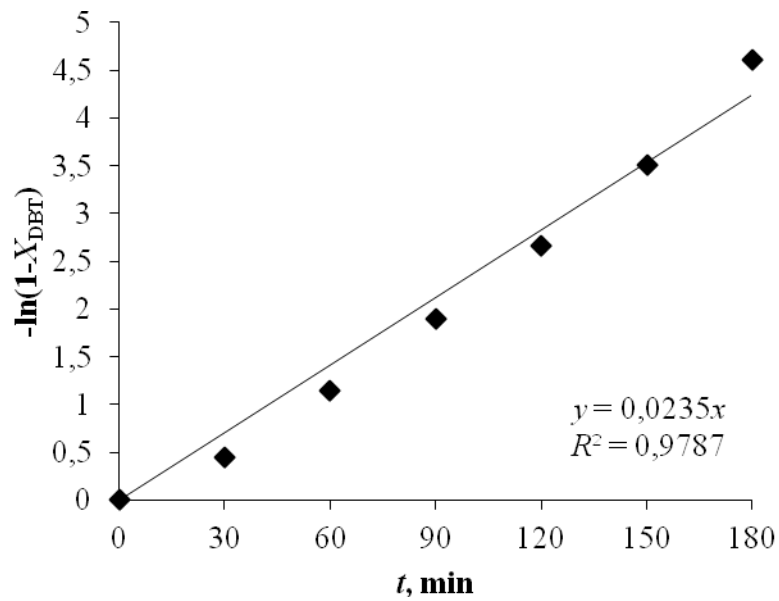
Nakon utvrđivanja utjecaja procesnih parametara na oksidaciju modelnog dizelskog goriva i procesnih parametara na ekstrakciju pristupilo se istraživanju kinetike reakcije oksidacije. Rezultati provedenih istraživanja u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina za ODS-proces prikazani su na slikama 4.78. – 4.80., a za UAOD-proces na slikama 4.81. – 4.84. Rezultati provedenih istraživanja u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina za ODS-proces prikazani su na slikama 4.85. – 4.88., a za UAOD-proces prikazani na slikama 4.89. – 4.92. Također, rezultati provedenih istraživanja za oba procesa i sustava oksidans/katalizator su prikazani tablično (tablica 4.1.).



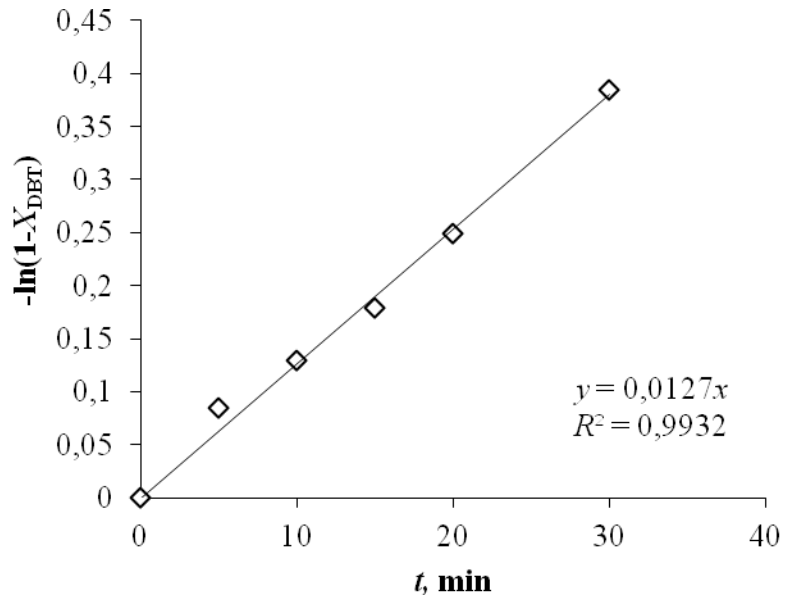
**Slika 4.78.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )



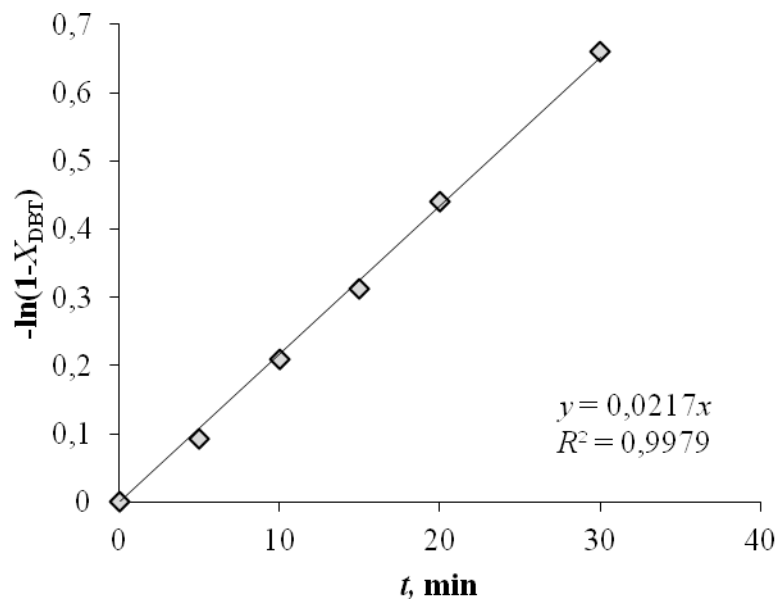
**Slika 4.79.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )



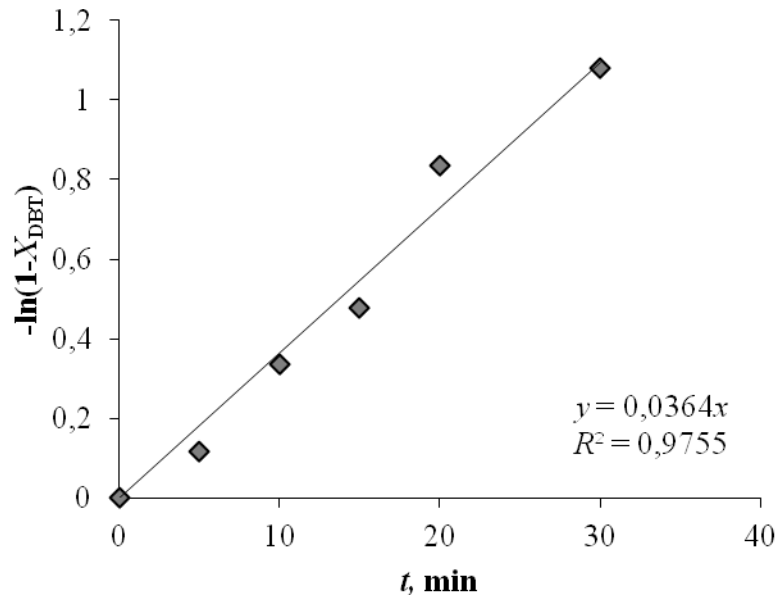
**Slika 4.80.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )



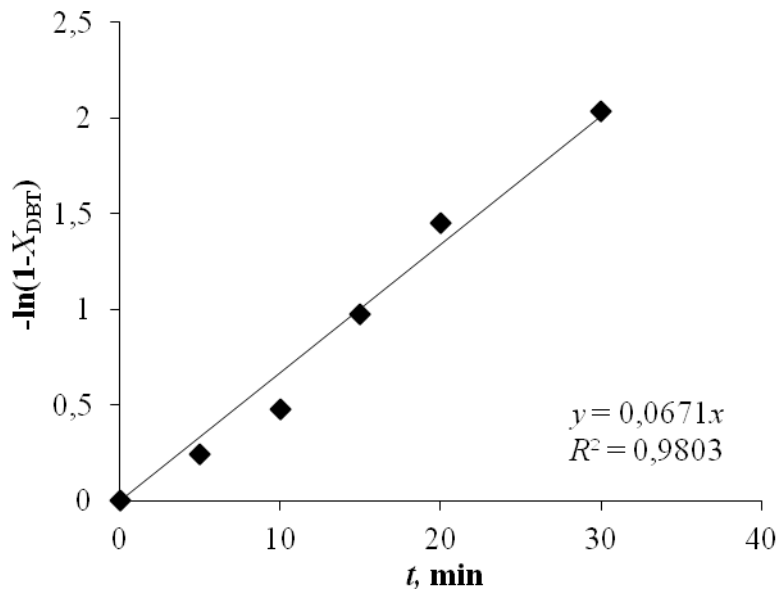
**Slika 4.81.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



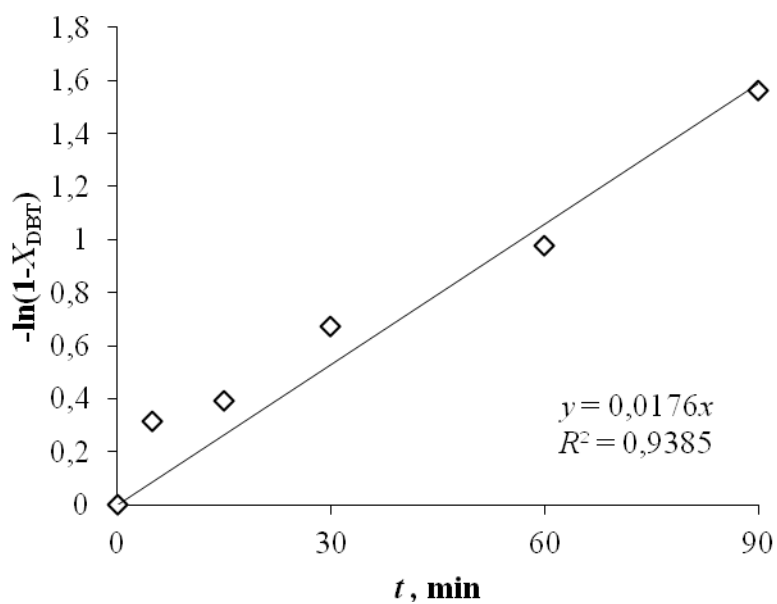
**Slika 4.82.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



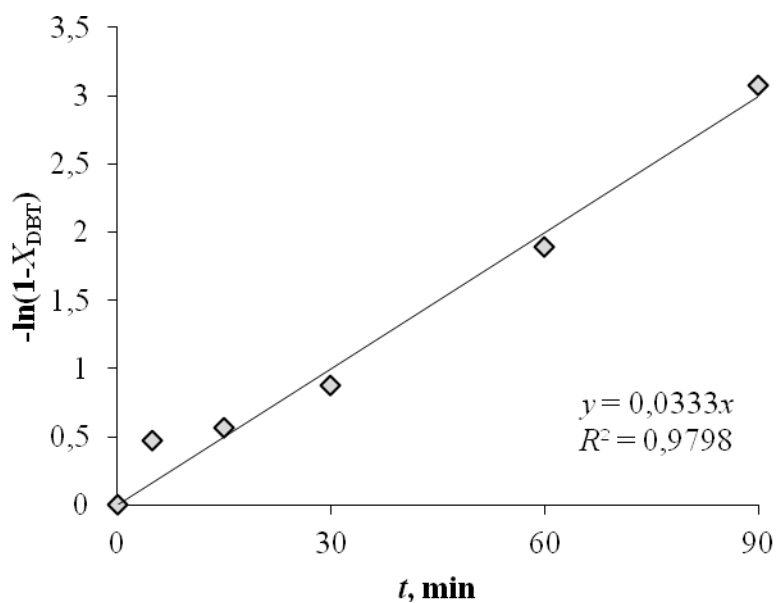
**Slika 4.83.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



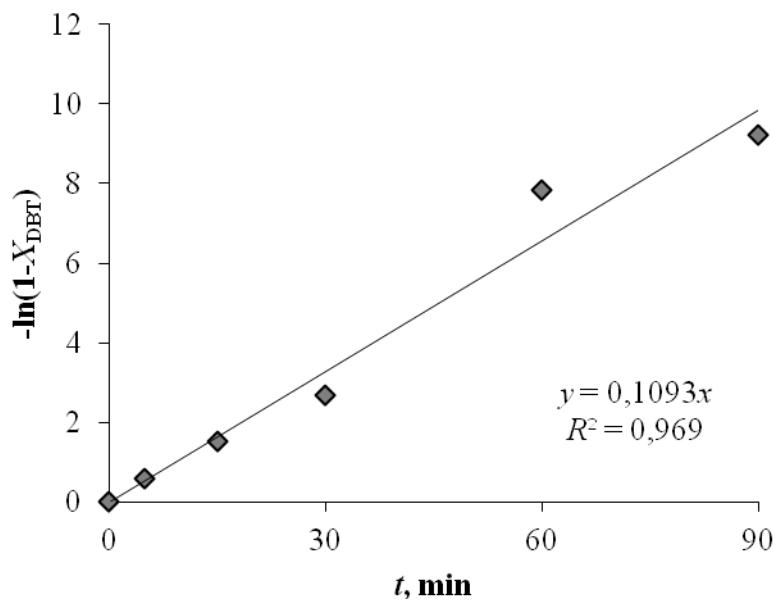
**Slika 4.84.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



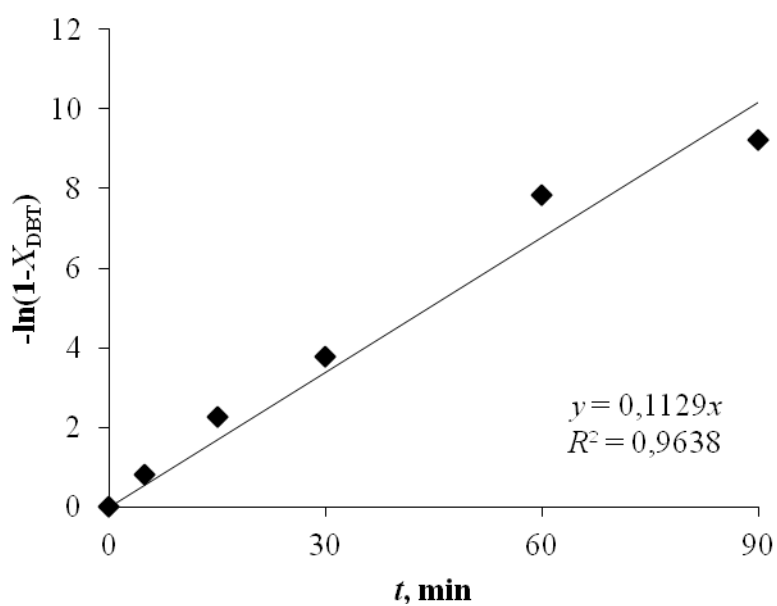
**Slika 4.85.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.86.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

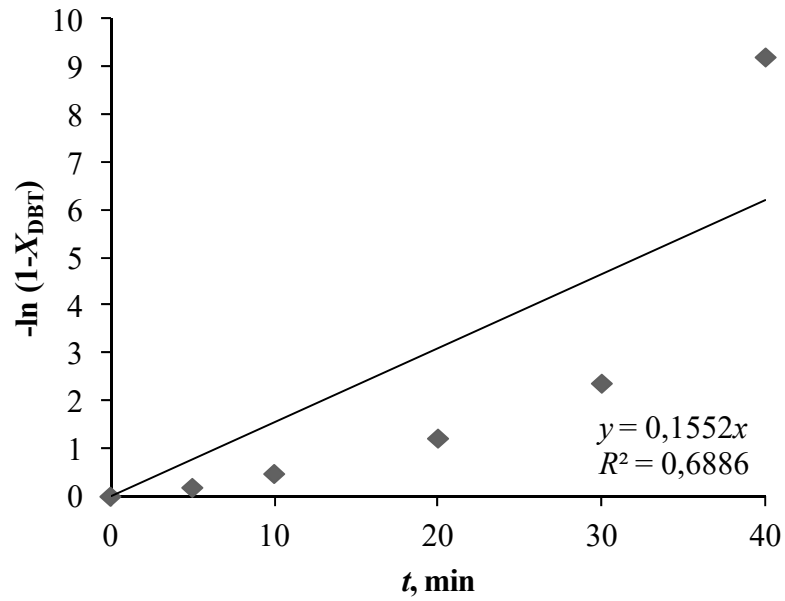


**Slika 4.87.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60$  °C,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000$  o  $\text{min}^{-1}$ )

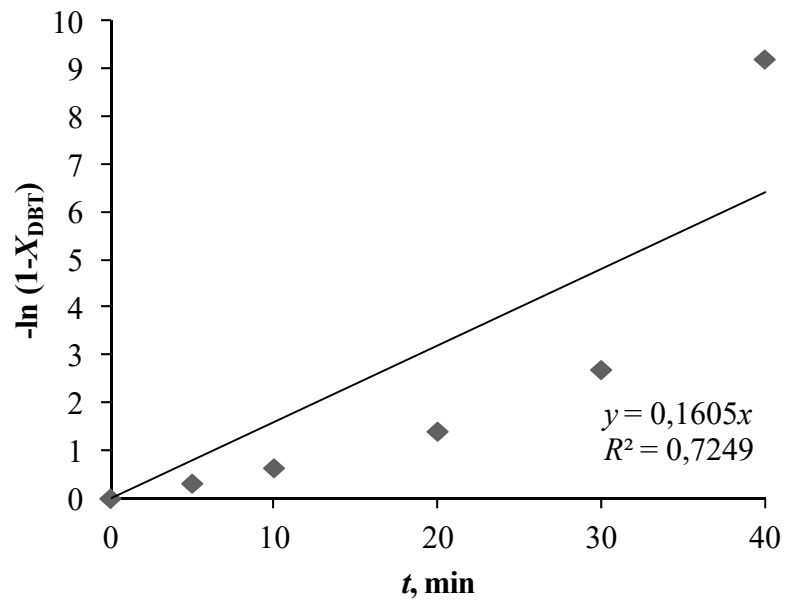


**Slika 4.88.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70$  °C,  $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000$  o  $\text{min}^{-1}$ )

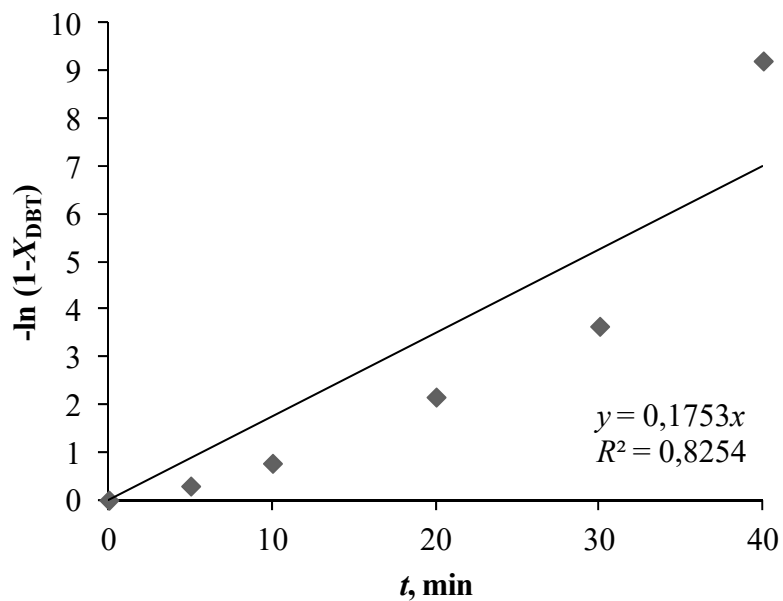




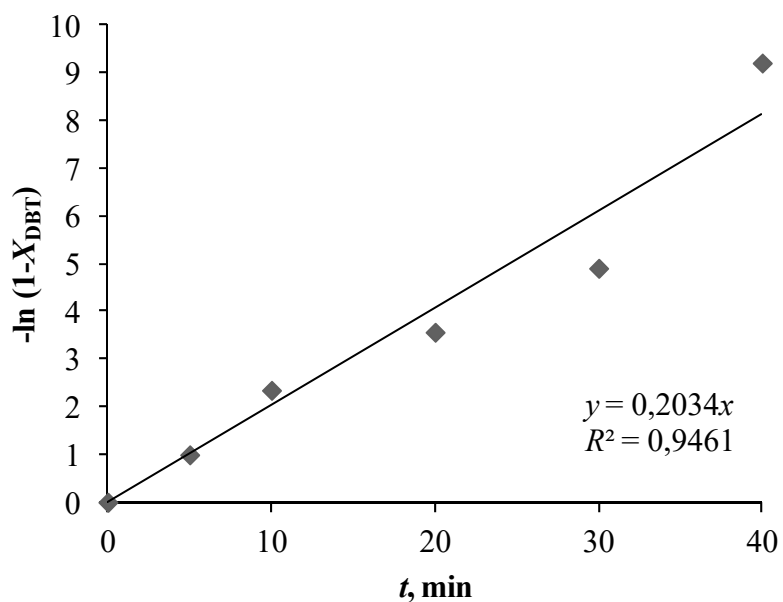
**Slika 4.89.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )



**Slika 4.90.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )



**Slika 4.91.** Ovisnost  $-\ln (1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , O/K = 22,18/1,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)



**Slika 4.92.** Ovisnost  $-\ln (1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , O/K = 22,18/1,  $P = 70 \text{ W}$ , 80 %)

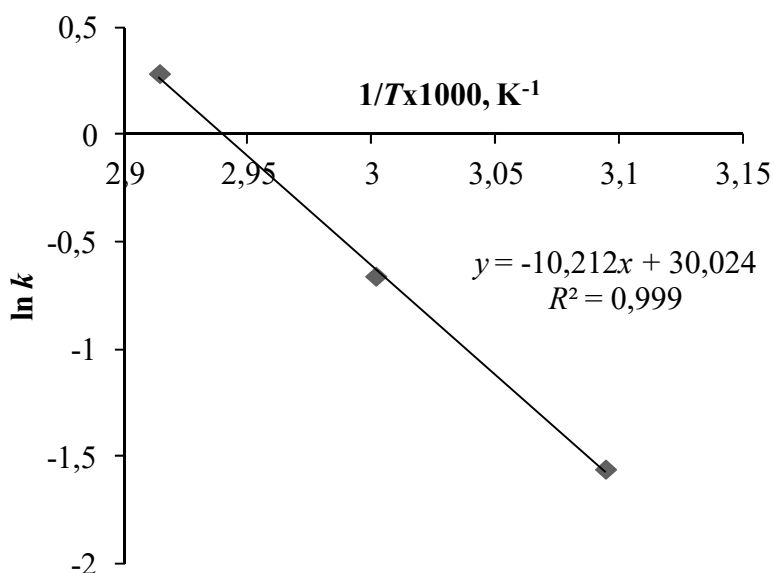
Tablica 4.1. Rezultati kinetičke analize

	PROCESNI UVJETI	$k$ , min <sup>-1</sup>
UAOD proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina	$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0127
	$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0217
	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0364
	$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0671
ODS proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina	$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $n = 1250\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0035
	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $n = 1250\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0086
	$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $n = 1250\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0221
UAOD proces u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina	$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,1552
	$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,1605
	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,1753
	$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 1/2$ , $P = 70\text{ W}$ , 80 %, $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,2034
ODS proces u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina	$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 22,18/1$ , $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0176
	$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 22,18/1$ , $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,0333
	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 22,18/1$ , $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,1093
	$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $O/K = 22,18/1$ , $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ , $m_{\text{DBT}} = 0,631\text{ g}$	0,1129

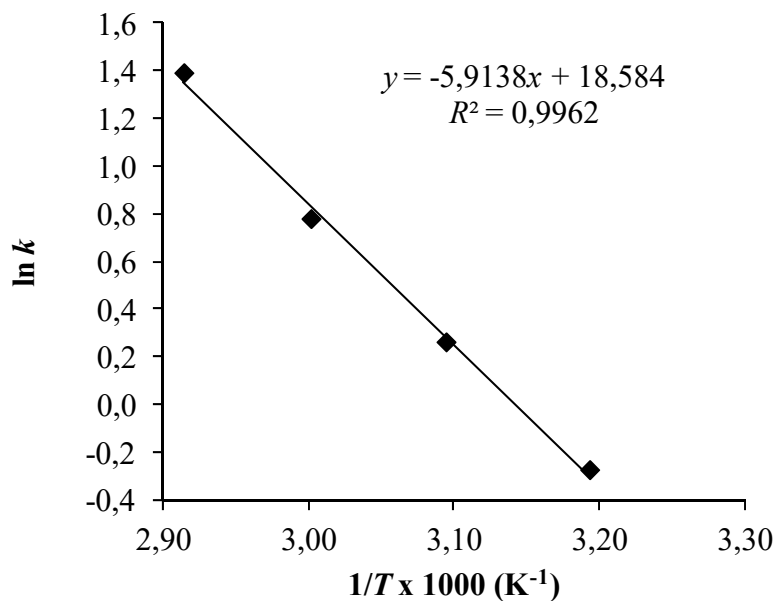
#### 4.3.6 Temperaturna zavisnost reakcije oksidacije

Iz eksperimenata provedenih pri različitim temperaturama uz zadovoljavajući koeficijent regresije,  $R^2$ , može se odrediti zavisnost brzine reakcije o temperaturi, odnosno Arrheniusova značajka i energija aktivacije.

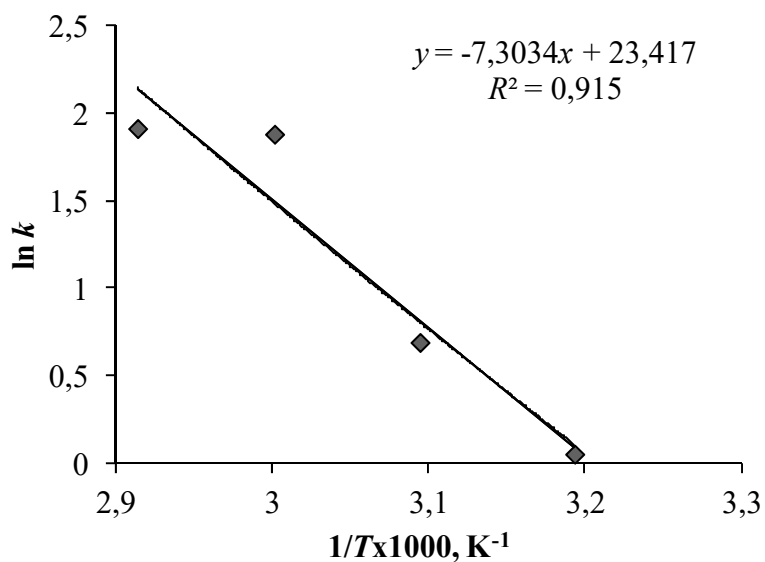
Na slici 4.93. prikazana je zavisnost brzine reakcije o temperaturi kod ODS-procesa u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina, a za isti sustav oksidans/katalizator uz primjenu ultrazvuka dobivena zavisnost prikazana je na slici 4.94. Rezultati u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina prikazani su na slikama 4.95. (za ODS-proces) i 4.96. (za UAOD-proces).



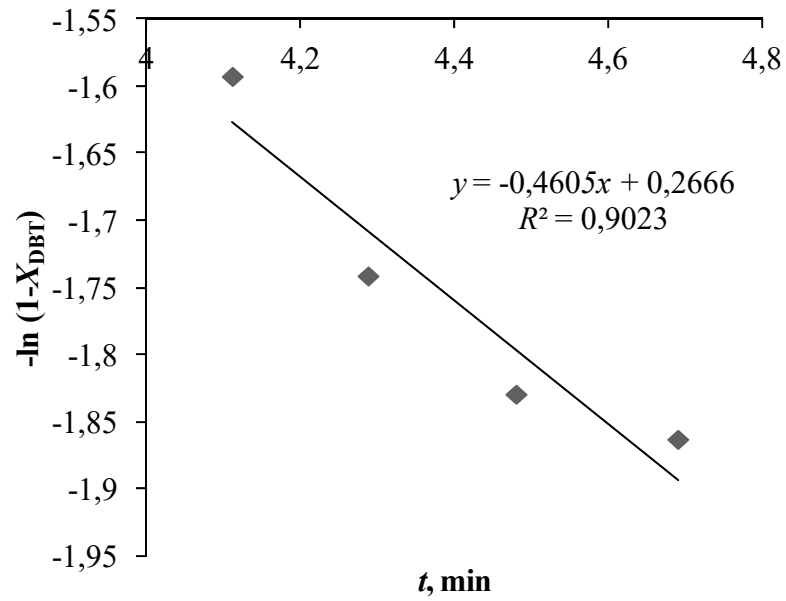
**Slika 4.93.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )



**Slika 4.94.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $O/K = 1/2$ ,  $P = 70$  W, 80 %)



**Slika 4.95.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfotungstična kiselina ( $O/K = 22,18/1$ ,  $n = 2000$  o  $\text{min}^{-1}$ )



**Slika 4.96.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $O/K = 22,18/1$ ,  $P = 70$  W, 80 %)

## **5. RASPRAVA**

## 5 RASPRAVA

U ovom je radu provedeno istraživanje utjecaja parametara oksidacije i ekstrakcije na proces oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije s vodikovim peroksidom u različitim sustavima oksidans/katalizator. Istraživanje je uključivalo korištenje dva katalizatora, octene i dodekafosfolframove kiseline. Eksperimenti su provedeni u svrhu desulfurizacije goriva, pri čemu je kod realnog dizelskog goriva postignuta ultraniska razina sumpora nakon procesa, dok je kod modelnog dizelskog goriva postignuta visoka učinkovitost procesa. Tijekom izrade doktorskog rada i istraživanja ispitan je utjecaj različitih parametara procesa na konverziju DBT-a, odnosno sumpora te na učinkovitost ekstrakcije.

Primjenom metode plinske kromatografije i nuklearne magnetne rezonancije potvrđen je nastanak DBTO<sub>2</sub> što je dokaz dobro usmjerene reakcije oksidacije. Korištenjem odabranih kemikalija nisu nastali neželjeni nusprodukti. Analizom realnog dizelskog goriva (D1, D2 i D3) metodom rendgenske fluorescencijske spektrometrije za UAOD-proces ispitan je utjecaj procesnih uvjeta reakcije oksidacije i separacijske metode ekstrakcije, u uvjetima prethodno testiranim na modelnom dizelskom gorivu.

Temperatura, omjer oksidans/katalizator, vrsta i utjecaj miješanja, udio DBT-a i vrijeme trajanja procesa ključni su parametri procesa o kojima ovisi postotak konverzije DBT-a. U ovom istraživanju provedena su različita ispitivanja utjecaja prethodno navedenih parametara u dva sustava oksidans/katalizator. Prvi sustav je vodikov peroksid/octena kiselina, gdje su eksperimenti provedeni s modelnim i realnim dizelskim gorivom s mehaničkim miješanjem i primjenom ultrazvuka, dok je drugi sustav vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina kod kojeg su eksperimenti provedeni samo s modelnim dizelskim gorivom s mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim miješanjem.

Nakon oksidacije provedena je kapljevinska ekstrakcija modelnog i realnog dizelskog goriva pomoću četiri različita otapala. Ispitivanje učinkovitosti procesa ekstrakcije provedeno je za sva četiri otapala: 2-propanol, metanol, acetonitril i DMF, dok je utjecaj parametar ekstrakcije istražen samo za DMF i metanol. Sa svrhom određivanja optimalnih procesnih uvjeta provedbe ekstrakcije provedena su ispitivanja utjecaja temperature, solvent odnosa, ekstrakcijskog otapala i vremena trajanja procesa ekstrakcije na učinkovitost procesa ekstrakcije. Na temelju rezultata provedenih eksperimenata, ekstrakcija se pokazala kao učinkovita metoda separacije kod UAOD i ODS-procesa u oba sustava oksidans/katalizator.



Utvrđivanje kinetike procesa modelnog dizelskog goriva je provedeno s ciljem određivanja konstante brzine reakcije te ovisnosti brzine reakcije o temperaturi u oba procesa i sustava.

### 5.1.1 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom plinske kromatografije

Standardne metode detekcije i kvantifikacije organskih sumporovih spojeva metodom plinske kromatografije (GC) uključuju GC s maseno-spektrometrijskim detektorom, GCMS, GC s detektorom zarobljavanja elektrona, GC-ECD, i GC s plameno-ionizacijskim detektorom, GC-FID [116]. Metoda plinske kromatografije omogućuje pouzdano praćenje masenog udjela, odnosno koncentracije tiofenskog spoja kod ODS i UAOD-procesa [26, 36, 117–119]. Nakon provedene reakcije oksidacije na kromatogramu (slika 4.5.) se vide karakteristični pikovi komponenti u reakcijskom sustavu. Prva četiri pika po vremenu zadržavanja odgovaraju *n*-heptanu, *n*-dodekanu, *n*-heksadekanu i DBT-u, a zadnji pik odgovara DBTO<sub>2</sub>, koji ima vrijeme zadržavanja 12,5 minuta u zadanom temperaturnom programu. Općenito, za proces oksidacijske desulfurizacije pomoću plinske kromatografije može se paralelno pratiti nestajanje DBT-a (nepotpuna konverzija) i istovremeno nastajanje DBTO<sub>2</sub>.

### 5.1.2 Određivanje sastava modelnog dizelskog goriva metodom nuklearne magnetne rezonancije

Struktura i sastav produkta oksidacije DBTO<sub>2</sub> određeni su metodom nuklearne magnetske rezonancije. Karakteristični odzivi <sup>1</sup>H NMR spektra DBT-a i DBTO<sub>2</sub> prikazani su na slici 4.6. i 4.7. Koristeći ovu metodu, iz dobivenog se spektra može odrediti nuklearni magnetni moment neke jezgre, odnosno u nepoznatom se uzorku mogu detektirati atomske jezgre koje posjeduju spin različit od nule [116]. Vrijednosti kemijskog pomaka na karakterističnim odzivima su u granicama od 7–9 ppm, što potvrđuje da se radi o aromatskom spoju. Strukture DBT-a i DBTO<sub>2</sub> imaju jednaki broj vodikovih atoma, pa <sup>1</sup>H NMR spektar vodikovih jezgri kod DBT-a i DBTO<sub>2</sub> imaju jednaki broj signala i daju vrlo slične odzive. <sup>1</sup>H NMR spektar za oba spoja ukazuje na četiri linije s različitim relativnim intenzitetima koji su u grafičkim prikazima označeni različitim bojama (slike 4.6. i 4.7.). Međusobno razdvajanje spektralnih linija posljedica je različitih lokalnih magnetskih polja koja nisu ista u okolini svake grupe atoma.

Na spektrima atomi vodika koji su označeni crvenom i ljubičastom bojom predstavljaju dublete, prema pravilu  $n+1$  gdje je  $n$  broj vodika na susjednom C-atomu. H-atom koji su označeni crvenom bojom nalaze se u nezasjenjenom području (nisko polje, visoke frekvencije), odnosno pomaknuti su u lijevi dio spektra za razliku od H-atoma koji su označeni ljubičastom bojom. Naime, razlog tome je elektronakceptorski utjecaj elektronegativnog atoma, odnosno elektronski oblak kisika zasjenjuje jezgru kod DBTO<sub>2</sub>. Time dolazi do izražaja anizotropija, tj. neravnomjerna raspodjela gustoće elektronskog oblaka. Atomi vodika označeni plavom i zelenom bojom (kemijski ekvivalenti) su tripleti, budući da u blizini imaju dva atoma vodika na susjednim C-atomima. Zelenom bojom označeni atomi vodika imaju veću vrijednost pomaka od plavo označenih zbog utjecaja elektronegativnog atoma.

## 5.2 Utjecaj procesnih uvjeta na oksidaciju modelnog i realnog dizelskog goriva

Cilj istraživanja je pronaći optimalne uvjete provedbe reakcije oksidacije korištenjem dva sustava oksidans/katalizator i dva hidrodinamička režima. U tu svrhu određen je utjecaj temperature, omjera oksidans/katalizator, snage ultrazvuka, brzine vrtnje mehaničkog miješala, mase DBT-a i vremena reakcije oksidacije na konverziju DBT-a.

Ispitivanja s modelnim otopinama sadržavala su samo jedan tiofenski spoj, pa su dodatno provedena ispitivanja utjecaja procesnih uvjeta na oksidaciju sumpornih spojeva u realnom dizelskom gorivu.

### 5.2.1 Utjecaj temperature na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

Prema literaturi, za ODS i UAOD-proces s vodikovim peroksidom kao oksidansom optimalno temperaturno područje iznosi 40–70 °C [105]. Kod odabira temperaturnog područja provedbe procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije postoje određena ograničenja. Tako se kod UAOD-procesa reakcija oksidacije ne provodi pri temperaturama višim od 80 °C jer se utjecaj kavitacije drastično smanjuje, a poznato je da se zbog pozitivnog utjecaja kavitacije reakcije oksidacije odvijaju u kratkom vremenu pri čemu se postižu visoke vrijednosti konverzije [105]. Osim toga, pri višim temperaturama dolazi do ubrzanog raspada vodikova peroksida, pa se samim time smanjuje učinkovitost procesa. Također, u procesu se najčešće koriste modelne otopine te će gornja granica temperature pri kojoj se odvija proces biti određena vrelištem najhlapljivije komponente (organskog otapala) u modelnom dizelskom gorivu [90].

Utjecaj temperature kao parametra povezan je s vremenom trajanja reakcije, stoga su rezultati promjene konverzije DBT-a prikazani kao funkcija vremena.

U ovom je radu za istraživanje utjecaja temperature kod ODS-procesa s octenom kiselinom odabrano temperaturno područje od 50 do 70 °C, dok je za istraživanje utjecaja temperature na UAOD-proces s oba katalizatora i ODS-proces s dodekafosfovolframovom kiselinom odabrano temperaturno područje od 40 do 70 °C. Pretpostavka je da se provedbom ODS-procesa s octenom kiselinom na temperaturi ispod 50 °C ne mogu postići visoke vrijednosti konverzije DBT-a zbog usporenog prijenosa tvari, dok se provedbom UAOD-procesa, zbog utjecaja kavitacije, mogu postići bolji rezultati, pa su provedena ispitivanja i pri 40 °C. Eksperimenti s dodekafosfovolframovom kiselinom provedeni su s dodatkom površinski aktivne tvari (PAT) koja pozitivno utječe na proces, pa su kod oba procesa provedeni eksperimenti pri 40 °C.

Rezultati provedenih eksperimenata u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ukazuju na znatan utjecaj temperature na konverziju DBT-a (slike 4.8. – 4.16.). Iz slike 4.11. može se uočiti pozitivan utjecaj povećanja temperature na konverziju DBT-a kod ODS-procesa s octenom kiselinom. Tijekom 180 minuta pri 50 i 60 °C maksimalno se postiže konverzija DBT-a od 45 %, odnosno 78 %, dok se pri 70 °C postiže 99 %-tna konverzija DBT-a (slike 4.8. – 4.10.). U slično provedenom istraživanju utjecaja temperature na konverziju DBT-a tijekom 120 minuta ODS-procesa uz vodikov peroksid i octenu kiselinu, postignute su slične vrijednosti konverzije; tako je pri 70 °C maksimalno postignuta konverzija iznosila 80 % [82]. Usporedbom istraživanja može se uočiti da se u ovom radu postiže veća konverzija DBT-a, što se može objasniti duljim trajanjem reakcije oksidacije. Naime, autori Dehkordi i sur. su 2009. provodili oksidaciju tijekom 120 minuta, dok je za ovo istraživanje vrijeme reakcije iznosilo 180 minuta [82].

Iz rezultata istraživanja UAOD-procesa s octenom kiselinom može se uočiti da se tijekom 30 minuta reakcije postižu konverzije DBT-a od 31 % do 87 %. (slika 4.16.) Iz prikazanih rezultata sa slike 4.12. vidi se da se tijekom 40 minuta reakcije pri temperaturi 40 °C postižu neznatne konverzije, pa maksimalna konverzija DBT-a u 40 minuti reakcije iznosi 31 %. Povećanjem temperature za 10 °C, za isto reakcijsko vrijeme, postiže se 48 %-tna konverzija DBT-a. (slika 4.13.) Analizom rezultata pri nižim temperaturama može se uočiti da provođenjem reakcije pri 40 i 50 °C u zadanom sustavu kod oba procesa nisu postignute konverzije iznad 50 % (slike 4.8, 4.12., 4.13.). Štoviše, rezultati ukazuju da pri 50 °C kod ODS i UAOD-procesa nema razlike u konverziji.

Međutim, usporedbom rezultata ODS i UAOD-procesa s octenom kiselinom pri 60 i 70 °C vidljivo je da se postižu visoke vrijednosti konverzije DBT-a i da se ODS-procesom postižu bolji rezultati. Tako je iz rezultata provedbe UAOD-procesa pri 60 °C vidljivo da se maksimalno postiže 56 %-tna konverzija DBT, dok se ODS-procesom pri 60 °C postiže 78 %-tna konverzija DBT-a. Osim toga, provedbom UAOD-procesa pri 70 °C maksimalno se postiže 87 %-tna konverzija DBT (slika 4.15.), dok se ODS-procesom pri 70 °C postiže 99 %-tna konverzija DBT-a (slika 4.10.). Povrh toga, uočljiv je veliki porast u vrijednostima konverzija DBT-a pri 60 i 70 °C kod oba procesa koji ukazuje na važnost utjecaja temperature kao parametra. Naime, usporedbom rezultata pri 60 i 70 °C može se uočiti 20 %-tna razlika u konverziji DBT-a. S povećanjem temperature u reakcijskom sustavu raste brzina reakcije, a djelovanjem ultrazvuka, odnosno kavitacije, smanjuje se površinska napetost [121], pa nastaje veća količina produkta reakcije.

I kod rezultata istraživanja utjecaja temperature u sustavima s dodekafosfolframovom kiselinom može se uočiti pozitivan utjecaj povišenja temperature na konverziju DBT-a [84] (slike 4.17. – 4.26.). Tako je u ODS-procesu nakon 90 minuta reakcije pri 40 °C i 50 °C postignuta konverzija od 79 % i 95,40 %, a pri 60 i 70 °C maksimalno postignuta konverzija iznosila je 99,99 % (slike 4.17. – 4.20.) Slični se rezultati mogu uočiti u literaturi, primjerice u nedavno provedenom istraživanju, gdje je unutar 25 minuta reakcije pri 70 °C postignuta maksimalna konverzija DBT-a od 99 %; osim toga autori navode da je pri 40 i 50 °C utjecaj temperature znatan i da se utjecaj smanjuje provođenjem reakcije pri višoj temperaturi [63]. Općenito, utjecaj temperature kod oksidacije DBT-a s polioksometalati (POM) može se povezati sa stvaranjem metalnih peroksidnih spojeva tijekom procesa [35, 89]. Tako s povećanjem temperature dolazi do povećanog stvaranja metalnog peroksida čime se povećava selektivnost reakcije oksidacije što dovodi do povećane konverzije DBT-a [122]. Provedba oksidacije na višoj temperaturi vodi ka bržoj reakciji oksidacije, ali može doći do nepotpune pretvorbe DBT-a. Drugim riječima, reakcija se može provoditi brže na višoj temperaturi, ali će zato biti potrebna veća količina vodikovog peroksida jer se s povišenjem temperature ubrzava i raspad peroksida [122]. Utjecaj temperature na ODS i UAOD- proces manje je izražen kod sustava s dodekafosfolframovom kiselinom u odnosu na sustav s octenom kiselinom.

Neznatan utjecaj temperature može se uočiti i kod UAOD-procesa s dodekafosfolframovom kiselinom gdje su razlike između postignutih vrijednosti konverzija unutar odabranog temperaturnog područja 10 %. Naime, polioksometalati su izrazito termički stabilni katalizatori [123]. Tako najniža konverzija nakon 30 minuta iznosi 93,27 % (pri

50 °C), dok se pri 60 °C i 70 °C postiže 97,39 % i 99,26 %-tna konverzija DBT-a. Prema literaturi [121], UAOD-procesom u sustavu vodikov peroksid/HPW/aktivni ugljen nakon 9 minuta sonifikacije pri temperaturi 40 °C postiže se 43 %-tna konverzija DBT-a, dok se pri 70 °C postiže 100 %-tna konverzija DBT-a. Prema istom istraživanju [121] povećanjem temperature s 60 na 70 °C smanjuje se vrijeme reakcije s 20 na 9 minuta, a analizom rezultata istraživanja pri nižim temperatura može se uočiti da je pri 40 °C maksimalno postignuta konverzija je iznosila 50 %, a pri 50 °C 90 %. Zhu i sur. su 2013. [124] proveli istraživanje s 30 %-tnom otopinom vodikova peroksida uz dvije vrste polioksometalatnih katalizatora  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ , odnosno  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  i na temelju provedenog istraživanja zaključili da s porastom temperature raste konverzija produkta za isto vrijeme provedbe eksperimenta. Slično rezultatima ovog istraživanja, pri 50 i 60 °C postižu se konverzije od 99,99 % [124].

Zbog visoke razine složenosti reakcijskog sustava s dodekafosfovolframovom kiselinom i tetraoktilamonijevim bromidom, nije lako ustvrditi koji parametar ima znatan utjecaj na provedbu reakcije oksidacije. Iako se u teoretskom pregledu navodi da je i kod sustava vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina temperatura važan parametar, moguće je da je manje izražen utjecaj temperature posljedica poboljšanog prijenosa tvari te da će među odabranim parametrima na učinkovitost provedbe procesa najviše utjecati udio katalizatora u reakcijskom sustavu.

### 5.2.2 Utjecaj temperature na oksidaciju realnog dizelskog goriva

Sa svrhom određivanja utjecaja procesnih uvjeta na oksidaciju realnog dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina provedeni su eksperimenti s realnim uzorkom (D3). Rezultati istraživanja prikazani su na slici 4.27. Rezultati ukazuju na zaključak da se s povećanjem temperature povećava učinkovitost procesa te je pri 50 °C i 60 °C postignuta maksimalna konverzija sumpora od 62,50 %, odnosno 87,50 %, a pri 70 °C je postignuta maksimalna konverzija sumpora od 98,25 %.

Trend porasta učinkovitosti procesa s porastom temperature uočen je i u istraživanjima Duartea i sur. iz 2011. [125] gdje je provedena oksidacija s 50 %-tnom otopinom vodikovog peroksida i octenom kiselinom s različitim realnim dizelskim gorivima tijekom 9 min reakcije na 20 kHz, 40 % te pri uvjetima ekstrakcije u temperaturnom rasponu 20 – 90 °C. Najbolja učinkovitost procesa postignuta je pri temperaturi od 90 °C i iznosila je približno 90 %.

Istraživanje procesa oksidacije DBT-a pri različitim temperaturama (50 – 70 °C) u šaržnom reaktoru pokazuje da je maksimalna moguća temperatura za danu izvedbu reaktorskog sustava ujedno i optimalna radna temperatura, stoga su daljnja istraživanja provedena pri 70 °C.

### 5.2.3 Utjecaj koncentracije oksidansa i katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

Brzina potrošnje oksidansa u ODS-procesu znatno utječe na ekonomičnost procesa, stoga je važno odrediti utjecaj koncentracije oksidansa koji je najčešće izražen preko molarnog ili volumnog omjera oksidans/katalizator i oksidans/sumpor. Prema reakcijskoj shemi iz teoretskog pregleda (slika 2.19.), stehiometrijski molarni omjer vodikov peroksid/sumpor pri reakciji oksidacije iznosi 2, dok za reakciju nastajanja peroksiotene kiseline stehiometrijski molarni omjer vodikov peroksid/octena kiselina iznosi 1. Međutim, u procesu se vodikov peroksid obično koristi u količinama većim od stehiometrijskih, kako bi se ubrzao i olakšao prijenos tvari u heterogenom sustavu i kako bi se u sustavu zadržala dovoljna količina oksidansa za reakciju oksidacije, jer tijekom procesa dolazi do neproduktivnog (termičkog) raspadanja oksidansa.

Utjecaj omjera oksidans/katalizator u UAOD-procesu ispitan je pri oksidaciji modelnog dizelskog goriva s octenom i dodekafosfolframovom kiselinom. Pri provedbi eksperimenata u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina omjer oksidans/katalizator, O/K, iznosio je 1/1, 1/1,5 i 1/2, a rezultati eksperimenata prikazani su na slikama 4.28. – 4.31. Prema eksperimentalnim rezultatima optimalna vrijednost molarnog omjera vodikov peroksid/octena kiselina iznosi 1/2, iako bi se na temelju stehiometrije reakcije nastanka peroksiotene kiseline očekivalo da iznosi 1. To znači da je ograničavajući reagens za provedbu procesa vodikov peroksid, jer se ukupna količina octene kiseline ne prevodi u peroctenu kiselinu. Kada se octena kiselina i vodikov peroksid dodaju u stehiometrijskom odnosu, nastali  $H_2O^{\bullet}$  radikali deaktiviraju se reakcijom s vodikovim peroksidom, pa se ne prenosi dovoljna količina radikala prema granici vodene i organske faze, gdje se odvija reakcija oksidacije [126].

Tako se iz eksperimentalnih rezultata može uočiti da je u 30 minuta reakcije pri omjeru 1/1 maksimalno postignuta konverzija DBT-a iznosila 83,51 % (slika 4.28.), pri omjeru oksidans/katalizator 1/1,5 postignuta je konverzija od 86,91 % (slika 4.29), a pri omjeru oksidans/katalizator 1/2 maksimalno postignuta konverzija iznosila je 95,95 % (slika 4.30.).

Slično ispitivanje utjecaja omjera oksidans/katalizator na učinkovitost UAOD-procesa s dva različita molarna omjera  $S/H_2O_2/CH_3COOH$  koji su iznosili 1/28/557 i 1/56/1114 pokazalo je da se pri višem omjeru 1/56/1114 omogućuje pretvorba 80 % DBT-a u  $DBTO_2$  tijekom jednog sata [127].

Istraživanje utjecaja oksidans/katalizator pokazuje da optimalan omjer O/K iznosi 1/2, pa se taj omjer koristio u daljnjem istraživanju utjecaja parametara na oksidaciju dizelskog goriva.

### *5.2.3.1 Utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva*

Količina katalizatora u industriji predstavlja važan faktor za učinkovitu provedbu procesa. Odabirom skupljega katalizatora kao što je dodekafosfovolframova kiselina povećavaju se troškovi procesa pa je poželjno korištenje katalizatora u što manjim količinama [121].

U UAOD-procesu u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina ispitan je utjecaj mase katalizatora na oksidaciju modelnog dizelskog goriva. Rezultati eksperimenata prikazani su na slikama 4.32. – 4.35. Tako je na slici 4.32. prikazana ovisnost konverzije DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije za omjer  $O/K = 32,55/1$ , odnosno za masu dodekafosfovolframove kiseline,  $m_{HPW} = 0,1046$  g, pri čemu je maksimalno postignuta konverzija DBT-a iznosila 98,5 %. Na slici se također može uočiti porast konverzije s vremenom. Pri omjeru  $O/K = 22,18/1$  ( $m_{HPW} = 0,1514$  g) maksimalno postignuta konverzija DBT-a iznosila je 99,99 % (slika 4.33.), a pri omjeru  $O/K = 16,29/1$  ( $m_{HPW} = 0,02090$  g) postignuta je maksimalna konverzija od 92,48 % (slika 4.34.). Ukoliko povećanjem mase katalizatora ili koncentracije katalitički aktivne tvari proporcionalno raste brzina kemijske reakcije, može se reći da unutarfazni otpor prijenosu tvari ne utječe na ukupnu brzinu reakcije, odnosno da se kemijska reakcija provodi u kinetičkom području [128]. Sukladno tome, na slici 4.35. prikazan je utjecaj mase katalizatora u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina na konverziju DBT-a u ovisnosti o vremenu reakcije te se iz slike može uočiti da unutarfazni otpor prijenosu tvari ne utječe na provedbu procesa kada masa katalizatora u reakcijskom sustavu iznosi 0,1046 g i 0,1514 g. Nasuprot tome, daljnje povećanje mase katalizatora i smanjenje omjera O/K smanjuje konverziju DBT-a. Najveća učinkovitost procesa postignuta je u eksperimentima s  $O/K = 22,18/1$ , pri čemu je masa dodekafosfovolframove kiseline iznosila 0,1514 g. Na temelju dobivenih rezultata,

optimalna masa katalizatora od 0,1514 g korištena je pri ispitivanju utjecaja ostalih parametara na oksidaciju dizelskog goriva.

### 5.2.3.2 Utjecaj volumena oksidansa na oksidaciju realnog dizelskog goriva

Utjecaj oksidansa i katalizatora na oksidaciju realnog dizelskog goriva izražen je kao utjecaj volumena oksidansa,  $V_{\text{oksidans}}$  i omjera oksidans/katalizator, O/K na konverziju sumpora.

Mjerenja utjecaja volumena oksidansa uključivala su eksperimente provedene na uzorku D3 s octenom kiselinom, s volumenom katalizatora od 0,001 dm<sup>3</sup> (slika 4.36.) i 0,002 dm<sup>3</sup> (slika 4.37.). Na slici 4.36. može se uočiti blagi pad u vrijednostima konverzije iako su pri sva tri volumena oksidansa postignute konverzije iznad 90 %. Kada se povećava količina oksidansa u sustavu pri konstantnoj količini katalizatora odvijaju se dva suprotna fenomena, odnosno povećava se koncentracija vodikova peroksida u vodenoj fazi, ali se koncentracija octene kiseline u vodenoj fazi smanjuje, što ima negativan utjecaj na učinkovitost procesa. Naime, u procesu nastaje manje peroksiotene kiseline, koja je glavni oksidans u ovom ODS-sustavu [120]. Prema tome, kada je primijenjena veća količina katalizatora u sustavu postignute su veće vrijednosti konverzije sumpora. Kada se u reaktoru uz vodikov peroksid nalazi veća količina katalizatora, raspad vodikova peroksida usporava se s obzirom na ograničen broj katalitički aktivnih mjesta, odnosno nastaje više peroksiotene kiseline te se u 30 minuta reakcije ostvaruje 99,25 %-tna konverzija sumpora (slika 4.37.). Iako su razlike među postignutim vrijednostima za konverziju sumpora manje izražene, kao i kod ispitivanja utjecaja omjera O/K na konverziju DBT-a (5.2.3.) može se uočiti da stvaranje peroksiotene kiseline ima najveći utjecaj na učinkovitost procesa [129].

Nakon što je utvrđena optimalna količina katalizatora, opaženi rezultati izraženi su i preko omjera oksidans/katalizator. Pregledom rezultata na slici 4.38. gdje je prikazana ovisnost konverzije sumpora,  $X_S$ , u ovisnosti o omjeru oksidans/katalizator, može se uočiti da optimalan omjer oksidans/katalizator iznosi 1/2. Optimalan omjer O/K u suglasnosti je s rezultatima oksidacije modelnog dizelskog goriva.



#### 5.2.4 Utjecaj snage ultrazvuka na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

U reakcijama vodikova peroksida i dizelskih goriva dolazi do formiranja dvofaznog sustava gdje dobra disperzija uljne i polarne faze, osigurava učinkovitu reakciju oksidacije. Obično se brzim miješanjem poboljšava prijenos tvari molekularnom difuzijom na granici površina fluid-fluid, a primjenom ultrazvuka organska se faza može razbiti u manje kapljice te dolazi do stvaranja emulzije što olakšava prijenos oksidansa i ubrzava katalitičku reakciju [130]. Ultrazvuk i njegov sekundarni učinak kavitacija imaju fizičke i kemijske učinke na reakcijski sustav, što doprinosi boljem prijenosu tvari i učinkovitijem stvaranju produkta. Osim toga, djelovanjem ultrazvuka, vodikov peroksid razgrađuje se u hidroksilne radikale koji su jači oksidansi od samog peroksida.

Provedeni su eksperimenti s djelovanjem samo ultrazvuka, samo oksidansa te ultrazvuka i oksidansa istodobno sa svrhom utvrđivanja utjecaja ultrazvuka na konverziju DBT-a. Nakon 30 minuta procesa bez ultrazvuka maksimalno postignuta konverzija iznosila je 21 % (slika 4.39.). Primjenom samo oksidansa postignuta je maksimalna konverzija od 32 %, a kombinacijom oksidansa i ultrazvuka maksimalno postignuta konverzija iznosila je 87 %. Prema ovim rezultatima može se zaključiti da je za učinkovitu konverziju DBT-a potpomognutu ultrazvukom nužna prisutnost i sustava oksidans/katalizator (slika 4.39.). Povećanje učinkovitosti ODS-procesa s primjenom ultrazvuka može se uočiti i u literaturi [29, 131 – 133].

Uobičajeno se sonokatalitički eksperimenti provode korištenjem ultrazvučne kupelji ili ultrazvučne sonde. Za ovo je istraživanje zbog malog volumena reaktora od 70 ml korištena ultrazvučna kupelj maksimalne snage 70 W uz promjenjivu amplitudu, a rezultati su prikazani na slikama 4.39. – 4.48.

Nakon što se utvrdio povoljan utjecaj ultrazvuka na brzinu reakcije, provedena su ispitivanja promjene amplitude (snage) ultrazvuka, u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina. Provedeni eksperimenti uključuju određivanje utjecaja 40, 60 i 80 % nazivne snage ultrazvuka od 70 W na konverziju DBT-a, pri čemu je utvrđeno da s porastom snage ultrazvuka raste brzina reakcije, odnosno postižu se više vrijednosti konverzije DBT-a unutar 30 minuta procesa (slika 4.43.). Tako je u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina pri 40 % i 60 % snage od 70 W maksimalno postignuta konverzija iznosila 76 %, odnosno 75 %, dok je pri 80 % snage od 70 W maksimalno postignuta konverzija iznosila 87 %.

Slično istraživanje provedeno je u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina i istražen je utjecaj 50 %, 60 %, 70 % i 80 % snage ultrazvuka od 70 W na promjenu konverzije DBT-a pri konstantnoj temperaturi od 70 °C i omjeru oksidans/katalizator od 22,18/1. U sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina je već u 30-oj minuti reakcije pri svim ispitivanim uvjetima (50 – 80 %, snaga ultrazvuka 70 W), maksimalno postignuta konverzija iznosila 99,99 %. Razlike u konverziji uočavaju se samo u kraćem vremenu reakcije pa se pri 80 % snage ultrazvuka već u 10-oj minuti postiže 90 %-tna konverzija DBT-a, dok je pri ostalim mjerenjima vrijednost konverzije iznosila približno 80 %. Iako se u 10-oj minuti eksperimenta može uočiti veća vrijednost konverzije pri 80 %-tnoj amplitudi ultrazvuka, iz rezultata u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina proizlazi da konverzija DBT-a ne pokazuje neku bitnu ovisnost o snazi ultrazvuka.

U istraživanju I. Najafi i sur. iz 2011. [134] provedeno je ispitivanje utjecaja snage ultrazvuka na proces pri 25 %, 50 % i 75 % nazivne snage ultrazvuka od 3000 W što je na temelju kalorimetrijskih eksperimenata određeno kao ekvivalent 400, 650 i 800 W ultrazvučne energije u sustavu vodikov peroksid/fosfolframova kiselina. Autori zaključuju da povećanje snage ultrazvuka pozitivno djeluje na uklanjanje sumpora, međutim provedba procesa je pogodnija pri manjoj snazi ultrazvuka zbog manje potrošnje energije, odnosno ekonomskog utjecaja na učinkovitost procesa. Osim toga, Dai i sur. su 2008. [135] proučavali utjecaj ultrazvuka na UAOD proces u području snaga 50–200 W koristeći realne uzorke goriva, gdje je nakon 15 minuta ultrazvučnog zračenja snage 150 W postignuta konverzija sumpora od 91 %.

Prema navedenim rezultatima može se uočiti da se primjenom ultrazvuka postižu visoke vrijednosti konverzije DBT-a u kratkom vremenu reakcije što znači da se uporabom jednakih kemikalija proces oksidacijske desulfurizacije DBT-a može znatno ubrzati korištenjem ultrazvuka [136]. Osim toga, iz rezultata za sustav vodikov peroksid/octena kiselina može se uočiti da je nužno dalje proučavati utjecaj snage ultrazvuka koristeći veću snagu ultrazvuka, primjerice od 200 W, dok se iz rezultata za sustav vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina može uočiti da za učinkovitu konverziju zadovoljava već i ovdje korištena snaga ultrazvuka. Tako na brzinu reakcije, osim temperature, udjela oksidans i katalizatora, utječe još i snaga ultrazvuka i frekvencija sonifikacije [105].

S obzirom na dobivene rezultate, odabrana je amplituda ultrazvuka od 80 % nazivne snage od 70 W za daljnja istraživanja UAOD-procesa.

## 5.2.5 Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

Kao što je ranije navedeno, bitna značajka procesa u dvofaznim heterogenim sustavima, kao što je ODS-proces, prisutnost je međufaznog prijenosa tvari koji može utjecati na brzinu reakcije.

U slučaju kada je brzina reakcije kontrolirana međufaznim prijenosom tvari, najvažniji parametar koji utječe na smanjenje otpora prijenosu tvari u kotlastom reaktoru je brzina miješanja. Promjenom broja okretaja miješala mijenja se relativna brzina strujanja, odnosno hidrodinamika u graničnom sloju.

Eksperimenti utjecaja brzine vrtnje mehaničkog miješala na konverziju DBT-a provedeni su uz oba katalizatora i rezultati eksperimenata prikazani su na slikama 4.49. – 4.58. Pri provedbi navedenih eksperimenata, brzina vrtnje miješala,  $n$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina mijenjala se u rasponu od  $500 \text{ o min}^{-1}$  do  $2000 \text{ o min}^{-1}$ . Rezultati eksperimenata s octenom kiselinom prikazani su na slikama 4.49. – 4.53. Na osnovi prikazanih eksperimentalnih rezultata, koji su u skladu s literaturom, može se zaključiti da se s povećanjem brzine vrtnje miješala povećava konverzija DBT-a i da intenzivnije miješanje pozitivno utječe na provedbu ODS-procesa. Usporedbom rezultata, kod brzine vrtnje mehaničkog miješala od  $500 \text{ o min}^{-1}$  postignuta je konverzija 46,58 %, kod  $1500 \text{ o min}^{-1}$  konverzija je iznosila 48,32 %, a kod  $2000 \text{ o min}^{-1}$  konverzija je iznosila 54,8 %. Sukladno dobivenim rezultatima za odabrani reakcijski sustav i miješalo, može se zaključiti da je međufazni prijenos tvari slab, jer se postižu niske vrijednosti konverzije DBT-a, iako povećanje brzine vrtnje mehaničkog miješala pozitivno utječe na konverziju kod oksidacije DBT-a.

U sličnom istraživanju [137] reakcija oksidacije se provodila s miješanjem magnetskim miješalom u rasponu brzina od  $100 \text{ o min}^{-1}$  do  $850 \text{ o min}^{-1}$  tijekom 55 minuta, pri čemu je postignuta maksimalna konverzija sulfona od 89,8 % pri  $250 \text{ o min}^{-1}$ . Prema istraživanju, pri nižim brzinama miješanja postoji ograničenje u prijenosu tvari što može biti posljedica loše interakcije tvari na granici faza.

U nastavku ovog istraživanja provedeni su eksperimenti utjecaja promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina u rasponu  $1000 - 2500 \text{ o min}^{-1}$ . Rezultati eksperimenata prikazani su na slikama 4.54. – 4.58. Pri najmanjem broju okretaja miješala ( $1000 \text{ o min}^{-1}$ ) mogao se uočiti blagi porast konverzije, a maksimalna vrijednost od oko 70 % ostvarena je u 90-oj minuti procesa.

Pri broju okretaja miješala od  $1500 \text{ o min}^{-1}$ , u istom reakcijskom vremenu, ostvarena je 100 %-tna konverzija. Maksimalna vrijednost konverzije od 100 % kod eksperimenta pri  $2000 \text{ o min}^{-1}$ , odnosno  $2500 \text{ o min}^{-1}$  ostvarena je već u 60-oj minuti eksperimenta. S obzirom na to 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. Prema radu Lü i sur. iz 2007. na sustavu (DBT,  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ , acetonitril), pri brzini  $1000 \text{ o min}^{-1}$  u reakcijskoj se smjesi trenutno stvara emulzija i postiže 99,99 %-tna konverzija DBT-a [138]. S obzirom na dobivene rezultate, za daljnja istraživanja ODS procesa odabrana je brzina vrtnje mehaničkog miješala od  $2000 \text{ o min}^{-1}$ .

### 5.2.6 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

Tijekom ukupnog istraživanja utjecaja procesnih uvjeta praćena je ovisnost konverzije DBT-a kao funkcija vremena te se iz eksperimentalnih rezultata može uočiti da se s porastom vremena općenito postiže sve veća vrijednost konverzije DBT-a.

Za ODS-proces s octenom kiselinom na temelju literature odabran je vremenski raspon od 180 minuta [139]. Iako je poznato da dulje vrijeme reakcije doprinosi većem stvaranju produkta oksidacije [51], zbog prisutnosti PAT u reakcijskom sustavu za ODS-proces s dodekafosfolframovom kiselinom odabran je znatno kraći vremenski raspon od 90 minuta. Kod UAOD-procesa, na temelju literature odabrano je vrijeme praćenja konverzije DBT-a od 30 minuta za sustav s octenom kiselinom, odnosno 40 minuta za sustav s dodekafosfolframovom kiselinom [140]. Naime, provođenjem reakcije oksidacije DBT-a u istim procesnim uvjetima, ali uz prisutnost ultrazvuka umjesto mehaničkog miješala, smanjuje se vrijeme potrebno za oksidaciju, što se može objasniti poboljšanim prijenosom tvari između polarne i organske faze u otopini. Osim toga, posebno ako se uz dodekafosfolframovu kiselinu koristi površinski aktivna tvar potrebno je još kraće vrijeme za učinkovitu oksidaciju DBT-a. Naime, prema reakcijskoj shemi iz teoretskog pregleda (slika 2.16.) reakcijom Kegginovih heteropolianiona s vodikovim peroksidom u vodenoj fazi nastaje aktivni perokso-metalni kompleks i, kada se reakcija provodi uz katalizator za fazni prijelaz, takav  $\text{Q}^+$ -perokso-metalni kompleks se gotovo u cijelosti prenosi do organske faze, a  $\text{Q}^+$ -sol je lako topiva u organskim otapalima [141]. Kako je iz teorije poznato da se reakcija odvija u organskoj fazi, a oksidans vodikov peroksid nalazi se u vodenoj fazi, u ovakvom sustavu perokso-metalni kompleks s  $\text{Q}^+$ -soli lako prelazi iz jedne faze u drugu što skraćuje vrijeme potrebno za učinkovitu oksidaciju.

Općenito, potrebno je da reakcija oksidacije bude dovoljno duga kako bi se ostvarila visoka konverzija reaktanta, ali prema literaturnim podacima nakon određenog vremena daljnje povećanje vremena više ne utječe na porast konverzije.

Tako je prema istraživanju Mamaghaniya i sur. iz 2013. [81] optimalno vrijeme reakcije oksidacije u sustavu vodikov peroksid/mravlja kiselina iznosilo 125 minuta.

Nadalje, navodi se da dugotrajna provedba reakcije može dovesti do gubitka oksidansa, odnosno do povećanog raspada vodikovog peroksida, što se može ublažiti provođenjem oksidacije uz veliku količinu oksidansa, ali to povećava ukupne troškove procesa [81]. Na slici 4.59. prikazan je utjecaj vremena (0, 5, 10, 20, 30, 40 minuta) na konverziju DBT-a tijekom UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina. Iz rezultata proizlazi da s povećanjem vremena reakcije dolazi do porasta konverzije DBT-a koji je naročito izražen u prvih 5 minuta reakcije kada se postiže 60 %-tna konverzija DBT-a. Slično opažanje utjecaja reakcijskog vremena na ODS-proces uočeno je u nedavno provedenom istraživanju Xiao i sur. iz 2014. po kojem je pri reakcijskoj temperaturi od 90 °C konverzija tiofena u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina/aktivni ugljen naglo porasla u prvih 10 minuta i iznosila više od 60 %, a nakon približno 120 minuta narasla je do 90 %. [142]. Znatno niže vrijednosti konverzije postignute su korištenjem  $WO_x/ZrO_2$  katalizatora s vodikovim peroksidom gdje je tijekom 2 sata postignuta 65 %-tna pretvorba tiofena. [143]. Ispitivanje utjecaja vremena reakcije oksidacije na uklanjanje sumpora kod ODS-procesa s modelnim dizelskim gorivom tijekom 60 minuta i pri različitim temperaturama (30 – 70 °C) proveli su Zhu i sur. 2012. [124]. Na temelju usporedbe procesa pri svim temperaturama autori navode da se pri 70 °C može postići duboko odsumporavanje u dvostruko kraćem vremenu, a ukupni sadržaj sumpora nakon 30 minuta pada ispod 10 mg kg<sup>-1</sup> (98,3 %-tna konverzija). Detaljnu analizu utjecaja vremena na tijek ODS-procesa proveli su Kristov i Golovko godine 2014. [144], praćenjem smanjenja masenog udjela sumpora tijekom 8 sati. Prema rezultatima provedenog istraživanja maseni udio sumpora se tijekom 30 minuta procesa smanjio za 54 %, dok se u preostalom vremenu reakcije smanjio za dodatnih 12 %. Prema literaturnom pregledu utjecaja vremena na učinkovitost oksidacije kod ODS procesa mogu se uočiti velike razlike u trajanju procesa i vrijednostima postignutih konverzija.

### 5.2.6.1 Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju realnog dizelskog goriva

Usporedbom rezultata UAOD-procesa na slikama 4.60. i 4.61. vidljivo je da je u prvih 10 minuta postignuta učinkovitost od 90 %. Slične rezultate kod realnih uzoraka dizelskog goriva postigli su Duarte i sur. 2011. pri čemu je u prvih 15 minuta reakcije postignuta učinkovitost ODS-procesa s octenom kiselinom veća od 90 % [125].

Prema rezultatima usporedbe utjecaja vremena (10, 20, 30 minuta) na učinkovitost procesa oksidacijerealnog dizelskog goriva može se uočiti porast učinkovitosti procesa pri čemu se u 10-oj minuti postiže učinkovitost od 90 %, a u 30-oj minuti 98,25 % (slika 4.61.). Vidljivo je da je utjecaj vremena izražen kod oba procesa, s obzirom na dobivene rezultate, najbolja učinkovitost procesa postiže se pri duljem izlaganju utjecaju ultrazvuka.

### 5.2.7 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju modelnog dizelskog goriva

DBT se često koristi kao predstavnik organskih sumporovih spojeva u eksperimentima s modelnim dizelskim gorivom kod ODS i UAOD-procesa [145], jer se jako teško konvertira HDS-procesom, kako je prikazano u općem dijelu (slika 2.19.).

Tijekom istraživanja pratila se ovisnost konverzije DBT-a kao funkcija vremena. Iz eksperimentalnih rezultata može se uočiti da s povećanjem mase DBT-a i vremena reakcije postiže sve veća konverzija DBT-a (slike 4.62. – 4.66.). Rezultati eksperimenata s masom DBT-a od 0,2045 g pokazuju da je maksimalno postignuta konverzija DBT-a u procesu iznosila 60 %, maksimalno postignuta konverzija DBT-a od iznosila je 76 % u pokusu s 0,3155 g DBT-a, a u reakcijskom sustavu s masom DBT-a od 0,4531 g i 0,631 g maksimalne konverzije iznosile su 84 %, odnosno 87 %. Prema tome, vidljivo je da se s povećanjem mase DBT-a postiže njegova sve veća konverzija, a samim time ostvaruje se i bolja učinkovitost procesa. Tako se najbolji eksperimentalni rezultati postižu s modelnom otopinom s 0,631 g DBT-a, pa se ispitivanje utjecaja ostalih parametara provelo s navedenom masom DBT-a, odnosno s koncentracijom sumpora od 2376 mg kg<sup>-1</sup>.

### **5.2.7.1 Utjecaj mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog goriva**

Prethodno navedena istraživanja utjecaja mase DBT-a modelnog dizelskog goriva pokazuju da s povećanjem koncentracije DBT-a raste učinkovitost procesa. Za razliku od modelnih dizelskih goriva koja općenito imaju poznati sastav i oksidira se samo jedan određeni tiofenski spoj, kod realnog se dizelskog goriva sumpor nalazi u različitim spojevima.

Stoga su provedena ispitivanja učinkovitosti UAOD-procesa s realnim dizelskim gorivom. Početni uzorak realnog dizelskog goriva D1 dobiven s izlaza postrojenja za hidrokreking Rafinerije nafte Rijeka (INA – Industrija nafte), pri čemu nije provedena potpuna analiza sastava goriva već je određen samo udio sumpora koji je iznosio 10 mg kg<sup>-1</sup>. Kako početni uzorak D1 sadrži jako malu količinu sumpora te kako bi se ispitala učinkovitost procesa s većim količinama sumpora, uzorcima D2 i D3 dodano je 0,3155 g i 0,6310 g DBT.

Eksperimenti utjecaja mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog provedeni su s vodikovim peroksidom i octenom kiselinom u optimalnim uvjetima određenima prethodnim istraživanjima na modelnim dizelskim gorivima. Prilikom desulfurizacije UAOD procesom, kod sva tri uzorka, postignute su učinkovitosti iznad 95 % (slika 4.67.). Osim toga, provedba UAOD procesa na uzorcima D2 i D3 rezultirala je ultraniskom razinom sumpora u produktu. Rezultati istraživanja utjecaja mase DBT-a na oksidaciju realnog dizelskog goriva naglašavaju primjenjivost procesa sa sustavom vodikov peroksid/octena kiselina.

## **5.3 Utjecaj procesnih uvjeta na ekstrakciju sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva**

Odabrani procesni uvjeti uključuju ispitivanje odabira ekstrakcijskog otapala, solvent-odnosa, temperature i vremena ekstrakcije na učinkovitost procesa oksidacijske desulfurizacije.

### **5.3.1 Odabir ekstrakcijskog otapala za proces oksidacijske desulfurizacije modelnog i realnog dizelskog goriva**

Na temelju pregleda literature za UAOD i ODS-proces, u ovom je radu provedeno ispitivanje učinkovitosti ekstrakcije s 2-propanolom, DMF-om, metanolom i acetonitrilom [146, 147]. Rezultati iskorištenja procesa ekstrakcije na uzorcima modelnih dizelskih goriva prikazani su na slici 4.68., dok su rezultati za realno dizelsko gorivo prikazani na slici 4.69.

Prema eksperimentalnim rezultatima s modelnim dizelskim gorivom, redosljed otapala od najučinkovitijeg prema najmanje učinkovitom je DMF, metanol, acetonitril i 2-propanol (slika 6.48.). Na slici 4.69. može se uočiti sličan redosljed otapala za realno dizelsko gorivo, od najučinkovitijeg prema najmanje učinkovitom otapalu: DMF, metanol, 2-propanol i acetonitril. Kod oba procesa postignuto je gotovo potpuno uklanjanje sumpora s DMF-om, pri čemu je u procesu s modelnim dizelskim gorivom postignuta učinkovitost procesa od 96,45 % dok je u procesu s realnim dizelskim gorivom postignuta učinkovitost procesa od 99,92 %.

Prema istraživanju Ghaediana i sur. iz 2013. [148], na odabir otapala utječe cijena, utjecaj otapala na okoliš i polarnost otapala te su prema navedenim kriterijima proveli istraživanje utjecaja otapala na učinkovitost ODS procesa s naknadnom ekstrakcijom.

Sa svrhom utvrđivanja najboljeg otapala proveli su istraživanje s acetonom, propanolom, etilen-glikolom i etanolom. Eksperimenti su provedeni tijekom 15 minuta i na 25 °C, a među ispitivanim je otapalima etilen-glikol postigao najnižu učinkovitost, dok su propanol i etanol pokazali najbolju učinkovitost. Rezultati s ovim dvama otapalima su slični, što navedeni autori objašnjavaju sličnim svojstvima otapala koja imaju istu vrijednost Hansenova parametra topljivosti.

Toteva i suradnici su 2009. [149] za desulfurizaciju 100 ml lakog plinskog ulja nakon oksidacije sustavom vodikov peroksid/octena kiselina/sumporna kiselina, kao ekstrakcijska otapala koristili acetonitril i DMF, pri čemu je maseni udio sumpora u sustavu s DMF-om smanjen s 0,630 % na 0,070 % (učinkovitost je iznosila 88,7 %) [149].

Prema radu Otsukija i sur. iz 2000., nedovoljna učinkovitost ODS-procesa nije posljedica nedovoljne oksidacije reaktanta već nedovoljne selektivnosti i polarnosti ekstrakcijskog otapala. Oni su proveli istraživanje dipolnog momenta kao mjere polarnosti otapala. Među ispitivanim otapalima u istraživanju, dipolni se moment se smanjuje u nizu DMSO > sulfolan > DMF > acetonitril > metanol, a polarnost redosljedom sulfolan, DMSO > DMF, acetonitril > metanol [76]. Maseni udio sumpora u ulju je smanjen s 1,35 % na 0,65 %, pa je prema tome 52 % sumpora uklonjeno u procesu koristeći DMF za ekstrakcijsko otapalo [76].



### 5.3.2 Utjecaj solvent-odnosa na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva

Nakon odabira najpovoljnijeg ekstrakcijskog otapala pristupilo se utvrđivanju optimalnog solvent-odnosa za odabrani sustav. Tijekom istraživanja utjecaja solvent-odnosa korišteni su DMF i metanol te modelno i realno dizelsko gorivo. Ispitivani solvent-odnosi 0,5 i 1,0 odabrani su na temelju preliminarnih istraživanja i literature [82, 149]. Iz prikazanih rezultata za modelno dizelsko gorivo vidljivo je da se veća učinkovitost uklanjanja sumpora postiže pri solvent-odnosu 1,0 u usporedbi sa solvent odnosom 0,5 te veća učinkovitost procesa s DMF-om nego s metanolom kao ekstrakcijskim otapalom (slika 4.70.). Također se iz rezultata učinkovitosti procesa ekstrakcije modelnog dizelskog goriva s metanolom može uočiti da se postižu bolji rezultati pri solvent-odnosu 1,0 (slika 4.71.).

Utjecaj solvent-odnosa kao temeljnog parametra ekstrakcije također je ispitan za različita realna dizelska goriva (D1, D2 i D3) pri odabranim uvjetima procesa s DMF-om (slika 4.72.) i metanolom (slika 4.73.). Rezultati uz DMF i metanol za sva tri ispitana uzorka realnog dizelskog goriva pokazuju najveće vrijednosti iskorištenja pri solvent-odnosu 1,0, što je u suglasnosti s rezultatima za modelno dizelsko gorivo.

Također, za isti solvent odnos i dizelsko gorivo D3 DMF se pokazao kao najučinkovitije ekstrakcijsko otapalo. Razlika u postignutim vrijednostima učinkovitosti odabranih ekstrakcijskih otapala je oko 10 % u korist DMF-a u odnosu na metanol.

U sličnom istraživanju [148] provedeni su eksperimenti utjecaja solvent-odnosa u rasponu od 0,25 do 4. Autori navode da s povećanjem solvent odnosa od 0,25 do 1 djelotvornost desulfurizacije naglo raste, ali se u području od 1 do 4 razlike u učinkovitosti procesa smanjuju. Prema tome, autori zaključuju da je solvent-odnos 1,0 najbolji za reakcijski sustav vodikov peroksid/octena kiselina u ispitivanim uvjetima [148].

### 5.3.3 Utjecaj temperature na ekstrakciju sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva

Utjecaj temperature na učinkovitost procesa ekstrakcije sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva promatran je u području 25 – 60 °C. Ispitivanje je provedeno s DMF-om kao otapalom, pri solvent odnosu 1, brzini vrtnje mehaničkog miješala 1000 o min<sup>-1</sup> tijekom 25 minuta.

Rezultati prikazani na slici 4.74. pokazuju da se provedbom procesa pri svim temperaturama postižu vrijednosti učinkovitosti iznad 90 %, s tim da se najbolji rezultati postižu pri 25 °C (99 %).

Slično vrijedi i za utjecaj temperature na ekstrakciju sumpora iz realnog dizelskog goriva. Tako se provedbom ekstrakcije pri 25 °C postiže učinkovitost procesa od 99 %, dok se provedbom ekstrakcije pri 40 i 60 °C postiže učinkovitost od 91, odnosno 95 % (slika 4.75.).

Iako se općenito s povećanjem temperature povećava učinkovitost ekstrakcije [150], nije neuobičajeno da se pri sobnoj temperaturi postižu najbolji rezultati [136], kao i u ovom istraživanju. Prema istraživanju Wilfreda i sur. iz 2015. [122], ako se želi ukloniti više od 95 % sumpora, proces ekstrakcije treba provoditi pri 30 °C i 500 o min<sup>-1</sup> tijekom 20 minuta.

U daljnjim istraživanjima utjecaja procesnih uvjeta na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva eksperimenti su se provodili pri 25 °C.

### **5.3.4 Utjecaj vremena na ekstrakciju modelnog i realnog dizelskog goriva**

Utjecaj vremena provedbe na učinkovitost ekstrakcije sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva ispitan je uz otapalo DMF, tijekom 35 minuta (15, 25 i 35 min). Usporedbom dobivenih vrijednosti učinkovitosti za modelno dizelsko gorivo može se uočiti da se tijekom 10 minuta postiže učinkovitost procesa od 89 %, dok se provedbom procesa tijekom 25 minuta postiže 99 %-tna učinkovitost, što pokazuje da 10 minuta nije dovoljno vrijeme za potpunu separaciju. Nadalje, nakon 35 minuta učinkovitost procesa se smanjila na 96 % te se može zaključiti da je 25 minuta optimalno vrijeme ekstrakcije za odabrani reakcijski sustav (slika 4.76.). Rezultati za realno dizelsko gorivo su u suglasnosti s rezultatima za modelno dizelsko gorivo i prikazani su na slici 4.77. Kako su razlike među dobivenim vrijednostima malene u usporedbi s razlikama dobivenim pri ostalim eksperimentima, može se zaključiti da vrijeme ekstrakcije nije jako bitan parametar, što je u suglasnosti s istraživanjem M. Heidarija i sur. iz 2013. koji su u vremenskom intervalu od 10 do 50 minuta utvrdili da je optimalno vrijeme procesa 10 minuta [74]. Slično tome, prikazani rezultati u ovom radu upućuju na zaključak da se proces ekstrakcije može učinkovito provesti tijekom 25 minuta.

## **5.4 Kinetika procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije**

Tijekom izrade disertacije kod oba sustava oksidans/katalizator razmatrana je kinetika ODS i UAOD-procesa, s ciljem određivanja konstante brzine reakcije i utjecaja temperature na brzinu reakcije.

Reakcija oksidacije DBT-a provedena je u kotlastom reaktoru s mehaničkim miješalom, odnosno u sustavu s miješanjem potpomognutim ultrazvukom, a opisana je kinetikom reakcije pseudo-prvog reda. Prisutnost octene kiseline i vodikova peroksida u reakcijskoj smjesi dovodi do stvaranja peroksiocetene kiseline, dok prisutnost dodekafosfolframove kiseline i vodikova peroksida vodi k stvaranju poliperoksimetalatnog kompleksa  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , a nastale molekulske vrste zaslužne su za učinkovitu oksidaciju DBT-a.

Iz rezultata se za većinu eksperimenata može uočiti linearan odnos  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  s vremenom, što potvrđuje da se reakcija oksidacije DBT-a u najvećem broju istraženih slučajeva može opisati kinetikom reakcije pseudo-prvog reda (slike 4.78. – 4.92. i tablica 4.1.).

Prema jednadžbi (2.10.) i rezultatima za sustav vodikov peroksid/octena kiselina kod ODS-procesa, dobivene konstante brzine reakcije oksidacije za eksperimente provedene pri 50 i 60 °C iznosile su 0,0035 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,0086 min<sup>-1</sup>, dok je za eksperiment pri 70 °C konstanta brzine reakcije iznosila 0,021 min<sup>-1</sup> (slike 4.78. – 4.80. i tablica 4.1.). Isto tako prema jednadžbi (2.10.) i rezultatima za UAOD-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina u temperaturnom rasponu od 40 – 70 °C dobivene su konstante brzine od 0,0127 min<sup>-1</sup>, 0,0217 min<sup>-1</sup>, 0,0364 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,0671 min<sup>-1</sup> (slike 4.81. – 4.84. i tablica 4.1.). Usporedbom rezultata ODS i UAOD-procesa može se uočiti da se pri provedbi reakcije oksidacije pri istoj temperaturi UAOD-procesom postižu veće brzine reakcije. Tako je primjerice pri 70 °C  $k$  za ODS-proces iznosila 0,021 min<sup>-1</sup>, dok je za UAOD iznosila 0,0671 min<sup>-1</sup>. Slične vrijednosti  $k$  za UAOD-proces opažene su u radu Deshpandea i sur. iz 2004. i pri 30, 40 i 50 °C iznosile su 0,0065 min<sup>-1</sup>, 0,015 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,025 min<sup>-1</sup> [90]. U nedavno provedenom istraživanju pri 50, 65 i 80 °C dobivene su više vrijednosti konstante brzine oksidacije DBT-a od 0,09 min<sup>-1</sup>, 0,1981 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,375 min<sup>-1</sup> [151]. Iz literature i rezultata može se uočiti da vrijednost konstante brzine reakcije  $k$  općenito raste s porastom temperature [90, 151].

Na temelju eksperimenata ODS-procesa s dodekafosfolframovom kiselinom pri temperaturama 40 – 70 °C i prema jednadžbi (2.10.) prikazane su ovisnosti  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu za različite temperature i iz dobivenih linearnih ovisnosti mogu se očitati konstante brzine od 0,0176 min<sup>-1</sup>, 0,0333 min<sup>-1</sup>, 0,1093 min<sup>-1</sup> te 0,1129 min<sup>-1</sup> (slike 4.85. – 4.88. i tablica 4.1.). U sličnom istraživanju ODS-procesa s dodekafosfolframovom kiselinom pri 50 i 60 °C konstante brzine iznosile su 0,0251 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,0448 min<sup>-1</sup>, a pri 70 °C

0,0938 min<sup>-1</sup>, dok su uz primjenu ultrazvuka konstante brzine pri 50 i 60 °C iznosile 0,0389 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,0681 min<sup>-1</sup> te 0,1450 min<sup>-1</sup> pri 70 °C. [139]

Konstanta brzine reakcije oksidacije benzotiofena s katalizatorom iz skupine prijelaznih metala u procesu s mehaničkim miješanjem iznosi 0,0938 min<sup>-1</sup>, a za miješanje potpomognuto ultrazvukom 0,1450 min<sup>-1</sup> [130]. Sukladno prethodno navedenom, na temelju ovdje opisanih eksperimenata za UAOD-proces u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfotungstova kiselina u temperaturnom rasponu od 40 °C do 70 °C iz dobivenih linearnih ovisnosti mogu se očitati konstante brzine od 0,1552 min<sup>-1</sup>, 0,1605 min<sup>-1</sup>, 0,1753 min<sup>-1</sup>, odnosno 0,2034 min<sup>-1</sup> (slike 4.89. – 4.92. i tablica 4.1.). Potrebno je naglasiti da su u ovom sustavu postignuta najlošija slaganja, odnosno niske vrijednosti koeficijenta regresije za dane linearne ovisnosti  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu što se može objasniti složenim reakcijskim mehanizmom.

Usporedbom rezultata ODS i UAOD-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfotungstova kiselina pri istoj temperaturi mogu se uočiti veće vrijednosti brzine reakcije za UAOD proces. Osim toga, usporedbom svih dobivenih vrijednosti konstante brzine može se uočiti da se provedbom UAOD-procesa s dodekafosfotungstovom kiselinom postiže najveća brzina reakcije.

Prema literaturi, ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija prati radikalski polimerizacijski mehanizam s nižom vrijednosti energije aktivacije, dok UAOD-proces uz površinski aktivnu tvar prati ionski polimerizacijski mehanizam sa znatno većom energijom aktivacije [133]. Prema jednadžbi (2.12.) i rezultatima istraživanja oksidacije DBT-a u temperaturnom rasponu 40 – 70 °C izračunata je energija aktivacije ( $E_a$ ) kod oba sustava oksidans/katalizator (slike 4.92. – 4.95.). Energija aktivacije za ODS-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina u ispitivanom temperaturnom intervalu od 50 do 70 °C iznosila je 86,25 kJ mol<sup>-1</sup>, što je nešto više od vrijednosti zabilježenih u literaturi (slika 4.93.). U temperaturnom rasponu od 40 do 70 °C za UAOD-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina iznosila je 49,17 kJ mol<sup>-1</sup> što je u suglasnosti s literaturom (slika 4.94.). U literaturi se vrijednosti energije aktivacije u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kreću u rasponu od 28 – 65 kJ mol<sup>-1</sup> [35, 36, 59, 84, 85]. U istraživanju Alija i sur. iz 2000. s octenom i mravljem kiselinom kao oksidansima [84] postižu se vrijednosti energije aktivacije od 28,6, odnosno 28,9 kJ mol<sup>-1</sup> za temperaturno područje 50 – 80 °C. Nadalje, u istraživanju s mravljom kiselinom [153] za reakciju oksidacije DBT postiže se energija aktivacije od 29,6 kJ mol<sup>-1</sup> i Arrheniusova značajka od 1,045 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup> kmol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Vrijednosti energije aktivacije od  $57,12 \text{ kJ mol}^{-1}$  Za ultrazvučno potpomognutu oksidaciju 4,6-DMDBT u literaturi [90] su opažene vrijednosti energije aktivacije od  $57,12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Složeniji tiofenski spojevi poput 4,6-DMDBT dodatno otežavaju prijenos tvari zbog veličine same molekule, pa se za učinkovitu provedbu reakcije dobivaju veće vrijednosti energije aktivacije.

Energija aktivacije za reakciju oksidacije DBT-a kod ODS-procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina u temperaturnom rasponu  $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  iznosi  $65,11 \text{ kJ mol}^{-1}$  (slika 4.95.). U literaturi je u sustavu vodikov peroksid/polioksometalni katalizator za područje  $50 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  zabilježena niža vrijednost energije aktivacije od  $45,01 \text{ kJ mol}^{-1}$  [151]. Zabilježena energija aktivacije za oksidaciju DBT-a ODS-procesom s fosfomolibdenskom kiselinom u i vodikovim peroksidom iznosila je  $53,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [124].

Za UAOD-proces, ovdje je izračunata energija aktivacije od  $81,35 \text{ kJ mol}^{-1}$  (slika 4.96.). U nedavno provedenom istraživanju UAOD procesa s vodikovim peroksidom i fosfovolframovom kiselinom u temperaturnom području od  $50 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  određena je energija aktivacije od  $45,01 \text{ kJ mol}^{-1}$  [151]. Prema rezultatima iz ovog rada te u skladu s literaturom, izvedba eksperimenata u većem temperaturnom području dat će niže energije aktivacije. Sukladno tome, u nedavno provedenom istraživanju za šire temperaturno područje od  $20 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  izračunata je energija aktivacije od  $29,86 \text{ kJ mol}^{-1}$  [154]. U istraživanju Kima i sur. iz 2001. za temperaturno područje od  $15 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , dobivena je energija aktivacije od  $12,686 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Prema autorima, približno 72 % ukupnog raspada DBT-a odvija se putem OH-radikalne polimerizacije, dok se preostalih 28 % odvija pirolizom DBT-a [155].

Prema literaturi, niska vrijednost energije aktivacije pokazuje da brzinu reakcije oksidacije kontrolira difuzija reaktanta [155].

## **6. ZAKLJUČCI**

## 6 ZAKLJUČCI

U okviru izrade doktorskog rada provedena su istraživanja utjecaja procesnih parametara na oksidaciju i ekstrakciju tijekom procesa oksidacijske desulfurizacije i ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije s vodikovim peroksidom uz octenu, odnosno dodekafosfolframovu kiselinu. U skladu s literaturnim pregledom, rezultatima i raspravom doneseni su sljedeći zaključci:

### *Utjecaj procesnih parametara na oksidaciju modelnog, odnosno realnog dizelskog goriva*

- Tijekom ispitivanja utjecaja temperature na oksidaciju modelnog dizelskog goriva pokazalo se da povišenje temperature pozitivno utječe na provedbu ODS i UAOD-procesa kod oba sustava oksidans/katalizator.
- ODS-procesom u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina tijekom 180 minuta pri 70 °C postiže se 99 %-tna konverzija DBT-a, UAOD-procesom u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina tijekom 30 minuta pri 70 °C reakcije postiže se maksimalna konverzija DBT-a od 87 %.
- ODS i UAOD-procesom se u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina postižu vrlo visoke konverzije DBT-a od 99,99 % tijekom 90, odnosno 30 minuta. Najmanje razlike u konverziji DBT-a u ovisnosti o temperaturi dobivene su za UAOD-proces; nakon 30 minuta reakcije raspon iznosi 93,27 – 99,26 %, što za odabrani reakcijski sustav potvrđuje i izračunata niska vrijednost energije aktivacije.
- Ispitivanjem utjecaja temperature na konverziju sumpora kod realnog dizelskog goriva utvrđeno je da učinkovitost procesa oksidacije raste s povećanjem temperature. Za proces oksidacije pri 70 °C postignuta je maksimalna konverzija sumpora od 98,25 %.
- Ispitivan je utjecaj koncentracije oksidansa i katalizatora na konverziju DBT-a kod modelnog dizelskog goriva. Iz rezultata za UAOD-proces u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina može se zaključiti da se s povećanjem omjera oksidans/katalizator postiže sve veća konverzija DBT-a. Pri omjeru oksidans/katalizator 1/2 maksimalno postignuta konverzija nakon 30 minuta iznosila je 95,95 %.
- U sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina optimalna masa katalizatora iznosi 0,1514 g, odnosno optimalan omjer oksidans/katalizator iznosi 22,18/1.

- Kod provedbe reakcije oksidacije realnog dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina uz veću količinu katalizatora usporava se raspad vodikovog peroksida s obzirom na ograničen broj katalitički aktivnih mjesta. U takvim uvjetima nastaje više peroksiocene kiseline te se u 30 minuta reakcije ostvaruje 99,25 %-tna konverzija. Također, za navedeni reakcijski sustav utvrđen je optimalan omjer O/K od 1/2 što je u suglasnosti je s rezultatima oksidacije sumpora iz modelnog dizelskog goriva.
- S ciljem utvrđivanja utjecaja snage ultrazvuka na oksidaciju modelnog dizelskog goriva provedeni su eksperimenti pri različitoj snazi ultrazvuka. Može se zaključiti da s povećanjem snage ultrazvuka raste konverzija DBT-a kod oba sustava oksidans/katalizator.
- Ispitivanje utjecaja brzine vrtnje mehaničkog miješala na oksidaciju modelnog dizelskog goriva pokazalo je da s povećanjem brzine vrtnje mehaničkog miješala raste brzina reakcije oksidacije, odnosno postižu se veće konverzije DBT-a. Pri nižim brzinama miješanja postoji ograničenje u prijenosu tvari što može biti posljedica nepotpune interakcije tvari na granici faza. Tako su se maksimalne vrijednosti brzine vrtnje miješala, ograničene mogućnostima aparature, ujedno pokazale optimalnima.
- Utjecaj vremena reakcije na oksidaciju modelnog dizelskog goriva kod UAOD-procesa je izražen. Pri optimalnim radnim uvjetima, tijekom 30 minuta, u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina postignuta je 87 %-tna konverzija DBT-a. Pri optimalnim radnim uvjetima, u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfovolframova kiselina postignuta je 99,99 %-tna konverzija već u 30-oj minuti procesa koji je vođen u ukupnom trajanju od 40 minuta.
- Veće se postotne konverzije ostvaruju u sustavima s više sumpora. Najveće konverzije dobivene su u eksperimentima s modelnom otopinom s najvećom masom dodanog DBT-a od 0,631 g, odnosno s ukupnom koncentracijom sumpora od 2376 mg kg<sup>-1</sup>.
- Prilikom desulfurizacije realnog dizelskog goriva UAOD-procesom postignute su vrijednosti učinkovitosti iznad 95 %, a provedbom UAOD-procesa na uzorcima D2 i D3 postignuta je ultraniska razina sumpora u skladu s europskim normama.

*Utjecaj procesnih parametara na ekstrakciju sumpora iz modelnog, odnosno realnog dizelskog goriva*

- Između acetonitrila, 2-propanola, DMF-a i metanola, DMF se pokazao najučinkovitijim ekstrakcijskim sredstvom za sumporne spojeve iz modelnog i realnog dizelskog goriva.



- Što se tiče solvent-odnosa, najbolji rezultati u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina postignuti su naknadnom ekstrakcijom pri solvent-odnosu 1,0. Za odabrani raspon solvent-odnosa, s povećanjem vrijednosti toga parametra raste učinkovitost procesa i kod modelnog i kod realnog dizelskog goriva.
- Pri istraživanju ekstrakcije pri različitim temperaturama, najveća vrijednost učinkovitosti procesa postiže se pri sobnoj temperaturi odnosno 25 °C. Pokazalo se da temperatura ima neznatan utjecaj na učinkovitost ekstrakcije nakon provedenog UAOD-procesa i kod modelnog i kod realnog dizelskog goriva.
- Utjecaj duljine provedbe procesa na učinkovitost ekstrakcije sumpora iz modelnog i realnog dizelskog goriva DMF-om istraživani je tijekom 35 minuta i može se zaključiti da je 25 minuta optimalno vrijeme ekstrakcije za odabrani reakcijski sustav.

*Kinetička istraživanja reakcija oksidacije DBT-a u kotlastom reaktoru s mehaničkim miješalom, odnosno s miješanjem potpomognutim ultrazvukom*

- Većina eksperimenata može se uspješno opisati kinetikom reakcije pseudo-prvog reda
- Pri maksimalno odabranoj temperaturi od 70 °C, najmanja vrijednost konstante brzine reakcije oksidacije od 0,021 min<sup>-1</sup> opažena je u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kod ODS-procesa, a najveća od 0,2034 min<sup>-1</sup> u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina kod UAOD-procesa.
- Najniža energija aktivacije od 49,17 kJ mol<sup>-1</sup> za reakciju oksidacije DBT-a određena je u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kod UAOD-procesa, dok za isti reakcijski sustav kod ODS-procesa ona iznosi 86,25 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Energija aktivacije za reakciju oksidacije DBT-a u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina kod ODS-procesa iznosi 65,11 kJ mol<sup>-1</sup>, a za isti sustav kod UAOD-procesa iznosi 81,35 kJ mol<sup>-1</sup>.

## **7. LITERATURA**

## 7 LITERATURA

- [1.] Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2005, str.124–127.
- [2.] URL: <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/nafta/438-kvaliteta-dizelskih-goriva-en-591> (pristup 09. listopada 2015.)
- [3.] S. Mehran, B. Amarjeet, M. Argyrios, Biodesulfurization of refractory organic sulphur compounds in fossil fuels, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570–596.
- [4.] P. Agarwal, D. K. Sharma, Comparative studies on the biodesulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes, *Energ. Fuel.* 24 (2010) 518–524.
- [5.] K. R. Smith, M. Jerrett, H. R. Anderson, R. T. Burnett, V. Stone, R. Derwent, R. W. Atkinson, A. Cohen, S. B. Shonkoff, D. Krewski, C. A. Pope III, M. J. Thun, G. Thurston, Public health benefits of strategies to reduce greenhouse-gas emissions: health implications of short-lived greenhouse pollutants, *The Lancet*, 374 (2010) 2091–2103.
- [6.] URL: <http://www.epa.gov/air/sulfurdioxide> (pristup 09. listopada 2015.)
- [7.] E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, Biblioteka INA, Zagreb, 2006.
- [8.] K. Zaheer, A. Syed, Oxidative desulphurization followed by catalytic adsorption method, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 18 (2013) 14–28.
- [9.] URL: [http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:\\_Fuel.s:\\_Diesel\\_and\\_Gasoline](http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Fuel.s:_Diesel_and_Gasoline), (pristup 09. listopada 2015.)
- [10.] J. F. Ford, T. A. Rayne, D. G. Adlington (1967) Desulphurization of hydrocarbons using oxidative and hydro-treatments, Patent US 3,341,448 (British petroleum).
- [11.] T. B. Lin, H. Y. Huang, J. H. Hwang, H. C. Shen, K. T. Chuang, Oxidative desulfurization and denitrogenation of petroleum fuels, U.S. Patent 7,276, 152 B2, 2007.
- [12.] Z. Jiang, H. Lü, Y. Zhang, C. Li, Oxidative Desulfurization of Fuel. Oils, *Chin. J. Catal.*, 32 (2011) 707–715. DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60246-X.
- [13.] P. Gu, R. Lü, D. Liu, Y. Lu, S. Wang, Exploring the nature of interactions among thiophene, thiophene sulfone, dibenzothiophene, dibenzothiophene sulfone and a pyridinium-based ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10531–10538.

- [14.] D. F. McMillen, D. M. Golden, Hydrocarbon bond dissociation energies, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 493–532.
- [15.] J. T. Herron, *Thermochemistry of sulfoxides and sulfones*, Wiley, Chichester, 1988 str. 95–106.
- [16.] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al-Shahrani, A. A. Hajji, O. R. Koseoglu, Oxidative desulfurization of hydrocarbon Fuels, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 53 (2011) 199–255.
- [17.] I. V. Babich, J. A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* 82 (2003) 607–631.
- [18.] J. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez P. Perez-Presas, J. L. G. Fierro, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *Chem. Tech. Biotech.* 85 (2010) 879–890.
- [19.] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catal. Today.* 153 (2010) 1–68.
- [20.] R. Gatan, P. Barger, V. Gembicki, Oxidative desulfurization: a new technology for ULSD, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.* 49 (2004) 577–579.
- [21.] F. J. Liotta, Y. Han, Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation, Lyondell Chemical Company, NPRA Annual Meeting, Newtown Square, PA, 2003.
- [22.] K. S. Suslick, Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439–1445.
- [23.] E. J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4342–4347.
- [24.] E. J. Hart, A. Henglein, Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogen-oxygen combustion in cavitation bubbles, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3654–3656.
- [25.] Z. Wu, B. Ondruschka, Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 1027–1032.
- [26.] URL: [https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston\\_090611.pdf](https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston_090611.pdf) (pristup 24. veljače 2016.)
- [27.] C. M. A. Mesters, R. J. Schoonebeek, Process for the catalytic selective oxidation of sulphur compounds, WO Patent 2004055135, 2004, (A1).
- [28.] D. Margeta, I. Grčić, S. Papić, K. Sertić-Bionda, L. Foglar, Impact of ultrasound application on oxidative desulfurization of diesel fuel and on treatment of resulting wastewater, *Environ. Technol.* 37 (2016) 293–299.
- [29.] H. Mei, B. W. Mei, T. F. Yen, A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, *Fuel* 82 (2003) 405–414.

- [30.] A. Chica, A. Corma, M. E. Dómine, Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor, *J. Catal.* 242 (2006) 299–308.
- [31.] P. S. Tam, J. R. Kittrell, J. W. Eldridge, Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321–324. DOI: 10.1021/ie00099a002.
- [32.] M. Mužic, K. Sertić-Bionda, Alternative processes for removing organic sulfur compounds, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 27 (2013) 101–108.
- [33.] C. Komintarachat, W. Trakarnpruk, Oxidative desulfurization using polyoxometalates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1853–1856. DOI: 10.1021/ie051199x.
- [34.] M. Zhang, W. Zhu, H. Li, S. Xun, W. Ding, J. Liu, Q. Wang, One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 386–393.
- [35.] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 91–99.
- [36.] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E. Weihua Qian, T. Kabe, Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal. A* 279 (2005) 279–287.
- [37.] J. Campos-Martin, M. Capel-Sanchez, J. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Green. Chem.* 6 (2004) 557–562.
- [38.] W. Guo, C. Wang, P. Lin, X. Lu, Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system, *Appl. Energ.* 88 (2011) 175–179.
- [39.] T. Uchida, M. Wakakura, A. Miyake, T. Ogawa, Thermal decomposition of organic peroxide with metals using calorimeters, Department of Risk Management and Environmental Sciences, Yokohama National University Tokiwadai, Japan, 2008.
- [40.] URL:[http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/45/458139/458139-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/45/458139/458139-BULK_____ALDRICH_.pdf), (pristup 20. rujna 2014.)
- [41.] L. Qi, X. Qi, L. Wang, L. Feng, S. Lu, Decomposition of tert-butyl hydroperoxide into tert-butyl alcohol and O<sub>2</sub> catalyzed by birnessite-type manganese oxides: Kinetics and activity, *Catal. Commun.* 49 (2014) 6–9.
- [42.] N. Y. Chan, Superoxide radical and UV irradiation in ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD): A potential alternative for greener fuels. Dissertation, University of Southern California, SAD, 2010, str.1, 19–23, 31–34, 37, 52–57, 90–128, 213–220.

- [43.] L. Callahan, Z. She, T. Nosek, Superoxide, hydroxyl radical, and hydrogen peroxide effects on single-diaphragm fiber contractile apparatus, *J. Appl. Physiol.* 90 (2001) 45–54.
- [44.] S. Oae, T. Takata, Y. Kim, Reaction of organic sulfur compounds with superoxide anion – iii oxidation of organic sulfur compounds to sulfinic and sulfonic acids, *Tetrahedron*, 32 (1981) 37–44.
- [45.] Y. Kim, S. Lim, H. Chang, Activation of Superoxide; Efficient desulfurization of thioamides to the corresponding amides using a peroxyphosphorus intermediate generated from phenylphosphonic dichloride and superoxide, *Chem. Commun.* 1 (1990) 36–37.
- [46.] 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.
- [47.] F. M. Collins, A. R. Lucy, C. Sharp, Oxidative desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *J. Mol. Catal. A.* 117 (1997) 397–403.
- [48.] E. V. Rakhmanov, A. V. Anisimov, A. V. Tarakanova, N. S. Baleeva, D. Guluzade, Oxidative desulfurization of catalytically cracked gasoline with hydrogen peroxide, *Petrol. Chem.* 53 (2013) 226–230.
- [49.] F. Greenspan, Oxidation reactions with aliphatic peracids, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 847–848.
- [50.] C. Lanju, G. Shaohui, Z. Dishun, W. Jialin, M. Tong, Oxidation of Thiophenes over Silica Gel Using Hydrogen Peroxide and Formic Acid. *Energ. Source.* 30 (2008) 370–376.
- [51.] A. Tugrul Albayrak, M. Ali Gurkaynak, Sonocatalytic Oxidative Desulfurization of Thiophene and Its Derivatives, *Procedia. Eng.* 42 (2012) 1711–1719.
- [52.] J. Liu, X.-Y. Wei, Y.-G. Wang, D.-D. Zhang, T.-M. Wang, J.-H. Lv, J. Gui, M. Qu, Z.-M. Zong, Mild oxidation of Xiaolongtan lignite in aqueous hydrogen peroxide–acetic anhydride, *Fuel.* 142 (2015) 268–273.
- [53.] V. Cmrečki, Priprava i identifikacija polioksometalata, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005. str.4–9.
- [54.] N. Jose, S. Sengupta, J. K. Basu, Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by Box-Behnken design, *Fuel* 90 (2011) 626–632.

- [55.] J. da Silva, L. F. dos Santos, Novel oxidative desulfurization of a model fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by AlPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> under phase transfer catalyst-free conditions, *J. Appl. Chem.* 6 (2013) 1–8.
- [56.] M. T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Nizozemska, 2001, str. 427.
- [57.] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. T. Pope, Polyoxometalate molecular science, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 98 (2003) 3–31.
- [58.] Y. Zhang, H. Lü, L. Wang, Y. Zhang, P. Liu, H. Han, Z. Jiang, C. Li, The oxidation of benzothiophene using Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 332 (2010) 59–64.
- [59.] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 267–280.
- [60.] S. Papić, Tenzidi, FKIT, Zagreb.
- [61.] V. Vrdoljak, Uklanjanje amfifilnih zagađivača iz vodenih otopina međudjelovanjem kationskih i anionskih amfifila, Magistarski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2011, str. 11–17.
- [62.] W. Qi, Y. Wang, W. Li, L. Wu, Surfactant-encapsulated polyoxometalates as immobilized supramolecular catalysts for highly efficient and selective oxidation reactions, *Chem–Eur. J.* 16 (2010) 1068–1078.
- [63.] D. Huang, Y. J. Wang, L. M. Yang, G. S. Luo, Chemical oxidation of dibenzothiophene with a directly combined amphiphilic catalyst for deep desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1880–1885.
- [64.] Z. E. A. Abdalla, B. Li, A. Tufail, Direct synthesis of mesoporous (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)/SiO<sub>2</sub> and its catalytic performance in oxidative desulfurization, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 341 (2009) 86–92.
- [65.] URL: [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/TENZIDI\\_\\_5\\_klasifikacija,proizvodanja,primjena.ppt](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/TENZIDI__5_klasifikacija,proizvodanja,primjena.ppt), (pristup 12. veljače 2015.)
- [66.] M. Hranjec, Organska kemija, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2013.
- [67.] URL: [https://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/groupmeetings/AM\\_phase%20transfer%20catalysis.pdf](https://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/groupmeetings/AM_phase%20transfer%20catalysis.pdf), (pristup 20. siječnja 2016.)
- [68.] T. O. Sachdeva, K. K. Pant, Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst, *Fuel Proc. Technol.* 91 (2010) 1133–1138.

- [69.] S. S. Cheng, T. F. Yen, Use of ionic liquids as phase-transfer catalysis for deep oxygenative desulfurization, *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1400–1401.
- [70.] D. Zhao, H. Ren, J. Wang, Y. Yang, Y. Zhao, Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene, *Energ. Fuel.* 21 (2007) 2543–2547.
- [71.] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, (1993). *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 18A, 68, 391.
- [72.] L. F. Ramírez-Verduzco, E. Torres-García, R. Gómez-Quintana, V. González-Peña, F. Murrieta-Guevara, Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catal. Today.* 98 (2004) 289–294.
- [73.] Đ. Deur-Šiftar, *Plinska kromatografija, Tehnička enciklopedija, Zagreb, Leksikografski zavod*, 7 (1980) 388–391.
- [74.] M. Heidari, A. A. Safekordi, M. Ghaedian, A. Shafeghat, Extraction conditions for removal of oxidized sulfur compounds in gas oil, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 700–705.
- [75.] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, Desulfurization of petroleum fractions of oxidation and solvent extraction, *Fuel. Process. Technol.* 42 (1995) 35–45.
- [76.] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction, *Energy Fuels.* 14 (2000) 1232–1239.
- [77.] F. Li, D. Zhao, H. Li, R. Liu, Photochemical oxidation of thiophene by O<sub>2</sub> in an oil/acetonitrile two-phase extraction system, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1140 (2008) 383–388.
- [78.] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, A deep desulfurization process for light oil by photochemical reaction in an organic two-phase liquid–liquid extraction system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 203–211. DOI: 10.1021/ie970388f
- [79.] Z. S. Fadhel, Desulfurization of light diesel fuel using chloramine t and polymer supported imidation agent, Master thesis, Chemical Engineering Department, University of Technology, Baghdad, 2010, str. 15–24.
- [80.] J. A. Kadijani, E. Narimani, H. A. Kadijani, Oxidative desulfurization of organic sulfur compounds in the presence of molybdenum complex and acetone as catalysts, *Pet. Coal.* 56 (2014) 116–123.
- [81.] A. H. Mamaghani, S. Fatemi, M. Asgari, Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid, *Int. J. Chem. Eng.* 2013 (2013) 1–10. doi:10.1155/2013/951045.



- [82.] A. M. Dehkordi, M. A. Sobati, M. A. Nazem, Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid, *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869–874.
- [83.] K.-G. Haw, W. A. W. Abu Bakar, R. Ali, J.-F. Chong, A. A. Abdul Kadir, Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel-acetonitrile system, *Fuel. Process. Technol.* 91 (2010) 1105–1112.
- [84.] M. F. Ali, A. Al-Malki, S. Ahmed, Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels, *Fuel. Process. Technol.* 90 (2000) 536–544.
- [85.] B. N. Heimlich, T. J. Wallace, Kinetics and mechanism of the oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solution. *Tetrahedron* 22 (1966) 3571–3579.
- [86.] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasa, Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid–liquid extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4362–4375.
- [87.] D. S. Zhao, E. P. Zhou, J. L. Wanga, F. T. Li, N. Wang, Oxidation desulfurization of thiophene using phase transfer catalyst/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Pet. Sci. Technol.* 26 (2008) 1099–1107.
- [88.] H. Lu, J. Gao, Z. Jiang, F. Jing, Y. Yang, G. Wang, C. Li, Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> [H<sub>2</sub>NaPW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>] catalyst assembled in emulsion droplets, *J. Catal.* 239 (2006) 369–375.
- [89.] J. Qiu, G. Wang, D. Zeng, Y. Tang, M. Wang, Y. Li, Oxidative desulfurization of diesel fuel using amphiphilic quaternary ammonium phosphomolybdate catalysts, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1538–1542.
- [90.] A. Deshpande, A. Bassi, A. Prakash, Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system, *Energ. Fuel.* 19 (2005) 28–34.
- [91.] W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, Y. Chang, G. Chen, C. Han, Oxidative desulfurization of fuel catalyzed by metal-based surfactant-type ionic liquids, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 347 (2011) 8–14.
- [92.] Z. Gomzi, *Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998, str. 129–131.*
- [93.] J. B. Bhasarkar, M. Singh, V. S. Moholkar, Mechanistic insight into phase transfer agent assisted ultrasonic desulfurization, *RSC Adv.* 5 (2015) 102953–102964.
- [94.] F. Cavani, Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties, *Catal. Today.* 41 (1998) 73–86.

- [95.] L. Ceden, Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 113 (2014) 115–131.
- [96.] A. Al-Abduly, V. K. Sharma, Oxidation of benzothiophene, dibenzothiophene, and methyl-dibenzothiophene by ferrate(VI), *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 296–301.
- [97.] R. Sundararaman, C. Song, Catalytic Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels Using Air in a Two-Step Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1890–1899.
- [98.] S. Dasgupta, P. Gupta, Aarti, A. Nanoti, A. N. Goswami, M. O. Garg, E. Tangstad, Ø. B. Vistad, A. M. Stöcker, Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents, *Fuel*. 108 (2013) 184–189.
- [99.] G. B. Brieva, J. M. Campos-Martin, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro, Removal of refractory organic sulphur compounds in fossil Fuels using MOF sorbents, *Glob NEST J* 12 (2010) 296–304.
- [100.] U. Domańska, K. Walczak, M. Królikowski, Extraction desulfurization process of fuels with ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 40–45.
- [101.] D. Boniek, D. Figueiredo, A. Fernando, B. dos Santos, M. A. de Resende Stoianoff, Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology, *Clean. Techn. Environ. Policy.* 17 (2015) 29–37. DOI 10.1007/s10098-014-0812-x.
- [102.] M. R. Gray, A. R. Ayasse, E. W. Chan, M. Veljkovic, Kinetics of hydrodesulfurization of thiophenic and sulfide sulfur in Athabasca bitumen, *Energ. Fuel.* 9 (1995) 500–506.
- [103.] R. Javadli, A. de Klerk, Desulfurization of heavy oil, *Appl. Petrochem. Res.* 1 (2012) 3–19.
- [104.] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of catalytic processer*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [105.] X. Ma, S. Lu, S. Chunshan, A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal. Today.* 77 (2002) 107–116.
- [106.] E. Ito, J. A. Rob van Veen, On novel processes for removing sulphur from refinery streams, *Catal. Today.* 116 (2006) 446–460.
- [107.] F. Izumi, A Tetsuo, Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil. U.S. Patent 5, (1995) 753,102.
- [108.] F. Paulino, Process for the removal of sulfur from petroleum fractions. U.S. Patent 5, (1995) 582,714.

- [109.] D. Zhao, Z. Sun, F. Li, H. Shan, Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a coordinated ionic liquid as catalytic solvent, *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 1907–1918.
- [110.] R. Javadli, Autoxidation for Pre-refining of Oil Sands, Master of science in chemical engineering, Chemical and Materials Engineering Department, University of Alberta, Edmonton, Alberta, 2011.
- [111.] URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Plinska\\_kromatografija](https://hr.wikipedia.org/wiki/Plinska_kromatografija) (pristup 20. lipnja 2014.)
- [112.] URL: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Thermo-ARL/ARL-Advant-XP-and-XP-XP-Fluorescence-Spectrometer;i1526>, (pristup 20. lipnja 2014.)
- [113.] I. Božičević Mihalić, Visokorazlučiva spektroskopija rendgenskoga zračenja na ionskoj mikroprobi, DOKTORSKI RAD Zagreb, 2015.
- [114.] URL: [http://sestar.irb.hr/instrumenti\\_show.php?ID=25](http://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=25), (pristup 24. lipnja 2014.)
- [115.] [www.pmf.unizg.hr/phy/NMR/nmr\\_tehnika/ssNMR](http://www.pmf.unizg.hr/phy/NMR/nmr_tehnika/ssNMR), (pristup 24. lipnja 2014.)
- [116.] A. Samokhvalov, Desulfurization of Real and Model Liquid Fuels Using Light: Photocatalysis and Photochemistry. *Catal. Rev.* 54 (2012) 281–343.
- [117.] F. Adam, H. Muller, A. Al-Hajji, A. Bourane, O. Koseoglu, Oxidative desulfurization process monitoring using comprehensive two-dimensional gas chromatography and fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energ. Fuel.* 29 (2015) 2312–2318.
- [118.] X. Chen, Y. Guan, A. A. Abdeltawab, S. S. Al-Deyab, X. Yuan, C. Wang, G. Yu, Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock. *Fuel*, 146 (2015) 6–12.
- [119.] W. Zhu, C. Wang, H. Li, P. Wu, S. Xun, W. Jiang, Z. Chen, Z. Zhao, H. Li, One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent. *Green Chem.* 17 (2015) 2464–2472.
- [120.] A. M. Dehkordi, M. A. Sobati, M. A. Nazem, An Experimental Investigation on the Oxidative Desulfurization of Kerosene Feedstock, *Energ. Source. Part A.* 35 (2013) 226–234.
- [121.] L. Liu, Y. Zhang, W. Tan, Ultrasound-assisted oxidation of dibenzothiophene with phosphotungstic acid supported on activated carbon. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 970–974.
- [122.] C. D. Wilfred, M. Z. M. Salleh, M. I. B. M Mutalib, Oxidative desulfurization of fuels using 1-butyl-6-methyl-quinolinium dicyanamide, *Separ. Sci. Technol.* 50 (2015) 159–163.

- [123.] Y. Ren, M. Wang, X. Chen, B. Yue, H. He, Heterogeneous catalysis of polyoxometalate based organic–inorganic hybrids, *Materials* 8 (2015) 1545–1567.
- [124.] G. P. Zhu, W. S. Zhu, H. M. Li, W. L. Huang, Y. Q. Jiang, Y. X. Ding, W. Jiang, Kinetics for oxidation of dibenzothiophene catalyzed by keggin-based heteropoly acids/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in [bmim]BF<sub>4</sub>, *Petrol. Sci. Technol.* 30 (2012) 2407–2416.
- [125.] F. A. Duarte, P. A. Mello, C. A. Bizzi, M. A. G. Nunes, E. M. Moreira, M. S. Alencar, H. N. Motta, V. L. Dressler, É. M. M. Flores, Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel* 90 (2011) 2158–2164.
- [126.] J. B. Bhasarkar, S. Chakma, V. S. Moholkar, Mechanistic features of oxidative desulfurization using sono fenton-peracetic acid (ultrasound/Fe<sup>2+</sup>–CH<sub>3</sub>COOH–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9038–9047.
- [127.] E. C. Gaudino, D. Carnaroglio, L. Boffa, G. Cravotto, E. M. Moreira, M. A. G. Nunes, V. L. Dressler, E. M. M. Flores, Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH Oxidative Desulfurization/denitrification of liquid fuels in sonochemical flow-reactors, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 283–288.
- [128.] K. Maduna Valkaj, Katalitička oksidacija otpadnih voda iz procesa prerade maslina vodikovim peroksidom. *Hrvatske vode* 94 (2015) 257–266.
- [129.] U. Arellano, J. M. Shen, J. A. Wang, M. T. Timko, L. F. Chen, J. T. Vázquez Rodríguez, M. Asomoza, A. Estrella, O. A. González Vargas, M. E. Llanos, Dibenzothiophene oxidation in a model diesel fuel using CuO/GC catalysts and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of acetic acid under acidic condition. *Fuel*. 149 (2015) 15–25.
- [130.] M.-C. Lu, L. C. C. Biel, M.-W. Wan, R. de Leon, S. Arco, The Oxidative Desulfurization of Fuels with a Transition Metal Catalyst: A comparative assessment of different mixing techniques. *Int. J. Green. Energy*. 11 (2014) 833–848.
- [131.] Y. Li, D. Zhao, J. Lin, Q. Juan, Preliminary study on oxidative desulfurization via power ultrasound, *Energ. Source. Part A*. 31 (2009) 191–198.
- [132.] D. Carnaroglio, E. C. Gaudino, S. Mantegna, E. M. Moreira, A. V. De Castro, E. M. M. Flores, G. Cravotto, Ultrasound-assisted oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels with solid oxidants, *Energ. Fuel*. 28 (2014) 1854–1859.
- [133.] J. B. Bhasarkar, S. Chakma, V. S. Moholkar, Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 24 (2015) 98–106.

- [134.] M. Amani, I. Najafi, M. A. Makarem, Application of ultrasound waves to increase the efficiency of oxidative desulfurization process. *Advances in Petroleum Exploration and Development*, 2 (2011) 63–69.
- [135.] W. Dai, Y. Zhou, S. Wang, Wei Su, Y. Sun, L. Zhou, Desulfurization of transportation fuels targeting at removal of thiophene/benzothiophene, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 749–55.
- [136.] D. Z. Zhao, M. Z. Sun, Oxidative desulfurization of diesel fuel using ultrasound, *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 1943–1950.
- [137.] V. R. Tumula, S. Bondwal, P. Bisht, C. Pendem, J. Kumar, Oxidation of sulfides to sulfones with hydrogen peroxide in the presence of acetic acid and Amberlyst 15, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 107 (2012) 449–466.
- [138.] H. Lü, J. Gao, Z. Jiang, Y. Yang, B. Song, C. Li, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis, *Chem. Commun.* 2 (2007) 150–152.
- [139.] H. Lü, S. Wang, C. Deng, W. Ren, B. Guo, Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid, *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 220–225.
- [140.] G.-J. Wang, J.-K. Zhang, Y. Liu, Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene with hydrogen peroxide over Fe/AC in a biphasic model diesel-acetonitrile system, *Korean J. Chem. Eng.*, 30 (2013) 1559–1565.
- [141.] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198.
- [142.] J. Xiao, L. M. Wu, Y. Wu, B. Liu, L. Dai, Z. Li, Q. B. Xia, H. X. Xi, Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide, *Appl. Energy.* 113 (2014) 78–85.
- [143.] Z. Hasan, J. Jeon, S. H. Jung, Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts: effect of calcinations temperature of catalysts, *J. Hazard. Mater.* 205–206 (2012) 216–221.
- [144.] E. B. Krivtsov, A. K. Golovko, The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture. *Petrol. Chem.* 54 (2014) 51–57.
- [145.] J. Lai, G. Luo, Zinc-substituted polyoxometalate for oxidative desulfurization of dibenzothiophene. *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 781–787.
- [146.] Y. Zhao, R. Wang, Deep desulfurization of diesel oil by ultrasound-assisted catalytic ozonation combined with extraction process, *Pet Coal* 55 (2013) 62–67.

- [147.] Q. Fan, D. Zhao, Y. Dai, The research of ultra-deep desulfurization in diesel via ultrasonic irradiation under the catalytic system of  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ - $\text{FeSO}_4$ , *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 302–314.
- [148.] M. Ghaedian, M. Bazmi, A. Shafeghat, A. K. Mohammadi, Z. Rabiei, F. Naderi, An investigation on oxidative desulfurization of gas condensate, *Pet. Coal* 55 (2013) 361–365.
- [149.] V. Toteva, A. Georgiev, L. Topalova, Oxidative desulphurization of light cycle oil Monitoring by FTIR spectroscopy, *Fuel Proc. Technol.* 90 (2009) 965–970.
- [150.] M. Dent, V. Dragović-Uzelac, M. Penić, M. Brnčić, T. Bosiljkov, B. Levaj, Polyphenols from Dalmatian Wild Sage, *Food Technol. Biotechnol.* 51 (2013) 84–91.
- [151.] M.-W. Wan, L. C. C. Bielb, M.-C. Luc, R. de Leond, S. Arcoe, Ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using phosphotungstic acid: effect of process parameters on sulfur removal. *Desalin. Water Treat.* 47 (2012) 96–104.
- [152.] Y. Dai, Y. QI, D. Zhao, A novel technology for desulfurization of FCC diesel fuels: combination of hydrogenation and oxidation-assisted ultrasound. *Petrol. Sci. Technol.* 28 (2010) 146–154.
- [153.] P. De Filippis, G. Liuzzo, M. Scarsella, N. Verdone, Oxidative desulfurization II: Temperature dependence of organosulfur compounds oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 10452–10457.
- [154.] L. Kong, G. Li, X. S. Wang, Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using  $\text{H}_2\text{O}_2$  under mild conditions, *Catal. Lett.* 92 (2004) 163-167.
- [155.] I.-K. Kim, C.-P. Huang, P. C. Chiu, Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Wat. Res.* 35 (2001) 4370–4378.

## 8 POPIS SIMBOLA

### 8.1 Varijable i konstante

$A$  – Arrheniusova konstanta,  $s^{-1}$

$A_r$  – relativna atomska masa, -

$C_A$  – koncentracija tvari A,  $\text{mol dm}^{-3}$

$C_{A_0}$  – početna koncentracija tvari A,  $\text{mol dm}^{-3}$

$E_a$  – energija aktivacije,  $\text{kJ mol}^{-1}$

$k_i$  – konstante brzina reakcija, -

K/S – molarni omjer katalizator/sumpor, -

$m$  – masa, g

$M_r$  – relativna molekulska masa, -

$n$  – brzina miješanja,  $\text{o min}^{-1}$

O/K – molarni omjer oksidans/katalizator, -

O/S – molarni omjer oksidans/sumpor, -

$P$  – snaga, W

$r$  – brzina reakcije,  $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

$R$  – univerzalna plinska konstanta,  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$r_A$  – brzina reakcije s obzirom na tvar A,  $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

$S$  – solvent-odnos, -

$T$  – temperatura,  $^{\circ}\text{C}$

$t$  – vrijeme, više jedinica: s, min, h

$V$  – volumen,  $\text{m}^3$

$X_{\text{DBT}}$  – konverzija DBT-a, %

$X_S$  – konverzija sumpora, %

$W$  – maseni udio, %

### 8.2 Grčka slova

$\varepsilon$  – iskorištenje, %

$\rho$  – gustoća,  $\text{kg m}^{-3}$

### 8.3 Kratice

ADS	Adsorpcijska desulfurizacija
BDS	Biodesulfurizacija
(Bmim)(PF <sub>6</sub> )	1-butil-3-metil-imidazolijev heksafluorofosfat
BT	Benzotiofen
CB	Cetanski broj
CoMo	Legura kobalt-molibden
DBT	Dibenzotiofen
DBTO <sub>2</sub>	Dibenzotiofen-sulfon
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksid
2,5-DMT	2-metiltiofen
2,4-DMDBT	2,4-dimetil-dibenzotiofen
4,6-DMDBT	4,6-dimetil-dibenzotiofen
EU	Europska unija
EDS	Ekstrakcijska desulfurizacija
(EMIM)(EtSO <sub>4</sub> )	1-etil-3-metil-imidazolijev etilsulfat
FID	Plameno-ionizacijski detektor
HAC	Octena kiselina
HDSCS	Proces selektivne adsorpcije i hidrodesulfurizacije
HDS	Hidrodesulfurizacija
HPW	Dodekafosfovolframova kiselina
IL	Ionske kapljevine
INA	Industrija nafte
LSD	Gorivo s niskim sadržajem sumpora
MBAC	Metil-tributilamonijev klorid
MCPBA	<i>m</i> -Klorperbenzojeva kiselina
MOF	Adsorbens s metalnoorganskom mrežom
2MT	2-Metiltiofen
NMR	Nuklearna magnetska rezonancija
NiMo	Legura nikal-molibden
OB	Oktanski broj



ODS	Oksidacijska desulfurizacija
OSC	Organski sumporni spojevi
PAT	Površinski aktivna tvar
PC	Računalo
PID	Proporcionalno-integracijski-derivacijski regulator
POM	Polioksometalati
PTC	Katalizator za fazni prijelaz
QAS	Kvarterna amonijeva sol
SARS	Proces selektivne adsorpcijske desulfurizacije
TBAB	Tetrabutilamonijev bromid
TBHP	<i>terc</i> - butil-hidroperoksid
TMAF	Tetrametilamonijev fluorid
TMS	Tetrametilsilan
TOAB	Tetraoktilamonijev bromid
TOAF	Tetraoktilamonijev fluorid
UAOD	Ultrazvučno potpomognuta oksidacijska desulfurizacija
ULSD	Gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora
WD-XRF	Valno-disperzivni rendgenski spektrometar
WHSV	Masena prostorna brzina

#### 8.4 Simboli:

$D_r$	Promjer reaktora
$d_m$	Promjer mješala
Min	Minuta

## 8.5 Popis slika

### 2. Opći dio

**Slika 2.1.** Strukturne formule organskih spojeva sumpora u naftnim sirovinama

**Slika 2.2.** Odnos između konstante brzine reakcije oksidacije  $k$  uzorka sumpornih spojeva i gustoće elektrona sumpora u različitim spojevima

**Slika 2.3.** Reakcije oksidacije DBT-a i BT-a u ODS procesu

**Slika 2.4.** Tehnološki razvoj ODS procesa; oksidansi: a – zrak, b – vodikov peroksid, c – organski peroksidi, d – ozon, e – peroctena kiselina, f – dušikovi oksidi

**Slika 2.5.** Shematski prikaz procesa Unipure

**Slika 2.6.** Shematski prikaz oksidacijskog procesa tvrtke Lyondell Chemical

**Slika 2.7.** Industrijski važnije peroksikiseline

**Slika 2.8.** Prikaz strukture Kegginova tipa i položaja terminalnog i premošćujućeg kisika

**Slika 2.9.** Grafički prikaz molekule površinski aktivne tvari

**Slika 2.10.** Podjela PAT obzirom na vrstu hidrofilnih grupa

**Slika 2.11.** Mehanizam reakcije alkiliranja tercijarnih amina

**Slika 2.12.** Mehanizam djelovanja PAT u dvofanom sustavu

**Slika 2.13.** Reakcijska shema separacijskih procesa pri ODS

**Slika 2.14.** Mehanizam oksidacije tiofena u sulfokside i sulfone u sustavu vodikov peroksid/karboksilne kiseline [80]

**Slika 2.15.** Prikaz mehanizma oksidacijske desulfurizacije u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina

**Slika 2.16.** Reakcija octene kiseline i vodikova peroksida

**Slika 2.17.** Reakcija peroksiocetene kiseline i tiofenskog spoja

**Slika 2.18.** Mehanizam reakcije oksidacije tiofenskog spoja u sustavu vodikov proksid/octena kiselina

**Slika 2.19.** Prikaz reaktivnosti sumporovih spojeva prema obliku molekula i težini provedbe HDS-procesa

### 3. Materijali i metode

**Slika 3.1.** Fotografija i shematski prikaz aparature za ultrazvukom potpomognutu oksidacijsku desulfurizaciju

**Slika 3.2.** Fotografija reaktora u laboratoriju i prikaz reaktora s označenim dijelovima (1 – poklopac, 2 – kapilara za uzorkovanje, 3 – turbinsko miješalo, 4 – grijalo, 5 – staklena posuda)

**Slika 3.3.** Sučelje programske podrške

**Slika 3.4.** Fotografija plinskog kromatografa GC 2014, Shimadzu i shematski prikaz unutrašnjosti kromatografa

**Slika 3.5.** Fotografija uređaja za određivanje količine sumporovih spojeva, Centralni ispitni laboratorij INA, d.d. i geometrija umanjenog valno disperzivnog spektrometra

**Slika 3.6.** Fotografija NMR-spektrometra i shematski prikaz rada NMR-spektrometra

**Slika 3.7.** Tijek istraživanja

### 4. Rezultati

**Slika 4.1.** Kalibracijska krivulja za *n*-heptan

**Slika 4.2.** Kalibracijska krivulja za *n*-dodekan

**Slika 4.3.** Kalibracijska krivulja za *n*-heksadekan

**Slika 4.4.** Kalibracijska krivulja za DBT

**Slika 4.5.** Kromatogram modelnog dizelskog goriva nakon oksidacije

**Slika 4.6.** <sup>1</sup>H NMR spektar molekule dibenzotiofena (DBT)

**Slika 4.7.** <sup>1</sup>H NMR spektar molekule dibenzotiofen-sulfona (DBTO<sub>2</sub>)

**Slika 4.8.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T=50\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.9.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.10.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.11.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{DBT}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.12.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{DBT}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 40\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.13.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.14.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.15.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.16.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.17.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.18.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.20.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.19.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.21.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n=2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.22.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.23.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.24.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.25.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4. 26.** Utjecaj promjene temperature,  $T$ , na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.27.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o temperaturi,  $T$ , za realno dizelsko gorivo D3u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.28.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.29.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/1,5$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.30.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.31.** Utjecaj promjene omjera oksidans/katalizator,  $\text{O/K}$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.32.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 32,55/1$ ,  $m_{\text{HPW}} = 0,1046 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.33.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $m_{\text{HPW}} = 0,1514 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.34.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 16,29/1$ ,  $m_{\text{HPW}} = 0,0209 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.35.** Utjecaj mase katalizatora,  $m$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.36.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o volumenu oksidansa,  $V_{\text{oksidans}}$ , kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{katalizator}} = 0,001 \text{ dm}^3$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

**Slika 4.37.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o volumenu oksidansa,  $V_{\text{oksidans}}$ , kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{katalizator}} = 0,002 \text{ dm}^3$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

**Slika 4.38.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o omjeru oksidans/katalizator,  $\text{O/K}$ , kod realnog uzorka D3 u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

**Slika 4.39.** Utjecaj djelovanja ultrazvuka  $\diamond$ , uz dodatka oksidansa,  $\diamond$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina,  $\diamond$ , na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.40.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $40 \%$ )

**Slika 4.41.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $60 \%$ )

**Slika 4.42.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.43.** Utjecaj promjene amplitude ultrazvuka u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.44.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $50 \%$ )

**Slika 4.45.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $60 \%$ )

**Slika 4.46.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $70 \%$ )

**Slika 4.47.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.48.** Utjecaj promjene amplitude ultrazvuka u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ )

**Slika 4.49.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 500 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.50.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.51.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 1500 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.52.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.53.** Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala,  $n$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ )

**Slika 4.54.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.55.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 1500 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.56.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.57.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2500 \text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.58.** Utjecaj promjene brzine vrtnje mehaničkog miješala,  $n$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ )

**Slika 4.59.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.60.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina kod uzorka D3 ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.61.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , za realno dizelsko gorivo D3 sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.62.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,2045 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.63.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,3155 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.64.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,4531 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.65.** Ovisnost konverzije DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , o vremenu reakcije,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $m_{\text{DBT}} = 0,6310 \text{ g}$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.66.** Utjecaj promjene mase DBT-a,  $m_{\text{DBT}}$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina na konverziju DBT-a,  $X_{\text{DBT}}$ , u ovisnosti o vremenu reakcije,  $t$  ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.67.** Ovisnost konverzije sumpora,  $X_{\text{S}}$ , o vrsti dizelskog goriva, D1, D2, D3, za reakciju oksidacije i integrirani proces oksidacije i ekstrakcije u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70 \text{ W}$ ,  $80 \%$ )

**Slika 4.68.** Usporedba iskorištenja ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva s različitim otapalima ( $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ )

**Slika 4.69.** Usporedba iskorištenja ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva s različitim otapalima ( $S = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n = 1000 \text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ )

**Slika 4.70.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva za različita otapala ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.71.** Utjecaj solvent-odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva za različita otapala ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.72.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije za različita realna dizelska goriva uz DMF kao otapalo ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.73.** Utjecaj solvent odnosa,  $S$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije za različita realna dizelska goriva uz metanol kao otapalo ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.74.** Utjecaj temperature,  $T$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.75.** Utjecaj temperature,  $T$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

**Slika 4.76.** Utjecaj vremena,  $t$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.77.** Utjecaj vremena,  $t$ , na učinkovitost ekstrakcije,  $\varepsilon$ , u procesu oksidacijske desulfurizacije realnog dizelskog goriva (otapalo DMF,  $S = 1$ ,  $T = 25\text{ °C}$ ,  $n = 1000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.78.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.79.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.80.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.81.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 40\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.82.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.83.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 60\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.84.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $T = 70\text{ °C}$ ,  $O/K = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )



**Slika 4.85.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.86.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.87.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.88.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.89.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.90.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.91.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.92.** Ovisnost  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  o vremenu,  $t$ , u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.93.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $\text{O/K} = 1/2$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.94.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina ( $\text{O/K} = 1/2$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

**Slika 4.95.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $n = 2000\text{ o min}^{-1}$ )

**Slika 4.96.** Grafički test Arrheniusova izraza, određivanje  $A$  i  $E_a$  u sustavu vodikov peroksid/dodekafosfolframova kiselina ( $\text{O/K} = 22,18/1$ ,  $P = 70\text{ W}$ ,  $80\%$ )

## 8.6 Popis tablica

### 2. Opći dio

**Tablica 2.1.** Direktive Europske Unije za dozvoljenu koncentraciju sumpora u dizelskom gorivu

**Tablica 2.2.** Klasifikacija organskih peroksida po strukturi te njihovi karakteristični predstavnici

**Tablica 2.3.** Konverzija BT postignuta primjenom različitih katalizatora. Reakcijski uvjeti :  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , BT ( $c_S = 1000\text{ mg kg}^{-1}$ );  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{BT} = 3/1$

**Tablica 2.4.** Standardni elektrodni potencijali halogenih elemenata

**Tablica 2.5.** Vrijednosti Hildebrand parametra topljivosti ( $\delta$ ) za odabrana otapala

### 3. Materijali i metode

**Tablica 3.1.** Sastav modelnog dizelskog goriva

**Tablica 3.2.1.** Korištene kemikalije za provođenje ODS i UAOD procesa u sustavu vodikov peroksid/octena kiselina

**Tablica 3.2.2.** Korištene kemikalije za provođenje ODS i UAOD procesa u sustavu vodikov peroksid/dodekafosvolframova kiselina

**Tablica 3.3.** Tehnički podaci za korištene kemikalije u procesu ekstrakcije

**Tablica 3.4.** Fizikalna svojstva prosječnog dizelskog goriva

**Tablica 3.5.** Sastav realnog dizelskog goriva u procesu oksidacijske desulfurizacije

**Tablica 3.6.** Radni uvjeti plinskog kromatografa Shimadzu GC 2014

**Tablica 3.7.** Vrijeme zadržavanja komponenti modelnog dizelskog goriva u procesu ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije

### 4. Rezultati

**Tablica 4.1.** Rezultati kinetičke analize

## ŽIVOTOPIS

Dunja Margeta [REDACTED] Klasičnu je gimnaziju završila u Splitu, a 2003. se upisala na Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu. U rujnu 2005. nastavlja studiranje na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. U srpnju 2010. diplomirala je s radom pod naslovom „Očvršćivanje poliesterske smole grijanjem kalupa vrućim zrakom” koji je izradila pod mentorstvom prof. emerit. Zorana Gomzija na diplomskom studiju Kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša.

Od travnja 2011. radi kao asistent na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Kao autor/koautor objavila je šest znanstvenih radova, od čega četiri citirana u bazi Current Contents. Sudjelovala je na više međunarodnih i domaćih znanstvenih skupova. Dobitnica je stipendije desetog Nacionalnog programa stipendiranja „Za žene u znanosti”.

Popis radova:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC-časopisima

- [1.] D. Margeta, I. Grčić, S. Papić, K. Sertić-Bionda, L. Foglar, Impact of Ultrasound Application on Oxidative Desulphurization of Diesel Fuel and on Treatment of Resulting Wastewater, *Environ. Technol.* (2015) 293–299.
- [2.] D. Margeta, K. Sertić-Bionda, L. Foglar, Ultrasound assisted oxidative desulfurization of model diesel fuel, *Appl. Acoust.* 103 (2016) 202–206.
- [3.] L. Foglar, S. Papić, D. Margeta, K. Sertić-Bionda, The use of different reactor systems for biological treatment of petroleum refinery wastewaters, *Fresen. Environ. Bull.* 24 (2015) 3695–3702.
- [4.] N. Palaić, K. Sertić-Bionda, D. Margeta, Š. Podolski, Oxidative Desulphurization of Diesel Fuels, 29 (2015) 323–327.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

- [1.] R. Joskić, D. Margeta, K. Sertić-Bionda, Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva vodikovim peroksidom, *Goriva i maziva*. 53 (2014) 2–10.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

- [1.] L. Foglar, D. Margeta, S. Papić, I. Grčić, K. Sertić-Bionda, Primjena različitih reaktorskih sustava za biološku obradu otpadnih rafinerijskih tokova, XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2014-Zbornik radova, (2015) 243–252.