

# Oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva ionskim kapljevina

---

**Horvatinec, Vedran**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**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:149:042307>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Horvatinec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedran Horvatinec

OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA DIZELSKOG GORIVA IONSKIM  
KAPLJEVINAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr.sc.Katica Sertić-Bionda

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda

Dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, znanstveni suradnik

Dr. sc. Ivana Grčić, znanstveni suradnik

Zagreb, rujan 2016.

## SAŽETAK RADA

Danas, zbog brige o okolišu strogim normama se definira dozvoljena koncentracija sumpora u dizelskom gorivu te iznosi  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , a u planu su i daljnja smanjenja zbog čega je vrlo važno razviti učinkovit proces desulfurizacije poput oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevina. Zadatak ovoga rada je istražiti proces oksidacijske desulfurizacije dizelskog goriva ionskim kapljevina. Desulfurizacija, odnosno uklanjanje sumpora iz dizelskog goriva provodi se u industriji, a oksidacijska desulfurizacija ionskim kapljevina je proces koji se razvio u zadnjem desetljeću i predstavlja revolucionarno otkriće za industriju jer ima mnogo prednosti pred klasičnim procesima.

Pregledom literature može se uočiti da se značajna efikasnost kod uklanjanja sumpora iz dizelskih goriva može dobiti kombinacijom ionskih kapljevine i pogodnog oksidacijskog sredstva. Nadalje, bolju učinkovitost imaju ionske kapljevine koje nisu mješljive s vodom, odnosno nemaju izraženu polarnost. Ionske kapljevine 2. generacije su najzastupljenije u istraživanjima upravo zbog njihove kemijske i toplinske stabilnosti. Najopsežnija istraživanja procesa oksidacijske desulfurizacije s ionskim kapljevina provedena su s N-alkil-piridinijevim ionskim kapljevina te imidazolijevim ionskim kapljevina, a u istraživanju s amidnim ionskim kapljevina postignuto je gotovo potpuno uklanjanje sumporovih spojeva BT-a i DBT-a. Proces oksidacijske desulfurizacije s ionskim kapljevina je najbolje provoditi pri umjerenim temperaturama, optimalno pri  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a optimalno vrijeme provođenja procesa je 180 minuta te omjer ionske kapljevine i oksidansa bi trebao biti 1 : 1,1.

Ključne riječi: desulfurizacija, dizelsko gorivo, ionske kapljevine, sumporovi spojevi

## **ABSTRACT**

Nowadays, stringent environmental regulations have defined the sulphur content in diesel fuel to less than 10 ppm and further reductions are planned so it is important to develop an efficient desulfurization process like the process of oxidative desulfurization with ionic liquids. The goal of this work was to explore the process of oxidative desulfurization of diesel with ionic liquids. Desulfurization, the process of removing sulfur from diesel is carried out in the industry mainly by the hydrosulfurization process but there are also other processes like biodesulfurization, oxidative desulfurization and adsorption desulfurization. Oxidative desulfurization with ionic liquids is a process that was developed in last decade and represents a revolutionary discovery for the industry because it has many advantages over the classic method.

From a variety of experimental researches it can be discerned that significant efficiency in sulfur removal from diesel can be obtain with the combination of ionic liquids and suitable oxidative substance. Furthermore, significant efficiency of the process with ionic liquids is achieved if they are not miscible with water and don't have pronounced polarity. Second generation ionic liquids are the most represented in research because of their chemical and thermal stability. The most comprehensive studies of the process of oxidative desulfurization with ionic liquids were carried out with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids and imidazolium-based ionic liquids furthermore, using the amide-based ionic liquids an almost complete removal of benzothiophene and dibenzothiophene is achieved. The process of oxidative desulfurization with ionic liquids is preferably carried out at moderate temperatures, optimally at 70 ° C during 180 minutes which is the optimum time of the process and with the ratio of ionic liquid and oxidant 1: 1.1.

Key words: desulfurization, diesel, ionic liquid, sulfur compounds

## **SADRŽAJ**

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1 Nafta .....	3
2.2 Sumporovi spojevi u nafti .....	4
2.3 Dizelsko gorivo i naftni proizvodi .....	5
2.4 Procesi desulfurizacije .....	6
2.4.1 Hidrodesulfurizacija .....	6
2.4.2 Ostali desulfurizacijski procesi .....	7
2.4.3. Ekstrakcija .....	8
2.5 Ionske kapljevine .....	8
2.5.1 Fizikalna i kemijska svojstva ionskih kapljevinama .....	11
2.5.2 Usporedba ionskih kapljevinama i klasičnih organskih otapala .....	11
2.6 Desulfurizacija ionskim kapljevinama .....	12
3. PREGLEDNI DIO .....	13
3.1 Oksidacijska desulfurizacija dizelskih goriva ekstrakcijom ionskim kapljevinama.....	13
3.2 Oksidacijska desulfurizacija N-alkil-piridinijevim ionskim kapljevinama .....	15
3.3 Oksidacijska desulfurizacija imidazolijevim ionskim kapljevinama .....	17
3.4 Oksidacijska desulfurizacija kvaternim-amonijevim ionskim kapljevinama .....	19
3.5 Oksidacijska desulfurizacija željezovim ionskim kapljevinama .....	20
3.6 Oksidacijska desulfurizacija amidnim ionskim kapljevinama .....	20
3.7 Desulfurizacija ionskim kapljevinama sa i bez oksidacijskog sredstva .....	22
3.8 Optimizacija parametara u procesu oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevinama .....	23
3.9 Oksidacijska desulfurizacija ionskim kapljevinama mješljivim i nemješljivim s vodom	24
3.10 Učinkovitost ionskih kapljevinama pri korištenju u više ciklusa .....	26
4. ZAKLJUČAK.....	27
5. POPIS OZNAKA: .....	29
6. POPIS LITERATURE: .....	30
7. ŽIVOTOPIS.....	31

## 1. UVOD

Posljednjih dvadeset godina, organizacije za zaštitu okoliša diljem svijeta uvode sve strože norme i ograničenja za dozvoljenu koncentraciju sumpora u gorivima koja se dobivaju iz nafte. Jedno od njih je i dizelsko gorivo u kojem je maksimalna dopuštena koncentracija sumpora  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , u zemljama Europske Unije (EU) kojoj pripada i Republika Hrvatska. Europska norma EN 590-2009 i dodatak toj normi A1-2010 iz 2009. godine, prihvaćeni su u Republici Hrvatskoj kao norma HRN EN 590-2011 (Goriva za motorna vozila - Dizelsko gorivo - Zahtjevi i metode ispitivanja).<sup>1</sup> Ova norma opisuje fizikalna svojstva i maksimalni dopušteni udio sumpora, koji smije sadržavati dizelsko gorivo koje se prodaje i isporučuje na tržištima EU. Razlog tome je što sumporovi spojevi izgaranjem prelaze u odgovarajuće sumporove okside. Sumporovi oksidi odlaze u atmosferu te dalje pridonose zagađenju zraka i vode, te također pridonose i promjeni klime na globalnoj razini. Svi ti učinci na kraju se odražavaju na zdravlje čovjeka te se upravo radi toga stalno pooštravaju norme o udjelu sumpora u raznim naftnim derivatima. U budućnosti maksimalne koncentracije sumpora u dizelskom gorivu mogle bi se još smanjivati, a to već predstavlja velike izazove za rafinerije nafte diljem svijeta. Desulfurizacija u rafinerijama diljem svijeta većinom se provodi procesom hidrodesulfurizacije (HDS). HDS je proces u kojem se sumporovi spojevi prevode u odgovarajuće ugljikovodike, a kao produkt nastaje i sumporovodik, koji se daljnjom obradom prevodi u vodik i elementarni sumpor. Međutim, kada je potrebna duboka desulfurizacija odnosno smanjenje udjela sumpora na koncentracije manje od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  HDS proces pokazuje ozbiljne nedostatke. Daljnji razvoj HDS-a, koji je neophodan za duboku desulfurizaciju zahtjeva veće temperature, veće tlakove i veće volumene reaktora što naravno iziskuje i veće troškove procesa. Dakako potrebno je i puno više vodika što stvara dodatni trošak. Provođenjem duboke desulfurizacije moguće su i sporedne reakcije koje rezultiraju padom oktanskog broja (OB) dizelskog goriva.

Zbog navedenih nedostataka HDS-a danas se radi na razvoju novih procesa i tehnologija desulfurizacije. Ionske kapljevine su nova generacija otapala te prozване su „zelenim otapalima“ jer su za razliku od klasičnih organskih otapala teškohlapljive i nezapaljive, što ih čini mnogo prihvatljivijim u ekološkom smislu. One su organske soli koje se sastoje od kationa i aniona te imaju visok stupanj nesimetričnosti, zbog čega je onemogućena njihova kristalizacija.<sup>2</sup> Ionske kapljevine intenzivno se proučavaju u posljednjem desetljeću jer je u brojnim istraživanjima primijećena dobra učinkovitost kod uklanjanja tiosfenskih sumporovih spojeva kao što su benzotiofen (BT) i dibenzotiofen (DBT).

Kod HDS procesa primijećena je vrlo slaba učinkovitost pri uklanjanju složenih sumporovih spojeva kao što su BT i DBT. Ionskim kapljevinama moguće je ekstrahirati navedene spojeve bez utroška vodika, čak i pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Ionske kapljevine nemještive su s dizelskim gorivom i mogu se ponovno koristiti u više ciklusa. Kada se primijeti pad učinkovitosti desulfurizacije, ionske kapljevine mogu se regenerirati jednostavnim ispiranjem ili destilacijom.

Svaki kemijski proces ima neke parametre kojima se može utjecati na njega pa tako i desulfurizacija. Neki od parametra koji su bitni, jesu primjerice temperatura, reakcijsko vrijeme te doziranje smjese u reaktor. Optimiranje uvjeta procesa desulfurizacije može se provesti primjerice ortogonalnim testom. Ortogonalnim testom pokušava se sistematskim i statističkim putem doći do vrijednosti parametara procesa kojima bi se postigla maksimalna moguća učinkovitost kod uklanjanja sumpora.

Uklanjanje sumporovih spojeva iz dizelskih goriva može se provoditi ekstrakcijom ionskim kapljevinama bez dodatka oksidacijskog sredstva. Međutim, zbog bolje učinkovitosti dodaje se pogodno oksidacijsko sredstvo. Najčešće se kao oksidacijsko sredstvo koristi vodikov peroksid. Vodikov peroksid, kemijske formule  $H_2O_2$ , kemijski je spoj vodika i kisika te djeluje kao jako oksidacijsko sredstvo. Stoga se proces provodi u trofaznom sustavu koji čine ionska kapljevina, dizelsko gorivo i pogodno oksidacijsko sredstvo. Kemijska reakcija oksidacije obično se odvija upravo na granici faza ionske kapljevine i dizelskog goriva.

Pregledom literature i raznih znanstvenih radova, ustanovljeno je da su većina istraživanja provedena s ionskim kapljevinama kojima je kationska baza N-alkil piridinijev kation, imidazolijev kation, kvaterni amonijev kation, željezov kation te amidni kation. Dakako, različitim kombinacijama aniona i kationa, te raznim modifikacijama, moguće je pripremiti vrlo veliki broj ionskih kapljevina te se time otvaraju beskrajne mogućnosti za daljnja istraživanja.



## **2. OPĆI DIO**

Dizelsko gorivo dobiva se frakcijskom destilacijom nafte, a svaka nafta sadrži određeni udio sumpora i sumporovih spojeva. Neki sumporovi spojevi prisutni u nafti jesu sulfidi, tiofeni i BT-i. Stoga je u svakoj rafineriji nafte nužno provesti proces desulfurizacije i svesti količinu sumpora na vrijednosti propisane određenim normama. Maksimalne dopuštene koncentracije sumpora u dizelskom gorivu, za zemlje EU kroz povijest prikazane su u tablici 2.1. Iz tablice 2.1. može se uočiti trend smanjenja maksimalne dopuštene koncentracije sumpora u dizelskom gorivu.

Tablica 2.1. Trend smanjenja maksimalne dopuštene koncentracije sumpora u dizelskom gorivu u zemljama EU

Godina	Maksimalna dopuštena koncentracija sumpora u dizelskom gorivu / mg kg <sup>-1</sup>
1996.	500
2000.	350
2005.	50
2009.	10

HDS je klasični proces te je vrlo raširen po svjetskim rafinerijama nafte. U zadnjem desetljeću se razvijaju i uvode novi procesi poput oksidacijske desulfurizacije (ODS) i biodesulfurizacije (BDS). Posebno je zanimljiva kombinacija ODS-a s ionskim kapljevina kao otapalom jer je mnogim istraživanjima dobivena značajna učinkovitost pri uklanjanju sumporovih spojeva iz dizelskog goriva.

### **2.1 Nafta**

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar koja se nalazi u sedimentnim slojevima Zemlje, a rijetko i u metamorfnim i magmatskim stijenama.<sup>3</sup> Sastavljena je pretežito od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima veći broj teških metala. Sastav nafte najčešće se iskazuje udjelom triju najvažnijih skupina ugljikovodika, a to su: parafini (alkani), cikloparafini (nafteni) i aromatski ugljikovodici. Nafta se dobiva bušenjem zemljine kore do njena ležišta koja mogu biti na dubinama i do nekoliko tisuća metara te se posebnim postupcima i

uređajima potiskuje do površine, sabire i prevozi na razne načine u rafinerije gdje se prerađuje, frakcijskom destilacijom i mnogim drugim kemijskim procesima.<sup>4</sup>

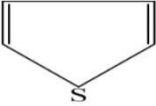
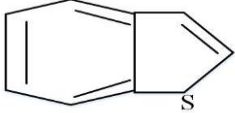
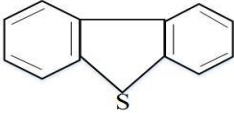
## 2.2 Sumporovi spojevi u nafti

Sumporovi spojevi najčešće su nazočni u nafti s masenim udjelima 0,1–3 % sumpora. Sumpor u nafti može biti prisutan i kao elementarna tvar. Nađeno je da nafte s masenim udjelom sumpora od 5 % sadrže oko 50 % sumporovih spojeva.<sup>4</sup> Sumporovi spojevi su vrlo nepoželjni jer djeluju kao katalitički otrovi, vrlo su korozivni u brojnim procesima preradbe nafte i izgaranjem stvaraju ekološki vrlo štetne kisele plinove. Sumporovi spojevi također su i vrlo neugodna mirisa. Dio sumporovih spojeva razmjerno je toplinski nepostojan, raspada se pri višim temperaturama na jednostavnije sumporove spojeve pa se tijekom preradbe nafte oslobađa znatna količina sumporovodika i sulfida. Osnovne grupe sumporovih spojeva prisutnih u nafti prikazane su u tablici 2.2. Tako se nafta može podijeliti prema masenom udjelu sumpora na:

- 1) nisko sumporne nafte - manje od 0,5 % sumpora
- 2) srednje sumporne nafte - 0,51–2 % sumpora
- 3) visoko sumporne nafte - više od 2 % sumpora

Nafte s visokim udjelom sumporovih spojeva teže je preraditi i dobiti proizvode koji će biti pogodni za upotrebu, s vrlo malim sadržajem sumpora.<sup>4</sup>

Tablica 2.2 Osnovne grupe sumporovih spojeva u nafti<sup>4</sup>

Tioli	<b>R-SH</b>
Sulfidi	<b>R-S-R</b>
Disulfidi	<b>R-S-S-R</b>
Tiofeni	
Bezotiofeni	
Dibenzotiofeni	

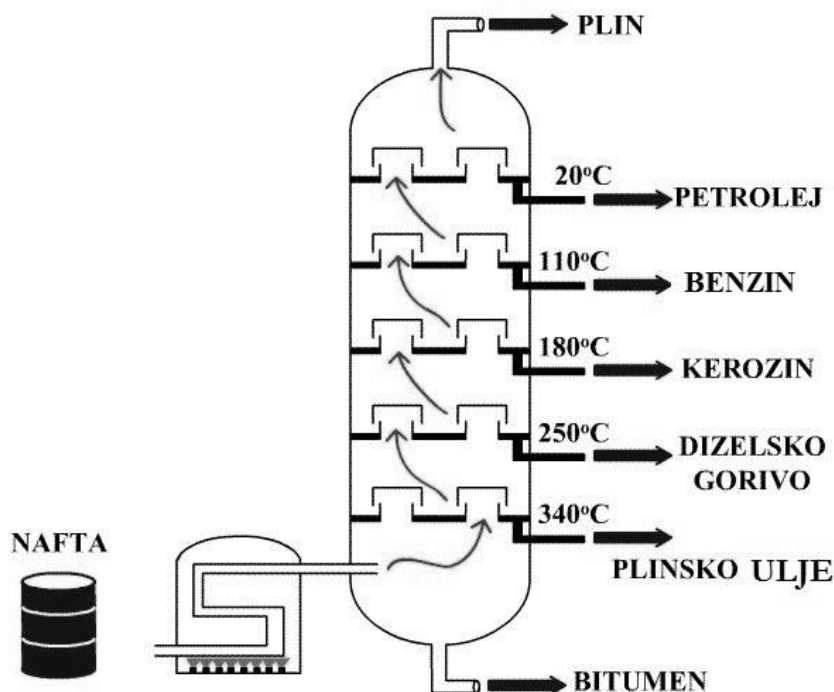
Ostali naftni ne ugljikovodični spojevi također mogu imati nepoželjne učinke na proces kao i sumporovi spojevi, ali ne u tolikoj mjeri. Dušikovi spojevi nazočni su u nafti s masenim udjelom dušikovih spojeva 2–3 %, a iznimno i do 10 %. Bazični dušikovi spojevi sa sumpornom kiselinom stvaraju soli topljive u vodi i pretežito su homolozi piridina. Neutralni dušikovi spojevi ne stvaraju soli s mineralnim kiselinama i pretežito su derivati pirola. Udio kisikovih spojeva u nafti također je 2–3 %, najčešće kao slabe kiseline: karboksilne kiseline, fenoli i krezoli, a zatim u obliku estera, ketona i amida koji sadrže manji udio kisika. Metalni spojevi u nafti nalaze se u vrlo malim koncentracijama, masenom udjelu 0,02–0,03 %. Nalazimo ih u obliku anorganskih soli kao što su kloridi ili u obliku organometalnih spojeva. Osim navedenih spojeva u nafti mogu biti prisutne i smolasto asfaltenske tvari, heterociklički visokomolekulski policiklički spojevi, naftenske i aromatske osnove, koji uz ugljik i vodik također mogu sadržavati sumpor, dušik i kisik.<sup>4</sup>

### **2.3 Dizelsko gorivo i naftni proizvodi**

Dizelsko gorivo smjesa je petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskoga ulja, koje se dobivaju prilikom frakcijske destilacije nafte. Navedene frakcije dobivaju se pri temperaturama od 190 °C do 350 °C. Dizelsko gorivo sadrži pretežito ugljikovodike C<sub>15</sub> do C<sub>25</sub>, vrelišta od 160 °C do 430 °C. Upotrebljava se za pogon motora s unutarnjim izgaranjem, kada do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese goriva i zraka. Pokazatelj kakvoće, posebice sklonosti zapaljenja, iskazuje se oktanskim brojem (OB).<sup>4</sup>

Dizelsko gorivo također predstavlja sirovinu koja izgaranjem stvara veliku količinu mikroskopskih čestica koje zagađuju zrak i imaju veliki negativan utjecaj na zdravlje čovjeka. Također, izgaranjem dizelskog goriva nastaju sumporovi i dušikovi oksidi koji odlaze u atmosferu. Postoji više zakonskih normi o dopuštenom udjelu sumpora u dizelskim gorivima. Tako prema normama koje je u Americi godine 2001. donijela Organizacija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih država engl. “*U.S. Environmental Protection Agency (EPA)*”, razlikujemo dizelska goriva s ultra niskim koncentracijama sumpora engl. *ultra-low sulfur diesel (ULSD)* koja imaju sadržaj sumpora do 15 mg kg<sup>-1</sup> kao i dizelska goriva s niskom koncentracijom sumpora engl. *low-sulfur diesel (LSD)*, u kojima je sadržaj sumpora do 500 mg kg<sup>-1</sup>. Motorni benzin također služi kao pogonsko gorivo, a sastoji se od smjese ugljikovodika, pretežito ravnolančanih i granatih parafina i olefina te cikloalkana. Motorni benzin sastoji se pretežito od C<sub>5</sub> do C<sub>10</sub> ugljikovodika, a vrelište mu je od 40 °C do 200 °C.<sup>4</sup>

Još neki važni naftni proizvodi su zrakoplovno mlazno gorivo, loživo ulje, maziva mineralna ulja, parafinski vosak te bitumen. Osnovni proizvodi koji se dobivaju frakcijskom destilacijom nafte prikazani su na slici 2.1.



Slika 2.1. Osnovni proizvodi frakcijske destilacije nafte<sup>5</sup>

## 2.4 Procesi desulfurizacije

Proces desulfurizacije svrstava se u procese obrade, odnosno čišćenja naftnih frakcija u svrhu poboljšanja svojstava naftnih međuproizvoda i proizvoda. Neki od procesa obrade naftnih frakcija su još i hidrogenacija, Clausov proces i oksidacija tiola kao i mnogi drugi. U procesima desulfurizacije provodi se uklanjanje tehnološki i ekološki štetnih sumporovih spojeva kao što su merkaptani, sulfidi, tiofeni i DBT-i. Sredinom prošlog stoljeća najviše su se koristili kemijski procesi pročišćavanja naftnih proizvoda no danas su ti procesi gotovo potpuno zamijenjeni novim modernijim postupcima.

### 2.4.1 Hidrodesulfurizacija

Hidrodesulfurizacija, skraćeno označavana kraticom HDS, vrsta je blagoga hidrokrekiranja gdje se uz prisutnost katalizatora, razgrađuju i uklanjaju sumporovi spojevi a s njima i dio dušikovih i kisikovih spojeva. Najpoznatiji je proces uklanjanja sumpora te se koristi u rafinerijskim procesima još od pedesetih godina prošloga stoljeća. U HDS procesu sumporovi se spojevi uz katalizatore prevode u ugljikovodike i sumporovodik. Reakcije

nastajanja ugljikovodika i sumporovodika iz sumporovih spojeva prisutnih u nafti prikazani su u tablici 2.3. Nastali sumporovodik se u rafinerijama može dalje prevoditi u elementarni sumpor i vrlo važnu sirovinu kemijske industrije sumpornu kiselinu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Godišnje se u svijetu, kao sporedni produkt u rafinerijskim postrojenjima, proizvede oko 64,000,000 tona sumpora. Najčešći sumporovi spojevi koji se uklanjaju u ovim procesima su: merkaptani, tioli, sulfidi, disulfidi, polisulfidi, tiofeni i DBT-i. Kao katalizatori u procesima HDS-a najčešće se koriste kobaltovi i molibdenovi oksidi. Također, kao katalizatori mogu poslužiti i MoO<sub>3</sub> i CoMoO<sub>4</sub> na nosaču  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tijekom procesa, nastali sulfidi odmah prelaze u okside zbog vodika koji je prisutan u sustavu. Stoga takvi katalizatori mogu trajati godinama i kad se obnavljaju proces je vrlo jednostavan. Obnavljanje se provodi "in situ", spaljivanjem koksa u struji zraka i prisutnosti vodene pare pri temperaturama od 550 °C. HDS proces provodi se pri temperaturama od 330 °C do 400 °C i pri tlakovima od 15 bara do 175 bara. Sam proces se odvija tako da se željena sirovina i vodik miješaju nakon čega se zagrijavaju u izmjenjivaču topline i peku do radne temperature te na kraju se uvode u reaktor gdje se pri željenim procesnim uvjetima odvija uklanjanje sumpora. Iz reaktora na kraju izlaze otpadni plinovi poput sumporovodika H<sub>2</sub>S kao i loživi plin, a s druge strane izlazi rafinirani proizvod.<sup>4</sup>

Tablica 2.3. Reakcije hidrogenacije sumporovih spojeva u HDS procesima<sup>4</sup>

Vrsta spoja	Reakcija	$\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup>
Merkaptani	$C_2H_5-SH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	-71,2
Sulfidi	$C_2H_5-S-C_2H_5 + H_2 \longrightarrow 2 C_2H_6 + H_2S$	-113,3
Tiofen	$C_4H_4S + 3 H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-280,7
Dibenzotiofen	$C_{12}H_8S + 2 H_2 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	-46,1

#### **2.4.2 Ostali desulfurizacijski procesi**

Oksidacijska desulfurizacija (ODS) je proces u kojem se oksidiraju dvovalentni organosumporni spojevi u šesterovalentne sumporove spojeve sulfone te potom uklone adsorpcijom ili ekstrakcijom Biodesulfurizacija (BDS) je proces uklanjanja sumpora, gdje mikroorganizmi selektivno uklanjaju sumporove spojeve iz naftnog derivata. Enzimi prisuti u

mikroorganizmima selektivno cijepaju veze ugljik-sumpor u sumporovim spojevima. Prednost BDS-a je u tome što se proces može provoditi pri sobnim temperaturama i atmosferskom tlaku te sam proces zahtjeva manje energije u usporedbi s HDS-om. BDS proces se može koristiti u kombinaciji s HDS-om. Adsorpcijska desulfurizacija (ADS) je proces gdje se organosumporni spojevi adsorbiraju na specifični čvrsti adsorbent i ovisno o interakciji adsorbenta i organosumpornih spojeva ADS se može podijeliti a direktnu i reaktivnu.<sup>4</sup> Ekstrakcijska desulfurizacija (EDS) je proces koji se temelji na prelasku organosumpornih spojeva iz otapala u kojemu su manje topljivi u otapalo gdje imaju veću topljivost. Nepoželjni organosumporni spojevi prelaze tako iz dizela u fazu ionske kapljvine te se na taj način mogu lako ekstrahirati odnosno odvojiti.

### **2.4.3. Ekstrakcija**

Ekstrakcija je separacijski proces u kemijskom inženjerstvu, kojim se odvaja komponenta iz smjese otapala na temelju različite topljivosti u otapalima. Učinkovitost ekstrakcije ovisi o topljivosti komponente koja se želi izdvojiti u jednom odnosno drugom otapalu. Obično je višestruka ekstrakcija učinkovitija od jednostruke ekstrakcije. K-vrijednost je osnovni parametar ekstrakcije koji nam govori o raspodjeli komponente koju želimo ekstrahirati, između dvije kapljvine i obično predstavlja omjer ravnotežnih koncentracija komponente u dvjema fazama. Potoji više vrsta ekstrakcije a neke od njih su: ekstrakcija otapalom, ekstrakcija čvrstom fazom, ekstrakcija kapljvina-kapljvina, ekstrakcija mikrovalovima i ekstrakcija ultrazvukom. Kada govorimo o naftnim derivatima, ekstrakcija se najčešće temelji na načelu ravnoteže kapljvina-kapljvina, odnosno na ekstrakciji kapljvina-kapljvina. Klasična organska otapala koja se najčešće koriste pri ekstrakciji su toluen, klorbenzen, n-heksan i dietil eter. Najvažniji dio ekstrakcije jest upravo izbor otapala, te on ovisi o polarnosti, selektivnosti, viskoznosti i cijeni otapala te dostupnosti samog otapala. Svakako je poželjno i da otapalo bude nezapaljivo i nehlapljivo.

### **2.5 Ionske kapljvine**

Specifičnost ionskih tekućina je upravo u tome što za razliku od klasičnih otapala nisu građene od molekula već od iona. Ionske kapljvine jesu organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a sastoje se od kationa i aniona. Kationi su najčešće različito supstituirane velike organske molekule, koje sadrže pozitivno nabijen dušikov, sumporov ili fosforov atom (npr. N,N'-alkilpiridinijev, N,N'-dialkilimidazolijev ili alkilfosfonijev kation). Anioni su najčešće halogenidi (npr. tetraflurborat [BF<sub>4</sub>]), nitrat (NO<sub>3</sub>)

ili acetat [ $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ]). Zbog svojih specifičnih svojstava, koja ne posjeduje nijedna druga tvar te prikladne su za raznovrsnu uporabu.<sup>2</sup> Tablica 2.4. prikazuje najčešće katione i anione koji tvore ionske kapljevine. Kation može biti supstituiran raznim alkilnim supstituentima.

Prvu ionsku kapljevinu, etilamonijev nitrat, sintetizirao je P. Walden 1914. godine. U suvremenom kemijskom inženjerstvu ionske kapljevine mogu se podijeliti s obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja u tri generacije :

Ionske kapljevine 1. generacije- soli sastavljene od kloraluminatnih ( $[\text{AlCl}_4]$ ) ili klorferatnih ( $[\text{FeCl}_4]$ ) aniona s odgovarajućim organskim kationima (imidazolijevi i piridinijevi kationi). Ove kapljevine karakterizira velika higroskopnost, osjetljivost na zrak te reaktivnost s vodom ; te one nisu našle mjesto u široj primjeni.

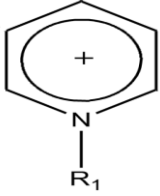
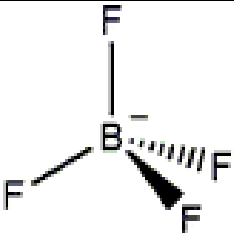
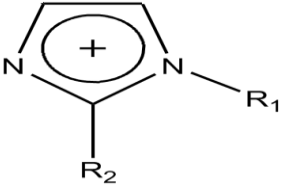
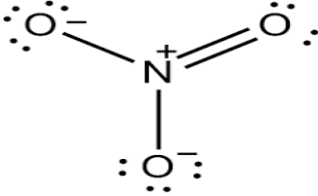
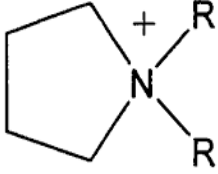
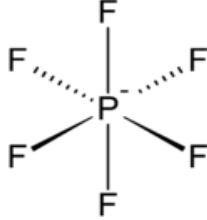
Ionske kapljevine 2. generacije- raznovrsne imidazolijeve i piridinijeve ionske kapljevine s različitim stabilnim anionima ( $[\text{PF}_6]$ ). Također kod ionskih kapljevine 2. generacije, razvijene su nove skupine kationa koje se temelje na fosofnijevom, morfolinijevom i pirazolijevom kationu. Njihova primjena je i danas vrlo zastupljena zbog iznimne kemijske i toplinske stabilnosti.

Ionske kapljevine 3. generacije (funkcionalne ionske kapljevine)- u strukturi sadrže neku funkcionalnu skupinu ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) kovalentno vezanu na kation ili anion.

Kao nova generacija otapala proizašlih iz ionskih kapljevine danas su poznate i smjese ionskih kapljevine i nenabijenog donora vodika, a pripadaju skupini spojeva koji se nazivaju jaka eutektička otapala (smjesa kolin-klorida i uree).<sup>6</sup>

Ionske kapljevine prve generacije većinom su se ispitivale kao otapala u elektrokemiji jer imaju dobru električnu provodnost i ioni su inertni prema elektrokemijskoj oksidaciji i redukciji. Ionske kapljevine druge i treće generacije upotrebljavaju se kao zamjena za opasna lako hlapljiva organska otapala u organskoj i organometalnoj sintezi, katalizi, procesnoj tehnologiji i analitici te kao funkcionalne kapljevine u različitim granama industrije. Iako ionske kapljevine, za sada, nisu našle primjenu u široj komercijalnoj proizvodnji, pojedine organizacije pokrenule su njihovu industrijsku uporabu.<sup>6</sup>

Tablica 2.4. Primjeri kationa i aniona koji tvore ionske kapljevine

KATIONI	ANIONI
 <p data-bbox="352 611 624 645">N,N'-alkilpiridinijev</p>	 <p data-bbox="979 611 1230 645">tetrafluorborat [BF<sub>4</sub>]</p>
 <p data-bbox="327 925 647 958">N,N'-dialkilimidazolijev</p>	 <p data-bbox="1034 909 1182 943">nitrat(NO<sub>3</sub>)</p>
 <p data-bbox="406 1227 568 1261">pirolidinijev</p>	 <p data-bbox="967 1227 1246 1261">heksafluorofosfat[PF<sub>6</sub>]</p>

Postoji veliki broj kombinacija kationa i aniona te je različitim kombinacijama moguće pripremiti oko  $10^{18}$  strukturno različitih ionskih kapljevina. To je vrlo velika brojka te se traže optimalne kombinacije kako bi se dizajnirale ionske kapljevine određenih fizikalnih i kemijskih svojstva pogodnih za upotrebu u kemijskom inženjerstvu. Spomenutim kombinacijama može se utjecati na mnoga svojstva ionskih kapljevina kao što su talište, topljivost određenih komponenti u njima, gustoću, viskoznost, topljivost u polarnim i nepolarnim otapalima te ekstrakcijski kapacitet.<sup>6</sup>

Iako se ionske kapljevine mogu jednostavno označavati prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, nazivi su obično predugi i vrlo nepraktični. U literaturi su kratice nedosljedne i potrebno je navesti puno ime spoja kako bi se razumjela skraćenica. Iako je uobičajen način označavanja aniona ionskih kapljevina primjena uglatih zagrada u formatu [kation][anion] ipak se u literaturi obično koristi više kratica za isti spoj.



Primjerice, za spoj 1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorofostat upotrebljavaju se kratice [bmim]PF<sub>6</sub>, BMI<sup>+</sup>PF<sub>6</sub> ili [BMIM]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, gdje je butilni lanac vezan na imidazolijev prsten označen s „b“, metil je označen s „m“, a oznaka za imidazolijev prsten je „im“ ili „IM“. Anioni se najčešće prikazuju u obliku molekulske formule tipa [BF<sub>4</sub>] ili [NO<sub>3</sub>]. Za označavanje drugih heterocikličkih prstena primjenjuje se isti pristup te se kratice uglavnom izvode iz prvih dvaju slova naziva prstena npr. za N-alkilpiridinijev prsten koristi se kratica „Py“.<sup>6</sup>

### **2.5.1 Fizikalna i kemijska svojstva ionskih kapljevina**

Ionske kapljevine imaju velik broj mogućih kemijskih struktura koje proizlaze iz različitih kombinacija aniona i kationa te je teško govoriti o općim karakteristikama ionskih kapljevina. Većina ionskih kapljevina je pri sobnoj temperaturi i tlaku u tekućem stanju što ih udaljava od klasičnog poimanja soli koje imaju visoka tališta. Ionske kapljevine imaju nisko talište što je posljedica niske energije kristalne strukture, zbog velikih i asimetričnih kationa te s druge strane aniona pravilne strukture te zbog relativno slabih interakcija između iona uzrokovanih delokaliziranim nabojem na kationu i anionu. Eksperimentalno je utvrđeno da se vrelišta niza 1-alkil-3-metilimidazolijevih kapljevina kreću u rasponu 450–700 °C.

Komponente ionskih kapljevina povezane su jakim Coulombovim silama te je zbog toga tlak para iznad njihove površine neznan pa je gornja granica tekućeg stanja ionskih kapljevina vezana prije uz termičku razgradnju nego uz isparavanje. Temperatura raspada ionskih kapljevina, ovisno o strukturi, kreće se u rasponu od 250 °C do 450 °C. Ionske kapljevine su polarna otapala s vrijednosti polarnosti između vode i kloriranih organskih otapala te su selektivna za različite organske, anorganske i polimerne spojeve. Interakcije s različitim komponentama ionske kapljevine ostvaruju se pomoću vodikovih veza, veza dipol-dipol i Van der Waalsovih interakcija, što omogućuje izvrsno miješanje ionskih kapljevina i polarnih komponenti. Hidrofobnost i hidrofilnost ovisi o prirodi aniona, ali i o duljini alkilnog lanca kationa. Viskoznost, gustoća i površinska napetost ovise o veličini i simetriji kationa i aniona, prisutnosti alkilnih supstituenata na ionima, nukleofilnosti aniona te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza.<sup>6</sup>

### **2.5.2 Usporedba ionskih kapljevina i klasičnih organskih otapala**

Posebno je zanimljiva usporedba ionskih kapljevina i klasičnih organskih otapala. Moguće je sintetizirati veći broj ionskih kapljevina pa samim time i postići najrazličitija fizikalno-kemijska svojstva. Dok je poznato otprilike 600 organskih otapala, broj poznatih

ionskih kapljevina premašuje tu brojku. Ionske kapljevine kao što je već spomenuto imaju vrlo nizak tlak para što je prednost nad lakohlapivim organskim otapalima jer su sigurnije, manje zagađuju okoliš te postoji manja opasnost od zapaljenja ili eksplozije. Zbog tih opasnosti rizik korištenja organskih otapala uvijek je viši od rizika korištenja ionskih kapljevina. Pošto su ionske kapljevine polarne, sposobnost njihova otapanja je izvrsna dok je sposobnost otapanja organskih otapala ograničena na organske spojeve. Ionske kapljevine za razliku od organskih otapala imaju mogućnost podešavanja kiralnosti što je odlično kod stereoselektivnih sinteza kao i mogućnost podešavanja katalitičke sposobnosti. Nedostatak pak ionskih kapljevina je u tome što su relativno skupe pa je upitna njihova ekonomska isplativost. Također, klasični postupci pripreme ionskih kapljevina, zbog uporabe lako hlapljivih i po okoliš opasnih organskih otapala, nisu u skladu s ekološkim načelima. Kod pripreme znaju biti visoki energetske troškovi što također nije u skladu s ekonomskim načelima. Ionske kapljevine prema istraživanjima, mogu se vrlo snažno sorbirati na razne vrste tla i morskih sedimenta te tako postati vrlo postojana onečišćenja u okolišu. Mnoga istraživanja također ukazuju na relativno slabu biorazgradnju imidazolijevih, piridinijevih i fosfonijevih ionskih kapljevina.

## **2.6 Desulfurizacija ionskim kapljevinama**

Aromatski sumporovi spojevi kao BT i DBT teško se uklanjaju HDS-om zbog steričkih smetnji pri adsorpciji tih spojeva na površinu katalizatora. Ionskim kapljevinama ovi spojevi se mogu ukloniti puno efikasnije nego ostalim procesima. Desulfurizacija ekstrakcijom, pomoću ionskih kapljevina kao takva nije previše učinkovita. Istraživanja pokazuju da se korištenjem samih ionskih kapljevina uklanja 10–30 % sumpora iz naftnih derivata. Radi toga ionske kapljevine se kombiniraju s oksidacijskom desulfurizacijom što dovodi do povećanja učinkovitosti uklanjanja sumpora do otprilike 80 %. Općenito, u procesu oksidacijske desulfurizacije osim ionskih kapljevina, nužan je dodatak oksidansa, koji uz katalizator tvori desulfurizacijski sustav. Prema pregledu literature, postoje brojna istraživanja primjene ionskih kapljevina u procesu oksidacijske desulfurizacije.

### **3. PREGLEDNI DIO**

Posljednjih godina napravljena su mnoga eksperimentalna istraživanja ODS procesa s ionskim kapljevina kao otapalom i pogodnim oksidacijskim sredstvom. Najvažnija od njih jesu ona s ionskim kapljevina kojima je kationska baza N-alkil piridinijev kation, imidazolijev kation, kvaterni amonijev kation, željezov kation te amidni kation. Kao i u svakom procesu, i u procesu oksidacijske desulfurizacije dizelskog goriva ionskim kapljevina postoje određeni parametri kao što su: temperatura, reakcijsko vrijeme i volumni omjeri komponenti sustava koji sudjeluju u procesu, koji utječu na samu učinkovitost procesa. Provedena su neka istraživanja o učinkovitosti desulfurizacije u sustavima s ionskom kapljevina i dizelom bez dodatka oksidansa i s dodatkom oksidansa. Također primijećeno je da na učinkovitost desulfurizacije utječe miješljivost ionske kapljevina s vodom koja potječe iz vodene otopine  $H_2O_2$ .

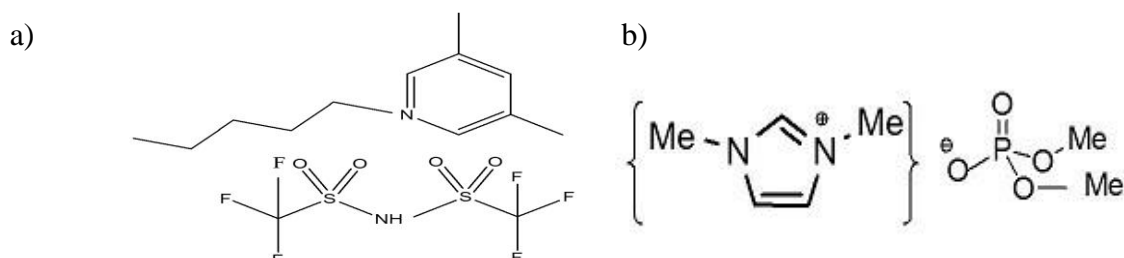
#### **3.1 Oksidacijska desulfurizacija dizelskih goriva ekstrakcijom ionskim kapljevina**

ODS proces provodi se u sustavu koji čine ionska kapljevina s oksidacijskim sredstvom. Kao oksidacijsko sredstvo u procesima se mogu koristiti  $H_2O_2$ , organski peroksidi ili pak molekularni kisik. Najučestaliji oksidans je upravo  $H_2O_2$  jer se lako priprema i ne stvaraju se nikakvi neželjeni produkti osim vode. Sustav u procesima oksidacijske desulfurizacije sastoji se od dvije faze jedna je uljna faza a druga je faza ionske kapljevina. Uljna faza u pravilu predstavlja dizel jer se on sastoji dijelom od lakoga plinskoga ulja. Sumporovi spojevi se ekstrahiraju odnosno prelaze iz uljne faze u fazu ionske kapljevina. Oksidacija se obično događa na granici faza uljna faza-ionska kapljevina. Sumporovi spojevi tako se kombiniranim mehanizmom oksidacije i ekstrakcije učinkovito uklanjaju iz dizelskog goriva. U tablici 3.1.<sup>7</sup> vidimo učinkovitost nekih ionskih kapljevina u ODS procesu. Najučinkovitija ionska kapljevina uz oksidans  $H_2O_2$  i katalizator  $(C_4H_9)_4N^+_3 \{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}^-$  je  $[C_4mim]BF_4$  te se njome može ukloniti 97,3 % DBT-a iz n-oktana. Ionskom kapljevina  $[C_4mim]HSO_4$  uz oksidans  $H_2O_2$  može se ukloniti čak 99,6 % DBT-a iz n-oktana dok se s  $[C_6nmp]H_2PO_4$  može ukloniti i do 99,8 % sumporovih spojeva iz n-oktana. Također vidimo da je uz oksidans  $H_2O_2$  i katalizator  $Na_2MoO_4$  učinkovitost značajno manja,  $Na_2MoO_4$  nije pretjerano djelotvoran katalizator u procesima oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevina. Klasična organska otapala kao dimetilformamid (DMF), acetonitril (ACN) i N-metil-2-pirolidon (NMP) pokazuju također malu učinkovitost, odnosno njima se može ukloniti 50-60% DBT-a iz dizela.

Tablica 3.1. Učinkovitost pojedinih ionskih kapljevina u ODS procesu<sup>7</sup>

Ionska kapljevina	Oksidans/katalizator	Dizel/sumporov spoj	Učinkovitost / %
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	<i>n</i> -oktan / DBT	97,3
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	<i>n</i> -oktan / DBT	83,2
[C <sub>4</sub> mim]PF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	<i>n</i> -oktan / DBT	90,7
[C <sub>4</sub> mim]PF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	<i>n</i> -oktan / DBT	94,5
[C <sub>8</sub> mim]TA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [MoO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }	<i>n</i> -oktan / DBT	67,6
[C <sub>4</sub> mim]HSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / ionska kapljevina	dizel / DBT	85,5
[C <sub>4</sub> mim]HSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / ionska kapljevina	<i>n</i> -oktan / DBT	99,6
[C <sub>6</sub> nmp]H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / ionska kapljevina	realni dizel	64,3
[C <sub>6</sub> nmp]H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / ionska kapljevina	<i>n</i> -oktan	99,8
[C <sub>8</sub> mim]BF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	<i>n</i> -oktan	67,6
[C <sub>8</sub> mim]PF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	<i>n</i> -oktan	69,8
DMF	Octena kiselina / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dizel / DBT	50,8
ACN	Octena kiselina / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dizel / DBT	59,7
NMP	Octena kiselina / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dizel / DBT	55,3

Najopsežnija istraživanja provedena su s N-alkil-piridinijevim ionskim kapljevina te imidazolijevim ionskim kapljevina. N-alkil-piridinijeve ionske kapljvine kao kationsku bazu imaju N-alkil-piridinijev kation dok anion može varirati. Isto tako imidazolijeve ionske kapljvine imaju imidazolijev kation u strukturi. Primjer dvaju ionskih kapljvina s navedenim kationima u strukturi dan je na slici 3.1.<sup>8</sup>



Slika 3.1. Primjer struktura ionskih kapljvina: a) [hmpy][NTf<sub>2</sub>] kojoj je kationska baza N-alkil piridinijev kation b) [mmim][DMP] kojoj je kationska baza N-alkil imidazolijev kation<sup>8</sup>

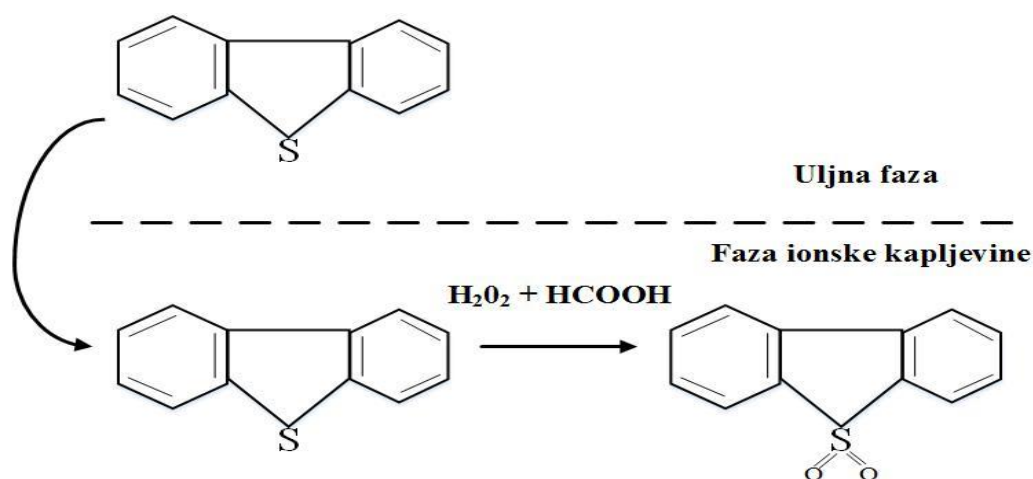
### 3.2 Oksidacijska desulfurizacija N-alkil-piridinijevim ionskim kapljevina

Istraživanja s 3-metilpiridinijevim ionskim kapljevina provodili su Gao i suradnici 2009. godine gdje je provedeno istraživanje s ciljem ekstrakcije aromatskih heterocikličkih spojeva ionskim kapljevina s 3-metilpiridinijevom kationskom komponentom iz dizelskog goriva pri sobnoj temperaturi. Učinkovitost ionskih kapljvina s kojima su radili slijedi niz od najučinkovitije do manje učinkovitijih: 1-oktil-3-metilpiridinijev tetrafluorborat ([C<sub>8</sub>Mpy][BF<sub>4</sub>] > 1-heksil-3-metil piridinijev tetrafluorborat ([C<sub>6</sub>Mpy][BF<sub>4</sub>] > 1-butil-3-metilpiridinijev tetrafluorborat ([C<sub>4</sub>Mpy][BF<sub>4</sub>]). Na temelju provedenog istraživanja, ustanovljen je redoslijed uklanjanja sumporovih spojeva prema složenosti sumporovog spoja, niz od najlakše uklanjajućeg prema najtežem uklanjajućem slijedi poredak: DBT > BT > tiofen (TS) > 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT). Ionska kapljvina [C<sub>8</sub><sup>3</sup>Mpy][BF<sub>4</sub>] je iznimka te se njome najteže uklanja tiofen TS a nešto lakše 4,6-DMDBT. Ionske kapljvine koje sadrže 3-metilpiridinijeve soli su netopljive u dizelskom gorivu dok se određeni maseni udio dizelskih goriva otapa u ionskim kapljevina koje sadrže 3-metilpiridinijeve soli. Udio otopljenog dizelskog goriva varira od masenog udjela 6,1 % za [C<sub>4</sub><sup>3</sup>Mpy][BF<sub>4</sub>] do 9,5 % za [C<sub>8</sub><sup>3</sup>Mpy][BF<sub>4</sub>]. Ionske kapljvine potrošene za ekstrakciju mogu se regenerirati razrjeđivanjem s vodom.

Slično istraživanje proveli su Zhao i suradnici 2010. godine; naime, autori su provodili katalitičku oksidaciju DBT-a otopljenog u n-oktanu s ionskim kapljevina.

Rezultati istraživanja su pokazali da se ionske kapljevine temeljene na piridinijevim solima mogu upotrijebiti kao katalizatori faznog prijenosa, engl. *phase-transfer catalysts* (PCT). PCT katalizatori pospješuju prijelaz reaktanta iz jedne faze u drugu gdje se odvija reakcija.

U ovom slučaju sumporovi spojevi prelaze iz dizelskog goriva koje predstavlja jednu fazu u ionsku kapljevinu koja predstavlja drugu fazu, te se tamo odvija oksidacija tih spojeva. Kao oksidacijsko sredstvo koristili su sustav  $H_2O_2$ , a kao katalizator metansku kiselinu  $HCOOH$ . Kada su koristili ionsku kapljevinu  $[BPy]HSO_4$  kao katalizator pod uvjetima: temperatura  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , vrijeme 60 minuta, omjer kisikovih i sumporovih atoma (O/S) 4/1, učinkovitost desulfurizacije bila je 93,3 %. Također, proveli su i istraživanje s realnim uzorkom dizelskog goriva te su postigli učinkovitost od 87,7 % pod optimalnim uvjetima. Ionska kapljevinu  $[BPy]HSO_4$  koristiti se u 5 ciklusa bez značajnijeg gubitka učinkovitosti. Redosljed učinkovitosti ionskih kapljevinu za ekstrakciju DBT-a iz dizelskog goriva slijedi niz od najučinkovitije prema manje učinkovitijima:  $[BPy]HSO_4 > [BPy]H_2PO_4 > [BPy]SCN > [BPy]BF_4$ . Na slici 3.2. prikazan je mehanizam ekstrakcije sumporovog spoja iz uljne faze u fazu ionske kapljevine te oksidacija s  $H_2O_2$  uz dodatak metanske kiseline  $HCOOH$ .



Slika 3.2. Mehanizam oksidacije DBT-a u sustavu gdje se ionska kapljevinu koristi kao katalizator PCT katalizator<sup>8</sup>

Arce i suradnici su 2010. godine istraživali kako se ionske kapljevine temeljene na piridinijevom kationu ponašaju kao otapala u desulfurizaciji. Proučavali su ravnotežu u tercijarnom sustavu sastavljenom od ionske kapljevine na temelju 1-heksil-3,5-dimetil piridinijevijeva kationa, tiofena te tri ugljikovodika, koja obično nalazimo u dizelu; n-heptana, 2,2,4 trimetil pentana i toluena, pri temperaturi od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i atmosferskom tlaku. Nađena je visoka topljivost tiofena i toluena u ionskim kapljevina. Ionska kapljevinu praktički je nemješljiva s 2,2,4-trimetil pentanom i n-heptanom. Dakle, prednost je ionskih

kapljevina što bolje otapaju sumporove spojeve nego ugljikovodične komponente dizela te time stvaraju dobar temelj za ekstrakciju sumporovih spojeva iz dizela.

Wang i suradnici 2007. godine istraživali su učinkovitost šest ionskih kapljevina kod ekstrakcijske desulfurizacije dizelskih goriva. Ionske kapljevine s kojim su radili su: N-butil-piridinijev nitrat [Bpy]NO<sub>3</sub>, N-etil-piridinijev nitrat [EPy]NO<sub>3</sub>, N-butil-piridinijev tetrafluorborat [BPy]BF<sub>4</sub>, N-etil-piridinijev tetrafluorborat [EPy]BF<sub>4</sub>, N-etil piridinijev acetat [EPy]Ac i N-butil piridinijev acetat [BPy]Ac. Nađeno je da N-etil-piridinijev tetrafluorborat [BPy]BF<sub>4</sub> ima najbolju učinkovitost selektivnog uklanjanja sumporovih spojeva iz dizela na sobnoj temperaturi i pri atmosferskome tlaku. Učinkovitost pri tim uvjetima mu je 45,5 %. Najmanju učinkovitost ima N-etil-piridinijev tetrafluorborat [EPy]BF<sub>4</sub>. Ionske kapljevine korištene u ovom istraživanju mogu se regenerirati kružnim isparavanjem i višestupnjevatom ekstrakcijom s tetraklormetanom.<sup>8</sup>

### **3.3 Oksidacijska desulfurizacija imidazolijevim ionskim kapljevinama**

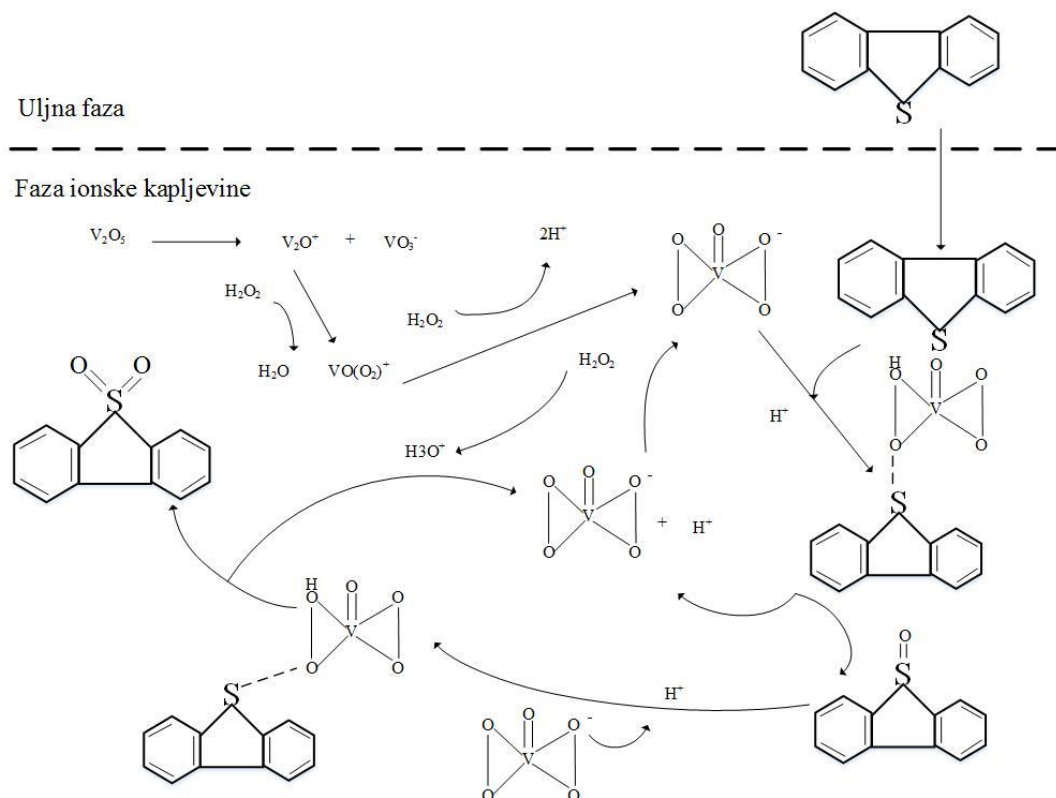
Nie i suradnici istraživali su 2008. godine ekstrakciju aromatskih sumporovih spojeva iz dizela s ionskim kapljevinama temeljenim na n-butilimidazolijevom kationu i dialkylfosfatnom anionu. U istraživanju su proveli usporedbu učinkovitosti procesa s ionskom kapljevina i toluenom, koje je jako učinkovito klasično organsko otapalo. Istraživanja su pokazala da navedene ionske kapljevine puno bolje otapaju sumpor od toluena. Osim učinkovitosti u istraživanju je ispitan i koeficijent raspodjele s uzorcima različitih koncentracija sumpora između ionskih kapljevina i toluena te također govori u prilog tome da se više sumpora nalazi u fazi ionske kapljevine. Učinkovitost uklanjanja ovisi i o strukturi odnosno složenosti sumporovog spoja, za pojedine ionske kapljevine slijedi niz od najlakše uklanjajućeg prema najteže uklanjajućem: DBT > BT > tiofen > 3-metiltiofen. Također, učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva ovisi o veličini i strukturi, kationa i aniona, ionske kapljevine. Naime, pokazalo se da ionske kapljevine temeljene na istome dialkylfosfatnome anionu uklanjaju sumporove spojeve u ovisnosti o duljini alkilnog supstituenta na imidazolijevom kationu. Veća učinkovitost postignuta je s dužim alkilnim supstituentima.

U istraživanju koje su 2004. godine proveli Zhang i suradnici ispitivana su dva tipa ionskih kapljevina, 1-alkil-3-metilimidazolijev[AMIM] tetrafluorborat i heksafluorfosfat te trimetilamin klorovodik kao potencijalne tvari za uklanjanje sumporovih spojeva iz dizela. Soli [EMIMBF<sub>4</sub>], [BMIMPF<sub>6</sub>], [BMIIMBF<sub>4</sub>] i teži 1-alkil-3-metilimidazolijevi heksafluorfosfati pokazali su visoku učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva, pogotovo

aromatskih, čak je nađeno i da se uklanja značajna količina dušikovih spojeva. U ovom su istraživanju analizirani absorbirani sumporovi spojevi i nađeno je da oni s većom gustoćom aromatskih  $\pi$  elektrona budu lakše absorbirani. Također, nađeno je da oni aromatski spojevi koji imaju alkilne supstituente, smanjuju absorpciju jer su prisutne steričke smetnje.

Xu i suradnici 2009. godine istraživali su oksidacijsku desulfurizaciju ionskim kapljevina u sustavu sastavljenom od vanadijeva oksida  $V_2O_5$  kao katalizatora,  $H_2O_2$  te ionske kapljevine 1-butil-3metilimidazolijevog tetraflurborata ( $[Bmim]BF_4$ ). U istraživanju naglasak je bio na uklanjanju DBT-a pri temperaturi od 50 °C. U ovom procesu,  $V_2O_5$  se oksidira s  $H_2O_2$  u peroksovanadijeve spojeve. Istovremeno, sumporovi spojevi kao BT, DBT i 4,6-DMDBT ekstrahiraju iz dizela u ionsku kapljevina i zatim oksidiraju pomoću peroksovanadijevih spojeva u odgovarajuće sulfone. Reaktivnost sumporovih spojeva u ovom procesu slijedi ovaj niz od najreaktivnijeg do najmanje reaktivnog: DBT > BT > 4,6-DMDBT.

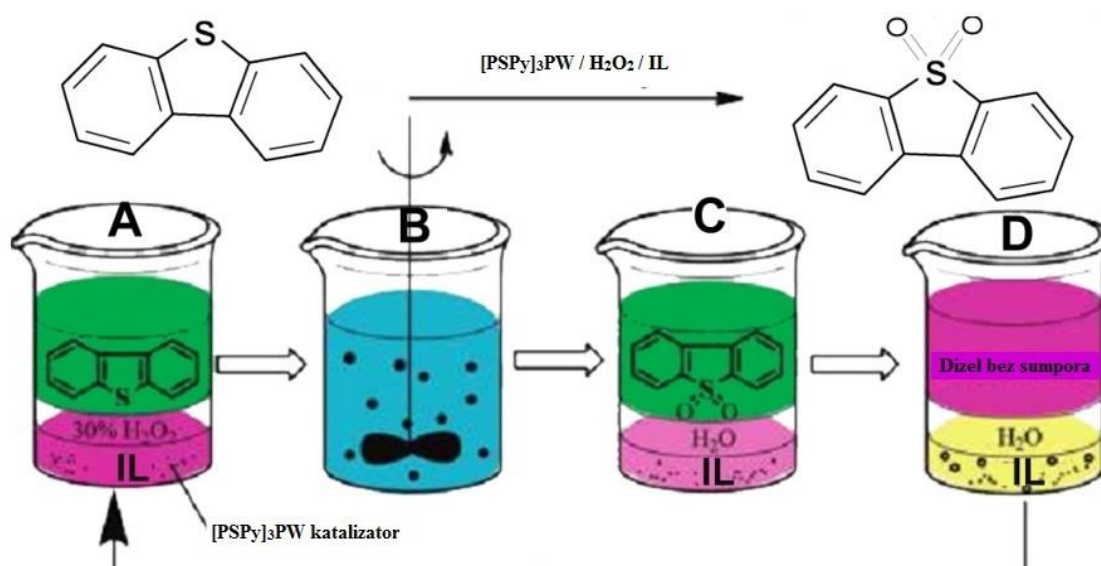
U ovom procesu učinkovitost uklanjanja DBT-a iznosi sjajnih 98,7 % što je daleko više od uklanjanja samo ekstrakcijom (16,5 %) ili katalitičkom oksidacijom (2,8 %). Ovakav sustav se može koristiti sedam puta uzastopno bez značajnijeg pada učinkovitosti. Mehanizam ovog procesa prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Mehanizam katalitičke oksidacije ekstrakcijom ionskim kapljevina uz katalizatore vanadijev oksid  $V_2O_5$  i  $H_2O_2$ <sup>8</sup>



Huang i suradnici istraživali su 2010. godine oksidacijsku desulfurizaciju uz kombinaciju dvije ionske kapljevine. Ionska kapljevine temeljena na heteropolianionu  $V_2O_5$  kao katalizatora čini sustav s kojim su radili.  $[PSPy]_3PW$  u ovom procesu djeluje i kao katalizator. Reaktivnost i učinkovitost uklanjanja sumporovih spojeva prati redoslijed od najreaktivnijeg do manje reaktivnijih:  $DBT > 4,6-DMDBT > BT$ . U ovom istraživanju proučavan je i utjecaj količine  $[PSPy]_4PW$  i  $H_2O_2$  na učinkovitost desulfurizacije, a također i ovisnost reakcijskog vremena o temperaturi. Pod optimalnim uvjetima učinkovitost uklanjanja DBT-a je iznosila 99,4 %. Nađeno je i da je učinkovitost uklanjanja 4,6-DMDBT također visokih 98,8 %. Ovakav sustav može se koristiti čak 9 puta zaredom bez značajnijeg gubitka učinkovitosti.<sup>8</sup> Shema ovog procesa prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4. Shema oksidacijske desulfurizacije ekstrakcijom ionskim kapljevinama  $[PSPy]_3PW$  i  $[omim]PF_6$  uz  $H_2O_2$  kao oksidans<sup>8</sup>

### 3.4 Oksidacijska desulfurizacija kvaternim-amonijskim ionskim kapljevinama

Ge i suradnici proučavali su 2011. godine u svome radu oksidacijsku desulfurizaciju ionskom kapljevinom sastavljenom od aniona  $[PW_{11}O_{39}]_7$  i kvaternog amonijskog kationa  $[C_{18}H_{37}(CH_3)_3N]^+$ , koja se nalazi u emulziji s hidrofobnom ionskom kapljevinom. Takav sustav djeluje kao amfifilni katalizator. U istraživanju nađeno je da takav sustav oksidira sumporove spojeve u dizelskom gorivu u odgovarajuće sulfone pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Naime, ovakav sustav može koristiti pet puta bez gubitka učinkovitosti.

Postigli su smanjenje udjela sumpora u dizelskom gorivu s 1236 mg kg<sup>-1</sup> na 65 mg kg<sup>-1</sup> korištenjem ovakvog emulzijskog sustava ionskih kapljevina.<sup>8</sup>

### **3.5 Oksidacijska desulfurizacija željezovim ionskim kapljevina**

Ionske kapljevine koje sadrže trovalentni željezov ion Fe<sup>III</sup> dobivaju se reakcijom bezvodnog željezova klorida FeCl<sub>3</sub> i imidazolijeva klorida. Koristili su ih Ko i suradnici 2008. godine za desulfurizaciju dizela koji sadržava znatne količine DBT-a. Primijećeno je da količina ekstrahiranog DBT-a raste s povećanjem molarnog omjera FeCl<sub>3</sub>/imidazolijev klorid. Također je primijećeno da učinkovitost ekstrakcije ovisi i o miješanim efektima Lewisove kiselosti i tečnosti ionskih kapljevina.

Li i suradnici su 2010. godine radili istraživanje s ionskim kapljevina tipa xEt<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> koje sadrže željezov klorid kao anion, pri temperaturi od 80 °C gdje x može biti 1,4; 1,5; 1,6; 1,7 ili 1,8 i predstavlja omjer kationa prema anionu koji ima koeficijent jedan. Ovakve ionske kapljevine pokazuju nisku viskoznost i sjajne mogućnosti da učinkovito uklone sumporove spojeve iz dizelskog goriva. Ionske kapljevine ovog tipa mogu biti korištene u 10 uzastopnih ciklusa bez opadanja učinkovitosti. U istraživanju je dobiveno da je najučinkovitija ionska kapljevina 1,6Et<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> dok je najmanje učinkovita 1,4 Et<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> učinkovitost ovisi o omjeru xEt<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub>/FeCl<sub>3</sub>. Pojednostavljeni rezultati ovog istraživanja prikazani su u tablici 3.2. Iz tablice 3.2. može se uočiti da je korištenjem 1,8Et<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> FeCl<sub>3</sub> u ODS procesu postignuta učinkovitost od 85,2 %, dok je korištenjem 1,4Et<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> FeCl<sub>3</sub> postignuta učinkovitost od 80,2 %.

Tablica 3.2. Učinkovitost ionskih kapljevina tipa xEt<sub>3</sub>NHCl<sub>3</sub> X=1,4–1,8 u desulfurizaciji<sup>8</sup>

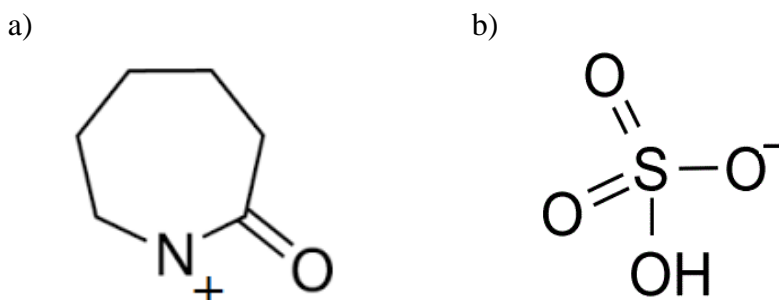
Ionska kapljevina	Učinkovitost uklanjanja sumpora / %
1,4Et <sub>3</sub> NHCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	80,2
1,5Et <sub>3</sub> NHCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	84,3
1,6Et <sub>3</sub> NHCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	87,6
1,7Et <sub>3</sub> NHCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	86,5
1,8Et <sub>3</sub> NHCl <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	85,2

### **3.6 Oksidacijska desulfurizacija amidnim ionskim kapljevina**

Istraživanje s ionskim kapljevina kojima je baza supstituirani amid proveli su 2015. godine. Radili su s ionskim kapljevina koje su sadržavale katione N,N-

dimetilformamid (DMF), N-N dimetilacetamid (DMAC), N-metil pirolidin (NMP), kaprolaktam (CPL) i N-metilkaprolaktam. Kiseline čiji su anioni bili baza ionskih kapljevina s kojima su radili su  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ionske kapljevine koje su testirali bile su:  $[\text{HDMF}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{HDMF}][\text{TFA}]$ ,  $[\text{HDMAC}][\text{TFA}]$ ,  $[\text{HNMP}][\text{TFA}]$ ,  $[\text{HCPL}][\text{TFA}]$ ,  $[\text{HCPL}][\text{NO}_3]$ ,  $[\text{HCPL}][\text{HSO}_4]$  i  $[\text{HNMC}][\text{TFA}]$ . Amidne ionske kapljevine u ovom su istraživanju imale ulogu otapala, ali i katalizatora tako da nije korišten dodatni katalizator. Istraživanje je provedeno pod istim uvjetima za sve ionske kapljevine. Istraživala se oksidacija BT-a i DBT-a. Najveću učinkovitost postigla je ionska kapljevina  $[\text{HCPL}][\text{TFA}]$ , temeljena na kaprolaktamskom kationu i trifluoracetatnom anionu.

Učinkovitost desulfurizacije ovom ionskom kapljevinom bila je nevjerojatnih 100 %, kako za BT tako i za DBT. Dakle, ovom ionskom kapljevinom postignuto je potpuno uklanjanje tih heterocikličkih sumporovih spojeva. Na slici 3.5 je prikaz strukture kationa i aniona koji grade  $[\text{HCPL}][\text{TFA}]$ , dok je u tablici 3.3. prikaz učinkovitosti uklanjanja BT-a i DBT-a iz dizela oksidacijskom desulfurizacijom različitim amidnim ionskim kapljevinama.<sup>9</sup>



Slika 3.5. Strukture: a) kaprolaktamnog kationa b) hidrosulfatnog aniona

Tablica 3.3. Učinkovitost uklanjanja BT i DBT-a amidnim ionskim kapljevinama<sup>9</sup>

Ionska kapljevina	Uklonjeni BT / %	Uklonjeni DBT / %
$[\text{HDMF}][\text{BF}_4]$	69,84	81,12
$[\text{HDMF}][\text{TFA}]$	80,12	99,21
$[\text{HDMAC}][\text{TFA}]$	86,53	99,29
$[\text{HNMP}][\text{TFA}]$	92,18	99,35
$[\text{HCPL}][\text{TFA}]$	100,00	100,00
$[\text{HCPL}][\text{NO}_3]$	94,52	99,57
$[\text{HCPL}][\text{HSO}_4]$	56,52	73,34
$[\text{HNMC}][\text{TFA}]$	93,12	99,43

### 3.7 Desulfurizacija ionskim kapljevina sa i bez oksidacijskog sredstva

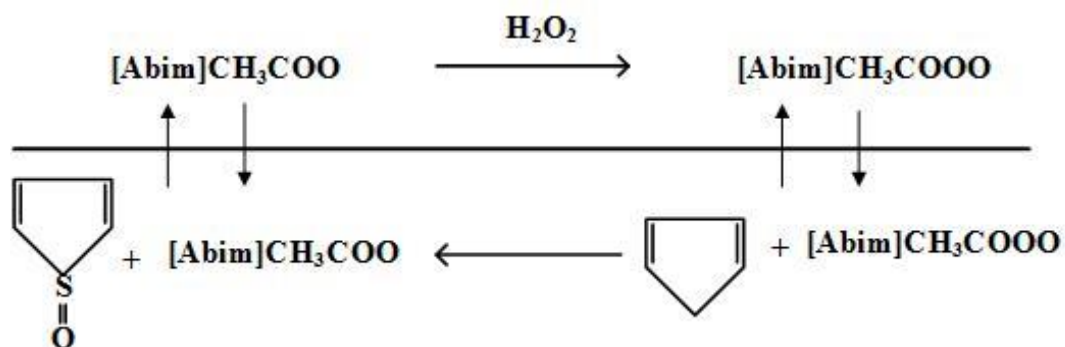
U eksperimentalnom istraživanju koje su proveli Linag i suradnici 2010. godine, korištene su četiri ionske kapljevine kojima je kationska baza bila benzoimidazol dok je anionska baza bila acetatni anion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . One su pentil-benzoimidazol acetat ( $[\text{Pnbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ), heksil-benzoimidazol acetat ( $[\text{Hxbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ), heptil-benzoimidazol acetat ( $[\text{Hpbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ) i oktil-benzoimidazol acetat ( $[\text{Otbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ). Pripravljene su uzorci dizelskog goriva u kojima je određen sadržaj sumpora od  $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ . Napravljene su dvije serije ispitivanja gdje je prva serija eksperimenata provedena uz samo ionsku kapljevinu koja je dodavana u uzorak dizela, u drugoj seriji eksperimenata u dizel su dodane i ionska kapljevina i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Utjecaj različitih reakcijskih sustava na desulfurizaciju dizela;  $\text{IK}_1$  -  $[\text{Pnbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{IK}_2$  -  $[\text{Hxbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{IK}_3$  -  $[\text{Hpbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{IK}_4$  -  $[\text{Otbim}]\text{CH}_3\text{COO}$ <sup>10</sup>

Sustav	Postotak uklonjenog sumpora / %			
	$\text{IK}_1$	$\text{IK}_2$	$\text{IK}_3$	$\text{IK}_4$
Ionska kapljevina i dizel	40,7	50,1	55,6	59,9
Ionska kapljevina, vodikov peroksid $\text{H}_2\text{O}_2$ i dizel	68,3	77,7	83,2	87,5

Iz rezultata ovog istraživanja vidimo da od četiri ionske kapljevine, u sustavu ionske kapljevine i dizela bez oksidansa,  $[\text{Otbim}]\text{CH}_3\text{COO}$  ima najbolju učinkovitost uklanjanja sumpora dok  $[\text{Pnbim}]\text{CH}_3\text{COO}$  ima najmanju učinkovitost. Također možemo primijetiti da učinak desulfurizacije raste s dužinom supstituirajućeg alkilnog lanca na kationu ionske kapljevine.

Mnogo bolji učinak ima sustav ionske kapljevine,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i dizela. Mehanizam ovakvog tipa oksidacijske desulfurizacije dizelskog goriva ionskim kapljevina sastoji se u tome da karboksilna skupina  $\text{COO}^-$  koja se nalazi u anionu ionske kapljevine reagira s vodikovim peroksidom  $\text{H}_2\text{O}_2$  dajući hiperoksid  $\text{COOO}^-$ . Kada sumporov spoj dođe u dodir s anionom ionske kapljevine, što se obično događa u uljnoj fazi, oksidira se pomoću hiperoksida u odgovarajući sulfon. Pošto sulfoni imaju veću polarnost, oni lakše prelaze u fazu ionske kapljevine te se pospešuje ekstrakcija. Prikaz ovog reakcijskog mehanizma na primjeru tiofena vidimo na slici 3.6.



Slika 3.6. Mehanizam oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevinama  $[Abim]CH_3COO$  (A-alkilni supstituent) uz oksidans  $H_2O_2$ <sup>10</sup>

Ionska kapljevinina  $[Otbim]CH_3COO$  ima najveći učinak desulfurizacije od 87,5 %. Razlika u učinkovitosti sa i bez oksidansa je otprilike 27,6 % za sve ionske kapljevine. Ovaj eksperiment pokazuje da je za duboku desulfurizaciju, odnosno desulfurizaciju gdje je potrebno drastično smanjiti maseni udio sumpora, nužan dodatak oksidansa te onda takav sustav daje visoku učinkovitost. Također, u eksperimentu je nađeno da veći volumni omjer ionske kapljevine i  $H_2O_2$  pospješuje duboku desulfurizaciju.<sup>10</sup>

### 3.8 Optimizacija parametara u procesu oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevinama

Slično istraživanje utjecaja procesnih parametara proveli su Linag i suradnici 2010 godine. Naime, provodili su optimizaciju procesnih parametara procesa oksidacijske desulfurizacije dizela ionskim kapljevinama. Istraživanje su provodili s ionskim kapljevinama na temelju benzoimidazolijevog kationa te acetatnog aniona. Kao oksidacijsko sredstvo koristili su  $H_2O_2$ . U istraživanju naglasak je bio na uklanjanju tiofena iz uzoraka n-heptana, a optimizaciju parametara procesa napravili su ortogonalnim testom  $L_{16}(4)^5$ . U ortogonalnome testu desulfurizacija se provodi pri raznim uvjetima, parametri se mijenjaju i dobivaju se različite kombinacije procesnih uvjeta. K-vrijednost pri testu predstavlja aritmetičku sredinu učinaka desulfurizacije postignutog s određenim parametrom. Dakle, ako vrijednost nekog procesnog parametra ima veću K-vrijednost znači da će se tom vrijednošću postići veća učinkovitost desulfurizacije. Uvjeti pod kojima su provodili procese prikazani su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Procesni uvjeti za ortogonalni test<sup>10</sup>

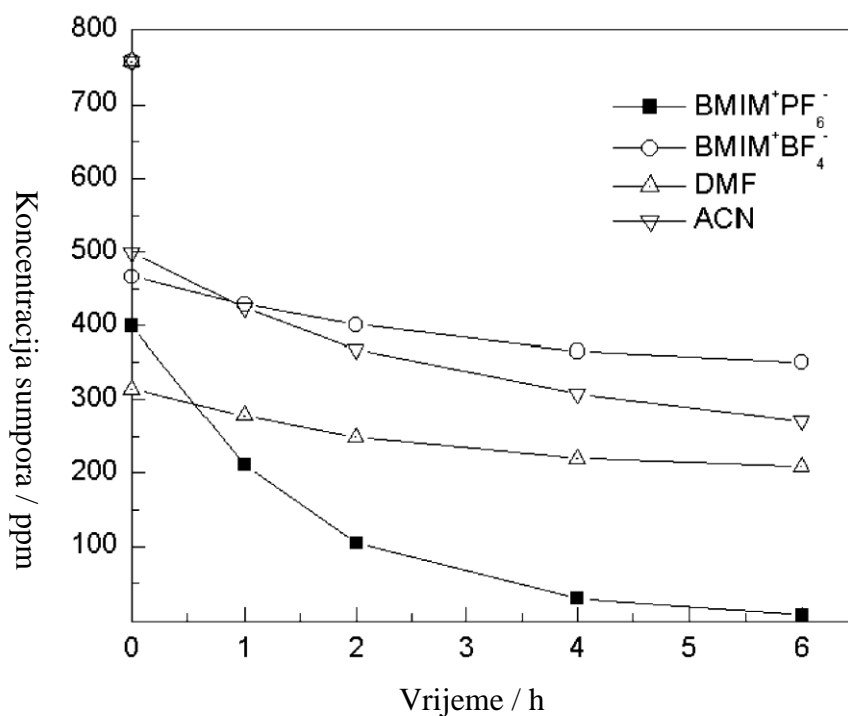
Temperatura / °C	Reakcijsko vrijeme / min	Simultano dodavanje dizela / ml	Broj atoma ugljika	Volumni omjer ionska kapljevina/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
40	30	5	5	0,9 : 1
50	80	10	6	1 : 1
60	130	15	7	1 : 1,1
70	180	20	8	1 : 1,2

Iz tablice 3.5. može se uočiti da je desulfurizacijski učinak veći kad se proces provodi pri višim temperaturama. Najveća učinkovitost postignuta je kod 70 °C, no postoji opasnost od termičkog raspada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ako temperatura prijeđe 70 °C. Što se reakcijskog vremena tiče, K vrijednost pada s porastom vremena, ali dolazi do obrata nakon što prođe otprilike 150 minuta. Uzrok porasta K vrijednosti poslije 150 minuta je u tome što tiofen prelazi u ugljikov monoksid CO, ugljikov dioksid CO<sub>2</sub> i sumporov dioksid SO<sub>2</sub>, što znatno pomiče ravnotežu pri ekstrakciji. Tako je najbolji učinak postignut upravo pri reakcijskom vremenu od 180 minuta. Dalje ako se povećavaju doze simultanog dodavanja dizela učinak desulfurizacije se smanjuje. Nađeno je da se najveća K-vrijednost postiže kod simultanog dodavanja dizela u količini 10 ml. Kao što vidimo u tablici 3.5. učinak desulfurizacije ovisi o duljini alkilnog lanca na kationu koji tvori ionsku kapljevinu. Ionska kapljevina [Otbim]CH<sub>3</sub>COO ima najduži alkilni lanac s 8 ugljikova atoma. Razlog tomu je što je alkilni lanac koji ima više ugljikovih atoma i više lipofilan pa je mogućnost da uđe u uljnu fazu veća što pospješuje oksidaciju. Iz ortogonalnog testa možemo još zaključiti da je sustav u kojem je volumni omjer ionske kapljevine i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 : 1,1 najpogodniji jer je njime dobivena najveća K-vrijednost. Optimalni uvjeti za proces oksidacijske desulfurizacije ionskim kapljevina temeljenim na benzoimidazolijevom kationu i acetatnom anionu uz oksidans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> su dakle: temperatura 70 °C, vrijeme reakcije od 180 minuta, simultano doziranje dizela u količinama od 10 ml, ionska kapljevina na temelju oktil-benzoimidazolijevog kationa i volumni omjer ionske kapljevine i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> upravo 1 : 1,1.<sup>10</sup>

### **3.9 Oksidacijska desulfurizacija ionskim kapljevina mješljivim i nemješljivim s vodom**

Istraživanje učinkovitosti ODS procesa s ionskim kapljevina koje su mješljive s vodom i onima koje to nisu su proveli Lo i suradnici 2003. godine gdje je početna koncentracija sumpora u istraživanim uzorcima dizela iznosila 758 mg kg<sup>-1</sup>, a ionske

kapljevine s kojima su radili bile su 1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorfosfat ([BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) i 1-butil-3-metilimidazolijev tetrafluorborat ([BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]). Također, u svom istraživanju koristili su i dva polarna organska otapala DMF te ACN. Rezultati koje su dobili vidljivi su na slici 3.7.



Slika 3.7. Sadržaj sumpora u ovisnosti o vremenu pri oksidacijskoj desulfurizaciji ionskim kapljevinama i polarnim organskim otapalima<sup>11</sup>

Sa slike 3.7 se može uočiti da je početni sadržaj sumpora prije oksidacije smanjen s početne koncentracije od 758 mg kg<sup>-1</sup> na nešto niže vrijednosti. Upravo ti rezultati predstavljaju djelotvornost ekstrakcije sumorovih spojeva s otapalima bez dodatka oksidansa. U ovom istraživanju, najveći ekstrakcijski učinak ima DMF, a nešto slabiji ionska kapljovina [BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. Ionskom kapljevinom [BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] smanjen je udio sumpora za 47 % njegove početne vrijednosti dok je s [BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] početni udio sumpora smanjen za tek 39 %. Dalje, količina sumpora se smanjuje u vremenu jer je u sustav dodan oksidans. Iz rezultata s [BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] krivulja koja pokazuje koncentraciju sumpora počinje opadati gotovo eksponencijalno te nakon 6 sati smanjuje se na vrlo malu koncentraciju sumpora. Količina sumpora uz ovakav sustav može se smanjiti i do 99 % početne vrijednosti. Kao što vidimo količina sumpora sporo opada čak i nakon 6 sati kada se koristi [BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] i polarna organska otapala. Kada se koriste navedena otapala stvara se dvofazni sustav u kojem postoji gornja uljna faza i donja faza otapala. Ovako loš desulfurizacijski učinak pripisujemo slaboj oksidaciji DBT-a koji je prisutan u dizelu. Naime, učinkovitost oksidacije DBT-a ovisi o

količini oksidansa, ali isto tako i o količini vode. Pošto su ova otapala polarna kao i [BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], ona mogu privlačiti vodu iz vodene otopine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U toj vodenoj okolini otežana je oksidacija DBT-a i učinkovitost desulfurizacije slabi. Za razliku od toga, [BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] tvori trofazni sistem koji se opet sastoji od uljne faze na vrhu i faze ionske kapljevine na dnu te vodene faze u sredini. Vodena faza u sredini stvara se jer faza ionske kapljevine nije mješljiva s vodom. Zbog puno manjeg sadržaja vode u [BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] oksidacija DBT-a nije otežana te se u vremenu postiže odlična desulfurizacija.<sup>11</sup>

### **3.10 Učinkovitost ionskih kapljevinama pri korištenju u više ciklusa**

Liang i suradnici proveli su istraživanje s ionskim kapljevinama o padu učinkovitosti nakon više uzastopnih ciklusa desulfurizacije. Radi se o ionskim kapljevinama na bazi benzoimidazolijevog kationa i acetatnog aniona. Maksimalna učinkovitost, dobivena pod optimalnim uvjetima iznosi 87,5 % za uklanjanje tiofena iz n-heptana. Nakon što se napravi prvi ciklus desulfurizacije ionska kapljevinama se mora regenerirati višestupnjevatom ekstrakcijom u diklormetanu, nakon višestupnjevite ekstrakcije diklormetan se uklanja u rotacijskom isparivaču pod vakuumom. Tablica 3.6. prikazuje učinkovitost oksidacijske desulfurizacije s regeneriranim ionskim kapljevinama.

Tablica 3.6. Učinkovitost oksidacijske desulfurizacije s regeneriranim ionskim kapljevinama<sup>10</sup>

Broj ciklusa	0	1	2	3	4	5	6
Učinkovitost desulfurizacije / %	87,5	87,2	86,6	86,5	86,2	85,6	79,9

Vidimo da učinkovitost beznačajno opada do petog ciklusa. Nakon petog ciklusa vidimo znatan pad učinkovitosti ionske kapljevine od čak 5,7 %. Dakle, nakon petog ciklusa ionska kapljevinama više nije upotrebljiva i trebala bi se mjenjati.<sup>10</sup>



#### **4. ZAKLJUČAK**

Ionske kapljevine pružaju mnoge mogućnosti u suvremenom kemijskom inženjerstvu te u industriji dakako. Danas, moguće je pripremiti oko  $10^{18}$  strukturno različitih ionskih kapljevina što zapravo otvara mogućnost dizajniranja otapala, odnosno modifikacije strukture otapala kako bi se dobila željena fizikalna i kemijska svojstva. U odnosu na klasična organska otapala ionske kapljevine su nezapaljive, nehalapljive, ekološki prihvatljive, dobra otapala te multifunkcionalne. Prednost je ionskih kapljevina što bolje otapaju sumporove spojeve nego ugljikovodične komponente dizela pa predstavljaju dobra otapala za ekstrakciju. Također, otapaju sumporove spojeve bolje nego klasična organska otapala poput toluena. Danas je najzastupljenija primjena ionskih kapljevina 2. generacije upravo zbog njihove iznimne kemijske i toplinske stabilnosti.

Jedan od problema u svezi s ionskim kapljevina jest njihovo označavanje. Iako se mogu označavati IUPAC-ovom nomenklaturom, takav način označavanja je vrlo dug i nepraktičan, a u literaturi se koriste kratice koje su često nedosljedne i koristi se više kratica za jedan te isti spoj. Trebalo bi se ići ka tome da se uvede standardizirana nomenklatura za ionske kapljevine jer bi to olakšalo komunikaciju inženjerima. Također, ionske kapljevine iziskuju velike troškove nabave. Ako bi se radilo na sve većoj upotrebi ionskih kapljevina moguće je da bi se njihova cijena smanjila zbog konkurencije proizvođača.

Od sumporovih spojeva u dizelskom gorivu teže se uklanjaju složeniji spojevi poput DBT-a i BT-a te je također nađeno da se oni aromatski sumporovi spojevi koji imaju alkilne supstituente, još teže uklanjaju jer su prisutne i steričke smetnje.

Što se tiče N-alkil piridinijevih ionskih kapljevina s tetrafluorboratnim anionom najveća učinkovitost uklanjanja sumpora iz dizelskog goriva ekstrakcijom postignuta je ionskom kapljevina s najdužim alkilnim lancem 1-oktil-3-metilpiridinijev tetrafluorboratom ( $[C_8 Mpy][BF_4]$ ). Općenito, možemo reći da se bolja učinkovitost postiže dužim alkilnim supstuentima na kationu ionske kapljevine. Od N-alkilnih piridinijevih ionskih kapljevina s nitratnim anionom najveću učinkovitost od 45,5 % pokazuje N-etil-piridinijev tetrafluorborat  $[BPy]BF_4$ .

Kod ionskih kapljevina s imidazolijskim kationom postignuta je izvrsna učinkovitost uklanjanja DBT-a, sa sustavom koji se sastoji od vanadijeva oksida  $V_2O_5$ ,  $H_2O_2$  i ionske kapljevine 1-butil-3-metilimidazolijskog tetrafluorborata ( $[Bmim]BF_4$ ), od 98,7 %. Ionskom kapljevina  $[PSPy]_3PW$  u  $[omim]PF_6$  i vodikovim peroksidom  $H_2O_2$  postignuta je učinkovitost uklanjanja DBT-a od 99,4 %.

S emulzijom kvaternih amonijevih ionskih kapljevina postignuta je učinkovitost od 94,74 %, dok je najučinkovitija željezova ionska kapljevina  $1,6Et_3NHCl_3$   $FeCl_3$  s učinkovitošću od 87,6 %.

U istraživanju s amidnim ionskim kapljevinama postignuto je gotovo potpuno uklanjanje sumporovih spojeva BT-a i DBT-a. Takav rezultat dobiven je ionskom kapljevinom [HCPL][TFA], temeljenom na kaprolaktamskom kationu i trifluoracetatnom anionu. Ovo je ionska kapljevina koja je dosada najučinkovitija pri uklanjanju sumporovih spojeva.

Što se tiče parametara procesa ODS-a, proces je bolje provoditi pri višim temperaturama, optimalno bi bilo pri oko 70 °C. Optimalno vrijeme provođenja procesa jest 180 minuta i tada se postiže najveća učinkovitost. Dalje, omjer ionske kapljevine i oksidansa trebao bi biti 1 : 1,1 za što veću učinkovitost. Također se preporuča duži alkilni supstituent na kationu ionske kapljevine, optimalno s 8 ugljikovih atoma. Također učinak se može povećati simultanim doziranjem dizela u količinama od 10 ml.

Razlika u učinkovitosti desulfurizacije sa i bez oksidansa je otprilike 27,6 %. Bolju učinkovitost imaju ionske kapljevine koje nisu mješljive s vodom, odnosno nemaju izraženu polarnost. Ionske kapljevine mogu se koristiti u 5 uzastopnih ciklusa nakon čega počinje pad učinkovitosti te je potrebno provesti adekvatnu regeneraciju.

## **5. POPIS OZNAKA:**

4,6-DMDBT - 4,6-dimetildibenzotiofen

ACN – acetonitril

ADS – adsorpcijska desulfurizacija

BDS – biodesulfurizacija

BT – benzotiofen

C<sub>5</sub> – ugljikovodični lanac koji sadrži 5 ugljikovih atoma

C<sub>10</sub> – ugljikovodični lanac koji sadrži 10 ugljikovih atoma

C<sub>15</sub> – ugljikovodični lanac koji sadrži 15 ugljikovih atoma

C<sub>25</sub> – ugljikovodični lanac koji sadrži 25 ugljikova atoma

DBT – dibenzotiofen

DMF – dimetilformamid

EDS – ekstrakcijska desulfurizacija

EPA - engl. "U.S.Environmental Protection Agency"

EU – Europska unija

HDS - hidrodiesulfurizacija

IL – ionska kapljevina iz engl. „ionic liquid“

IUPAC - engl. International Union of Pure and Applied Chemistry- Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

LSD - engl. low sulfur diesel

mg kg<sup>-1</sup> – miligram po kilogramu

NMP – N-metil-2-pirolidon

OB – oktanski broj

ODS – oksidacijska desulfurizacija

PCT – katalizatori faznog prijelaza; engl. phase-transfer catalysts

ppm – engl. „parts per million“ ; jedinica identična mg kg<sup>-1</sup> (miligram po kilogramu)

TS – tiofen

ULSD - engl. ultra-low sulfur diesel

## **6. POPIS LITERATURE:**

1. URL: <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/nafta/438-kvaliteta-dizelskih-goriva-en-591> (pristup 15.kolovoza 2016.)
2. Sander, A., Ionske kapljevine u službi zelene kemije, *Polimeri* **33** (2012) 127-129.
3. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nafta> (pristup 20.srpnja 2016.)
4. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, 2011., str. 49-157.
5. URL: <https://www.ceneje.si/Izdelek/3076809/dom-in-vrt/gradbenistvo-montaza/elektro-material/posoda-za-destilacijo-etericnega-olja> (pristup 25.srpnja 2016.)
6. Bubalo, C. M., Ionske kapljevine–razvoj i izazovi industrijske primjene, *Kem. Ind.*, **63** (2014) 163-171.
7. Bhutto, A.W., Abro, R., Gao, S., Abbas, T., Chen, X., Yu, G., Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids : A review, *J.Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **62** (2016) 84-97.
8. Kowsari, E., Recent advances in the science and technology of desulfurization of diesel fuel using ionic liquids, u: Kadokawa J., *Ionic liquids – new aspects for the future, Ionic Liquids - New Aspects for the Future, Rijeka, InTech*, **11** (2013) 277-298.
9. Jiang, B., Yang, H., Zhang, L., Zhang, R., Sun, Y., Huang, Y., Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide–based ionic liquids, *Chem. Eng. Journal.*, **283** (2016) 89-96.
10. Liang, W., Zhang, S., Li, H., Zhang, G., Oxidative desulfurization of simulated gasoline catalyzed by acetic acid – based ionic liquids at room temperature, *Fuel Process. Technol.*, **109** (2013) 27-31.
11. Lo, W., Yang, H., Wei, G., One–pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids, *Green Chem.*, **5** (2003) 639-642.

## **7. ŽIVOTOPIS:**

Rođen sam 27. studenog 1993. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završio sam 2005. godine u Lučkom. IX. Gimnaziju u Zagrebu završio sam 2011. godine. Iste godine sam upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer primijenjena kemija. Stručnu praksu odradio sam u INA d.d., Sektor istraživanja i razvoja u razdoblju od 1. do 30. srpnja 2016 godine. Studentsko radno iskustvo stekao sam u Kaufland K.D., Subrosa d.o.o., Iskon internet d.d., te davanjem instrukcija iz kemije za srednje škole i fakultete. Također posjedujem diplomu za računalni matematički program Geogebra.