Analiza parametara za industrijsku primjenu procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije

Zovko, Romana

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:149:191511

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Romana Zovko

Z A V R Š N I R A D

Zagreb, lipanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Romana Zovko

Analiza parametara za industrijsku primjenu procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr.sc. Katica Sertić-Bionda
prof. dr.sc. Sanja Papić
izv. prof. dr.sc. Vanja Kosar

Zagreb, lipanj 2016.

SAŽETAK:

Uz prirodni plin i vodu, nafta će još dugo vremena biti jedan od glavnih izvora energije. Danas nafta i njeni derivati čine oko 37 % ukupne svjetske potrošnje energije. Izgaranjem goriva sumporovi spojevi, koji su uvijek nazočni u nafti i njenim proizvodima, pretvaraju se u sumporne okside koji u doticaju s vodom iz zraka stvaraju ekološki vrlo štetne kisele kiše, te čestice sulfata koje mogu uzrokovati dišne probleme. Dakle, smanjenje sumpornih spojeva u nafti poboljšat će javno zdravlje ove, a i buduće generacije. Iz tog razloga, doneseni su pooštreni propisi koji nalažu proizvodnju goriva s ultra niskim sadržajem sumpora (ULSD), manje od 10 μg/g u Europi, što zahtjeva duboku desulfurizaciju. Proces hidrodesulfurizacije (HDS) koji se najviše koristio u industriji ima visoke operativne troškove i nije učinkovit za uklanjanje složenih sumpornih spojeva, pa suvremena naftno-prerađivačka industrija nastoji pronaći učinkovitiji proces desulfurizacije goriva koji će zadovoljiti nove strože propise. U tu su svrhu provedena brojna istraživanja, a kao najbolje rješenje nameće se modificirani proces oksidacijske desulfurizacije (ODS), tzv. Ultrazvukom potpomognuti proces oksidacijske desulfurizacije (UAOD). Mehanizam tog procesa, moguća primjena u industriji i ekonomska analiza (CBA analiza) opisani su ovim radom.

Ključne riječi: analiza rizika, CBA analiza, dizelsko gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora, Sulphco UAOD proces, ultrazvukom potpomognut proces oksidacijske desulfurizacije

ABSTRACT:

Besides natural gas and water, petroleum is going to be one of the main sources of energy for a long time to come. Nowadays, petroleum and its derivative products provide approximately 37 % of the world's energy consumption. During the combustion of fuel the sulfur compounds, which are always present in petroleum and its products, convert to sulfur oxides which in contact with water from the air create ecologically very damaging acid rains and also suspended sulphate particles which can induce respiratory problems. Thus, the reduction of sulfur compounds in the oil will improve the public health of this and future generations. For this reason stricter regulations, which require the production of ultra low sulphur diesel (ULSD), have been adopted, less than 10 μg/g in Europe, which demands developement of a process for deep desulfurization. The process of hydrodesulfurization (HDS), which has been the most used in the industry, has high operating costs and is not effective for the removal of complex sulfur compounds, therefore the modern oil-processing industry seeks to find a more efficient process of fuel desulphurisation to meet the new stricter regulations. For this purpose, numerous studies have been conducted, but the best solution is imposed by the modified process of oxidative desulfurization (ODS), the so-called Ultrasound assisted oxidative desulfurization process (UAOD). The mechanism of this process, its potential industrial aplication and economic analysis are described in the following the Bachelor's thesis.

Key words: costebenefit analysis, risk analysis, Sulphco UAOD process, ultra low sulphur diesel, ultrasound-assisted oxidative desulfurization

SADRŽAJ:

1. UVOD: 1
1.1. Hidrodesulfurizacija 4
1.2. Oksidacijska desulfurizacija 5
1.3. UAOD proces 8
2. MEHANIZAM UAOD PROCESA 9
2.1. Uloga ultrazvuka 9
2.1.1. Fizikalne osnove ultrazvuka 10
2.1.2. Ultrazvučna kemija 10
2.1.3. Akustična kavitacija 11
2.2. Utjecaj frekvencije i snage ultrazvuka na UAOD proces 14
2.3. Utjecaj temperature i vremena reakcije 16
3. OKSIDACIJSKI SUSTAV 18
3.1. Uloga ekstrakcijskog i adsorpcijskog sredstva 21
3.2. Uloga katalizatora 24
3.2.1. Katalizatori za fazni prijelaz 26
3.2.2. Upotreba ionskih kapljevina 29
3.3. Uloga oksidansa 31
3.3.1. Vodikov peroksid 31
3.3.2. Anioni superoksida 32
3.3.3. Tert-butil hidroperoksid (TBHP) 33
4. PRIMJENA UAOD PROCESA U INDUSTRIJI 34
4.1. Sulphcov UAOD proces 35
5. PRIMJENA UAOD PROCESA KOD RECIKLAŽE ČVRSTOG OTPADA I NJEGOVA EKONOMSKA ANALIZA 37
5.1. CBA- analiza 39
5.1.1. Karakterizacija pirolitičkog ulja 45
5.1.2. Analiza kvalitete desulfuriziranog pirolitičkog ulja 46
5.2. Analiza rizika 48
6. ZAKLJUČAK 50
7. POPIS SIMBOLA 51
8. LITERATURA 53
9. ŽIVOTOPIS 55

1.UVOD:

Nafta je otkrivena prije nekoliko tisuća godina i od industrijske revolucije se koristi kao gorivo u području kopnenog, zračnog i pomorskog transporta ili kao sirovina za petrokemijsku industriju (proizvodnja temeljena na naftnim i prerađevinama prirodnog plina koja se ne koriste kao goriva ili maziva).[1,2] Ona je neobnovljivo, fosilno gorivo i prema tome ograničene dostupnosti. Po nekim prognozama s početka prošlog stoljeća nafte je već odavno trebalo nestati. Upravo suprotno, svjedoci smo otkrića novih zaliha nafte. Naime, nafta, uz prirodni plin i vodu, će još dugo vremena biti jedan od glavnih izvora energije i to otkrivanjem novih izvora, otkrivanjem novih postupaka vađenja iz postojećih izvora i poboljšanim procesima prerade.[2] Danas nafta i njeni derivati čine oko 37 % ukupne svjetske potrošnje energije, od toga se 90% koristi za transport. Današnja svjetska potrošnja goriva iznosi 85 milijuna barela sirove nafte dnevno, a očekuje se da će se potrošnja sirove nafte do 2025. godine popeti na 123 milijuna barela sirove nafte dnevno.[1]

Nafta je kapljevita do polučvrsta prirodna tvar sastavljena pretežito od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u vrlo malim udjelima teške metale. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje. Prosječni elementarni sastav nafte prema masenom udjelu dan je u tablici 1.[3]

Tablica1. elementarni sastav nafte[3]

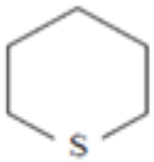
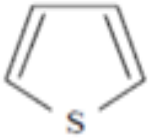
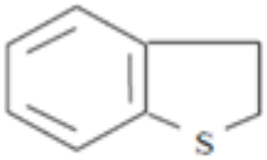
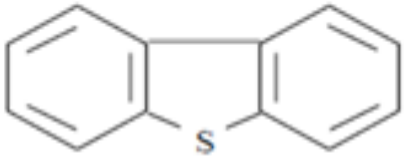
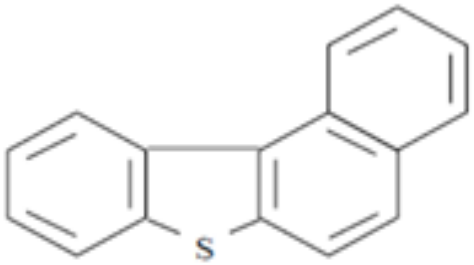
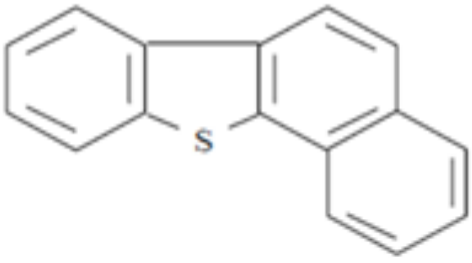
Sastojak	Maseni udio, %	Maksimalni maseni udio, %
Ugljik	84-87	/
Vodik	11,0-14,0	/
Sumpor	0,1-3,0	7
Dušik	0,1-0,6	3
Kisik	0,1-0,6	2
Teški metali (oko 40 elemenata V,Ni,Cr,Fe,Al,Si,Ca,Mg,K...)	0,01-0,03	/

Kao što vidimo iz tablice 1, sumporovi spojevi nazočni su u nafti u masenim udjelima od 0,1-3 % sumpora,a u iznimnim slučajevima i više, kao naprimjer u nafti Elzel (Njemačka), u kojoj ima 9,6 % sumpora, pa se gotovo u potpunosti sastoji od sumporovih spojeva. Zato i manje količine sumpora, iskazane kao udjel elementarnog sumpora, predstavljaju veliki sadržaj njegovih spojeva. Tako je određeno da nafte s masenim udjelom od 5% sumpora, sadrže oko 50% sumporovih spojeva. Bez obzira na njihov udjel, sumporovi spojevi su uvijek nazočni u nafti i njenim proizvodima, a do danas je identificirano više od 200 sumporovih spojeva u nafti. Navedeni spojevi su nepoželjni jer su katalitički otrovni i vrlo korozivni u brojnim procesima preradbe nafte, a izgaranjem stvaraju ekološki vrlo štetne kisele plinove.[3] Naime, dok gorivo sagorijeva sumporovi spojevi se pretvaraju u sumporne okside (SO_x) i lebdeće čestice sulfata koji ugrožavaju zdravlje ljudi i uzrokuju nastanak kiselih kiša u doticaju s vodom iz zraka.[4] Važno je napomenuti da nastali štetni plinovi mogu putovati tisućama kilometara prije nego se pretvore u kiseline i padnu na tlo te zbog toga predstavljaju problem na globalnoj razini.[5]

Dakle, sumporovi spojevi ili točnije organski spojevi sumpora (engl. *Organic Sulfur Compounds*, OSC) su glavni onečiščivaći naftnih goriva.[1] Akumulacija sumporovog dioksida u atmosferi uzrokuje stvaranje kiselih kiša, a čestice sulfata mogu uzrokovati dišne probleme. Naime, astma i kratkoća daha povezani su s visokim koncentracijama SO_2 u atmosferi, pa će smanjenje OSC spojeva u nafti poboljšati javno zdravlje ove, a i buduće generacije. Naime, prema podatcima Svjetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organisation*, WHO), onečišćenje zraka je temeljni uzrok smrti dva milijuna ljudi diljem svijeta (WHO, 2006).[6]

Tri glavne vrste OSC spojeva su tioli ili tzv.merkaptani (R-SH), sulfidi (RS-R ') i tiofeni od kojih su strukture prikazane u tablici 2.[1]

Tablica 2. Strukturne formule glavnih OSC spojeva[1]

Tioli	RSH
Sulfidi	RSR'
Ciklički sulfidi (tiocikli)	
Tiofen (T)	
Benzotiofen (BT)	
Dibenzotiofen (DBT)	
Naftobenzotiofen	 

Zbog iznimne važnosti za zaštitu okoliša, od 2005. godine novi stroži propisi ograničili su razinu sumpora u dizelskom gorivu na manje od 1 μg/g u Europi i na manje od 15 μg/g u SAD-u.[5] Proizvodnja takvog goriva s ultra niskim sadržajem sumpora (engl. *ultra low sulphur diesel*, ULSD) zahtijeva duboku desulfurizaciju.[4] Osim toga, kvaliteta nekadašnje nafte bila je mnogo bolja od današnje ili buduće (niži sadržaj sumpora i manja gustoća). A budući da je naftu s visokim udjelom sumporovih spojeva teže preraditi i dobiti proizvode s vrlo malim sadržajem tih spojeva (sumpora), takvu naftu bilo je lakše i jeftinije prerađivati.[3,7] Iz tih razloga, razvijeni su mnogi procesi za izdvajanje sumporovih spojeva iz naftnih goriva kao što su: hidrodesulfurizacija (engl. *Hydrodesulfurization*, HDS), oksidacijska desulfurizacija (engl. *Oxidative Desulfurization*, ODS), bio-desulfurizacija (engl. *Biodesulfurization*, BDS), ekstrakcija tekuće-tekuće (engl. *Liquid-liquid Extraction*) i adsorpcijska desulfurizacija (engl. *Adsorptive Desulfurization*, ADS).[1]

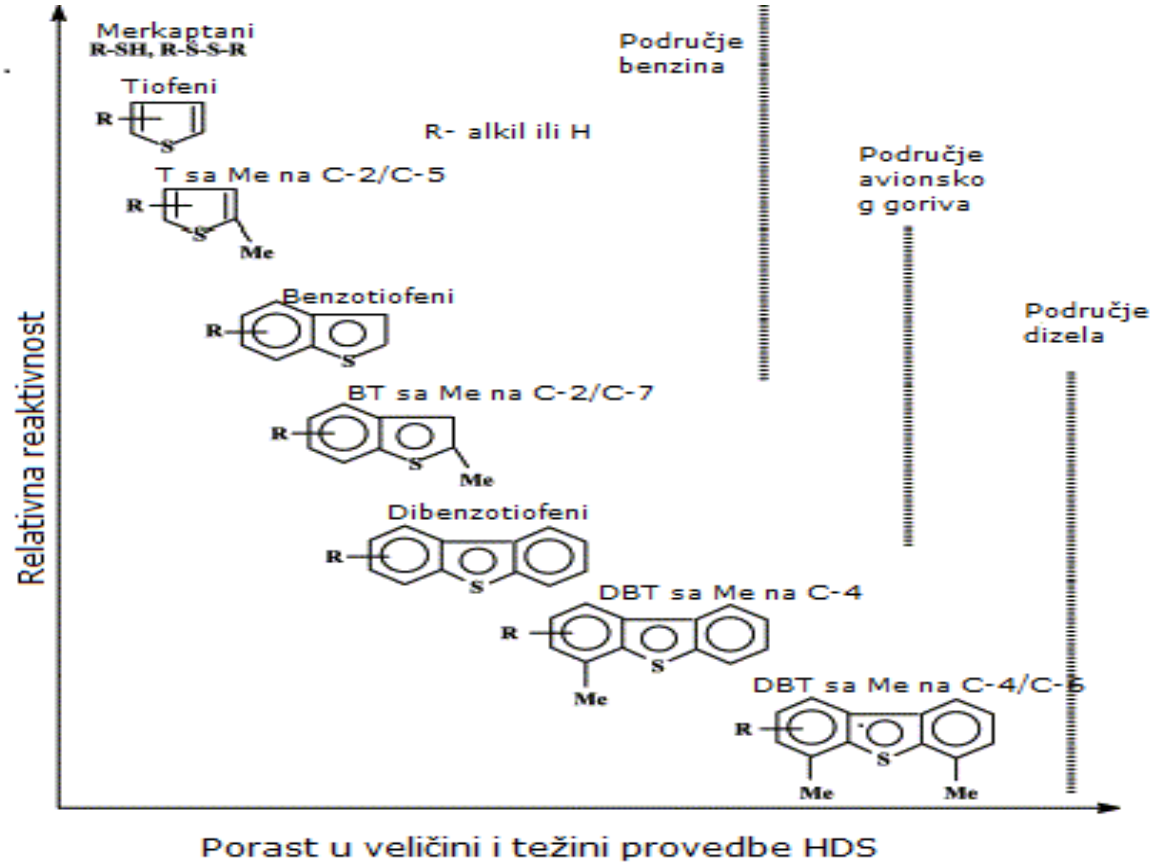
1.1. Hidrodesulfurizacija

Hidrodesulfurizacija (HDS) je reakcijski proces uklanjanja sumporovih spojeva u kojem nastaju novi plinoviti i čvrsti sumporovi spojevi, a ugljikovodični dio se obnavlja i ostaje u naftnim frakcijama.[5] Katalitičkom hidrogenolizom prekida se C-S kemijska veza i formira C-H i H_2S. Naftne sirovine i vodik cirkuliraju u reaktoru pri visokoj temperaturi (od 290 ºC do 455 ºC) i visokom tlaku uz prisutnost metalnog katalizatora, npr kobalt molibdena (CoMo/ Al_2O_3) ili nikal molibdena (NiMo/ Al_2O_3) legure. Kemijske jednadžbe 1. i 2. prikazuju reakcije merkaptana i sulfida u HDS postupku.[1]

$$\text{R-SH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{CoMo/Al2O3}} \text{RH} + \text{H}_2\text{S} \qquad (1)$$

$$\text{RS-R'} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{CoMo/ Al2O3}} \text{RH} + \text{R'H} + \text{H}_2\text{S} \qquad (2)$$

Od navedenih procesa, HDS je trenutno najčešći industrijski postupak za uklanjanje sumpora iz naftnih frakcija unatoč nedostatcima kao što su značajna potrošnja vodika, oštri uvjeti rada pri dubokoj desulfurizaciji, poput visokih temperatura i tlakova te uporaba katalizatora visoke aktivnosti i reaktora posebne izvedbe. Također, konvencionalan proces hidrodesulfurizacije učinkovit je za uklanjanje merkaptana, tioetera, sulfida i disulfida, ali znatno manje za uklanjanje tiofenskih spojeva sumpora (benzotiofena, dibenzotiofena, 4,6 dimetildibenzotiofena- 4,6 DMDBT).[1,8]

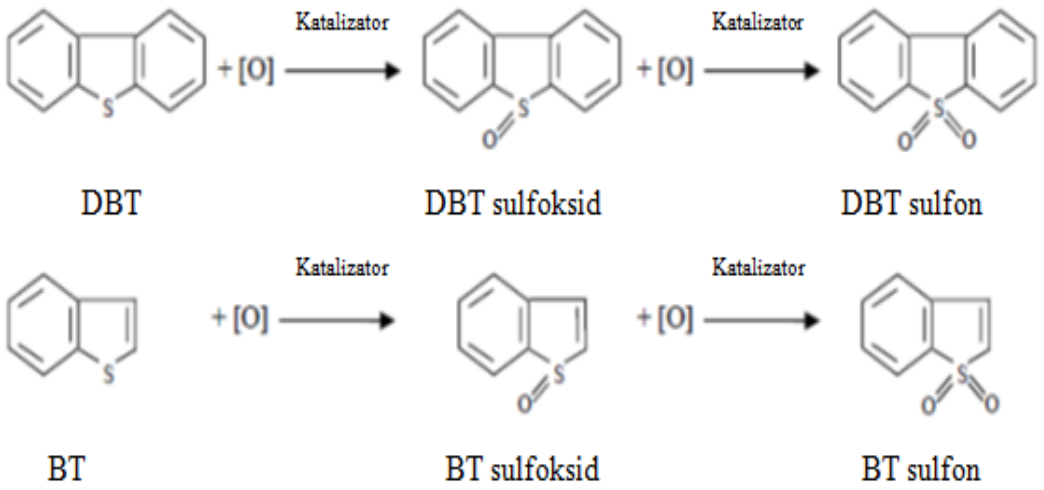


Slika 1. Prikaz reaktivnosti sumporovih spojeva prema obliku molekula i težini provedbe HDS procesa[9]

S obzirom na to da HDS postupak više nije adekvatan za proizvodnju goriva s ultra niskim sadržajem sumpora javila se potreba za razvijanjem naprednijih procesa desulfurizacije od kojih je najveću pozornost privukao proces oksidacijske desulfurizacije (ODS).[1]

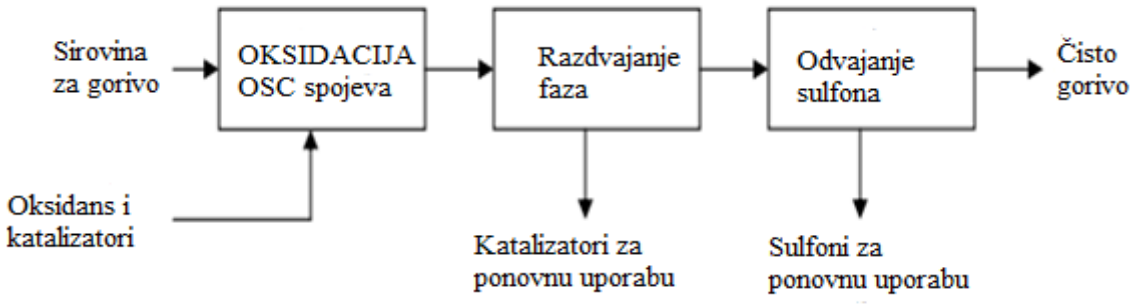
1.2. Oksidacijska desulfurizacija

Oksidacijska desulfurizacija (ODS) je proces u kojem se sumporovi spojevi poput dibenzotiofena (DBT) oksidiraju uz odgovarajući oksidans do sulfoksida i sulfona[8] (slika 2), a nastali sulfoksidi i sulfoni su polarni pa se mogu lako ukloniti ekstrakcijom ili adsorpcijom.[10]



Slika 2. Reakcije DBT i BT u ODS procesu[1]

Shema opisanog procesa prikazana je na slici 3.[1], iz koje vidimo da se u prvom koraku sirovini dodaju oksidans i katalizator za oksidaciju OSC spoja, zatim prema reakcijskoj shemi procesa slijedi razdvajanje faza, pri čemu se odvaja katalizator za ponovnu uporabu. U konačnici, kao produkt oksidacije, odvajaju se nastali sulfoni koji se također mogu ponovno upotrijebiti u drugim procesima, te kao proizvod dobiva se čisto gorivo.



Slika 3. Opća shema procesa ODS[1]

Osim sposobnosti pretvaranja (oksidiranja) tiofenskih spojeva u sulfokside i sulfone, ODS proces ima i neke druge prednosti u odnosu na klasični HDS. To su blagi reakcijski uvjeti, atmosferski tlak i provedba procesa pri temperaturama do 100 °C, uz veću reaktivnost aromatskih spojeva i činjenicu da se u ovim procesima ne koristi vodik. Nedostatci ODS procesa uglavnom su vezani uz probleme obrade nastalog sulfonskog otpada, porast u troškovima procesa s porastom sadržaja sumpora u sirovini radi veće potrošnje oksidansa, kao

i gubitak prinosa desulfuriziranog goriva kada se kao separacijski proces primjenjuje ekstrakcija. U cilju povećanja brzine reakcije i ukupne izmiješanosti reakcijskog sustava provedena su brojna istraživanja u kojima se koriste različiti ODS sustavi katalizator/oksidans.[8] (tablica 3.)

Tablica 3. Literaturni pregled procesa oksidacijske desulfurizacije s različitim oksidacijskim sredstvima, katalizatorima i procesnim uvjetima [8]

Autor	Modelna otopina	Oksidacijsko sredstvo	Katalizator	Separacija	Radni uvjeti		
					T/C	t/min	X/%
Zannikos et al.	Plinsko ulje	H_2O_2	CH_3COOH	ekstrakcija	90	30	90
L. Zhi-Feng et al.	Dizelsko gorivo	H_2O_2	$(CH_3CO)_2O$	ekstrakcija	80	120	95
Y. Xiuging et al.	Lako plinsko ulje	H_2O_2	HCOOH	/	60	40	96
British Petroleum	Dizelsko gorivo	H_2O_2	Volframo-fosforna kiselina	/	/	/	/
G. Gutierrez et al.	Dizelsko gorivo	H_2O_2	Mo/y-Al_2O_3	/	60	/	97
Kong et al.	Benzin	H_2O_2	Ag/TS-1 (0,06 mas. %)	/	/	240	86
Lyondell Chemicals	Dizelsko gorivo	TBHP	/	ekstrakcija	/	/	/
Unipure	Dizelsko gorivo	H_2O_2	HCOOH	adsorpcija	<120	/	98
SulphCo Inc	Dizelsko gorivo	H_2O_2	Volframo-fosforna kiselina	/	80	1	80-98

U tim se radovima kao oksidacijsko sredstvo najčešće koristi vodikov peroksid (H_2O_2) jer je ekološki najprihvatljiviji. On se obično koristi u prisustvu katalizatora kao što je octena kiselina (CH_3COOH), mravlja kiselina (HCOOH), polioksometalati (Keggin strukture, npr. fosfovolframova kiselina - $H_3PW_{12}O_{40}$), kalijev superoksid (KO_2) i krute baze. Međutim, njihova upotreba u visokim koncentracijama narušava sigurnost rada i kvalitetu goriva. Pa iako je ODS proces učinkovita i obećavajuća metoda, još uvijek treba raditi na poboljšanju sigurnosti i ekonomičnosti procesa.[10]

1.3. UAOD proces

Ultrazvukom potpomognut proces oksidacijske desulfurizacije (engl. *Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process*, UAOD) jedan je od najperspektivnijih ODS procesa koji omogućava oksidaciju više od 95 % organskog sumpora u kratkom vremenskom razdoblju i pri blagim uvjetima. Naime, za uspješnu oksidaciju sumpornih spojeva potrebna je dobra disperzija između dvije faze (vodene i organske). A u tu se svrhu, u posljednje vrijeme, koriste ultrazvučni valovi koji uzrokuju stvaranje fine emulzije i time povećavaju učinkovitost reakcije. Modificirani UAOD proces, koji primjenjuje ionske kapljevine, omogućava desulfurizaciju raznih dizelskih goriva čija je učinkovitost veća i od 98% te zadovoljava standarde za proizvodnju ULSD.[1]

Parametri koji utječu na učinkovitost UAOD procesa su snaga i frekvencija ultrazvuka, oksidansi, katalizatori, sredstva za međufazni prijenos, vrijeme reakcije, uvjeti i adsorbent.[11]

2. MEHANIZAM UAOD PROCESA

2.1. Uloga ultrazvuka

Kod UAOD procesa postoje dvije nemješljive faze, te se reakcija odvija na granici faza.[1] Sumporni spojevi mogu se pojaviti na granici ili unutar faze otapala i da bi se oksidirali mora se postići dobra disperzija između granica faza otapala i goriva (vodena i organska faza). Ultrazvučni impuls stvara vrlo sitne kapljice (kavitacijske mjehuriće), što upravo uzrokuje disperziju između dvije faze i stvara se emulzija. Razgradnjom vode, djelovanjem ultrazvuka u vodenim otopinama, mogu se formirati vodikovi radikali i vodikov peroksid. A proizvedeni oksidansi mogu djelomično oksidirati tiofene u sulfone. Prema tome, oksidacijska desulfurizacije tekućih goriva može se značajno ubrzati primjenom ultrazvuka kao što je prikazano u tablici 4.[10]

Tablica 4. Poboljšanje učinkovitosti UAOD sustava[10]

Oksidacijski sustav	T (min)	T (ºC)	Uklonjeni sumpor (%)	
			Ultrazvuk	Miješanje
DBT u toulenu, H_2O_2– dodekafosfovolframova kiselina - tetraoktilamonium bromid	3	75	95	50
Dizel, H_2O_2–CH_3COOH	15	27-70	43-95	29-68
Dizel, Fentonov reagens	15	27	93	53
VGO ili dizel, H_2O_2–HCOOH	10-16	70	83-90	20-60

Iz tablice 4 vidimo da se sumpor u najvećem postotku (95%) uklonio primjenom ultrazvuka u trajanju od 3 min i pri temperaturi od 75 ºC za oksidacijski sustav vodikov peroksid- dodekafosfovolframova kiselina -tetraoktilamonium bromid. Pri tim istim uvjetima i uz isti oksidacijski sustav miješanjem je uklonjeno tek 50 % sumpora. Produljenjem vremena izloženosti sustava vodikov peroksid-octena ili mravlja kiselina ultrazvučnom zračenju (15 min.) te smanjenjem temperature, smanjuje se i postotak uklonjenog sumpora. A

ako na taj način produljimo miješanje, povećava se postotak uklonjenog sumpora, ali se i dalje ne postiže ni približno velik postotak uklonjenog sumpora kao primjenom ultrazvuka.

Također snažnim raspadom svakog mjehurića nastaju ekstremno visoke lokalne temperature (do 5000 K), visoki tlak (do 1000 atm) i snažni udarni valovi. Takvi ekstremni uvjeti povećavaju površinsku aktivnost katalizatora uz poboljšanje mikromiješanja čime se ubrzava kemijska reakcija, te i na taj način ultrazvučno zračenje znatno pridonosi učinkovitosti procesa desulfurizacije.[10]

2.1.1. Fizikalne osnove ultrazvuka

Pojam ultrazvuk podrazumijeva titranje materijalnih čestica frekvencija viših od 20 kHz tj. iznad gornje granice čujnosti ljudskog uha, koje se valno širi kroz tvar.[12,1] Za primjenu ultrazvuka potrebno je poznavati ultrazvučne parametre, a osnovni su: frekvencija, brzina, tlak i jakost ultrazvuka te impedancija sredstva. Frekvencija ultrazvučnih valova mora se vrlo pozorno odabrati jer izravno utječe na kvalitetu ispitivanja. Povišenjem frekvencije ultrazvuka smanjuje se valna duljina i izlazna snaga. Registrira se najčešće na istom principu na kojem se i stvara; pomoću sklopa koji služi za pretvaranje nekog oblika energije u ultrazvuk i obratno, a naziva se pretvarač ili pretvornik.[12]

2.1.2 Ultrazvučna kemija

Posljednjih nekoliko godina pokazalo se da ultrazvuk ima široko područje primjene u kemiji, tako je ultrazvuk frekvencije od 20 do 100 kHz korišten u područjima u okviru znanosti o materijalima, aerogelova, prehrambene i „zelene“ kemije. Značaj koji ultrazvučna kemija dobiva u tim područjima potiče upravo od netipičnih mogućnosti koje pruža njena primjena, a koje se očitavaju u povećanju brzine, prijenosa i selektivnosti kemijskih reakcija, u uvjetima za dobivanje netipičnih produkata, u korištenju različitih ne klasičnih prekursora kao i u mogućnosti promjene pravca reakcije u cilju postizanja veće selektivnosti.

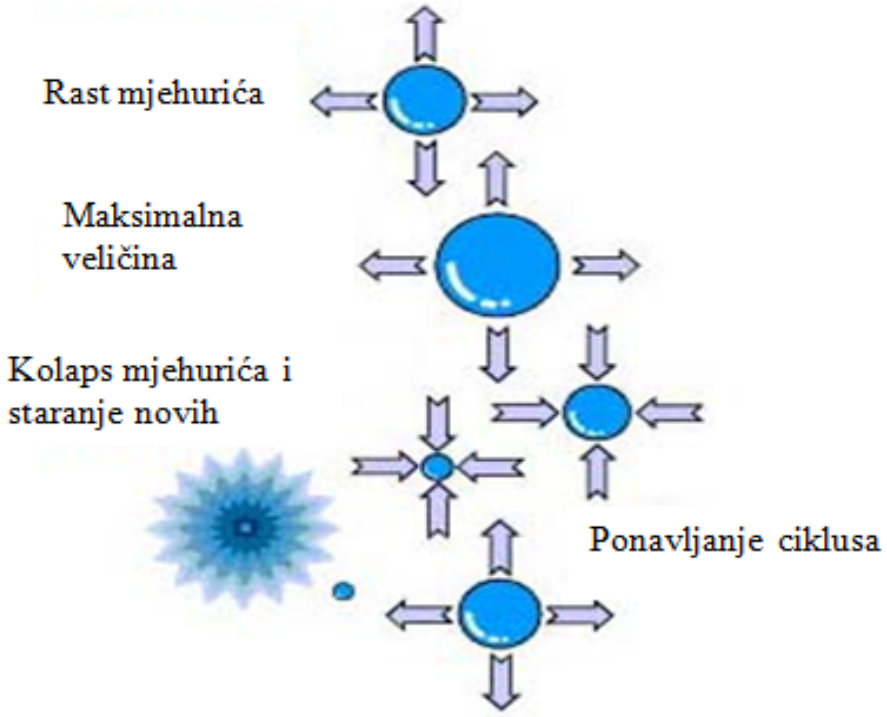
Primjena ultrazvučne kemije podrazumijeva, dakle, iskorištavanje ekstremnih kemijskih i mehaničkih efekata koji nastaju u interakciji ultrazvučnih valova niske frekvencije, od 20 do 100 kHz, s kemijskim sustavom.[13] A, navedeni učinci najprije su identificirani iz fenomena zvanog akustična ili ultrazvučna kavitacija.[1]

Obzirom na fizičke i kemijske efekte koji uzrokuju ultrazvučno polje visokog intenziteta općenito se može podijeliti na homogenu ultrazvučnu kemiju u kapljevitim sustavima i heterogenu ultrazvučnu kemiju u sustavima tekuće-tekuće i tekuće-čvrsto te na ultrazvučnu katalizu koja se zbiva u sva tri sustava.[13]

2.1.3.Akustična kavitacija

Općenito, kavitacija je pojava isparavanja vode i stvaranja mjehura vodene pare. Nastaje u trenutku kada tlak vode postaje jednak ili manji od tlaka zasićenja vodene pare.[11] Obzirom na način pobuđivanja te pojave razlikujemo akustičnu, hidrodinamičku, optičku i čestičnu kavitaciju.

Akustična kavitacija nastaje kao posljedica promjene tlaka u kapljevini kada kroz nju prolaze ultrazvučni valovi. Naime, u tekućim sustavima postoji kontinuirano propuštanje ultrazvučnih valova sve dok je dovoljno mala amplituda vala, a povećanjem amplitude period njegovog širenja pri prolasku kroz tekući medij dovodi do pojave negativnog tlaka u području širenja vala koji u jednom trenutku postaje dovoljno velik da uzrokuje lokalne poremećaje u tekućini.[14] To je pojava u kojoj je relativno niska energija akustičnog polja koncentrirana u vrlo malim volumenima, što rezultira relativno velikom gustoćom energije na lokalnoj razini.[1] Dakle, izloženost tekućine ultrazvučnim valovima visokog intenziteta uzrokuje akustičnu kavitaciju koja podrazumijeva nastajanje, rast (ekspanziju) i potom snažan kolaps kavitacijskih mjehurića kako je prikazano na slici 4.[10]



Slika 4. Shematski prikaz djelovanja ultrazvuka na kapljevinu[13]

Ako je intenzitet ultrazvučnog polja mali, nukleusi će najprije rasti (širiti se) u toku trajanja zvučnog ciklusa u kojoj je tlak negativan i komprimirati se u ciklusima u kojima je tlak pozitivan. Ako je intenzitet ultrazvučnog polja veliki, nukleusi će inercijski rasti bez kompresije.[13] Kada se rezonantna frekvencija mjehurića izjednači s primijenjenom ultrazvučnom frekvencijom, kavitacijski mjehurići će narasti do veličine ravnoteže ili rezonantne veličine.[1] Kada kavitacijski mjehurić dostigne rezonantnu veličinu, absorbira energiju iz ultrazvučnog polja, naraste do veličine veće od rezonantne veličine i eksplodira, te nastaje udarni val koji se radijalno prostire kroz medij (iz tog su razloga kemijski efekti ultrazvuka primijećeni samo kod tekuće-plinovitih, tekuće-tekuće i tekuće-čvrstih sustava).[13,1]

Prilikom prolaska ultrazvuka kroz tekućinu, pored opisanih kemijskih efekata, dolazi i do emisije svjetlosti, a navedena pojava poznata je pod nazivom sonoluminiscencija. Naime, uslijed relaksacije pobuđenih elektronskih stanja pojedinih molekulskih vrsta tijekom posljednje faze kavitacije u kojoj se postižu opisani ekstremni uvjeti, dolazi do emisije svjetlosti koja traje veoma kratko; može biti kraća od stotinjak pikosekundi. Utvrđeno je da ova kratka emisija potiče od formiranja udarnog vala.[13]

Važno je još napomenuti da je akustična kavitacija koja se javlja u tekuće-čvrstim sustavima nešto drukčija od kavitacije u tekuće-tekuće i tekuće-plinskim sustavima. Dok su kod sustava tekuće-tekuće kavitacijski mjehurići sferni, kod tekuće-čvrstih sustava mjehurići

u blizini čvrste površine se stupnjevito deformiraju do kolapsa koji uzrokuje brze mikrovalove kapljevine. Mikrovalovi stvaraju val koji udara u čvrstu površinu. Obzirom na veliku količinu energije koja se prenosi na val u trenutku eksplozije mjehurića, on postiže izrazito veliku brzinu (čak i do nekoliko stotina metara u sekundi) što uzrokuje oštećenje čvrste površine ili lomljenje čvrstog materijala. Utjecaj mikrovala i udarnog vala na okruženje često se koristi u procesu ultrazvučnog čišćenja i u provedbi heterogenih kemijskih reakcija. Ako je pak čvrsta faza dispergirana u kapljevini u obliku praha (čestice čvrste faze do ~200 μm), tada kavitacija i val koji ona stvara ne izazivaju eroziju površine već ubrzavaju sitne čvrste čestice do velikih brzina. Ubrzane čestice se međusobno sudaraju i pri tome prenose ogromnu energija. Rezultat toga su promjena morfologije, reaktivnosti i sastava.[13]

Na pojavu akustične kavitacije može se utjecati čimbenicima kao što su frekvencija i snaga ultrazvuka, temperatura, tlak reaktora, svojstva otapala.[1]

2.2. Utjecaj frekvencije i snage ultrazvuka na UAOD proces

Povećanjem snage ultrazvuka povećava se efikasnost uklanjanja sumpora pomoću oksidacijske desulfurizacije. Međutim, produljenje vremena trajanja ultrazvuka zahtjeva veći utrošak energije i veće troškove. Kako bi se povećala učinkovitost desulfurizacije i smanjili operativni troškovi ultrazvuk se koristi u kombinaciji s magnetskim miješanjem. S obzirom na to da je za trajanje ultrazvuka od 10 minuta, uz kontinuirano magnetsko miješanje, dobiveno iskorištenje desulfurizacije od 51 %, a povećanjem na 20 minuta dobiveno iskorištenje od 53 %, usporedbom rezultata, na temelju male postignute razlike u iskorištenju, predlaže se optimalno vrijeme trajanja reakcije od 10 minuta[1] (tablica 4.)

Tablica 4. Literaturni podatci desulfurizacije DBT-a uz korištenje magnetskog miješanja i ultrazvuka.[1]

Vrijeme miješanja (min)	**Vrijeme ultrazvuka (min)**	**Ukupno vrijeme reakcije (min)**	**Početna koncentracija sumpora (mg/kg)**	**Završna koncentracija sumpora (mg/kg)**	**Uklonjeni sumpor (%)**
0	0	0	1006	1006	0
30	0	30	1006	368	63
60	0	60	1006	141	86
120	0	120	1006	49	95
180	0	180	1006	<20	>98
0	10	10	1006	494	51
20	10	30	1006	274	73
50	10	60	1006	93	91
110	10	120	1006	<20	>98
170	10	180	1006	<20	>98
0	20	20	1006	476	53

Učinci ultrazvučne frekvencije i snage u UAOD procesu opisani su u istraživanju Yen i sur.,2002. kao patent tvrtke SulphCo prema kojem se korisni rezultati postižu s frekvencijama od 20 do 200 kHz, po mogućnosti s 20-50 kHz. Što se pak snage tiče, najbolji rezultati postignuti su sa snagom intenziteta 30-300 W cm^{-2}, pri čemu je poželjno da je u rasponu od 50 do 100 W cm^{-2}. Dok su Wan i sur., istraživali postotak uklonjanja sumpora iz plinskog goriva s izvornim sadržaj sumpora 1710 mg/kg upotrebom sonde frekvencije 20 i 40 kHz. Nakon provedenog ultrazvučnog zračenja frekvencije 20 i 40 kHz pri 71 °C u trajanju od 10 min u sustavu H_2O_2-$H_3PW_{12}O_{40}$- tetraoktilamonium fluorida dobili su da je postotak uklanjenog sumpora 98,8 % i 95,3 % jer su amplituda vala i dobivena kavitacija pri 20 kHz dvostruko veće od onih generiranih s 40 kHz. Han i sur., ilustrirali su slične rezultate. U sustavu dizel- H_2O_2-CH_3COOH postignuta je desulfurizacija od 67 % bez ultrazvuka, 94 % s ultrazvukom frekvencije 28 kHz i 87 % s 40 kHz ,oba puta u trajanju od 9 minuta. Za sustav dizel- H_2O_2-HCOOH i sustav H_2SO_4 / H_3PO_4, Wang Dong i sur., također su postigli bolju desulfurizaciju s 20 nego s 40 kHz. Općenito, istraživanja su pokazala da je ultrazvučna razgradnja organskih onečišćujućih tvari u vodenoj otopini puno učinkovitija pri visokim frekvencijama (od 200 do 850 kHz) nego pri niskim frekvencijama (20-80) kHz. Međutim, desulfurizacija tekućih goriva s visokim frekvencijama (200 do 850 kHz) još nije primjenjena.[10]

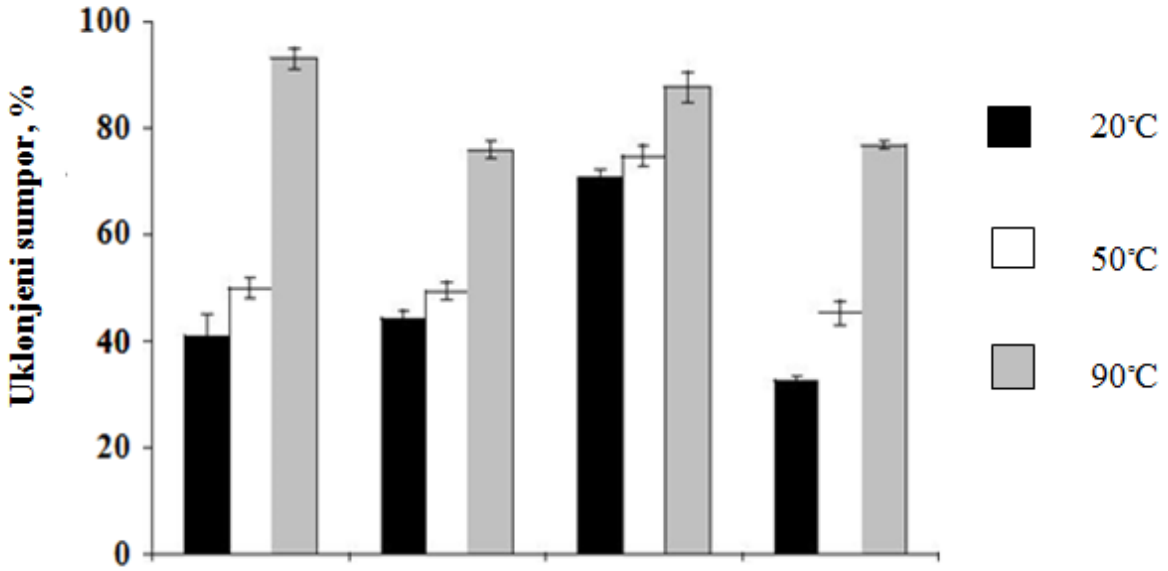
U literaturi su istraženi učinci snage ultrazvuka malog intenziteta (od 0,1 - 0,4 W cm^{-2}) na učinkovitost desulfurizacije u sustavu dizel-H_2O_2-CH_3COOH i HCOOH. Postotak uklonjenog sumpora raste s povećanjem intenziteta snage, ali povećanjem iznad 0,3 Wcm^{-2} poboljšanje nije značajno. Mello i sur., su u svom istraživanju također otkrili da se uklanjanje sumpora poboljšava s povećanjem ultrazvučne snage (19-49 W pri 20 kHz) u reakcijskom sustavu gorivo-H_2O_2-CH_3COOH. Dai i sur., 2008. u svom istraživanju su dokazali da se u sustavu dizel- Fentonov reagens povećala učinkovitost oksidacijske desulfurizacije s 75 % na 95 % uz povećanje snage ultrazvuka (s 50 na 200 W pri 28 kHz) u trajanju od 15 min jer se povećanjem snage poboljšava stvaranje emulzije[10]. Također su u sustavu dizel- H_2O_2-H_2SO_4 / H_3PO_4 dobili da se postotak desulfurizacije povećava od 76 % do 90 % s porastom intenziteta snage (od 2-8 Wcm^{-2}). Međutim, postotak desulfurizacije povećava se s porastom ultrazvučne snage sve dok je snaga manja od 200 W. Naime, povećanjem snage iznad 200 W postotak desulfurizacije se smanjuje zbog formiranja kavitacijske zaštite.[10]

Ultrazvučna snaga povezana je s volumenom otopine, odnosno gustoćom snage. Prema brojnim istraživanjima, uobičajen je raspon ultrazvučne snage od 50 do 200 W, a

volumen otopine u rasponu od 50 do 600 ml za laboratorijske reaktore. Efektivna gustoća je pak u rasponu od 0,08 do 2 ml W^{-1}, a poželjan raspon je od 0,5 do 1 ml W^{-1}.[10]

2.3. Utjecaj temperature i vremena reakcije

Ultrazvukom potpomognuta oksidacija generira toplinu i ne zahtijeva dodatnu toplinu vanjskog izvora.[10] Duarte i sur., su eksperimentalno ispitali učinak temperature, u rasponu od 20 do 90 °C, na reakciju oksidacije pod ultrazvukom za tri vrste dizela i sirovinu obogaćenu s DBT. U tom istraživanju, gornja temperaturna granica određena je vrelištima hlapljivih komponenti u smjesi, a pokusi su provedeni upotrebom 25 ml goriva, 0,5 ml 50 %-tnog vodikovog peroksida kao oksidansa i 2,5 ml octene kiseline kao katalizatora. Vrijeme trajanja ultrazvuka je 9 min (pri frekvenciji od 20 kHz), a organska faza se ekstrahira metanolom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.[15]

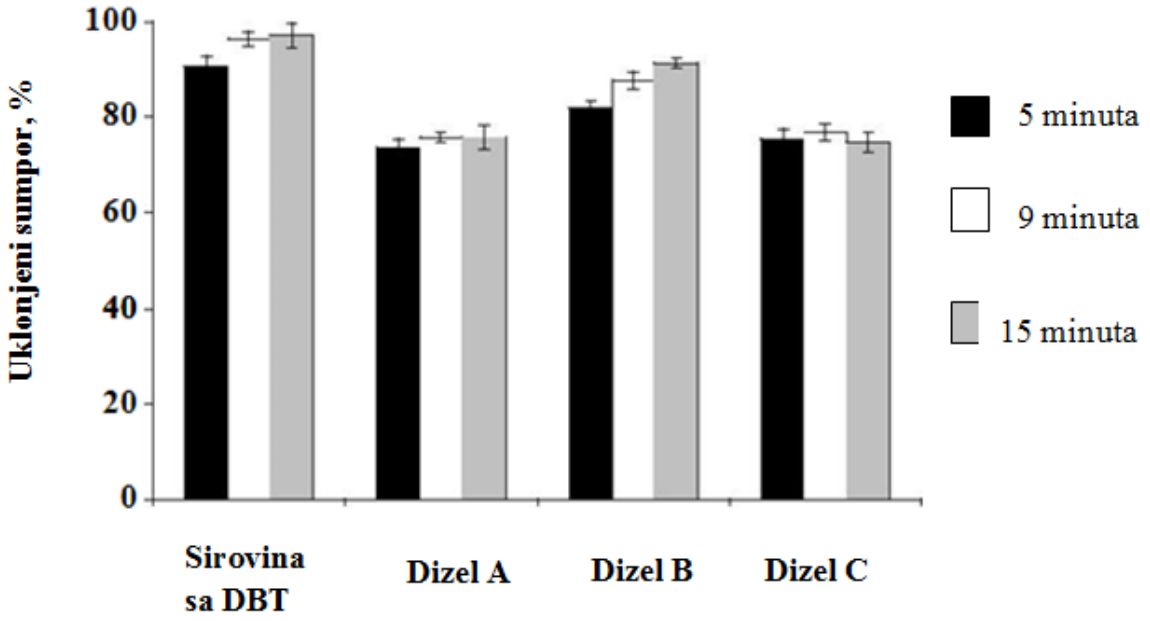


Slika 5. Grafički prikaz učinkovitosti desulfurizacije ovisno o temperaturi[15]

Rezultati su pokazali da je pri višim temperaturama (90 °C) učinkovitost uklanjanja sumpora veća od 75 % za sve ispitivane uzorke. Kao što se očekivalo, sirovina obogaćena s DBT pokazala je najbolji rezultat (više od 95 % sumpora je uklonjeno). Na temelju ovih rezultata, kasniji pokusi su provedeni uz održavanje temperature na 90 °C.[15]

U istraživanju Deshpande i sur., 2005 ispitan je utjecaj temperature u rasponu od 25-70 ˚C na UAOD proces. Pokazalo se da je reakcija brža pri višim temperaturama, kao što su 60 i 70 ˚C, a pretvorba 4,6-dimetildibenzotiofena varirala je od 54% pri 30 ˚C do 94% pri 60 ˚C tijekom 2 sata. Zaključeno je da je učinkoviti raspon temperature od 40 do 60 ˚C, a kada je temperatura iznad 80 ˚C, H_2O_2 se brzo razgrađuje zbog čega se smanjuje brzina oksidacije. Osim toga, istraživanjem Dong i sur., 2007 utvrđeno je da s porastom temperature opada učinkovitost i intenzitet kavitacije. A prema istraživanju Sun i sur., 2007 kao optimalna temperatura predlaže se 50 ˚C.[10]

Na temperaturi od 90 °C, za iste sirovine i pri istim uvjetima (oksidans - 0.5 ml vodikova peroksid, katalizator-2,5 ml octene kiseline, 25 ml goriva i frekvencija ultrazvuka od 20 kHz.) Duarte i sur., također su ispitali i utjecaj vremena reakcije. Vrijeme trajanja reakcije je od 5 do 15 minuta, a rezultati uklanjanja sumpora prikazani su na slici 6.[15]



Slika 6. Grafički prikaz učinkovitosti desulfurizacije ovisno o vremenu reakcije[15]

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se povećanjem vremena reakcije povećava i učinkovitost uklanjanja sumpora. Pri trajanju reakcije od 5 minuta dobivena je učinkovitost od 90 % za sirovinu s DBT, 80 % za dizelsko gorivo B, te nešto manja učinkovitost za preostala dva goriva. Povećanjem vremena reakcije na 9 minuta učinkovitost uklanjanja za sve vrste goriva veća je od 75 %. Daljnje povećanje vremena reakcije očituje se malim napretkom u učinkovitosti. Prema tome, da ne bi došlo do nepotrebnih financijskih troškova, odnosno da bi proces bio ekonomski isplativ, vrijeme od 9 minuta uzelo se kao optimalno vrijeme reakcije.[15]

2. OKSIDACIJSKI SUSTAV

Oksidacijski sustav za desulfurizaciju tekućih goriva uključuje gorivo, oksidanse, katalizatore, katalizatori za fazni prijelaz, kao i njihov omjer. O samom gorivu bilo je riječi u uvodnom dijelu. Što se tiče oksidansa, istraživanja pokazuju da se u procesu oksidacijske desulfurizacije tradicionalno koristila mješavina mravlje ili octene kiseline i 30 % -tnog vodikovog peroksida (1: 1). Međutim, korištenjem mravlje i octene kiseline potrebno je dulje vrijeme reakcije oksidacije kako bi se postigla visoka učinkovitost procesa.[10] Naime, primjenom bilo koje vrste ultrazvučnih uređaja, pomoću oksidacijskog sustava H_2O_2 / CH_3-COOH, dobivena je 80 % -tna pretvorba $DBTO_2$ u 80 min.[16] Kako bi se poboljšala kinetika procesa oksidacijske desulfurizacije u novijem istraživanju koristi se dodekafosfovolframova kiselina kao katalizator i tetraoktilamonium bromid (TOAB, $[CH_3(CH_2)_7]_4NBr$) kao katalizator za fazni prijelaz. Pri tome su dodekafosfovolframova kiselina i njena sol bili vrlo aktivni katalizatori za poboljšanje oksidacije dibenzotiofena (DBT) i njegovih derivata u prisutnosti sredstva za fazni prijelaz. U prvih 30 min oksidira se više od 80 % DBT-a, a u 90 minuta postiže se 100 %-na pretvorba pri 50-70 $^{\circ}$C. Aktivacijske energije oksidacije dibenzotiofena, 4-metildibenzotiofena i 4,6-dimetildibenzotiofena su redom: 53,8, 56,0 i 58,7 kJ mol^{-1}.[10]

Oksidacijska reaktivnost dibenzotiofena pokazala je pak obrnuti trend u sustavu HCOOH-H_2O_2 sustava, što upućuje na to da sterička smetnja može imati značajnu ulogu kada složena polioksoperoksidna vrsta, koja nastaje u otopini vodikovog peroksida i djeluje kao katalizator. U istraživanju Yazu i sur., 2001 dobiveno je da se sirovina s koncentracijom sumpora od 330 mg /kg oksidira do sulfona s vodikovim peroksidom i katalizatorom faznog prijelaza pri 60 °C tijekom 0,5-3 sata miješanja. Dvofazni reakcijski sustav ispitivao se korištenjem dvaju sirovina, n-oktan-acetonitril i dizelsko gorivo-acetonitril. Osim navedenog oksidacijskog sustava, u literaturi su istraženi i mnogi drugi kao što je sustav H_2O_2-anorganske kiseline, H_2O_2- polioksometalati, H_2O_2- mravlja kiselina- aktivni ugljen i drugi sustavi koji ne sadrže vodikov peroksid (primjerice drugi oksidacijski sustavi su NO_2 i O_3). A pokazalo se da učinkovitost desulfurizacije prati sljedeći redoslijed: H_2O_2-HCOOH > H_2O_2-CH_3COOH > H_2O_2- H_3PO_4 > CH_3CH_2OH.[10]

Najveću inovativnost u cilju poboljšanja procesa oksidacijske desulfurizacije postiže tvrtka SulphCo koja je izvijestila je da je u svom procesu koristila ultrazvuk čime se ubrzala oksidacija i poboljšala učinkovitost procesa. Kao oksidans koristili su 1-30 % H_2O_2 (preferira se 2-4 %) i mravlju ili octenu kiselinu, kvarterne amonijeve soli kao sredstva za fazni prijelaz

(poželjno je dodeciltrimetilamonij bromid i tetraoktilamonium bromid), te Fe^{2+}/H_2O_2 – Fentonov reagens kao katalizator.[10]

Na osnovu toga, u istraživanju Yen i sur., US Patent 6402939 2002. se također koristio ultrazvuk te je uz 2 % H_2O_2 u vrlo kratkom vremenskom razdoblju od 7,5 min postignuta 80%-tna desulfurizacija teške sirove nafte. U daljnjim istraživanjima, primjenom ultrazvuka provedena je bazno-katalizirana oksidacija 4,6-dimetildibenzotiofena u dvofaznom dizel-acetonitrilnom sustavu. Utvrđeno je da je kinetika reakcije pseudoprvog reda, te da je energija aktivacije uz ultrazvuk niža nego uz samo miješanje i iznosila je 57 kJ mol^{-1}. U tablici 5. prikazana su druga istraživanja različitih oksidacijskih sustava iz koje vidimo da uklanjanje sumpora ovisi o oksidacijskom sustavu, temperaturi i vremenu trajanja ultrazvuka, ekstrakcijskom ili apsorpcijskom sredstvu te početnoj koncentraciji sumpora. Iz tablice 5. se može vidjeti da su najčešće korištena otapala dimetilformamid (DMF), N-metilpirolidon (NMP, C_5H_9NO), metanol (CH_3OH) ili acetonitril (MeCN).[10]

Tablica 5. Uklonjeni sumpor (US) iz tekućih goriva djelovanjem ultrazvuka unutar različitih oksidacijskih sustava[10]

F (kHz)	t (min)	T (°C))	Oksidacijski sustav	Ekstrakcijsko ili apsorpcijsko sredstvo	C_0 (mg /kg)	C_t (mg /kg)	US (%)
20	7	75	Dizel, 30% H_2O_2– dodekafosfovolframova kiselina, tetraoktilamonium bromid	MeCN	1867–7744	12-142	99-98
23	120	40–60	Dizel, 30% H_2O_2– Na_2CO_3	MeCN	500	-	94
20	10	70	Mlazno-i dizel gorivo, 30% H_2O_2– dodekafosfovolframova kiselina, tetraoktilamonium fluorid	Aluminijev oksid	1710–863	23-1.0	99
20	10	70	Marine dizel, mlazno gorivo, transportni dizel, 30 % H_2O_2– dodekafosfovolframova kiselina,	MeCN	259–4222	1-211	87.5-99.9

			tetraoktilamonium fluorid				
20, 40	10	70	MGO, 30 % H_2O_2–dodekafosfovolframova kiselina, tetraoktilamonium fluorid (TOAF)	MeCN	1710	21-80	95.3-98.8
28	8–9	45–70	Vakumsko plinsko ulje, 30 % H_2O_2–HCOOH	DMF	4629	1481	68
28	15	25	Dizel, 30 % H_2O_2–CH_3COOH	DMF	1988	103	95
28	20	50	Dizel, 30 % H_2O_2–HCOOH, –CH_3COOH, –H_3PO_4	DMF	379	-	20-88
28, 40	10	30	Dizel, 30 % H_2O_2–CH_3COOH–$FeSO_4$	DMF	413	48	88.3
28	10	50	Dizel, 30 % H_2O_2–HCOOH	DMF	961	117	88
28	15	27	Dizel, 30 % H_2O_2–CH_3COOH–$CuSO_4$	DMF	1453	-	93
28	9	50-60	Dizel, 30 % H_2O_2–H_2SO_4/H_3PO_4, –$FeSO_4$	DMF	1936	-	95-97.5
28	15	27-40	Dizel, 30 % H_2O_2–H_2SO_4/H_3PO_4, CH_3COOH–$FeSO_4$	DMF	596-1453	-	98-96
20	9	-	Sintetička otopina ulja, DBT uključen 50 % H_2O_2–HCOOH, –CH_3COOH	Voda, MeCN, Metanol	211	-	84-97

Na temelju dobivenih rezultata ovog istraživanja vidimo da većina UAOD procesa može u 20 min postići 80 %-tno uklanjanja sumpora. A taj se postotak uklanjanja sumpora u UAOD procesu može povećati dodavanjem katalizatora faznog prijelaza ili $FeSO_4$ u oksidacijskom sustavu te povećanjem koncentracije H_2O_2.[10]

3.1. Uloga ekstrakcijskog i adsorpcijskog sredstva

Nakon ultrazvučne obrade, dobivena smjesa sadrži vodenu i organsku fazu, a organska faza sadrži sulfone proizvedene reakcijom oksidacije. Sulfoni se mogu lako izdvojiti ekstrakcijom tekuće-tekuće upotrebom polarnih otapala, kao što su dimetilformamid (DMF), N-metilpirolidon, metanol ili acetonitril (MeCN). Oksidirani diesel ekstrahira se tri puta acetonitrilom. Svaki put je omjer otapalo / gorivo zadržan na 1: 2 (m / m). Postotak uklonjenog sumpora iznosi od 98,2 % do 99,4 %. Međutim, oporavak nafte je od 83 % do 87 %. Kada se oksidirani dizel ekstrahira pomoću DMF-a, učinkovitost može doseći 85-95 %. Učinkovitost desulfurizacije prikazana je sljedećim nizom DMF > CH_3OH > CH_3-COOH > HCOOH > MeCN> vode. Acetonitril se koristi jer ima relativno nisku točku vrenja na 355 K i može se lako odvojiti destilacijom iz sulfona. Učinkovitost desulfurizacije se povećava i oporavak se smanjuje porastom omjera otapalo/gorivo i vremenom ekstrakcije. Ekstrakcijska sredstva koja su upotrebljavana u UAOD procesu navedena su u tablici 6. Vidimo da je najčešće ekstrakcijsko sredstvo DMF, omjer otapalo/ gorivo je 1: 1, a uklanjanje sumpora se povećava kako se povećava vrijeme ekstrakcije.[10]

Tablica 6. Primjena ekstrakcijskog sredstva u UAOD procesu [10]

Oksidacijski sustav	Ekstrakcijsko sredstvo	Omjer otopina/gorivo	Vrijeme ekstrakcije	Uklonjeni sumpor (%)
Dizel, Fenton reagens	DMF	1:1	2	93.3
MGO, H_2O_2– dodekafosfovolframova kiselina-tetraoktilamonium fluorid	MeCN	1:1	1	98.8
Oil, H_2O_2–CH_3COOH	MeOH, MeCN, voda, bez ekstrakcije	1:1	3	95, 93, 84, 81
Dizel, H_2O_2– polioksometalat– tetraoktilamonium fluorid	MeCN	1:1	4	88-100
Dizel, H_2O_2– CH_3COOH	DMF	1:1	1	88-95
Dizel, H_2O_2–HCOOH	DMF	1:2	1	90
Dizel, H_2O_2– H_2SO_4/H_3PO_4	DMF	1:1	1	94.8
Dizel, H_2O_2– CH_3COOH–$CuSO_4$	DMF	1:1	2	93

U istraživanju Deshpande i sur., 2005 tekuća goriva se miješaju i s hidrofilnim otapalom, kao što je acetonitril, u volumnom omjeru 1:2. U fazi otapala korišten je H_2O_2 u suvišku od 30 % i koncentraciji od 0,8 M. Smjesa vodene otopine s Na_2CO_3 može istovremeno ekstrahirati i oksidirati organski spoj sumpora. Postignuta učinkovitost uklanjanja sumpora je iznad 90 %. Pretvorba tiofena se povećava kako se povećava količina oksidansa (od 0,4 do 0,8 M). Međutim, ispod određene koncentracije nema značajne razlike.[10]

Prema istraživanjima, u UAOD procesu , ekstrakcijom tekuće-tekuće, može se ukloniti i do 80 % alkilnaftalena što stvara probleme pri scale-up-u procesa.

Alternativno se sulfoni mogu izdvojiti ekstrakcijom čvrsto-tekuće koristeći adsorbense kao što su silikagel, aktivna glinica, polimerna smola, te zeolit. Gubitak alkilnaftalena može se riješiti korištenjem glinice (Al_2O_3- aluminijev oksid) u obliku krutine kao adsorbensa umjesto acetonitrila za ekstrakciju otapalom. Istraživanje Etemadi i Yen, 2007 pokazuje da se iz pomorskog plinskog goriva ukloni 12,8 mg sumpora na gram glinice, što ukazuje na optimiziran proces bez upotrebe mješavine adsorbensa. Aluminijev oksid kao adsorbens pokazuje obećavajuće rezultate. Cijeli proces ne djeluju štetno na glavne ugljikovodike u MOG dizelskom gorivu i JP-8 mlaznom gorivu. Na taj način je moguće izvesti scale-up procesa upotrebom mnogo manjeg volumena glinice u prahu u odnosu na otapalo za ekstrakciju sumpora. Nadalje, glinica se može žarenjem regenerirati s kapacitetom adsorpcije od 99 %, a sulfoni se mogu toplinski razoriti. Istraživanja pokazuju da iz oksidiranog spoja sumpora kiselina glinice, kao pojedinačni adsorbens, adsorbira 5,7 mg sumpora po 1 gramu glinice. može održavati kapacitet regeneracije na više od 98 % nakon kalciniranja.

Aktivni ugljen može se istovremeno koristiti kao katalizatora i adsorbens tijekom oksidacijske desulfurizacije dizelskih goriva. Što je veća sposobnost adsorpcije aktivnog ugljika, to je veći katalitički rezultat oksidacije DBT-a. U istraživanju Yu i sur., 19 (2005) nakon oksidacije dizela koji sadrži 800 mg/kg sumpora pomoću sustava vodikov peroksid-aktivni ugljen-mravlja kiselina dobiven je znatno niži sadržaj zaostalog sumpora (142 mg/kg) u oksidiranom gorivu. Proizvod koji je dobiven nakon adsorpcije aktivnim ugljikom sadržavao je 16 mg/kg sumpora; 98 % sumpora može se ukloniti iz dizelskog goriva, s 96,5% -tnom regeneracijom goriva. Tim se istraživanjem pokazalo da je učinkovitije uklanjanje sumpora i regeneracija nafte aktivnim ugljenom, nego glinicom, ali aktivni ugljen gubi 43 % svoje izvorne sposobnosti nakon žarenja.

Istraživanja su pokazala da i omjer tekućeg goriva naspram vodene otopine utječe na učinkovitost desulfurizacije. U šaržnom reaktoru najbolji se rezultati postižu pri volumnom omjeru goriva u vodenoj otopini od 1: 1 do 3: 1, a poželjno je da bude od 1: 1,5 do 1: 2,5. Međutim, najbolji omjer volumena goriva u vodenoj otopini za kontinuirani proces je od 8: 1 do 1: 5, poželjno od 5: 1 do 1: 1, a najpoželjnije od 4: 1 do 2: 1.

Prema literaturi, UAOD proces se obično izvodi pomoću 25 ml sirovine, 15 ml octene kiseline i 10 ml 5-50 % -tnog vodikovog peroksida u laboratorijskom šaržnom reaktoru. Kada se koriste tetraoktilamonium fluorid i dodekafosfovolframova kiselina, prema literaturi predlaže se da je omjer goriva i 30 %-tnog H_2O_2 0.8: 1.[10]

3.2. Uloga katalizatora

Oksidacijska desulfurizacija može se provesti nekatalitičkim putem, ali takav proces desulfurizacije zahtijeva provedbu procesa pri visokom tlaku i temperaturi (oko 200 °C) Nasuprot tome, katalitička oksidacijska desulfurizacija provodi se pri relativno blagim uvjetima, u temperaturnom rasponu od 25 °C do 100 °C i pri atmosferskom tlaku.

Uloga katalizatora u UAOD procesu je ubrzati razgradnju oksidansa na slobodne radikale. Na taj je način na granici faza prisutno više slobodnih radikala. Ako se koristi prevelika količina katalizatora, u vodenoj fazi nakon reakcije katalizatora i oksidansa pojavit će se nusprodukti. Ako je pak koncentracija katalizatora manja od potrebne dolazi do nedostatka slobodnih radikala. Dakle, uz poznate količine sudionika reakcije i poznate uvjete (količina oksidansa, poznati omjer faza te poznata snaga i frekvencija zračenja) potrebno je odrediti optimalnu količinu katalizatora da bi se reakcija odvijala optimalno. No promjena količine katalizatora ne utječe na brzinu reakcije.[1]

Kao ODS katalizatori koriste se aldehidi, soli prijelaznih metala, polioksometalati (npr. fosfovolframova kiselina) i karboksilne kiseline. Od organskih kiselina najčešće se koristi octena kiselina (Hac). Osim nje, kao kiseli katalizator za poboljšanje oksidacije koristi se i trifluoroctena kiselina (TFA). To je jaka karboksilna kiselina, oko tisuću puta jača od octene kiseline. Također, otopina kiselina (20 % TFA i 80 % Hac) pokazala se kao učinkovit katalizator u UAOD procesu za postizanje ultra niskog sadržaja sumpora u gorivu. Kako bi se provela usporedba učinkovitosti katalizatora testirao provedeni su eksperimenti s različitim omjerima octene i trifluoroctene kiseline.[1]

Tablica 7. Literaturni podatci desulfurizacije uzorka DBT-a s različitim koncentracijama octene kiseline uz magnetsko miješanje[1]

Vrijeme magnetskog miješanja (h)	**Masa octene kiseline (g)**	**Početna konc. Sumpora (mg/kg)**	**Krajnja konc. Sumpora (mg/kg)**	**Uklonjeni sumpor (%)**
1	1	1006	141	86
2	1	1006	49	95
3	1	1006	<20	>98
1	2	1006	102	90
2	2	1006	<20	>98
3	2	1006	<20	>98
1	3	1006	103	90
2	3	1006	<20	>98
3	3	1006	<20	>98

Iz tablice 7 se mogu vidjeti rezultati desulfurizacije DBT-a s različitim količinama octene kiseline. Iz rezultata je vidljivo da povećanje doze kiseline kao katalizatora od 1 do 2 grama rezultira blagim povećanjem učinkovitosti desulfurizacije dok daljnje povećanje ne utječe pozitivno na učinkovitost.

Tablica 8. Literaturni podatci desulfurizacije uzorka DBT-a sa smjesom octene i trifluoroctene kiseline kao katalizatorom uz magnetsko miješanje[1]

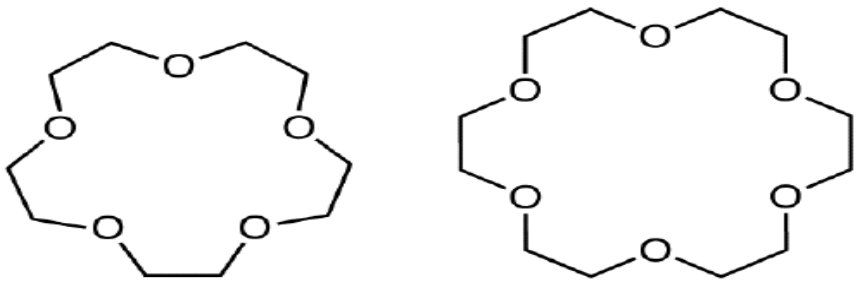
Vrijeme miješanja (h)	**Octene kiselina/TFA (g)**	**Početna konc. Sumpora (mg/kg)**	**Krajnja konc. Sumpora (mg/kg)**	**Uklonjeni sumpor (%)**
1	2/0	1006	141	90
2	2/0	1006	<20	>98
1	1.9/0.1	1006	59	94
2	1.9/0.1	1006	<20	>98
1	1.8/0.2	1006	53	95
2	1.8/0.2	1006	<20	>98
1	1.5/0.5	1006	47	95
2	1.5/0.5	1006	<20	>98

Tablica 8. prikazuje rezultate desulfurizacije DBT-a s 2 grama kiseline kao katalizatora u raznim omjerima octene i trifluoroctene kiseline. Iz rezultata je vidljivo da dodavanje 0.1 grama trifluoroctene kiseline blago poveća učinkovitost od 90 % do 94 %. Međutim daljnje povećanje doze trifluoroctene kiseline ne daje značajan doprinos napretku procesa. Zaključujemo da je optimalna doza kiseline za postupak desulfurizacije 2 grama uz omjer octene i trifluoroctene kiseline 1,9/0,1.[1]

3.2.1. Katalizatori za fazni prijelaz

Katalizator za fazni prijelaz (engl. *Phase transfer catalyst*, PTC) također se koristi u kemijskim reakcijama koje se odvijaju između više faza, a najčešće u reakcijama između organske i vodene (anorganske) faze za ubrzavanje reakcije što izaziva povećanje učinkovitosti i smanjenje operativnih troškova. Primjenjuju se pri proizvodnji kemikalija i lijekova, pri preradi nafte, i u drugim industrijama.

Uvođenjem katalizatora za fazni prijelaz dolazi do boljeg miješanje faza čime se povećava vjerojatnost da reaktant dođe u kontakt s nemješljivom fazom kako bi se povećala brzina reakcije. Izbor katalizatora za fazni prijelaz ovisi o vrsti potrebnih iona za reakciju u organskoj fazi (anioni ili kationi). Za prijenos kationa najčešće se koriste krunski eteri koji su heterociklički spojevi s nekoliko eter skupina.[1]



15-kruna-5 eter 18-kruna-6-eter

Slika 7. Struktura krunskih etera[1]

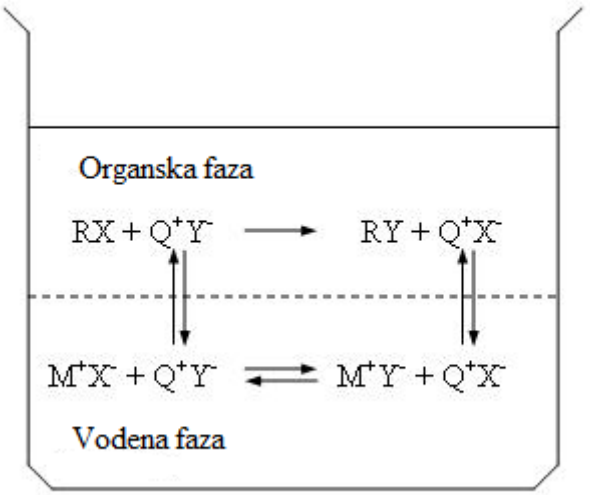
Oni vežu metalne katione te tvore stabilan kompleks. Npr. 18-kruna-6 eter formira stabilan kompleks s kationom kalija u organskom otapalu te tako povećava topljivost kalij superoksida (KO_2) u organskoj fazi. Iz strukture krunskih etera, prikazane na slici 7, vidljivo je da će kisik koordinirati položaj kationa u kompleksu i smjestiti ga u unutrašnjost strukture prstena tako da će vanjski dio prstena ostati hidrofoban. Na taj način kation postaje topiv u organskoj (nepolarnoj) fazi.[1]

Anionski prijenos zahtijeva stabilizaciju ciljnog aniona u neutralne molekule da bi se mogao prenijeti iz polarne u nepolarnu (organsku) fazu. PTC je nužan jer anioni i neutralni spojevi, koji su topljivi u vodenim fazama općenito nisu topljivi u organskim fazama, a organski reaktanti u organskim fazama nisu topljivi u vodenim fazama. A onaj koji se najčešće koristi za prijenos aniona su kvarterne amonijeve soli (QAS). Kvarterne amonijeve soli imaju sposobnost prenijeti anion superoksida iz čvrste u vodenu fazu. One smanjuju napetost površine između faza i na taj način olakšavaju oksidansu prijelaz u organsku fazu. Vrlo je važno izabrati kvarternu amonijevu sol s anionom koji ne stvara nukleofile kako ne bi dobili nusprodukt.[1]

Mehanizam je prikazan na slici 8, a temelji se na reakciji nukleofilne supstitucije:

$$RX + Y^- \longrightarrow RY + X^- \qquad (3)$$

gdje je Y nukleofil koji je potrebno prenijeti iz vodene u organsku fazu.[1]



Slika 8. Mehanizam prijenosa aniona iz vodene u organsku fazu[1]

Otpuštanje ionskog para kod katalizatora faznog prijelaza, kao što je kvarterna amonijeva sol, je glavni razlog pojačane reaktivnosti. Katalizatori za fazni prijelaz, osim što prenose ciljani ion u organsku fazu, također ga i aktiviraju ili ga prevode u visoko aktivni oblik. Za aktiviranje aniona može se koristiti kvarterna amonijeva sol zbog duljeg razdvajanja kationa i aniona u odnosu na normalne metalne soli.

Osim krunskih etera, kao katalizatori za fazni prijelaz u procesu oksidacijske desulfurizacije koriste se kvarterne amonijeve soli (QAS) kako bi ubrzali oksidaciju u organskoj fazi. Naime, uz 18-kruna-6 eter doseže se maksimalno 70 % učinkovitosti oksidacije, dok se uz tetraoktilamonium fluorid (TOAF) postiže učinkovitost od 90 do 98 %. Osim toga, TOAF ubrzava postupak oksidacije sumpornih spojeva bez nusproizvoda pa je identificiran kao najbolji katalizator za fazni prijelaz u UAOD procesu.[1]

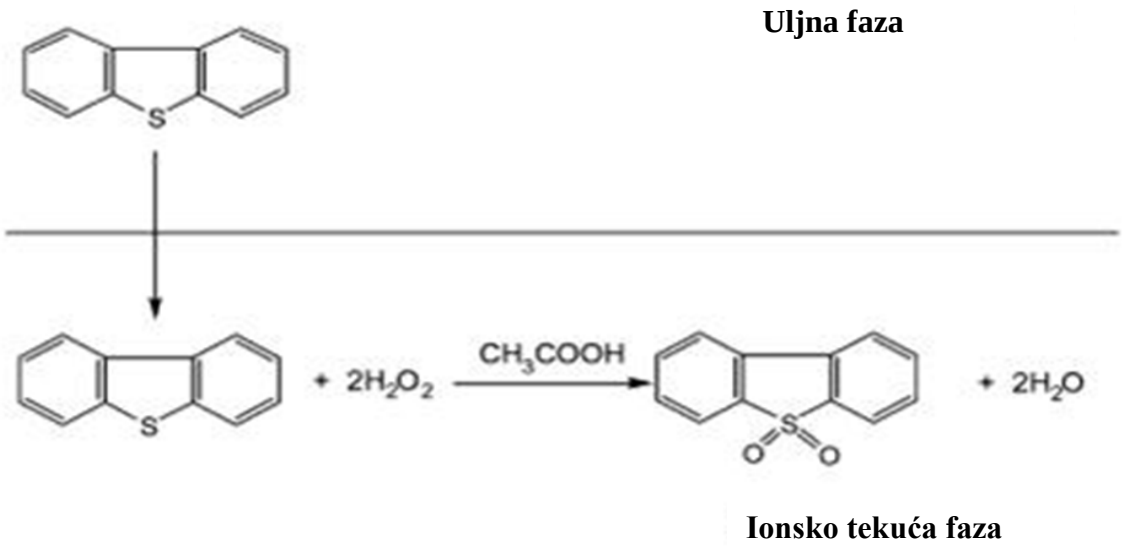
3.2.2. Upotreba ionskih kapljevina

Brojna istraživanja su pokazala da se ionske kapljevine (engl. *Ionic liquids*, ILs), osobito ionske kapljevine sobne temperature, mogu primijeniti u tehnologiji desulfurizacije kao selektivna otapala u ekstrakciji sumporovih i dušikovih spojeva iz tekućih goriva.[2,6] Slično kao i kvarterna amonijeva sol, ionska tekućina prenosi aktivne nukleofilne anione u organsku fazu i na taj način pomaže oksidansu da lakše reagira s organskim sumpornim spojevima i formira sulfone. Sumporovi i dušikovi spojevi, uz različiti stupanj separacije, topivi su u ionskim kapljevinama. Slično mehanizmu odvajanja olefina iz parafina, odabrane vrste ionskih kapljevina mogu tvoriti relativno jak π kompleks s OSC spojevima u usporedbi s benzenom i parafinima. Prema tome, OSC spojevi se mogu izdvojiti iz drugih ugljikovodika kako bi se dobilo desulfurizirano gorivo.[1]

Ionske kapljevine, u širokoj definiciji, su kapljevine s ionima kao glavnim sastavnicama, odnosno tekuća stanja bilo kakvih ionskih spojeva.[2] To su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju, a zbog svojih specifičnih svojstava, koja ne posjeduje niti jedna druga tvar, prikladne su za raznovrsnu uporabu. Sastoje se od kationa i aniona, te posjeduju visok stupanj nesimetričnosti zbog čega je onemogućena njihova kristalizacija.[5] Njihov razvoj pokrenut je u elektrokemiji. Naime većina elektrolita koji su se koristili u istraživanju Bockris i sur., 1998 bile su metalne soli u vodenoj otopini, čija ograničena vodljivost i sporedne reakcije s vodom, ili točnije, vodikovi ioni i ioni hidroksida, obično suzbijaju željene elektrokemijske reakcije. Pojam "nula elektrolita otapala" razvijen je kako bi se uklonio gubitak u vodljivosti i učinkovitosti.[1]

Naime, ionske kapljevine imaju širok raspon elektrokemijske stabilnosti, dobru elektrokemijsku provodljivost kao i veliku ionsku pokretljivost. A zbog velike sposobnosti otapanja različitih organskih, anorganskih i organometalnih materijala koriste se kao otapala i katalizatori. Osim toga, ne miješaju se s alkanima i drugim nepolarnim otapalima pa se mogu koristiti kao dvofazni sustavi, a zbog niske hlapljivosti su pogodna otapala za reakcije koje se izvode u vakuumu ili pri visokim temperaturama.[5] Stabilne su na zraku i u vodi, izrazito polarne, minimalno toksične, biorazgradive i mogu se lako reciklirati pa se smatraju novom generacijom zelenih otapala i katalizatora i mogu zamijeniti uobičajena industrijska otapala koja su lako hlapljiva, zapaljiva, toksična i štetna za okoliš.[1,5]

Učinkovitost desulfurizacije može se poboljšati upotrebom manje količine ionske kapljevine. Uz omjer ionske tekućine i goriva 1:1 može se postići 95%-tna desulfurizacija goriva za 3 sata, mehanizam je ilustriran na slici 9.[1]



Slika 9. Shematski prikaz oksidacijske ekstrakcijske desulfurizacije.[1]

Najveći nedostatak ionskih kapljevina je njihova cijena. Velika doza ionske kapljevine znatno povećava operativne troškove postupka što umanjuje ekonomsku isplativost. Doza od 5 grama odabrana je kao optimalna jer je pri toj dozi ukupni sadržaj sumpora manji od 20 ppm-a. Također, određene vrste ionskih tekućina su osjetljive na raspad u prisutnosti jakog oksidansa i ultrazvuka. Primjerice jedna od najčešće korištenih ionskih kapljevina je heksafluorfosfat [PF_6] i njime se može oksidirat jaki oksidans kao što je vodikov peroksid, no glavni nusprodukt degradacije je fluorovodik. Stoga je heksafluorfosfat zamijenjen ionskim kapljevinama s alkil sulfatom kao anionom, koje su znatno stabilnije. Od tih ionskih kapljevina, 1-etil-3-metilimidazolij etilsulfat [EMIN] [$EtSO_4$] se pokazala kao jednostavno primjenjiva i odlične katalitičke karakteristike povećanja učinkovitosti procesa desulfurizacije do 98 %.[1]

3.3. Uloga oksidansa

Oksidans se koristi za oksidaciju organskog spoja koji sadrži sumpor do odgovarajućih sulfona ili sulfoksida koji se zbog veće polarnosti mogu lakše ukloniti iz goriva pomoću ekstrakcije ili adsorpcije.[1] Oksidacijom sumpornih spojeva, prisutnih u gorivu, na njihove odgovarajuće sulfokside i sulfate povećava se njihova topljivost u polarnim otapalima s povećanjem njihova polariteta. Elektronske d-orbitale sumpora su dostupne za oksidaciju sumpornih spojeva koji će relativno jednostavno reagirati s oksidansima. Dipolni moment oksidiranih sumpornih spojeva se povećava i oni su bolje topljivi u polarnim otapalima.[17] Oksidansi povoljni za oksidacijske procese su vodikov peroksid, ozon, kisik, koncentrirana dušična kiselina, peroksi kiseline, organski hidroperoksidi.[1] Danas se najviše koriste vodikov peroksid (H_2O_2) i t-butil hidroperoksid (TBHP). Oni mogu učinkovito oksidirati sumpor u sulfone bez stvaranja značajne količine ostataka.[17]

3.3.1. Vodikov peroksid

Vodikov peroksid je jedan od najboljih oksidacijskih sredstava jer ima veliku količinu aktivnog kisika po jedinici mase (47%). Osim toga, on je relativno jeftin (cca. < 5 kn/kg) i daje samo vodu kao nusproizvod pa nije štetan za okoliš.[17,1] Naime, vodikov peroksid se razlaže na vodu i kisik što se može prikazati sljedećom jednadžbom[1]:

$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 \qquad (4)$$

Reakcije s H_2O_2 su jako spore pa je oksidacija aromatskih sumporovih spojeva dugotrajna, te ju je potrebno ubrzati dodatkom katalizatora. Također, oksidacija aromatskih sumporovih spojeva s H_2O_2 se može postići svjetlosnim zračenjem u vremenu od 48 h, međutim dugo vrijeme reakcije čini taj proces neprimjenjivim na industrijskoj razini. Kao katalizatori koriste se i metalne soli visokih oksidacijskih stanja koji ubrzavaju vrijeme oksidacije pa se ona može ostvariti za manje od 2 sata. Međutim, ta su reakcijska vremena još uvijek previsoka za integriranje procesa u rafineriju. Idealni sustavi koriste heterogene katalizatore. Istraživanja su usmjerena na razvoj procesa koji koristi katalizatore koji se mogu reciklirati.[18]

Oksidacijom organskih spojeva koji sadrže sumpor vodikovim peroksidom, uz katalizator (prijelazni metal / polioksometalat), UAOD proces se pokazao učinkovitim za uklanjanje benzotiofena, dibenzotiofena i njihovih derivata pri blagim uvjetima.

Međutim, vodikov peroksid je u velikoj koncentraciji (50 %-tna vodena otopina vodikova peroksida) nestabilan i vrlo lako može doći do spontanog zapaljenja ili čak eksplozije, pa se iz sigurnosnih razloga mogu upotrebljavati samo male koncentracije (30 %-tna vodena otopina vodikova peroksida), koja se u početku i koristila za oksidaciju sumpornih spojeva. Razrijeđeni vodikov peroksid je relativno siguran, ali je učinkovitost oksidacije dosta smanjenja zbog razrjeđenja te se moraju koristiti velike količine oksidansa (omjer sumpora i oksidansa mora biti veći od 1 : 100 da bi se postigla učinkovitost od 95 %) što uzrokuje financijske troškove i ima za posljedicu neisplativost procesa.[1]

3.3.2. Anioni superoksida

Kako bi se smanjila količina oksidansa bilo je potrebno pronaći stabilan oksidans visoke čistoće, a prema istraživanju optimalan izbor je kalijev superoksid (KO_2). Da bi se postigla učinkovitost od 95 % , potreban omjer sumpora i oksidansa je samo 1 : 30, a pri još manjem omjeru od 1:4 daje učinkovitost i do 90 %.

Superoksidni ion, O^{2-} je slobodni radikal s jednim nesparenim elektronom. U uvjetima bez prisustva vode je stabilan, a nakon reakcije s vodom dolazi do stvaranja kisika, vodikova peroksida i hidroksi iona prema jednadžbi kemijske reakcije[1]:

$$2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2 + 2OH^- \quad (5)$$

Superoksid je dostupan u čvrstom agregatnom stanju kao metal superoksida ili kao organski spoj superoksida kao što je tetraalkilamonijev superoksid. Stabilnost metala superoksida ovisi o elektropozitivnosti metalnog kationa. Obzirom da elektropozitivnost u periodnom sustavu opada duž periode s lijeva na desno, a raste u skupini od vrha prema dnu, alkalijski metal veće atomske mase ima stabilniji superoksid pa može dati dosta veliku količinu slobodnog kisika tako kalijev superoksid daje 45 % slobodnog kisika. Kao i vodikov peroksid, anion superoksida također se smatra reaktivnom vrstom kisika. Zapravo, istraživanja su pokazala da su vodikov peroksid, anion superoksida i hidroksi radikal najvažnije vrste reaktivnog kisika. Superoksid može, nizom reakcija slobodnih radikala, proizvesti druge reaktivne vrste kisika uključujući vodikov peroksid, hidroksilni radikal i peroksi radikal.[1]

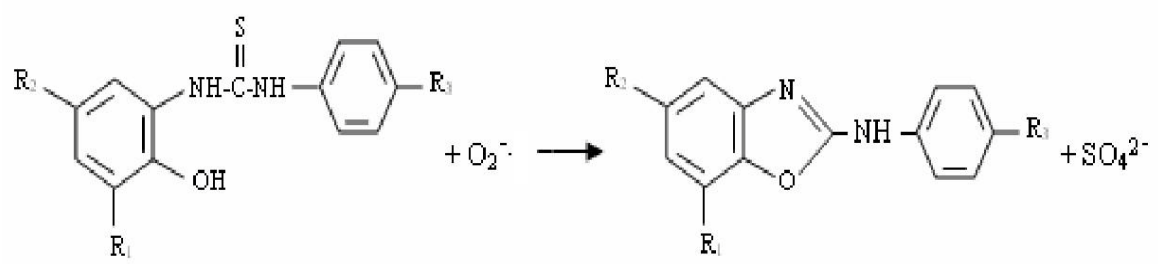
Oksidacijom tiola, alkilnih i arilnih disulfida superoksidnim anionom nastaju odgovarajuće sulfoksidne ili sulfonske kiseline.

Također, kako bi se postigla desulfurizacija, superoksidima se mogu oksidirati i složeniji organski spojevi sumpora tvoreći amide ili druge odgovarajuće ugljikovodike, elementarni sumpor ili anorganske sulfate. Reakcije nekih OSC spojeva sa superoksidima prikazane su sljedećim kemijskim jednadžbama[1]:

Oksidacija tiola $2RSH + 3O_2^{-}\cdot \longrightarrow RSO_2^{-} + RSO_3^{-} + H_2O$ (6)

Oksidacija disulfida $2RSSR' + 5O_2^{-}\cdot \longrightarrow 2RSO_2^{-} + 2R'SO_3^{-}$ (7)

Oksidacija N-(2-hidroksi-fenil) (8)



3.3.3. Tert-butil hidroperoksid (TBHP)

TBHP je također korišten kao oksidans za oksidacijsku desulfurizaciju, ali je za razliku od vodikovog peroksida topiv u gorivu. To je zapaljiva, toksična tekućina, bezbojne do svijetložute boje s izrazito oksidirajućim djelovanjem koja pripada skupini organskih peroksida. Također je učinkovitiji za oksidaciju sumporovih spojeva od vodikovog peroksida. Međutim, troškovi TBHP-a su veći od onih vodikovog peroksida, pa oksidacijska desulfurizacija koja koristi TBHP nije ekonomski najprikladnija metoda za industrijsku primjenu.[19] Najveći nedostatak primjene TBHP-a je obrada nusprodukata reakcije (t-butil alkohola) i uklanjanje sulfona nakon oksidacije. Nedostatak je i niska količina aktivnog kisika po jedinci mase (10 – 17 %). Također, oksidacija sumpornih spojeva s TBHP zbiva se u prisutnosti katalizatora čija su aktivna središta prijelazni metali s visokim oksidacijskim stanjem kao što su Mo (IV), Ti (IV), W(IV), V(V), itd.[18]

3. PRIMJENA UAOD PROCESA U INDUSTRIJI

U scale- ap istraživanju s jednim ultrazvučnim reaktorom i protokom od 5,67 kg/h uspješno je predočen veliki postotak smanjenja sumpora (92 %) u vrsti dizela za brodove (engl. *marine gas oil*, MGO). Kako bi se postiglo veće smanjenje sumpora (od 92 %), spajana su dva ultrazvučna reaktora paralelno pri protoku od 11,57 kg /h, što je približno 317,96 L/d. Iako su navedeni ultrazvučni reaktori korišteni u relativno malim uređajima i pri okolišnim uvjetima, pokazali su učinkovitost i primjenom kod procesa u većem mjerilu. Operacijski troškovi uglavnom otpadaju na električnu potrošnju i uporabu kemikalija kao što su vodikov peroksid, metalni katalizatori i površinski aktivna tvar. Ukupni troškovi UAOD procesa procijenjeni su na 10 lp/L, u što nije uključen trošak ekstrakcije otapalom ili adsorpcije glinicom. Detalji troškova, prema istraživanju Wan i Yen, 2008 prikazani su u tablici 9.[10]

Tablica 9: Troškovi UAOD procesa[10]

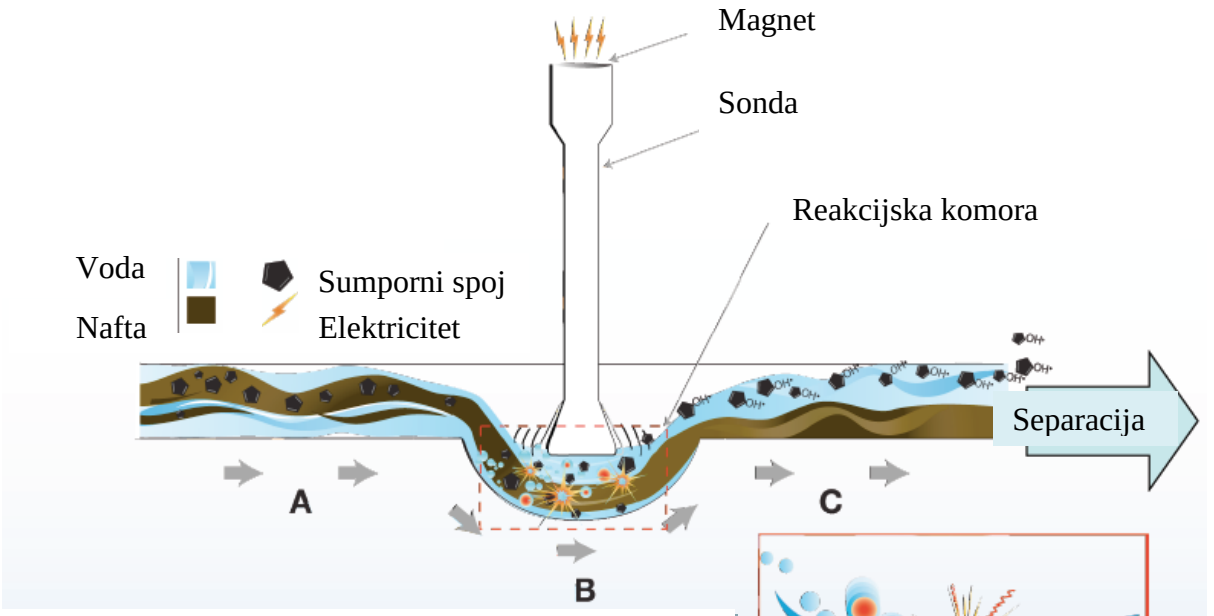
Troškovi energije	0,02 lp/L
Operativni troškovi 30%-tne otopine vodikovog peroksida	4,77 lp/L
Metalni katalizator	2,07 lp/L
Površinski aktivna tvar	3,42 lp/L

4.1. Sulphcov UAOD proces

1999. godine tvrtka SulphCo je razvila proces oksidacijske desulfurizacije koji koristi H_2O_2 kao oksidans i dodekavolframato-fosfatnu kiselinu kao katalizator uz primjenu ultrazvuka tijekom oksidacije koji smanjuje reakcijsko vrijeme za jedan red veličine.[9,20] Dakle, tvrtka SulphCo je razvila UAOD proces i postigla uspješan presedan.[10] Proces se može primijeniti na velike ili male količine naftnih derivata pri relativno niskoj temperaturi (70-80 °C) i pri atmosferskom tlaku, te bez uporabe katalizatora za fazni prijelaz, a vrijeme zadržavanja u ultrazvučnom reaktoru je samo jedna minuta.[8,10,19] Utvrđena je učinkovitost desulfurizacije od 80 i 98 %.[9,20]

SulphCo je tvrtka fokusirana na razvoj i komercijalizaciju postupka oksidacijske desulfurizacije (ODS) za tekuća naftna goriva, sirovu naftu, prirodni benzin i naftne derivate.[21] Dosta dugo su se bavili sonokrekiranjem sirove nafte, a trenutno su usredotočeni na frakcije naftnih derivata, osobito na dizel.[10] Razvili su vlastitu tehnologiju sonokrekiranja, koja se temelji na UAOD procesu, kako bi se poboljšala kvaliteta naftnih derivata, odnosno kako bi se dobilo gorivo s ultra niskom koncentracijom sumpora (ULSD).[21] Kod SulphCo-ovog UAOD procesa sonokrekiranja proizvode se ultrazvučni valovi frekvencije 18-20 kHz i valne duljine 40-120 μm pomoću magnetostriktivnog pretvarača i sonde. Unatoč blagim uvjetima, pretvorba sumpornih spojeva se odvija u vrlo kratkom vremenu od samo 500 milisekundi ili manje jer se koristi ultrazvuk velike snage koji ubrzava reakciju putem kavitacije. Nakon što se sumporni spoj oksidira do sulfona, oksidirani sumporni spojevi uklanjaju se pomoću gravitacijske separacije, adsorpcije ili ekstrakcije.[22] (Slika 10.)

Nakon što su ispitali tržište, krajem 2008. godine, tvrtka je uspješno iskoristila svoju „5000 bpd“ (engl. *barrels per day*) mobilnu sonokreking jedinicu, da bi na komercijalnoj razini primijenila svoj proces za poboljšanje kvalitete nafte i naftnih frakcija. Zagovornici postupka sumporne oksidacije procjenjuju da su kapitalni troškovi upola manji od onih kod visokotlačne hidroobrade. Također, na temelju cijena iz 2006 god., teorijske studije procjenjuju da bi se uvođenjem sonokrekirane tehnologije povećala vrijednost sirove nafte u iznosu od 21,5 kn- 23 kn po barelu, ali te studije ne uključuju ukupne troškove obrade sirove nafte. Važno je naglasiti da svi troškovi jako ovise o sadržaju sumpora u pojedinim frakcijama i da su u završnim dizel frakcijama troškovi dosta manji.[10] Obzirom da je Sulphch-ov ultrazvučno potpomognut ODS proces isplativiji i energetski učinkovitiji od HDS procesa on je dobra alternativa za zamjenu HDS procesa koji se trenutno koristi za desulfurizaciju.[21]



A.Transport nafte, vode i aditiva prema reakcijskoj komori

B. U reakcijskoj komori ultrazvuk uzrokuje pojavu kavitacije (stvaranje malih mjehurića). Mjehurići se šire, dolazi do kolapsa, stvara se energija i toplina što uzrokuje ubrzanje reakcije

C. Kisik se veže za sumporne spojeve te ih tako pretvara u polarne spojeve koji se lako separiraju

Slika 10. Shematski prikaz SulphCo-ovog UAOD procesa sonokrekiranja[21]

5. PRIMJENA UAOD PROCESA KOD RECIKLAŽE ČVRSTOG OTPADA I NJEGOVA EKONOMSKA ANALIZA

Kao što je već rečeno u uvodnom dijelu, u posljednja dva desetljeća povećanje svjetske populacije i brzi tehnološki razvoj rezultirali su povećanom potrošnjom fosilnih goriva Iz tog razloga, zemlje širom svijeta ulažu mnogo napora u smanjenje troškova energije, a za postizanje tog cilja važno je recikliranje i ponovno korištenje otpadnih energija.[6]

Na primjeru reciklaže otpadnih guma, u istraživanju Chien Chen i sur., 2013, provedena je ekonomska analiza UAOD procesa koja je navedena u daljnjem tekstu. Zbrinjavanje otpadnih guma važan je aspekta brige za okoliš. Naime, nakon što je u Tajvanu 2008. godine 104 000 tona otpadnih guma odloženih na odlagalište uzrokovalo požar i onečišćenje zraka, u mnogim zemljama dolazi do ponovne uporabe otpadnih guma kao alternativnog materijala. Ogrjevna vrijednost otpadnih guma iznosi oko 41-44 MJ $kg^{-}1$, što ih čini optimalnim za energetsku uporabu.

U navedenom istraživanju, kod njihove reciklaže poseban je naglasak stavljen na proces pirolize za oporavak ulja iz otpadnih guma koje sadrži visoku koncentraciju organskih kemikalija koje su ozbiljna prijetnja za okoliš. Osim toga, visoka koncentracija sumpora u pirolitičkom ulju utječe izravno na emisije SO_2 i čestice sulfata, koje bi mogle ugroziti zdravlje i dobrobit ljudi. Iz tih razloga primjenjuju se razne tehnologije desulfurizacije. Tablica 10 sažima prednosti i nedostatke različitih desulfurizacijskih tehnologija s naglaskom na ukupne troškove pojedine tehnologije.[6]

Tablica 10. Usporedba različitih desulfurizacijskih tehnologija[6]

Hidrodesulfurizacija		Biodesulfurizacija	Oksidacijska desulfurizacija (UAOD)
Radni uvjeti	Pod visokim tlakovima(100-500 psi) i temperaturama (300-400°C)	Pod srednjim tlakovima i temperaturama	Pod srednjim tlakovima i temperaturama
Prednosti	Uklanjanje sumpora i dušika na manje od 10 ppm Potpuno uklanjanje metalnih spojeva Smanjena korozija procesne opreme Lakša obrada otpadne procesne vode	Niski kapitalni i operacijski troškovi	Velika konverzacija sumpora u sulfone
		Smanjena emisija stakleničkih plinova	Kraće vrijeme reakcije Nema opasnih kemikalija i bioprodukata Katalizatori se mogu regenerirati i ponovno upotrebljavati
Nedostatci	Dulje vrijeme čvrsti otpad koji je nastao potrošnjom katalizatora, te CO_2	Nije još primjenjiva u komercijalne svrhe Nestabilna reakcija Dugo operacijsko vrijeme	ODS ne uklanja tiofene
Ekonomsk-e koristi	Povećana aktivnost s komercijalnim katalizatorima	Niži operacijski troškovi i proizvodnja važnih bioprodukata Proizvodnja goriva s manje sumpora	Pirolitičko ulje postiže vrijednosti teškog ulja Ekonomičnije rafiniranje Mogućnost optimizacije troška sirove nafte
Trošak desulfuriz-acije	**0,89 kn/L**	**Niži kapitalni trošak od 50% i 15-25% niži operacijski trošak od HDS**	**1,238kn/L-2,56kn/L**

Wan i Jen, 2008 su prikazali provedivost UAOD procesa za velike operacije u relativno malim postrojenjima s niskim kapitalnim ulaganjima i niskim troškovima

održavanja. Pokusi su provedeni korištenjem serijski povezanih staklenih reaktora i 20 kHz ultrazvučnog procesora opremljenog s pretvornikom kojeg čini sonda napravljena od titana. Maksimalni kapacitet reaktora bio je 9000 ml, a radni volumen je 8000 ml. Reaktanti su bili pohranjeni u dvije otopine. U prvoj otopini, pirolitičko ulje se pomiješa s fosfovolframovom kiselinom, (100: 1). U drugoj otopini, vodikov peroksid (30 %-tna otopina) sadrži tetraoktilamonium bromid (250: 1, w / w) koja se pumpa u reaktor. Stope protoka za obje otopine mjerene su i podešene na temelju vremena zadržavanja i na održavanju konstantnog omjera ulja i vode (1: 1) u reaktoru. Smjesa u reaktoru se ozrači ili kroz jedan kontinuirani protok ili kroz dva kad su reaktori spojeni u seriju. Optimalno vrijeme sonifikacije pri sobnoj temperaturi i tlaku je 20 min. Nakon procesa UAOD, oksidirano ulje se tretira krutim adsorbensom upotrebom 6-cm duge kolone ispunjene aluminijevim oksidom.[6]

5.1. CBA- analiza

Ekonomska analiza može procijeniti održivost UAOD procesa u smislu troškova te tehničkih, društvenih i ekoloških koristi. Analiza koristi i troška (engl. *Costebenefit analysis*, CBA) može se koristiti za izravno mjerenje cjelokupnog odnosa koristi i troškova u smislu novca. Ostali ekonomski pristupi, uključujući isplativosti analize, višekriterijske analize, studije ekonomskog rasta, ulazno-izlaznih modela i nenovčane procjene utjecaja na okoliš, imaju ograničen opseg.

CBA-analiza se koristi da bi se odredila minimalna cijena koju je osoba ili investitor spreman prihvatiti za pirolizu ulja dobivenog UAOD tehnologijom. CBA analiza, rađena za desulfurizacijski proces pirolize ulja, dana je za[6]:

(a) jedna UAOD jedinica

(b) dvije UAOD jedinice spojene u seriju

(c) zasebna analiza pirolize ulja bez desulfurizacije (tablica 15.)

Dakle, u ovoj studiji provedena je CBA analiza kako bi se mogli integrirati ekonomski, ekološki i društveni čimbenici za optimalan rad UAOD tehnologije, a provedena je u tri faze:

(1) utvrđivanje

(2) mjerenje

(3) procjena troškova i koristi.

Troškovi kemijskog ulaza u procesu desulfurizacije su uzeti kao mjerljivi izravni troškovi za koje omjeri uklonjenog sumpora predstavljaju izravnu korist.

Jednadžbe koje ću navesti u daljnjem tekstu, izražene su kao i u izvornom tekstu pomoću američke valute i mjernih jedinica, a tim jednadžbama dobivene vrijednosti u tablicama su radi jasnije predodžbe preračunate u hrvatsku valutu i mjerne jedinice.

Model CBA analize dan je sljedećom jednadžbom[6]:

$$\frac{B}{C} = \frac{\sum_{t}^{n=0} Bt}{\sum_{t}^{n=0} Ct} > 1 \tag{9}$$

Gdje je: **B**-korist; **C**-trošak; **Bt**-korist u bilo kojem intervalu vremena, a uključuje ekonomsku korist, smanjenje zdravstvenih, poljoprivrednih i okolišnih učinaka; **Ct**-trošak u bilo kojem intervalu vremena, a uključuje kapitalne i operativne troškove. Efikasnost desulfurizacije definirana je kao B/C omjer obnovljenog pirolitičkog ulja, a desulfurizacija postaje učinkovita pri iznosu omjera jednakom ili većem od jedan.

Zdravstveni troškovi emisije SO_2 su izračunati pomoću jednadžbi 10 i 11:[6]

$$SO2\left(\frac{kg}{d}\right) = TC \text{ x } \rho \text{ (oil)x (\%Soil)x (\% konverzije) S-SO2 x } \left(\frac{MW\ SO2}{MWs}\right) \tag{10}$$

Gdje je:

TC –kapacitet obrade (gal/d); $\mathbf{\%S_{oil}}$ – postotak koncentracije sumpora u ulju; $\boldsymbol{\delta}_{\mathbf{oil}}$ – gustoća pirolitičkog ulja; $\mathbf{(\%\ konverzije)_{S\text{-}SO2}}$ – konverzija S u SO_2 iznosi 97%; $\mathbf{MWSO_2}$ i **MWS** – molekularna masa SO_2 i S,

$$\text{zdravstveni troškovi } \left(\frac{\$}{d}\right) = \sum SO2 \text{ x } \left(\frac{kg}{d}\right) \text{ x } \frac{\$\ 1{,}98}{kg}\ SO2 \tag{11}$$

gdje **$ 1,98 / kg SO_2** predstavlja ukupne zdravstvene troškove SO_2.

Vrijednosti zdravstvenog troška odnose se na izgubljene godine života stanovnika koji su izloženi tom onečišćenju zraka.

Troškove desulfurizacije za UAOD proces prikazuje jednadžba 12:[6]

$$\text{Desulfurizacijski trošak}\left(\frac{\$}{\text{gal}}\right) = \frac{\text{troškovi rada } (\frac{\$}{\text{d}})}{\text{korišteni kapaciteti } (\frac{\text{gal}}{\text{d}})} \text{ x 1.1 (stopa gubitka ulja)} \quad (12)$$

Ukupni trošak obrade i ukupna korist definirani su jednadžbama 13 i 14:[6]

$$\text{Ukupni trošak obrade } \left(\frac{\$}{\text{gal}}\right) = \text{trošak desulfurizacije} \left(\frac{\$}{\text{gal}}\right) + \text{prvobitni trošak pirolize ulja } \left(\frac{\$}{gal}\right) \quad (13)$$

$$\text{Ukupna korist obrade}\left(\frac{\$}{\text{gal}}\right) = \text{trenutna cijena loživog ulja } \left(\frac{\$}{gal}\right) + \text{zdravstvene dobrobiti } \left(\frac{\$}{gal}\right) \quad (14)$$

U istraživanju Mousazadeh et al., 2009. CBA-analiza se koristi kako bi se dobili ekonomski podatci za pirolizu ulja UAOD tehnologijom s kontinuiranim protokom. Reaktor s kontinuiranim tokom omogućuje proizvodnju velike količine goriva u naftno-rafinerijskim industrijama. Označene vrijednosti UAOD procesa uključuju i kapitalne i operativne troškove, a neoznačene vrijednosti su okolišna zagađenja, učinci na zdravlje čovjeka, i potrošnja prirodnih resursa. Primijenjeni sustav je prenosiv i prilagodljiv što mu omogućuje izravnu vezu s proizvodnom linijom, dakle bez ikakvih dodatnih troškova za sustav cjevovoda ili izgradnju objekta.

Procjena troškova različitih UAOD jedinica, kapacitet obrade, učinkovitost desulfurizacije, kapitalni troškovi i učinci emisija SO_2 prikazani su u tablici 11. Većina troškova je početno ulaganje gdje najznačajniji trošak predstavlja jedna UAOD jedinica (procjenjuje se na oko 657 000 kn). Vijek trajanja UAOD jedinice je oko 15 godina. Međutim, uzme li se u obzir kapacitet obrade od 175,50 27904,5 l/ d tijekom 10 godina, glavni trošak za jednu UAOD jedinicu je 0,0263 kn/ d. Ukupni zdravstveni troškovi SO_2 su 13 kn / kg, odnosno 1,98 $ / kg,a ta je vrijednost primijenjena u izračun troškova socijalne i ekološke štete od emisija SO_2 primjenom jednadžbi 10 i 11. Operativni troškovi su uglavnom potrošnja energije i korištenje kemikalija (npr. vodikov peroksid, metalni katalizatori, površinski aktivne tvari i čvrsti adsorbensi). Troškovi tih kemijskih reaktanata dani su također u tablici 11.[6]

Tablica 11. Usporedba operacijskih troškova u različitim UAOD jedinicama (175.50 barrel/d).[6]

Operacijski troškovi	Jedna UAOD jedinica (kn/L)	Dvije UAOD jedinice povezane u seriju (kn/L)	Stopa prerade
TMC	0,3654	0,7308	95%
H_2O_2	0,4002	0,8004	92%
Al_2O_3	0,087	0,174	99%
PTC	0,2088	0,4176	95%
Trošak energije	0,0348	0,0696	
Kapitalni trošak u 10 godišnjem oporavku	0,00696	0,01392	
Postotak gubitka obrade	10%	10%	10%
Desulfurizacijski trošak	1,218	2,4186	
Izvorni trošak	2,1054	2,1054	
Ukupni trošak obrade	**3,3234**	**4,524**	

Dakle, Wan i Jen, 2008 pokazali su 99 %-tno recikliranje i ponovnu uporabu tretiranog katalizatora prijelaznog metala tj. fosfovolframova kiselina (engl. *transitional metal catalyst*, TMC) i PTC. Reciklirano je 95 % katalizatora i 92 % vodikovog peroksida. Uz pretpostavku da je proizvodnja 27904,5 L/d i cijena energenta 0,66 kn/kWh, energetski troškovi se procjenjuju na 0,04 lp/L. Ako se uključi gubitak od 10 % ,dobiven na temelju prethodne studije, novčana vrijednost društvenih i ekonomskih koristi za UAOD je izračunata jednadžbom 12. Na temelju industrijskog izvještaja obrade otpadnih guma, početni trošak proizvodnje piroličkog ulja je 2,1 kn/L (Tajvan EPA, 2000). Ukupni troškovi obrade i ukupna korist razmotreni su jednadžbama 13 i 14.

CBA analizu zadovoljavaju oni modeli čije su prednosti veće od troškova. Tablica 12 pokazuje da je omjer B / C za jednu UAOD jedinicu 1,16, a 0,86 za dvije UAOD jedinice. Dakle, u ovom slučaju je uklanjanje sumpora moguće upotrebom jedne jedinice jer je

dobiveni omjer B / C veći od 1. Uz pretpostavku da je proizvedeno 27 904 L/ d koje je prodano po cijeni između 3,85 kn/ L i 5,46 kn/L bruto dohodak će biti 12 591,14 kn/ d na Tajvanu, a još veće ekonomske koristi mogu se postići kada se cijena nafte poveća. Ako je cijena sirove nafte manja od $ 70 / barelu , odnosno 2,8 kn/L desulfurizacija pirolitičkog ulja (DPU) nema značajne ekonomske koristi. Zbog ograničenih prirodnih resursa, cijena sirove nafte vjerojatno će se povećati u budućnosti, te će tako s cijenom nafte rasti i ekonomske pogodnosti ovog procesa.[6]

Tablica 12. Trošak i pogodnosti analize obnovljenog pirolitičnog ulja u razvijenim zemljama[6]

	Taiwan
Cijena lož ulja	3,741 kn/L
Ukupni trošak jedne-UAOD jedinice	3,3234 kn/L
Ukupni trošak dvije-UAOD jedinice	4,524 kn/L
Zdravstvene pogodnosti od jedne-UAOD jedinice	0,1044 kn/L
Zdravstvene pogodnosti od dvije-UAOD jedinice	0,1392 kn/L
Ekonomske koristi od jedne-UAOD jedinice	3,8454 kn/L
Ekonomske koristi od dvije-UAOD jedinice	3,8802 kn/L
B/C omjer s zdravstvenim koristima za jednu-UAOD jedinicu	1.16
B/C omjer s zdravstvenim koristima za dvije-UAOD jedinice	0.86

Nadalje, izbjegavanje visokih tlakova kod HDS-a će smanjiti rizike povezane s eksploatacijom teške nafte. A najvažnija prednost ove tehnologije je to što je kontinuirana desulfurizacijska jedinica prenosiva, kompaktna i praktična. Osim toga, uređaj zahtijeva relativno mali prostor za ugradnju i gradnju u usporedbi s konvencionalnim HDS objektima i drugim desulfurizacijskim tehnologijama.

To pokazuje da je UAOD proces ekonomski isplativ proces proizvodnje desulfuriziranog pirolitičkog ulja optimalne kvalitete koje zadovoljava propise o zaštiti okoliša. Popis svih društvenih, ekonomskih i ekoloških koristi od jedne UAOD jedinice sažete su i prikazane u Tablici 13.[6]

Tablica 13. Socijalne, tehnološke, ekonomske i okolišne koristi od jedne UOAD jedinice[6]

Ekonomske koristi	-Poboljšanje kvalitete pirolitičkog ulja -Povećanje cijene nafte od neekonomske vrijednosti do 3,741 kn/L bolje ekonomske vrijednosti -Mogućnost optimiranja troškova sirove nafte
Tehničke koristi	-Izbjegavanje visokih tlakova HDS -Smanjeni prirast u proizvodnji vodika -Pruža alternativno korištenje obnovljive energije
Okolišne, javno zdravstvene i socijalne koristi	-Novčana vrijednost socijalnih naknada je 1249,154 kn/d -Smanjena proizvodnja CO_2 i SO_2 -Smanjenje kiselih kiša i povećanje ekološke održivosti

Iz tablice vidimo da UAOD proces ima ekološke i financijske pogodnosti što omogućuje industriji da uz zaštitu okoliša ostvari i profit. Jedna UAOD jedinica u potpunosti pruža društvene, ekološke i ekonomske pogodnosti.

5.1.1. Karakterizacija pirolitičkog ulja

U pirolitičkom ulju proizvedenom od otpadnih guma prisutne su velike količine crnog ugljika i niz kemijskih spojeva prikazanih u tablici 14. Specifična gustoća i količina sumpora veći su u Ši Chang pirolitičnom ulju nego u komercijalnim dizel gorivima, što može uzrokovati ozbiljna onečišćenja okoliša, kao što su velike emisije SO_2. Stoga poboljšanje kvalitete pirolitičkog ulja kroz desulfurizaciju pomaže u eliminaciji onečišćenja okoliša.

Analizirane su tri različite vrste pirolitičkog ulja dobivene iz tri različite vrste otpadnih guma: Ši Chang pirolitičko ulje, ulje iz guma za putničko vozilo (engl. *passenger car tire oil,* PCTO) i ulje za teretna vozila, (engl. *truck tire oil,* TTO),a njihova svojstva prikazana su u tablici 14.[6]

Tablica 14. Neka svojstva pirolitičnog ulja dobivenog pirolizom otpadaka guma pri 650 °C [6]

	PCTO	TTO	Shih Chang Oil	Komercijalni dizel
Specifična gustoća	0,94	0,91	0,91	0,82-0,86
Viskoznost pri 40 °C, (mm^2/s)	4,62	3,85	4,3	2,0-4,50
Temp. paljenja(°C)	<30	<30	38	>55
Analiza elemenata (%)				
C	87,57	86,47	85,99	86,50
H	10,35	11,73	11,07	13,20
N	<1,0	<1,0	5,1	<1,0
S	1,35	0,83	0,87	<0,70
Crni ugljen			0,40	

Pod optimalnim uvjetima uklanjanja sumpora iz pirolitičkog ulja dobivene su koncentracije ostatka sumpora od 800 i 2800 mg/kg za jednu odnosno dvije UAOD jedinice (tablica 15). Na temelju prethodnih ispitivanja, UAOD postupak za pirolizu ulja značajno će utjecat na visoke koncentracije sumpora i različite smjese kemijskih spojeva.

Tablica 15. Usporedba procesnih uvjeta i efikasnosti različitih UAOD jedinica[6]

	Jedna UAOD jedinica	Dvije UAOD jedinice povezane u seriju	Pirolitičko ulje bez desulfurizacije
Kapacitet	175,50	175,50	-
Radni sati (h)	8-24	8-24	-
Radni dani (d/god)	333	333	-
Efikasnost desulfurizacije	68%	90,91%	-
Kapitalni trošak kn/jedinici	657 000	1 314 000	-
Početna konc sumpora (%)	0,88	0,88	0,88
Konc sumpora iz desulforiziranog pirolitičnog ulja %	0,28	0,08	0,88
Gustoća(kg/L)	0,91	0,91	0,97
Emisija SO_2, (kg/dan)			
SO_2 emisija iz početne pirolize ulja (kg/dan)	346,54	346,54	346,54
SO_2 emisija iz desulfuriziranog pirolitičnog ulja (kg/dan)	110,89	31,50	346,54
Reducirana emisija SO_2(kg/d)	235,65	315,04	0
Zdravstvene koristi(kn/d)	3065,496	4098,235	0

5.1.2. Analiza kvalitete desulfuriziranog pirolitičkog ulja

Istraživanja su pokazala da UAOD tehnologija pruža bolju učinkovitost desulfurizacije kada se više ultrazvučnih reaktora spoji u seriju, ali ekonomski i kvalitativni aspekti pri tome

variraju. Chen i sur., 2010, u svom su istraživanju testirali tipične karakteristike goriva kao što su gustoća, viskoznost, plamište, sadržaj sumpora, ogrjevna vrijednost i temperatura destilacije nakon procesa desulfurizacije. Izmjerene karakteristike desulfuriziranog pirolitičnog ulja prikazane su u tablici 16, a navedeni podatci se uspoređuju sa standardnim vrijednostima za teške nafte iz kineske petrokemijske industrije (engl. *Chinese Petroleum Company*, CPC).

Neki parametri, npr. gustoća i specifična toplina desulfuriziranog pirolitičnog ulja relativno su blizu standardnim vrijednostima teškog ulja. Međutim, gustoća, viskoznost, plamište i sadržaj sumpora znatno su niže od standardnih vrijednosti. Viskoznost je jedan od najvažnijih svojstava jer utječe na rad uređaja za ubrizgavanje goriva, osobito na nižim temperaturama, gdje povećanje viskoziteta utječe na fluidnost goriva.[6]

Tablica 16. Karakterizacija desulfuriziranog pirolitičnog ulja u uvjetima UAOD[6]

	Orginalno pirolitičko ulje	Jedna UAOD jedinica	Dvije UAOD jedinice povezane u seriju	CPC standardne vrijednosti teške nafte	Metoda ASTM
Viskoznost (mm^2/s)	4.08	1.42		424.00	D445
Gustoća (kg/L)	0.97	0.91	0.91	0.99	D1298
Specifična toplina (kcal/kg)	10066.8	9824.0	9669.4	9600-10000	D4809
Voda i naslage (%)	0.30	2.80	0.70	0.50	D95
Ostatak ugljika (%)	3.17	1.61	2.19	15.00	D4530
Koncentracija organskog sumpora(%)	0.88	0.28	0.088	0.50	D2622

Velika viskoznost dovodi do lošeg raspršivanja mlaza goriva i neispravnog rada injektora. Viskoznost desulfuriziranog pirolitičnog ulja proizvedenog od jednog ili dva ultrazvučnih reaktora spojenih u seriju je bolja nego CPC standardne vrijednosti lož ulja. Specifična toplina desulfuriziranog pirolitičnog ulja iznosila je 9700 kcal/ kg, što je približna vrijednost specifične topline teškog ulja (9600 kcal/ kg).

Na temelju analize, desulfurizirano pirolitičko ulje proizvedeno pomoću dvije UAOD jedinica spojenih u seriji, te u kombinaciji s čvrstim adsorbensima je kvalitetniji od ulja proizvedenih koristeći samo jednu UAOD jedinicu. Međutim, njihovi troškovi ulaganja i održavanja moraju biti pažljivo istraženi za buduću industrijsku primjenu.[6]

5.2. Analiza rizika

Napredak znanosti i tehnologije u razvijenim zemljama poboljšava zdravlje i dugovječnost, ali i dalje donosi nove opasnosti za stanovništvo. Iako je stupanj preuzimanja rizika bitan za razvoj ljudskog društva, rizik od novih tehnologija treba svesti na minimum što je više moguće. Provođenjem pravilne analize rizika određujemo kako smanjiti bilo kakav mogući rizik za javnost, bilo pronalaženjem načina za upravljanje rizikom ili napuštanjem odgovarajuće tehnologije. Dakle, glavna svrha analize rizika je identifikacija i procjena opasnosti koje mogu dovesti do nesreće, a koja se ne izračunava kao novčana vrijednost. Korištenje UAOD procesa je dosta nesigurno jer se obično provodi u promijenjivim okruženjima u kojima i tehnički i ljudski čimbenici mogu pridonijeti nizu mogućih nesreća.

Pri analizi rizika ova studija slijedi sljedeće korake: (1) identifikacija opasnosti; (2) analiza vjerojatnosti; (3) analiza posljedica; (4) kvalitativna analiza rizika. Rezultati analize prikazani su u Tablici 17 koja ukazuje na nizak rizik za okoliš. UAOD pruža neizravne ekonomske koristi jer je strategija desulfurizacije ponovna uporaba pirolitičnog ulja. Uspoređujući proizvodnju pirolitičkog ulja s ili bez UAOD procesa vidimo da se energija pogodna za višekratnu upotrebu ne može proizvesti bez navedenog procesa i da takvo pirolitčko ulje ne smije biti spaljivano zbog visokog rizika za okoliš.[6]

Tablica 17. Analiza rizika za UAOD[6]

Komponente	Analize
Identifikacija opasnosti	-TMC, PTC, H_2O_2, i acetonitril su otrovne kemikalije koje se koriste u UAOD tehnologiji -izlijevanje kemikalija u okoliš uzrokovalo bi ozbiljne okolišne, zdravstvene i socijalne rizike
Analiza vjerojatnosti	-oslabljeno disanje i pojava eksplozija tijekom korištenja velike količine H_2O_2 -TMC i PTC su jako otrovne kemikalije i ako se izliju,a nisu reciklirane mogu izazvati ozbiljna zagađenja. Otpad koji sadrži katalizator i površinski aktivnu tvar treba ići u otpad s oznakom otpad teških metala“
Analiza posljedica	-reciklira se skoro 95 % TMC i PTC -izvedena je procjena rizika za H_2O_2, TMC, i PTC i identificirano je nekoliko opasnosti za ljude i okoliš od UAOD tehnologije
Kvalitativna analiza rizika	-kvalitativna analiza rizika je veliki tehnološki sistem -obrada podatka je često vođena inferencijalnom statistikom, i organizirana je u skladu s donošenjem odluka i analitičkim procedurama. -ovi alati su razvijeni da bi generirali znanje o vezi između uzroka i posljedica, da izraze snagu tih odnosa i da se okarakteriziraju sve ostale nesigurnosti. Procjena nesigurnosti je glavni zadatak analize rizika

Ako sumiramo rezultate provedene ekonomske analize dobivamo da je pirolitičko ulje proizvedeno pomoću UAOD tehnologije ulje dobre kvalitete, zbog niskog sadržaja sumpora, te mu se time povećava ekonomska vrijednost. Zdravstvena prednost u novčanoj vrijednosti je oko 3065,5 kn / d za jednu UAOD jedinicu,a najbolja bruto dobit za desulfurizacijsku pirolizu ulja je 12 591,14 kn / d na Tajvanu.

6. ZAKLJUČAK

Ovim je radom opisan ultrazvukom potpomognuti proces oksidacijske desulfurizacije s posebnim naglaskom na mogućnost njegove primjene u industriji. Obzirom da je najznačajniji čimbenik uspješne industrijske implementacije procesa njegova ekonomska isplativost, predočena je i ekonomska analiza navedenog procesa koja obuhvaća kapitalne i operativne troškove, okolišna zagađenja, učinke na zdravlje čovjeka, potrošnju prirodnih resursa i analizu rizika. Uzimajući u obzir navedene aspekte analize, nameće se zaključak da je UAOD proces industrijski najprihvatljiviji proces desulfurizacije u svrhu proizvodnje goriva s ultra niskim sadržajem sumpora. Naime, ovim procesom izbjegnuti su visoki tlakovi koji su nužni u provedbi HDS procesa, koji se trenutno najviše koristi u industriji, što će smanjiti rizike povezane s eksploatacijom teške nafte. A najvažnija prednost UAOD tehnologije je to što je kontinuirana desulfurizacijska jedinica prenosiva, kompaktna i praktična, a uređaj zahtjeva relativno mali prostor u usporedbi s konvencionalnim HDS objektima i drugim desulfurizacijskim tehnologijama. Dakle, bez dodatnih troškova za sustav cjevovoda ili izgradnju objekta. Također, u odnosu na druge desulfurizacijske tehnologije, UAOD procesi kontinuiranog protoka uzrokuju manje utjecaja na okoliš. Štoviše, ekonomske procjene i procjene rizika pokazale su da piroliza ulja desulfurizacijom koja koristi jednu UAOD jedinicu kontinuiranog protoka pruža mnoge ekonomske, socijalne, tehničke, okolišne i zdravstvene koristi i ima minimalno štetan utjecaj na okoliš i društvo. Eksperimentalni UAOD proces kontinuiranog protoka opisan u ovom radu čini se kao izvrsno rješenje za buduće okolišne izazove. Osim toga, zbog ograničenih prirodnih resursa, cijena sirove nafte vjerojatno će se povećati u budućnosti, te će tako s cijenom nafte rasti i ekonomske pogodnosti ovog procesa. Međutim, UAOD kontinuirani desulfurizacijski sustav je još uvijek u povojima. Nadogradnjom UAOD sustava za operacije većih razmjera mogu se smanjiti troškovi H_2O_2, PTC i TMC zbog koncepta potrošnje i recikliranja katalizatora, te njihove ponovne uporabe, koja bi povećala izravne i neizravne prihode.

Naposljetku, ovaj rad pokazuje ekonomsku isplativost industrijske proizvodnje kvalitetnog goriva, koje zadovoljava današnje propise o zaštiti okoliša, pomoću UAOD procesa, uz smanjeni rizik i ekološki prihvatljivu tehnologiju.

7. POPIS SIMBOLA

$\%S_{oil}$	Postotak koncentracije sumpora u ulju
(% konverzije) $_{S\text{-}SO2}$	Konverzija S u SO_2
[EMIM][$EtSO_4$]	1-etil-3-metil-imidazoli etilsulfat
[PF_6]	Heksafluorfosfat
4,6 DMDBT	4,6-dimetil dibenzotiofen
ADS	Adsorpcijska desulfurizacija
Al_2O_3	Aluminij oksid ili glinica
B/C	Omjer obnovljenog pirolitičkog ulja
BDS	Biodesulfurizacija
B	Korist
BPD	Barreli po danu
BT	Benzotiofen
Bt	Korist u bilo kojem intervalu vremena
CBA	Analiza koristi i troška
CH_3CH_2OH	Etanol
CH_3COOH	Octena kiselina
CH_3OH	Metanol
CoMo	Kobald-molibden
CPC	Kineska petrokemijska industrija
C	Trošak
Ct	Trošak u bilo kojem intervalu vremena
DBT	Dibenzotiofen
DMF	Dimetilformamid
DPU	Desulfurizacija pirolitičkog ulja
Fe^{2+}/H_2O_2	Fentonov reagens
$FeSO_4$	Željezo (II) sulfat
H_2O_2	Vodikov peroksid
H_2SO_4	Sumporna kiselina
H_3PO_4	Fosfatna kiselina
$H_3PW_{12}O_{40}$	Fosfovolframova kiselina
Hac	Octena kiselina
HCOOH	Mravlja kiselina
HDS	Hidrodesulfurizacija

KO_2	Kalijev superoksid
MeCN	Acetonitril
MGO	Vrsta dizela za brodove
Mo (IV)	Molibden (IV)
MWS	Molekularna masa S
$MWSO_2$	Molekularna masa SO_2
Na_2CO_3	Natrijev karbonat
NiMo	Nikal molibden
NMP	N-metilpirolidon
O^{2-}	Superoksidni ion
ODS	Oksidacijska desulfurizacija
OSC	Organski spojevi sumpora
PCTO	Ulje iz guma za putničko vozilo
PTC	Katalizator za fazni prijelaz
QAS	Kvarterna amonijeva sol
R-SH	Tioli ili.merkaptani
RS-R '	Sulfidi
SO_2	Sumporov dioksid
SO_x	Sumporni oksidi
T	Tiofen
TBHP	tert-butil hidroperoksid
TC	Kapacitet obrade
TFA	Trifluoroctena kiselina
Ti (IV)	Titanij (IV)
TMC	Katalizator prijelaznog metala
TOAB	Tetraoktilamonium bromid
TOAF	Tetraoktilamonium fluorid
TTO	Ulje za teretna vozila
UAOD	Ultrazvukom potpomognuta oksidacijska desulfurizacija
ULSD	Gorivo sa ultra niskim sadržajem sumpora
V(V)	Vanadij (V)
W(IV)	Volfram (IV)
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija
δ_{oil}	Gustoća pirolitičkog ulja

8.LITERATURA

1. Chan, N. Y., Superoxide radical and UV irradiation in ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD): A potential alternative for greener fuels., Ph.D. thieseis 1, 5, 18, 31-34, 52-56, 59-64, May 2010.
2. http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/5_predavanje_Energetika_UE_prema__pred_u_Power_pointu_fosilna__goriva_nafta.pdf (pristup 17.lipnja 2015.)
3. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str.49-51.
4. Mello, P.A., Duarte, F.A., Nunes, M.A.G., Alencar, M.S., Moreira, E.M., Korn, M., Dressler, V.L., Flores, E.M.M., Ultrasound-assisted oxidative process removal from petroleum product feedstock., Ultrason.Sonochem. **16** (2009) 732-736.
5. Joskić, R., Oksidacijska desulfurizacija dibenzotiofena s vodikovim peroksidom, Zagreb, 2013., str.2, 7.
6. Chen, T.-C., Shen, Y.-H., Lee, W.-J., Lin, C.-C., Wan, M.-W., An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires., J. Clean. Prod. **39** (2013) 129-136.
7. Cerić, E., Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012., str.24.
8. Joskić, R., Margeta, D., Sertić-Bionda, K., Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva vodikovim peroksidom, Goriva i maziva, **53**, (2014) 1,2–10.
9. Babich, I.V., Moulijn, J., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a rewiew, Fuel **82** (2003) 607-631.
10. Wu, Z., Ondruschka, B., Ultrasound assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application., Ultrason. Sonochem. **17** (2010) 1027-1032.
11. Najafi, I., Makarem, M. A., Amani, M., Application of Ultrasound Waves to Increase the Efficiency of Oxidative Desulfurization Process, CSCanada. **90** (2011) 2158–2164.
12. Podhorsky, R., Požar, H., Štefanović, D., Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1963.
13. Jevtić, M., Sonohemijska sinteza i karakterizacija hidroksiapatita i poli (d, l-laktid-ko-glitolid)/hidroksiapatit kompozita., Magistarski rad., Beograd 2008., 16-21.
14. Gogate, P.R., Theory of Cavitation and Design Aspects of Cavitational Reactors, u: Pankaj, Ashokkumar., Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer, XIV, **404** (2011), 31-32, 38-39 .

15. Duarte, F.A, Mello, P.A., Bizzi, C.A., Nunes, M,A,G., Moreira, E.M ., Alencar, M.S., Motta, H.N., Dressler, V.L., Flores, E.M.M., Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process, Fuel **90** (2011) 2158-2164.
16. Calcio, G. E., Carnaroglio, D., Boffa, L., Cravotto, G., Moreira, E., Nunes, M., Dressler, V., Flores, E., Efficient H_2O_2/CH_3COOH oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels in sonochemical flow-reactors, Ultrason. Sonochem. **21** (2014) 283–288
17. Zongxuan J., Hongyinga L., Yongna Z., Can L., Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, Chinese Journal of Catalysis, **32** (2011) 707-715.
18. Campos-Martin J.M,. Capel-Sanchez M.C, Perez-Presas P, Fierro J.L.G, Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels, Chem. Tech. Biotech. **85** (2010) 879–890.
19. Wei, G., Chengyong, W., Peng, L., Xiaoping, L., Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system, Appl. Energy **88** (2011) 175–179.
20. E. Ito, J.A. Rob van Veen, On novel processes for removing sulphur from refinery streams, Catal. Today **116** (2006) 446–460.
21. Gondrexon, N., Renaudin, V., Petrier, C., Clement, M., Boldo, P., Gonthier, Y., Bernis, A., Experimental study of the hydrodynamic behaviour of a high frequency ultrasonic reactor, Ultrason. Sonochem. **5** (1998) 1–6.
22. Dahlem, O., Reisse, J., Halloin, V., The radially vibrating horn: a scalingup possibility for sonochemical reactions, Chem. Eng. Sci. **54** (1999) 2829–2838.

9. ŽIVOTOPIS

Romana Zovko rođena je 22. srpnja 1991. godine u Zenici, u Republici Bosni i Hercegovini. Nakon završene osnovne škole “Žepče” u Žepču upisuje Opću gimnaziju u KŠC-u “Don Bosco” u Žepču. Nakon završene srednje škole u BiH, 2010. godine polaže Hrvatsku državnu maturu te se iste godine upisuje na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na smjer Ekoinženjerstvo.