

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūrų technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

**JŪRINIO KURO NUSIERINIMO TYRIMAS
NAUDOJANT PAŽANGIUS OKSIDACIJOS METODUS**

Naftos ir dujų technologiniai procesų programos
magistro baigiamasis darbas

Autorius:

JMNNF 19 gr. stud. Marijus Jokubauskis

Vadovas:

prof. Audronė Žukauskaitė

Klaipėda, 2021 m.

Turinys

ANOTACIJA	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1 Aplinkosauginiai reikalavimai jūriniam kurui	5
1.2 Jūrinių degalų klasifikavimas	6
1.2.1 Mazutas ir dyzelinas	6
1.3 Sieros junginiai kure	8
1.4 Kuro nusierinimo technologijos	12
1.4.1 Adsorbicija	12
1.4.2 Sieros šalinimas naudojant joninius skysčius (Hidrodesulfuravimas)	13
1.4.3 Bidesulfurizavimas ir Demerkaptanizacija	14
1.4.4 Hidrovalymas	15
1.4.5 Oksidacinis nusierinimas	16
1.4.6 Nusierinimas organiniais peroksidaus	17
1.4.7 Nusierinimas naudojant deguonį ir ozoną	18
1.4.8 Ultravioletinė ir ultragarsinė oksidacija	19
1.4.9 Nusierinimas naudojant organines rūgštis ir neorganinius peroksodus	20
2. TYRIMŲ METODAI	21
2.1 I Oksidacija temperatūros įtaka skirtingiems katalizatoriams naudojant vandenilio peroksidaus	23
2.2 II Oksidacija temperatūros įtaka skirtingiems katalizatoriams pučiant orą	24
2.3 Sieros kiekio nustatymas kure	24
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1 Sieros kiekis kuro mišiniuose	26
3.2 I Oksidacinio nusierinimo rezultatai	26
3.3 II Oksidacinis nusierinimas	32
3.4 Rezultatų apibendrinimas ir rekomendacijos	37
IŠVADOS	38
LITERATŪROS SĄRAŠAS	39
SUMMARY	41
PRIEDAI	42

Klaipėdos universitetas

Jūrų technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologiniai procesų programos

JŪRINIO KURO NUSIERINIMO TYRIMAS NAUDOJANT PAŽANGIUS OKSIDACIJOS METODUS

Autorius: Marijus Jokubauskis

Vadovė: prof. Audronė Žukauskaitė

ANOTACIJA

Atsižvelgiant į jūrinio transporto suvartojamo kuro kiekį, nuo kurio tiesiogiai priklauso oro taršos iš laivų intensyvumas, jau dabar laivynas kelia didelę grėsmę aplinkai. Todėl yra reikalinga mažinti sieros kiekį degaluose. Šiai dienai reikalinga degalus nusierinti arba kitaip mažinti sieros kiekį.

Darbe buvo naudojami keli oksidacijos procesai norint nusierinti sierą. I oksidacija buvo naudojant vandenilio peroksidą o II oksidacija naudojant aparatą kuri pučia orą. Pasitelkėme tris katalizatorius, tokius kaip geležies sulfatas, kalio chromatas ir stibio chloridas. Geriausi rezultatai gauti naudojant I oksidaciją ir geriausi duomenys buvo su stibio chloridu sieros kiekis sumažėjo 60%.

Raktiniai žodžiai: kuras, sierą, nusierinimas, oksidacija.

IVADAS

Transporto paslaugų poreikio augimas neatsiejamas nuo bendro ekonominio šalies augimo. Pasaulinės tarptautinės prekybos apimčių didėjimas veikė intensyvią transporto sistemą, iš jų ir laivyno, plėtrą. Lyginant su kitomis transporto rūšimis, laivyboje išmetamųjų CO_2 , t/km, kiekis nėra labai didelis – globaliu mastu $\approx 3,3\%$ (Baltoji knyga 2011). Tačiau pažymėtina, kad apie 90 % pasaulinės prekybos objektų gabenama jūromis: per metus laivais pervežama daugiau nei 8 mlrd. t krovinių; metinės kuro sąnaudos sudaro apie $0,32 \div 0,36$ mlrd. t (9 % pasaulinių naftos sąnaudų). Atsižvelgiant į jūrinio transporto suvartojamo kuro kiekį, nuo kurio tiesiogiai priklauso oro taršos iš laivų intensyvumas, jau dabar laivynas kelia didelę grėsmę aplinkai. Ankstesniais metais dažniausiai naudojamas jūrinis kuras buvo mazutas (HFO). Tarptautinė jūrų organizacija (TJO) nuo 2020 m. sausio 1 d. įteisino naują visuotinį sieros apribojimą laivuose naudojamiems degalams. Nežiūrint jūrinio mazuto, kaip kuro, privalumų, jo palyginti nedidelės kainos, jo panaudojimas tapo negalimas dėl sieros kiekio esančio jame. Siera naftoje ar mazute yra įvairių formų, tokių kaip laisva siera, H_2S , merkaptanai, sulfidai, disulfidai ir tiofenai. Šie junginiai yra nepageidaujami tiek dėl galimos korozijos, tiek dėl neigiamo poveikio aplinkai. Atmosferoje šie nuodingi junginiai gali sukelti rūgštų lietu, užteršiantį vandenynus, taip pat mūsų miškus ir pasėlius. Taip pat žinoma, kad junginiai kenksmingi žmogaus sveikatai - sukelia kvėpavimo sutrikimus ir plaučių ligas. Dėl šių priežasčių, pastaraisiais metais didelis dėmesys skiriamas degalų nusierinimo technologijoms, siekiant apsaugoti aplinką. Iš kitos pusės yra didelis poreikis panaudoti mazutą. Populiarija oksidacinis nusierinimas, kai naudojant skirtingus oksidatorius, tokius, kaip vandenilio peroksidas, deguonis, stibio chloridas, geležies sulfatas ir daug kitų oksidatorių stengiamasi sumažinti S kiekį kure.

Darbo tikslas - ištirti galimybę nusierinti mazutą panaudojant katalitinę oksidaciją.

Darbo uždaviniai:

1. Išnagrinėti įvairių katalizatorių įtaką mazute esančios sieros oksidavimui ir išrinkti efektyviausią;
2. Nustatyti kokią įtaką mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimui daro skirtingi technologiniai veiksniai (santykis, laikas, temperatūra);
3. Išanalizuoti skirtingų oksidacinių sistemų poveikį mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimui.
4. Įvertinti katalizatorių, oksidacinių sistemų ir technologinių veiksnių kompleksinį poveikį, šalinant sieros junginius iš mazuto

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Aplinkosauginiai reikalavimai jūriniam kurui

Laivai išmeta teršalus ir kitus kenksmingus junginius į orą. Tačiau jie taip pat gabena didelius gyvybiškai svarbių prekių kiekius per pasaulio vandenynus - o jūrų prekyba toliau didėja. Pasak, UNCTAD, 2016 m. Laivai pirmą kartą gabeno daugiau nei 10 milijardų tonų krovinių. Iš to galime spręsti, jog laivybos kiekiai tik didės norint patenkinti šiandieninius mūsų poreikius. Baltijos jūroje aptinkama ir natūraliai gamtoje esančių teršalų – sunkiųjų metalų, ir sintetinių, pavyzdžiui, polichlorintų bifenių (PCB), DDT ir jo metabolitų, dioksinų, tributilalavo junginių (TBA), nonilfenolių, oktilfenolių ir dar daug kitų. Teršalai randami įvairiose terpėse – vandenyje, dugno nuosėdose. Į Baltijos jūrą jie patenka su upių nuotėkiu, iš atmosferos, per avarijas jūroje ir kitaip. HELCOM duomenimis, kai kurių sunkiųjų metalų pastaraisiais 20–30 metų sumažėjo. 1994–2006 metais sumažėjo sunkiųjų metalų (ypač kadmio, švino), patenkančių iš daugelio Baltijos jūros valstybių su upių vandeniu. 1990–2007 metais valstybėms sumažinus sunkiųjų metalų patekimą į atmosferą, sumažėjo Baltijos jūros tarša iš atmosferos kadmiu (iki 46 procentų), gyvsidabriu (iki 23 procentų) ir švinu (iki 69 procentų). HELCOM ataskaitose teigiama, kad švino, polichlorintų bifenių koncentracija žuvyse sumažėjo, tačiau kai kuriose Baltijos jūros dalyse (Centrinėje Baltijoje, Suomijos įlankoje) 2002–2008 metais sugautose žuvyse jų koncentracija didesnė nei Skagerake pagautose žuvyse. Nepaisant priemonių, skirtų teršalų patekimui į aplinką sumažinti, Baltijos jūros strimelėse kadmio randama beveik tiek pat, kaip 1980 metais (Baltijos jūros aplinkos apsaugos strategija 2010.). Jau nuo aštunto dešimtmečio Baltijos jūra buvo labai užteršta, o siekiant išvengti didesnių užterštumo padarinių, Baltijos „sesės“ pasirašė Helsinkio konvenciją (Helsinkio konvencija 2006). Dėl pasirašytos konvencijos Baltijos jūra tapo Sieros emisijos kontrolės regionu (angl. Sulphur emission control area) – SECA. Leidžiamas sieros kiekis SECA regione:

1 lentelė. Leidžiamas kiekis sieros SECA ir kitiems regionams (UNCTAD, 2016)

Už SECA regionu ribų	Metai		SECA regionas
4,50% m/m	Iki 2012m.		1,50% m/m
3,50% m/m	Nuo 2012m.		1,00% m/m
0,50% m/m	Nuo 2020m	Nuo 2015m	0,10% m/m

1.2 Jūrinių degalų klasifikavimas

1.2.1 Mazutas ir dyzelinas

Mazutas – yra angliavandenilio, naftos dervos, asfaltenu, anglies, ir organinių junginių mišinys, kurio sudėtyje yra metalų (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca), be to tai yra naftos perdirbimo liekana, susidaranti atskyrus benzina, žibala ir dyzelinius distiliatus. Tai tamsus, klampus skystis, paprastai naudojamas kurui. Mazuto markė priklauso nuo jo klampos, pliūpsnio ir stingimo temperatūrų. Gaminant naftos produktus, mazutas sudaro apie 50 % pradinės naftos masės. Pagrindiniai naftos vartotojai - pramonės ir būsto komunalinės paslaugos (Choi, A 2012).

Mazutas yra žalios naftos produktas, dėl to yra labai panašus į ją pagal savo savybes ir sudėtį. Ši kuro rūšis yra klasifikuojama kaip pavojingas kroviny, taigi jo pervežimas turi atitikti nurodytas normas ir standartus. Taigi, yra atskiros taisyklės visoms mazuto klasėms transportuoti. Pagrindinis kriterijus, nustatant mazuto kokybę, yra santykinis klampumas. Mažo klampumo mazuto numeris 40 ir didelio klampumo mazutai su numeriais 100 ir 200. Svarbu tai, kad aukšto klampumo mazuto rūšiai M - 100 ir -200 M turi labai griežtas sąlygas pervežimui, o mažo klampumo mazutas M - 40 - atvirkščiai (Barkauskas V. 2005).

Laivyboje naudojamas kuras atitinka ISO 8217 standartą ir yra skirtomas į jūrinius distiliatus ir jūrinį likutinį kurą. Dideli laivai gali būti varomi jūriniu distiliatu, taip pat ir jūriniu likutiniu kuru, tačiau pastaruoju negali būti varomi mažesni laivai.

Jūriniai distiliatai – tai mažo klampumo degalai, gaminami iš gazolio. Įprastinis distiliacinis jūrinis kuras gaminamas iš naftos, o jo frakcinė ir cheminė sudėtis labai artima dyzelinui. LST ISO 8217:2012 standarte pateikti kai kurių kokybės parametru reikalavimai kurie nėra tokie griežti kaip automobilinio dyzelino.

Jūrinis likutinis kuras – dar vadinamas sunkiaisiais degalais, kitaip nei jūriniai distiliatai, yra didelio klampumo. Jis gaminamas sumaišius atmosferiniame slėgyje likutinės naftos perdirbimo frakcijas: mazutą (klampumas – maždaug 800 kvadratinių milimetrų/s 50 laipsnių temperatūroje) su dyzelino frakcija (Monique et all. 2012), Remiantis ISO 8217 standartu, šis kuras skirstomas į 11 markių.

Jūrinis kuras dar klasifikuojamas pagal sieros kiekį ir skirstomas į tris grupes, labai sieringas, mažai sieringas ir labai mažai sieringas.

2 Lentelė. Mazuto klasės (Barkauskas V. 2005)

Klasifikacija	Aprašymas
IFO 380	Tarpinis mazutas, kurio maksimali klampa yra 380 centistokų (<3,5% sieros).
IFO 180	Tarpinis mazutas, kurio maksimali klampa yra 180 centistokų (<3,5% sieros).
LS 380	Mažo sieros (<1,0%) tarpinis mazutas, kurio maksimali klampa yra 380 centistokų
LS 180	Mažo sieros (<1,0%) tarpinis mazutas, kurio maksimali klampa yra 180 centistokų
MDO	Jūrinė dyzelinė alyva
MGO	Jūrinis gazolis
LSMGO	Mažai sieros turintis (<0,1%) jūrinis gazolis
ULSMGO	Ypač mažai sieros turintis jūrinis gazolis

Laivyne didžiausias dėmesys skiriamas degalų klampumui, nuo kurio priklauso degalų kokybė. Nuo klampumo priklauso netik kaina, bet ir degalų laikymo, paruošimo ir naudojimo laive savybės. Pagal lentelę matome, jog labai sieringas kuras yra apie 3,5% sieros kiekio kure, mažai sieringas kuras 1,0%, o 0,1% yra labai mažai sieringas kuras.

Dyzelinas - yra įvairių angliavandenilių mišinys, pritaikytas naudoti kaip kuras dyzeliniuose varikliuose. Dyzelinis kuras yra angliavandenilių, kurių virimo temperatūra: 180 – 350 0C, mišinys. Tai – kuras, daugiausiai gaunamas naftos atmosferinės bei vakuuminės rektifikacijos metu. Taip pat, tam tikras kiekis dyzelino gaunamas terminio, katalizino arba hidrokrekingo metu iš vakuuminio distiliato. Dyzelino kokybė priklauso nuo kuro ir įvedamų priedų cheminės sudėties bei degalų sandėliavimo laiko ir sąlygų. Dyzeliniai degalai daugiausia sudaryti iš parafinų (alkanų), šiek tiek naftenų (cikloalkanų), aromatinių naftos junginių bei olefinų (alkenų). Naftos kilmės dyzeliną sudaro ~75 % sočiųjų angliavandenilių (daugiausia alkanai) ir ~25 % aromatinių angliavandenilių (įskaitant naftalenus ir alkilbenzenus (Burkauskas V. 2006)). Pagrindiniai dyzelinio kuro kokybės reikalavimai yra nurodyti tarptautiniuose ir nacionaliniuose standartuose bei Europos ir Amerikos automobilių gamintojų sąjungų normatyviniuose dokumentuose. Lietuvos Respublikoje (LR) parduodamas dyzelinis kuras turi atitikti LR vartojamų naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro privalomuosius kokybės rodiklius. (Lietuvos standarto LST EN 590:2009+A1:2010

Automobiliniai degalai) Reikalavimai ir tyrimo metodai bei LR energetikos, aplinkos ir susisiekimo ministrų reikalavimus.

1.3 Sieros junginiai kure

Siera iš heteroatomų naftos produktuose labiausiai paplitusi. Sieros junginiai blogina naftos produktų kokybę, skatina korozijos procesus mašinos degalų sistemoje. Naudojant degalus, kuriuose yra labai daug sieros, galime kaip pavyzdį laikyti jūrų transportą, išmetami labai dideli kiekiai sieros oksidų. Naftoje ir naftos produktuose siera būna laisva ir junginiuose. Pagal poveikį metalams sieros junginiai yra skirstomi į aktyvius ir pasyvius: aktyvūs sieros junginiai – sieros vandenilis H_2S , žemesnieji merkaptanai R-SH ir ištirpusi laisvoji siera S; pasyvus sieros junginiai – sulfidai, disulfidai, tiofanai, tiofenai (Farshi et. Al., 2015).

Naftoje taip pat randama sudėtinių junginių, kurių sudėtyje įvairiuose deriniuose yra sieros, deguonies, azoto atomų. Iš viso naftoje išskiriami apie 250 individualių sieringų junginių, su anglies atomo skaičiumi 16.

Elementinė siera - tai šalutinis produktas, gaunamas perdirbant naftą technologiniuose įrenginiuose ir iš naftos šalinant sieringus junginius. Elementinė siera naftoje būna ištirpusiame pavidale. Jos kiekis nepriklauso nuo kiekio sieringų junginių naftoje, dažniausiai būna nuo 0,0001 iki 0,1%, kai kuriais atvejais nuo 0,008 iki 0,48% (Vokietijoje), ar net iki 1,31% (Amerikoje) naftos masės dalies. Elementinė siera nėra nuodingas junginys, tačiau spalvotiems metalams, o ypač variui ir jo lydiniams yra labai agresyvus agentas, sukeliantis jų koroziją (Эрих В. 1996.).

Sieros vandenilis naftoje dažniausiai sutinkamas ištirpusiame pavidale. Jo kiekis labai sieringose naftose būna iki 0,02% masės dalies (Эрих В. 1996.).

Pagal sieros vandenilio kiekį nafta yra skirstoma į 1-2 grupes (Рахматуллина Г. М., 2006):

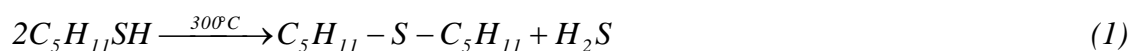
- 1 Sieros vandenilio neturinti nafta, kai sieros vandenilio kiekis naftoje būna iki 2%_{mas};
- 2 Sieros vandenilį turinti nafta, kai sieros vandenilio kiekis naftoje yra 2-10%_{mas}.

Vandenilio sulfidas yra sunkesnis už orą, labai nuodingas, tai nemalonaus kvapo dujos. Norint nustatyti sieros vandenilio kiekį, reikia atsižvelgti į tai, kad pašildžius naftą šiek tiek daugiau, kaip 100°C, vandenilio sulfidas gausis kaip nestabilių sieros turinčių junginių skylimo medžiaga (Рахматуллина Г. М., 2006).

Merkaptanai arba tioliai – tai organinės medžiagos, turinčios bendrą formulę R-SH, kur R – angliavandenilių radikalas: metilmerkaptanas (CH_3SH) - dujos su virimo temperatūra

5,9°C; etilmerkaptanas (C_2H_5SH) ir stambiamolekuliniai homologai – netirpūs vandenyje skysčiai.

Merkaptanų, kurių sudėtyje yra C_2 - C_6 anglies atomų, virimo temperatūra yra nuo 35-140°C. Visi merkaptanai, ypač žemesnieji homologai, yra nemalonaus kvapo, lengvai garuojantys skysčiai. Merkaptanai yra termiškai nestabilūs, ypač didelių molekulių homologai ir gali suskilti mažesnėje nei 100°C (Эрих В. 1996.). Žemesnieji merkaptanai, pakaitinus iki 300°C temperatūros, suskyla sudarant disulfidą ir sieros vandenilį, o esant aukštesnei nei 300°C temperatūrai, susidaro atitinkamas alkenas ir sieros vandenilis (pagal cheminės savybės merkaptanai panašūs į alkoholius) (Эрих В. 1996.):



Merkaptanų kiekiai naftoje yra nedideli. Pagal jų kiekį naftos yra skirstomos į 1-2 grupes (Эрих В. 1996.):

- 1 Bemerkaptaninės naftos, kai merkaptanų kiekis naftoje būna iki 2%_{mas};
- 2 Merkaptaninės naftos, kai merkaptanų kiekis naftoje yra 4-10%_{mas}.

Merkaptanų kiekis vidutinės distiliavimo frakcijose (200-300°C) siekia daugiau nei 30 tūkst. t./1 mln t. distiliato t.y. 3%_{mas}. Merkaptanai pagrindinai sukonzentruoti lengvose naftos frakcijose - benzino ir žibalo, kur jų kiekiai gali būti nuo 40-50 iki 70-75% nuo visų frakcijos sieringų junginių kiekio. Didėjant frakcijos virimo temperatūrai, jų kiekis staigiai mažėja, o frakcijose, verdančiose virš 300°C temperatūros, jų beveik nėra.

Žaliavinėje naftoje ir naftos produktuose šiuo metu yra žinomi daugiau nei 50 įvairių merkaptanų tipų, su anglies atomu skaičiumi molekulėje nuo C_1 iki C_8 , iš kurių labiausiai sutinkami yra tioliai RCSH.

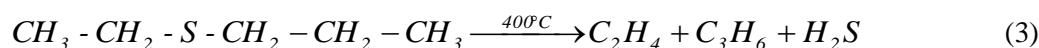
Egzistuoja elementinės sieros, merkaptanų ir sieros vandenilio tarpusavio virsmai didėjant temperatūrai. Tai patvirtinama rezultatais apie frakcijos sąstatą, esant elementinei sierai, šildant angliavandenilinę frakciją 265-310°C temperatūroje. Frakcijos sudėties pasikeitimas šildymo metu pateiktas 3 lentelėje (iš lentelės matome, kad cheminių virsmų temperatūrinis slenkstis yra 200°C temperatūra):

3 lentelė. Frakcijos sudėties pasikeitimas šildymo metu. (Эрих В. 1996.)

Radikalai	Be šildymo	t, °C				
		30	60	100	200	250
Sieros kiekis, % (mas.)						
Elementinė siera	0,44	0,44	0,44	0,44	0,36	0,005
Merkaptanai	0	0	0	0	0,007	0,024
Sieros vandenilis	0	0	0	0	0,012	0,274

Sieros vandenilis H₂S, merkaptanai R-SH ir laisvoji siera S, susidaro kaip antriniai produktai skaidantis sieros junginiams, kai perdirbama nafta.

Sulfidai arba tioefirai - tai nemalonaus kvapo neutralūs skysčiai, užverdantys neaukštoje temperatūroje, tad jų daugiausiai būna lengvesnėse naftos frakcijose - jų kiekiai benzine, žibale, dyzeliniuose degaluose būna 50 - 80% nuo visų sieringų naftos junginių. Kaitinami sulfidai suskyla į sieros vandenilį ir alkenus (Эрих В. 1996.):

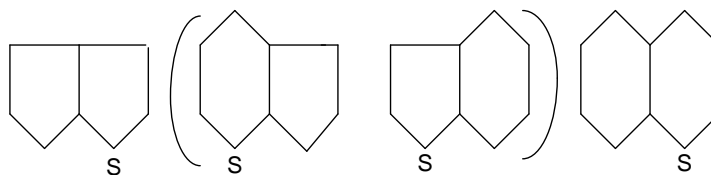


Naftos ir naftos produktų sulfidai yra skirstomi į 2 pagrindines grupės: junginiai, turintys sieros atomą atviroje grandinėje – dialkilsulfidai arba tioalkanai (tioalkenai, tioalkinai), kurių bendra formulė yra R-S-R'. Taip pat yra skiriami, mažiau žinomi, junginiai, kuriuose sieros atomas yra tarp dviejų junginių, turinčių benzeno žiedus – areniniai, kurių bendra formulė yra Ar – S – Ar; ir mišrūs sulfidų junginiai, kai sieros atomas yra atviroje linijinėje grandinėje sujungtas tarp dviejų junginių, turinčių benzeno žiedus – ariltioalkanai, kurių bendra formulė yra Ar – R – S – Ar ir alkilarilsulfidai, turintis bendrą formulę R – S – Ar (Эрих В. 1996.).

Dialkilsulfidai (R-S-R') randami benzino ir žibalo naftos frakcijose, kur sudaro pagrindinę sulfidų masę. Didėjant frakcijos virimo temperatūrai, jų kiekis staigiai mažėja, o frakcijose, verdančiose virš 300°C temperatūros, jų beveik nėra. G. D. Galpernu buvo nustatyta, kad angliavandeniliai fragmentai (R ir R'), turintys daugiau C3 anglies atomų, su sieros atomu, žymiai dažniau, yra sujungti pagal antrinį anglies atomą, nei pagal pirminį. Todėl tioalkanuose, sieros atomo atžvilgiu, vyrauja α – padėties pakaitalų izomerai. Šiuo metu yra žinoma daugiau 50 tioalkanų, įskaitant, tame tarpe, ir visus įmanomus izomerus, turinčius C2-C6 anglies atomų skaičių (Эрих В. 1996.).

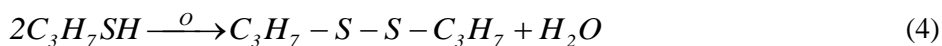
Tiociklanai daugeliose, vidutinės frakcijos, naftose sudaro pagrindinę sulfidų dalį. Ciklas, kuriuo sudėtyje yra sieros atomas, gali įeiti į kondensuotą ciklinę angliavandenių sistemos sudėtį, jungianti iki 7 žiedų. Sieros junginių turintys ciklai 60-70% susideda iš

tiaciklopentinų ir 30-40% - iš tiacikloheksanų. Prisotinti angliavandeniliniai ciklai, kondensuoti su sieros junginių turinčiu ciklu, gali būti penkia arba šešianariai, pav.:

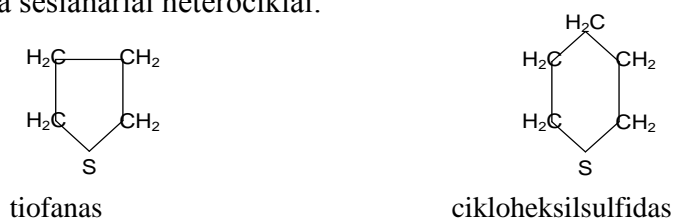


1 pav. Tiociklanai (Эрих В. 1996).

Disulfidai yra labai aktyvūs ir sunkesni, negu sulfidų skysčiai, kurių bendra formulė yra R-S-S-R. Naftoje jų būna nedaug. Disulfidai aptinkami lengvosiose ir vidutiniose frakcijose, ir jų kiekis gali siekti nuo 7 iki 15% nuo bendro sieros kiekio. Kaitinami lengvai skyla į tiolius, vandenilio sulfidą ir angliavandenilius. Jie gali susidaryti kaip antriniai produktai merkaptanų oksidavimo procesu metu (Эрих В. 1996).



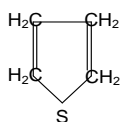
Pagal savybės panašūs į sulfidus, tačiau disulfidai yra labiau aktyvūs ir sunkesni nei sulfidai. Tiofanai arba cikliniai sulfidai (polimetilensulfidai), tai yra prisotinti, su sieros atomu, penkianariai arba šešianariai heterociklai:



2 pav. penkianariai ir šešianariai heterociklai

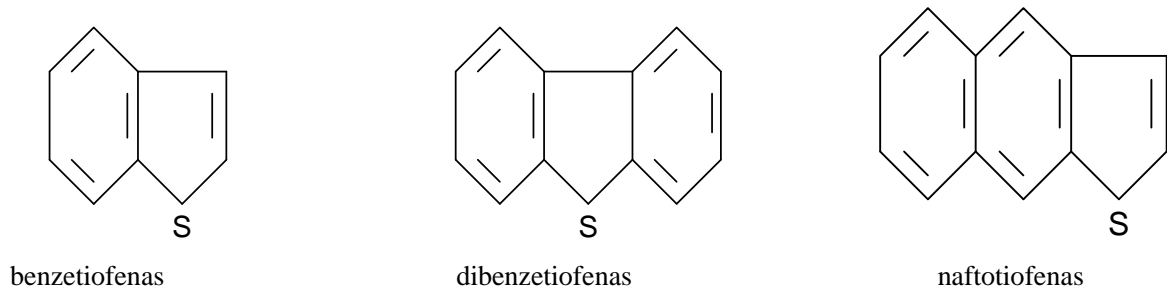
Tiofanai tai nemalonaus kvapo skysčiai, kurių virimo temperatūra yra 121,12°C. Pentametilensulfidas verda esant 141,8°C. Termiškai jie yra labiau patvarūs, nei sulfidai su atvira grandine, ir nepasižymi metalus korodojančiomis savybėmis. Iš įvairių naftų yra išskirta apie 20 individualių monociklinių sulfidų atstovų, pagrindiniai metilų ir polimetilų tiofenų dariniai (Эрих В. 1996.).

Tiofenai – tai aukštoje temperatūroje patvarūs ir chemiškai mažai aktyvūs žiediniai sieros junginiai, kurių bendra formulė yra:



Tiofenas ir jo atmainos pagrindė aptinkamos vidutinėse ir aukštoje virimo temperatūros naftos frakcijose, kuriose jie sudaro 45-84% visų sieros turinčių junginių. Tai net aukštoje

temperatūroje patvarūs ir chemiškai mažai aktyvūs žiediniai sieros junginiai, aromatinio kvapo skysčiai. Labiausiai paplitę šie ariltiofenai (Эрих В. 1996.).



3 pav. ariltiofenų formulės

Likutinė sierra daugiausiai randama didelės molekulinės masės naftos dalyje, asfalto dervingoje dalyje, taip pat pirolizės produktuose. Tyrimai atskleidė, kad iš esmės visa didelė dalyje, taip pat pirolizės produktuose. Tyrimai atskleidė, kad iš esmės visa didelės molekulinės masės nafta – sierra turi tiofano arba tiofeno žiedą, sukondensuotą su cikliniais angliavandeniliais arba susieta per anglies tiltą. (Farshi et al. 2015). Junginiai kartu su sierra savo sudėtyje gali turėti kitų heteroelementų, tokių kaip deguonis, azotas ir įvairūs metalai.

1.4 Kuro nusierinimo technologijos

1.4.1 Adsorbicija

Adsorbicija tai ištirpusių arba dujinių medžiagų sugėrimas kieto arba skysto kūno paviršiumi. Adsorbicija naudojama įvairiems dujų ir skystų medžiagų mišiniams išskirstyti, dujoms džiovinti ir valyti (pvz., orui dujokaukėse), skysčiams, vandeniui valyti (leidžiant pro aktyvuotą anglį). Adsorbicija taikoma chemijos, naftos, lakų ir dažų, poligrafijos, cukraus ir kt. pramonės šakose. Adsorbicija svarbi procesuose, vykstančiuose gyvuose organizmuose (ląstelei sugeriant medžiagas, veikiant fermentams), dirvožemyje. Adsorbicija gali būti fizikinė ir cheminė. Kartu su ekstrakcijos metodais laboratorijoje plačiai taikomas adsorbcinis nusierinimo metodas. Jį taikant sieros junginiai iš angliavandenilio adsorbuojasi ant kieto adsorbento paviršiaus. Metodo našumas susijęs su adsorbuojančios medžiagos selektyvumu (Siddiqui et al. 2016). Kaip adsorbentai naudojami: aktyvioji anglis, silikagelis, aliuminio oksidas, sintetiniai aliuminio silikatai, natūralūs moliai, moliniai mineralai ir ceolitai (Siddiqui et al. 2016). Adsorbcinis organinių sieros junginių aktyvumas didėja tokia tvarka: tiofenai > alifatiniai tioliai > alifatiniai disulfidai > aromatiniai ir cikliniai tioliai > aromatiniai disulfidai > alifatiniai ir cikliniai sulfidai. (Siddiqui et al. 2016). Pagrindiniai

parametrai, apibūdinantys adsorbentų savybes, yra adsorbcijos gebėjimas, poringumas ir porų dydis.

1.4.2 Sieros šalinimas naudojant joninius skysčius (Hidrodesulfuravimas)

Hidrodesulfuravimas (HDS), pramonėje plačiai naudojamas mazuto produktams, tokiems, kaip benzinas ir dyzelinas, sieros pašalinimo metodas, susiduria su iššūkiu gaminti mažiau sieros turinčius arba be sieros esančius degalus, kurių reikalauja vis daugiau šalių. Tačiau HDS nėra labai efektyvus šalinant tiofeninius sieros junginius, dėl pastoviai vykstančios adsorbcijos ant katalizatoriaus paviršiaus, nebent jis būtų naudojamas sunkiomis sąlygomis, tokiomis kaip aukšta temperatūra, aukštas slėgis ir reikalingas katalizatorius ir vandenilis.

Populiarėja joninių skysčių (JS), kurie pagerina nusierimo procesą, naudojimas, nes palyginus su organiniais tirpikliais, jie nėra lakūs ar degūs ir pasižymi aukštu terminiu stabilumu, juos galima perdirbti iki penkių kartų, tik šiek tiek mažėjant aktyvumui. Ypač veiksmingi skysčiai, kurių sudėtyje yra jonai Cu ar Ag, nes jie linkę suformuoti kompleksus su tiofeno dariniais.

Darbas su joniniais skysčiais turi trūkumų, nes siera šalinama ne taip veiksmingai. Ekonominiu požiūriu imidazolio ir piridino sintezė yra brangi, nes norint pašalinti sierą reikia didelio joninio skysčio ir kuro santykio. (Choi, A et. all 2012)

Kuro, pvz., Dyzelino, sieros pašalinimas iš joninių skysčių (IL), palyginti su tradiciniais organiniais tirpikliais, yra įdomi alternatyva, tiekiant ypač švarias dyzelines alyvas. Literatūroje imidazolio, piridinio arba chinolino pagrindu pagaminti joniniai skysčiai su anijonais, tokiais kaip alkilsulfatai, alkilfosfatai ar halogeną turintys anijonai, yra tinkamiausi IL, pasižymintys geromis ekstrahavimo savybėmis (Seeberger ir Jess 2010). Idealūs joniniai skysčiai turi didelį sieros junginių pasiskirstymo koeficientą, mažą angliavandenilių kryžminį tirpumą, mažą klampumą ir greitą fazių atskyrimo greitį sumaišius ir ekstrahavus. Deja, tikri joniniai skysčiai nusierinimui yra mažiau palankūs.

Joniniai skysčiai yra labai greitai užverdantys tirpikliai, o ekstrahuotų sieros junginių atgavimas yra sudėtingesnis nei organinių tirpiklių (Haung et all. 2004).

Zhao D. ir bendraautorai priridino panaudojo joninį skystį kaip ekstrahentą kartu su vandenilio peroksidu, kaip oksidatoriumi. Gauti ekstrakcijos-oksidacijos sistemos rezultatai yra žymiai geresni, panaudojus vien tik ekstrakciją. Tiofeno ir dibenzenotiofeno nusierinimo

laipsnis yra atitinkamai 78,5 ir 84,3%. Naudojamas JS regeneruotas reektrahuojant, naudojant tetrachlormetaną, gali būti perdirbamas iki keturių metų.

Darbas su joniniais skysčiais turi trūkumų, nes sierą šalinama ne taip veiksmingai. Ekonominiu požiūriu imidazolio ir pridino sintezė yra brangi, nes norint pašalinti sierą reikia didelio joninio skysčio ir kuro santykio (Haung et al. 2004).

1.4.3 Biodesulfurizavimas ir Demerkaptanizacija

Sieros šalinimas iš naftos naudojant mikrobus apima aerobinę ir anaerobinę sieros junginių transformaciją, kuri lemia vandenyje tirpių produktų susidarymą. Šis procesas veikia esant kambario temperatūrai ir slėgiui, dėl to sumažėja sąnaudos. Taip pat naudojamos ir bakterijos, kurios yra selektyvios, pašalina sierą nesuardydamos kitų naftos komponentų. Procesu metu sieros junginiai paverčiami sulfidais, sieros vandeniliu ir elementine sierą, kuri lengvai šalinama. Paprastai naudojamos fotosintezės ir bespalvės sieros bakterijos. Kaip ir visi metodai, šis turi savo trūkumų.

BDS vyksta esant žemai temperatūrai ir slėgiui, esant mikroorganizmams, kurie sugeba metabolizuoti sieros junginius. Žaliavą galima nusierinti tiesiogiai pasirinkus tinkamas mikrobo rūšis (Mehran et al. 2007).

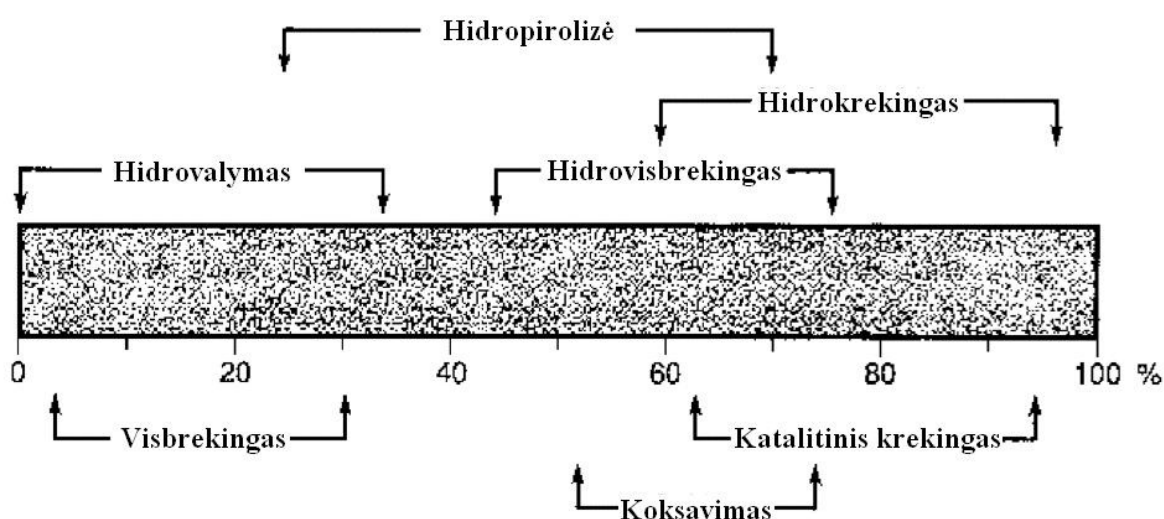
Anksčiau mikroorganizmų ilgaamžiškumas BDS procesuose buvo trumpas, maždaug 1–2 dienos, tačiau jis buvo pratęstas iki 8–16 dienų (200–400 val.) (Pacheco ir kt., 1999). Taip pat buvo padaryta pažanga, projektuojant reaktorių. Sumažinti masinio transporto apribojimai leido padidinti tūrinius srautus ir pagerinti BDS efektyvumą. Mažesnio vandens ir alyvos santykio naudojimas pakopomis ir oro išpylimu (jei tai yra aerobinė konversija) leido pertvarkyti mažesnius reaktorius. Šie laimėjimai, deja, atėjo ir su kompromisu. Didėjant mikroorganizmų koncentracijai, išsiskyrimas tampa sunkesnis ir reikalinga papildoma įranga jūrinio kuro ir vandens emulsijai suskaidyti (Pacheco ir kt., 1999). Šiuo metu BDS nėra komerciškai naudojamas žalios naftos sieros pašalinimui dėl kelių priežasčių, o daugiausia, dėl mikroorganizmų sanitarinio tvarkymo, gabenimo, laikymo ir naudojimo logistikos gamybos lauke ar naftos perdirbimo gamykloje

Lengvosioms naftos frakcijoms nuvalyti taikomos sudėtingi procesai. Proceso privalumai – kaina ir paprastumas, o trūkumai - išgaunami prastos kokybės naftos produktai ir mažas nusierinimo laipsnis. Taipogi yra gaunami teršalai, kurių negalima pilti į aplinką. Šis metodas turi daugiau trūkumų nei privalumų, todėl arba jį reikia tobulinti, arba ieškoti kitų nusierinimo metodų. (Choi et al. 2012)

1.4.4 Hidrovalymas

Naftoje ir naftos produktuose esantys sieros junginiai yra labai kenksminga priemaiša. Jie nuodingi, suteikia nemalonų kvapą, jų degimo procesai kenkia gamtai, neigiamai veikia benzinų antioksidacines savybes – degalai, užteršti sieros junginiais, spartina variklių dilimą, perdurbant sieringą naftą, genda katalizatoriai (Jučas, 1992. 16 p.), dėl jų krekingo produktuose susidaro dervos ir, svarbiausia, jie sukelia metalų koroziją, todėl siera ir jos junginiai naftoje ir naftos produktuose yra nepageidautini komponentai ir turi būti pašalinti. Dyzelinas – vienas iš galutinių produktų, naudojamų kaip dyzelinių variklių kuras. Kad sudegus kurui neišsiskirtų agresyvūs junginiai aplinkos ir korozijos atžvilgiu, siekiant pagerinti dyzelinio kuro kokybę ir siekiant pagaminti produktą, atitinkantį reikiamus kokybės ir aplinkosaugos standartus, dyzelinis kuras yra nusierinamas. Hidrovalymas – tai heteroatominių, nesočiųjų junginių ir iš dalies policiklinių arenų terminis pašalinimas iš naftos produktų slėginėje vandenilio aplinkoje ant katalizatorių (Speight, 2002, 439 p.). Hidrovalymo procesas – tai „švelniausias“ naftos perdurbimas, nes jo vykdymui reikalingos mažiausios energetinės sąnaudos.

Esant švelniausioms proceso vykimo sąlygoms, lyginant su kitais naftos perdurbimo procesais, hidrovalymo procesas turi vieną iš mažiausių pradinės žaliavos konversijos laipsnių, t.y. hidrovalymo produktas savo chemine sudėtimi gana mažai skiriasi nuo žaliavos. Žaliavos konversijos palyginimas su kitais naftos perdurbimo procesais pateikiamas 3 paveiksle.



3 pav. Naftos perdurbimo procesų žaliavos konversija, % (Speight, 2002)

Heteroatomų pašalinimas vyksta trūkstant jungtims C–S, C–N, bei C–O ir prie susidariusių nesočių darinių prisijungiant vandeniliui. Siera, azotas ir deguonis išsiskiria H₂S, NH₃ ir H₂O pavidalu. Alkenai prisijungia vandenilį prie dvigubos jungties. Dalinai hidrinasi ir policikliniai arenai (Смидович, 1980. 233 p.). Hidrovalymas yra pagrįstas selektyviniu C-S ryšių hidrogenolizės procesu ir vyksta susidarant sieros vandeniliui ir angliavandeniliams. Procesas yra naudojamas pramonėje, valant lengvų ir vidutinių distiliatų naftos frakcijas. Metodas leidžia sumažinti sieros kiekį iki 85–97 %. Proceso varomoji jėga – vandenilio parcialinis slėgis, proceso temperatūra ir katalizatoriaus tipas bei aktyvumas (keičiant hidrogenolizės proceso sąlygas, didinant slėgį, katalizatoriaus aktyvumą, temperatūrą hidrinimas vyksta efektyviai, sudarant atitinkamai sieros vandenilį ir angliavandenilį).

Sieros junginių hidrinimo kinetika priklauso nuo jų struktūros. Reakcijos greitis mažėja eilėje (skliausteliuose – hidrinimo santykiniai greičiai): Merkaptanai (7) = dibenzilsulfidai (7) > antriniai alkilsulfidai (4,3–4,4) > tiofanai ir jo dariniai (3,8–4,1) > pirminiai alkilsulfidai (3,2) > tiofeno dariniai ir diarilsulfidai (1,1–2,0). Priklausomai nuo sieringų junginių struktūros pradžioje junginiai virsta merkaptanais. Merkaptanai, cikliniai ir acikliniai sulfidai, disulfidai ir paprasti tiofenai hidrovalymo metu virsta parafininiais arba aromatiniais angliavandeniliais, išsiskiriant vandenilio sulfidui. (Choi et. Al 2012).

Iš visų sieros junginių lengviausiai hidrinami merkaptanai ir sulfidai, sunkiausiai – tiofenai. Tomis pačiomis sąlygomis, merkaptanų ir sulfidų hidrinimo laipsnis – 95 %, tiofenų – tik 40–50 % (Technologinis reglamentas, 2008, 15 p.).

1.4.5 Oksidacinis nusierinimas

Paplitęs transporto degalų sieros pašalinimo metodas yra procesas, turintis aukštą darbo temperatūrą ir aukštą slėgį. Siekdama patenkinti griežtesnių sieros specifikacijų reikalavimus ir kuro elementų taikymo poreikius, naftos perdirbimo pramonė turi sukurti naujus metodus itin giliai nusierinti transporto degalus. Pavyzdžiui, oksidacinio desulfuravimo (ODS) technologija, nevandeninis valymo procesas, yra perspektyvus sieros redukcijos būdas esant žemai temperatūrai (~ 50 ° C) ir atmosferos slėgiui (Ali, Al-Maliki, El-Ali, Martinie, 2006).

Norint išskirti organinius sieros mišinius iš mazuto ir jūrinio mazuto distiliatų, naudojamos oksidacijos technologijos, priklausančios nuo praktinių sanaujų pokyčių. Oksiduojančios medžiagos yra vandenilio peroksidas, azoto turinčios medžiagos, natūralūs hidroperoksidai, barimetrinis deguonis, geležies sulfidas, kalio chromatas, stibio chloridas, heteropolio rūgštis ir kt. Sulfidai oksiduojasi jiems norimu greičiu ir transformuojasi į

sulfoksidų ir sulfonų mišinį. Oksidacinis nusierinimas vis populiarėja, nes galima oksiduoti švelniomis reakcijos sąlygomis, palyginti su hidrovalymu.

Šis metodas už hidrovalymą pranašesnis tuo, kad oksidacija vyksta esant žemai temperatūrai ir slėgiui, be to, nenaudojamas vandenilis, taigi procesas ekonomiškai naudingesnis. Šis procesas turi du trūkumus, kad pasirinkti oksidatoriai gali nevisada veikti selektyviai, kai kurie gali sukelti nepageidaujamas reakcijas ir sumažinti degalų kiekį bei bloginti jų kokybę.

Technologiniu požiūriu, naudingiausias oksidatorius yra vandenilio peroksidas. Pagrindinės jo, kaip oksiduojančio agento, naudojimo priežastys: maža kaina, nekenksmingas aplinkai, ir jam skylant susidaro vanduo. Siekiant vandenilio peroksidą efektyviai panaudoti, geriausia naudoti katalizatorius ar organines rūgštis.

Oksidatorius yra vienas pagrindinių elementų bet kuriame oksidaciniame nusierinimo procese. Norint pasiekti oksidacinį nusierinimą, oksidantas reikalauja oksiduoti organinius sieros junginius į atitinkamus sulfoksidus arba sulfonus. Esant didesniai poliariškumui nei kiti angliavandeniliai, sulfoksidus ar sulfonus galima lengvai pašalinti iš kuro ekstrahavimo, adsorbcijos ar kitokio papildomo apdorojimo būdu. Oksidatoriai gali būti: nitro rūgštis, peroksidai, permaganatai, deguonis ir daug kitų medžiagų.

1.4.6 Nusierinimas organiniais peroksidais

Nusierinimo procese naudojami organiniai peroksidai yra tri-butilohidroperoksidas ir kumeno hidroperoksidas. Pagrindinis tri-butilohidroperoksido privalumas - jo tirpumas angliavandenilio fazėje, nesuformuojant dvifazių sistemų, kaip vandenilio peroksido atveju. Naftoje tirpūs oksidatoriai pagreitina oksidaciją, apsaugo nuo emulsijos susidarymo, be to, mažiau sunaudojama oksidatoriaus (Safa et al. 2016). Kita vertus, t-BuOOH yra daug brangesnis už vandenilio peroksidą, todėl ekonominiu požiūriu ji naudoti nenaudinga. Dažniausiai su t-BuOOH naudojamas aliuminio oksido katalizatorius. Kitas organinis peroksidas – kumenas, paprastai randamas gazolyje, todėl paveikiant gazolį molekulinio deguonimi, galima gauti kumeno hidroperoksidų ir taip sumažinti išlaidas bei užtikrinti proceso ekologiškumą. Skirtumas tarp kumeno hidroperoksidų ir t-BuOOH tas, kad aktyvacijos energija yra gerokai didesnė su kumeno hidroperoksidu ir jis yra jautresnis reakcijos temperatūrai.

1.4.7 Nusierinimas naudojant deguonį ir ozoną

Tam tikri oksidatoriai, tokie kaip vandenilio peroksidas yra organiniai peroksidai, yra brangus ir pavojingi sprogimo atžvilgiu, todėl ieškoma kitų oksidatorių, kurie būtų nebrangūs ir nekeltų pavojaus aplinkai. Vienas tokių gali būti deguonis, jis yra pigus ir aplinkai nekenksmingas.

Ma X. Ir bendraautoriai (Ma et al 2007) pastebėjo, kad nusierinimo efektyvumas didėja, taikant įvairius oksidacinius metodus modeliniam ir realiam raketiniam kurui. Jų siūlomas metodas veikia kaip katalitinio oksidavimo etapą, kai naudojamas molekulinis deguonis kartu su katalizatoriumi ir kad aktyviosios medžiagos naudojama kaip absorbentas. Pastebėta, kad ant substrato yra padidėjęs katalizatoriaus kiekis, kuris didina katalitinį aktyvumą, taigi absorbcijai pasibaigus, nusierinimo laipsnis yra apie 99,5%.

Kitas galimas oksidatorius yra ozonas. Ozonavimas gali tiktį naftos žaliavų oksidaciniam sieros šalinimui. Ozonas yra stipresnis oksidatorius nei vandenilio peroksidas. Vykdamas reakcijas vandeninėje fazėje, generuojasi OH radikalai (Ma et al 2007). Ma X. ir bendraautoriai pasiūlė susintetintu iškrovos aparatu naudoti ozoną kaip oksidatorių oksidaciniam sieros šalinimui iš modelinio kuro. Naudojant ozoną be jokių katalizatorių galima pašalinti iki 99.99% sieros junginių. Reakcinis komponentų aktyvumas priklauso nuo naudojamo ozono.

Peroksirūgštys, reakcijos procese susidaranti iš aldehido ir molekulinio deguonies, yra stipri oksidacinė sistema. Oksidacinis sieros šalinimas ištirtas hidrovalyto dyzelino frakcijos sistemai nenaudojant katalizatoriaus. Oksidacijos reakcijos metu, naudojant sistemą aldehidas molekulinis deguonis, vyksta grandininė reakcija: susidaro acilo radikalas, toliau reaguojant su deguonimi susidaro peroksido radikalas, atėmus vandenilio atomą ir aldehido – peroksirūgšties radikalas. Tiriant reakcijos priklausomybę nuo laiko, nustatyta kad iš pradžių reakcijos greitis yra didelis, bet laikui bėgant jis mažėja. Dyzelino degaluose, kur pradinis sieros kiekis – 448 ppm, oksidacijai izobutialdehidu/molekuliniu deguonimi pasibaigus, ekstrahuojant acetonitrile ir adsorbuojant silikageliu, sieros kiekis sumažėjo iki 31 ppm. (Ma et al 2007).

Kitas galimas oksidatorius yra ozonas. Ozonavimas gali tiktį naftos žaliavų oksidaciniam sieros šalinimui. Ozonas yra stipresnis oksidatorius nei vandenilio peroksidas. Jis reaguoja su sieros junginiais ir susidaro sulfoksidai bei sulfonai pagal elektrofilinio prisijungimo reakciją. Vykdamas reakcijas vandeninėje fazėje generuojasi OH radikalai.

1.4.8 Ultravioletinė ir ultragarsinė oksidacija

Fotocheminis oksidavimas yra labai efektyvus ir reikalauja lengvų reakcijos sąlygų (Zhao et al. 2008). Šis būdas apima du etapus: pirmiausia sieros junginiai iš jūrinio kuro perkeliama į poliarinį tirpiklį, o po to po fotooksidacijos arba fotoskaidymo UV spinduliuotėje. Oksidacijos fotochemija yra panaši į kitus oksidacijos metodus, tačiau vietoj šiluminės energijos, energija tiekama šviesa.

Padedant trivalenčiam fosforo junginiui, sierra gali būti išskirta iš alkanitiolio radikalų, nusierinant. Tačiau šis procesas labai priklauso nuo tikslinių junginių ir naudojamos spinduliuotės bangos. Vienos bangos ilgio spinduliuotė negali būti taikoma visiems mėginams. Skilimas vietoj C-S jungties S-H jungties arba C-H ryšio dabar yra pastebimas tiesioginėje fotolizėje ir tiofenuose.

Procesą galima apibūdinti taip: žaliavos ir oksidantai reaktoriuje sumaišomi su paviršinio aktyvumo medžiagomis ir vandeniu, kad gautųsi vandens ir organinės terpės mišinys. Veikiant ultragarsui, mišinys lengvai stratifikuojamas į vandeninę ir organinę fazes, o vietinė mišinio temperatūra ir slėgis per trumpą laiką greitai padidėja (Zhang et al. 2009). Tuo pačiu metu, naudojant oksidatorių, susidaro laisvieji radikalai, todėl sieros junginiai oksiduojami iki sulfoksidų, sulfonų ir sulfatų, kurie perkeliama į vandeninę fazę. Ekstrahavus tirpiklį, sulfonai ir sulfatai gali būti pašalinti iš sistemos. „Hielscher“ ultragarso reaktoriai padeda oksidaciniam giluminio sieros pašalinimo procesui, reikalingam siekiant atitikti šiandienos griežtus aplinkosaugos reikalavimus ir ypač mažai sieros turinčio dyzelino (ULSD, 10 ppm sieros) specifikacijas.

Ultragarsinė kavitacija sukelia intensyvų vietinį šildymą (~ 5000K), aukštą slėgį (~ 1000atm), didžiulį šildymo ir aušinimo greitį (> 109 K / sek) ir skystųjų srovių srautus (~ 1000 km / h). Ši itin reaktyvi aplinka naftos fazėje greičiau ir išsamiau oksiduoja tiofenus iki sulfoksido ir sulfonų. Katalizatorius gali toliau palaikyti oksidacijos procesą, tačiau jie nėra būtini. Įrodyta, kad amfifiliniai emulsijos katalizatoriai arba fazių perkėlimo katalizatoriai (PTC), tokie, kaip ketvirtinės amonio druskos, turintys unikalų gebėjimą ištirpti tiek vandeniniuose, tiek organiniuose skysčiuose, oksidantą perneša iš sąsajos fazės į reakcijos fazę. Didinant reakcijos greitį fentono reagentas gali būti dedamas siekiant padidinti dyzelino oksidacinio nusierinimo efektyvumą, ir jis rodo gerą sinergetinį poveikį su sonoksidacijos procesu metu.

1.4.9 Nusierinimas naudojant organines rūgštis ir neorganinius peroksidus

Oksidaciniam nusierinimui naudojamos dvi organinės rūgštys: skruzdžių ir acto. Populiariausia rūgštis yra skruzdžių, nes jos oksidacinis stiprumas yra didesnis už acto, atitinkamai ir nusierinimo laipsnis. Reaguojant skruzdžių rūgščiai su vandenilio peroksidu, susidaro peroksiskruzdžių rūgštis, kuri yra labai stiprus oksidatorius. Naudojant skruzdžių rūgštį, susidaro lipni masė, todėl siekiant to išvengti, reikia intensyviai maišyti. Tuo tarpu naudojant acto rūgštį su atitinkamų katalizatoriumi, kad būtų didelis nusierinimo laipsnis ir reakcijos metu nesusidarytu lipni masė kaip katalizatorius pasiūlyta naudoti metalų druskas.

Al-Shahrani F. ir bendraautorai 2010 išrinko katalizatoriumi Na_2WO_4 , kuris tirpus rūgščioje terpėje, puikiai susimaišo su kuru ir susidaro vienalytę dvifazę katalitinę sistemą. Acto rūgštis naudojama, siekiant padidinti katalizatoriaus dispersiją ir stabilizuoti aktyvumą vandenilio peroksido, kad daugiau peroksigrupių patektų ant katalizatoriaus paviršiaus ir taip oksiduotų daugiau sieros junginių. Kartu su ekstrakcija (kaip ekstrahentą naudojo metanolį) sieros pašalinta apie 97%.

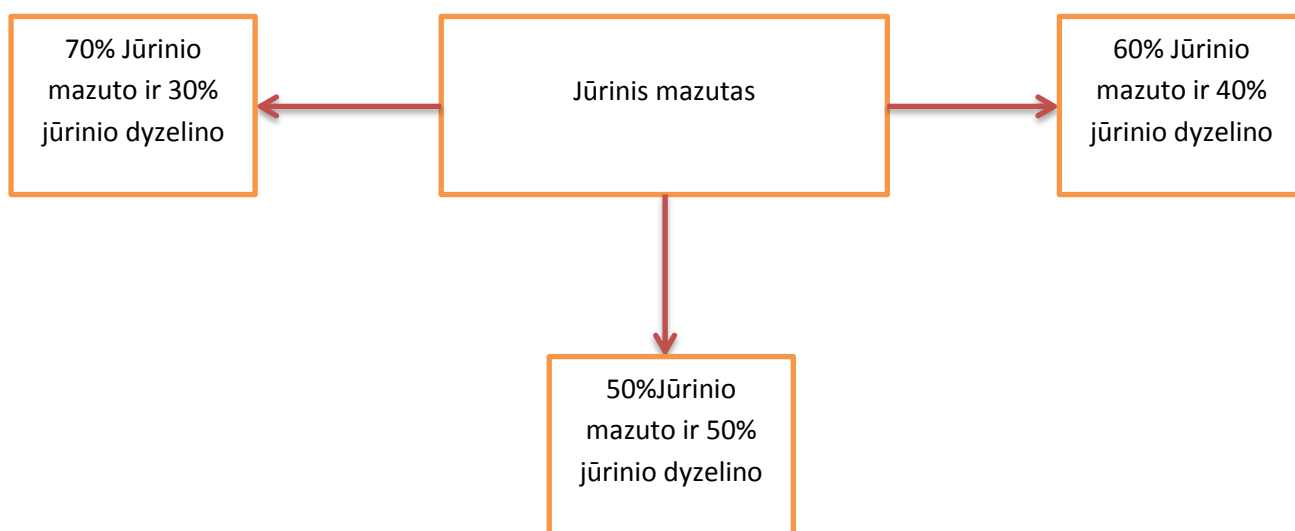
Kaip oksidatoriai gali būti naudojamos neorganinės druskos, pvz., $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $NaClO_4$. Šie oksidatoriai naudojami kartu su katalitiniu mišiniu, esant Luiso ir organinei rūgštims (skruzdžių, acto bei propano), siekiant iš modelinio kuro šalinti sieros junginius. Geriausius rezultatus davė Luiso rūgščių $ZnCl_2$ ir $FeCl_3$ naudojimas, nes puikiai adsorbuoja oksiduotus sulfonus ir sulfoksidus, kurie sudaro stiprius kompleksodarius su deguonimi (Song et al., 2013). Organiniai sulfidai oksiduoti iki sulfonų su kalio permanganato ir įvairių Luiso rūgščių mišiniu. Naudojant $FeCl_3$, kaip Luiso rūgštį, galima pasiekti beveik šimtaprocentinį sieros šalinimą, kai reakcija vykdoma su benzilfenilsulfidu acetone ir acetonitrile.

2. TYRIMŲ METODAI

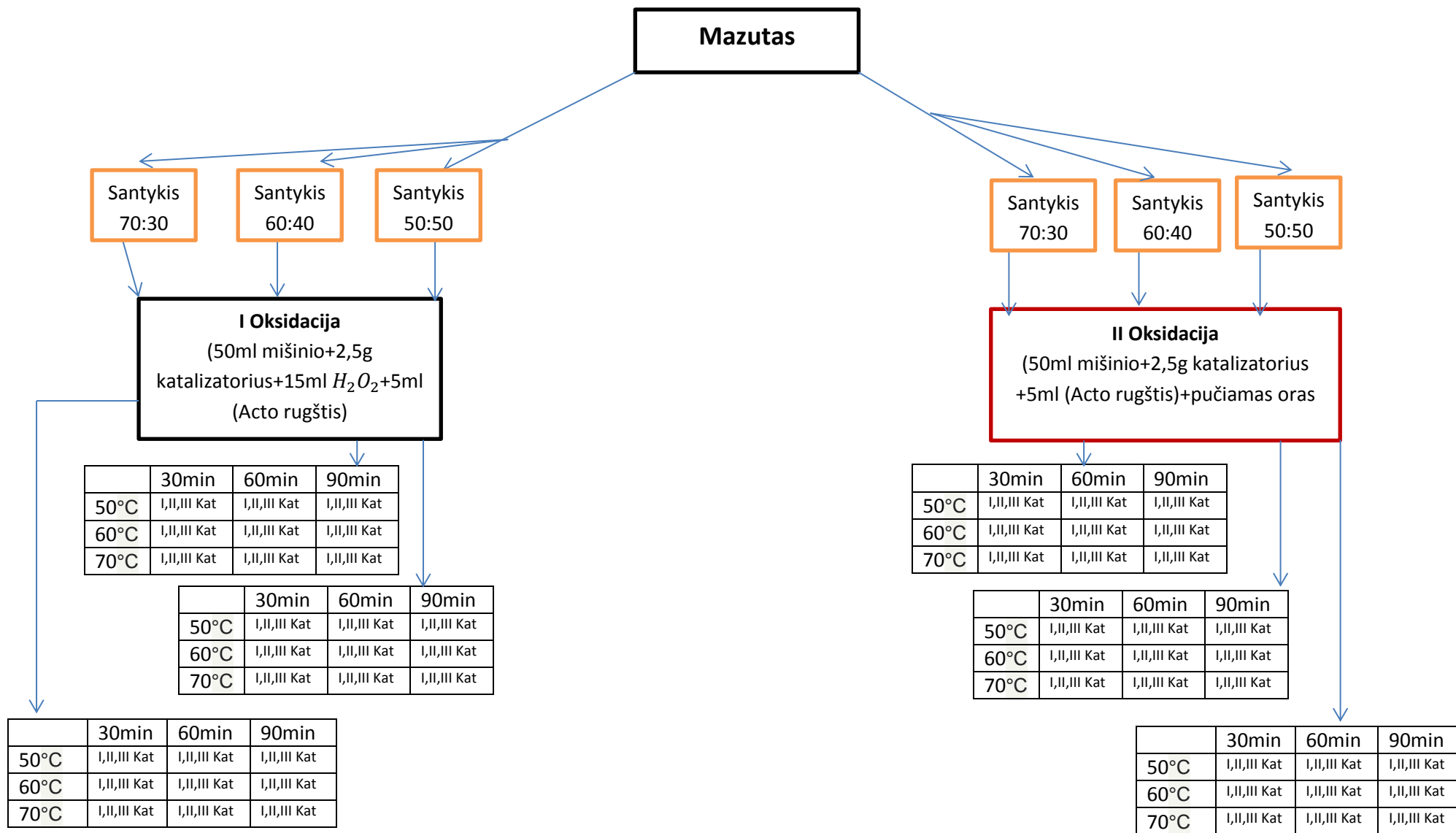
Eksperimentas atliktas, siekiant nustatyti galimybę pašalinti sierą iš jūrinio mazuto. Jūrinis dyzelinas atvežtas iš AB „Orlen Lietuva“. Jūrinis mazutas paimtas iš UAB „Saybolt – Baltija“ jis atvežtas iš Baltarusijos. Jūrinio mazuto ir dyzelino mišiniai yra pagrindinis tiriamasis objektas.

Prieš šalinant sierą pasirošama darbo vieta ir parenkami tris skirtingus katalizatorius: geležies sulfatas ($FeSO_4$), kalio chromatas (K_2CrO_4), ir stibio chloridas $SbCl_3$.

Susirinkus katalizatorius, sudaryta eksperimentinė schema (5 pav). Pabandžius šalinti sierą iš gryno jūrinio mazuto, nustatyta kad mazutas per klampus, todėl nuspręsta jį iškart maišyti su dyzelinu skirtingais santykiais (4 pav.).



4 Pav. Jūrinio mazuto maišymas su dyzelinu



5 pav. Eksperimentinė schema

Atlikti nusprendėme dvi oksidacijas kurių metu mes sieksime išsiaiškinti kurio santykiu bei kuriuo katalizatoriumi sieros kiekis bus mažiausias. Eksperimentas vykdytas esant trimis skirtingiems kuro mišinių santykiams (70:30, 60:40 ir 50:50) ir dviem skirtingoms sistemoms:

- I. Oksiduojant 50ml kuro mišiniu, pridedant 2.5g katalizatoriaus, 15ml vandenilio peroksido ir 5ml acto rūgšties.
- II. Oksiduojant su 50ml kuro mišiniu, pridedant 2.5g katalizatoriaus, 5ml acto rūgšties ir pučiant orą.

Trimis sistemoms ir trimis santykiams atskirai tirtos trys nusierinimo priklausomybės:

- I. Priklausomybė nuo temperatūros (50, 60 ir 70 °C)
- II. Priklausomybė nuo laiko (60, 90 ir 120 min.)
- III. Visiems mišiniams taikoma 1000 aps.min

Viso bandynių 162 vnt.

2.1 I Oksidacija temperatūros įtaka skirtingiems katalizatoriams naudojant vandenilio peroksida

Norinti nustatyti sieros kiekį mišiniuose reikalinga paruošti I oksidacijai reikalingus mėginius.

Darbo priemonės: Kaitinimo plytelė su magnetinę maišykle, indo su gradacija atspariu karščiui, magneto, pipečių, traukos spintos, sandarių mėgintuvėliu paiimtiems mėginiams, svarstyklių katalizatoriui, kolbos su gradacija, mazuto ir dyzelino mišinio, šaukštelio, Katalizatorių.

Darbo eiga:

Ijungiamo plytelę su magnetinę maišykle ir laukiame kol nusistovės temperatūra ant 50 laipsnių Celsijaus ir 1000 aps/min. Tuo tarpu mazuto mišinį įpilame 50ml į sugraduota stiklinę atsparia karščiui. Su šaukštelio pagalba pasveriamo 2.5g katalizatoriaus vieno iš trijų, bei su kolba pamatuojame ir įpilame 15ml vandenilio peroksido ir 5 ml acto rūgšties. Viską supilame į stiklinę su mazuto mišinių ir maišome apie kelias minutes kad tolygiai pasiskirstytu medžiagos inde. Prieš dedant ant plytelės įmetame magnetą į indą ir dedame ant įkaitusios iki tam tikros temperatūros indą. Kas 30 minučių su pipete į mėgintuvėlius pilame apie 15ml mazuto mišinio. Ir taip atliekame 81 mėginį tik su skirtingomis temperatūromis ir skirtingais katalizatoriais.

2.2 II Oksidacija temperatūros įtaka skirtingiems katalizatoriams pučiant orą

Norinti nustatyti sieros kiekį mišiniuose reikalinga paruošti II oksidacijai reikalingus mišinius

Darbo priemonės: Kaitinimo plytelė su magnetinę maišykle, indo su gradacija atspariu karščiui, magneto, pipečių, traukos spintos, sandarių mėgintuvėlių mėginiams, svarstyklių katalizatoriui, kolbos su gradacija, mazuto ir dyzelino mišinio, šaukštelio, katalizatorių, oro pučiamo aparato.

Darbo eiga:

Įjungiamo plytelę su magnetinę maišyklę ir laukiame kol nusistovės temperatūra ant 50 laipsnių Celsijaus ir 1000 aps/min. Tuo tarpu mazuto mišinį įpilame 50ml į sugraduotą stiklinę atsparia karščiui. Su šaukštelio pagalba pasveriam 2.5g katalizatoriaus vieno iš trijų, bei su kolba pamatuojame ir įpilame 15ml vandenilio peroksido. Viską supilame į stiklinę su mazuto mišinių ir maišome apie kelias minutes kad tolygiai pasiskirstytu medžiagos inde. Prieš dedant ant plytelės įmetame magnetą į indą ir dedame ant įkaitusios iki tam tikros temperatūros indą ir dedame vamzdelį su aparatu kuris pučia orą į stiklinę. Kas 30 minučių su pipetę į mėgintuvėlius pilame apie 15ml mazuto mišinio. Ir taip atliekame 81 mėginius tik su skirtingomis temperatūromis ir skirtingais katalizatoriais.

2.3 Sieros kiekio nustatymas kure

Naudojamos priemonės ir medžiagos: Aparatas analizatorius (Rentgeno fluorescencinis elementų analizatorius) nustatantis sieros kiekį, kiuvetė (nemažiau 10mm. diametru), skaidri plėvelė, naftos mėginiai, pipetė.



6 pav. Rentgeno fluorescencinis elementų analizatorius

Sieros koncentracijos nustatymas. Sieros kiekis panaudotų padangų pirolizės alyvoje nustatomas naudojantis: ASTM D4294 standartu. Mėginių sieros koncentracijos nustatomos naudojant fluorescencinį elementų analizatorių, kuris parodytas 6 paveiksle.

Šiame prietaise iš rentgeno spindulių vamzdelio yra skleidžiami mažos energijos rentgeno spinduliai (1–50 keV). Šie rentgeno spinduliai patenka į mėginį ir verčia mėginio atomus fluorescuoti nuosavus charakteringus mažos energijos rentgeno spindulius. Fluorescensinius rentgeno spindulius fiksuoja detektorius ir skaičiuoja daugiakanalis analizatorius. Tada programinė įranga apskaičiuoja kiekvieno mėginyje esančio elemento koncentraciją. Prietaisas sieros kiekį panaudotų padangų pirolizės alyvos tyrimuose išreiškia milijoninėmis dalimis (ppm).

Darbo eiga:

Ant kiuvetės uždėdame plėvelę ir prispaudžiame su kita kiuvete taip, kad nesusidarytu raukšlių, neliečiame plėvelės rankomis, kad neliktu pirštų antspaudų arba riebalinių dėmių, nes tai gali sutrukdyti tiksliai išmatuoti sieros kiekį. Naftos produktą išpilame į kiuvetę iki žymos tada pažiūrime ar neišsilieja pro apačią ir ar pasidengia visas dugnas jei pažeidimų nenustatome dedame dangtelį pažymėta. Įstatome į aparatą ir laukiame kol apskaičiuos sieros kiekį, viena mėginį skaičiuoja apie penkias minutes, o vienu kartu galime įstatyti tik šešis mėginius, rezultatai gaunami masės %.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Sieros kiekis kuro mišiniuose

Pradiniame tyrimo etape, nustatytas sieros kiekis pagamintuose mazuto-dyzelino mišiniuose. Rezultatai pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė. Sieros kiekio kitimo priklausomybė, nuo mazuto-dyzelino santykio.

Santykiai	100% Mazutas	70% Mazuto 30% Dyzelino	60% Mazuto 40% Dyzelino	50% Mazuto 50% Dyzelino
Sieros konc., %	3,63	2,64	2,34	2,22

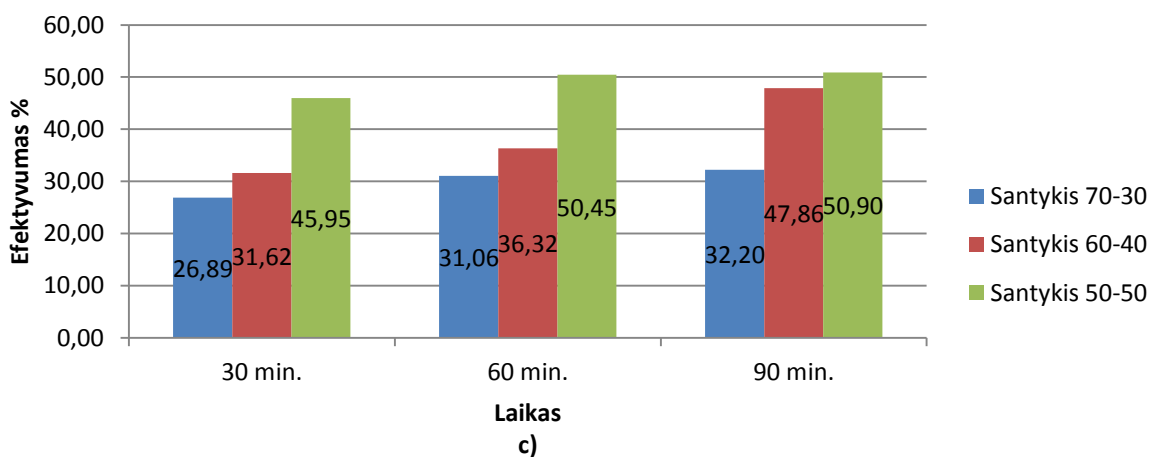
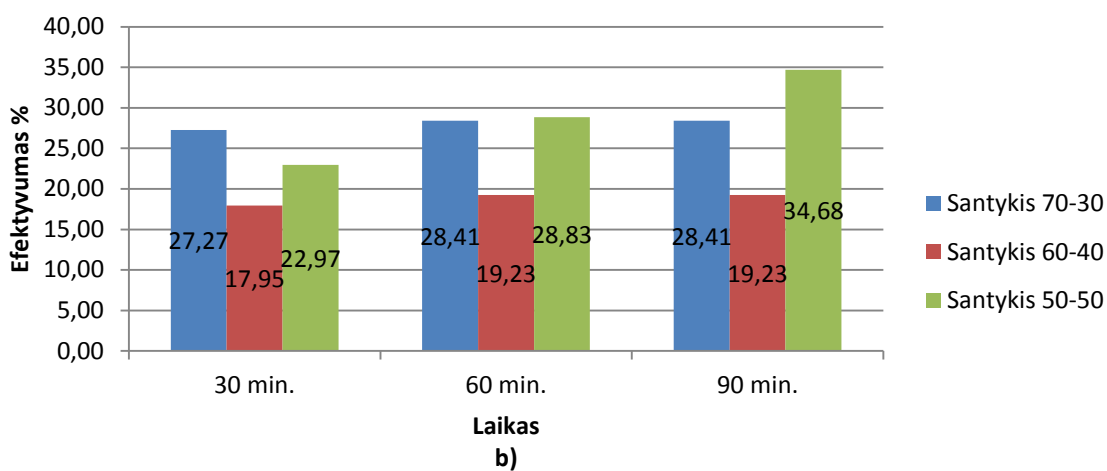
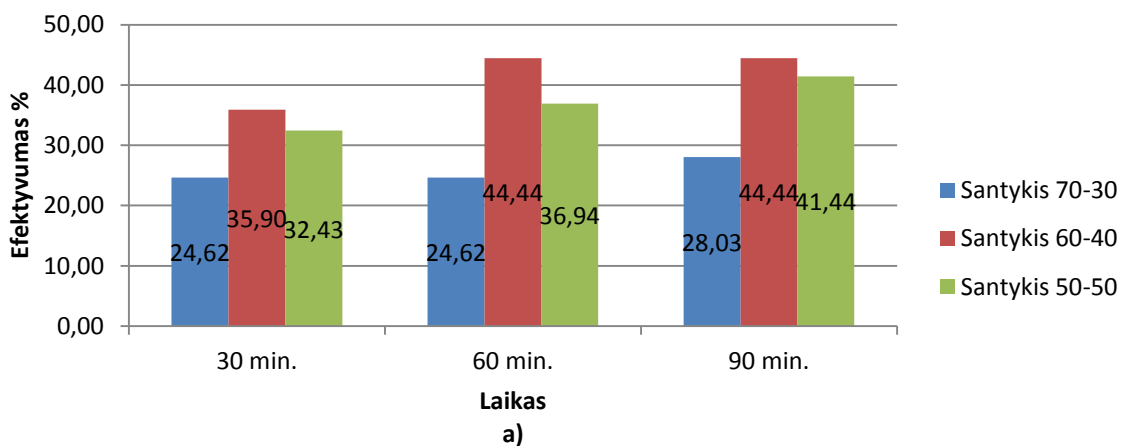
Pagal pateiktus duomenis matyti, kad mažėjant mazuto koncentracijai mišiniuose mažėja ir sieros koncentracija. Tačiau, mazuto skiedimas dyzelinu, net ir santykyje 1:1, neužtikrina pageidaujamos sieros koncentracijos, SECA regione < 0,1 % (Helsinkio konvencija 2006).

3.2 I Oksidacinio nusierinimo rezultatai

Šiame tyrimo etape, pagaminti mazuto-dyezolino mišiniai, buvo veikiami vandenilio peroksidu ir acto rūgštimi, reakcijos katalizei naudotas geležies sulfatas. 7 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros.

Tyrimų rezultatai parodė, kad geriausias nusierinimo efektyvumas, naudojant geležies sulfatą, yra 50,90 % mišinio, kurio mazuto-dyzelino santykis 50:50, reagentams veikiant 70 °C temperatūroje, 90 minučių laikotarpyje nuo tyrimo pradžios, bet panašus efektyvumas, tik 0,45 % mažesnis, pasiekiamas analogiškomis sąlygomis 60 minutę nuo tyrimo pradžios. Tyrimo rezultatai rodo, kad reakcijos trukmės didinimas, nuo 60 iki 90 minučių nedaro didelės įtakos nusierinimo efektyvumui. Išimtis šiai išvadai mišinys sudarytas iš 60 % mazuto ir 40 % dyzelino, kurio nusierino efektyvumas 70 °C temperatūroje, nuo 60 iki 90 minučių, padidėjo daugiau nei 10 %.

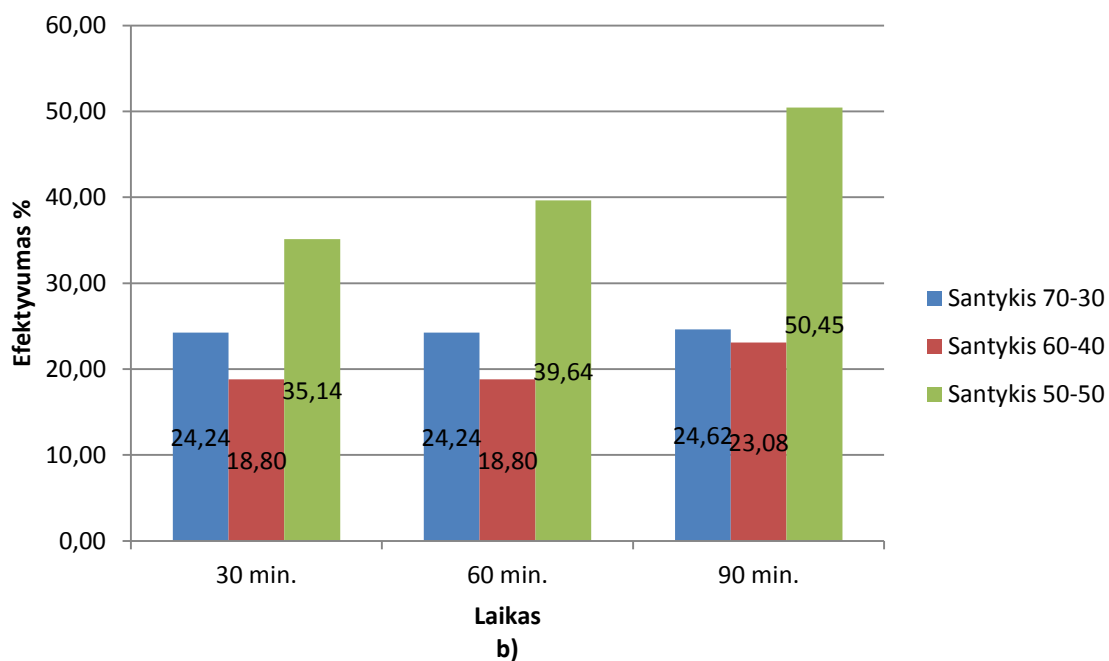
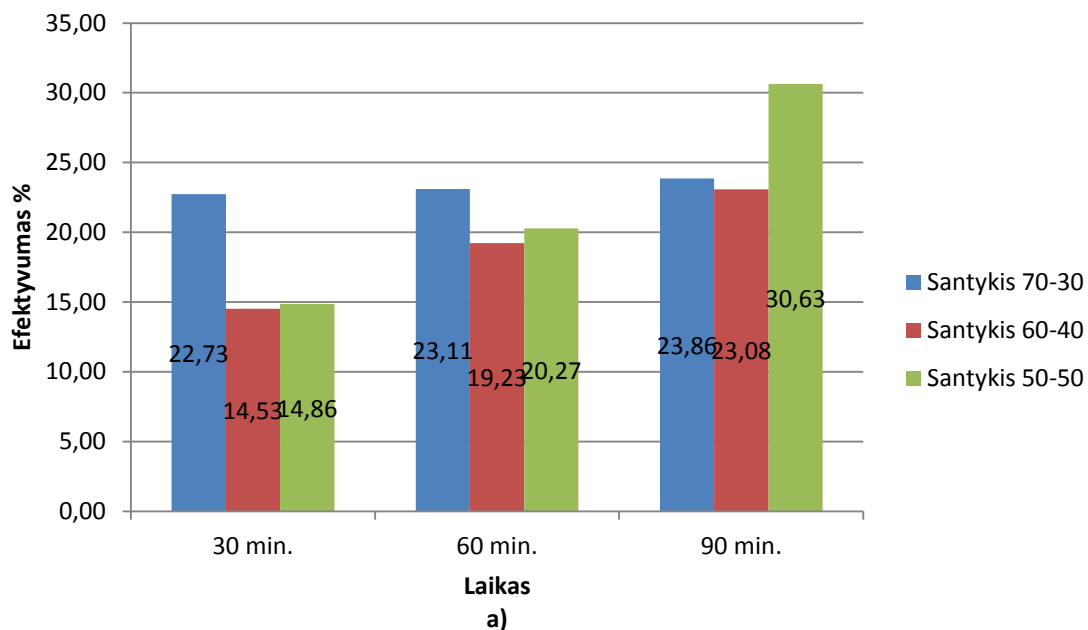
Analizuojant temperatūros įtaką nusierinimo efektyvumui, geriausio rezultato ribose, pastebima tiesioginė priklausomybė, t.y. temperatūrai kylant nuo 50 iki 70 °C, nusierinimo efektyvumas didėja apie 10 %. Remiantis literatūra nusierinimo temperatūros didinimas virš 80 °C netikslingas, nes tai gali sukelti kitų naudingųjų junginių, esančių degaluose, oksidaciją (Ali et al., 2006).

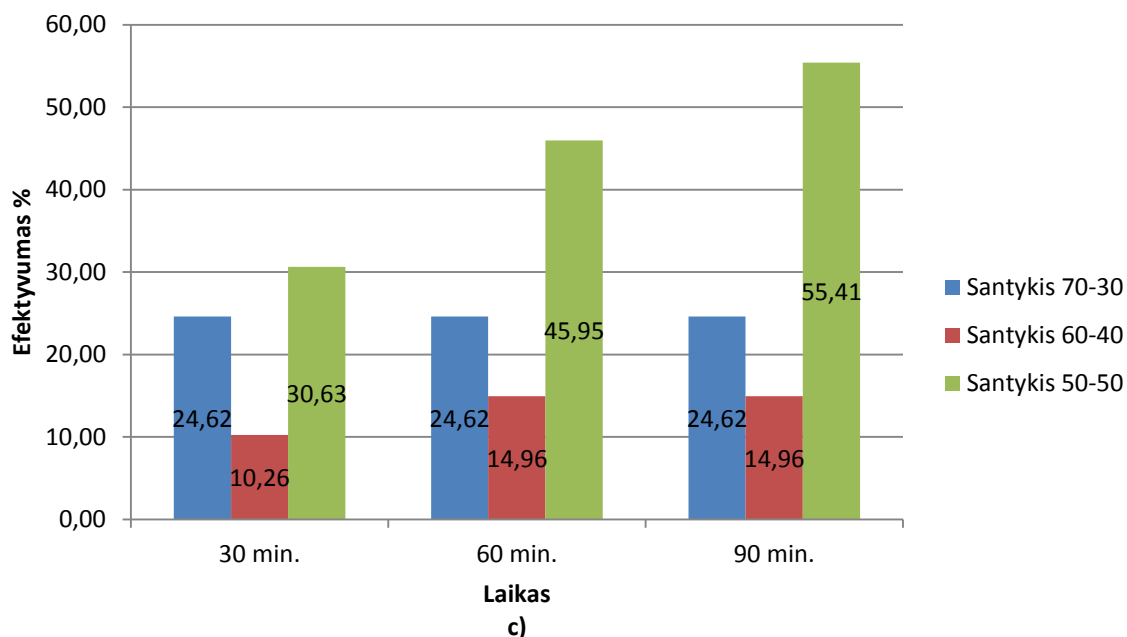


7 pav. Mazuto-dyzelino mišinių nusierinimo efektyvumo kitimas laike, katalizatorius geležies sulfatas, kai temperatūra a) 50 °C b) 60 °C c) 70 °C.

Apibendrinat, 7 paveiksle pateiktus duomenis tendencingumas pastebimas tik nusierinimą vykdant 70 °C temperatūroje. Stebima nusierinimo efektyvumo priklausomybė, nuo laiko ir sieros

kiekio pradiname mišinyje. Ilginant reakcijos laiką – nusierinimo efektyvumas didėja apie 5 %, jis taip pat didėja, mažėjant pradiniam sieros kiekiui mišinyje.



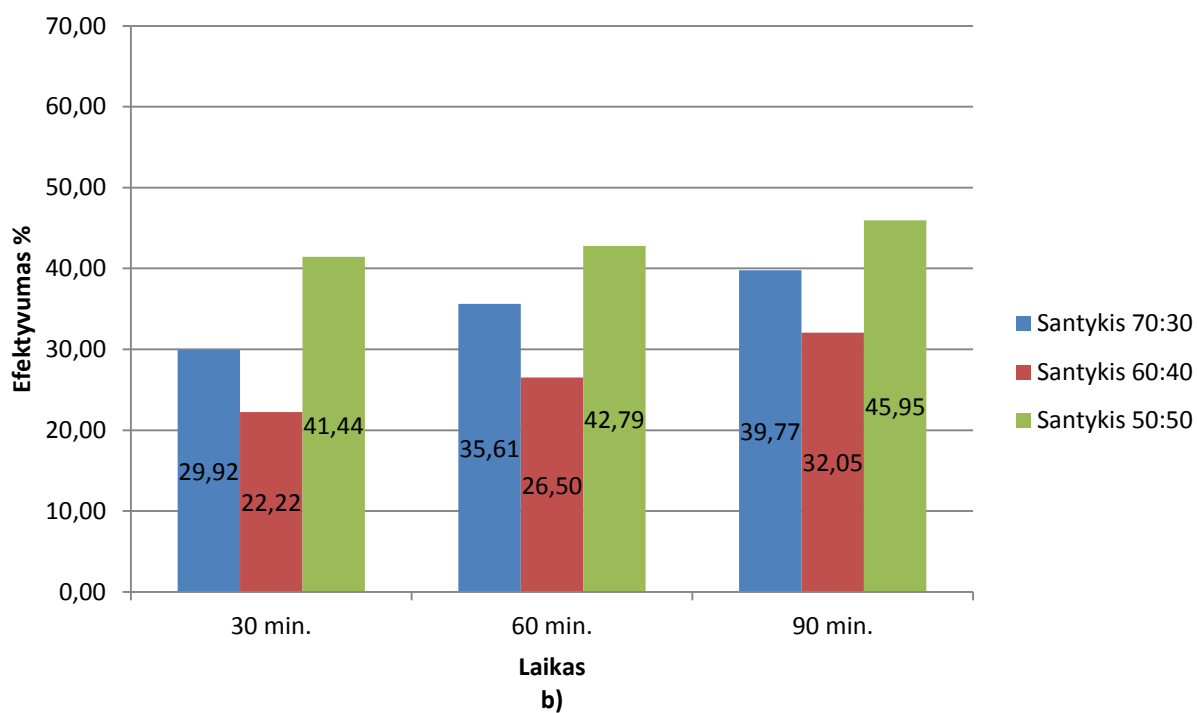
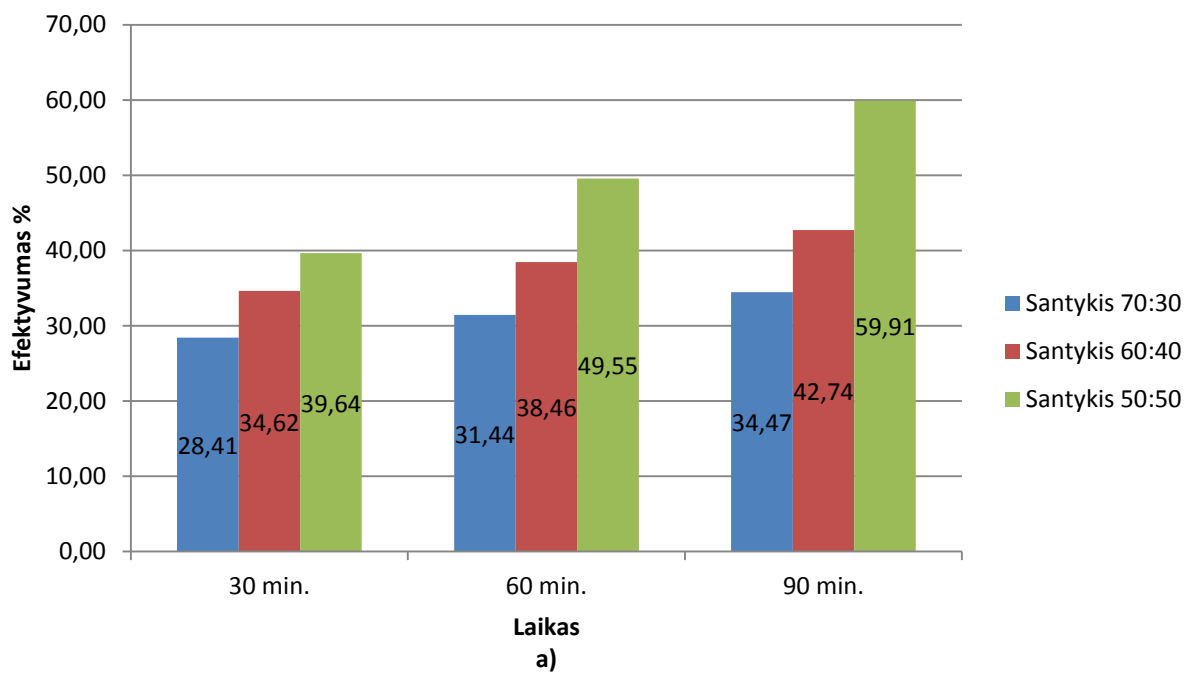


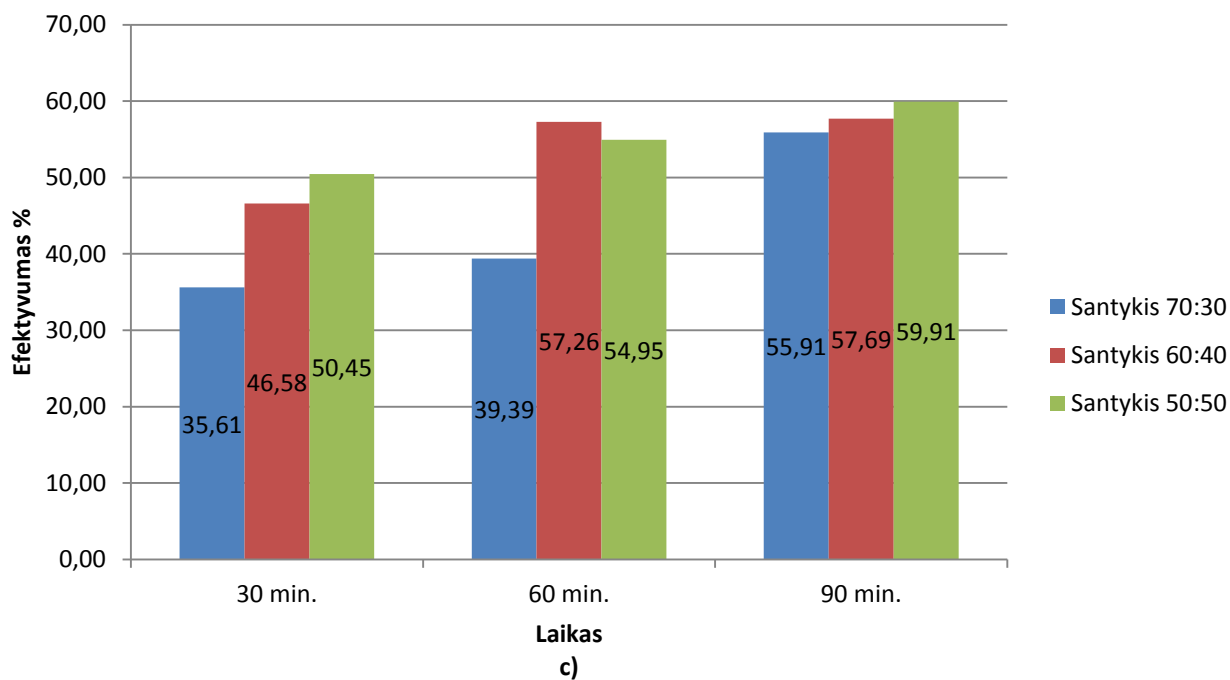
8 pav. Mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimo efektyvumo kitimas laike, kai katalizatorius kalio chromatas a) 50°C b) 60°C c) 70°C

Šiame tyrimo etape, pagaminti mazuto-dyzelino mišiniai, buvo veikiami vandenilio peroksidu ir acto rūgštimi, reakcijos katalizei naudotas kalio chromatas. 8 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros.

Tyrimų rezultatai parodė, kad geriausias nusierinimo efektyvumas, naudojant kalio chromatą, yra 55,41 % mišinio, kurio mazuto-dyzelino santykis 50:50, reagentams veikiant 70 °C temperatūroje, 90 minučių laikotarpyje nuo tyrimo pradžios. Analizuojant šio bandinio rezultatus pastebima, tiesioginė nusierinimo efektyvumo priklausomybė, nuo laiko ir temperatūros. Reakcijos laiką keičiant 30 ÷ 90 minučių ribose, nusierinimo efektyvumas didėja apie 15 ÷ 25 %, tokia pati nusierinimo efektyvumo kitimo tendencija pastebima ir reakcijos temperatūros kitimo intervale nuo 50 iki 70 °C.

Vertinant 7 ir 8 paveiksluose pateiktus duomenis, matomas kalio chromato katalizatoriaus pranašumas prieš geležies sulfatą. Geriausias nusierinimo efektyvumas pasiekiamas tokiais pačiomis sąlygomis: 50:50 dyzelino-mazuto mišinys, veikiamas 90 minučių 70 °C temperatūroje, tačiau naudojant kalio chromatą, nusierinimo efektyvumas yra 4,5 % didesnis, lyginant su geležies sulfato kataliziniu poveikiu. Reakciją katalizuojant kalio chromatu, priešingai nei naudojant geležies sulfatą, nusierinimą tikslinga vykdyti 90 minučių, nes nusierinimo efektyvumas didėja 9,5 %, lyginant su 60 minučių trukios reakcijos pasiektu nusierinimo efektyvumu.





9 pav. Mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimo efektyvumo kitimas laike, kai katalizatorius stibio chloridas a) 50°C b) 60°C c) 70°C

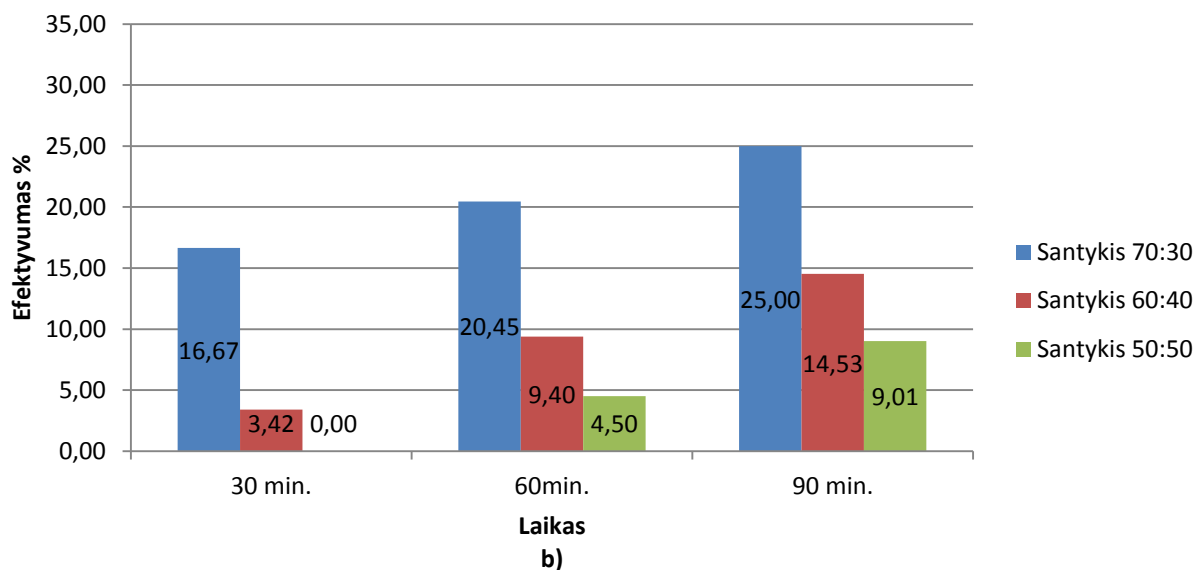
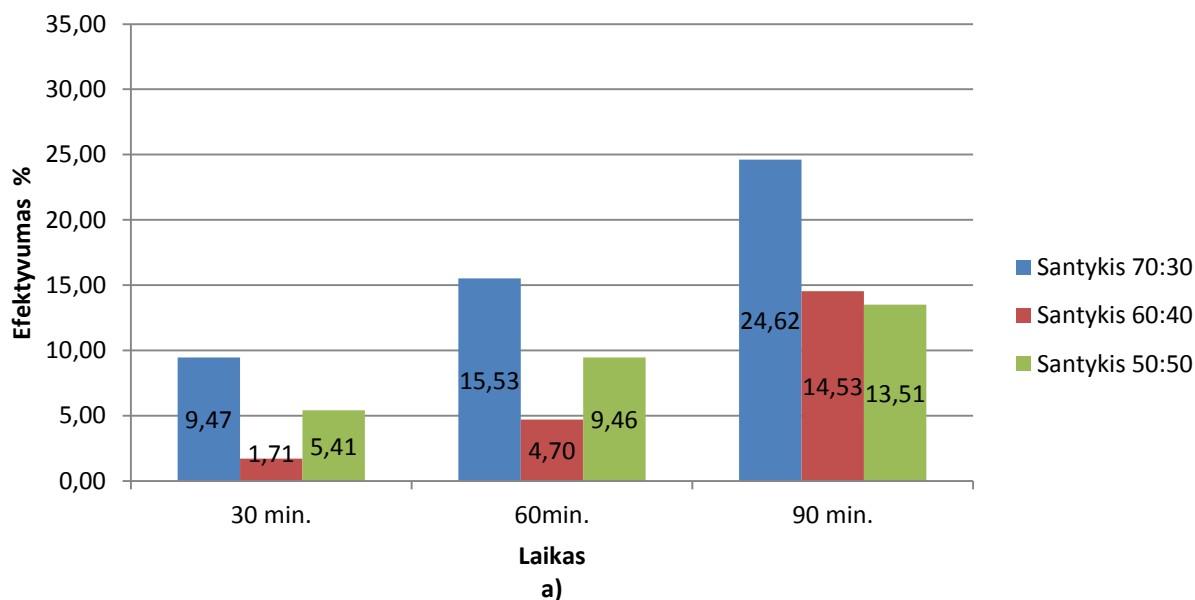
9 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros, kai pagaminti mazuto-dyezolino mišiniai, buvo veikiami vandenilio peroksidu ir acto rūgštimi, reakcijos katalizei naudotant stibio chloridą.

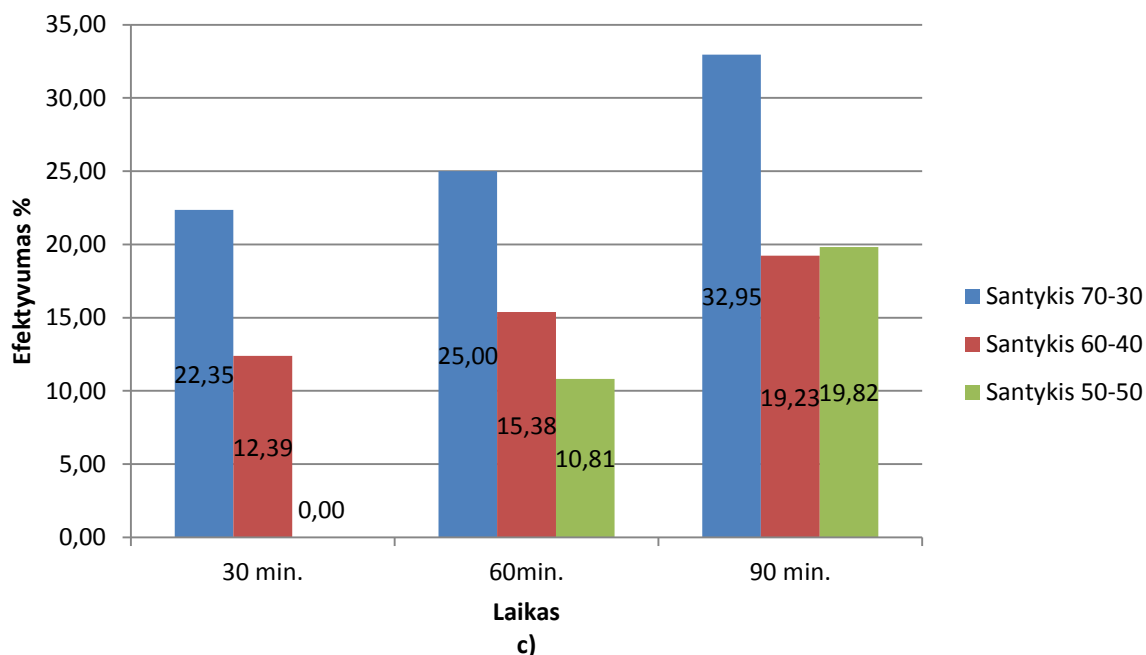
Šio tyrimo etapo rezultai rodo, kad didžiausias nusierinimo efektyvumas 59,91 %, pasiekiamas, kai pradiniam mėginyje yra mažiausia sieros koncentracija (4 lentelė), t.y. mėginio sudaryto iš 50 % mazuto ir 50 % dyzelino. Iš 9 paveiksle pateiktų duomenų pastebima, kad identiški nusierinimo efektyvumai pasiekiami 50:50 mišinio, 90 min., kai reakcija vykdoma 50 ir 70 °C laipsnių temperatūrose, dėl to galima teigti, kad naudojant stibio chlorido katalizatorių, nusierinima tikslinga vykdyti žemesnėje t.y. 50 °C temperatūroje, taip sumažinant energijos ir laiko, reikalingo pakelti reakcijos mišinio temperatūrą, sąnaudas.

Vertinant 7, 8 ir 9 paveiksluose pateiktus duomenis, matomas stibio chlorido katalizatoriaus pranašumas prieš geležies sulfato ir kalio chromato katalizatorius, nes nusierinimo efektyvumas yra atitinkamai 9,1 ir 4,5 % didesnis, be to reakciją galima vykdyti žemesnėje temperatūroje.

3.3 II Oksidacinis nusierinimas

Antrasis oksidacinis nusierinimas vykdytas analogiškomis sąlygomis kaip ir pirmasis nusierinimas, tik pakeičiant oksidatorių. Vietoj vandenilio peroksido, naudojant oro srovę, kurios oksiduojantis komponentas yra deguonis. Ekonominiu požiūriu šis oksidantas yra naudingesnis.

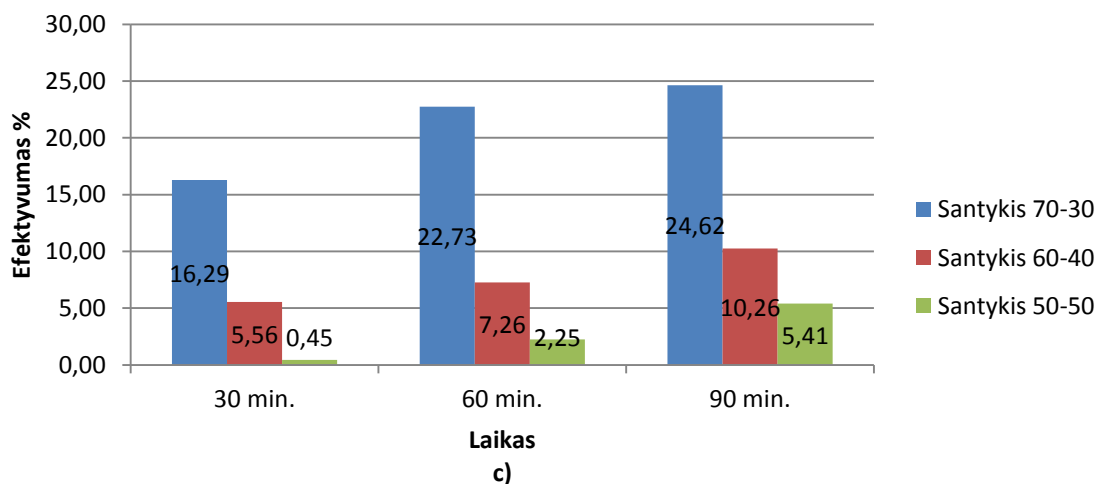
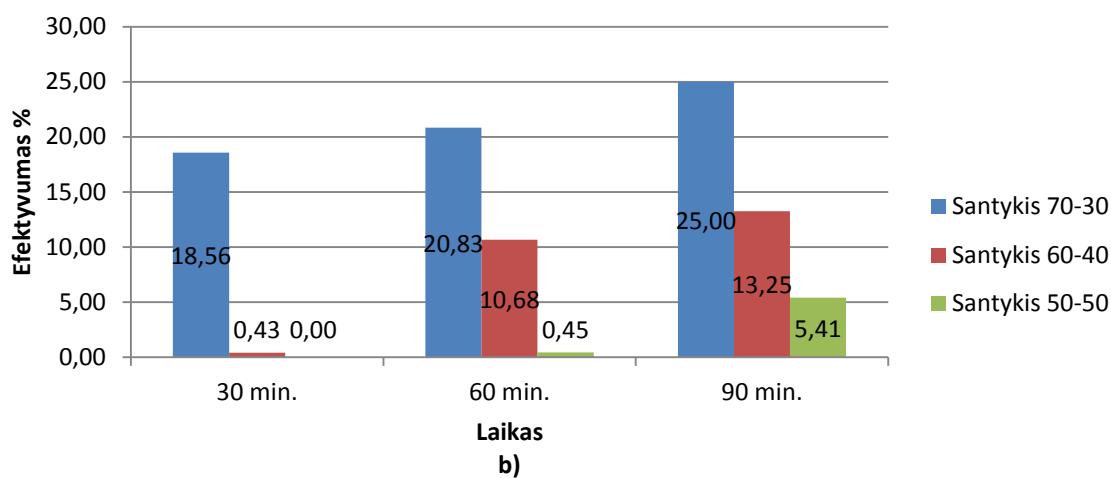
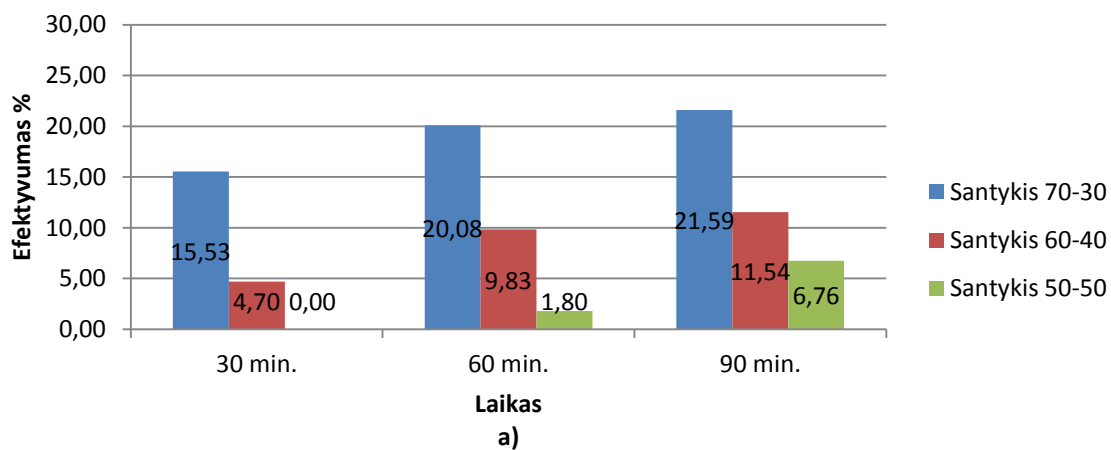




10 pav. Mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimo efektyvumo kitimas laike, kai katalizatorius geležies sulfatas a) 50°C b) 60°C c) 70°C

10 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros, kai pagaminti mazuto-dyzelino mišiniai, buvo veikiami acto rūgštimi ir oro deguonimi, reakcijos katalizei naudotant geležies sulfatą.

Analizuojant rezultatus pastebima, kad nusierinimas vyksta efektyviau, kai pradiniam mišinyje yra didesnė sieros koncentracija. Našiausias nusierinimas pasiektas vykdant 70:30 mazuto-dyzelino mišinio nusierinimą 70 °C, kai reakcijos laikas 90 minučių, pasiektas 32,95 % nusierinimo efektyvumas. Iš rezultatų matyti, kad kai bandinyje yra mažiausias pradinis sieros kiekis, reakciją vykdant 30 minučių sieros pašalinimas praktiškai nevyksta. Todėl daroma prielaida, kad siekiant šiuo būdu valyti, mažą sieros kiekį turinčius naftos produktus, minimalus reakcijos laikas yra 60 minučių. Tai pat iš, tinkamiausio šiam nusierinimo būdai bandynio (mišinys 70:30) rezultatų pastebima, tiesioginė nusierinimo efektyvumo priklausomybė, nuo laiko ir temperatūros. Reakcijos laiką keičiant 30 ÷ 90 minučių ribose, nusierinimo efektyvumas didėja apie 10 ÷ 15 %, apie 10 % nusierinimo efektyvumo didėjimo tendencija pastebima ir reakcijos temperatūros kitimo intervale nuo 50 iki 70 °C.



11pav. Mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimo efektyvumo kitimas laike, kai katalizatorius kalio chromatas
a) 50°C b) 60°C c) 70°C

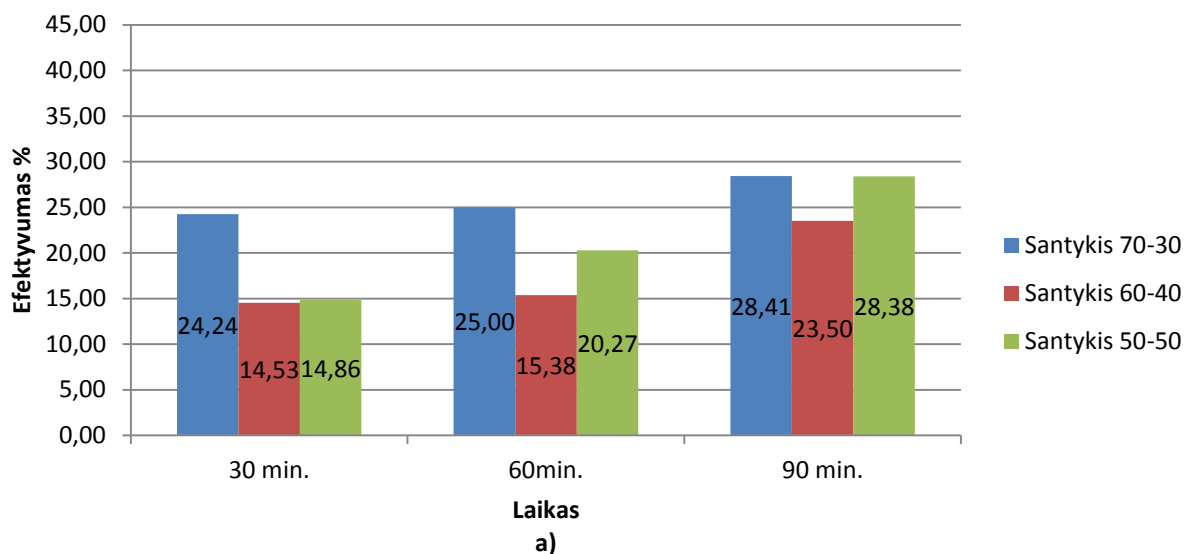
Šiame tyrimo etape, pagaminti mazuto-dyzelino mišiniai, buvo veikiami acto rūgštimi, bei oro srove, reakcijos katalizei naudotas kalio chromatas. 11 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros.

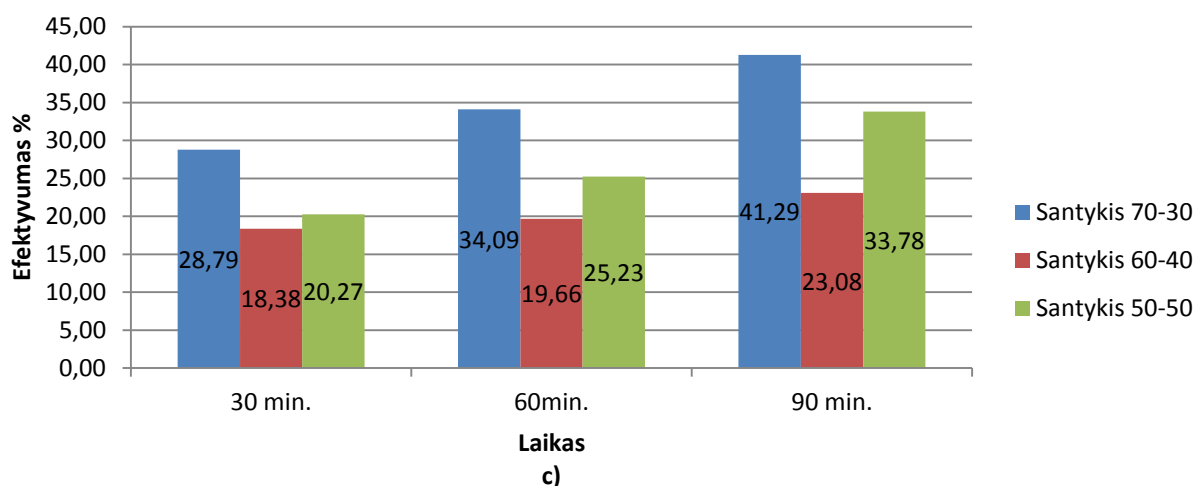
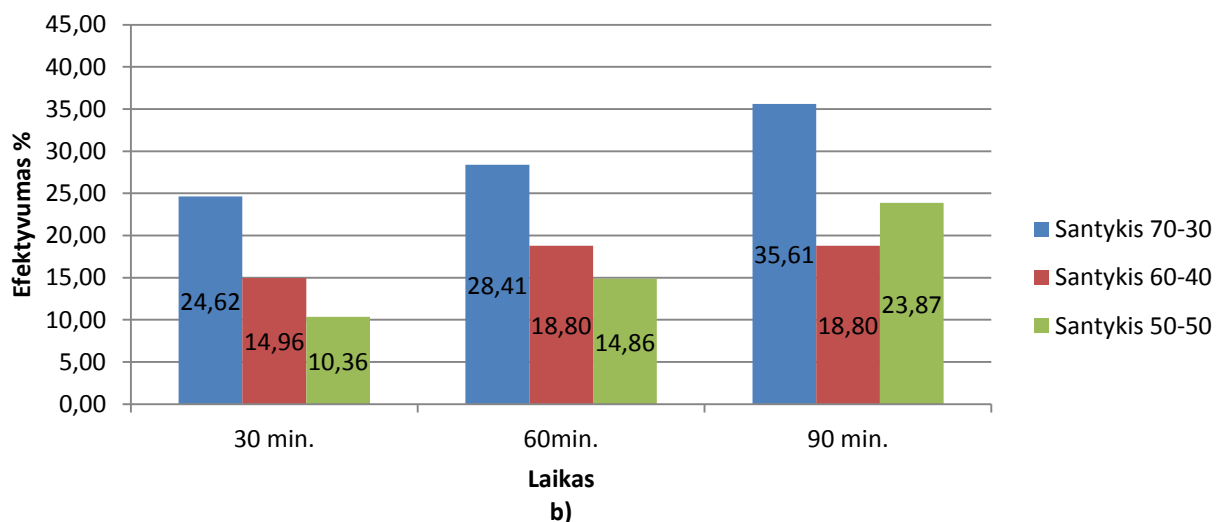
Rezultai tendencingai kinta laike ir keičiant reakcijos temperatūrą. Didinat reakcijos laiką 30 ÷ 90 minučių intervale stebimas nuo 5 iki šiek tiek daugiau nei 10 % nusierinimo efektyvumo didėjimas. Reakcijos temperatūros įtaka nusierinimo efektyvumui kiek mažesnė tik apie 2 – 3 %.

Šios sistemos rezultatai parodė, kad geriausias nusierinimo efektyvumas pasiekiamas, naudojant kalio chromatą, yra 25 % mišinio, kurio mazuto-dyzelino santykis 70:30, reagentams veikiant 60 °C temperatūroje, 90 minučių laiko tarpyje nuo tyrimo pradžios. Pastebima, kad reakcijos temperatūrą pakėlus 10 °C, nusierinimo efektyvumas sumažėja 0,38 %.

Vertinant kalio chromato katalizatoriaus naudingumą, šios sistemos ribose, jo katalizinės savybės yra prastesnės, nei geležies sulfato, nes pasiekiamas nusierinimo efektyvumas yra 7,95 % mažesnis.

12 paveiksle pateikiama nusierinimo efektyvumo priklausomybė nuo laiko ir temperatūros, kai pagaminti mazuto-dyezolino mišiniai, buvo veikiami acto rūgštimi ir oro deguonimi, reakcijos katalizei naudotant stibio chloridą.





12 pav. Mazuto mišinių su dyzelinu nusierinimo efektyvumo kitimas laike, kai katalizatorius stibio chloridas a) 50°C b) 60°C c) 70°C

Analizuojant rezultatus pastebima, kad stibio chlorido katalizatorius, šios nusierinimo sistemos ribose, intensyviai veikia visus mišinius. Tam tikromis sąlygomis nusierinimo efektyvumai susilygina, nepriklosomai nuo pradinio sieros kiekio mišinyje. Matoma nusierinimo efektyvumo tiesioginė priklausomybė nuo reakcijos laiko, t.y. didėjant reakcijos laikui, nusierinimo efektyvumas didėja apie 5 ÷ 10 %.

Našiausias nusierinimas pasiektas vykdant 70:30 mazuto-dyzelino mišinio nusierinimą 70 °C, kai reakcijos laikas 90 minučių, gautas 41,29 % nusierinimo efektyvumas. Vertinant stibio chlorido katalizatoriaus naudingumą, šios sistemos ribose, jo katalizinės savybės yra pranašesnės, nes pasiekiamas didesnis nusierinimo efektyvumas, nei naudojant geležies sulfatą ir kalio chromatą, atitinkamai 8,34 % ir 16,29 %.

3.4 Rezultatų apibendrinimas ir rekomendacijos

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima teigti, kad mazuto-dyzelino mišinių nusierinimui naudingiausia naudoti stibio chlorido katalizatorių, reakciją vykdyti 70 °C temperatūroje 90 minučių. Rekomenduojama I oksidacijos tipo sistemą naudoti mažiau sieros turinčių naftos produktų nusierinimui, o II oksidacijos tipo sistemą naudoti sieringesniems produktams. Nusierinimo procesui pasirinkus naudoti vandenilio peroksidą ir acto rūgštį, reakcijos katalizei naudojant geležies sulfatą, rekomenduojama reakcija vykdyti 70 °C temperatūroje 60 minučių. Nusierinimo procesui pasirinkus naudoti acto rūgšties ir oro srovės kombinaciją, reakcijos katalizei naudojant kalio chromatą, rekomenduojama reakcija vykdyti 60 °C temperatūroje 90 minučių.

IŠVADOS

1. Naudojus tris skirtingus katalizatorius - geležies sulfatą, kalio chromatą, stibio chloridą ir atlikus oksidacinius nusierinimus, nustatyta, kad geriausiai naudoti stibio chloridą, kaip katalizatorių. Sieros kiekis, naudojant I oksidacinę sistemą, kai mazuto ir dyzelino santykis buvo 70:30, 60:40 ir 50:50, naudojant stibio chlorido katalizatorių, sumažėjo apie 60%, nuo 2,22% iki 0,89%. Naudojant geležies sulfato katalizatorių, sieros kiekis sumažėjo apie 51%, nuo 2,22 iki 1,09% ir naudojant kalio chromatą, sieros kiekis sumažėjo apie 50%, nuo 2,22 iki 1,10%
2. Atlikus temperatūros įtakos nusierinimo laipsniui tyrimus, nustatyta, kad esant 70°C temperatūrai, didžiausias nusierinimas pasiektas naudojant I oksidacinę sistemą, kurioje buvo naudojama acto rūgštis, vandenilio peroksidas ir geležies sulfato, kalio chromato, stibio chlorido katalizatoriai. Nusierinimo lapsnis kito nuo 2,22% iki 0,89% prabėgus 90 minučių laiko intervalui, esant 1000 aps/min.
3. Lyginant I oksidacinę sistemą su II oksidacine sistema, pastebima, kad naudojant I oksidacinę sistemą ir kaip katalizatorių stibio chloridą, sieros kiekis nustatytas 0,89%, o II oksidacinę sistemą ir stibio chloridą, geriausias rezultatas buvo 1,47%. Kai katalizatoriumi buvo naudojamas kalio chromatas ir I oksidacinė sistema, sieros kiekis buvo maksimaliai sumažėjęs iki 1,10%, o II oksidacinėje sistemoje mažiausias sieros kiekis buvo 1,99%. Analogiškos tendencijos stebėtos ir naudojant kitus katalizatorius.
4. Tiriant sieros pašalinimo procesą laike, nusierinimo metu sieros pašalinimo efektyvumas didejo 90 minutei. Gauti rezultatai parodė, kad visi efektyvumai kilo arba pasiekė didžiausias reikšmes esant 90 minutei.
5. Oksidacinį nusierinimą reikalinga naudoti kaip pirminę nusierinimo technologiją, kai pradinis sieros kiekis yra didelis. Apibendrinant gautus rezultatus nustatyta, kad efektyviausiai nusierina I oksidacinė sistema, kai maišymosi intensyvumas siekia 1000 aps/min ir vandenilio peroksidas - pagrindinis veiksnys, lemiantis gerus I oksidacijos nusierinimo rezultatus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Ali, M. F.; Al-Malki, A.; EL-Ali, B.; Matin, G.; Siddiqui M N. 2006. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, 85, p. 1354-1363.
- Brynolf, S.; Fridell, E.; Andersson K. 2014. Environmental assessment of marine fuels: liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol. *Journal of Cleaner Production*, vol. 74, p. 86-95.
- Castillo, K.; Parsons, J. G.; Chavez, D.; Chianelli R. R. 2009. Oxidation of dibenzothiophene to dibenzothiophene-sulfone using silica gel. *Journal of Catalysis*, 268, p. 329-334.
- Choi, A.E.S.; Roces, S.; Dugos, N.; Futralan, C.M Wan, M. 2014. Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulphurization of model Sulfur compounds using commercial ferrate (VI) *Journal of Taiwan Institute of chemical engineering*, 45, p. 2935-2942.
- Choi, A.E.S.; Roces, S.; Dugos, Wan, M. 2016. Mixing-assisted oxidative desulphurization of model Sulphur compounds using polyoxometalate catalytic system. *Sustainable Environment research*, 26, p. 184-190.
- Sara Houda.; Christine Lancelot.; Pascal Blanchard.; Line Poinel.; 2018. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review 9p 8-24
- Venner S F. *Hydrocarbon Process*, 2000, 79(5): 51.
- Barkauskas V., Mickevičius V. ir kt. *Naftos ir jos produktų analizė*. Kaunas: «Technologija», 2005. 80psl.
- Pranas J. *Degalai ir tepalai*. Vilnius: «Mokslas», 1992. 256psl.
- Рахматуллина Г. М., Володина Е. Л. И. др. Нейтрализаторы сероводорода и легких меркаптанов. Россия. (Medbipharm 2006. Information express. Scientific articles.)
- Dai, Y.; Qi, Y.; Zhao, D., Zhang, H. 2008. An oxidative desulphurization method using ultrasound/fenton reagent for obtaining low and ultra-low sulfur diesel fuel. *Fuel processing technology*, 89, p. 927-932.
- Farshi, A.; Shiralizadeh P. 2015 Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization method. *Patroleum and Coal* vol. 57, No. 3, p. 295-302.
- Ancheata J., Rana M.S., Furimsky E., 2005 *Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial*. 15. P
- Collins, C 2007. *Implementing Phytoremediation of petroleum Hydrocarbons* 99-108.
- Juan, Z.; Zhao, D.S.; Liyana Y.; Yongbo L. 2010. Photocatalytic oxidation dibenzothiophene using TS-1, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156., p. 528-531.
- Haojie, W.; Jianxun, H.; Cairong, Y.; Hang, Z. 2014. Deep extractive desulfurization of gasoline with ionic liquids based on metal halide. *China petroleum Processing and Petrochemical technology*, vol. 16, No, 2, p. 65-70.
- Rashad Javadli.; Arno de Klerk 2012. *Desulfurization of heavy oil* p.19
- Mohammad Shakirullah, Imtiaz Ahmad, Waqas Ahmad, Mohammad Ishaq 2010. *Desulphurization study of petroleum products through extraction with aqueous ionic liquids* 175-183 p.

- Amir Farshi, Payam Shiralizadeh 2015. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ods) method *Petroleum & Coal* 57(3) 295-302.
- Lai, S.; Lee, D.G 2002. Lewis acid assisted permanganate oxidations. *Tetrahedron*, 58, p. 9879-9887
- Садаков А. Н., Солодова М. Л. и др. Руководство к лабораторным занятиям. Ленинград: «Ленинградское отделение», 1990.
- J. Yang, C. Yang, in *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, 2015. Electrochemical desulfurization of transportation fuels 197-205.
- A. V. Akopyan, B. V. Andreev, A. V. Anisimov, E. A. Eseva, A. V. Tarakanova, A. S. Ustinov, A. V. Kleimenov, D. O. Kondrashev, D. V. Khrapov & R. V. Esipenko 2019. Extraction of Mercaptans from Light Hydrocarbon Mixtures with Aqueous Ammonia; *Russian Journal of Applied Chemistry* volume 92, pages 865–873.
- Mei, H.; Mei, B.W.; Yen, T. 2003. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultra sound assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 82, p. 405-414.
- Moheballi, G.; Ball, A 2016. Biodesulfurization of diesel fuels – Past, present and future perspectives, *International Biodeterioration and Biodegradation*, vol. 110, p. 163-180.
- Monique, B.; Vermeire G. 2012. *Everything You Need to know About Marine Fuels*. Belgium: Chevron Global Marine Products. 25p.
- Mehran S., Amarjeet B.; Argyrios M.; 2007. Biodesulphurization of refractory organic Sulphur compounds in fossil fuels.
- Lietuvos respublikos vyriausybė 2010. *Baltijos jūros aplinkos apsaugos strategija*
- Эрих В. Н. *Химия нефти и газа*. Ленинград: «Химия», 1966. 281стр.
- Andreas Seeberger, Andreas Jessb Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design. 2010, from journal *green chemistry* 608-610.
- Huang Y. B.; Tang L. F.; Zheng Z. D.; Chen E.; Ying Z. Y, 2004. Utilization of *Arachis pintoi* in red soil region and its efficiency on water-soil conservation in China. 13th International Soil Conservation Organisation Conference - Brisbane, July 2004, Paper 950

Study of Desulphurization of Marine Fuels using Advanced Oxidation Methods

Marijus Jokubauskis

SUMMARY

Given the fuel consumption of maritime transport, on which the intensity of air pollution from ships directly depends, the fleet already poses a significant threat to the environment. In previous years, the most commonly used marine fuel was heavy fuel oil (HFO). If we want to have clean fuel, we need to desulfurize it.

Recently, many researches and partial works in developing a range of heavy fuel oil desulphurization technologies have been done. In order to obtain a low sulfur content in the fuel, it is to use different oxidants such as, ozone, oxygen, hydrogen permanganate. also using different catalysts Mo, Ni, Co. Hydrogen peroxide and acetic acid help the most in the desulphurisation process.

The main goal of the work is how the sulfur content will change using different catalysts, how the sulfur content will react to the changing temperature and time. Also using a magnetic stirrer. In the experiment we blended marine diesel with fuel oil in different ratios of 50:50 70:30 and 60:40. We used different catalysts such as ferrous sulfate, potassium chromate, antimony chloride. We used two oxidations, the first oxidation differs from the second only in that we used hydrogen peroxide in the first and blown air in the second.

The best results were obtained with I oxidation. The best catalyst is antimony chloride and the sulfur content is reduced from the base by about 60%.

Keywords: desulphurization, heavy fuel oil, diesel, acid, catalyst, oxidation.

PRIEDAI

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	70;30								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60 min.	90 min.	30 min.	60 min.	90min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	1,99	1,99	1,90	1,92	1,89	1,89	1,93	1,82	1,79
Kalio chromatas	2,04	2,03	2,01	2,00	2,00	1,99	1,99	1,99	1,99
Stibio chloridas	1,89	1,81	1,73	1,85	1,70	1,59	1,70	1,60	0,90

1 priedas, I oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiyje 70:30

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	60;40								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60min.	90 min.	30 min.	60 min.	90min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	1,50	1,30	1,30	1,92	1,89	1,89	1,6	1,49	1,22
Kalio chromatas	2,00	1,89	1,80	1,90	1,90	1,8	2,1	1,99	1,99
Stibio chloridas	1,53	1,44	1,34	1,82	1,72	1,59	1,25	1,00	0,99

2 priedas, I oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiyje 60:40

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	50;50								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60min.	90 min.	30 min.	60 min.	90min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	1,50	1,40	1,30	1,71	1,58	1,45	1,20	1,10	1,09
Kalio chromatas	1,89	1,77	1,54	1,44	1,34	1,1	1,54	1,2	0,99
Stibio chloridas	1,34	1,12	0,89	1,3	1,27	1,20	1,10	1,00	0,89

3 priedas, I oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiyje 50:50

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	70;30								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60min.	90 min.	30 min.	60 min.	90 min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	2,39	2,23	1,99	2,20	2,10	1,98	2,05	1,98	1,77
Kalio chromatas	2,23	2,11	2,07	2,15	2,09	1,98	2,21	2,04	1,99
Stibio chloridas	2,00	1,98	1,89	1,99	1,89	1,70	1,88	1,74	1,55

4 priedas, II oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiuje 70:30

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	60;40								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60min.	90 min.	30 min.	60 min.	90min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	2,30	2,23	2,00	2,26	2,12	2,00	2,05	1,98	1,89
Kalio chromatas	2,23	2,11	2,07	2,33	2,09	2,03	2,21	2,17	2,10
Stibio chloridas	2,00	1,98	1,79	1,99	1,90	1,90	1,91	1,88	1,80

5 priedas, II oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiuje 60:40

Katalizatorius	Santykis			Santykis			Santykis		
	50;50								
	Temperatūra			Temperatūra			Temperatūra		
	50 °C			60 °C			70 °C		
	Laikas			Laikas			Laikas		
	30 min.	60min.	90 min.	30 min.	60 min.	90min.	30 min.	60 min.	90 min.
Geležies sulfatas	2,10	2,01	1,92	2,22	2,12	2,02	2,22	1,98	1,78
Kalio chromatas	2,22	2,18	2,07	2,22	2,21	2,10	2,21	2,17	2,10
Stibio chloridas	1,89	1,77	1,59	1,99	1,89	1,69	1,77	1,66	1,47

6 priedas, II oksidacinė sistema, sieros kiekis santykiuje 50:50