



НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022

## **ЗАВДАННЯ**

### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Акчуріна Руслана Сяітовича

1. Тема роботи: «Окиснювальна десульфурізація дизельного палива з використанням ультразвукового поля» затверджена наказом ректора від 22 серпня 2022 р. № 1103/ст

2. Термін виконання роботи: з 26.09. 2022 р. по 30.11.2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: дизельне паливо, десульфурізація, схеми обладнання для десульфурізації, методи десульфурізації дизеля, ультразвук

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1. Ультразвукова окислювальна десульфурізація (УАОДС)

Розділ 2. Каталізатори ультразвукової окислювальної десульфурізації

Розділ 3. Окисники ультразвукової окислювальної десульфурізації

Розділ 4. Охорона навколишнього середовища

Розділ 5. Охорона праці

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу графіки, таблиці, рисунки, технологічні схеми установок десульфурізації.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	26.09.22	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	15.10.22	
3.	Проведення експериментальних досліджень	20.10.22	
4.	Обробка експериментальних даних	26.10.22	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	02.11.22	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	06.11.22	
7.	Захист дипломної роботи	24.11.22	

## 7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.б.н., доц. Падун А.О.		
Охорона праці	к.м.н., проф. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: 26 вересня 2022 р.

Керівник дипломної роботи Руденко В.М. д.т.н., проф. \_\_\_\_\_  
прізвище, ініціали підпис

Завдання прийняв до виконання Акчурін Р.С. \_\_\_\_\_  
прізвище, ініціали підпис

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Окиснювальна десульфуризація дизельного палива з використанням ультразвукового поля»: містить 99 с., 8 рис., 6 табл., 44 літературних джерел.

В роботі досліджували вплив факторів на окиснювальну десульфуризацію дизельного палива з використанням ультразвукового поля на властивості дизельного палива с точки зору видалення небажаних сірковмісних сполук. Вивчали методи окиснення з використанням сонотехніки. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу

**Мета та завдання роботи.** – пошук та розробка методики десульфуризації дизельного палива шляхом окиснення з використанням ультразвукового поля у присутності каталізаторів для отримання продукту високі якості.

**Об'єкт дослідження.** – технологія реалізації окиснювальної десульфуризації дизельного палива з використанням ультразвукового поля шляхом сумісної дії активних чинників в присутності або відсутності каталізатору

**Предмет дослідження.** Оцінити сучасні методи окиснювальної десульфуризація дизельного палива з використанням ультразвукового поля в залежності від використанням сонотехніки, наявності каталізаторів та методів обробки.

ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЯ, ОКИСНА ДЕКУЛЬФУРИЗАЦІЯ (ОДС), ГІДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЯ (ГДС), ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, АВТООКИСЛЕННЯ

## **ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ**

ДП – дизельне пальне

ЦЧ – цетанове число

Процедури окисної десульфуризації за допомогою ультразвуку (УАОДС)

Гідродесульфуризація (ГДС) є сучасним промисловим методом видалення сполук, що містять сірку, з дизельного палива

Гідродесульфуризація (ГДС)

Окислювальна десульфуризація (ОДС)

Дибензотіофенсульфон (ДБТО)

Модельні сполуки сірки (ВТ, ДБТ ДБТ)

ppm – мільйонна частка за вагою, відповідно

ТГБНТ: тетрагідробензонафтотіофен, ТГДБТ: тетрагіродібензотіофен,

ОНДНТ: октагідродинафтотіофен

Каталізатори фазового переносу (РТС)

Іонна рідина (ІР)

УЗ – ультразвукове

УЗО – ультразвукове знесірчення

УФ – ультрафіолетове

ДМФ – диметилформамід

Оксид графену (ГО)

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРА З АКТИВОВАНОЮ УЛЬТРАЗУКОМ ОКИСЛЮВАЛЬНОЮ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЄЮ (УАОДС) .....	12
1.1.Реагенти (УАОДС ).....	12
1.2.Соноліз сполук сірки.....	16
1.3.Ультразвукова обробка модельних середовищ десульфуризації.....	24
РОЗДІЛ 2. УЛЬТРАЗВУК В ОКИСНЮВАЛЬНІЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА .....	30
2.1. Специфічні реагенти ультразвукової окислювальній десульфуризації...	32
2.2. Особливості використання ГДС.....	36
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СХЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОКИСЛЮВАЛЬНІЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ .....	54
3.1. Реакції УАОДС за наявності реагентів фазового переносу.....	54
3.2.Ультразвукові параметри десульфуризації.....	66
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	77
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	85
ВИСНОВКИ.....	94
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	95

## ВСТУП

Останнім часом забруднення навколишнього середовища значно зросло через паливо на основі нафти, яке широко використовується в транспортних засобах. Це забруднення навколишнього середовища в основному пов'язане з кислим SO<sub>2</sub> газом, що утворюється при спалюванні палива і викидається в атмосферу. SO<sub>2</sub> газ викликає не тільки кислотні дощі, але й корозію металевих частин двигунів транспортних засобів. Крім того, він діє як отрута каталізатора в каталітичних нейтралізаторах вихлопної системи. Через ці пошкодження були введені суворі правила щодо зменшення кількості сірки в паливі [43,44]. З 2005 року допустима кількість сірки в дизельному паливі в Європі та Америці обмежена 10 і 15 ppm за вагою відповідно.

У зв'язку зі зменшенням світових запасів нафти збільшується кількість високов'язкої нафти з високим вмістом сірки та більш важких фракцій (тобто низькоякісної нафти), що ускладнює десульфурацію та призводить до високої вартості процесу. Оскільки час і економічні втрати сьогодні дуже важливі, ці два терміни потрібно звести до мінімуму. Нещодавно ультразвукова хвиля в ОДС, показана як альтернатива ГДС, використовується для подальшого збільшення десульфурації за коротший час. Ультразвукова хвиля локально створює високі температури та високий тиск (теорія гарячих точок) у рідині, спричиняючи подальше прискорення реакції.

Сьогодні через зменшення запасів нафти видобувається паливо нижчої якості (з високою в'язкістю), що містить велику кількість сірки. Як відомо, при спалюванні палива органічні сполуки сірки в них окислюються і виділяють SO<sub>2</sub> газ, який є шкідливим для атмосфери та навколишнього середовища, і ці гази викликають кислотні дощі та корозію. Тому вкрай важливо провести десульфурацію цього палива низької якості. Гідродесульфурація (ГДС) як звичайна десульфурація широко використовується у світі [1].

У ГДС органічні сполуки сірки реагують з  $H_2$  і  $H_2S$  виділяється в результаті розриву зв'язку вуглець–сірка в органічній сполуці. Однак ГДС має деякі недоліки: використання високої температури, високого тиску, дорогого  $H_2$  газів та дорогі каталізатори з високою хімічною стабільністю та високим термічним опором, на які не повинні впливати важкі умови експлуатації. Крім того, аліфатичні сполуки сірки легко видалити в ГДС, тоді як тугоплавкі ароматичні сполуки сірки важко видалити. Для усунення цих недоліків використовуються альтернативні процеси десульфурації, такі як адсорбційна десульфурація, екстрактивна десульфурація, окисне десульфурація, біодесульфурація використовуються. Серед них найбільш вигідним і перспективним є метод окисної десульфурації (ОДС). У ОДС при відносно низьких температурах, таких як 20–60 °С, при атмосферному або близькому до атмосферного тиску, органічні сполуки сірки окислюються за допомогою  $H_2O_2$  каталізатор для перетворення спочатку на їхні сульфоксиди, а потім в їхні сульфони, які є більш полярними сполуками, і, нарешті, ці окислені сполуки сірки видаляються з палива екстракцією полярним екстрагентом, таким як метанол, ацетонітрил, диметилформамід тощо, або шляхом адсорбція.

Десульфурацію також проводять з одночасним окисненням і екстракцією [2]. У ГДС важко видалити ароматичні сполуки сірки, особливо алкілзаміщені ароматичні сполуки сірки, які не мають доступу в пори каталізатора через стеричних перешкод. Навпаки, в ОДС використання рідкої гомогенної каталітичної системи, такої як мурашина кислота або оцтова кислота -  $H_2O_2$  окислювач, алкілзаміщені ароматичні похідні сірки легше видалити завдяки збільшенню електронної густини, на атом сірки, як показано на Рис. 1. Зокрема, зв'язування нафтового кільця з тіофеновим кільцем значно збільшує вихід ОДС таких сполук, як ТГБНТ, ТГДБТ. Коли використовується система фосфорновольфрамова кислота-НР, важливе значення набуває молекулярний розмір каталізатора. Так як фосфорновольфрамова кислота - це об'ємна молекула реакційна здатність ОДС



ароматичних сполук сірки, що мають алкільні групи, прилеглі до атома сірки, зменшується через просторову перешкоду. У дослідженні в якому ОДС модельних сполук сірки проводили за допомогою фосфорновольфрамової кислоти-НР, було повідомлено, що видалення сірки зменшилося в порядку ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДДБТ. Коли використовується твердий гетерогенний каталізатор, атом сірки не може потрапити в пори каталізатора, і його взаємодія з атомом сірки через стеричних перешкод алкільних груп, суміжних із сіркою, стає слабкою, що, як наслідок, спричиняє зниження реакційної здатності ОДС. Десульфурація з використанням t-бутилгідропероксиду в присутності Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора знаходиться в порядку ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДМДБТ >> ВТ. З використанням TiO<sub>2</sub> підтримуваний анатазом V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> каталізатор і НР, вихід ОДС знаходиться в порядку ДБТ > ВТ > 4-МДБТ > 2-МТ > 2,5-ДМТ > 4,6-ДМДБТ. У H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>-НР система, десульфурація при 30 °С збільшується в порядку 4,6-ДМВТ < ВТ < ДБТ.

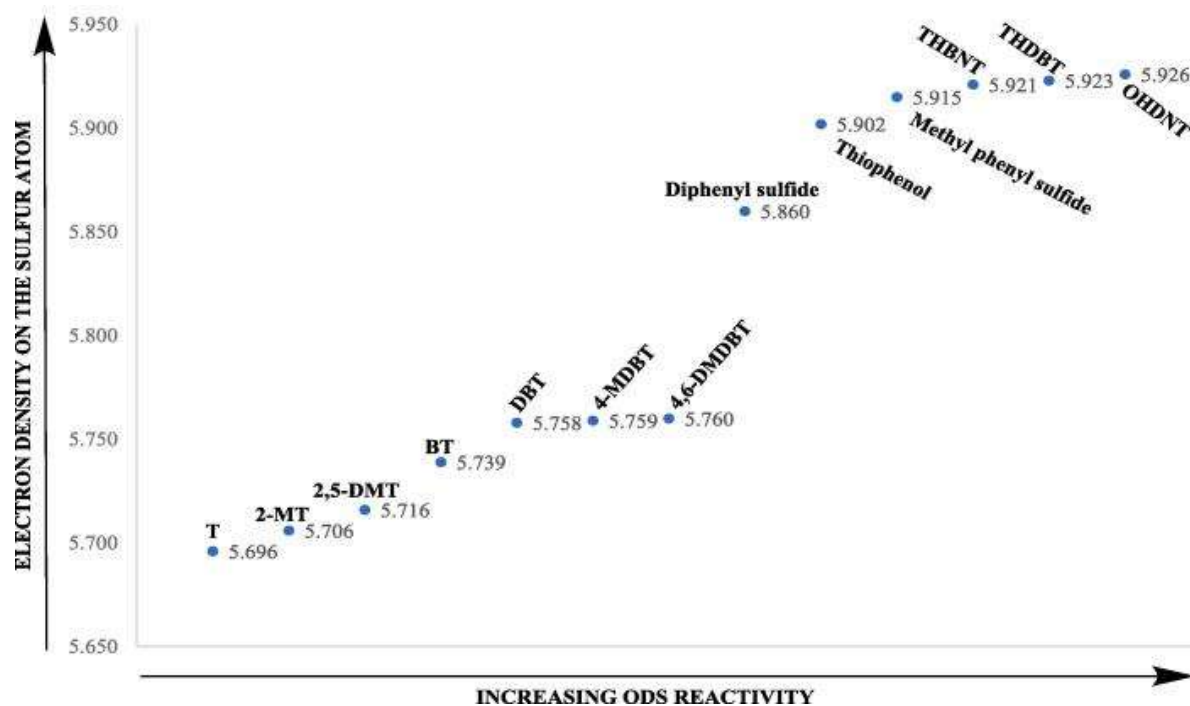


Рис. 1. ОДС реакційна здатність різних сполук сірки для системи окисників НСООН-НР. (ТГБНТ: тетрагідробензонафтотіофен, ТГДБТ: тетрагідродібензотіофен, ОГДНТ: октагідродинафтотіофен).

У реакціях ОДС суміш складається з двох незмішуваних рідких фаз як органічної фази (справжнє паливо або модельний паливний розчин, що містить сполуки сірки, такі як ДБТ, 4,6-ДДБТ, розчинені в неполярному розчиннику, такому як n-гексан, n-гептан або ізооктан) і водна фаза ( $H_2O_2$ ). Таким чином, солі четвертинного амонію як каталізatori фазового переносу (PTCs), один кінець яких є гідрофільним, а інший кінець гідрофобним, зазвичай використовуються, зменшуючи напругу на межі рідина–рідина і забезпечення переходу окислювачів в органічну фазу, так що ОДС значно збільшується. Іноді використовуючи іонну рідину (IP) замість водної фази, ОДС додатково збільшується таким чином, що IP діє як екстрагент під час окислення. Останні 20–30 років ультразвукова хвиля використовується для прискорення реакцій окислення та ще більшого збільшення ОДС. Обробка ультразвуком має два одночасних ефекти у прискоренні реакцій ОДС. Ультразвукова хвиля створює кавітаційні бульбашки в рідині, а спалах цих бульбашок призводить до дуже високих температур і локального тиску в рідині. При надзвичайно високих температурах хімічні зв'язки органічних сполук розриваються і утворюються реакційноздатні радикали (сонохімічний ефект). Мікрострумені, мікротурбулентність і ударні хвилі, створювані кавітаційними бульбашками, що спадають, значно прискорюють масообмін за рахунок збільшення емульгування органічної та водної фаз (ефект сонофізики). Таким чином, більша ефективність десульфурації досягається за коротший час.

Водна фаза складається з окислювача і каталізатора. У багатьох дослідженнях було визначено реакційну здатність модельних сполук сірки та знайдено оптимальні умови (температура, об'єм окислювача, кількість каталізатора, об'ємне співвідношення органічна фаза/водна фаза, час тощо) для максимальної десульфурації. Потім ці умови були застосовані до реального палива для досягнення десульфурації.

**Мета та завдання роботи.** – пошук та розробка методики десульфуризації дизельного палива шляхом окиснення з використанням ультразвукового поля у присутності каталізаторів для отримання продукту високі якості.

**Об'єкт дослідження.** – технологія реалізації окиснювальної десульфуризації дизельного палива з використанням ультразвукового поля шляхом сумісної дії активних чинників в присутності або відсутності каталізатору.

**Предмет дослідження.** Оцінити сучасні методи окиснювальної десульфуризації дизельного палива з використанням ультразвукового поля в залежності від використанням сонотехніки, наявності каталізаторів та методів обробки.

**Методи дослідження:**– аналіз літературних джерел, вивчення сучасних технологічних схем реалізації окиснювальної десульфуризації дизельного палива з використанням ультразвукового поля та власні дослідження

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані результати можуть бути використані в процесах виробництва дизельного палива.

**Особистий внесок студента у роботу.** Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з методи окиснювальної десульфуризації дизельного палива з використанням ультразвукового поля. Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРА З АКТИВОВАНОЮ УЛЬТРАЗУКОМ ОКИСЛЮВАЛЬНОЮ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЄЮ

### 1.1. РЕАГЕНТИ З АКТИВОВАНОЮ УЛЬТРАЗУКОМ ОКИСЛЮВАЛЬНОЮ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЄЮ

#### **Окислювачі**

Було оцінено багато твердих, рідких і газоподібних окислювачів. Неорганічні хімічні речовини, такі як оксон, персульфат натрію, супероксид калію, дихромат калію, перкарбонат натрію, перхлорат натрію, перекис водню, гіпохлорит натрію, тверді окислювачі, такі як пероксид циклогексанону і органічні хімічні речовини, такі як t-бутилгідропероксид і гідропероксид кумолу в якості рідких окислювачів використовуються [3]. Найбільш відмінною рисою пероксиду циклогексанону як твердих органічних окислювачів і гідропероксиду кумолу і t-бутилгідропероксиду як рідких органічних окислювачів є те, що всі вони можуть розчинятися в органічній фазі або паливі, таким чином безпосередньо окислюючи сполуки сірки. Структурні формули речовин-окислювачів наведено в Рис. 2. Газоподібні окислювачі - це, як правило, кисень, діоксид азоту і озон, і розчинність, вміст цих газів у неполярних розчинниках зазвичай вище, ніж у воді.

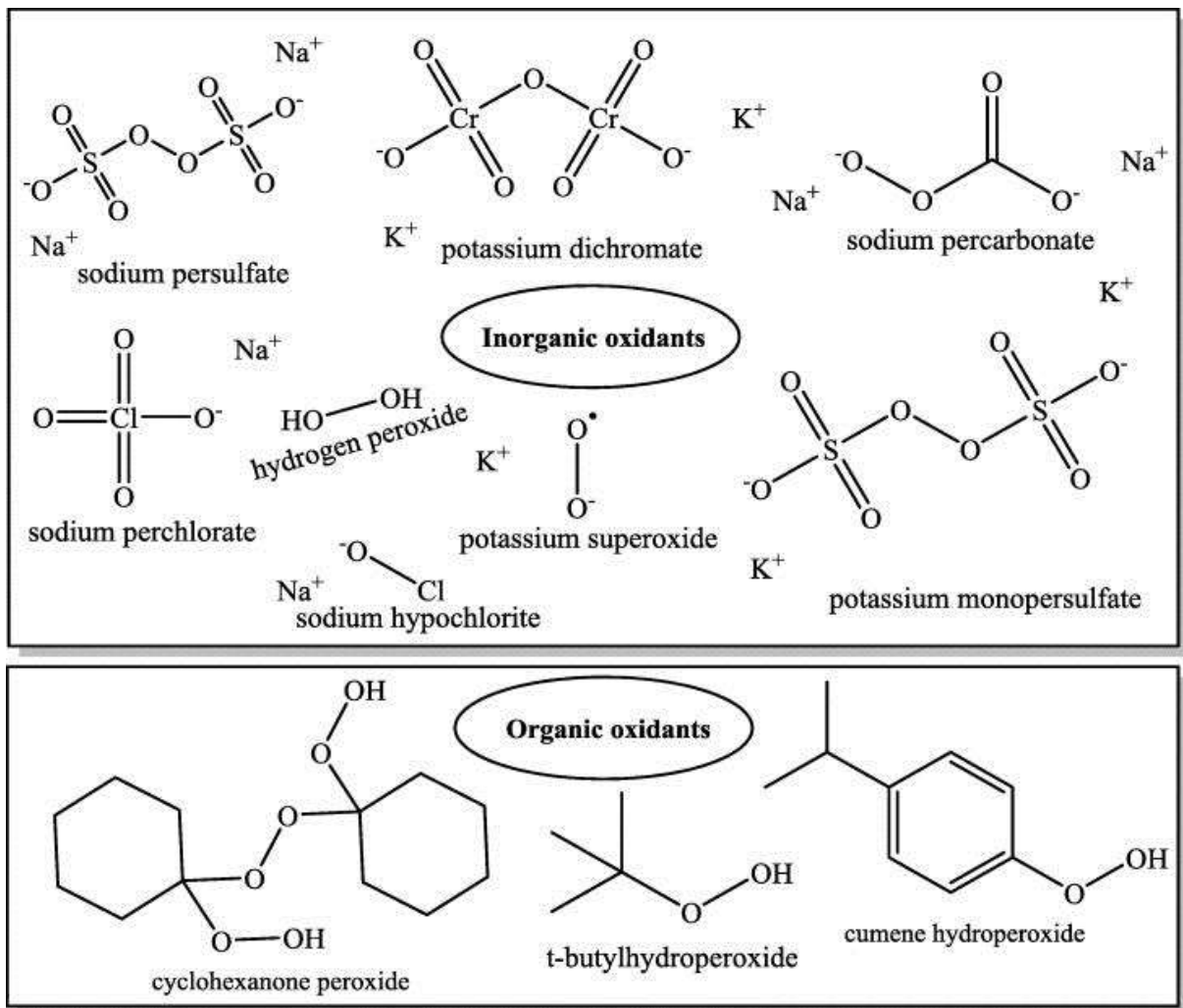


Рис. 1.1 Окислювальні хімічні речовини.

Каталізатори, що використовуються в ОДС, поділяються на два типи; гомогенні каталізатори, розчинні в рідкій фазі, і гетерогенні каталізатори, нерозчинні в рідкій фазі.

### Гетерогенні каталізатори

Каталізатори, які використовуються в гетерогенному каталізі, є твердими і нерозчинними в рідкій суміші [4]. Наночастинки покращують адсорбцію сполук сірки завдяки великій площі поверхні. Фотокаталізатор під УФ або видиме світло, нанорозмірні частинки кремнезему, включаючи мезопористий кремнезем, частинки оксиду алюмінію, оксиди перехідних металів, активоване вугілля, модифіковані металоорганічні каркаси Нікелевий

каталізатор також називають губчастим металом, наноккомпозит, оксид графену, фосфорно-вольфрамова кислота на основі активованого вугілля (АС) і каталізатори фентону, модифіковані летючою золою використовуються. У разі використання гетерогенних каталізаторів каталітичний механізм ОДС, ілюструється в рис. 1.2. ДБТ, який переноситься з органічної фази у водну масову фазу за допомогою ультразвуку, дифундує на зовнішню поверхню твердого каталізатора, проходячи через рідку плівку (граничний шар) навколо нанесеної частинки каталізатора. ДБТ адсорбується на активних центрах на зовнішній поверхні каталізатора або на активних центрах на внутрішній поверхні внутрішніх пор шляхом дифузії через пори. НР взаємодіє з активними центрами на внутрішній і зовнішній поверхні і утворює окисні активні комплекси. Після того, як ДБТ, адсорбований на цих активних центрах, перетворюється на його сульфони шляхом проходження реакції окислення, ДБТ сульфон десорбується та послідовно переноситься до прикордонного шару, водної фази та органічної фази.

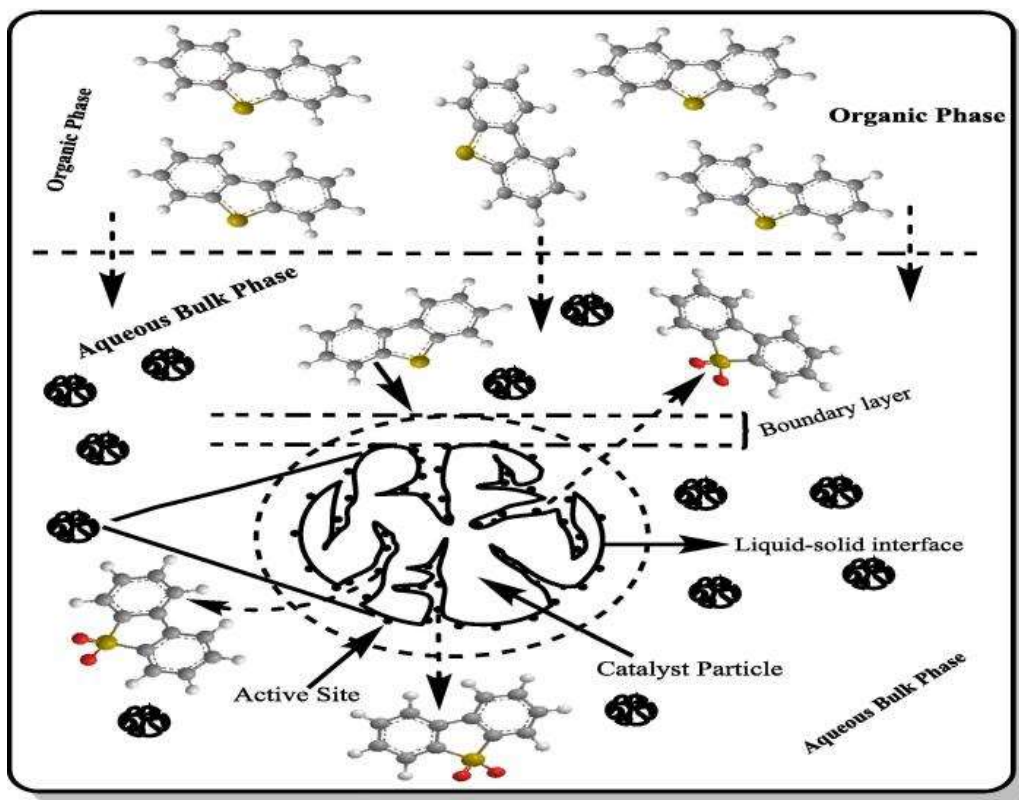


Рис.1.2. Механізм ОДС з гетерогенними каталізаторами.

## Сонофотокаталізатори

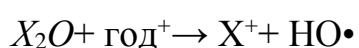
У дослідженнях, проведених Ю та ін. і Чжао та ін., сонофотокаталітична окислювальна десульфурація гідроочищеного дизельного палива та модельного дизельного палива з використанням CdO як напівпровідника та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> як окислювач було досліджено, і виявлено, що ефективність десульфурації становить 72,7 і 99,47% відповідно [4]. Високий рівень десульфурації в останньому при частоті 20 кГц і 150 Вт можна пояснити перш за все використанням модельного розчину сірки, отриманого шляхом розчинення сіркоорганічної сполуки в розчиннику, замість гідрогенізованого дизельного палива, яке складається зі складної суміші аліфатичних вуглеводнів і ароматичні вуглеводні оцтова кислота для підвищення окисної здатності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і вдруге до каталізатора з меншим розміром зерна (тобто більшою площею поверхні) і більш гомогенізованою структурою, який синтезується під ультразвуком, що спричиняє вищу каталітичну активність.

Бехін і Фархадян провели ОДС (з подальшою екстракцією бінарним розчинником метанолу та води у співвідношенні 1:1 за об'ємом) негідроочищеного гасу із загальним вмістом S 1553 при 0,05 см с<sup>-1</sup>поверхнева швидкість газу протягом 15 хв. шляхом пропускання озону як гомогенного фотокаталізатора через ерліфтний реактор і використання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> як під УЗ частотою 20 кГц (потужність 60 Вт), так і УФ в діапазоні довжин хвиль 280–400 нм. Незважаючи на втрату ароматичності на 48% через озон і, меншою мірою, полярний розчинник, було досягнуто ефективності десульфурації 91,7%. Виявлено, що високий вихід сіркоочистки за оптимальних умов був зумовлений HO· (потенціал окиснення гідроксильного радикала, 2,80 В) і HO<sub>2</sub>· (потенціал окиснення гідропероксильного радикалу, 1,7 В) радикали, що утворюються в суміші під час реакції, а не збільшення масопередачі, і фізичні властивості сирого гасу майже не змінюються.

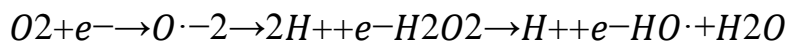
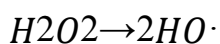
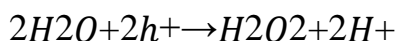
## 1.2. Соноліз сполук сірки

Проводився соноліз сполук сірки у воді на високих ультразвукових частотах без використання каталізаторів і окислювачів. Розведений розчин, що містить 21,46 ppm S VT у воді, піддали ультразвуковій деградації при 21 °C при 352 кГц і 80 Вт УЗО, і було пояснено, що домінуючим механізмом було окислення VT в результаті утворення гідроксильних радикалів з води.. Однак у сонолізі розбавленого розчину T, що містить 32 ppm S у воді при 22 °C при 850 кГц і потужності 40 Вт, було виявлено, що домінуючим механізмом був піроліз в результаті високої температури, спричиненої зруйнованими кавітаційними бульбашками. ніж гідроксильний радикал, утворений у середовищі, оскільки T може легко дифундувати в кавітаційну [5] бульбашку завдяки нижчій температурі кипіння T (тобто більш леткій), ніж VT .

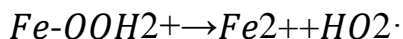
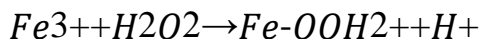
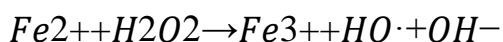
АОП використовували в поєднанні з сонолізом. Незважаючи на високу десульфурацію як під УЗ, так і під ультрафіолетовим або видимим світлом в АОП, де використовуються фотокаталізатори, ці високі результати десульфурації були досягнуті за 6,5 і 3 год відповідно для відповідних досліджень. У фотокаталізі світлова енергія, така як УФ або видиме світло, поглинається фотокаталізатором (наприклад,  $TiO_2$ ), і електрон збуджується шляхом переходу з валентної зони в зону провідності, і таким чином на фотокаталізаторі утворюється пара електронно-дірка. Позитивні електронні дірки ( $h^+$ ) реагують з водою, адсорбованою на каталізаторі, з утворенням гідроксильних радикалів. Крім того, кисень на поверхні каталізатора реагує послідовно зі збудженим електроном (наприклад,  $e^-$ ) для виробництва гідроксильних радикалів, а також УЗ генерує гідроксильний радикал із НР. Отже, посилене виробництво гідроксильних радикалів забезпечує високий вихід сонофотокаталітичного ОДС. Реакції наступні:







У процесі Соно-Фентона, FeSO<sub>4</sub> використовується разом з НР при УЗ-опроміненні. У реакції Фентона Fe<sup>2+</sup> спочатку окислюється НР з утворенням радикала HO·, а потім реакцією Fe<sup>3+</sup> з НР утворює комплексний проміжний Fe-OOH<sup>2+</sup> який швидко розкладається з утворенням HO<sub>2</sub>· радикал і Fe<sup>2+</sup> під УЗО. Реакцію Фентона суттєво прискорює УЗД. У результаті видалення сірки ще більше збільшується за рахунок посилення гідроксильних радикалів у міжфазній зоні органіка-водна фаза. Середовище має бути кислим, щоб максимізувати утворення вільних радикалів. Реакції в процесі Сонофентон наступні:



Як зазначалося вище, час реакції в дослідженнях дуже високий, де використовувався фотокаталізатор. Таким чином, це призведе до збільшення споживання електроенергії для УЗ, УФ та опалення, якщо таке є, збільшуючи експлуатаційні витрати в АОР.

У дослідженні, в якому озон і НР використовувалися як окислювач під УЗ-УФ, було пояснено, що причиною високого видалення сірки за короткий час було непряме утворення гідроксильних радикалів з O<sub>3</sub> і прямий гідроксильний радикал від НР за допомогою УФ та УЗ. Крім того, стверджується, що ультразвук значно прискорює перенесення маси газ-рідина через мікропотоки, що виникають внаслідок бурхливого колапсу

бульбашок, і дозволяє озону реагувати з сполуками сірки, збільшуючи площу межі фаз газ-рідина. Крім того, розчинений озон діє як центри зародження для утворення кавітаційних бульбашок, спричиняючи утворення більшої кількості кавітаційних бульбашок. Таким чином, цей синергічний ефект значно прискорює швидкість реакції фотоокислювальної десульфурації за допомогою ультразвуку.

У сонофото-фентонному процесі у яких використовувалася щавлева кислота, було досягнуто видалення сірки >93% із 100 ppm ДБТ у толуолі при 0,05 моль л<sup>-1</sup>Fe<sup>2+</sup>концентрація, 0,15 моль л<sup>-1</sup>концентрація оксалату, рН = 2, об'ємне співвідношення (органічна фаза/НР) 10:1, 25 °С і 15 хв за 37 кГц, 95 Вт непрямого УЗ та УФ у присутності повітря. Виявлено, що Fe<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), який утворюється в результаті реакції Fe<sup>2+</sup>з оксалат-аніоном (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в реакційному середовищі, а також Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-2комплекс, який утворюється в результаті реакції Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) з C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, відповідає за таку високу десульфурацію. Автори повідомили, що Fe<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) і FeII(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-2 викликали утворення HO·, HO<sub>2</sub>· і O· радикалів у водній фазі для окислення ДБТ під УЗ-та УФ-опроміненням. Встановлено, що Fe(II)-оксалатний комплекс як каталізатор можна повторно використовувати три рази (зменшення на 1,33 і 1,56% для першого і другого циклу відповідно) без істотної втрати його активності шляхом його регенерації після кожної реакції.

### **Тверді каталізатори окиснювальної десульфуризації**

Вплив твердих каталізаторів на збільшення ОДС також вивчався, і було виявлено, що використання ультразвуку для повної десульфуризації 2,3-DMBT і 2,3,7-TMBT, які є двома найбільш поширеними компонентами в паливі JP-8, у присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, мурашина кислота та активоване вугілля фосфорної кислоти збільшує загальну десульфурацію за відсутності УЗ (механічне перемішування) приблизно в 2,4 рази. Також повідомляється, що десульфурація хімічно активованим вугіллям (MW-99) з фосфорною

кислотою є кращою, ніж десульфурація термічно активованим вугіллям (Norit SX-1) завдяки більшій площі поверхні MW-99 і більшій кількості його поверхневої кислоти. центри. Видалення сірки на 98 і 94% (з наступною адсорбцією активованим оксидом алюмінію) з JP-8 і дизельного палива, відповідно, було виконано з MW-99 за оптимальних умов (65 °C, 2 години, 60% амплітуда, обробка ультразвуком 20 кГц, pH) = 1,4).

Хлайф і Бдед провели ОДС (з наступною екстракцією) сирієї нафти, що містить 1,95% загальної маси S у присутності US та AC з використанням різних об'ємів оцтової кислоти та 50% мас.<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. У результаті збільшення кількості використовуваного AC з 3 до 9 г, кількість активних центрів у AC зросла, таким чином покращуючи ОДС, і оптимальне десульфурування 81,325% було отримано при використанні 9 г AC, 40 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 мл оцтової кислоти при 50 °C.

За допомогою фосфорновольфрамової кислоти (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@ TМУ-17-NX<sub>2</sub>) включений у надійний MOF на основі цинку з підвищеною ефективністю як твердий каталізатор, одночасне вилучення та окислення модельної олії, що містить BT, ДБТ та 4,6-ДДБТ, кожен з яких має концентрацію 500 мг L<sup>-1</sup>, проводили в присутності ацетонітрилу при непрямій ультразвуковій обробці 37 кГц. Хоча обсяг пор і площа поверхні (137 см<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> та 814 м<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) композитного каталізатора MOF, утвореного інкапсуляцією H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> в TМУ-17-NX<sub>2</sub> були нижчими порівняно з акуратними MOF (239 см<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> та 1050 м<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), видалення сірки 98, 87 і 71% було досягнуто за допомогою 20 мг композиту MOF, що містить 20% мас. фосфорновольфрамової кислоти, при об'ємному співвідношенні модельне масло/MeCN 1:1, співвідношенні O/S 2:1 і кімнатній температурі для ДБТ, 4,6-ДМБТ і БТ відповідно наприкінці 15 хв. Причиною нижчої реакційної здатності 4,6-ДМБТ порівняно з ДБТ є те, що алкілзаміщена ароматична сполука стерично запобігає входженню в 3D-каркас. Також нижча десульфурація була досягнута з розчинником ДМФ замість MeCN залежно

від того факту, що адсорбція розчинника на гетерогенному каталізаторі збільшується з підвищенням температури кипіння і полярність. Низький рівень десульфурації за допомогою ДМФА можна пояснити тим фактом, що не тільки температура кипіння ДМФА (153 °C) значно вища, ніж у MeCN (82 °C) але також і вища полярність перший порівняно з другим викликає сильнішу взаємодію з  $Zn^{2+}$  у модифікованому композиті MOF, таким чином зменшуючи адсорбцію ДБТ. Перший пов'язаний з  $Zn^{2+}$  катіонів у композиті MOF. Три можливі механізми адсорбції є  $\pi$ - $\pi$  взаємодія між сполуками сірки та ароматичними кільцями модифікованого MOF, водневий зв'язок між  $NH_2$  групи і S, і сильні  $Zn^{2+}$ -S взаємодія між фосфорновольфрамовою кислотою-TMU-17- $NH_2$  ароматичні сполуки сірки. TMU-17- $NH_2$  ймовірно структурно схожий на TMU-16- $NH_2$  з позитивним дзета-потенціалом.  $H_2O_2$  ароматичні сполуки сірки адсорбуються на каталізаторі, аніон фосфорновольфрамової кислоти окислюється перекисом водню і, як наслідок, утворюється комплексний аніон поліоксопероксо окислює ароматичні сполуки сірки. Крім того, вода в реакційному середовищі може призвести до радикального розкладання  $H_2O_2$  шляхом утворення водного комплексу з  $Zn^{2+}$  у MOF на основі Zn(II), отже, утворюючи сильний радикал-окислювач  $HO\cdot$  і електрофільна активація перекису водню для перетворення сполук сірки на їхні сульфоксиди, оскільки окислені сполуки сірки спричинені MOF на основі Zn.

Металопорфірин і металофталоціанін каталізатори, які є комплексами металів, також використовуються в реакціях ОДС. Видалення металу з останнього непросте порівняно з першим. Ступінь ОДС можна змінити шляхом додавання різних електроноакцепторних або електронодонорних замісників до цих комплексів. Крім того, стабільність цих комплексів може бути збільшена шляхом формування наноккомпозитних каталізаторів, таким чином забезпечуючи їх повторне використання в реакціях окислення.

Wang та ін. виконали два окремих дослідження щодо сонокаталітичного ОДС (з наступною екстракцією метанолом) бензотіофену в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  з використанням наносфери ядро–оболонка, модифікованої металофталоціаніном (тетразаміщений фталоціанін карбоксильного заліза,  $\text{FeC}_4\text{Pc}$ ), інкапсульований у магнітні мезопористі наночастинки кремнезему та каталізатор із кремнеземних нанотрубок із внутрішньою поверхнею, покритою наночастинками магнетиту, та  $\text{FeC}_4$ . Внутрішня і зовнішня поверхні, модифіковані ПК. Вища десульфурація першого (за тих самих умов десульфурація близько 94,5%) порівняно з останнім (вихід десульфурації 76% за 30 хв і молярне співвідношення  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 15$ ) можна значно пояснити тим фактом, що розмір частинок (60 нм) і середній розмір пор (2,6 нм) наносферного композитного каталізатора менші за зовнішній діаметр нанотрубкового каталізатора (200 нм), отже, забезпечення більшої площі поверхні для адсорбції, хоча завантаження каталізатора не вказано в останньому. У цих двох дослідженнях повідомлялося, що висока десульфурація зумовлена радикальним розкладанням  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{HO}\cdot$  на металофталоціаніни.  $\text{HO}\cdot$  радикал від  $\text{H}_2\text{O}_2$  за допомогою ультразвукової хвилі також можуть бути сформовані. Також зазначено, що обидва каталізатори можна легко виділити із суміші шляхом застосування зовнішнього магнітного поля після реакцій завдяки їх суперпарамагнітним властивостям і повторно використати в наступних реакціях.

### **Нікелеві каталізатори**

Однорідний скелетний каталізатор  $\text{Ni}$  був синтезований розміром 2,5–10 мкм під ультразвуком 90 кГц, а сира нафта, що містить 2,645% S за вагою, піддається окисленню з двома циклами обробки з використанням суміші озон-повітря та 0,2% за вагою каталізатора на основі об'єму масла протягом 5 хв в УЗ-бані з частотою 22 кГц. Виявлено, що видалення сірки з бензинової

та дизельної фракції сирової нафти становить 52 та 27,4% відповідно, а також покращення бензинової та дизельної фракцій.

За допомогою 0,5 г модифікованого твердого каталізатора GO/COOH з підвищеною поверхневою кислотністю, утвореного додаванням  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ -групи до епоксидних або гідроксильних груп ГО в результаті реакції оксиду графену (ГО) з хлороцтовою кислотою проводили десульфурацію на 95%, що перевищує десульфурацію у разі використання непідкисленого ГО. розчин ДБТ, що містить 1000 ppm S з 30 мас.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  протягом 300 хв при обробці ультразвуком. Було висунуто, що адсорбційно-окислювальний механізм полягає в перетворенні ДБТ в ДБТ сульфон пероксикислотою групою, утвореною на поверхні GO/COOH через активацію  $\text{H}_2\text{O}_2$  карбоксильною групою в GO, а потім  $\pi$ - $\pi$  взаємодія ДБТ сульфону з GO/COOH та адсорбція ДБТ сульфону через водневий зв'язок. Крім того, було зазначено, що ультразвук сприяє високій десульфурації через збільшення площі поверхні, викликаній відшаруванням GO/COOH, а також збільшення частоти зіткнень реагентів через значно збільшений масообмін.

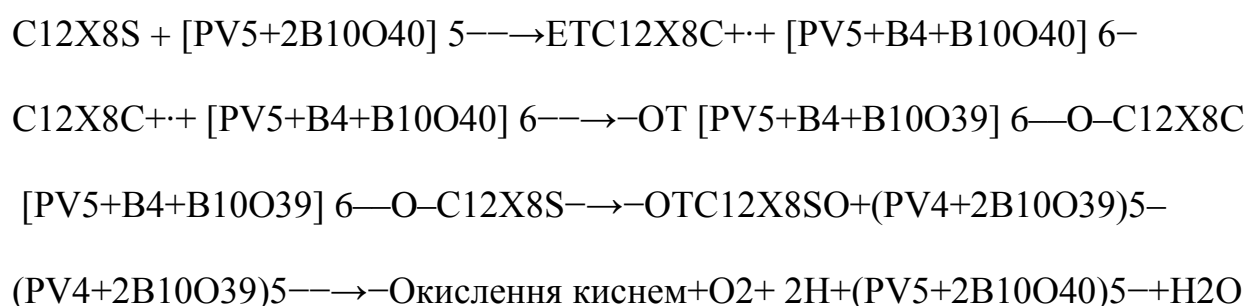
Оскільки гідрат фосфорновольфрамової кислоти як окислювач розчиняється у водній фазі, що ускладнює його повторне використання для відновлення, були синтезовані каталізатори фосфорновольфрамової кислоти (РТА) на основі активованого вугілля та проведено два окремих дослідження були проведені на УАОДС 2000 ppmw ДБТ. У першому дослідженні конверсія ДБТ 93,4% була досягнута при використанні 40 мл модельної олії, при масовому співвідношенні РТА/АС-10 каталізатор/модельна олія 1,25:100 і  $\text{H}_2\text{O}_2$ /модельне масло 0,1 об'ємне співвідношення при потужності 70 Вт УЗО при 60 °С і 10 хв, тоді як у другому дослідженні за тих самих умов, за винятком використання УЗ при потужності 100 Вт, було отримано перетворення ДБТ, значно нижче за перетворення, досягнуте в першому дослідженні. Причину низької конверсії

можна пояснити ослабленням ультразвукової хвилі (ефект екранування бульбашок) як наслідок поглинання та розсіювання ультразвукових хвиль цими бульбашками, що призводить до утворення щільної кавітаційної хмари бульбашок навколо перетворювача під дією високої потужності. Тому необхідна оптимальна потужність як важливий фактор для високої конверсії в рідкофазних реакціях. В обох дослідженнях повідомлялося, що десульфурація покращилася завдяки збільшенню кількості поверхневих кислотних ділянок за рахунок збільшення кількості фосфорно-вольфрамової кислоти в АС, а понад певну кількість фосфорно-вольфрамової кислоти видалення сірки не змінюється через зменшення площі поверхні в результаті руйнування мікроканалів в АС і заселення пор в АС фосфорно-вольфрамовою кислотою.

У аналогічному дослідженні де був синтезований той самий каталізатор (HPW/AC-10), оптимальні умови були визначені за допомогою RSM для розумної десульфурації модельної олії, що містить 2800 ppm S, що складається із суміші ДБТ, ВТ та Т у присутності окремо, 30, 20 і 10 мас.%  $H_2O_2$  при різних кількостях каталізатора, різному об'ємному співвідношенні AP/OP і різному часі під 37 кГц УЗО. Застосовуючи ці оптимальні параметри до гасу з 1370 ppmw S, було успішно досягнуто 99% десульфурації з подальшою екстракцією за чотири цикли [6].

У дослідженні де  $O_2$  на повітрі використовувався як окислювач замість термічно нестабільного  $H_2O_2$ , модифіковані гетерополікислотні каталізатори ( $H_5PV_2Pn_{10}O_{40}/SiO_2$  і  $X_5PV_2B_{10}O_{40}/SiO_2$ ), нанесені на кремнезем, були синтезовані. За оптимальних умов (вага каталізатора/об'єм модельного масла 11,09 г л<sup>-1</sup>, Вага POM /SiO<sub>2</sub>(мас. %) 39,879, час обробки ультразвуком 199,209 хв.) знайдено за допомогою методу поверхні відгуку при 65 °C і 1,3 л хв.<sup>-1</sup> швидкість повітряного потоку, вища десульфурація (90 проти 70%) ДБТ була досягнута за короткий час (199 проти 360 хв.) при 20 кГц і 360 Вт прямого УЗ порівняно з десульфурацією у випадку, коли ультразвук не використовується. Було продемонстровано, що причиною низької

десульфурації є полімеризація ДБТ через низьку концентрацію кисню, розчиненого в органічній фазі (обмежене аеробне середовище) при магнітному перемішуванні, що спричиняє накопичення утвореного полімеру на модифікованих гетерополікислотах. Хоча вважається, що ця полімеризація, ймовірно, ініційована катіонним радикалом ДБТ, утвореним в результаті перенесення електрона від ДБТ до гетерополікислоти, інкорпорованої ванадієм було виявлено, що УЗ збільшує концентрацію розчиненого кисню та запобігає відкладенню полімеру на поверхні каталізатора. Перетворення ДБТ на 10% більше з  $H_5PV_2V_{10}O_{40}/SiO_2$  ніж відсоток конверсії з  $H_5PV_2V_{10}O_{40}/SiO_2$  було отримано, оскільки стандартний потенціал відновлення  $V^{5+}$  і  $V^{6+}$  (1 та  $-0,090$  eV відповідно) вище, ніж у  $Mo^{6+}$  ( $-0,913$  eV), маючи таким чином сильнішу окислювальну здатність. Механізм окислення в системі УАОДС можна з'ясувати за допомогою реакції переносу електрона-перенесення кисню (ET-OT), в якій бере участь кисень, між модифікованою гетерополікислотою та ДБТ наступним чином:



### 1.3. УЛЬТРАЗВУКОВА ОБРОБКА МОДЕЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЄЮ

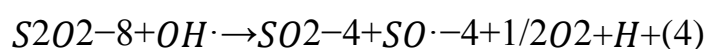
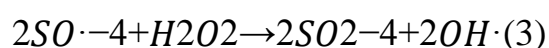
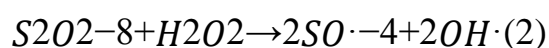
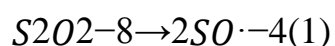
Модельне масло із загальним вмістом S 1000 ppm, що містить ВТ, ДБТ і 4,6-ДБТ, було оброблено ультразвуком при 300 Вт, 45% амплітуди та 20 кГц фіксованої частоти з використанням 30 мас.%  $H_2O_2$  в присутності  $MoO_3$  спирається на  $\gamma-Al_2O_3$  каталізатора протягом 30 хв і в оптимальних умовах ( $H_2O_2/S = 3$  молярне співвідношення,  $45^\circ C$ ,  $30 \text{ г L}^{-1}$  співвідношення



каталізатор/модельна олія), знайдене RSM із центральним композитним дизайном, виявлено конверсію сульфону ДБТ → ДБТ вище 98%. Крім того, покращення десульфурації на понад 95% було досягнуто для ДБТ навіть після 6 циклів без втрати ефекту каталізатора завдяки УЗ, який запобігає агломерації частинок каталізатора та  $H_2O_2$  викликає десорбцію адсорбованих полярних сульфонів і домішок води з поверхні каталізатора. Для ВТ, ДБТ і 4,6-ДМДБТ найвища десульфурація була досягнута, коли  $MoO_3$  вміст на каталізаторі становив 10 мас.% і при цьому завантаженні за допомогою XRD було доведено, що  $MoO_3$  однорідно диспергований на носії та  $MoO_3$  кристалів не видно. Було висловлено припущення, що сполуки сірки окислюються високореакційноздатним пероксидом молібдену та дипероксидами молібдену, утвореними на місці.

У аналогічному дослідженні де використовувалися ті самі реагенти та ті самі ультразвукові параметри, повне окислення ДБТ у модельному маслі, що містить 600 ppm загальної S, було досягнуто в присутності  $MoO_3$  завантаження 10 мас.%/ $Al_2O_3$  у  $X_2O_2/S = 3,8$  молярне співвідношення, 30 г л<sup>-1</sup> співвідношення каталізатор/модельне масло, 45 °С і 30 хв. Крім того, додавання ароматичних сполук (тетраліну, нафталіну та 2-метилнафталіну) індивідуально до модельної олії, утвореної шляхом розчинення ДБТ у гексані, для імітації дизельного палива помітно знизило вихід УАОДС, хоча кінцева селективність ДБТ є високою через конкурентну адсорбцію ароматичні сполуки на поверхні каталізатора. Далі в обох дослідженнях було показано, що активними центрами, відповідальними за адсорбцію сполук сірки, є тетраедрично координований  $Mo^{6+}$  оксидів, вище покриття моношару, насиченого Мо (що становить 10 мас.% Мо), агломерація аморфних видів  $MoO$  призводить до утворення  $MoO_3$  кристали і викликають зменшення кількості активних центрів, а також зменшення площі поверхні, блокуючи мікропори каталізатора, таким чином зменшуючи УАОДС.

Використовуючи персульфатний агент у толуолі та гексані як розчинник, 98 мас.%  $H_2O_2$  і 1% Si-Al/ $Al_2O_3$  як твердий каталізатор, 99,72% сірки (з наступною спочатку екстракцією ацетоном, потім адсорбцією активованим вугіллям і, зрештою, обробкою ультразвуком при 30 кГц УЗО зразка дизельного палива, обробленого оцтовою кислотою) у гідроочищеному дизельному паливі, що містить 766,73 ppm загальної S, було видалено приблизно при 65 °C і атмосферному тиску. Можна вважати, що механізм окислення заснований на сульфат-іон-радикалі, спричиненому термічною активацією персульфату, гідроксильного радикалу, який утворюється в результаті реакції сульфат-іон-радикалу з  $H_2O_2$  і активація  $S_2O_8^{2-}$ -перекисом водню, що викликає утворення гідроксильного радикалу. Крім того, УЗ може викликати гомолітичне розщеплення персульфатного агента і перекис водню. Поверхневі гідроксильні групи на  $Al_2O_3$  (Рис. 3.) у твердому каталізаторі в реакційному середовищі може індукувати утворення з  $SO_4^{\cdot-}$  радикал з персульфату шляхом взаємодії з  $H^+$  утворюється в результаті реакції (4) і, отже, прискорює реакцію УАОДС.



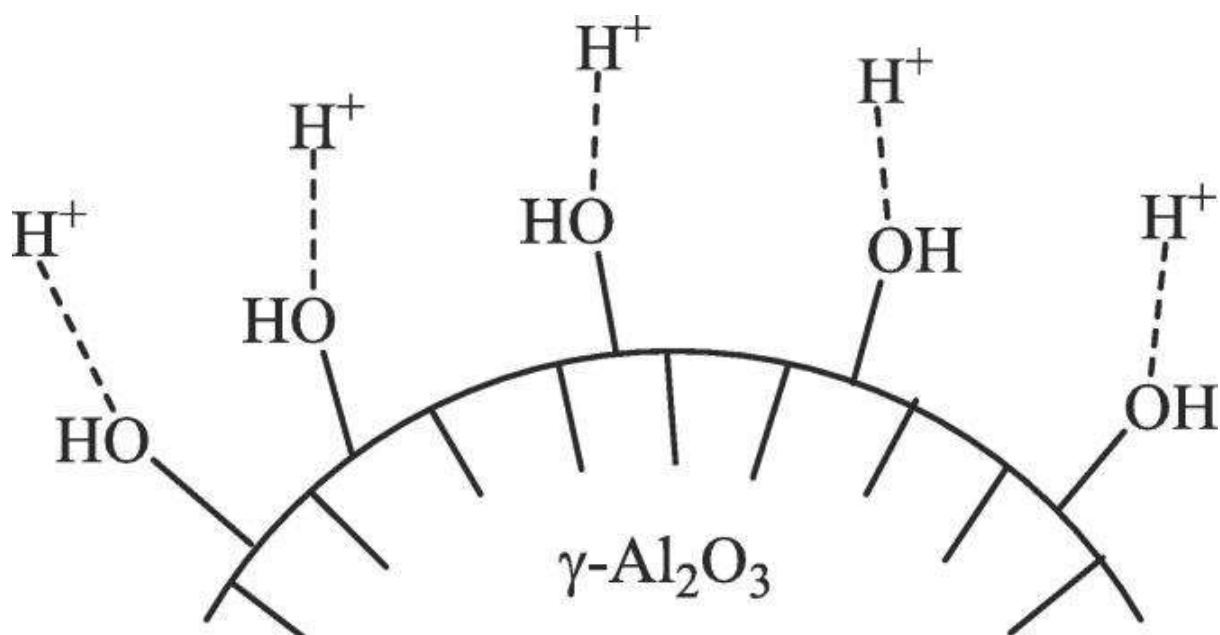


Рис. 1.3 Взаємодія іона водню з двома неподіленими парами на атомі кисню гідроксильних груп на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Оскільки гомогенні каталізатори Фентона ( $\text{FeSO}_4$ ) розчиняються у водній фазі і, отже, ускладнюють їх відновлення після реакцій ОДС були синтезовані водонерозчинні фентоноподібні каталізатори на основі вугільної золи (яка є дуже дешевим відходом від вугільних електростанцій). Приблизно 30% десульфурації було проведено в результаті одночасного окислення та екстракції сполук сірки з комерційного дизельного палива, що містить 595 ppm S, з використанням 10 мас.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  і етаноловий розчинник у присутності фентоноподібного каталізатора в ультразвуковій ванні при частоті 47 кГц і потужності 147 Вт. Було припущено, що окислення відбувається через гідроксильні радикали, утворені в результаті реакції між  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Гідроксильні радикали утворюються в результаті розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  УЗО також може сприяти цій десульфурації. Крім того, оскільки вугільна зола містить оксиди металів,  $\text{H}_2\text{O}_2$  сприяє десульфурації шляхом адсорбції на каталізаторі на носії, а також утворення пов'язаних з поверхнею гідроксильних радикалів на носії.

УЗО також застосовуються до нафтоносних пісків оскільки родовище нафти складалося із суміші глини, піску, бітуму та води. Повідомляється, що загальна ефективність видалення сірки становить 82% шляхом одночасної окислювальної та екстракційної десульфурації напівтвердого бітуму Alberta, що містить 5,2 мас.% S з використанням 3 мас.%  $H_2O_2$ , насичений NaOH і тетрагідрофуран під частотою 28 кГц і потужним непрямим ультразвуком 200 Вт при 20 °C і 20 хв. Потім було досягнуто 88% відновлення бітуму з нафтового піску та 42% зменшення сірки з бітуму з використанням тих самих реагентів, тих самих умов реакції та ультразвукових параметрів одночасно. Крім того, можливі металопорфірини в бітумі може прискорити реакцію УАОДС бітуму. Крім того, було зазначено, що оскільки іонний NaOH не може достатньо й ефективно розчиняти нафтовий пісок, використовується середньополярний ТГФ через його високу здатність розчиняти.

Процес УАОДС не обмежувався рідким паливом, але також застосовувався до мезофазних матеріалів. Було продемонстровано видалення сірки (з подальшою екстракцією рівними об'ємами метанолу та гідроксиду натрію (0,5 мас.%)) на 91,1% з кам'яновугільного пеку з 0,9 мас.% S, що містить переважно поліциклічні ароматичні вуглеводні (також звані полядерними ароматичними вуглеводнями). з використанням ксилолу як диспергатора та розчинника, трихлороцтової кислоти як каталізатора, 30 мас.%  $H_2O_2$  за відсутності поверхнево-активної речовини нижче 20 кГц і 300 Вт пряме УЗД через 60 хв. і 70 °C.

Крім перекису водню, органічний перекис також використовувався як окислювач. На відміну від НР, ТВНР має перевагу в тому, що він розчинний як у водній, так і в органічній фазах, тому в реакціях десульфурації, де не використовується водна фаза, він знаходиться в прямому контакті з сполуками сірки без необхідності масообміну. Повідомлялося, що пероксомолібденовий комплекс з набагато вищою реакційною здатністю утворюється в результаті реакції t-ВНР з  $MoO_3$  відповідає за окислення сполук сірки до їх сульфонів. Коли бульбашки ультразвукової кавітації в

сонохімії вибухають, локально в рідині виникають дуже високі температури та тиск (теорія гарячої точки). Таким чином, можна зробити висновок, що активні форми кисню, які утворюються при термічному розкладанні t-ВНР у цій реакції, такі як t-бутоксил  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-O}\cdot$ , гідроксил  $\text{HO}\cdot$  і трет-бутилпероксил  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-O-O}\cdot$  радикали, додатково сприяє окисленню бункерного масла [7].

### **Гомогенні каталізатори УАОДС**

У присутності гетерогенних каталізаторів, з якими сполуки сірки взаємодіють електронно на твердій поверхні, адсорбція, де масообмін є важливим фактором, відбувається через пори каталізатора, тоді як гомогенні каталізатори розчиняються в рідині (тобто у водній фазі). Після реакцій УАОДС виділення, відновлення та повторне використання гомогенних рідких каталізаторів, а також гомогенних твердих каталізаторів, розчинених у водній фазі, з реакційної суміші є досить проблематичним, оскільки вони знаходяться в одній фазі з реагентами, що збільшує вартість процесу.

Реакції, в яких беруть участь гомогенні каталізатори, можна розділити на два класи; 1) Реакції за відсутності ПТК 2) Реакції за наявності ПТК. Серед однорідних твердих каталізаторів каталізатори типу фосфорновольфрамової кислоти як поліоксометалат класу,  $\text{Fe(II)SO}_4$  і  $\text{CuSO}_4$  застосовувалися органічні кислоти, такі як оцтова кислота і мурашиної кислоти використовувалися як гомогенні рідкі каталізатори.

## РОЗДІЛ 2. УЛЬТРАЗВУК В ОКИСНЮВАЛЬНІЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

При відсутності ПТК механізм ОДС показано в Схема 2. Пероксимурашина кислота, утворена *in situ* в результаті реакції НР і мурашиної кислоти у водній фазі, переноситься в органічну фазу, де ДБТ окислюється, під дією ультразвуку.

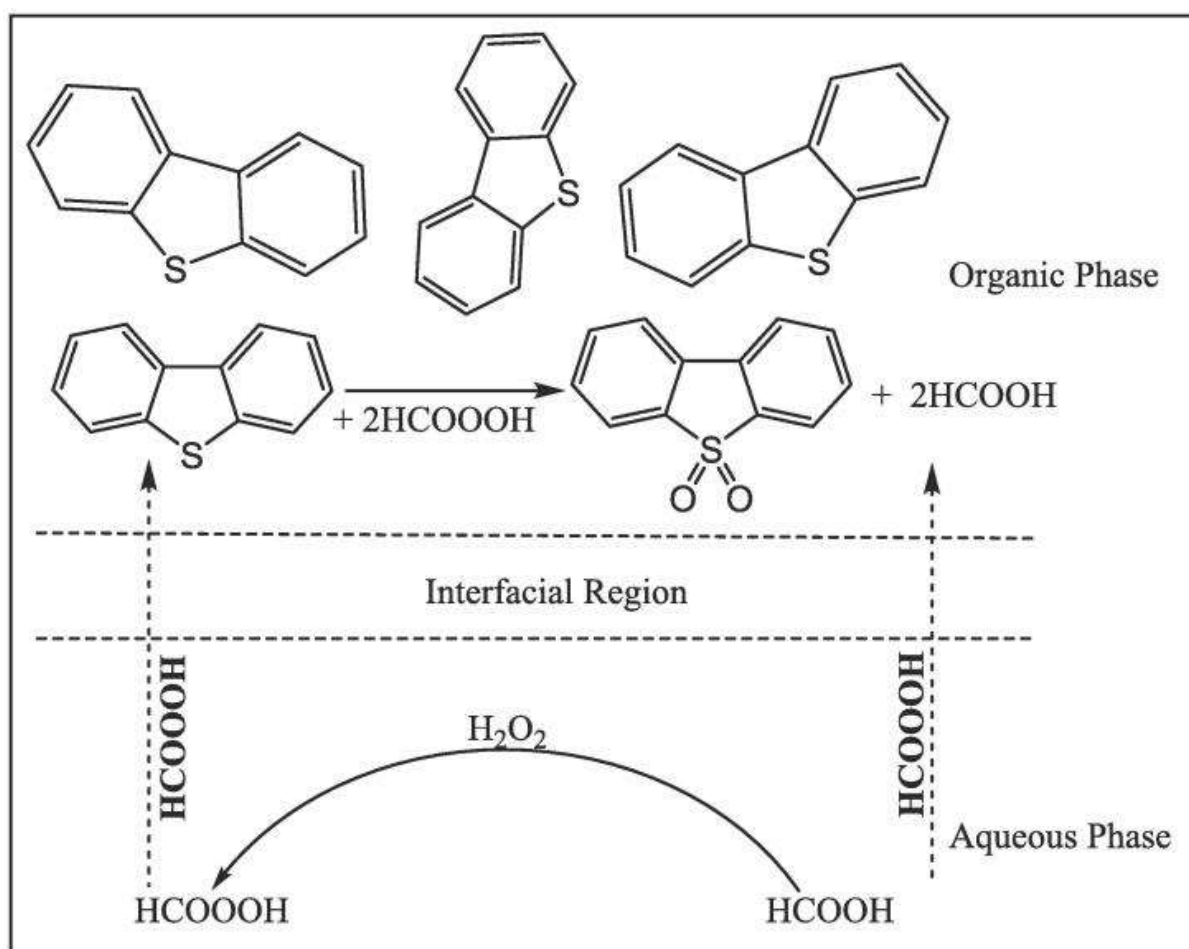


Рис. 2.1 Механізм ОДС.

### Застосування оцтової кислоти

У дослідженні де сонореактор був оптимізований для збільшення виходу УАОДС, видалення сірки 98,25% було досягнуто з модельного палива, що

містило 1000 ppmw ДБТ в н-декані, використовуючи 16 мл 34,5% мас.  $\text{H}_2\text{O}_2$  і сонотрода діаметром 40 мм із глибиною занурення 3 см при оцтовій кислоті/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : молярне співвідношення 300 у скляному реакторі діаметром 7,4 см при 20 кГц, 500 Вт і 80% амплітуди прямого УЗ при 48 °С протягом 30 хв.

УАОДС модельного палива, що містить 100 ppmw ДБТ (10,8 мМ/л) у толуолі, проводили з використанням  $\text{FeSO}_4$ , оцтової кислоти та 30 об.% перекису водню (НР). Було заявлено, що утворені гідропероксильні радикали відповідальні за окислення сполуки сірки, а не гідроксильні радикали, що утворилися, отже, пояснюючи, що нижче поглинання  $\text{HO}_2\cdot$  важливі радикали. Видалення ДБТ приблизно 33,34 мас.% з модельної олії було досягнуто при співвідношенні оцтова кислота/НР = 2 об., толуол/НР = 10 об., при 1,5 М  $\text{Fe}^{2+}$  концентрація, 90 хв і атмосферний тиск нижче 70 Вт і 35 кГц УЗ.

У аналогічному дослідженні десульфурацію бензотіофену (ВТ), 3-метилтіофену (3-МТ) і тіофену (Т) проводили з використанням 25 мл 30 об.% НР +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ , видалення сірки 79,4, 77,9, 77% – 76,3, 76,9, 77,6% і 77,5, 76,5, 76,1% було отримано з концентрацій 100, 300 і 500 ppm для ВТ, 3-МТ і Т, відповідно, під 2,5 бар, 35 Вт і 35 кГц непрямий УЗ за 90 хв і 25 °С, так що ці перетворення були вищими, ніж отримані при атмосферному тиску через усунення перехідної кавітації при високому тиску. Крім того, згідно з моделлю динаміки кавітаційних бульбашок було виявлено, що висока десульфурація спричинена сонофізичним ефектом (мікроконвекцією) УЗ [8].

У дослідженні в якому зразок сирого вугілля, що містить 2,16 мас.% загальної S у вигляді твердого палива, обробляли пероксиоцтовою кислотою, окислювальна десульфурація сирого вугілля покращилася завдяки підвищеній реакційній здатності вугілля залежно від збільшення питомої площі поверхні, загального об'єму пор і середній розмір пор обробленого вугілля порівняно з розміром пор необробленого вугілля, оскільки відбувається стирання частинок вугілля під час обробки ультразвуком; 17,59% загальної сірки, присутньої у вугіллі, було видалено за допомогою 10

мл 98% мас. оцтової кислоти та 50 мл 30% мас. НР при 20 кГц і 720 Вт прямого УЗ при 30 °С протягом 5 хв. Було показано, що найбільший внесок у десульфурацію полягає в тому, що УЗ збільшує утворення гідроксильного радикалу за наявності в суміші НР та оцтової кислоти, тоді як швидкість утворення гідроксильного радикалу є значно низькою, коли є лише НР.

У аналогічному дослідженні в якому використовувалися ті самі реагенти, сире вугілля було піддано ультразвуковій обробці з наступною мікрохвильовою піччю. Застосування УЗО зменшило розмір частинок вугілля, збільшило його загальну пористість (тобто питома поверхня, загальний об'єм пор і середній діаметр пор сирого вугілля становлять  $0,88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $0,00213 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  і  $9,68 \text{ нм}$  відповідно, тоді як питома поверхня, загальний об'єм пор і середній діаметр пор зразка вугілля після УЗ обробки становлять  $1,66 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $0,00771 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  і  $18,56 \text{ нм}$  відповідно) і збільшення гідроксильних радикалів. Але в той же час мікрохвильова піч різко збільшила швидкість реакції, оскільки реагенти в суміші поглинали електромагнітне випромінювання, що генерується. Наприкінці ультразвукової обробки при співвідношенні оцтової кислоти (98 мас.%) / НР (30 мас.%) 1:5 за об'ємом при 20 кГц і 720 Вт прямий УЗ протягом 50 хвилин при 40 °С з подальшою мікрохвильовою обробкою при потужності 600 Вт потужності на частоті 2,45 ГГц при 100 °С протягом 6 хв було отримано десульфуризацію майже 22% із сирого вугілля, що містить 1,93 мас.% органічного S, що є результатом резонансної природи тіофенової сполуки відповідно до меркаптану та сульфоефіру, тоді як процентний вміст колчеданної сірки (у формі  $\text{FeS}_2$ ) було видалено як неорганічна сірка, як повідомляється, близько 85%.

## **2.1. Специфічні реагенти ультразвукової окислювальної десульфуризації**

### **Кислотні реагенти УАОДС**

Використовуючи однакові реагенти, два зразки вугілля (XS з 0,85 мас.% органічної сери та YN з 2,69 мас.% органічної сери), повністю вільні від



неорганічної сірки в результаті попередньої обробки розведеною азотною кислотою, були піддані одночасно ультразвуковій та мікрохвильовій обробці з потужністю 560 Вт кожен протягом 50 хв. Видалення сірки 23,53 і 76,58% було досягнуто для XS і YN відповідно. Отже, виявляється, що з цих трьох досліджень щодо вугілля одночасна робота (US-MW) є більш ефективною[9].

Під час десульфурації модельного палива, отриманого розчиненням модельної сполуки сірки в неполярному розчиннику, такому як октан, гептан або гексан, стадія екстракції не потрібна, оскільки сульфони як окислені сполуки сірки легко визначаються інструментальними приладами, такими як GC-FID, ВЕРХ, отже, легко знайти перетворення на сульфони. Однак, оскільки в реальному паливі крім сполук сірки є також алифатичні та ароматичні вуглеводні, за допомогою цих приладів неможливо визначити сполуки сірки. Після відділення сульфонів екстрагентом загальний відсоток сірки в паливі можна визначити за допомогою таких пристроїв, як мікрокулонометричний аналізатор, аналізатор сірки з УФ-флуоресценцією.

Лужні розчини також застосовувалися в УАОДС. При одночасній окислювальній і екстракційній десульфурації дизельного палива з ультранизьким вмістом сірки, доданого 500 ppmw 4,6-DMDBT, було показано, що десульфурацію в один етап можна покращити без етапу екстракції головним чином завдяки утворенню гідроксильних радикалів, а також утворення карбонатного радикалу  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ . Звнаслідок радикального розкладання НР під УЗ в діапазоні рН 6 ~ 8 основним карбонатом натрію. Приблизно 94% десульфурації було повідомлено при об'ємному співвідношенні дизель/ацетонітрил 1:2, 0,8 М НР 30 мас.%, 30 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  під частотою 23 кГц прямого ультразвукового імпульсу при 60 °С протягом 2 год[10].

Як показано в Таблиця 1, інші дослідження використання оцтової кислоти як органічної кислоти на додаток до НР є поширеним у літературі. Крім того, оцтова кислота є відносно недорогою. У навчаннях в якому проведено

десульфурацію сирої нафти, вугілля та модельного дизельного палива за допомогою УЗ з використанням системи окислювач оцтова кислота-ГП, вказано, що висока ефективність десульфурації досягається за короткий час при відносно низьких температурах. Окиснення сполук сірки відбувається за рахунок надоцтової кислоти та гідроксильних радикалів, що утворюються *in situ* у водній фазі. Було також показано, що сполуки азоту мають інгібуючу дію на окислювальну десульфуризацію, оскільки окислювальна реакційна здатність сполук азоту, присутніх у паливі (наприклад, хінолін), вища, ніж у сполук сірки.. Крім того, було також досліджено вплив різних типів петлевих реакторів УЗО на УАОДС. Стверджується, що водна фаза, відокремлена після реакції УАОДС, і екстрагент, відокремлений після етапу екстракції, можуть бути повторно використані для свіжої сировини, що містить 208 ppmw S ДБТ, і тієї самої сировини, що піддається окислювальній обробці, відповідно, хоча ефективність десульфурації при повторному використанні нижчі, ніж при першому використанні. Ефективність УАОДС подачі дизельного палива, що містить різну кількість сірки, у присутності оцтової кислоти за відповідних умов реакції показано на Таблиці 1

Таблиця 1

Результати десульфурації низько- та високосірчистих дизельних палив за різних умов реакції.

Назва	Умови реакції	Вихід десульфурації
ДБТ у вихідній сировині гідроочищеного нафтопродукту (містить 211 ppm мас. S)	15 мл крижаної оцтової кислоти, 10 мл 50% (об./об.) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 9 хв, 20 кГц, 750 Вт, 40% амплітуди прямого УЗ, екстракція метанолом, n = 3,	95%

Назва	Умови реакції	Вихід десульфурації
	об'ємне співвідношення (масло/розчинник) = 1: 1	
Дизельне паливо А (136 ppm S), дизельне паливо В (319 ppm S), дизельне паливо С (249 ppm S) А та С: глибоко гідроочищений зразок В: гідроочищений зразок	Молярне співвідношення (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50 мас.%) / льодяна оцтова кислота / S) = 64:300:1, 90 °С, 9 хв., 20 кГц, 40% амп. прямий УЗ, 750 Вт, екстракція метанолом, n = 3, об'ємне співвідношення (розчинник/олія) = 0,36	75,8, 87,7 і 76,8% відповідно.
Гідроочищена нафтопродуктова сировина (211 ppmw S ДБТ)	2 мл крижаної оцтової кислоти, 0,25 мл 50 мас.% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 90 °С, 9 хв., 20 кГц, 40% амп. прямий УЗ, 750 Вт, екстракція метанолом, n = 3, об'ємне співвідношення (розчинник/дизельне паливо) = 0,36	96%
Гідроочищена дизельна сировина (241 ppmw S та 161 ppmw N) Типи реакторів: Sonitube, Emitting Plate, Multi-horn, Single horn	80 °С, 80 хв, молярне співвідношення (S + N): H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35 мас. %: крижаний СН <sub>3</sub> СООН = 1:56:1114, пряме УЗ, з наступною адсорбцією на силікагелі n = 3	99,7, 99,7, 98,6 і 99,95% відповідно.

Назва	Умови реакції	Вихід десульфурації
4000 ppmw реального дизельного палива, покращеного ДБТ	14 мл 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 21 мл 99 мас.% СН <sub>3</sub> СООН, 30 хв, 70 °С, 80% амп., 20 кГц, 80 Вт пряме УЗ, екстракція (змішування при 25 °С протягом 25 хв.) з ДМФ, співвідношення розчинників = 1	99,92%
Дизельне паливо (849 ppmw S та 445 ppmw –SH група (тіол))	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 мас.%/масляне співвідношення = 4 мас.%, оцтова кислота (30%)/дизельне паливо = 1,50 мас.%, 120 Вт, 37 кГц непрямий УЗО, 25 °С, 15 хв.	76% видалення сірки 79% перетворення тіолової групи

Десульфурація зменшується зі збільшенням кількості азоту в зразку. (Видалення сірки при молярному співвідношенні S:N = 1:2 становить приблизно 75%.)

### 2.3. Особливості використання ГДС

Однією з найважливіших причин, чому ГДС все ще широко використовується сьогодні, є те, що втрати палива після процесу ГДС дуже низькі. У лабораторних дослідженнях після процесу ОДС властивості палива майже не змінюються, але втрата палива на етапі екстракції (тобто зменшення вилучення палива) після процесу ОДС у великих масштабах може становити серйозну проблему. Крім того, чи змінилися такі властивості, як щільність, в'язкість, цетанове число, розподіл діапазону кипіння

десульфурованого палива, виробленого у великих кількостях (заводський масштаб), є предметом окремого дослідження та має перевірятися окремо. У більшості наукових робіт, коли  $X_2O_2$  / S спочатку збільшується, десульфурація зазвичай збільшується, потім досягає певного значення і повільно зменшується після цього оптимального значення. Повідомлялося, що це зниження пов'язане з розбавленням водної фази [11].

У дослідженні в якому азот був видалений за допомогою УЗ з розчину синтетичного палива з 252 ppm N, отриманого розчиненням хіноліну в гідроочищеному нафтопродукті, що містить 3,6 ppm S, 92% видалення азоту (з подальшою екстракцією метанолом) було досягнуто у випадку, коли була досягнута лише оцтова кислота використовується за відсутності НР як окислювача. Зазначається, що це значення вище, ніж значення (79% видалення азоту), отримане без обробки окисненням лише рідинно-рідинною екстракцією метанолом, таким чином підкреслюючи, що оцтова кислота має певну здатність витягувати велику кількість сполук азоту.

Також було оцінено вплив різних типів сонореакторів на десульфуризацію та деазотування (з наступною адсорбцією на силікагелі) гідроочищеного дизельного палива, що містить 241 ppmw S та 161 ppmw N. Показано, що найефективнішим реактором з точки зору оптимізації вартості та продуктивності є звукотрубний реактор.

У дослідженні окислення було досягнуто при 20 кГц і 70 Вт прямого УЗ з подальшою екстракцією ДМФ, було заявлено, що в той час як початковий вміст сірки в модельному паливі, що містить ДБТ, збільшився з 1220,80 ppmw до 3976,86 ppmw, десульфурація також зросла до 98,35%. В УАОДС з подальшою екстракцією, оскільки співвідношення оцтова кислота/олія збільшилося до 1,50 мас.%, покращилася десульфурація дизельного палива, що містить 849 ppm мас. Це пояснюється сильним окислювачем надуктовою кислотою, що утворюється на місці.

Проведено також гетерогенні реакції з системами тверде тіло-рідина з використанням твердих окислювачів. НР-оцтова кислота при молярному

співвідношенні S/оксидант 1:10,  $\text{KO}_2$ - Оцтова кислота,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_8$ дин,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_8$ - використовували оцтову кислоту та оксон у молярному співвідношенні S/оксидант 1:10 та 1:30 у різний час при 80 °C для УАОДС модельних масел і дизельного палива. Видалення сірки та азоту проводили індивідуально ультразвуковим рупорним пристроєм при 21,1 кГц і потужністю 80 Вт прямого ультразвукового пристрою та ультразвуковим рупорним пристроєм чашки при 19,9 кГц і потужністю 80 Вт УЗО з м'якої гідроочищеної дизельної сировини, що містила  $226 \pm 2,17$  ppmw загальної S і  $158 \pm 2,81$  ppmw загального N а також три модельних розчини по 1,2 мг/мл<sup>-1</sup>ДБТ або ДМДБТ і 1,2 мг мл<sup>-1</sup>хінолін окремо. У реакціях УАОДС модельних розчинів в обох типах реакторів, коли використовується сам оксон при молярному співвідношенні S/окислювач = 1:30 без оцтової кислоти, дуже висока ефективність десульфурації порівняно з іншими системами окислення (100% видалення сірки для ДБТ і ДМДБТ через 90 хв, було досягнуто видалення азоту 40% для хіноліну за той самий час). З метою збільшення масштабу було обрано чашковий рупор УЗО, оскільки він дуже нагадує геометрію реакторів безперервного потоку, і сірку було видалено (згодом  $\text{SiO}_2$ адсорбція) з гідроочищеного дизельного палива при молярному співвідношенні (S + N)/окислювач 1:10, 1:20 і 1:30 оксоном у різний час. На додаток до отримання дизельного палива, що містить  $0,91 \pm 0,48$  ppmw N (видалення азоту 99,4%) при молярному співвідношенні 1:30 за 90 хв, було досягнуто видалення сірки 99%. У разі екстракції MeOH замість адсорбції було отримано значно низьку десульфуризацію (65%) за того ж молярного співвідношення та того самого часу, але відновлення дизельного палива  $\text{SiO}_2$ адсорбція була нижчою, ніж при екстракції метанолом на 11%. Було заявлено, що надлишок оксону можна повторно використовувати для того самого дизельного палива без втрати його активності в чотирьох циклах обробки з подальшою адсорбцією  $\text{SiO}_2$ кожен (від 84% видалення сірки в кінці 1-го циклу до 95% в кінці 4-го циклу). Хоча оксон є відносно недорогим окислювачем і забезпечує високу десульфурацію, 15% втрати дизельного

палива після адсорбції  $\text{SiO}_2$  робить його дуже складним для використання у великих масштабах, навпаки, низька ефективність десульфурації була отримана шляхом екстракції метанолом через низьку екстракційну ефективність екстрагента, вибраного для окислених сполук сірки. Ця основна різниця між продуктивністю екстракції та адсорбції, ймовірно, може бути пов'язана з  $\text{SiO}_2$  адсорбуючи не тільки окислені сполуки сірки, але й сполуки сірки.

Після двофазних реакцій УАОДС у присутності НР та оцтової кислоти, як валоризувати водну фазу або усунути сполуки сірки та їх окислені аналоги у водній фазі, є критично важливою екологічною проблемою.

Видалення сірки на 96,45% (з подальшою екстракцією ацетонітрилом при швидкості механічного перемішування 1000 об/хв протягом 25 хв при кімнатній температурі) було отримано з модельного дизельного палива, що містить  $3976,861 \text{ мг SL}^{-1}$ , який готують шляхом розчинення ДБТ в гомогенному розчині (н-додекан + н-гептан + н-гексадекан), використовуючи 10 мл НР і 10 мл оцтової кислоти при частоті 20 кГц, потужності 70 Вт і 80% амплітуди прямого УЗД при  $70^\circ \text{C}$  за 30 хв. Водна фаза (загальний вміст органічного вуглецю ТОС  $1200 \text{ мг/л}^{-1}$ ), що містить ДБТ, ДБТО<sub>2</sub> і оцтова кислота, яка відокремлюється після гетерогенної реакції УАОДС і називається дизельними стічними водами, розбавляється індивідуально в 10 і 20 разів дистильованою водою і згодом піддається гомогенній реакції ОДС при  $\text{C}(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ ммоль л}^{-1}$  і  $\text{C}(\text{НР}) = 20 \text{ ммоль л}^{-1}$ . Концентрація реагенту Фентона (з оцтовою кислотою шляхом доведення рН до 3,1) при потужності 200 Вт і 20 кГц направляє УЗД протягом 120 хв. Наприкінці гомогенних реакцій ОДС двох зразків водної фази, розведених у 10 та 20 разів чистою водою, видалення ДБТО становить 75 та 76%. Було отримано 28 і 66% для ТОС відповідно. Аналіз ВЕРХ очищеної дизельної стічної води підтвердив утворення бензойної кислоти, а потім аліфатичних карбонових кислот (наприклад, щавлевої кислоти) через 30 хвилин в результаті окисної деградації невеликих кількостей залишкового ДБТ. Було заявлено, що цей

процес Sono-Fenton має потенціал для видалення органічних забруднювачів із дизельних стічних вод, а очищену воду можна використовувати повторно [13].

Для подальшого видалення сірки в паливі (тобто для отримання палива з наднизьким або низьким вмістом сірки) у реакціях УАОДС також використовуються прогресивні процеси окислення, які використовуються для видалення органічних забруднюючих речовин із стічних вод. Для цього  $\text{FeSO}_4$  додавали до водної фази, що містить НР-оцтову кислоту та ступінь десульфурації 98,32% (з подальшою дворазовою екстракцією в об'ємному співвідношенні ДМФА/олія 1:1 протягом 2 хв при кімнатній температурі) гідроочищеного дизельного палива Близького Сходу, що містить 568,75 ppmw загальної S, було отримано за оптимальних умов (40 °C,  $\text{Fe}^{2+}$ /НР 0,05 моль/моль, рН = 2,10 і час реакції 15 хв) при 200 Вт і 28 кГц прямого УЗ. Пояснюючи, що висока десульфурація зумовлена  $\text{Fe}^{2+}$  іон, який генерує більше гідроксильних радикалів з НР, було визначено, що система реагентів УЗО-Фентона дотримується кінетики реакції другого порядку.

У аналогічному дослідженні де використовували реагент Фентона як окислювач і оцтову кислоту, було досягнуто 97,5% видалення сірки з вихідного дизельного палива, що містить 1936,48 ppmw загальної S (з подальшою екстракцією в об'ємному співвідношенні ДМФА/масла 1:1 при інтенсивному змішуванні при кімнатній температурі) при оптимальній експлуатації умови (70 °C, 10 хв, 8 Вт  $\text{см}^{-2}$  інтенсивність ультразвуку, молярне співвідношення O/S 6: 1,  $\text{FeSO}_4$ /НР масове співвідношення 2:10 і оцтова кислота/НР об'ємне співвідношення 1:2) під прямим УЗ на частоті 28 кГц. Повідомлялося, що втрати дизельного палива після окислення-екстракції становлять менше 8 мас.% і хоча щільність і цетановий індекс трохи знизилися, інші властивості дизельного палива не змінилися.

Завдяки дуже суворим умовам процесу (гідроочищене дизельне паливо з 421,45 ppmw загальної S, отримане як вихідний матеріал шляхом гідроочищення дизельного палива, що містить 9997 ppmw загальної S для



двоступеневої ГДС, 7 МПа, 628 К, LHSV 1,8 год.<sup>-1</sup>), необхідного для зниження вмісту дизельного палива з дуже високим вмістом сірки за допомогою ГДС до рівня менше ніж 10 ppmw S (9,5 ppmw S), дизельне паливо, що містить 9997 ppmw загальної S, було спочатку оброблено ГДС у більш м'яких умовах (з 99,8% відновлення дизельного палива), щоб отримати паливо, що містить 421,45 ppmw S, а потім піддається реакції окислення (з подальшою екстракцією двічі у співвідношенні ДМФ/олія 1:1 об'єм по 2 хвилини кожна при кімнатній температурі) при 70 °С, співвідношення НР/дизельне паливо 3/100 об'єм, рН = 2,1 і Fe<sup>2+</sup>/НР 0,05 моль г<sup>-1</sup> у присутності реактиву Фентона та оцтової кислоти при 28 кГц та 200 Вт прямого УЗ за 15 хв. Разом з вилученням 92,2% дизельного палива було отримано дизельне паливо, що містить 9 ppmw загальної S (97,86% видалення сірки). Таким чином, було зазначено, що інтеграція блоку ОДС як доповнення до блоку ГДС є потенційно вигідною з точки зору загальної вартості та ефективності процесу.

Повідомлялося, що за допомогою окремого реагенту Фентона та реактиву типу Фентона (Cu<sup>2+</sup>-НР), який використовується для збагачення гідроксильних радикалів, у присутності оцтової кислоти (рН = 1,9 ~ 2,1), ступінь десульфурації (з наступною екстракцією двічі в об'ємному співвідношенні ДМФ/паливо 1:1 при кімнатній температурі протягом 10 хв кожна) 95,2 і 89,2% відповідно, було досягнуто для FCC дизельного палива із 1936,48 ppmw загальної S при 60 °С, НР/S 6:1 молярне співвідношення та M<sup>2+</sup>(Fe<sup>2+</sup> або Cu<sup>2+</sup>)/НР 0,05 моль моль<sup>-1</sup> під 28 кГц і 200 Вт прямий УЗ протягом 15 хв, що є ознакою того, що іони металів каталізують реакцію УАОДС, створюючи синергетичний ефект [14].

### **Застосування мурашиної кислоти**

У дослідженні проведено для видалення сірки із зразка прямогонного дизельного пального, що містить 960 ppm S (з наступною екстракцією ДМФА при об'ємному співвідношенні екстрагент/нафта 1:2), було отримано

вихід сірки 94,7% за оптимальних умов (НР/ мурашина кислота (FA) 1:1 об'ємне співвідношення, (НР + FA)/олія 1:10 об'ємне співвідношення, 50 °C і 10 хв) при 28 кГц–40 кГц і максимум 200 Вт прямого УЗО. Було помічено, що ступінь десульфурації майже не збільшується через розкладання НР після оптимального часу реакції, видалення сірки дещо знижується через побічні реакції після оптимального об'ємного співвідношення окислювач/нафта, а видалення сірки не змінюється за межі оптимальної температури. Крім того, було зазначено, що поза оптимальними умовами видобуток нафти зменшується, а також збільшаться витрати на виробництво. У аналогічному дослідженні в тих же оптимальних умовах, що і в попередньому дослідженні (за винятком того, що об'ємне співвідношення екстрагент ДМФ/нафта становить 1:1, а час екстракції подвоєний), було досліджено вплив об'ємного співвідношення НР/FA під прямим УЗ, і було отримано 92,8% видалення сірки з дизельного палива FCC, що містить 1948 ppmw. загальна S наприкінці процесу УАОДС. За межами оптимального об'ємного співвідношення окислювач/каталізатор (1:1) було повідомлено, що десульфурація зменшується через непродуктивне розкладання надлишку НР до кисню та води, оскільки в середовищі недостатньо мурашиної кислоти для утворення пероксимурашиної кислоти високої концентрації.

Досліджено вплив екстракції на десульфуризацію після реакції окиснення сполук сірки в FCC дизельному паливі, що містить 1985 ppm загальної S з системою окисника НР-FA під непрямим УЗ. Беручи до уваги вилучення нафти та споживання екстракційного розчинника, десульфурація 94,2% була досягнута в результаті дворазової екстракції при об'ємному співвідношенні ДМФ/нафта 1:1 при 30 °C протягом 20 хв. [15].

Нещодавно дизайн RSM-Vox-Behnken був використаний для пошуку оптимальної десульфурації, щоб дослідити вплив параметрів реакції та взаємодії між параметрами на вихід УАОДС, а також знайти, який параметр або параметричні співвідношення є більш важливими для десульфурації, щоб

зменшити кількість експериментів. виконуються за допомогою цієї програми, тому навчання займає менше часу.

Використання RSM 95,46% видалення сірки з гасу, що містить 2490 ppm загальної S, було досягнуто при співвідношенні  $n_{O}/n_{C} = 15.02$ ,  $n_{\text{кислота}}/n_{C} = 107,8$  і потужність УЗО/об'єм палива = 7,6 Вт мл<sup>-1</sup> (з подальшою екстракцією ацетонітрилом, об'ємне співвідношення екстрагент/гас = 1, стадія екстракції = 1, температура навколишнього середовища, 700 об/хв, 30 хв.) при частоті 20 кГц і 400 Вт прямого УЗ при 50 °С протягом 10,5 хв. Було помічено, що вище оптимального  $n_{\text{кислота}}/n_{C}$  і  $n_{O}/n_{C}$  співвідношення, десульфурація майже не змінилася, оскільки реакції утворення пероксимурашиної кислоти та реакції розкладання відбуваються разом у кислому середовищі, а рівноважна концентрація пероксимурашиної кислоти була досягнута внаслідок розкладання НР. Коли два співвідношення у відношенні потужність/об'єм і  $n_{O}/n_{C}$  щоб видалення сірки перевищувало певне значення, збільшення десульфурації не спостерігалось через розбавлення у водній фазі та ослаблення ультразвукової хвилі, випромінюваної до суміші, через розширення хмари бульбашок на кінчику зонда при високій потужності. Той факт, що немає значного збільшення десульфурації вище певного значення двох співвідношень у відношенні між потужністю/об'ємом і  $n_{\text{кислота}}/n_{C}$  пов'язано з причиною, зазначеною вище. У той час як видалення сірки на 29,92% з гасу досягається тільки екстракцією з використанням ацетонітрилу без реакції окислення, десульфурація становить 74,9% шляхом окислення та промивання водою без процесу екстракції, що показує, що мурашина кислота екстрагує окислені сполуки сірки, сульфоксиди та сульфони під час реакції окислення [16].

У аналогічному дослідженні з тією ж системою окислювача шляхом застосування RSM було досягнуто видалення сірки вище 98% при молярному співвідношенні НР/S 10,82, молярному співвідношенні FA/S 379,75 і 52 °С (це три незалежні обрані параметри реакції) нижче 70 W і 20 кГц прями УЗ і

через 15 хв для модельного палива, що містить 500 ppm загальної S, отриманого шляхом розчинення ВТ в толуолі. При однакових значеннях цих 3 оптимальних параметрів було досягнуто зниження вмісту сірки приблизно на 95,6% (з подальшою екстракцією при об'ємному співвідношенні ацетонітрил/гас 1 протягом 30 хвилин при кімнатній температурі) з гасу, що містив 2720 ppm загальної S при 250 Вт безпосередньо УЗО за 20 хв. Результати показали, що зниження десульфурації при низьких значеннях кислоти/S і високих значеннях O/S пов'язано з розбавленням мурашиної кислоти підвищеним надлишком НР, таким чином знижується концентрація пероксимурашиної кислоти, а також утворення заповнених парою бульбашок, а не заповнених газом бульбашок із збільшенням НР. Було виявлено, що ступінь важливості незалежних параметрів реакції був у порядку спадання: молярне співвідношення кислота/S > молярне співвідношення НР/S > (молярне співвідношення кислота/S)<sup>2</sup> відповідно до результатів дисперсійного аналізу квадратного кореляційного рівняння (де значення параметра менше 0,05 і більше значення F). У дослідженні з тією самою системою окислювача, використовуючи конструкцію RSM-Box-Behnken (BBD), де температура та об'єм палива для електроенергії/газу в УЗО (Вт мл<sup>-1</sup>) були обрані як постійні параметри, а O/S, молярне співвідношення кислота/O та час обробки ультразвуком як змінні процесу, 87% видалення сірки з газойлю, що містить 2210 ppm загальної S (з подальшою одноразовою екстракцією при об'ємному співвідношенні ацетонітрил/газойль 1:1 при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв при кімнатній температурі) було досягнуто при молярному співвідношенні O/S 46,36, молярному співвідношенні кислота/O 3,22 за 19,81 хв при 50 °C і 7,78 Вт мл<sup>-1</sup> під прямим УЗ 20 кГц. Однак у випадку 4-стадійної екстракції 96,2% сірки, присутньої в газойлі, було видалено, але було повідомлено, що вилучення газойлю знизилося до 81,25%. Після реакції окислення за однакових умов порівнювали продуктивність екстракції при механічному змішуванні та при прямому УЗ. Було помічено, що продуктивність

десульфурації була приблизно однаковою, таким чином показуючи, що УЗ не має позитивного впливу на екстракцію. На додаток до цього, в результаті попереднього аналізу витрат цього пакетного процесу було встановлено, що загальні експлуатаційні витрати в розмірі 0,43 дол. УЗО були понесені для обробки 1 л газового палива, а також 31,7 і 56,3% цих загальних витрат становили екстракція рідина–рідина та об'єм US Power/газойлю відповідно. Було заявлено, що ця розрахункова вартість буде меншою в безперервних системах УАОДС, оскільки в системах періодичної дії УАОДС є застійні зони в суміші, що призводить до більш високого споживання щільності потужності УЗО на одиницю об'єму палива в системах періодичної дії. Відповідно до аналізу ANOVA було визначено, що важливість змінних знаходиться в такому порядку: час обробки ультразвуком > молярне співвідношення кислота/О > молярне співвідношення О/С > (кислота/О × час обробки ультразвуком) > (час обробки ультразвуком)<sup>2</sup> > (молярне співвідношення кислота/О)<sup>2</sup> > (молярне співвідношення О/С) × (молярне співвідношення кислота/О) > (молярне співвідношення О/С)<sup>2</sup>. Було пояснено, що видалення сірки зменшилося через поглинання гідроксильних радикалів при високому молярному співвідношенні кислота/О та посилення побічних реакцій у разі наявності надлишку НР у середовищі до високого молярного співвідношення О/С. У разі високих молярних співвідношень кислота/О та високих О/С було пояснено, що пероксимурашина кислота стабілізується при низькому рН водної фази в результаті дуже високої концентрації мурашиної кислоти після певного значення, що призводить до нижчої десульфурації через обмеження утворення активних окислювальних радикалів, які утворюються при розпаді пермурашиної кислоти [17].

RSM-BBD був застосований до реактора періодичної дії під час безперервного дослідження в якому водна фаза, що складається з НР і FA, впорскується соплами різного діаметру трохи нижче нижнього кінця зонда (який є активним центром, де утворюються радикали). Молярне співвідношення О/С, молярне співвідношення кислота/С і час обробки

ультразвуком були обрані як незалежні змінні при 50 °С при 20 кГц і 360 Вт прямого УЗ, а також оптимальні параметри ( $n_{O/H_2O} = 38,88$ ,  $n_{\text{кислота}/H_2O} = 116,47$  і час обробки ультразвуком 29,2 хв.) були визначені в умовах партії. Згідно з ANOVA, зазначено, що найважливіші терміни розташовані в такому порядку: молярне співвідношення кислота/S > (молярне співвідношення O/S × молярне співвідношення кислота/S) > час обробки ультразвуком. Ці оптимальні параметри були застосовані до двох реакторів безперервної дії в серії (де в першому реакторі водну фазу вводили в нижній кінець зонда) при різних швидкостях подачі (таким чином викликаючи різний час утримування) і різній паливній/водній фазі об'ємні співвідношення (тут ( $V_{\text{кислота}}/V_{O_2} = 1,117$ )). Для негідрогенізованого дизельного палива, що містить 1550 ppm мас. загальної S, десульфурація 83,39% (з наступною екстракцією об'ємним співвідношенням ацетонітрил/органічна фаза 1:1 при швидкості змішування 1000 об/хв протягом 30 хв при кімнатній температурі) була досягнута при  $V_f(\text{об'єм паливної фази})/V_{aq}(\text{об'єм водної фази})$  об'ємне співвідношення 5:1, 40 мл хв<sup>-1</sup> загальна швидкість потоку на виході (33,33 мл хв<sup>-1</sup> дизпалива + 6,67 мл мін<sup>-1</sup> водної фази), час перебування 3 хв у першому реакторі та 2,5 хв у другому реакторі з використанням сопла діаметром 1,5 мм від точки найнижчого часу утримання та найменшого об'єму водної фази, щоб мінімізувати вартість процесу. Було пояснено, що коли діаметр сопла зменшується з 1,5 мм до 0,43 мм, десульфурація зменшується до 68,74% через зниження відношення швидкості гідродинамічного імпульсу потоку, створеного УЗ-зондом, до швидкості гідродинамічного імпульсу потоку дисперсної водної фази. фаза (у цьому випадку водна фаза залишатиметься в активній зоні набагато менше часу, оскільки збільшення швидкості потоку за рахунок використання меншого діаметра сопла призводить до збільшення імпульсу). Крім того, було показано, що збільшення швидкості потоку водної фази від 10 до 40 мл хв.<sup>-1</sup> для всіх діаметрів сопел призводить до зниження десульфурації через причину, згадану вище. Сонорреактор періодичної дії та сонорреактори в серії, що працюють у різний час при постійному об'ємному

співвідношенні  $V_f/V_{aq} = 2,96$  мл мл<sup>-1</sup> і на різних  $V_f/V_{aq}$  співвідношення при постійному часі обробки ультразвуком 5,5 хв порівняли, і було повідомлено, що в усіх випадках видалення сірки на щільність потужності, споживаної в серії безперервних сонореакторів, вище, ніж у періодичному сонореакторі.

Досліджено вплив тиску на УАОДС в сонореакторі і оптимальні умови (потужність 390 Вт УЗО при частоті 20 кГц, манометричний тиск 0,03 бар і 22 хв) були знайдені шляхом застосування RSM-BBD, у якому тиск, потужність УЗО та час обробки ультразвуком були обрані як незалежні змінні при  $T = 50$  °С,  $p_{O_2}/n_{CS} = 15,02$  і  $n_{\text{кислота}}/n_{CS} = 107,8$ . Видалення сірки на 96,7% (з подальшою одноразовою екстракцією в об'ємному співвідношенні ацетонітрил/гас 1:1 при швидкості перемішування 500 об/хв протягом 30 хв при кімнатній температурі) було отримано з гасу із загальною масовою часткою S 2490 ppm. Крім того, було виявлено, що згідно з обчислювальною гідродинамікою (CFD), десульфурація зменшилася при тиску вище атмосферного (1 бар і 2 бар) через прогресивне зменшення об'ємної частки пари, зниження тиску колапсу бульбашок, низьку дисперсію водної фази в органічну фазу та значне збільшення об'ємної частки водної фази. Автори припустили, що помітне збільшення об'ємної частки водної фази не призвело до більш дрібних крапель емульсії, таким чином спричинивши зменшення площі поверхні між водною та органічною фазами [18]. На додачу, було зазначено, що коли потужність УЗО зростає зі 100 до 400 Вт, максимальний акустичний тиск і швидкість мікропотoku зростають відповідно до калориметричного аналізу, таким чином десульфурація була покращена завдяки збільшенню швидкості масообміну. Було визначено, що найважливіші терміни, що впливають на десульфурацію, розташовані в такому порядку: час > Тиск > Тиск × Потужність.

У безперервному циліндричному сонореакторі з кількома зондами (3 зонди) і двома насадками, через який водну фазу вводять безпосередньо під першим і другим наконечниками зонда з лівого боку внутрішньої частини реактора, оптимальні умови ( $V_{\text{кислота}}/V_{O_2}$  (мл мл<sup>-1</sup>) 1.12,  $V_{aq} = (V_{\text{кислота}} + V_{O_2})$

733,33 мл,  $об_f = 3666,67$  мл,  $об_f/V_{aq}$  (мл  $мл^{-1}$ ) 5 і температурою 50 °C) визначали під прямим ультразвуком, кожен з яких має потужність 400 Вт і частоту 20 кГц (всі ультразвукові процесори ВКЛ). Понад 97% сірки (з подальшою екстракцією ДМФА) з дизельного палива, що містить 1550 ppm загальної S, було видалено за допомогою двох форсунок діаметром 1,5 мм за 15 хв часу перебування, 277,2 Вт електроенергії, 48,90 мл  $хв^{-1}$  загальна об'ємна швидкість потоку водної фази (швидкість потоку кожної форсунки 24,45 мл  $хв^{-1}$ ) та об'ємною швидкістю потоку паливної фази 244,44 мл  $хв^{-1}$ . Відповідно до результатів CFD моделювання було пояснено, що така висока десульфурація зумовлена вищим коефіцієнтом гідродинамічного імпульсу (імпульс ультразвукового струменевого потоку/імпульс водної фази, що впорскується соплом), а також, по-друге, подальшими реакціями окислення Похідні ДБТ з окисними радикалами ( $HO_2\cdot$ ,  $O\cdot$  і  $HO\cdot$ ) в активній зоні безпосередньо під наконечниками зонда не тільки тоді, коли замість сопел діаметром 0,4 і 0,9 мм використовуються сопла більшого діаметра (1,5 мм), але також коли кожен з потоків водної фази швидкість нижча (з використанням двох форсунок зі швидкістю потоку водної фази 24,45 мл  $хв^{-1}$  кожна замість використання однієї форсунки зі швидкістю потоку водної фази 48,89 мл  $хв^{-1}$ ). У цьому випадку було припущено, що водна фаза більш однорідно диспергується в паливі порівняно з форсунками меншого діаметру при більшій швидкості потоку.

Досліджено експлуатаційні витрати системи UAOD у скляному реакторі з сорочкою безперервного потоку, де скляне сопло, через яке протікає водна фаза (85 мас.% FA + 35 мас.% HP), розміщене на 3 см нижче наконечника УЗ-зонда. Час перебування (хв), молярне співвідношення FA/S і молярне співвідношення окислювач/S були обрані як незалежні змінні при температурі реакції 50 °C як постійне значення, і застосовано RSM на основі BBD. Видалення сірки 86,90% (з подальшою одноразовою екстракцією в об'ємному співвідношенні ДМФА:олія 1:1 при кімнатній температурі та



швидкості перемішування 875 об/хв протягом 30 хв) було отримано з частково гідроочищеного дизельного палива, що містило 2760 масових часток на мільйон загальної маси S за оптимальних умов (час утримання 16 хв, молярне співвідношення  $n_a/n_c$  54,47 і молярне співвідношення  $n_o/n_c$  8,24) під 360 Вт і 20 кГц прямого УЗО. Повідомлялося, що за цих оптимальних умов об'ємне співвідношення органічна фаза/водна фаза становить 4,34, а експлуатаційні витрати (споживання хімікатів + електроенергія через ультразвукове опромінення) становлять 7,73 цента на літр окисленого дизельного палива. Оскільки найбільшу частину експлуатаційних витрат становило споживання НР, об'ємне співвідношення органічна фаза/водна фаза було збільшено до 10, щоб значно зменшити споживання водної фази за часу перебування 16 хв і об'ємного співвідношення FA/НР 3,16. Зрештою було досягнуто видалення сірки 84,38% з експлуатаційними витратами 4,66 центів на літр окисленого дизельного палива при  $n_a/n_c$  23,64 молярне відношення,  $n_o/n_c$  3,58 молярне співвідношення, 7,07 мл хв<sup>-1</sup> витрата дизеля і 0,71 мл хв<sup>-1</sup> швидкість потоку водної фази (0,54 мл хв<sup>-1</sup> 85 мас.% FA + 0,17 мл мін<sup>-1</sup> 35 мас.% НР). За результатами дисперсійного аналізу було визначено, що найважливіші умови, які впливають на десульфурізацію в цьому процесі, знаходяться в порядку: час перебування  $\approx n_a/n_c > (\text{час перебування})^2 > (n_a/n_c)^2 > (n_a/n_c \times n_o/n_c) > (n_o/n_c)^2$ .

Ультразвукова десульфурізація бензину та сирової нафти було виконана в оптимальних умовах, знайдених шляхом застосування RSM-BBD, в якому потужність ультразвуку, час опромінення та кількість окислювача вибираються як незалежні змінні. Десульфурізація 80,87% (з подальшою триразовою екстракцією при об'ємному співвідношенні ДМСО/бензин 1:1 і чотириразове промивання водою) була отримана для бензину, що містить 1207 часток на мільйон ваги S за оптимальних умов (464,7 Вт потужності прямого ультразвуку (імпульсний ультразвук 2 с, 2 с), час опромінення 5,5 хв і 8,1 мл НР (співвідношення об'ємів НР: FA 1:1)), тоді як видалення сірки

73,37% (з подальшим спочатку магнітним перемішуванням зразка олії протягом однієї години, а потім екстракцією 60 мл суміші при об'ємному співвідношенні ацетонітрил:метанол:вода 1:1:1) було досягнуто з сирової нафти, що містить 28620 ppmw S за оптимальних умов (785,1 Вт потужності прямого ультразвуку, 6,2 хв час опромінення, 11,4 мл НР. Встановлено, що після окислення зразка бензину додавання дистильованої води до 1% від об'єму ДМСО до ДМСО для екстракції окислених сполук сірки зменшує десульфурацію на 20% порівняно з екстракцією лише ДМСО. Було пояснено, що така низька десульфурація пов'язана з тим, що вода знижує екстракційну здатність ДМСО, оскільки дипольні моменти ДМСО та води знижуються становлять 3,96 і 1,85 Д відповідно (отже, ДМСО має більшу полярність). Порівняли відмінності [19] між механічним перемішуванням-нагріванням і десульфуризацією в УЗО, і, як повідомляється, ці відмінності становили приблизно 10 і 30% для бензину та важкої сирової нафти відповідно, що демонструє, що УАОДС є більш ефективним для палива з високим вмістом сірки. Цю тричі більшу різницю можна пояснити появою вищої інтенсивності кавітації оскільки важка сира нафта має вищу щільність, вищу в'язкість і вищий поверхневий натяг, ніж бензин. Крім того, високий тиск парів надзвичайно легкого бензину в порівнянні з важкою сировою нафтою може обмежити сильну імплізію кавітаційних бульбашок у рідкій суміші. [20].

RSM-Vox-Behnken Design (BBD) використовувався для оцінки ефектів  $n_{\text{Мурашина кислота/НС}}$ ,  $n_{\text{О/НС}}$  потужність ультразвуку (UP)/змодельований об'єм і температура нафти на УАОДС і оптимізувати ці параметри реакції з метою максимально досяжної ефективності десульфурації. Видалення сірки приблизно на 97% з ДБТ, що містить 500 часток на мільйон ваги S в толуолі, повідомляється на  $n_{\text{О/НС}} = 26,7$ ,  $n_{\text{Мурашина кислота/НС}} = 74,6$ , UP/об'єм масла моделі = 7 Вт см<sup>-3</sup> і при 50 °C при 20 кГц і 400 Вт пряме УЗ за 630 с. Крім того, було зазначено, що молярне співвідношення FA (мурашина кислота)/НР має бути

на певному значенні (1,4–2,8), щоб максимізувати концентрацію пероксимурашиної кислоти ( $\text{HCOOOH}$ ), яка утворюється в рівноважній реакції між  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{HCOOH}$  у водній фазі в реакціях десульфурації та окислює сполуки сірки.

У дослідженні де модель обчислювальної рідинної динаміки (CFD) використовувалася для дослідження гідродинамічних і масообмінних характеристик модельного палива в ультразвуковому рупорному реакторі, було пояснено, що висока десульфурація спричинена фізичними ефектами, такими як струменевий потік, висока інтенсивність турбулентності, а не хімічний ефект ультразвуку, а реакція контролюється хімічною кінетикою завдяки дуже високій швидкості масообміну. У згаданому дослідженні було досягнуто 96,35% видалення сірки з модельного палива, що містить 500 ppmw ДБТ у толуолі, при  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}} = 26,7$ ,  $P_{\text{Мурашина кислота}}/n_{\text{C}} = 74,6$ ,  $UP/\text{Об'єм масла моделі} = 26,7 \text{ Вт мл}^{-1}$  під 20 кГц прямий УЗ при 50 °С за 210 с.

Це спостерігалось в дослідженнях, що властивості дизельних палив (густина при 15 °С, кінематична в'язкість при 40 °С, температура спалаху, вміст води, цетановий індекс) майже не змінилися після процесу УАОДС.

Порівняли три каталізатори з органічних кислот (ФА, оцтова кислота та трифтороцтова кислота) і виявили зниження вмісту сірки на 76,5% (з подальшою екстракцією при об'ємному співвідношенні ДМФА/масла 1:1) було досягнуто для дизельного палива каталітичного крекінгу, що містить 1452 частки на мільйон за масою загальної S, використовуючи трифтороцтову кислоту при об'ємному співвідношенні окислювача/масла 1:10, 70 °С і 60 хв як оптимальні умови роботи при непрямому УЗ 20 кГц, що вище, ніж видалення сірки, отримане у випадку використання оцтової кислоти та каталізаторів ФА як кислотність трифтороцтової кислоти ( $pK_a = 0,18$ ) вище, ніж у мурашиної кислоти ( $pK_a = 3,75$ ) і оцтової кислоти ( $pK_a = 4,75$ ), що спричиняє подальше збільшення окисної здатності утвореної пероксикарбонної кислоти [21].

У дослідженні де 1-бутил-3-метил імідазолію гідросульфат [Bmim] [HSO<sub>4</sub>] і 1-октил-3-метил імідазолію гідросульфат [Omim] [HSO<sub>4</sub>] з двома різними алкільними довжинами були синтезовані та використані замість водної фази, приблизно 100% вихід сірки модельного палива, що містить 500 ppmw ДБТ в н-декані, було отримано з використанням [Omim] [HSO<sub>4</sub>] при O/S = 5 молярному співвідношенні та масовому співвідношенні ІІ/модельне паливо = 2 при потужності 30 Вт і 25 кГц прямого УЗ при 25 °С за 3 хв. В експериментах за відсутності ультразвуку було пояснено, що десульфурація за допомогою [Omim] [HSO<sub>4</sub>] вище, ніж десульфурація за допомогою [Bmim] [HSO<sub>4</sub>] шляхом застосування тих самих оптимальних робочих умов, що й у випадку використання ультразвуку при перемішуванні зі швидкістю 900 об/хв. Було відмічено, що така висока десульфурація зумовлена довшим алкільним ланцюгом катіону [Omim] [HSO<sub>4</sub>]. Крім того, порівнювали реакційну здатність різних сполук сірки за однакових робочих умов і повідомляли, що УАОДС був у порядку спадання ДБТ > ВТ > Т > 4,6-ДБТ. Було заявлено, що найнижча десульфурація для 4,6-DDMBT пов'язана зі стеричними перешкодами двох алкільних груп, суміжних з атомом сірки, отже, послаблення π-π взаємодії між ароматичною сполукою сірки та іонною рідиною. За тих самих оптимальних умов ефективність УАОДС 76,3% була отримана для реального дизельного палива, що містить 746 ppmw загальної S. Крім того, було повідомлено, що [Omim] [HSO<sub>4</sub>] можна використовувати шість разів без втрати своєї активності в реакціях УАОДС модельного палива, регенеруючи його після кожної реакції, а розчинність модельного палива в цій іонній рідині дуже низька (1,45 мас.%), таким чином припускаючи, що синтезована іонна рідина має потенціал для використання і як екстрагент, і як каталізатор[22]. Однак висока в'язкість іонних рідин, дорогий їх синтез і зміна розчинності палива в іонній рідині відповідно до утворених аніонів і катіонів залежно від вихідної сировини, і, що більш важливо, наявності ароматичних груп, такі як імідазолій в ІІ, що значно знижує реакційну здатність тіофенів до десульфурації, особливо поширених

у нафтопродуктах, через стеричні перешкоди роблять процес УАОДС дуже складним для здійснення з використанням іонної рідини.

Одне з двох ідентичних гідроочищених дизельних матеріалів, що містять 231 ppmw S та 115,5 ppmw N для використання дорогих окислювачів у менших кількостях, було піддано попередній екстракційній десульфурації, а інше – попередній адсорбційній десульфурації (об'ємне співвідношення дизель/метанол 1:1 для EDS/ N і дизель/фуллерова земля (V/W) = 1:0,2 для ADS/N), а потім реакція УАОДС/UAODN (за якою слідує EDS/N і ADS/N окремо в тих же співвідношеннях, що й у попередній обробці ) двох частково десульфурованих і денітрогенованих зразків палива (S = 196 ppmw і N = 85 ppmw після попереднього EDS/N і S = 184 ppmw і N = 52 ppmw після попереднього ADS/N) було виконано з використанням оксону або HP в US Cup Horn при 80 °C при потужності 80 Вт і 19,9 кГц, прямий US протягом 90 хв. У результаті всіх цих процесів дизельне паливо з 11 ppmw сери та 6 ppmw азоту отримують за допомогою процесу до та після ADS/N, тоді як дизельне паливо з 78 ppmw S та 25 ppmw N отримують до та після процесу після EDS/N, таким чином припускаючи, що було б економічно доцільним використовувати дешевий і ефективний адсорбент Фуллерову землю замість дорогого екстрагента метанолу. Було зазначено, що цей процес можна запропонувати як доповнення до ГДС[23].

### РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СХЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ

#### 3.1. Реакції УАОДС за наявності реагентів фазового переносу

За механізмом ОДС (Схема 3.1) за допомогою фосфорновольфрамової кислоти в присутності РТС аніон фосфорновольфрамату у водній фазі окислюється до пероксофосфовольфраматного аніону (1) за допомогою НР, потім цей активний окислювальний комплексний аніон переноситься (3) в органічну фазу шляхом утворення іонної пари (2) з ліпофільним катіоном РТС. Цей комплексний аніон відновлюється до фосфорновольфраматного аніону шляхом окислення сполук сірки в органічній фазі (4). Фосфовольфраматний аніон переходить у водну фазу ліпофільним катіоном (5), і цикл завершується [24].

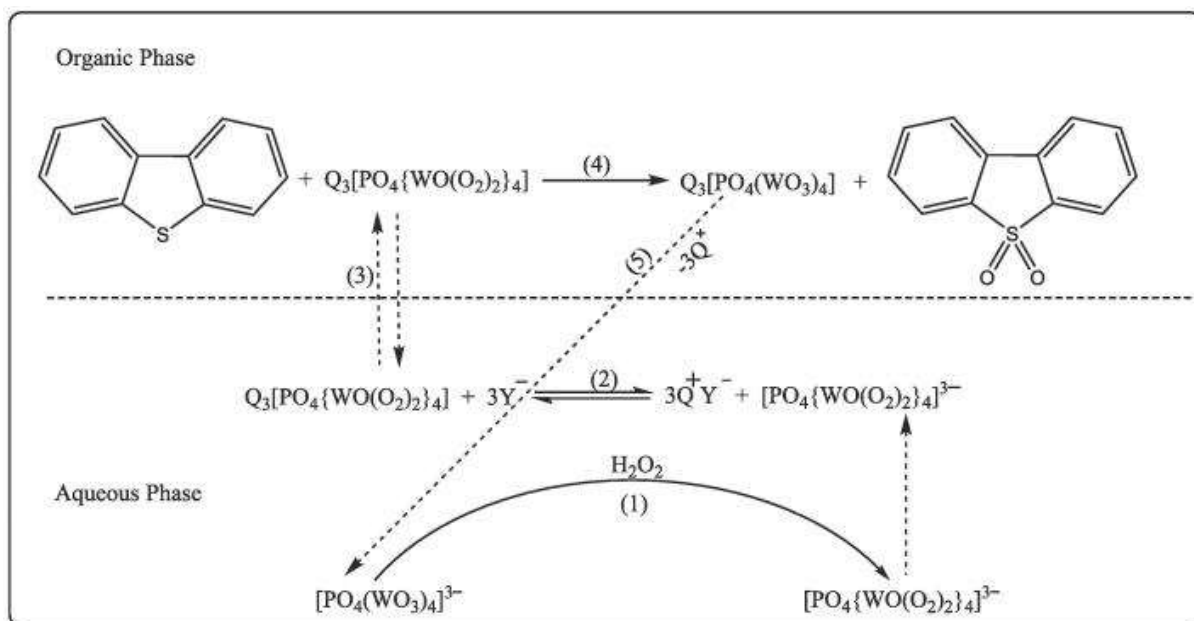


Схема 3.1. Механізм ОДС з системою окисника НР-фосфовольфрамової кислоти.

100% видалення ДБТ з модельного палива що містить 4000 ppmw S ДБТ у толуолі, проводили з використанням НР 30 об.% (концентрація фосфорновольфрамової кислоти 0,6 мМ у водній фазі та концентрація бромиду тетраоктиламонію (ТОАВ) 7,32 мМ в органічній фазі) при 600 Вт і 20 кГц прямого УЗ при 75 °С через 7 хв. Такі самі умови застосовувалися до дизельного палива з різним вмістом сірки в певний час (18 хв для дизельного палива А з 7744 ppmw S, 10 хв для дизельного палива В з 3011 ppmw S та 10 хв для дизельного палива С з 1867 ppmw S) при 75 °С. і вихід десульфурації (з подальшою екстракцією ацетонітрилом три рази при масовому співвідношенні розчинник/олія 1:2 при кімнатній температурі протягом 2 хв кожен) 98,2, 98,7 і 99,4%, відповідно, було досягнуто разом із вилученням палива 82,8, 87,2 і 85,5% мас. Повідомлялося про н-парафіни, н-алкілциклогексани.

У аналогічному дослідженні (де температура, концентрація фториду тетраоктиламонію (ТОАФ), час обробки ультразвуком, концентрація фосфорно-вольфрамової кислоти та чистота НР становили 70 °С, 7,5 мМ, 10 хв, 0,7 мМ і 30 об.% відповідно) з дослідженням, при тій самій прямій потужності та частоті УЗО в сонореакторі з безперервним потоком, морське паливо з менш ніж 23 ppmw S та реактивне паливо з 1 ppmw S (кожне з наступною адсорбцією активованим кислим  $Al_2O_3$ ), відповідно, були отримані з суднового газойлю, що містить 1710 ppmw S та палива для реактивних двигунів (JP-8), що містить 863 ppmw S. 33-кратне менше споживання  $Al_2O_3$  порівняно з ацетонітрилом, втрата алкілнафталіну менше 1 мас.%, регенерація з відновленням 94% глинозему шляхом промивання розчинником ДМФА та збереження 99% його адсорбційної здатності прожарюванням при 550 °С виявили, що глинозем має потенціал для використання в великомасштабні безперервні системи [26].

В іншому дослідженні де використовувалися 30 мас.% НР і фосфорновольфрамова кислота, були оцінені характеристики УАОДС ДБТ у присутності різних типів каталізаторів фазового переносу при 70 °С при 20

кГц і 600 Вт прямого ультразвукового струму. Встановлено, що реакції десульфурації ДБТ відбувалися в присутності ТОАБ (49,57% конверсії), тетрабутиламоній броміду (ТБАБ) (38,34% конверсії), метилтрибутиламоній хлориду (МБАЦ) (11,4%), метилтрибутиламоній гідроксиду (МБАХ) (11,10%) і фторид тетраметиламонію (8,20%) як РТС катіонного типу, тоді як реакції десульфурації не відбувалися в присутності 1-октансульфонової кислоти як РТС аніонного типу, Tween 80 як неіонного РТС та за відсутності РТС. Крім того, у присутності ТОАФ і тетраоктадециламоній броміду (ТОДАВ) 90,30% (97,53% за 20 хвилин для ТОАФ) і 56,89% конверсій було виконано за 10 хвилин, відповідно. З цих результатів було підкреслено, що найбільший позитивний ефект на УАОДС має довгий алкільний ланцюг (отже, більш ліпофільний катіон), пов'язаний із четвертинним катіоном, а менш позитивний ефект – гідрофільний аніон четвертинної солі. Було заявлено, що чим менший (тобто більш гідрофільний) розмір одноатомного аніону четвертинної солі для однакової довжини алкільного ланцюга, тим ефективніший РТС. За допомогою аналізу GC-PFPD було визначено, що 3-бромбензотіофен і 2-бромбензотіофенсульфон утворилися як проміжні продукти, коли ТОАБ використовувався в УАОДС-реакціях ВТ, тоді як у випадку ТОАФ проміжні продукти не утворювалися. Утворення побічних продуктів можна продемонструвати на прикладі було підкреслено, що найбільший позитивний вплив на УАОДС має довгий алкільний ланцюг (отже, більш ліпофільний катіон), пов'язаний з четвертинним катіоном, і менш позитивний ефект – гідрофільний аніон четвертинної солі. Було заявлено, що чим менший (тобто більш гідрофільний) розмір одноатомного аніону четвертинної солі для однакової довжини алкільного ланцюга, тим ефективніший РТС. За допомогою аналізу GC-PFPD було визначено, що 3-бромбензотіофен і 2-бромбензотіофенсульфон утворилися як проміжні продукти, коли ТОАБ використовувався в УАОДС-реакціях ВТ, тоді як у випадку ТОАФ проміжні продукти не утворювалися. Утворення побічних продуктів можна продемонструвати на прикладі було підкреслено, що



найбільший позитивний вплив на УАОДС має довгий алкільний ланцюг (отже, більш ліпофільний катіон), пов'язаний з четвертинним катіоном, і менш позитивний ефект – гідрофільний аніон четвертинної солі. Було заявлено, що чим менший (тобто більш гідрофільний) розмір одноатомного аніону четвертинної солі для однакової довжини алкільного ланцюга, тим ефективніший РТС. За допомогою аналізу GC-PFPD було визначено, що 3-бромбензотіофен і 2-бромбензотіофенсульфон утворилися як проміжні продукти, коли ТОАВ використовувався в УАОДС-реакціях ВТ, тоді як у випадку ТОАФ проміжні продукти не утворювалися. Утворення побічних продуктів можна продемонструвати на прикладі чим більш гідрофільний) розмір одноатомного аніону четвертинної солі для тієї самої довжини алкільного ланцюга, тим ефективніший РТС. За допомогою аналізу GC-PFPD було визначено, що 3-бромбензотіофен і 2-бромбензотіофенсульфон утворилися як проміжні продукти, коли ТОАВ використовувався в УАОДС-реакціях ВТ, тоді як у випадку ТОАФ проміжні продукти не утворювалися. Утворення побічних продуктів можна продемонструвати [27] на прикладі чим більш гідрофільний) розмір одноатомного аніону четвертинної солі для тієї самої довжини алкільного ланцюга, тим ефективніший РТС. За допомогою аналізу GC-PFPD було визначено, що 3-бромбензотіофен і 2-бромбензотіофенсульфон утворилися як проміжні продукти, коли ТОАВ використовувався в УАОДС-реакціях ВТ, тоді як у випадку ТОАФ проміжні продукти не утворювалися. Утворення побічних продуктів можна продемонструвати на прикладі Схема 4: або за радикальним механізмом, де ароматичні сполуки сірки реагують з радикалом бромом, який утворюється шляхом гомолітичного розщеплення молекулярного бромом при обробці ультразвуком. Радикал бромом також може утворюватися в результаті реакції пероксиду водню з бромід-аніоном.

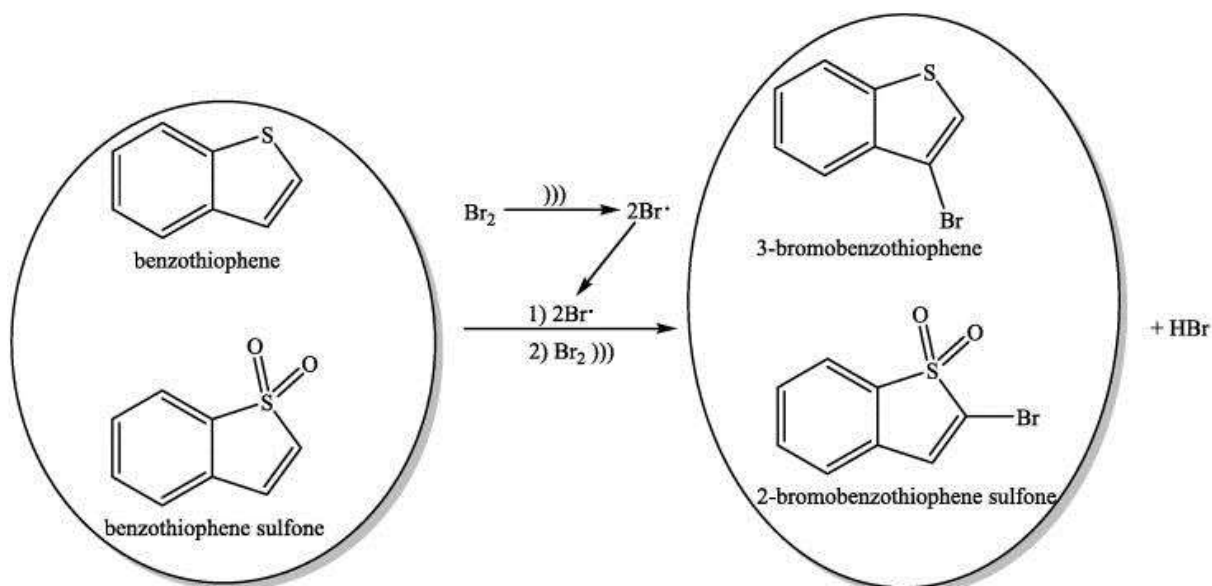


Схема 4 Механізм утворення бромистих сполук.

Причину відсутності проміжних продуктів можна пояснити так: стандартний потенціал відновлення фтору та  $\text{HP}$  становить  $E^\circ(\text{V}) = +2,87$  та  $E^\circ(\text{V}) = +1,77$  відповідно. У випадку солі четвертинного амонію, що містить аніон фториду,  $\text{H}_2\text{O}_2$  не може окислювати фторид-аніон до фтору як стандартний потенціал відновлення  $\text{F}_2/\text{F}^-$  становить  $+2,87$  В. Тому в продуктах реакції фторвмісні сіркоорганічні сполуки не виявлені. Але в результаті дисоціації солей четвертинного амонію, що містять інші галоїдні аніони, крім фториду, у водному кислому середовищі, галогенідні іони відновлюють пероксид водню до води, викликаючи розкладання пероксиду водню [28]. Наприклад, коли використовується ТОАВ,  $\text{HP}$  у водно-кислій фазі знижується шляхом окислення бромід-аніону, що виділяється при дисоціації четвертинної амонієвої солі у воді відповідно до реакції відновлення броду так як  $E^\circ(\text{V})$   $\text{Br}_2$  становить  $+1,07$ . Крім того реакцію бродування може здійснювати радикал броду  $\text{Br}^\bullet$ , що утворюється в результаті гомолітичного розкладання  $\text{Br}_2$  молекули під дією УЗО. Причину зниження десульфурізації в цьому випадку можна пояснити наступним чином: оскільки  $\text{HP}$  розкладається в кислому середовищі, кількість пероксо-фосфатовольфрамату, що утворюється *in situ*, може значно зменшитися. Крім того, невелика кількість

пероксофосфовольфрамату, який має більшу здатність окислювати органічні сполуки, ніж перекис водню, дуже швидко реагує на  $\text{Br}_2$  в середовищі, в результаті чого кількість пероксо-фосфовольфрамату значно зменшується [29]. Тому десульфурація при УЗ може бути значно нижчою. У випадку солі четвертинного амонію, що містить фторид для такої ж довжини алкільного ланцюга, НР не відновлюється фторидом, таким чином, висока ефективність десульфурації може бути досягнута завдяки великій кількості утвореного пероксовольфрамату та відсутності проміжних продуктів. Подібне явище може статися, коли замість фосфорновольфраматової кислоти використовуються карбонові кислоти, такі як мурашина кислота [30].

Отже, гідроксильні та гідропероксильні радикали відіграють домінуючу роль в окисленні сіркоорганічних сполук. У дослідженні в якому НР реагує з ФА при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  у присутності ТВАВ, було підтверджено титриметричним аналізом, що концентрація НР значно зменшилася внаслідок розкладання НР, а концентрація пероксимурашиної кислоти була занадто низькою. Зміна прозорого забарвлення водного розчину, що містить НР, ФА та РФА за відсутності ТВАВ на жовте забарвлення бромної води, [31] що утворюється при розчиненні  $\text{Br}_2$  у воді в присутності ТВАВ є додатковим показником розкладання.

У механізмі реакції в разі використання НР, ФА та ТОАФ пероксимурашина кислота генерує формилоксильний радикал та гідроксильний радикал шляхом гомолітичного розщеплення під дією УЗД. У результаті реакції пероксимурашиної кислоти з гідроксильними радикалами утворюються формильний радикал і пероксиформільний радикал, що подібно до реакцій. надощтової кислоти з гідроксильними радикалами. Таким чином, на додаток до утворених гідроксильних радикалів і високої концентрації мурашикової кислоти, високореакційні формилоксильні та пероксиформільні радикали також можуть бути відповідальними за високу десульфурацію [32]. Дизельне паливо містить 0,1 г ТОАФ, піддавали реакції ОДС (з наступною екстракцією

чотири рази в масовому співвідношенні ацетонітрил/олія 1:1 при кімнатній температурі протягом 1,5 хв) рівним об'ємом 30% об'ємного розчину НР, що містить 0,2 г фосфорновольфрамової кислоти за тих самих умов. Частота та потужність УЗО при тій же температурі, що й у попередньому дослідженні. Після 10-хвилинних реакцій УАОДС з наступною екстракцією чотири рази було досягнуто видалення сірки 95, 98,8, 87,5, 99,9 і 96,1% з F-76, що містить 4222 частки на мільйон ваги S, MGO, що містить 1710 частин на мільйон маси S, JP-5, що містить 113,7 частки на мільйон маси S, JP-8, що містить 863 ppmw S та транспортне паливо, що містить 259 ppmw S відповідно. Крім того, після виходу УАОДС 98,8% від MGO, що містить 1710 ppm S в присутності ТОАФ, водна фаза була повторно використана для двох свіжих зразків MGO з 1710 ppm S в кожному за присутності та відсутності ТОАФ і УАОДС 98,15 і 96,01 % відповідно було отримано. Знову ж таки, за тих же умов, цього разу з використанням розбавленого НР (3 об.%), УАОДС 97,90 і 94,8% було отримано для MGO і F-76 відповідно [33]. У дослідженні дослідження впливу солей четвертинного амонію з чотирма різними алкільними довжинами як РТС на УАОДС, використовуючи РТС (оптимальна концентрація  $0,0116 \text{ моль л}^{-1}$ ) в діапазоні 0,03–0,25 г, 12 мл 30% НР і 12 мл мурашиної кислоти, 28,37, 42,37, 70,02, 86,57 і 94,67% видалення сірки відповідно, отримано без РТС і в присутності ТМАВ, ТЕАВ, ТРАВ, відповідно. і ТВАВ при 50 °С протягом 1,5 год під прямим УЗ для 0,028 мл тіофену, розчиненого в 24 мл н-гептану. Найвища десульфурація за допомогою ТВАВ була пов'язана з більшим радіусом (отже, більш стабільним утворенням комплексу  $[\text{HCOO}---\text{Q}---\text{Br}]$  шляхом більшої делокалізації електронів) катіона фазового переносу  $\text{TVA}^+$  порівняно з радіусами інших катіонів фазового переносу для переносу  $[\text{HCOO}^-]$  в органічну фазу в присутності того самого аніону ( $\text{Br}^-$ ) і вища константа екстракції ТВАВ. Було виявлено, що реакція йде за кінетикою псевдопершого порядку [34]. У дослідженні в якому досліджувався вплив двох різних типів реакторів безперервного потоку на УАОДС (з подальшою

екстракцією в масовому співвідношенні ацетонітрил/олія 1:1 при кімнатній температурі протягом 1,5 хв з інтенсивним струшуванням) MGO, видалення 92,74% сірки було виконано за допомогою 25 г 30 об.% НР, 0,1 г ТОАФ, 0,2 г фосфорновольфрамової кислоти при потужності 600 Вт УЗО при 70 °С протягом 20 хвилин для обробки 20 г MGO, що містить 1710 ppmw загальної S в реакторі зондового типу, що працює на 20 кГц, в той час як використовуючи 625 г 30 об.% НР, 2,5 г ТОАФ, 5 г фосфорновольфрамової кислоти для обробки 500 г MGO на годину в портативному трубчастому сонореакторі, що працює на 40 кГц, було досягнуто ступеня десульфурації 92,36 і 89,78% при 25 °С для 100 Вт УЗО - 60 хв і 200 Вт УЗО - 30 хв відповідно. Потім цей трубчастий сонореактор було збільшено до швидкості обробки 12,5 фунтів MGO год.<sup>-1</sup> і продуктивність десульфурації 92,42% була досягнута за допомогою 7,09 кг 30 об.% НР, 56,75 г ТОАФ і 28,13 г фосфорновольфрамової кислоти при потужності 100 Вт УЗО при 25 °С за 60 хв. Було також заявлено, що сонореактори можна з'єднати паралельно для обробки більшої кількості палива (25 фунтів на годину).<sup>-1</sup>) з тим самим відсотком видалення. Крім того, за допомогою розбавленого НР (3 об.%) у цьому сонореакторі було досягнуто 91% видалення сірки за 120 хв.. Таким чином, з точки зору загальної вартості, було повідомлено, що цей тип паралельного сонореактора має потенціал для застосування у великомасштабних процесах і має більшу перевагу над реакторами зондового типу з періодичним керуванням для промислового та комерційного застосування.

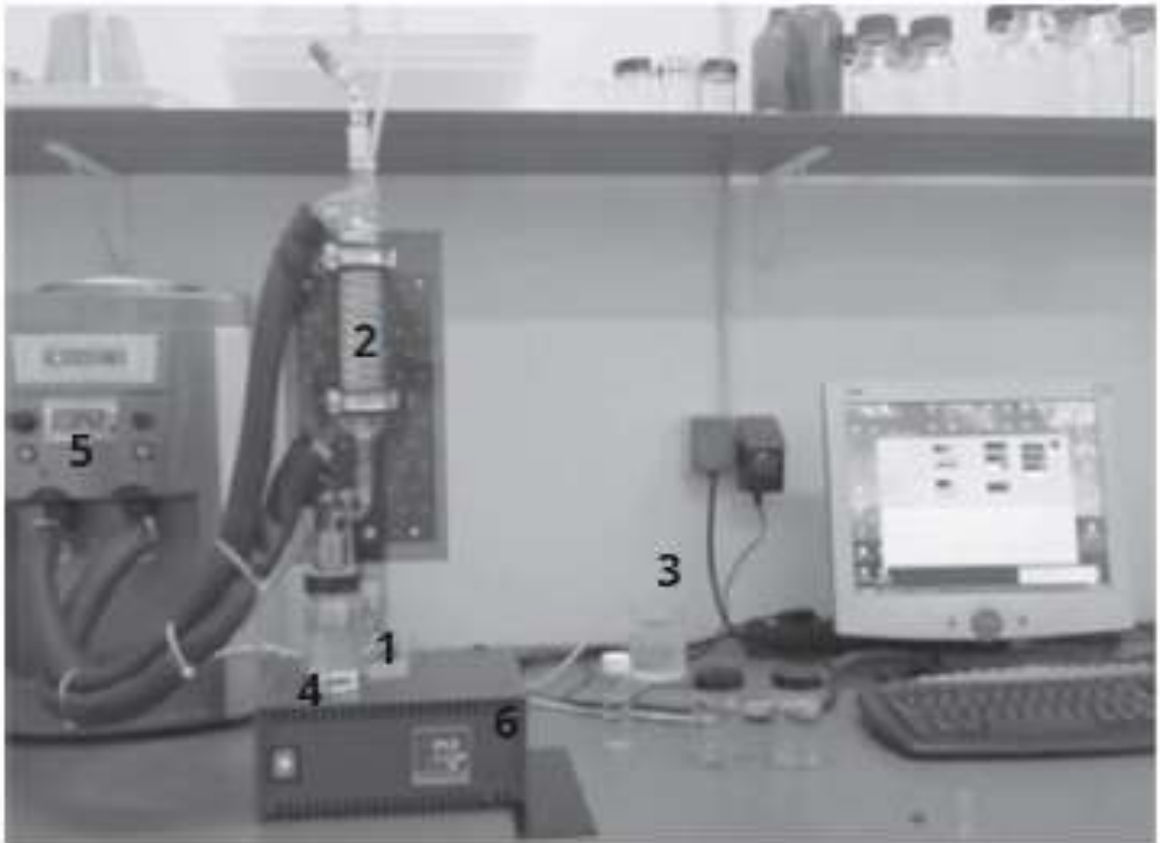


Рис 3.1. Принципова схема установки окисного сіркоочищення: 1 – реактор з датчиком температури, механічною мішалкою, нагрівачем і пробірною; 2 – конденсатор Лібіха; 3 – сміттєзбірник; 4 – перетворювач ультразвуку 20 кГц з генератором ультразвуку 70 Вт; 5 – охолоджувач; 6 – контролер.

Якщо замість водної фази використовувалася іонна рідина, 97,6, 99,4 і 98,9% видалення сірки (з наступним перемішуванням протягом 170 хв), відповідно, було отримано з 511 ppm мас. тіофену, 524 ppm мас. НР, 1,5 г 20% трифтороцтової кислоти та 0,3 г ТОАФ при 50 °С за 10 хв у присутності 5 г іонної рідини метилсульфату 1-н-бутил-3-метилімідазолію при 600 Вт і 20 кГц прямого УЗ. 100% десульфуризація була досягнута шляхом застосування тих самих умов для дизеля ВМС (F-76), що містить 4220 ppm загальної S замість модельних сполук[35].

Повідомляється, що обмеження цього методу полягає в тому, що використовувана іонна рідина може витягувати вільні від сірки ароматичні сполуки, присутні в паливі[36].

У наш час у зв'язку зі збільшенням споживання нафти міські та промислові відходи стали використовуватися як джерело енергії. [37]. У присутності 0,1 г ТОАВ, 30 об.% НР і 0,2 г фосфорновольфрамкової кислоти видалення сірки 27,5 і 61,8% (з подальшою екстракцією три рази в масовому співвідношенні ацетонітрил/олія 1:1 з інтенсивним перемішуванням при кімнатній температурі протягом двох хвилин кожен) при 20 кГц прямого УЗ при 88 °С за 20 хвилин, відповідно, було досягнуто в результаті піролізу масло, що містить 8800 ppmw загальної S, отримане шляхом піролізу відпрацьованої шини при 650 °С для використання в якості чистого палива, а також дизельне паливо, що містить 960 ppmw загальної S. Оскільки високий вміст сажі та різних вуглеводневих сполук у піролізному маслі призводить до низької ефективності десульфурації, після Реакція УАОДС, окислені сполуки адсорбували в колонці довжиною 6 см, заповненій 30 г  $Al_2O_3$  видалення сірки 68,2 і 99,7% виконано для піролізного масла і дизельного палива відповідно. Тим не менш, це значення видалення сірки не вважалося достатнім, оскільки піролізне масло містить більше бензотіофенових і тіофенових груп з найнижчою реакційною здатністю ОДС порівняно з дизельним паливом згідно з аналізом. Таким чином, два реактори безперервної дії УАОДС були з'єднані послідовно, і була отримана ефективність десульфурації 89% для піролізної нафти, що містить 0,88 мас.% загальної S за тих самих умов реакції УАОДС, з подальшою адсорбцією в колонці довжиною 6 см, заповненій 30 g  $Al_2O_3$ .

Серія дослідів УАОДС були проведені шляхом вибору часу обробки ультразвуком, масового співвідношення розчин тіофену/фосфоровольфрамкової кислоти, масового співвідношення розчину тіофену/НР і масового співвідношення розчину тіофену/ТОАВ як незалежних змінних [38].

За оптимальних умов, визначених аналізом головних компонентів (Т:НР:ТОАВ:фосфовольфрамова кислота = 1:1,5:0,005:0,01 масове співвідношення), було здійснено приблизно 73,5% перетворення тіофену при концентрації 500 ppmw в його сульфони. діапазоні від 75 до 85 °C за 20 хв при 20 кГц прямого УЗ. Ті самі умови застосовувалися до розчинів інших модельних сполук сірки, і реакційна здатність ОДС після кінетики реакції псевдопершого порядку була в такому порядку: 4,6-ДДБТ > 4-МДБТ > ДБТ > 2-МВТ > ВТ > Т.

Конверсія 99% (55,5% при 0,02 М НР) і 99,9% (99,1% при 0,02 М НР), відповідно, була досягнута з модельного палива 1 (500 мкг ВТ мл<sup>-1</sup>) і модельне паливо 2 (500 мкг ДБТ мл<sup>-1</sup>) з використанням 0,2 г фосфорно-вольфрамової кислоти, 0,1 г ТОАВ, 0,65 М НР при 80 °C протягом 15 хвилин при 20 кГц прямого УС. Встановлено, що енергії активації реакцій окиснення ДБТ і ВТ за кінетикою реакції псевдопершого порядку становлять 45,01 і 60,52 кДж моль<sup>-1</sup>, відповідно. УАОДС виконується при відносно значно нижчих температурах (тобто в діапазоні від кімнатної температури до 90 °C), атмосферному або близькому до атмосферного тиску та, як правило, менший час, ніж ГДС. Ефективність процесу в УАОДС дуже важлива з точки зору комерційної придатності. Крім того, потужність УЗО, що визначається як потужність, що передається рідині на площу поверхні ультразвукового зонда, і амплітуда є важливими. Використовувати ультразвук низької амплітуди вигідно з точки зору меншої потужності та споживання електроенергії. [38].

### **3.3. Ультразвукові параметри десульфуризації**

Як згадувалося раніше, реакція та ультразвукові параметри мають дуже важливий вплив на десульфурацію. Збільшення кількості РТС до певного значення покращує УАОДС, дозволяючи більшій кількості комплексів РТС-оксидант переходити в органічну фазу, а потім ОДС трохи зменшується в результаті уповільнення масообміну між водно-органічною фазою в рідкій суміші через утворення товстого каламутного шару над оптимальною



кількістю ПТК. Як відомо, константа швидкості реакції експоненціально зростає зі збільшенням температури відповідно до рівняння Арреніуса, що, відповідно, збільшує швидкість реакції. Тим не менш, вище оптимальної температури інтенсивність колапсу кавітації зменшується, оскільки більше парів розчинника буде накопичуватися в кавітаційному міхурі на додаток до розкладання НР на воду та кисень, таким чином зменшуючи вихід УАОДС. Температуру можна підвищити, якщо інтенсивність колапсу кавітаційної бульбашки не зменшить загальну швидкість реакції. Понад оптимальний реакційний об'єм видалення сірки зменшується через меншу щільність потужності ультразвуку. Зі збільшенням концентрації НР (тобто більш концентрованою розчину НР) до певного значення у водній фазі УАОДС зазвичай збільшується через утворення більшої кількості радикалів  $\text{HO}\cdot$ , ніж НР. Вище оптимальної концентрації НР може мати ефект поглинання гідроксильних радикалів. Видалення сірки збільшується до певної інтенсивності ультразвуку, тоді як щільні хмари бульбашок, які виявляють ефект екранування кавітації, будуть накопичуватися поблизу зонда вище певної інтенсивності. Таким чином, врожайність УАОДС може зменшуватися при високій інтенсивності, і, отже, потрібна оптимальна інтенсивність УЗО[39].

. Хоча, як правило, розчинені гази, такі як гелій і кисень, у рідкій суміші діють як центри зародження, сприяючи утворенню кавітаційної бульбашки, швидкість реакції змінюється залежно від розчинності, теплопровідності та питомої теплоємності використовуваних газів. Однак концентрація розчиненого газу в кавітаційній бульбашці вище певної концентрації може пом'якшити колапс кавітаційної бульбашки, отже, спричиняючи меншу інтенсивність колапсу. Отже, необхідно знайти оптимальну концентрацію розчиненого газу в рідкій суміші, щоб збільшити швидкість реакції УАОДС, якщо кількість розчиненого газу не зменшує ефект кавітації. Тиск може мати дві протилежні наслідки. Зі збільшенням тиску інтенсивність кавітаційної бульбашки зростає. Однак при тиску вище оптимального може утворюватися

набагато менше бульбашок, які можуть майже не впливати на загальну швидкість реакції, через збільшення порогу кавітації рідкої суміші. Вплив тиску на видалення сірки змінюється і температура кипіння розчинника в органічній фазі або діапазон кипіння палива стає вирішальним. Для розчинників з низькою температурою кипіння, таких як гексан, толуол, спостерігається збільшення видалення сірки зі збільшенням тиску при відносно низькій робочій температурі, тоді як видалення сірки зменшується зі збільшенням тиску при високій робочій температурі. Повідомлялося, що для розчинників з високою температурою кипіння видалення сірки зменшується зі збільшенням тиску при відносно високій температурі. Ці відмінності, що спостерігаються у видаленні сірки при високих тисках, можна пояснити зменшенням або збільшенням інтенсивності колапсу кавітаційних бульбашок [40].

Тим не менш, потрібно набагато більше зусиль, щоб встановити чіткий зв'язок між тиском і температурою з точки зору інтенсивності кавітації. Підводячи підсумок, для того, щоб максимізувати загальну швидкість реакції УАОДС, необхідно враховувати в комбінації вплив реакції та ультразвукових параметрів на вихід УАОДС.

Ефективність процесу десульфурації ( $DPE = \text{УАОДС вихід} / \text{MR}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{S})$ ) можна визначити як вихід УАОДС на молярне співвідношення використаних реагентів (тобто молярне співвідношення перекису водню до сірки). Чим менше кількість НР, тим більша кількість палива використовується для видалення сірки, і чим вищий вихід УАОДС, тим вище ефективність процесу. Рис. 4, рис. 5, рис. 6. показують DPE, розраховані з використанням гетерогенних каталізаторів, гомогенних каталізаторів за відсутності РТС та гомогенних каталізаторів у присутності РТС, відповідно. Умови проведення реакцій УАОДС з гетерогенним каталізатором, гомогенним каталізатором за відсутності ПТК та гомогенним каталізатором за присутності ПТК наведені відповідно. З трьох малюнків видно, що DPE при непряму УЗД (ультразвукова ванна) здебільшого нижчі, ніж DPE при прямому УЗД. Таку

низьку ефективність процесу можна пояснити тим фактом, що інтенсивність непрямого ультразвукового випромінювання (у цьому випадку ультразвукова хвиля, що генерується датчиком, проходить спочатку через стінки контейнера для зразка, а потім через рідину) набагато нижча порівняно з інтенсивність ультразвуку при прямому контакті з рідиною за допомогою ультразвукового датчика. Крім того, в ультразвуковій ванні ультразвукова хвиля не може однаково поширюватися в усіх напрямках у кожен елемент рідини в рідині, що призводить до неоднорідного розсіювання [41].

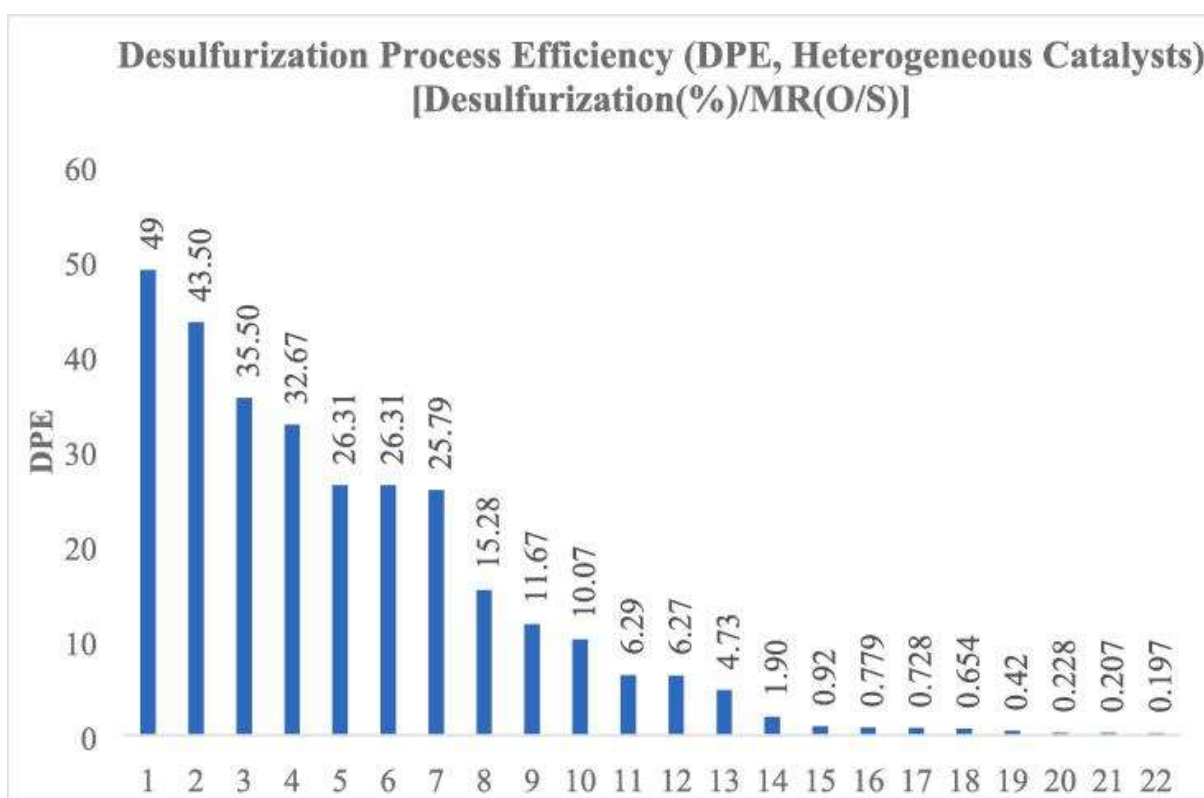


Рис. 3.2. ДПЕ в присутності гетерогенних каталізаторів. \*49, 43,50 і 35,50 - це значення ДПЕ, розраховані для ДБТ, 4,6-ДДБТ і ВТ відповідно, що стосуються довідки. \*\*Значення ДПЕ, розраховані для 4,6-ДДБТ, ДБТ і ВТ, що стосуються довідки становлять 26,31, 26,31 і 25,79 відповідно. \*\*\*10,07 і 1,90 – значення ДПЕ, розраховані для бітуму Альберти та нафтового піску, відповідно, що стосуються посилання. \*\*\*\*0,92 і 0,42 – значення ДПЕ,

розраховані для імітованого палива (2800 ppm S) і гасу (1370 ppm S), відповідно, що стосуються посилання [42].

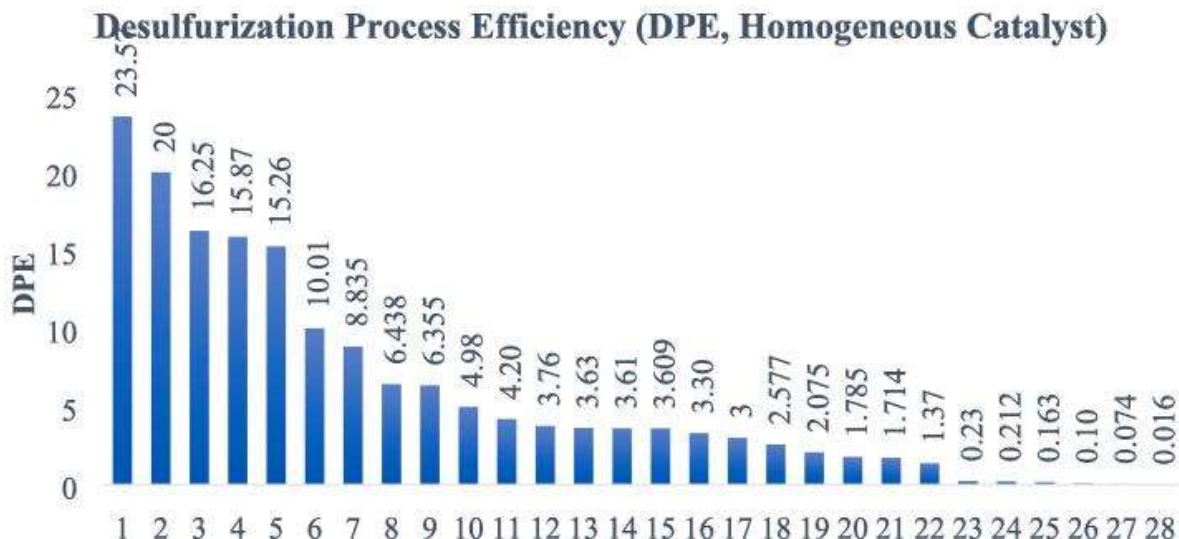


Рис. 3.3. ДПЕ з гомогенними каталізаторами за відсутності ПТК 20 і 15.26 - це значення ДПЕ, розраховані для ДБТ і реального дизельного палива, відповідно, що відносяться до еталонних.

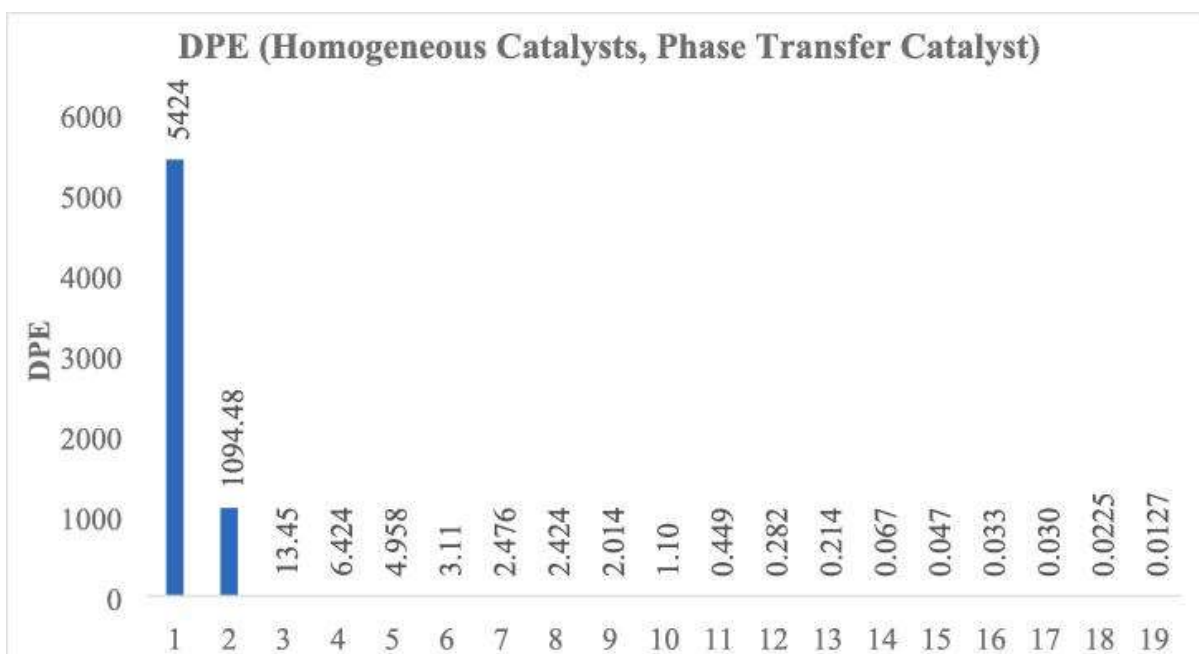


Рис. 3.4 ДПЕ з гомогенними каталізаторами в присутності РТС.

Можна побачити, що у випадку використання гетерогенних каталізаторів, DPE, як правило, вищі, ніж DPE з PTC і без нього з використанням гомогенних каталізаторів. Ці високі DPE можуть бути наслідком як адсорбції сполук сірки на поверхні каталізатора, так і окислення сполук сірки шляхом утворення активного окислювального комплексу, викликаного НР на поверхні, а також адсорбції окислених сполук сірки. Є багато переваг використання твердого каталізатора в рідині під ультразвуковим опроміненням: тверді частинки функціонують як центри зародження для утворення кавітаційних бульбашок, таким чином викликаючи подальше збільшення кількості вільних радикалів. Крім того, відбувається більше зіткнень між реагентами та каталізаторами через мікропотік і запобігає агломерації каталізаторів. Більше того, високе тепло, яке утворюється внаслідок колапсу кавітаційних бульбашок поблизу твердих каталізаторів, може поширюватися всередині каталізатора, отже, призводячи до вищої швидкості реакції, і підкреслюється, що найбільший сонохімічний ефект відбувається в макропорах діаметром  $>50$  нм. З іншого боку, занадто багато частинок каталізатора можуть послабити УЗ-хвилі, що поширюються через рідину. Тому в реакціях УАОДС необхідне оптимальне завантаження каталізатора.

Є виняток у випадку використання ферату калію в Рис. 6. Оскільки феррат калію є сильнішим окислювачем у кислому середовищі, ніж НР, а активний комплекс, що складається з ферату та оцтової кислоти, має вищу окиснювальну здатність, ніж сам ферат, DPE дуже високі.

DPE для оцтової кислоти-НР і мурашиної кислоти-НР в Рис. 5. зазвичай вищі, ніж для системи фосфорновольфрамова кислота-НР в Рис. 5., що зумовлено малим розміром молекули оцтової кислоти (прибл. 0,4 нм) і мурашиної кислоти (приблизно 0,3 нм), таким чином, алкілзаміщені ароматичні сполуки сірки не викликають стеричних перешкод. Причина того, що DPE є нижчими у разі використання системи фосфорновольфрамова кислота-НР у присутності PTC у Рис. 6. порівняно з DPE у випадку

використання гомогенних каталізаторів без РТС полягає в тому, що алкільні групи, суміжні з атомом сірки таких сполук, як 2,5-DMT, 4-МДБТ і 4,6-DDMBT у паливі, призводять до стеричних перешкод через об'ємний розмір окислювального поліоксопероксокомплексу, що складається з фосфорновольфрамової кислоти та НР. Однак, коли органічні кислоти, такі як мурашина кислота та оцтова кислота, використовуються в поєднанні з фосфорно-вольфрамовою кислотою, ДРЕ значно збільшується завдяки створенню синергічного ефекту завдяки поліоксопероксокомплексам і утвореним надкислотам. Причиною використання ПТК у випадку фосфорновольфрамової кислоти є перенесення утвореного комплексного аніону поліоксопероксо в органічну фазу, інакше ДРЕ без ПТК може бути низьким. Крім того, фосфорновольфрамова кислота розкладається, коли рН підвищується від 1 до 8,3 і, таким чином, кисле середовище є сприятливим для реакцій УАОДС. Так як фосфорновольфрамова кислота термічно стабільна до 400 °С, він може утворювати стабільні поліоксопероксокомплекси з НР, і, отже, ОДС можна виконувати при відносно вищих температурах, які нижче 100 °С, порівняно з температурами у випадку оцтової кислоти та мурашиної кислоти. Мурашина кислота і надоцтової кислоти зазнають різкого термічного розкладання, особливо при температурах 45 °С і вище.

Мурашина кислота та оцтова кислота мають здатність екстрагувати сполуки сірки, а перкислоти, утворені в результаті емульгування за допомогою УЗ-ефекту, можуть легко переходити в органічну фазу або межу органічно-водної фази. Таким чином, можна зробити висновок, що РТС не має істотного впливу на ДРЕ. У дослідженнях в Рис. 6., видно, що РТС використовується на додаток до фосфорновольфрамової кислоти. Причиною використання РТС може бути низька десульфурація, отримана за допомогою фосфорновольфрамової кислоти за відсутності РТС.

В Рис. 3.2. у дослідженні використовувався модифікований металоорганічний каркас (MOF), де було отримано DPE 49, 43,5 і 35,5%. Причиною високого DPE може бути як захоплення фосфорновольфрамової кислоти в амінофункціоналізований MOF з великою площею поверхні та об'ємом пор (отже, ароматичні сполуки сірки ефективно адсорбуються та окислюються на фосфорновольфрамовій кислоті@TMU-17-NH<sub>2</sub>), і одночасне вилучення окислених сполук сірки за допомогою ацетонітрилу. Крім того, ультразвуковий синтез, який є більш безпечним для навколишнього середовища та виконується за меншого часу реакції при кімнатній температурі, ніж сольвотермічний процес, що здійснюється при високій температурі, міг сприяти високій десульфурації, оскільки MOF, синтезовані під ультразвуком, мають, як правило, більшу площу поверхні, менший розмір частинок, вища кристалічність, більш однорідна морфологія та розподіл розмірів порівняно з отриманими звичайними методами приготування.

Конфігурація реактора також впливає на DPE. В Рис. 3.3, високий DPE 23,57 пояснюється соплом, через яке водна фаза, що складається з FA і HP, протікає в дуже малій кількості (0,71 мл хв.<sup>-1</sup>), розміщений трохи нижче кінчика ультразвукового зонда, таким чином спричиняючи збільшення видалення сірки шляхом генерації активних радикалів у цій ефективній області та більш однорідного диспергування водної фази в органічну фазу.

У ОДС замість водної фази також спробували використовувати іонні рідини. Однак їх синтез, як правило, коштує високо, і їх важко транспортувати через високу в'язкість. Крім того, оскільки для повного емульгування високов'язкої іонної рідкої фази та органічної фази потрібно більше потужності УЗО, експлуатаційні витрати зростуть через споживання електроенергії. Крім того, оскільки іонна рідина втрачає свою активність після певного циклу, її регенерація також призведе до додаткових витрат. Тому використання іонних рідин у безперервних процесах не є практичним.

У дослідженнях однією з найбільших проблем УАОДС є втрата палива під час процесу екстракції та/або адсорбції для видалення окислених сполук

сірки після окисної обробки. Під час процесів розділення інші полярні вуглеводні в паливі переходять у фазу екстрагента або адсорбуються на адсорбенті. Незважаючи на те, що в лабораторних і пілотних дослідженнях було показано, що фізико-хімічні властивості палива після процесу УАОДС змінюються в прийнятних межах відповідно до специфікацій палива для нафтових фракцій, те, як ці властивості зміняться при великомасштабному промислому виробництві, є окремою темою дослідження. Крім того, ультразвуковий зонд необхідно замінити на новий, оскільки поверхня наконечника піддається ерозії через точкову точку протягом тривалого терміну служби, інакше він стає непрацездатним.

Однією з головних причин широкого використання ГДС є те, що він має високу віддачу палива, а також дуже незначний негативний вплив на властивості палива. Крім того, гідроочищення дизеля, що складається з парафінових, ароматичних і нафтонових компонентів, насичує ароматичні сполуки в дизелі, що призводить до підвищення цетанового числа.

Після УАОДС питання усунення утворених і накопичених відходів сульфонів є екологічним питанням. Елементарна сірка, яка в основному використовується для виробництва сірчаної кислоти, можуть бути отримані реакцією  $\text{SO}_2$  з  $\text{X}_2\text{S}$  утворюється в установках ГДС після перетворення відпрацьованих сульфонів на  $\text{SO}_2$  в результаті термічного розкладання шляхом спалювання їх у високотемпературній печі, що працює при 1093–1427 °C у процесі Клауса або шляхом піролізу.

Оцінюючи економіку процесу десульфурації за допомогою моделювання Aspen Plus, було показано, що процес УАОДС є економічно неефективним для палива з високим вмістом сірки (тобто в діапазоні кількох тисяч ppmw) через високе споживання хімікатів для різкого зменшення сірки вміст палива та дуже велика кількість екстракційного розчинника, необхідного для відділення величезної кількості утворених сульфонів, тому він неконкурентоспроможний із ГДС. Таким чином, все ще необхідні детальні дослідження з урахуванням втрат палива, щоб досягти економії



коштів і високого видалення сірки в процесі УАОДС за рахунок використання невеликих кількостей реагентів, проведення реакцій при найнижчій можливій температурі за найкоротший час і використання найбільш ефективного екстракційного розчинника. в мінімально можливих розмірах.

Щоб збільшити видалення сірки на щільність споживаної потужності, а також зменшити вартість процесу, можна використовувати один безперервний сонореактор або два безперервних сонореактора в серії при низькій швидкості потоку подачі водної фази та короткому часі утримання. . При високій конверсії сонореактори безперервної дії можна з'єднати паралельно для обробки більшої кількості палива.

Десульфурацію можна збільшити шляхом додавання гетерогенних каталізаторів до сонореакторів безперервної дії, з'єднаних послідовно.

Ферат калію з набагато вищим потенціалом відновлення, ніж НР, у кислих умовах може бути активований  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{X}_2\text{ТОМУ}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  і  $\text{HCOOH}$  замість  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Для зниження вартості процесу реакції УАОДС можна проводити з використанням ферату калію в кислому середовищі за відсутності відносно дорогих ПТК.

Низькі температури в діапазоні 20–40 °С сприяють реакціям УАОДС, оскільки розкладання пермутанової та пероцтової кислоти різко збільшується вище 40 °С у випадку гомогенних каталізаторів. Щоб спостерігати зміну концентрації пероксикарбоненої кислоти з часом, реакції НР і карбоненових кислот (тобто  $\text{HCOOH}$  або  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) можна проводити за різних температур, різного часу та різних молярних співвідношень за відсутності як РТС, так і органічної фази під УЗ-опроміненням і, отже, пероксимурашиної кислоти або пероксиоцтової кислоти ( $\text{HCOOH}$  або  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) концентрацію в будь-який час  $t$  під час реакції можна легко визначити титриметричним аналізом. Зрештою, для кожної температури знаходять час, коли концентрація пероксимурашини або пероксиоцтової кислоти є максимальною. Таким чином, реакції УАОДС можна проводити в цей час,

таким чином зменшуючи вартість процесу завдяки короткому часу реакції та збільшуючи ефективність видалення сірки. Альтернативно, реакції УАОДС можна проводити при різних температурах, і, беручи аліквоту водної фази в певний час під час реакції УАОДС для кожної температури, зміну концентрації утвореної пероксикарбоксильної кислоти можна простежити за допомогою титриметричного аналізу. Отже, непряме ультразвукове застосування в реакціях УАОДС не таке ефективне, як пряме ультразвукове застосування з точки зору DPE.

## РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### 4.1. Сірка в дизельному паливі та її вплив на навколишнє середовище при згорянні

Дизельне паливо - це суміш вуглеводнів, отримана перегонкою сирої нафти. Важливі властивості, які використовуються для характеристики дизельного палива, включають цетанове число (або цетановий індекс), летючість палива, щільність, в'язкість, холодну поведінку та вміст сірки. Характеристики дизельного палива відрізняються для різних сортів палива та в різних країнах.

Сірка як змащувальні присадки використовуються для компенсації нижчої змащувальної здатності сильно гідроочищеного дизельного палива. Вони містять полярну групу, яка притягується до металевих поверхонь, що змушує добавку утворювати тонку поверхневу плівку. Плівка діє як граничне мастило, коли дві металеві поверхні вступають у контакт. Зазвичай використовуються три адитивні хімічні речовини: монокислоти, амідни та складні ефіри. Монокислоти більш ефективні, тому використовуються нижчі концентрації (від 10 до 50 ppm). Оскільки складні ефіри та амідни є менш полярними, вони вимагають вищого діапазону концентрацій від 50 до 250 частин на мільйон. Більшість дизельних палив із наднизьким вмістом сірки потребують мастильної присадки, щоб відповідати специфікаціям мастильних речовин ASTM D 975 та EN 590.

Якість європейського дизельного палива відповідає стандарту EN 590. Незважаючи на те, що ці специфікації не є обов'язковими, їх дотримуються всі постачальники палива в Європі. Починаючи з кінця 1990-х років, деякі властивості дизельного палива, включно з цетановим числом, вмістом сірки та вмістом біодизелю FAME, також підлягають екологічним нормам.

У той час як EN 590 в основному зосереджений на дорожніх застосуваннях, багато європейських держав-членів визначають те саме паливо для використання в позадорожній мобільній техніці, але з додаванням маркера або барвника з метою оподаткування. Інші країни-члени мають окремий стандарт на паливо для позашляхових мобільних додатків. Приклад останнього включає Сполучене Королівство, яке використовує BS 2869 для визначення специфікацій паливних палив для низки позадорожніх застосувань, включаючи позадорожню мобільну техніку.

У нормативній мові ЄС «газойль» — це термін, який використовується для опису широкого класу палива, включаючи дизельне паливо для дорожніх транспортних засобів, паливо для позашляхових транспортних засобів, а також інше дистилатне паливо. У класифікації газойлю паливо для дорожніх транспортних засобів (зазвичай із вмістом сірки нижче 0,05%) називають «дизельне паливо», а паливо для позадорожньої мобільної техніки (зазвичай із вмістом сірки до 0,2%) — «газ». масла, призначені для використання недорожньою мобільною технікою (включаючи судна внутрішнього плавання), сільськогосподарськими та лісогосподарськими тракторами та прогулянковими суднами».

У минулому дизельне паливо містило більшу кількість сірки. У Європейському Союзі за останні 20 років різко знизився вміст сірки в паливі. Автомобільне дизельне паливо в Європейському Союзі має певний стандарт EN 590.

Специфікації 1990-х років дозволяли максимальний вміст сірки в 2000 ppm, а на початку 21-го сторіччя після введення специфікацій Євро 3 цей вміст було зменшено до 350 ppm. Обмеження було занижено з введенням Євро 4 у 2006 році до 50 ppm (ДУВС, дизель із ультра низьким вмістом сірки). Стандартом для дизельного палива, що діє в Європі з 2009 року, є Євро 5 з максимальним вмістом 10 ppm.

<b>Стандарт викидів</b>	<b>Найпізніше</b>	<b>Вміст сірки</b>	<b>Цетанове число</b>
Немає даних	1 січня 1994 року	макс. 2000 ppm	хв. 49
Євро 2	1 січня 1996 року	макс. 500 ppm	хв. 49
Євро 3	1 січня 2001 року	макс. 350 ppm	хв. 51
Євро 4	1 січня 2006 року	макс. 50 ppm	хв. 51
Євро 5	1 січня 2009 року	макс. 10 ppm	хв. 51

У Сполучених Штатах з переходом на ДУВС починаючи з 2006 року та стаючи обов'язковими 1 червня 2010 .

Дизельний вихлопу це газоподібний вихлоп, що утворюється дизельний типа двигун внутрішнього згоряння, плюс будь-які містять частинки. Його склад може змінюватися в залежності від типу палива або норми споживання, або швидкості роботи двигуна (наприклад, на холостому ходу, на швидкості або під навантаженням), а також від того, чи встановлено двигун у дорожній машині, сільськогосподарській машині, локомотиві, морському судні, або стаціонарний генератор або інше застосування.

Вихлоп дизеля - це канцероген 1 групи, що викликає рак легенів має позитивну асоціацію рак сечового міхура. Він містить кілька речовин, які також окремо перераховані як канцерогени для людини IARC.

Існують методи зменшення оксидів азоту (NOx) і твердих часток (PM) у вихлопі. Отже, хоча дизельне паливо містить трохи більше вуглецю (2,68 кг CO<sub>2</sub>/літр), ніж бензин (2,31 кг CO<sub>2</sub>/літр), загальні викиди CO<sub>2</sub> автомобіля з дизельним двигуном, як правило, нижчі через вищу ефективність. У середньому це дорівнює приблизно 200 г CO<sub>2</sub>/км для бензину та 120 г CO<sub>2</sub>/км для дизеля.

Дизельний двигун, який працює нижче межі димності, створює видимі вихлопи – у сучасних дизельних двигунах автомобілів цього стану зазвичай уникають шляхом спалювання палива в надлишку повітря навіть при повному навантаженні.

Основними продуктами згоряння нафтового палива в повітрі є вуглекислий газ, вода і азот. Інші компоненти виникають в основному внаслідок неповного згоряння та піросинтезу. У той час як розподіл окремих компонентів сирих (необроблених) дизельних вихлопів змінюється залежно від таких факторів, як навантаження, тип двигуна тощо, у сусідній таблиці показано типовий склад. Фізичні та хімічні умови, які існують усередині будь-якого такого дизельного двигуна за будь-яких умов значно відрізняються від двигунів з іскровим запалюванням, оскільки за своєю конструкцією потужність дизельного двигуна безпосередньо контролюється подачею палива, а не керуванням повітряно-паливної суміші, як у звичайних бензинових двигунах.[9] У результаті цих відмінностей дизельні двигуни зазвичай виробляють інший набір забруднюючих речовин, ніж двигуни з іскровим приводом, відмінності, які іноді є якісними (які забруднюючі речовини є, а які ні), але частіше кількісні (скільки певних забруднюючих речовин або класи забруднюючих речовин присутні в кожному). Наприклад, дизельні двигуни виробляють одну двадцять восьму частину газу, ніж бензинові двигуни, оскільки вони спалюють паливо в надлишку повітря навіть при повному навантаженні.

Однак природа дизельних двигунів, що згорають бідні продукти, а також високі температури та тиск у процесі згорання призводять до значного виробництва  $\text{NO}_x$  (газоподібний оксиди азоту), а забруднювач повітря становить унікальну проблему щодо їх зменшення. [не перевірено в тілі] У той час як загальний вміст оксидів азоту в бензинових автомобілях зменшився приблизно на 96% завдяки застосуванню каталітичних нейтралізаторів вихлопних газів станом на 2012 рік, дизельні автомобілі все ще виробляють оксиди азоту на такому ж рівні, як і ті, що були придбані 15 років тому під час реальних випробувань; отже, дизельні автомобілі викидають приблизно в 20 разів більше оксидів азоту, ніж бензинові. Сучасні дорожні дизельні двигуни зазвичай використовують селективне каталітичне відновлення системи (SCR) для відповідності законам про викиди, як і інші методи, наприклад рециркуляція вихлопних газів (EGR) не може належним чином зменшити  $\text{NO}_x$ , щоб відповідати новішим стандартам, які застосовуються в багатьох юрисдикціях. Допоміжні дизельні системи, призначені для очищення забруднюючих речовин оксидом азоту, описані в окремому розділі нижче. Крім того, дрібні тверді частинки у вихлопних газах дизеля (наприклад, сажа, іноді видимий як непрозорий темний дим) традиційно викликає більше занепокоєння, оскільки він створює різні проблеми зі здоров'ям і рідко виробляється у значних кількостях двигуни з іскровим запалюванням. Ці особливо шкідливі тверді забруднювачі досягають свого піку, коли такі двигуни працюють без достатньої кількості кисню для повного спалювання палива; коли дизельний двигун працює на холостому ходу, кисню зазвичай достатньо для повного спалювання палива.

Потреба в кисні в двигунах, що не працюють на холостому ході, зазвичай задовольняється за допомогою турбонаддув. З точки зору викидів твердих частинок, вихлопні гази від дизельних транспортних засобів, як повідомляється, є значно більш шкідливими, ніж від бензинових транспортних засобів.

## **4.2. Використання дизелю з ультранизьким вмістом сірки(ДУВС)**

Дизель з ультранизьким вмістом сірки(ДУВС) — дизельне паливо зі значно зниженим вмістом сірки. Станом на 2006 рік майже все дизельне паливо на основі нафти, доступне в Європі та Північній Америці, відноситься до типу ДУВС. Немає єдиного стандартного набору специфікацій, і в міру того, як затверджений урядом стандарт стає дедалі суворішим, також і визначення.

Очікується, що перехід до зниження вмісту сірки дозволить застосовувати нові технології контролю викидів, які мають значно знизити викиди твердих частинок від дизельних двигунів. Ця зміна вперше відбулася в Європейському Союзі, а зараз відбувається в Північній Америці. Нові стандарти викидів, які залежать від чистішого палива, діють для автомобілів у Сполучених Штатах з модельного року 2007.

ДУВС має нижчий енергетичний вміст через інтенсивну обробку, необхідну для видалення великої кількості сірки з нафти, що призводить до зниження економії палива. Його використання вимагає більш дорогого масла.

У Європейському Союзі стандарт «Євро IV» застосовується з 2005 року, який визначає максимум 50 ppm сірки в дизельному паливі для більшості дорожніх транспортних засобів; дизельне паливо з ультранизьким вмістом сірки з максимальним вмістом сірки 10 частин на мільйон повинно бути «доступним» з 2005 року та було широко доступне з 2008 року. Остаточна ціль (їх має підтвердити Європейська комісія) 2009 року щодо остаточного зниження вмісту сірки до 10 ppm, що буде вважатися набуттям чинності паливного стандарту Євро V. Очікується, що в 2009 році дизельне паливо для більшості нешляхових застосувань також відповідатиме стандарту Euro V для палива. Існують різні винятки для певних видів використання та застосувань, більшість із яких поступово припиняється протягом кількох років. Зокрема, так звані країни-кандидати на вступ до ЄС (насамперед у Східній Європі), були надані певні тимчасові винятки, щоб



дозволити перехід. Деякі країни ЄС можуть застосовувати вищі стандарти або вимагати швидшого переходу. Наприклад, у січні 2003 року Німеччина запровадила податкову пільгу на літр «безсірчаного» палива (як бензину, так і дизельного), що містить менше 10 частин на мільйон, а середній вміст сірки в 2006 році становив 3-5 частин на мільйон. Подібні заходи були введені в більшості скандинавських країн, Бенілюксу, Ірландії та Сполученого Королівства, щоб сприяти якнайшвидшому прийняттю стандартів палива 50 ppm і 10 ppm. Починаючи з січня 2003 року, Німеччина запровадила податкову пільгу на літр «безсірчаного» палива (як бензину, так і дизельного), що містить менше 10 частин на мільйон, а середній вміст сірки в 2006 році становив 3-5 частин на мільйон. Подібні заходи були введені в більшості скандинавських країн, Бенілюксу, Ірландії та Сполученого Королівства, щоб сприяти якнайшвидшому прийняттю стандартів палива 50 ppm і 10 ppm. Починаючи з січня 2003 року, Німеччина запровадила податкову пільгу на літр «безсірчаного» палива (як бензину, так і дизельного), що містить менше 10 частин на мільйон, а середній вміст сірки в 2006 році становив 3-5 частин на мільйон. Подібні заходи були введені в більшості скандинавських країн, Бенілюксу, Ірландії та Сполученого Королівства, щоб сприяти якнайшвидшому прийняттю стандартів палива 50 ppm і 10 ppm.

### 4.3. ВИСНОВКИ до розділу 4

1. Наявність сполук сульфуру в паливі являє собою значну небезпеку для функціонування частин двигуна дизельних автомобілів.

2. Одночасно вихлоп дизельного мотору паливо якого містить сполуки сірки викидає в повітря газ  $\text{SO}_2$  який надзвичайно шкідливий для роботи легень людини.

3. Викиди  $\text{SO}_2$  приводять к акумуляції в Атмосфері великої кількості прекурсору сірчаної кислоти  $\text{SO}_3$  наявність якої є передумовою появи дуже небезпечного екологічного явища - кислотних дощів

4. Спроби знизити вміст сульфуру в дизельному паливі, яке є метою даної магістерської роботи можуть привітатись всім екологічним товариством.

## РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

### 5.1. Вступ

Визначення охорони праці зосереджено навколо запобігання травмам і захворюванням на виробництві. Основною частиною успішної програми є визначення потенційних ризиків до того, як станеться захворювання чи травма. Індустрія є поєднанням профілактичних і реагуючих дій. Найкращий спосіб визначення охорони праці полягає в наступних цілях:

- Заохочувати безпечніші методи роботи для запобігання нещасним випадкам і хворобам.
- Слідкувати за загальним станом здоров'я на робочому місці та звужувати потенційні сфери для покращення захисту праці.
- Підтримувати працівників, які отримали травми та захворювання, при поверненні на робоче місце.

Як видно з визначення охорони праці та безпеки, ця галузь охоплює широкий спектр функцій з тією самою метою: створення безпечного та сприятливого середовища для працівників.

### 5.2. Аналіз умови праці

#### 5.2.1. Організація робочого місця.

Приміщення або будівля, що використовується під лабораторію, на нашому прикладі розташовується на 1 поверсі 2-х поверхової будівлі, розміри якої складають:  $l_1=12$  м;  $l_2=8$  м;  $h=3,2$  м;  $S=96$  м<sup>2</sup>;  $V=307$  м<sup>3</sup>. Відповідно затверджених норм на кожного працівника:  $h_{\text{мін}} - 3,2$  м;  $S_{\text{мін}} - 4,5$  м<sup>2</sup>;  $V_{\text{мін}} - 15$  м<sup>3</sup>.

Розглядаючи мінімальну площу приміщення необхідну на 4 людини, необхідна площа становить 24 м<sup>2</sup>, яка відповідає зазначеним вимогам. Мінімальна площа на 4 людини має становити не менше ніж 60 м<sup>2</sup>

Також, має бути рівна, зручна для очищення та зроблена з матеріалів, витривалих до кислот, розчинників, та інших агресивних речовин. Стіни обов'язково мають бути вогнетривкі. Лабораторія має бути обладнаною столами для експериментів з полицями (1,8- 2,7 м, на кожного людину). Робочі місця повинні мати інструкція з пожежною безпеки та охорони праці.

## **5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих факторів.**

У виконанні роботи є такі фактори:

- ультразвук;
- параметри повітря робочої зони;
- небезпека електричного струму;
- підвищена пожежна небезпека.

### **5.2.3.1 Ультразвук**

Використання ультразвуку в промисловості при потужному випромінюванні завдає шкоди здоров'ю. Безпосередній контакт ультразвуку нижчих частот має певний вплив на організм, тим самим може викликати підвищення температури, відчуття свербіжжю або поколювання і як наслідок - тимчасове оніміння опроміненої частини тіла. Вплив ультразвуку на організм людини залежить від тривалості та інтенсивності випромінювання

Згідно з «Санітарними нормами і правилами при роботі на ультразвукових установках», рівень безпечного контактного впливу встановлюється на рівні 110 кГц.

### **5.2.3.2 Параметри повітря робочої зони.**

Фактори мікроклімату виробничих зон створюють умови, на основі яких можна виділити такі види параметрів виробничих зон, а саме мікроклімату:

- нагрівний — основні цехи чорної та кольорової металургії, ливарні, ковальські, термічні цехи машинобудівного виробництва;
- охолоджувальний — будівельні та монтажні роботи на відкритому повітрі, відкрите добування корисних копалин, лісорозробки взимку, холодильні цехи;
- інтермітувальний (перемінно-охолоджувальний та перемінно-нагрівний) — доменне виробництво взимку, ливарні цехи;
- помірний (сприятливий) — цехи холодної обробки металів у машинобудуванні, складання та монтаж апаратури.

Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) працівників в залежності від призначення, поділяються на такі класи: захист органів дихання, ізолюючі

костюми, спец. захисний одяг, спеціальне взуття, засоби для захисту рук, засоби захисту обличчя, очей та голови тощо.

Ефективність застосування цих засобів залежить від правильності експлуатації та їх доречного підбору. Необхідно враховувати певні умови виробництва, вид та тривалість впливу шкідливих чинників.

### **5.2.3.3 Небезпека електричного струму**

На робочих місцях зазвичай номінально подається напруга 230 вольт (однофазна) і 400 вольт (3 фазна), хоча деякі великі робочі місця отримують електроенергію з вищою напругою живлення. Інформація, наведена нижче, стосується робочих місць із джерелами живлення 230 та 400 вольт.

Основні небезпеки електрики:

- контакт з струмоведучими частинами, що спричиняє ураження струмом та опіки
- несправності, які можуть спричинити пожежу;
- пожежа або вибух, де електрика може бути джерелом займання в потенційно легкозаймистій або вибухонебезпечній атмосфері, напр. в кабіні для фарби. (більш детально це розглядається в нашому розділі АТЕХ

Ризик отримання травм від електрики тісно пов'язаний з тим, де та як вона використовується, і існує більший ризик у вологих та/або сирих умовах.

## **5.3. Пожежна безпека**

Приміщення хімічних лабораторій, їх улаштування, обладнання і планування повинні відповідати вимогам будівельних норм і правил, санітарних норм, вказівок по будівельному проектуванню підприємств, будівель і споруд хімічної промисловості.

Кожен працівник хімічної лабораторії повинен знати розташування первинних засобів пожежогасіння та вміти користуватися ними, бути ознайомлений з основними вимогами виробничої та особистої гігієни,

правилами надання першої медичної допомоги. Хімічна лабораторія, в якій проводили експеримент оснащена вогнегасником, та контейнером з піском. Встановлено пожежну сигналізацію у вигляді детектора диму.

Приміщення даної лабораторії можна віднести до категорії Б (класифікації приміщень з вибухопожежної та пожежної небезпеки). Вибухонебезпечне середовище лабораторії відноситься до вибухонебезпечної зони класу 2.

Територія будівлі навчального закладу повинна постійно утримуватись у чистоті, після закінчення роботи ретельно очищатися від матеріалу, відходів та пального (сміття).

Куріння у приміщеннях та на території забороняється. Курити дозволяється лише у спеціально відведених місцях, забезпечені засобами пожежогасіння, урнами.

Під час проектування та будівництва лабораторії для безпечної евакуації людей у разі виникнення пожежі передбачено один евакуаційний вихід. Ширина коридорів дозволяє забезпечити мінімальний час, за який можна проникнути до приміщення лабораторії та безпечного шляху людей до виходу з приміщення. У приміщенні лабораторії встановлена пожежна та охоронна сигналізація. Під час гасіння пожежі насамперед необхідно вимкнути тумблер електроживлення, зупинити роботу системи вентиляції. Для ліквідації невеликих джерел пожежі на самому початку її виникнення, до прибуття пожежної бригади, застосовуються первинні засоби гасіння пожежі, такі як ручні вогнегасники ОУ-8, та ОУ-5, а також пісок – все обов'язково розміщується у лабораторії.

#### **5.4. Розрахунок надлишкового тиску вибуху для горючих газів, парів легкозаймистих та горючих рідин**

1.1. Надмірний тиск вибуху  $\Delta P$  для індивідуальних горючих речовин, щоскладаються з атомів С, Н, О, N, Cl, Br, I, F, визначається за формулою:

$$\Delta P = (P_{\max} - P_o) \frac{mz}{V_{св} \rho_{г,л}} \cdot \frac{100}{C_{ст}} \cdot \frac{1}{K_n}, \quad (1)$$

де  $P_{\max}$  —максимальний тиск вибуху стехіометричної газоповітряної або пароповітряної суміші в замкнутому об'ємі, яке визначається

експериментально або за довідковими даними. При відсутності даних допускається приймати  $P_{\max}$  рівним 900 кПа;

$P_0$ —початковий тиск, кПа (допускається приймати рівним 101 кПа);

$m$ — маса горючого газу (ГГ) або парів легкозаймистих (ЛЗР) і горючих рідин (ГР), що вийшли в результаті розрахункової аварії в приміщенні; обчислюється для ГГ за формулою (5), а для парів ЛЗР і ГР за формулою (10), кг;

$z$ —коефіцієнт участі пального у вибуху, який може бути розрахований на основі характеру розподілу газів і парів в об'ємі приміщення. Допускається приймати значення  $z$  по табл. 1;

$V_{\text{св}}$ — вільний об'єм приміщення,  $\text{м}^3$ ;

$P_{r,n}$ — щільність пари або газу,  $\text{кгм}^3$ ;

$C_{\text{см}}$ —стехіометрична концентрація ГГ або парів ЛЗР та ГР, % (об.), яка обчислюється за формулою:

$$C_{\text{см}} = \frac{100}{1 + 4,84\beta}, \quad (2)$$

де  $\beta = n_c + \frac{n_n - n_x}{4} - \frac{n_o}{2}$  — стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції згоряння;

$n_c, n_n, n_o, n_x$ , — число атомів С, Н, О і галоїдів в молекулі пального;

$K_H$ —коефіцієнт, що враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння.

Таблиця 1

Вид горючої речовини	Значення
Горючі гази	0,5
Легкозаймисті та горючі рідини, нагріті до температури спалаху і вище	0,3
Легкозаймисті та горючі рідини, нагріті нижче температури спалаху, при наявності можливості утворення аерозолію	0,3
Легкозаймисті та горючі рідини, нагріті нижче температури вспишки, при відсутності можливості утворення аерозолів	0

1.2. Розрахунок  $\Delta P$  для індивідуальних речовин, а також для сумішей може бути виконаний за формулою:

$$\Delta P = \frac{m H_m P_o z}{V_{св} \rho_z C_p T_o K_n} \cdot \frac{1}{K_n}, \quad (3)$$

де  $H_m$ —теплота згоряння, Дж · кг<sup>-1</sup>;

$\rho_z$ — щільність повітря до вибуху при початковій температурі  $T_o$ , кг · м<sup>-3</sup>;

$C_p$ — теплоємність повітря, Дж · кг<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> (допускається приймати

$1,01 \cdot 10^3$  Дж · кг<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>);

$T_o$ — початкова температура повітря, К.

1.3. У разі звернення в приміщенні горючих газів, легкозаймистих або горючих рідин при визначенні значення маси  $m$ , що входить у формулу (1), допускається враховувати роботу аварійної вентиляції, якщо вона забезпечена резервними вентиляторами, автоматичним пуском при перевищенні гранично допустимої вибухобезпечної концентрації і електропостачанням за першою категорією надійності (ПУЕ), за умови



розташування пристроїв для видалення повітря з приміщення в безпосередній близькості від місця можливої розрахункової аварії.

При цьому масу  $m$  горючих газів або парів легкозаймистих, або горючих рідин, нагрітих до температури спалаху і вище, які потрапили в об'єм приміщення, слід розділити на коефіцієнт  $K$ , який визначається формулою:

$$K = A \cdot T + 1, \quad (4)$$

де  $A$  — кратність повітрообміну, що створюється аварійною вентиляцією,  $\text{с}^{-1}$ ;

$T$  — тривалість надходження горючих газів і парів легкозаймистих і горючих рідин до об'єму приміщення,  $\text{с}$ .

1.5. Маса  $m$  (кг) надійшовши в приміщення при розрахунковій аварії газу визначається за формулою:

$$m = (V_a + V_T) \rho_r, \quad (5)$$

де  $V_a$ —обсяг газу, що вийшов з апарата,  $\text{м}^3$ ;

$V_T$ —обсяг газу, що вийшов з трубопроводів,  $\text{м}^3$ .

При цьому:

$$V_a = 0,01 P_1 \cdot V, \quad (6)$$

де  $P_1$  — тиск апарата,  $\text{кПа}$ ;

$V$ — об'єм апарата,  $\text{м}^3$ .

$$V_T = V_{1T} + V_{2T}, \quad (7)$$

де  $V_{1T}$ — обсяг газу, що вийшов із трубопроводу до його відключення,  $\text{м}^3$ ;

$V_{2T}$ — обсяг газу, що вийшов із трубопроводу після його відключення,  $\text{м}^3$ ;

$$V_{1T} = qT, \quad (8)$$

$q$  — витрати газу, які в залежності від тиску втрубопроводі, його діаметра, температури газового середовища,  $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$T$  — час, що визначається по п 3.2,  $\text{с}$ ;

$$V_{2T} = 0,01 \pi P_2 (r^2_1 L_1 + r^2_2 L_2 + \dots + r^2_n L_n) \quad (9)$$

$P_2$ — максимальний тиск у трубопроводі за технологічним регламентом,  $\text{кПа}$ ;

$r$  — внутрішній радіус трубопроводів,  $\text{м}$ ;

$L$ — довжина трубопроводів від аварійного апарату до засувки, м.

1.6. Маса парів рідини  $m$ , що надійшли в приміщення при наявності декількох джерел випаровування (поверхня розлитої рідини, відкриті ємності і т. д.), визначається з виразу:

$$m = m_p + m_{емк.} + m_{св.окр.}, \quad (10)$$

де  $m_p$ — маса рідини, що випарувалася з поверхні розливу, кг;

$m_{емк.}$ — маса рідини, що випарувалася з поверхонь відкритих ємностей, кг;

$m_{св.окр.}$  — маса рідини, що випарувалася з поверхонь, на які нанесено застосований склад, кг.

При цьому кожне з доданків у формулі (10) визначається за формулою:

$$m = WF_n T, \quad (11)$$

де  $W$  — інтенсивність випаровування,  $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ;

$F_n$  - площа випаровування,  $\text{м}^2$ .

Якщо аварійна ситуація пов'язана з можливим надходженням рідини в розпиленому стані, то вона повинна бути врахована у формулі (10) шляхом введення додаткової складової, що враховує загальну масу рідини від пристроїв, що розпилюють, виходячи з тривалості їх робіт.

$$W = 10^{-6} \lambda \sqrt{MP_n}, \quad (12)$$

де  $\lambda$  — коефіцієнт, що приймається в залежності від швидкості і температури повітряного потоку над поверхнею випаровування;

$M$  — молекулярна маса;

$P_n$ — тиск насиченої пари при розрахунковій температурі рідини, що визначається за довідковими даними, кПа.

## **ВИСНОВКИ до розділу 5**

1. Безпечне робоче місце не тільки захищає працівників від травм і захворювань, воно також може знизити витрати на травми/хвороби, зменшити прогули та плинність кадрів, підвищити продуктивність і якість, а також підвищити моральний дух працівників.
2. Надана інформація стосовно пожежної безпеки в хімічній лабораторії
3. Наведено розрахунок надлишкового тиску вибуху для горючих газів, парів легкозаймистих та горючих рідин.

## ВИСНОВКИ

1. Були проведені експерименти для дослідження ефективності ультразвукової окисної десульфурації модельного дизельного палива та визначення оптимальних умов експлуатації, зокрема тих, які мають значний вплив на продуктивність процесу.
2. Відповідно до отриманих результатів використання пероксиду водню/оцтової кислоти показало високу селективність та ефективність десульфурації щодо ДБТ у модельному дизельному паливі.
3. Експериментальні результати процесу UAOD за досліджуваних робочих умов показали, що при робочій температурі 70 -С та амплітуді ультразвуку 80% модельні дизельні палива з концентрацією сірки до 3976,86 ppm можуть бути ефективно окислені та досягнута оптимальна конверсія ДБТ.
4. Подальша екстракція під час процесу UAOD призвела до збільшення видалення сірки до 98,35%. За оптимізованих умов у реакторі періодичної дії на 70 мл використання УЗ було ефективним для десульфурації модельного дизельного палива, а процес окисної десульфурації за допомогою ультразвуку було виявлено як потенційну альтернативу звичайним методам видалення сірки.

## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Speight JG. Handbook of petroleum product analysis. New Jersey: John Wiley and Sons; 2002.
- [2] Collins FM, Lucy AR, Sharp C. Oxidative desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *J Mol Catal A: Chem* 1997;117:397–403.
- [3] US EPA. Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements; 2000.
- [4] Breyse M, Diega-Mariadassou G, Pessayre S, Geantet G, Vrinet M, Lemaire M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catal Today* 2003;84:129–38.
- [5] Zannikos F, Lois E, Stournas S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Process Technol* 1995;42:35–45.
- [6] Babich IV, Moulijn JA. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 2003;82:607–31.
- [7] Mei H, Mei B, Yen TF. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel* 2003;82:405–14.
- [8] Ali MF, Al-Malki A, El-Ali B, Martinie G, Siddiqui MN. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel* 2006;85:1354–63.
- [9] Te M, Fairbridge C, Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Appl Catal A* 2001;219:267–80.
- [10] Attar A, Corcoran WH. Desulfurization of organic sulfur-compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1978;17:102  
F.A. Duarte et al. / *Fuel* 90 (2011) 2158–2164 2163
- [11] Houalla M, Broderick DH, Sapre AV, Nag NK, De Beer VHJ, Gates DC, et al. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co–Mo gamma–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Catal* 1980;61:523–7.
- [12] Ma XL, Sakanishi K, Isoda T, Mochida I. Quantum-chemical calculation on the desulfurization reactivities of heterocyclic sulfur-compounds. *Energy Fuels* 1995;9:33–7.
- [13] Ma XL, Sakanishi K, Mochida I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil. *Ind Eng Chem Res* 1996;35:2487–94.
- [14] Van Looij F, Van der Laan P, Stork WHJ, Dinamillo DJ, Swain J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Appl Catal A* 1998;170:1–12.
- [15] Vradman L, Landau MV, Herskowitz M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed. *Catal Today* 1999;48:41–8.

- [16] Guia J, Liua D, Suna Z, Liua D, Min D, Song B, et al. Deep oxidative desulfurization with task-specific ionic liquids: an experimental and computational study. *J Mol Catal A: Chem* 2010;331:64–70.
- [17] Farag H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity. *J Mol Catal A* 2010;348:219–26.
- [18] Rappas AS. Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels. US patent 6402,940:2002.
- [19] Matsuzawa S, Tanak J, Sato S, Takashi I. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO<sub>2</sub>: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation. *J Photochem Photobiol A* 2002;149:183–9.
- [20] Wan M, Yen T. Enhancement of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process. *Appl Catal A* 2007;319:237–45.
- [21] Rao TV, Sain B, Kafola S, Nautiyal BR, Sharma YK, Nanoti SM, et al. Oxidative desulfurization of ГДC diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system. *Energy Fuels* 2007;21:3420–4.
- [22] Zaykinaa RF, Zaykina YA, Yagudinb SG, Fahrudinov IM. Specific approaches to radiation processing of high-sulfuric oil. *Radiat Phys Chem* 2004;71:465–8.
- [23] Tam PS, Kittrell JR, Eldridge JW. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield. *Ind Eng Chem Res* 1990;29:321–4.
- [24] Deshpande A, Bassi A, Prakash A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel–acetonitrile system. *Energy Fuels* 2005;19:28–34.
- [25] Yazu K, Yamamoto Y, Furuya T, Miki K, Ukegawa K. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil. *Energy Fuels* 2001;15:1535–6.
- [26] Ramirez-Verduzco LF, Torres-Garcia E, Gomez-Quintana R, Gonzalez-Pena V, Murrieta Guevara F. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catal Today* 2004;98:289–94.
- [27] Grobas J, Bolivar C, Scott C. Hydrodesulfurization of benzothiophene and hydrogenation of cyclohexene, biphenyl, and quinoline, assisted by ultrasound, using formic acid as hydrogen precursor. *Energy Fuels* 2007;21:19–22.
- [28] Ukkirapandian V, Sadasivam V, Sivasankar B. Oxidation of dibenzothiophene and desulphurization of diesel. *Pet Sci Technol* 2008;73:423–35.

- [29] Al-Shahrani F, Xiao T, Llewellyn SA, Barri S, Jiang Z, Shi H, et al. Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst. *Appl Catal B* 2007;73:311–6.
- [30] Ramirez-Verduzco LF, Murrieta-Guevara F, Garcia-Gutiérrez JL, Martin-Castacyn RS, Martinez-Guerrero MC, Montiel-Pacheco MC, et al. Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process. *Pet Sci Technol* 2004;22:129–39.
- [31] De Filippis P, Scarcella M. Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes. *Energy Fuels* 2003;17:1452–5.
- [32] Mello PA, Duarte FA, Nunes MAG, Alencar MS, Moreira EM, Korn M, et al. Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock. *Ultrason Sonochem* 2009;16:732–6.
- [33] Suslick K, Didenko Y, Fang M, Hyeon T, Kolbeck K, McNamara W, et al. Acoustic cavitation and its consequences. *Philos Trans Roy Soc A* 1999;357:335–53.
- [34] Suslick K. Sonochemistry. *Science* 1990;247:1439–45.
- [35] Gopinath R, Dalai A, Adjaye J. Effects of ultrasound treatment on the upgradation of heavy gas oil. *Energy Fuels* 2006;20:271–7.
- [36] Cravotto G, Cintas P. Forcing and controlling chemical reactions with ultrasound. *Angew Chem Int Ed* 2007;46:5476–8.
- [37] Annual Book of ASTM Standards. ASTM standard D 5453-06. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. West Conshohocken; 2006.
- [38] Mello PA, Giesbrecht CK, Alencar MS, Moreira EM, Paniz JGN, Dressler VL, et al. Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave induced combustion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal Lett* 2008;41:1623–32.
- [39] Annual Book of ASTM Standards. ASTM standard D 7042-04. Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by Stabinger viscometer and the calculation of kinematic viscosity. West Conshohocken; 2004.
- [40] Caero LC, Navarro JF, Gutiérrez-Alejandre A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process. *Catal Today* 2006;116:562–8.
- [41] Jia Y, Li G, Ning G, Jin C. The effect of N-containing compounds on oxidative desulfurization of liquid fuel. *Catal Today* 2009;140:192–6.

[42] Haw K-G, Bakar WA, Ali R, Chong JF, Kadir AAA. Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized activated carbon in a biphasic diesel–acetonitrile system. *Fuel Process Technol*

[43] А. Д. Кустовська, С.В. Іванов, О.І. Косенко, Альтернативні палива, К.: НАУ.2007.

[44] О.М. Заславський, А. Д. Кустовська Покращення екологічних характеристик автомобільних палив шляхом вилучення сірковмісних сполук природними сорбентами *Екологічна безпека*, 2009, Випуск 3, 64-67