

KOKKUVÕTE

Lõputöö „Väävliühendite vähendamine põlevkiviõlis“ on koostatud projekti LEVEE20069 raames. Lõputöö autoriks on Grete Glaase ning juhendajateks Heidi Lees ja Oliver Järvik.

Eesti kukersiitsest põlevkivist saab pürolüüsi teel edukalt toota põlevkiviõli, mida kasutatakse keemiatööstuses, tööstuslike ahjude kütusena ning laevakütuste lisandina. Tänapäeval rakendatakse Eesti tööstuses põlevkiviõli tootmiseks enamasti tahke soojuskandja meetodit, millele on iseloomulik põlevkivi ja kuuma tuha segunemine 500 °C juures. Selle toimel laguneb põlevkivi orgaaniline osa õliaurudeks ja uttegaasiks.

Põlevkiviõli sisaldab põhiliselt erinevad süsivesinikke. Kukersiidist toodetud õlile on iseloomulik kõrge hapnikusisaldus ja madal väävlisisaldus. Õli kõrge hapnikusisaldus on tingitud mitmetest fenoolsetest ühenditest. Algsest põlevkivi väävlisisaldusest alla kümnendiku siirdub põhiliselt alküleeritud tiofeenidena põlevkiviõli koostisesse.

Järjest rangemate regulatsioonidega piiratakse kütuste väävlisisaldust, näiteks sätestas hiljutine regulatsioonimuudatus, et alates 2020. aastast ei tohi väävlisisaldus laevakütustes ületada 0,5%. Seetõttu on hakatud tähelepanu pöörama ka põlevkiviõlis väävli kontsentratsiooni vähendamise meetoditele.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida põlevkiviõli väävlisisalduse vähendamist metallioksiide mõjul. Tahke soojuskandja meetodil töötavas katsereaktoris toodetud põlevkiviõlide elementanalüüsi tulemusel selgus, et õlide väävlisisaldus langes oksiididega töötlemisel keskmiselt 21%. Suurim väävlisisalduse langus oli 39%. Üldjoontes olid õliproovid siiski sarnase elementkoostisega.

Õliproovide üldise keemilise koostise iseloomustamisel gaaskromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) meetodil leiti, et erinevate oksiididega töötlus ei muutnud märkimisväärselt õlide koostist. Põlevkiviõli koosnes suuremas osas süsivesinikest, enamikus erinevatest alkeenidest, areenidest ja tsükloalkeenidest. Hapnikuühenditest olid ülekaalus fenoolid ja ketoonid ning kõik tuvastatud väävliühendid olid tiofeenid.

Gaaskromatograafi ja väävliselektiivse leekfotomeetrilise detektori abil määratud kaheksast põhilisest tiofeenist olid suurima sisaldusega 2-metüültiofeen ja 2-etüültiofeen. Lisaks analüüsiti massispektromeetri abil identifitseerimata piike ning leiti, et proovis leidis nii kergemaid tioole ja sulfiide kui ka raskemaid erinevalt alküleeritud tiofeene, bensotiofeene ja muid polütsükliisi väävliühendeid. Võrreldes tühikatsega selgus, et oksiididel oli suhteliselt väike mõju tiofeenide vähendamisele.

Tulevikus saaks kirjanduse alusel uurida muid väävlivähendamise tehnoloogiaid või rakendada käesolevas töös uuritud oksiidide asemel teisi okside, metalle või nende sooli.

CONCLUSION

This thesis „Reduction of Sulfur Content in Shale Oil“ was written within project LEVEE20069. Author of the thesis was Grete Glaese and supervisors were Heidi Lees and Oliver Järvik.

Estonian kukersite oil shale can be upgraded through pyrolysis into shale oil, which is used as a raw material in the chemical industry, as a boiler and industrial furnace fuel, and marine fuel additive. Most commercial operations in Estonia utilize a solid heat carrier method, which uses hot oil shale ash at around 500°C as the heat carrier. During pyrolysis the organic matter in oil shale is converted into gas and oil vapours.

Shale oil is composed mostly of hydrocarbons. Shale oil from kukersite is known for its high oxygen and low sulfur content. The high oxygen content is due to different phenolic compounds. Less than 10% of oil shale's initial sulfur content is transferred into shale oil. Most of the sulfur content is present as alkylated thiophenes in lighter fractions.

Ever tightening limits on the sulfur content of fuels raises the need for new and innovative desulfurization technologies, as is also the case in the shale oil industry. Since 2020 the limit for sulfur content in fuel oil used on board ships is decreased to 0.5%.

The main purpose of this master's thesis was to study the effect of different oxides on the sulfur content of shale oils. Experiments were carried out on the laboratory retorting unit, based on a solid heat carrier method. From the elemental analysis it was found that the sulfur content in oxide treated shale oil is on average 21% lower. The sulfur content was reduced up to 39%. In general, all oil samples had a similar elemental composition.

An overview of shale oils' chemical composition was obtained with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Treatment with different oxides did not change the composition of oils significantly. The main classes of compounds were hydrocarbons, which included alkenes, aromatic, and cyclic compounds. Most of the oxygen was in phenolic and ketonic compounds. All sulfur compounds were identified as different alkylated thiophenes.

Quantification of eight thiophenes was carried out using gas chromatography and a sulfur selective flame photometric detector. In all samples, 2-methylthiophene and 2-ethylthiophene displayed the highest concentrations. Besides the main compounds, other sulfur peaks were investigated. Other compounds present in the shale oil sample were low molar mass thiols and organic sulphides, and heavier alkylated thiophenes, benzothiophenes, and polycyclic sulfur compounds. GC analysis showed that the treatment with oxides had a little effect on the sulfur content of shale oil.

In the future, other sulfur reduction technologies could be researched. Based on a literature review, other oxides, metals, or their salts could be used.