

Robert Joskić, Dunja Margeta, Katica Sertić-Bionda

ISSN 0350-350X

GOMABN 53, 1, 2-10

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA MODELNOG DIZELSKOG GORIVA VODIKOVIM PEROKSIDOM

Sažetak

Poboljšanje kvalitete motornih goriva s obzirom na ekološke karakteristike kontinuirano je usmjereno prema smanjenju sadržaja sumpora, što je moguće postići različitim postupcima desulfurizacije. U tom smislu, razvijen je proces oksidacijske desulfurizacije kao alternativa ili dodatak postojećem procesu hidrodesulfurizacije (HDS).

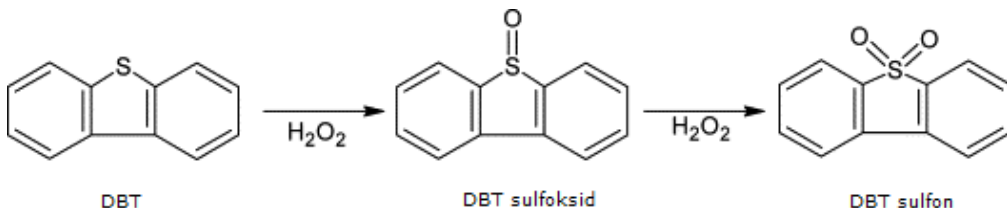
U ovom radu proučavan je utjecaj temperature reakcije, brzine miješanja i vremena oksidacije na proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) modelnog dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid / octena kiselina. Ispitivanja su provedena u kotlastom reaktoru volumena 70 ml, u temperaturnom rasponu 20-90 °C, pri brzini miješanja od 300-700 o/min i vremenu reakcije do 150 minuta. Dobiveni rezultati ukazuju na povećanje stvaranja sulfona pri višim temperaturama i većoj brzini miješanja.

Nakon procesa oksidacije provedena je ekstrakcija rafinantne faze dimetilformamidom, te su istraženi utjecaji procesnih parametara; omjera otapalo/rafinat, brzine vrtnje miješala i temperature. Analiza sumporovih spojeva nakon procesa oksidacijske desulfurizacije provedena je metodom plinske kromatografije.

1. Uvod

Temeljna zadaća naftne industrije je proizvodnja ekološki prihvatljivih goriva zahtijevanih karakteristika, posebice niskog sadržaja sumpora, koji je u dizelskom gorivu od 2005. godine ograničen na manje od 10 µg/g u Europi i na manje od 15 µg/g u SAD-u². Hidrodesulfurizacija je trenutačno najučinkovitiji proces za uklanjanje sumporovih spojeva³, unatoč nedostacima, kao što su značajna potrošnja vodika, oštri radni uvjeti pri dubokoj desulfurizaciji, poput visokih temperatura i tlakova te uporaba katalizatora visoke aktivnosti i reaktora posebne izvedbe. Također konvencionalan proces hidrodesulfurizacije učinkovit je za uklanjanje merkaptana, tioetera, sulfida i disulfida, ali znatno manje za uklanjanje tiofenskih spojeva sumpora (benzotiofena, dibenzotiofena, 4,6 dimetildibenzotiofena)⁴. U literaturi se može naći pregled mnogih alternativnih procesa desulfurizacije među kojima je i proces oksidacijske desulfurizacije^{1,4}.

Oksidacijska desulfurizacija (ODS) je proces u kojem se sumporovi spojevi poput dibenzotiofena (DBT) oksidiraju uz odgovarajuće oksidanse do sulfoksida i sulfona:



Nastali sulfonski spojevi se zatim uklanjaju u drugom koraku procesa kako bi se dobili produkti s izrazito niskim sadržajem sumpora, što se obično provodi procesima ekstrakcije ili adsorpcije^{4,5}.

Tablica 1: Literaturni pregled procesa oksidacijske desulfurizacije s različitim oksidacijskim sredstvima, katalizatorima i procesnim uvjetima^{3,7}

Autor	Modelna otopina	Oksidacijsko sredstvo	Katalizator	Separacija	Radni uvjeti		
					T/°C	t/min	X/%
Zannikos et al.	Plinsko ulje	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	ekstrakcija	90	30	90
L. Zhi-Feng et al.	Dizelsko gorivo	H ₂ O ₂	(CH ₃ CO) ₂ O	ekstrakcija	80	120	95
Y. Xiuqing et al.	Lako plinsko ulje	H ₂ O ₂	HCOOH	/	60	40	96
British Petroleum	Dizelsko gorivo	H ₂ O ₂	Volframo- fosforna kiselina	/	/	/	/
G. Gutierrez et al.	Dizelsko gorivo	H ₂ O ₂	Mo/γ-Al ₂ O ₃	/	60	/	97
Kong et al.	Benzin	H ₂ O ₂	Ag/TS-1 (0,06 mas.%)	/	/	240	86
Lyondell Chemicals	Dizelsko gorivo	TBHP	/	ekstrakcija	/	/	/
Unipure	Dizelsko gorivo	H ₂ O ₂	HCOOH	adsorpcija	<120	/	98
SulphCo Inc.	Dizelsko gorivo	H ₂ O ₂	Volframo-fosforna kiselina	/	80	1	80-98

Osim sposobnosti pretvaranja (oksidiranja) tiofenskih spojeva u sulfokside i sulfone, ODS proces ima i neke druge prednosti u odnosu na klasični HDS. To su blagi reakcijski uvjeti, atmosferski tlak i temperatura do 100 °C, uz veću reaktivnost aromatskih spojeva i činjenicu da se u ovim procesima ne koristi vodik⁵.

Nedostatci ODS procesa uglavnom su vezani uz probleme obrade nastalog sulfonskog otpada, porast u troškovima procesa s porastom sadržaja sumpora u sirovini radi veće potrošnje oksidansa, kao i gubitak prinosa desulfuriziranog goriva kada se kao separacijski proces primjenjuje ekstrakcija⁵.

U posljednje vrijeme intenzivno se istražuju različiti ODS sustavi katalizator/oksidans (tablica 1)³, kao i mogućnost primjene ultrazvuka u cilju povećanja brzine reakcije i ukupne izmješanosti reakcijskog sustava⁶.

Svrha rada je utvrditi učinkovitost procesa oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva. U tom smislu istraženi su utjecaji procesnih parametara oksidacije; temperature, brzine miješanja i vremena reakcije na konverziju dibenzotiofena, kao i utjecaji parametara ekstrakcije nastale rafinatne faze; temperature, brzine miješanja i omjera otapalo/rafinat na učinkovitost procesa.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

Ekperimenti su provedeni s modelnim dizelskim gorivom sastava (u mas. %): dibenzotiofen (2,5 %), n-heptan (39 %), n-dodekan (29 %), n-heksadekan (29,5 %).

Korišteno oksidacijsko sredstvo je vodikov peroksid (30 %), a katalizator je octena kiselina (99,8 %).

2.2. Aparatura

Glavni dijelovi aparature su stakleni reaktor volumena 70 mL, turbinsko miješalo i keramički grijač. Sustavom se u cijelosti upravlja pomoću računala. Upravljački računalni program ima mogućnost mjerenja i regulacije temperature, brzine vrtnje miješala, te vremena reakcije.

Osim mogućnosti podešavanja navedenih veličina aparatura ima i mogućnost korištenja ultrazvučnog miješala, frekvencije 40 kHz i snage do 100 W.

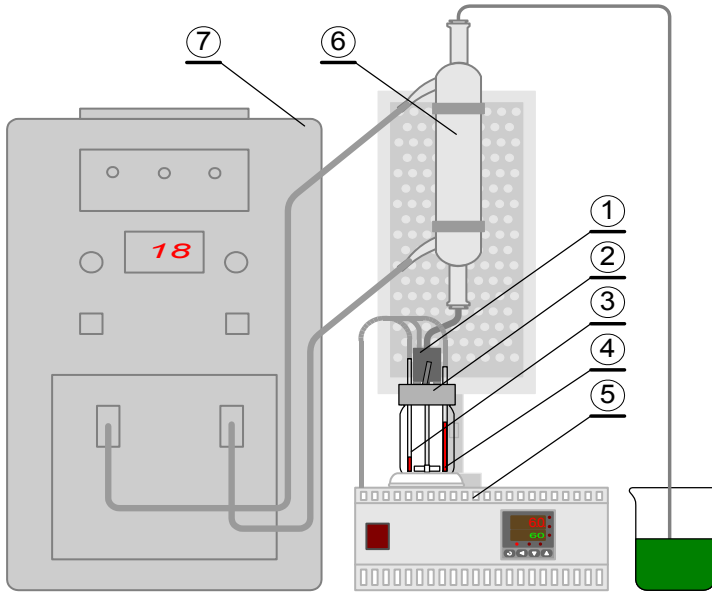
Ekspirimentalni uvjeti postavljeni su na temelju preliminarnih istraživanja, gdje su ispitani različiti omjeri $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{S}$ i $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$, te su na temelju dobivenih vrijednosti konverzija odabrani sljedeći uvjeti:

$$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{S} = 50 : 1,$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 100 : 1$$

$$\text{i } \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 1.$$

Omjer vodikovog peroksida i octene kiseline prema ukupnom sumporu kao i omjer octene kiseline prema vodikovom peroksidu su stalni parametri i ne mijenjaju se tijekom eksperimenta. U tablicama 2.-4. prikazane su sve korištene veličine za procese oksidacije i ekstrakcije.



Slika 1: Aparatura za proces oksidacijske desulfurizacije:

1 - miješalo, 2 - reaktor, 3 - senzor temperature, 4 - grijač, 5 - kontroler aparature s priključkom na PC, 6 - hladilo, 7 - hladnjak rashladne vode

Tablica 2: Vrijednosti konstantnih veličina procesa oksidacije modelnog dizelskog goriva

Konstantne veličine	Omjeri
$H_2O_2:S$	100:1
$CH_3COOH:S$	50:1
$H_2O_2:CH_3COOH$	2:1

Tablica 3: Vrijednosti promjenjivih veličina u procesu oksidacije modelnog dizelskog goriva

Promjenjive veličine	
Temperatura, °C	50, 60, 70
Vrijeme, min.	30, 60, 90, 120, 150
Brzina vrtnje miješala, o/min	300, 500, 700

Tablica 4: Vrijednosti promjenjivih veličina u procesu ekstrakcije rafinirane faze

Promjenjive veličine	
Temperatura, °C	25, 40, 60
Brzina vrtnje miješala, o/min	400, 500, 600, 700
Solvent odnos	0,5; 0,75; 1

2.3. Analiza

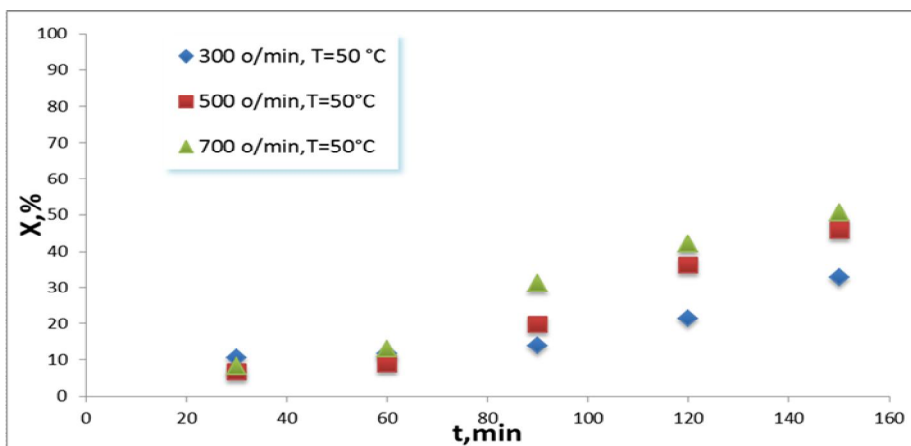
Sumporovi spojevi u sirovini i produktu analizirani su na plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014, s plameno-ionizacijskim detektorom. Korištena je Phenomenex Zebron ZB-1 kapilarna kolona sljedećih karakteristika: duljina: 30,0 m, unutarnji promjer: 0,53 mm, debljina filma: 1,50 μm . Režim zagrijavanja kolone 70 °C - 100 °C (10 °C min^{-1}), 100 °C - 250 °C (20 °C min^{-1}), 250 °C - 300 °C (25 °C min^{-1}).

3. Rezultati i rasprava

3.1. Oksidacija

U radu su određeni utjecaji hidrodinamičkih uvjeta, temperature i vremena reakcije na proces oksidacije dibenzotiofena. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta je ispitan promjenom brzine vrtnje miješala. Na slici 2 prikazana je promjena konverzije dibenzotiofena (X , %) u ovisnosti o brzini vrtnje miješala ($\text{o/min}=300$, $\text{o/min}=500$, $\text{o/min}=700$) pri stalnoj temperaturi od 50 °C u vremenskom rasponu od 30 do 150 minuta. Rezultati pokazuju porast konverzije DBT-a s povećanjem vremena reakcije kao i s povećanjem brzine vrtnje miješala što je u skladu s literaturnim podatcima⁸. Postignute su sljedeće vrijednosti konverzija u vremenu od 150 minuta: pri 300 o/min $X = 32,89\%$, pri 500 o/min $X = 45,82\%$, pri 700 o/min $X = 50,68\%$. Može se zaključiti da hidrodinamički uvjeti pozitivno utječu na konverziju u procesu oksidacije modelne otopine dizelskog goriva.

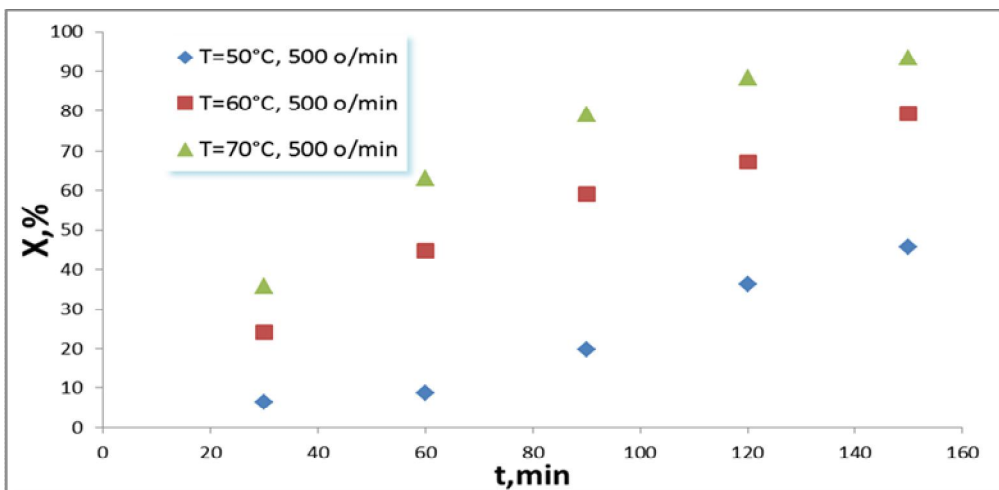
Iako se najbolji rezultati postižu pri brzini vrtnje miješala od 700 o/min , za daljnja istraživanja odabrana je brzina vrtnje miješala od 500 o/min , s obzirom na postignuto povećanje konverzije i na činjenicu da se radom pri manjem broju okretaja miješala postiže ušteda energije u procesu.



Slika 2: Utjecaj brzine vrtnje miješala i vremena reakcije na konverziju dibenzotiofena u ODS procesu modelnog dizelskog goriva

Na slici 3 prikazana je promjena konverzije u ovisnosti o temperaturi (50 °C, 60 °C, 70 °C) pri stalnoj brzini vrtnje miješala od 500 o/min i u području vremena reakcije od 30 do 150 minuta.

U čitavom istraženom području vidljivo je povećanje konverzije s povećanjem temperature i vremena reakcije, a postignute vrijednosti u vremenu od 150 minuta su: pri temperaturi od 50 °C $X = 45,82\%$, pri 60 °C $X = 79,91\%$, a pri 70 °C $X = 93,41\%$. Ovo dvostruko uvećanje konverzije pri najvišoj temperaturi u odnosu na početnu, ukazuje na značajan utjecaj ovog parametra u procesu oksidacije. Slične rezultate postigli su Duarte i sur.⁹ za isti sustav u istraživanom području temperatura od 20 do 90 °C.

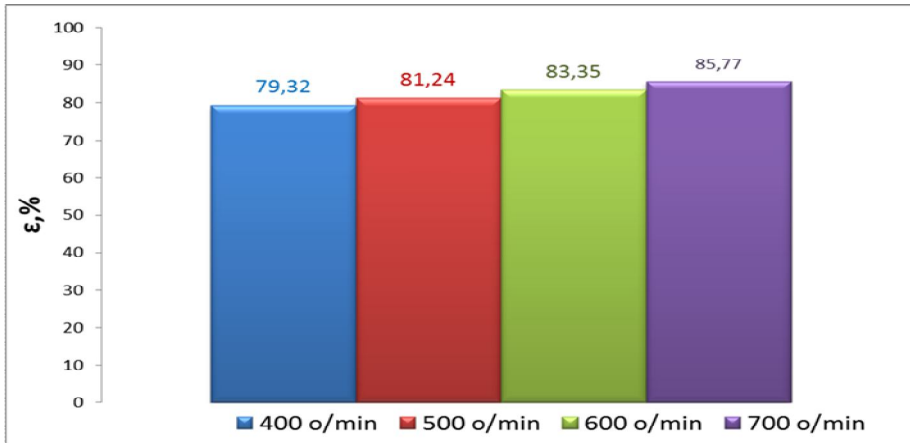


Slika 3: Utjecaj temperature i vremena reakcije na konverziju dibenzotiofena u ODS procesu modelnog dizelskog goriva

3.2. Ekstrakcija

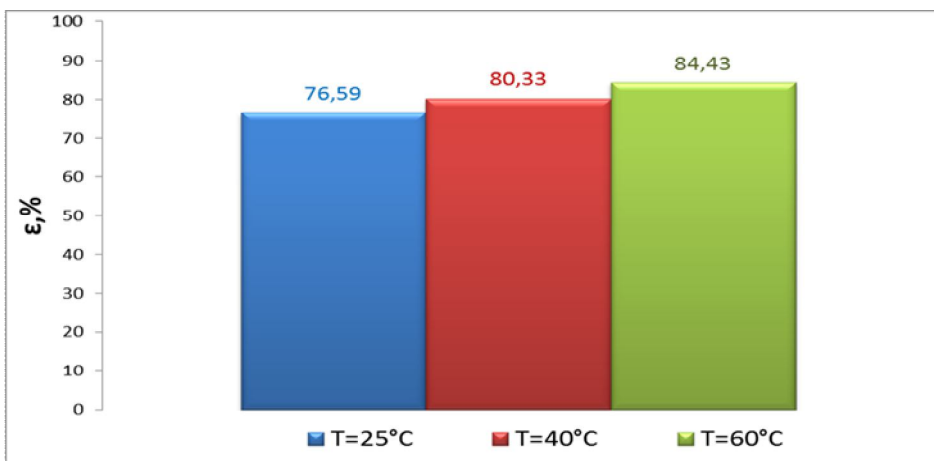
U procesu ekstrakcije rafinata istraženi su utjecaji brzine vrtnje miješala, omjera otapalo/rafinat i temperature, a dobiveni rezultati su pokazali da najveći utjecaj na učinkovitost procesa ima omjer otapalo/rafinat. To je također potvrđeno u literaturi gdje se najčešće istražuje utjecaj ovog parametra kao i vrste primijenjenog otapala^{6,8}.

Rezultati na slici 4 prikazuju utjecaj brzine vrtnje miješala na učinkovitost (ϵ) procesa ekstrakcije rafinatne faze pri stalnoj temperaturi od 25 °C, omjeru otapalo/rafinat $S = 1$ i vremenu trajanja procesa $t = 25$ minuta. S obzirom na opažene promjene učinkovitosti s promjenom brzine vrtnje miješala (400, 500, 600, 700 o/min), može se zaključiti da hidrodinamički uvjeti u ispitivanom području nemaju značajan utjecaj na istraživani proces ekstrakcije.



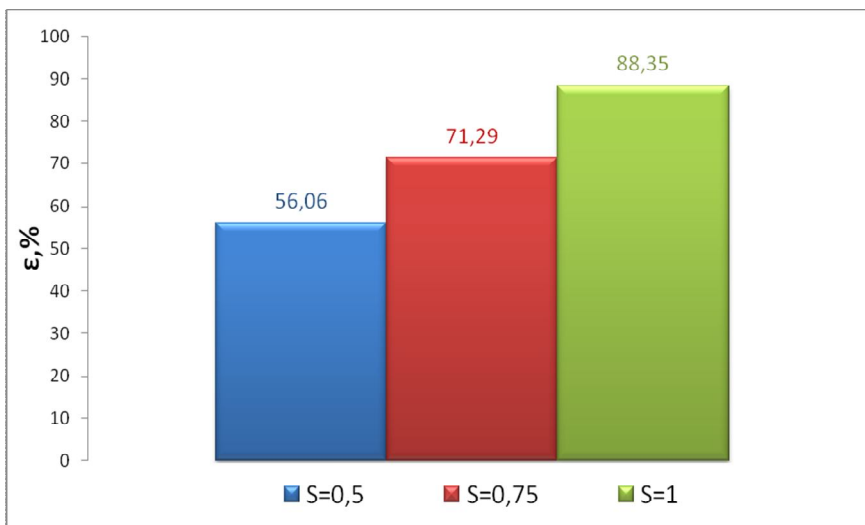
Slika 4: Utjecaj brzine vrtnje miješala na učinkovitost ekstrakcije u ODS procesu modelnog dizelskog goriva ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S = 1$, $t = 25\text{ min}$)

Na slici 5 prikazan je utjecaj temperature na ekstrakciju rafinatne faze u rasponu od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri stalnim vrijednostima ostalih procesnih parametara. Povećanjem temperature povećava se učinkovitost procesa, pa kod $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ona iznosi $76,59\%$, kod $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ je $80,33\%$, a kod $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ta je vrijednost $84,33\%$. Rezultati pokazuju da je i pri nižim vrijednostima temperatura moguće ostvariti visoku učinkovitost i pritom značajne energetske uštede, što je velika prednost ovog separacijskog procesa. Stoga je za daljnja istraživanja odabrana temperatura od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 5: Utjecaj temperature na učinkovitost ekstrakcije u ODS procesu modelnog dizelskog goriva (500 o/min , $S = 1$, $t = 25\text{ min}$)

Na slici 6 prikazan je utjecaj omjera otapalo/rafinat ($S = 0,5$, $S = 0,75$, $S = 1$) na ekstrakciju rafinatne faze pri konstantnoj temperaturi od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzini vrtnje miješala od 500 o/min i vremenu trajanja procesa od 25 minuta . Rezultati pokazuju porast učinkovitosti s povećanjem omjera otapalo/rafinat, što je u skladu s literaturnim podacima⁹. Postignute vrijednosti su: kod $S = 0,5$ $\epsilon = 56,06\%$, kod $S = 0,75$ $\epsilon = 71,29\%$, a kod $S = 1$ $\epsilon = 76,59\%$. Premda je najveća vrijednost učinkovitosti postignuta kod omjera otapalo/rafinat od 1 , procijenjeno je da je optimalni omjer otapalo/rafinat $0,75$ s obzirom na malo povećanje učinkovitosti (između omjera otapalo/rafinat $0,75$ i 1) i činjenicu da je u procesu s nižim omjerom otapalo/rafinat moguće ostvariti određene uštede na ekstrakcijskom otapalu.



Slika 6: Utjecaj omjera otapalo/rafinat na učinkovitost ekstrakcije u ODS procesu modelnog dizelskog goriva ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 o/min , $t = 25\text{ min}$)

4. Zaključci

Proces oksidacijske desulfurizacije modelnog dizelskog goriva proveden je pri blagim radnim uvjetima, uz temperaturu do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzinu vrtnje miješala do 700 o/min i u vremenu trajanja procesa do 150 minuta . Opažen je porast konverzije dibenzotiofena s povećanjem vremena reakcije oksidacije, kao i s povećanjem brzine vrtnje miješala i temperature u reaktoru. Nakon procesa oksidacije provedena je ekstrakcija rafinatne faze dimetilformamidom, te je istražen utjecaj procesnih varijabli; omjera otapalo/rafinat ($0,5-1$), brzine vrtnje miješala ($300-700\text{ o/min}$) i temperature ($25-60\text{ }^{\circ}\text{C}$). S obzirom na opažene utjecaje kao i na ekonomski aspekt provedbe procesa nameće se zaključak da je istraživani proces ekstrakcije moguće učinkovito provesti pri blagim procesnim uvjetima; omjeru otapalo/rafinat od $0,75$ brzini vrtnje miješala 500 o/min i temperaturi od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Literatura

1. Mužić M., Sertić-Bionda K., *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **27**, 1, 101-108, 2013.
2. Wan M., Yen T., *Applied Catalysis*, **319**, 237-245, 2007.
3. Zongxuan J., Hongying L., Yongna Z., Can L., *Chinese Journal of Catalysis*, **32**, 707-715, 2011.
4. Song C., Ma X., *Applied Catalysis B: Environmental*, **41**, 207-238, 2003.
5. Ito E., Rob van Veen J.A., *Catalysis Today*, **116**, 446- 460, 2006.
6. Mello P.A., Duarte F.A., Nunes M.A.G., Alencar M.S., Moreira E.M., Korn M., Dressler V.L., Flores E., *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 732-736, 2009.
7. Zhang G., Yu F., Wang, R., School of Environmental Science & Engineering, Shandong University, Jinan, 196-2007, 2009.
8. Huang D., Wang Y.J., Yang L.M., Luo G.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1880-1885, 2006.
9. Duarte F.A. et al., *Fuel*, **90**, 2158-2164, 2011.

Ključne riječi: desulfurizacija, oksidacijska desulfurizacija, vodikov peroksid, dizelsko gorivo

Autori

Robert Joskić, Dunja Margeta, Katica Sertić-Bionda,
e-adresa: kserti@fkit.hr
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Primljeno

29.1.2014.

Prihvaćeno

17.2.2014.