

**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).*

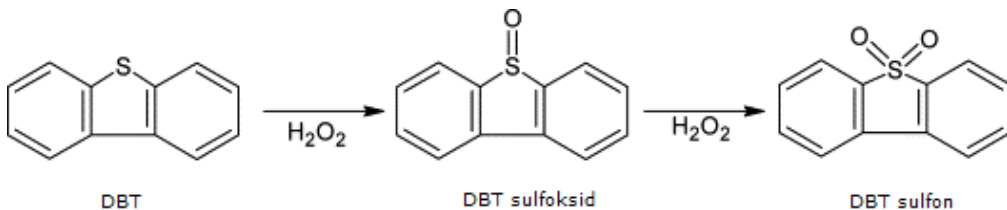
*U ovom radu proučavan je utjecaj temperature reakcije, brzine miješanja i vremena oksidacije na proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) modelnog dizelskog goriva u sustavu vodikov peroksid / octena kiselina. Ispitivanja su provedena u kotlastom reaktoru volumena 70 ml, u temperaturnom rasponu 20-90 °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-u<sup>2</sup>. Hidrodesulfurizacija je trenutačno najučinkovitiji proces za uklanjanje sumporovih spojeva<sup>3</sup>, 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)<sup>4</sup>. U literaturi se može naći pregled mnogih alternativnih procesa desulfurizacije među kojima je i proces oksidacijske desulfurizacije<sup>1,4</sup>.

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<sup>4,5</sup>.

Tablica 1: Literaturni pregled procesa oksidacijske desulfurizacije s različitim oksidacijskim sredstvima, katalizatorima i procesnim uvjetima<sup>3,7</sup>

Autor	Modelna otopina	Oksidacijsko sredstvo	Katalizator	Separacija	Radni uvjeti		
					T/°C	t/min	X/%
Zannikos et al.	Plinsko ulje	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	ekstrakcija	90	30	90
L. Zhi-Feng et al.	Dizelsko gorivo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	ekstrakcija	80	120	95
Y. Xiuqing et al.	Lako plinsko ulje	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCOOH	/	60	40	96
British Petroleum	Dizelsko gorivo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Volframo- fosforna kiselina	/	/	/	/
G. Gutierrez et al.	Dizelsko gorivo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	60	/	97
Kong et al.	Benzin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ag/TS-1 (0,06 mas.%)	/	/	240	86
Lyondell Chemicals	Dizelsko gorivo	TBHP	/	ekstrakcija	/	/	/
Unipure	Dizelsko gorivo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCOOH	adsorpcija	<120	/	98
SulphCo Inc.	Dizelsko gorivo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	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 vodik<sup>5</sup>.

Nedostatci ODS procesa uglavnom su vezani uz probleme obrade nastalog sulfonskog otpada, porast u troškovima procesa s porastom sadržaja sumpora u sirovini radi veće potrošnje oksidansa, kao i gubitak prinosa desulfuriziranog goriva kada se kao separacijski proces primjenjuje ekstrakcija<sup>5</sup>.

U posljednje vrijeme intenzivno se istražuju različiti ODS sustavi katalizator/oksidans (tablica 1)<sup>3</sup>, kao i mogućnost primjene ultrazvuka u cilju povećanja brzine reakcije i ukupne izmješanosti reakcijskog sustava<sup>6</sup>.

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.

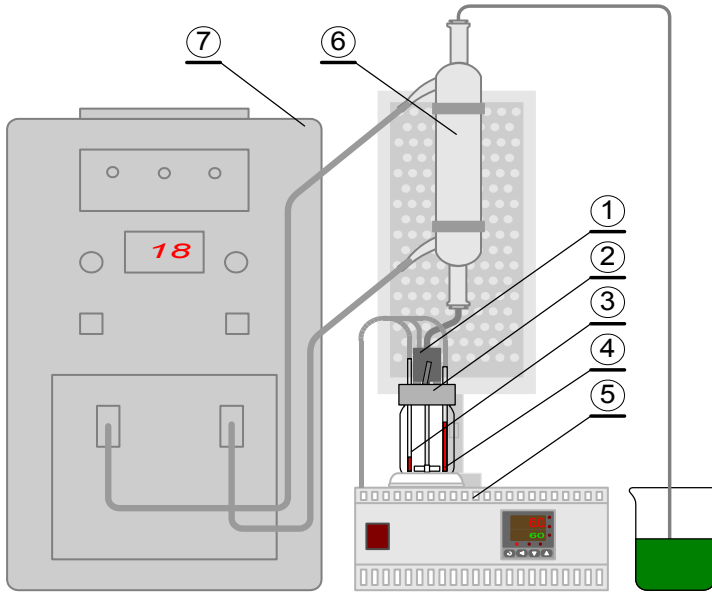
Ekspirimentalni uvjeti postavljeni su na temelju preliminarnih istraživanja, gdje su ispitani različiti omjeri  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{S}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ , te su na temelju dobivenih vrijednosti konverzija odabrani sljedeći uvjeti:

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

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

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

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

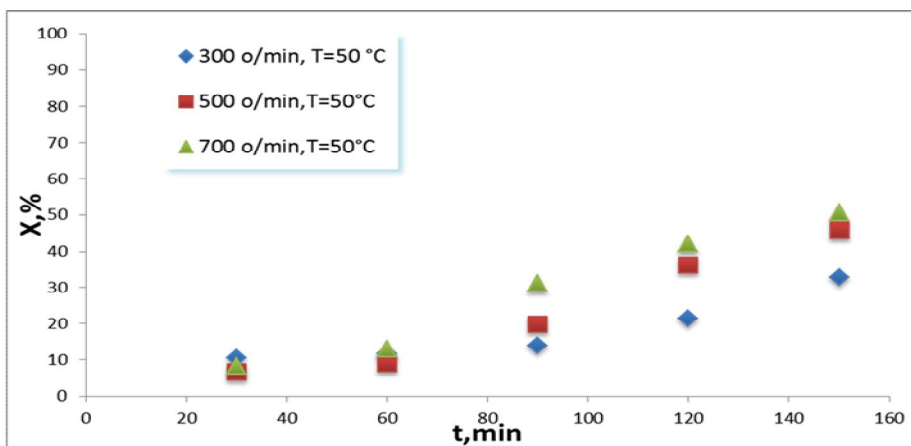
Sumporovi spojevi u sirovini i produktu analizirani su na plinskom kromatografu Shimadzu GC 2014, s plameno-ionizacijskim detektorom. Korištena je Phenomenex Zebron ZB-1 kapilarna kolona sljedećih karakteristika: duljina: 30,0 m, unutarnji promjer: 0,53 mm, debljina filma: 1,50  $\mu\text{m}$ . Režim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

## 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 podatcima<sup>8</sup>. Postignute su sljedeće vrijednosti konverzija u vremenu od 150 minuta: pri 300  $\text{o/min}$   $X = 32,89\%$ , pri 500  $\text{o/min}$   $X = 45,82\%$ , pri 700  $\text{o/min}$   $X = 50,68\%$ . Može se zaključiti da hidrodinamički uvjeti pozitivno utječu na konverziju u procesu oksidacije modelne otopine dizelskog goriva.

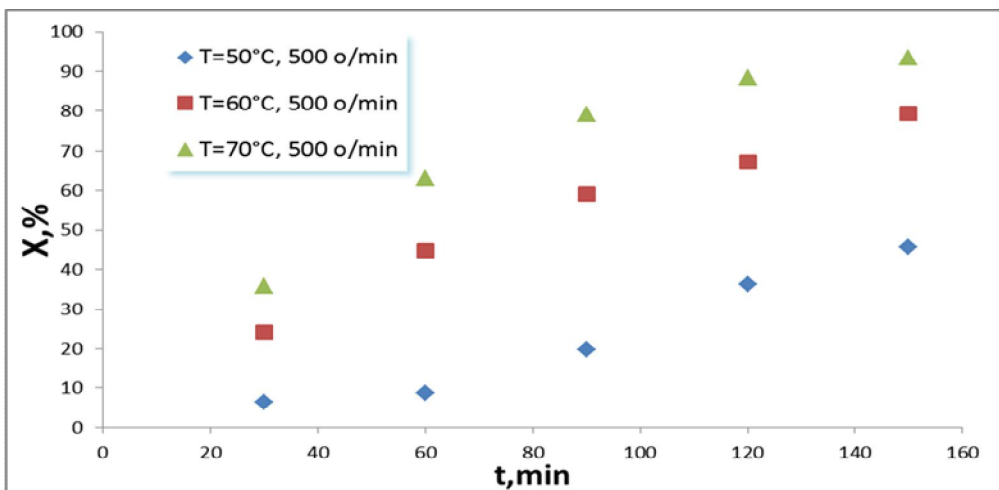
Iako se najbolji rezultati postižu pri brzini vrtnje miješala od 700  $\text{o/min}$ , za daljnja istraživanja odabrana je brzina vrtnje miješala od 500  $\text{o/min}$ , s obzirom na postignuto povećanje konverzije i na činjenicu da se radom pri manjem broju okretaja miješala postiže ušteda energije 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.<sup>9</sup> za isti sustav u istraživanom području temperatura od 20 do 90 °C.

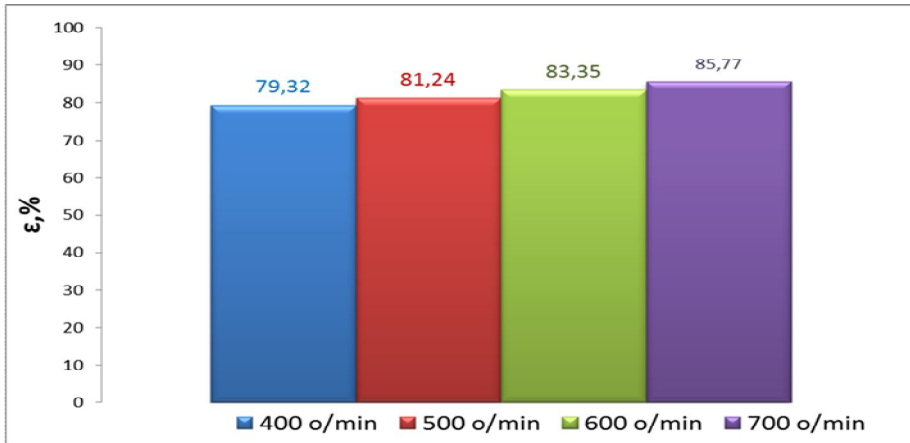


Slika 3: Utjecaj temperature i vremena reakcije na konverziju dibenzotiofena u ODS procesu modelnog dizelskog goriva

### 3.2. Ekstrakcija

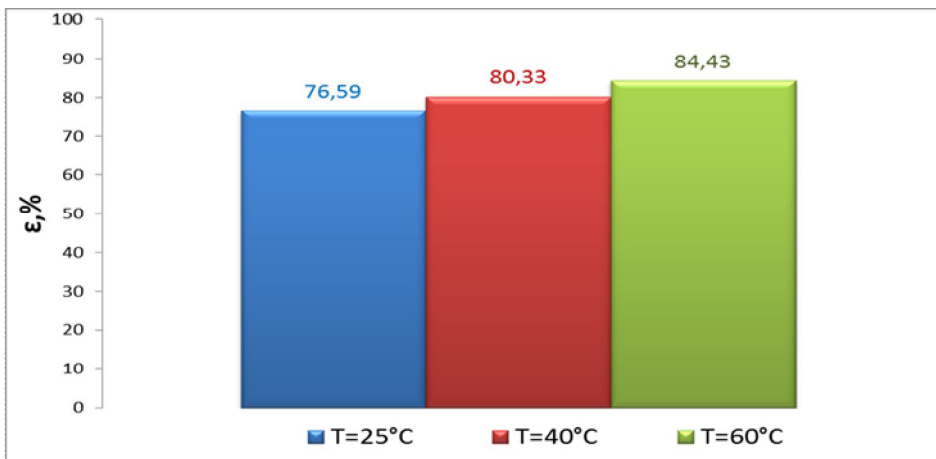
U procesu ekstrakcije rafinata istraženi su utjecaji brzine vrtnje miješala, omjera otapalo/rafinat i temperature, a dobiveni rezultati su pokazali da najveći utjecaj na učinkovitost procesa ima omjer otapalo/rafinat. To je također potvrđeno u literaturi gdje se najčešće istražuje utjecaj ovog parametra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

Rezultati na slici 4 prikazuju utjecaj brzine vrtnje miješala na učinkovitost ( $\epsilon$ ) 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.



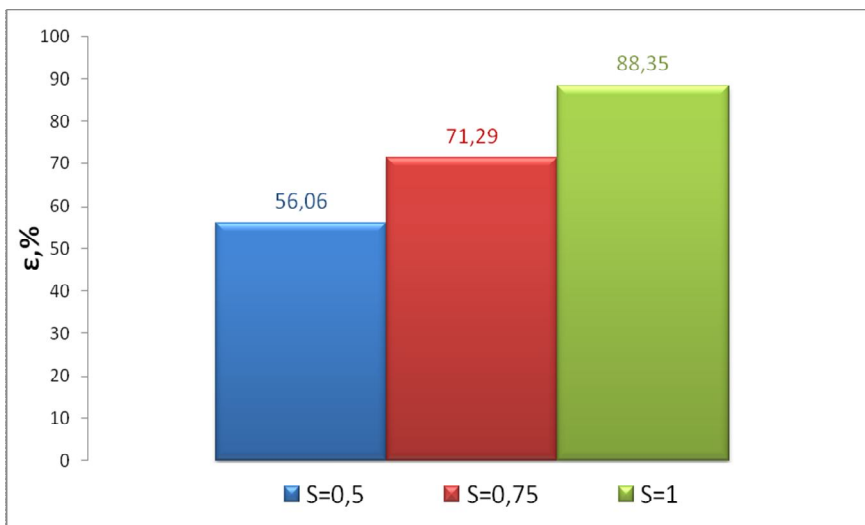
Slika 4: Utjecaj brzine vrtnje miješala na učinkovitost ekstrakcije u ODS procesu modelnog dizelskog goriva ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 1$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

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 ( $500\text{ o/min}$ ,  $S = 1$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

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  $500\text{ o/min}$  i vremenu trajanja procesa od  $25\text{ minuta}$ . Rezultati pokazuju porast učinkovitosti s povećanjem omjera otapalo/rafinat, što je u skladu s literaturnim podacima<sup>9</sup>. 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 ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $500\text{ o/min}$ ,  $t = 25\text{ min}$ )

#### 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  $700\text{ o/min}$  i u vremenu trajanja procesa do  $150\text{ minuta}$ . 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  $500\text{ o/min}$  i temperaturi od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Literatura**

1. Mužic 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.