

FKIT MCMXIX

OKSIDACIJSKA DESULFURIZACIJA DIZELSKOG GORIVA OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL



¹Nikolina Palačić, ²Štefica Podolski, ¹Dunja Margeta, ¹Katica Sertić-Bionda

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,

Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

palaic.nikolina@gmail.com, kserti@fkit.hr

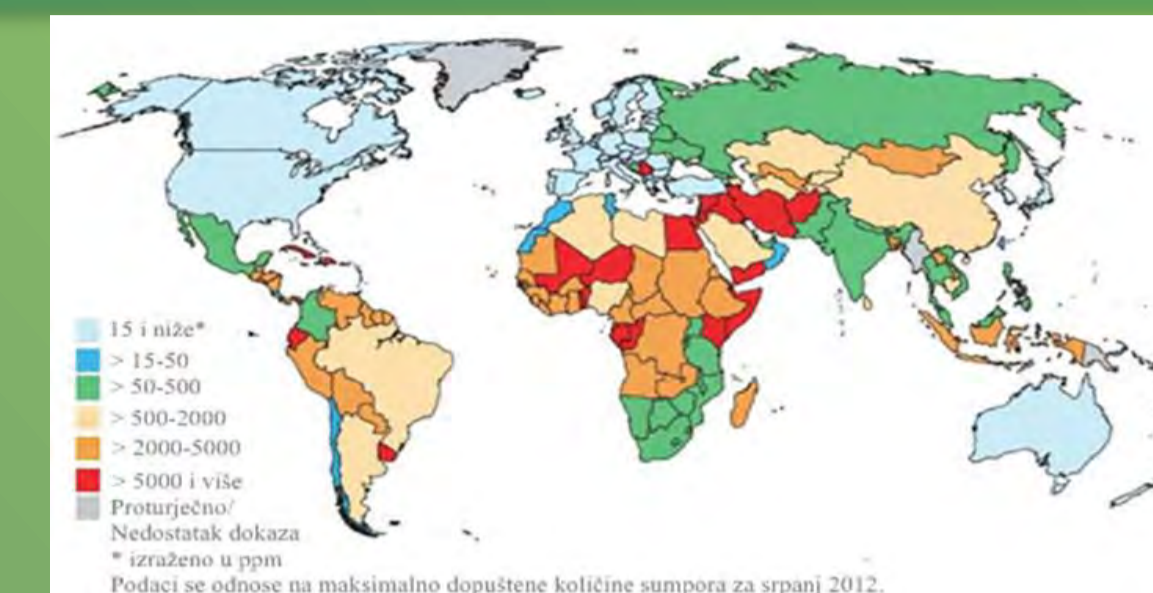
²INA-Industrija nafte, d.d.

Avenija Većeslava Holjevca 10, 10 000 Zagreb

UVOD

Zbog sve strožih propisa o zaštiti okoliša proizvođači motornih goriva su primorani poboljšati postojeće procese i razmišljati o novim alternativnim metodama uklanjanja sumpora iz motornih goriva. Snižanjem sadržaja sumpora, osim što se neposredno smanjuju negativni utjecaji na okoliš, poboljšava se kvaliteta proizvoda, ali se utječe i na ekonomičnost prerade nafte.

Dosad je najučinkovitiji proces uklanjanja sumpora bio proces hidrodesulfurizacije. Procesom hidrodesulfurizacije lako se uklanjaju alifatski i aciklički tioli, sulfidi i disulfidi. Međutim, uklanjanje spojeva koji sadrže sumpor kao što je dibenzotiofen (DBT) i njegovi derivati te osobito 4,6 – dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT) zahtijeva određene uvjete kao što su visoke temperature, visoke tlakove i veliki utrošak vodika što dovodi do velikih ulaganja i troškova. Prema tome, nužno je razvijati alternativne procese desulfurizacije kao što su adsorpcijska desulfurizacija, biodesulfurizacija i oksidacijska desulfurizacija.



Slika 1. Ograničenja sadržaja sumpora u dizelskom gorivu, svijet

EKSPERIMENTALNI DIO

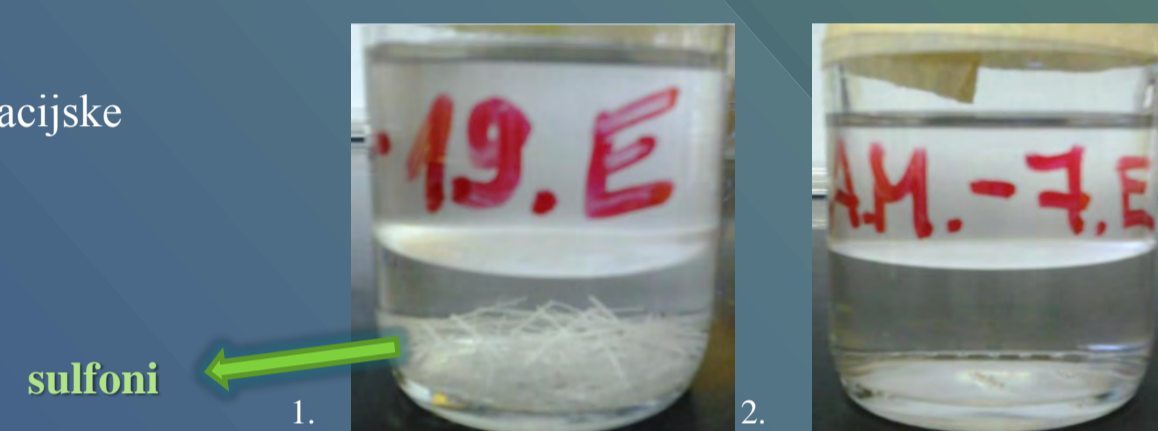
Glavna sirovina oksidacijske desulfurizacije je dizelsko gorivo iz Rafinerije nafte Rijeka, nakon procesa hidrokrekiranja.

D	realni uzorak	bez DBT
D 1	realni uzorak	0,315 g DBT
D 2	realni uzorak	0,431 g DBT
D 3	realni uzorak	0,431 g DBT

Tablica 1. Sastav korištenih dizelskih goriva u procesu oksidacijske desulfurizacije

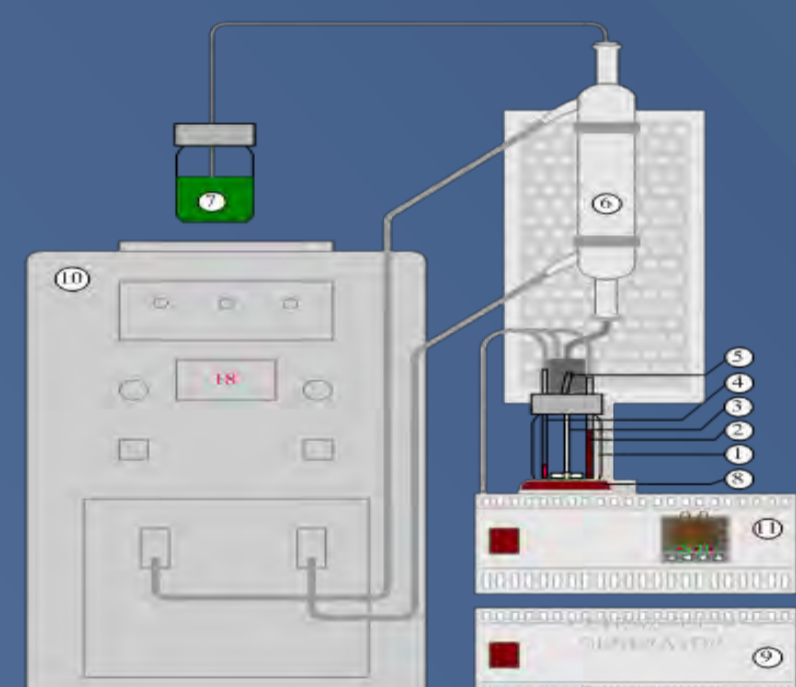
- OKSIDANS: 30 %-tna otopina vodikovog peroksida (H_2O_2) omjer O:S=100:1
- KATALIZATOR: 99,8 %-tna octena kiselina (CH_3COOH), omjer O:S = 50:1
- EKSTRAKCIJA: metanol, N, N - dimetilformamid.

Dodavanjem katalizatora i oksidansa u dizelsko gorivo uz primjenu ultrazvuka započinje proces oksidacije. Dvofazni sustav se separira na uljnu i vodenu fazu pri čemu se uklanjaju nastali kristali dibenzotiofen sulfona nakon čega se procesom ekstrakcije iz uljne faze ekstrahira preostali uzorak.



Slika 2. Usporedba otopine realnog dizelskog goriva nakon: 1. oksidacije, 2. kombiniranog procesa oksidacija-ekstrakcija

Oksidacija je provedena u laboratoriju na aparaturi za šaržnu oksidacijsku desulfurizaciju. Aparatura je opremljena odgovarajućim računalnim programom pomoću kojeg se reguliraju parametri procesa.



Dijelovi aparature:

1. Stakleni reaktor
2. Grijač
3. Miješalo
4. Senzor temperature
5. Kapilara za uzorkovanje
6. Hladilo
7. Ultrazvučni pretvornik, 20 kHz
8. Ultrazvučni generator 20 kHz
9. Hladnjak rashladne vode
10. Mjerni upravljački sustav

Slika 3. Prikaz aparature za oksidacijsku desulfurizaciju

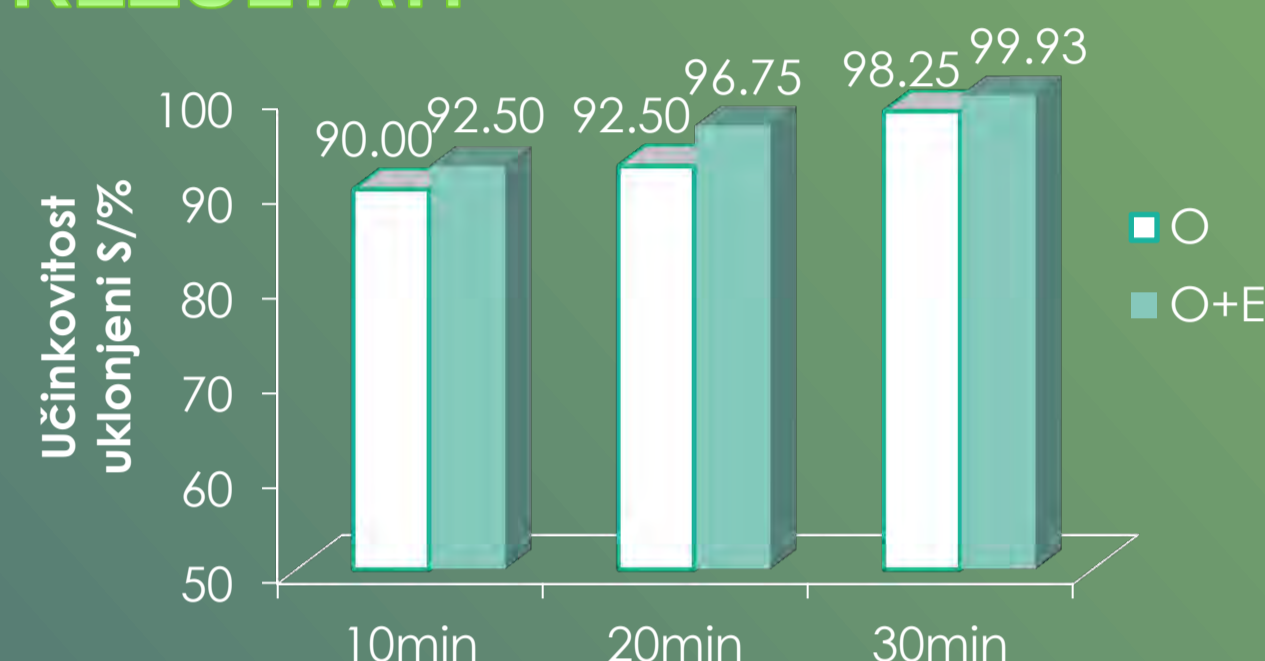


Slika 4. Instrument THERMO ARL WD-XRF ADVANT X²⁵ (INA d.d.) – analiza ukupnog sumpora u uzorcima

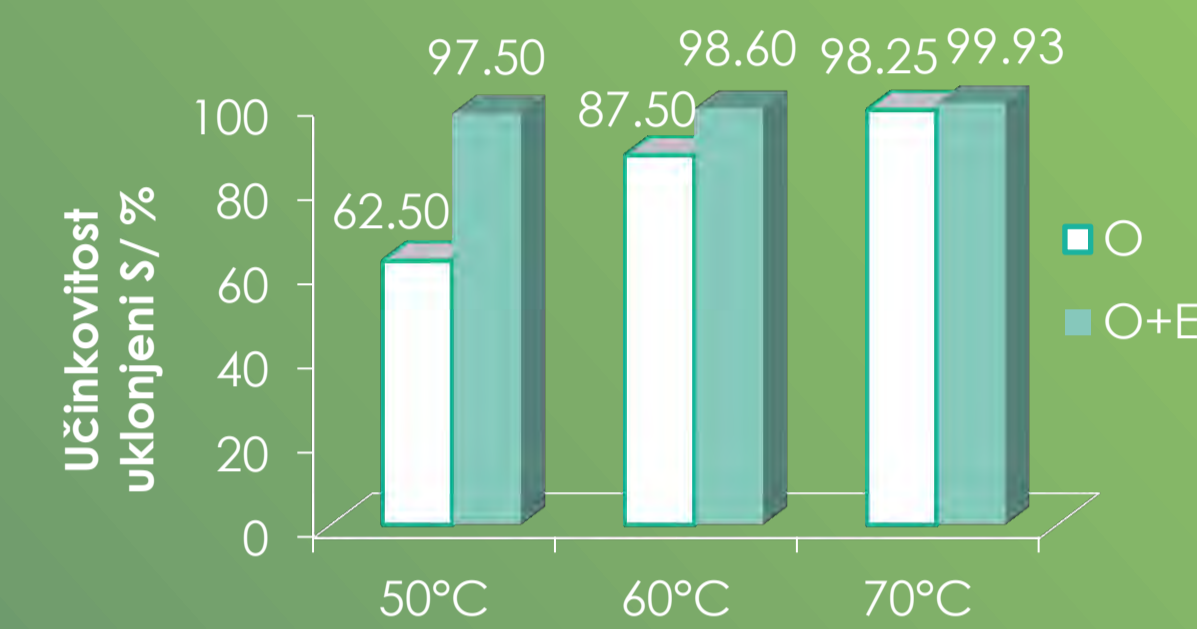


Slika 5. Shematski prikaz procesa oksidacijske desulfurizacije

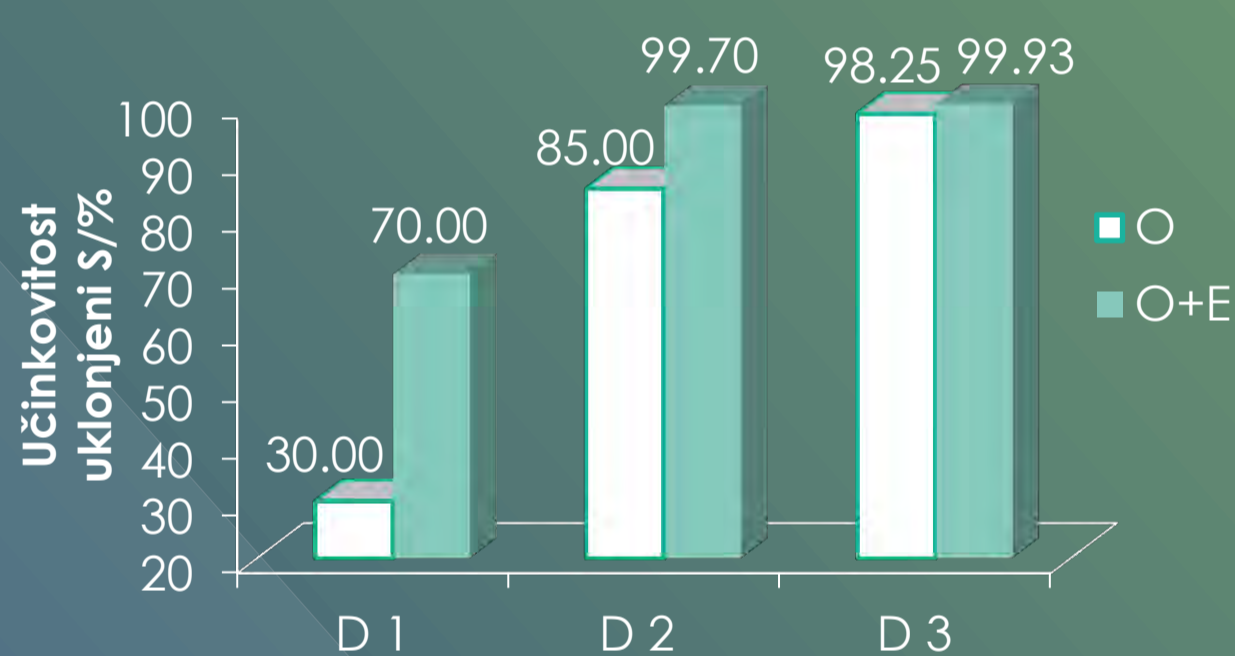
REZULTATI



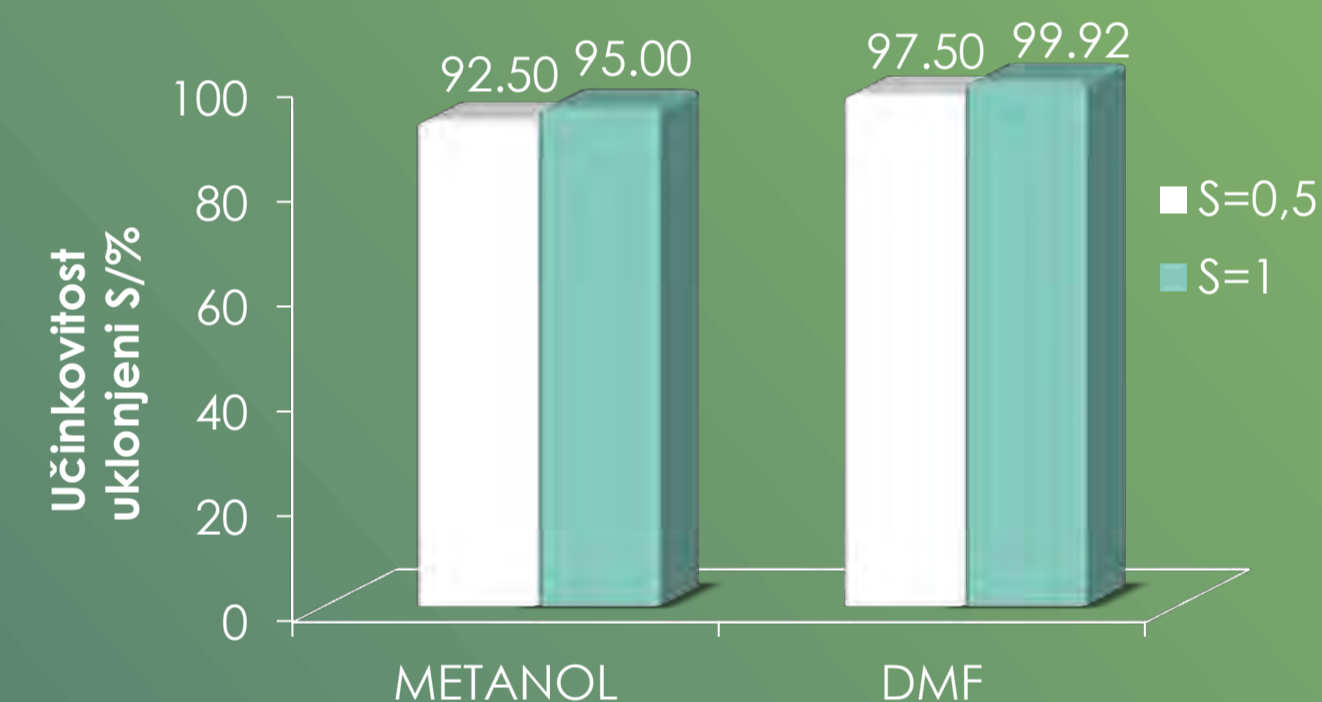
Slika 6. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija za različita vremena reakcije Oksidacija: O:K = 1:1,5, T = 70 °C, uzv = 80 % Ekstrakcija: otapalo DMF, t = 25 min, T = 25 °C, S = 1



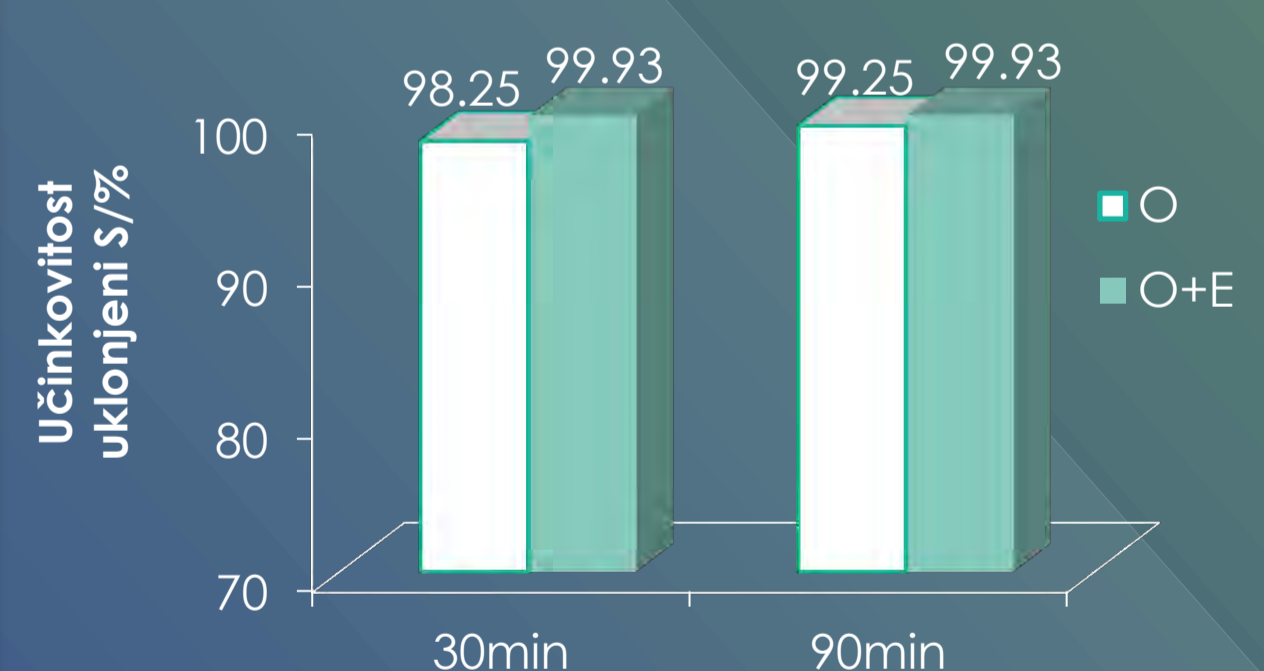
Slika 7. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija za različite temperature Oksidacija: O:K = 1:1,5, t = 30 min, uzv = 80 % Ekstrakcija: otapalo DMF, t = 25 min, T = 25 °C, S = 1



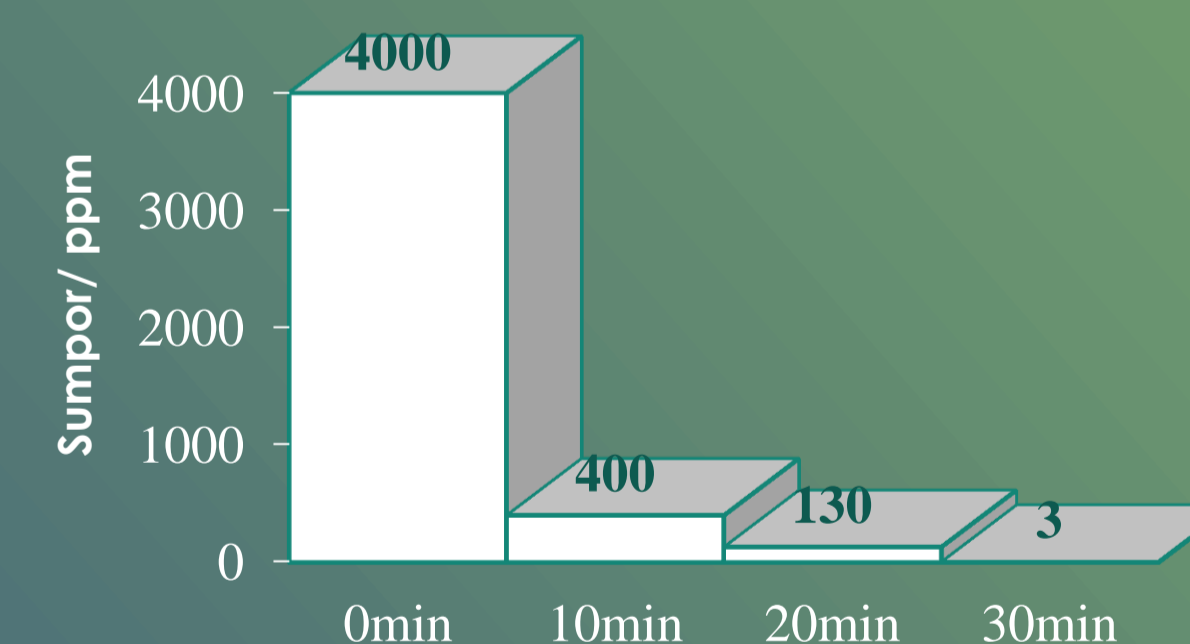
Slika 8. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacije s integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija za različita dizelska goriva Oksidacija: O:K = 1:1,5, t = 30 min, T = 70 °C, uzv = 80 % Ekstrakcija: otapalo DMF, t = 25 min, T = 25 °C, S = 1



Slika 9. Utjecaj solventa na učinkovitost ekstrakcije u procesu oksidacijske desulfurizacije dizelskog goriva za različita otapala T = 25,0 °C, t = 25 min, broj okretaja miješala = 1000 o/min



Slika 10. Usporedba učinkovitosti procesa oksidacijske desulfurizacije potpomognute ultrazvuk s procesom uz mehaničko miješanje Oksidacija ultrazvuk: O:K=1:1,5, T=70 °C, uzv=80 % Oksidacija mehaničko miješalo: O:K=1:1,5, T=70 °C, 2000 o/min Ekstrakcija: otapalo DMF, t=25 min, T=25 °C, S=1



Slika 11. Prikaz smanjenja koncentracije sumpora integriranim procesom oksidacija-ekstrakcija u ovisnosti o vremenu Oksidacija: O:K = 1:1,5, T = 70,0 °C, uzv = 80 % Ekstrakcija: otapalo DMF, T = 25,0 °C, t = 25 min, S = 1

ZAKLJUČAK

Učinkovitost procesa oksidacije i integriranog procesa oksidacija-ekstrakcija raste s vremenom odvijanja reakcije. S obzirom na dobivene rezultate najbolja učinkovitost procesa postiže se pri dužem utjecaju ultrazvuka (30 min).

Povećanjem temperature povećava se učinkovitost procesa. Najbolja učinkovitost postignuta je pri temperaturi od 70 °C.

Porastom količine dodanog DBT-a u realnom uzorku raste učinkovitost procesa oksidacije. Najbolju učinkovitost pokazuje dizelsko gorivo D 3 s 0,63 g dodanog dibenzotiofena. Kod dizelskog goriva D 1 bez dodatka DBT-a (čisti realni uzorak) najučinkovitiji je učinak kombiniranog procesa oksidacija-ekstrakcija u usporedbi s procesom oksidacije.

Eksperimentalno se pokazalo da je najprikladniji solvent odnos 1,0 jer veća koncentracija otapala doprinosi većem iskorištenju procesa ekstrakcije. Veće iskorištenje procesa vidljivo je kod upotrebe N, N-dimetil formamida kao ekstrakcijskog otapala.

Vrijeme trajanja procesa oksidacijske desulfurizacije potpomognute ultrazvukom 60 minuta je kraće u usporedbi s vremenom trajanja procesa oksidacijske desulfurizacije uz mehaničko miješanje.

Početna koncentracija sumpora u uzorku iznosila je 4000 ppm te se tokom procesa oksidacijske desulfurizacije smanjila na 3 ppm što ukazuje na visoku učinkovitost ovog procesa u svrhu smanjenja koncentracije sumpora u dizelskim gorivima.

LITERATURA

1. Babich, I. V., Moulijn, J., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* **82** (2003) 607-631
2. Duarte, F. A. ... [et al], Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process, *Fuel* **90** (2011) 2158-2164
3. Joskić, R., Margeta, D., Sertić-Bionda, K., Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva vodikovim peroksidom, *GOMA* **53** (2014) 2-10
4. Zhao Y., Wang R., Deep desulfurization of diesel oil by ultrasound-assisted catalytic ozonation combined with extraction process, *Pet. Coal* **55** (2013) 62-67