

# Oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva s adsorpcijom

---

**Mrkonjić, Nikolina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:273773>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Mrkonjić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Mrkonjić

Oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva s  
adsorpcijom

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Katica Sertić-Bionda

Prof. dr. sc. Sanja Papić

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2015.

## SAŽETAK

Desulfurizacija dizelskog goriva podrazumijeva proces uklanjanja sumporovih spojeva iz dizelskih goriva. Sumporovi spojevi predstavljaju danas veliku opasnost za zdravlje ljudi, kao i za okoliš. Zbog toga se zakonska ograničenja vezana uz dozvoljeni sadržaj sumpora u gorivu neprestano pooštavaju. Dosad je najrašireniji proces hidrodessulfurizacije, koji se temelji na uporabi vodika i visokim radnim uvjetima. Međutim, veliki troškovi i ograničena učinkovitost tog procesa rezultirali su razvojem novih, alternativnih procesa desulfurizacije kao što su: ekstrakcijska desulfurizacija, adsorpcijska desulfurizacija, biodesulfurizacija i oksidacijska desulfurizacija. Oksidacijska desulfurizacija smatra se isplativom tehnologijom zbog visoke učinkovitosti i malih troškova, međutim nedostatak joj je stvaranje tzv. „sulfonskog“ otpada. Rješenje tog problema ostvareno je kombinacijom ODS procesa s adsorpcijom, koja predstavlja obećavajuću tehnologiju jer može postići jako veliku konverziju i time ostvariti zahtjeve dizelskog goriva s ultra niskim sadržajem sumpora.

**Ključne riječi:** oksidacijska desulfurizacija, dizelsko gorivo, adsorpcija

## **ABSTRACT**

The desulfurization of diesel fuel includes the process of removing sulfur compounds from diesel fuel. Nowadays, sulfur compounds represent a hazard for the health of people and for the environment. That is the reason why the restriction related to an acceptable amount of sulfur in fuels are becoming more and more severe. By now the hydrodesulfurization based on use of hydrogen and high operating conditions is the most common process. However, huge costs and limited efficiency of the process resulted in the development of new alternative processes of desulfurization such as: extractive desulfurization, adsorptive desulfurization, biodesulfurization and oxidative desulfurization. But the oxidative desulfurization is considered as cost effective technology because of a high efficiency and low costs. On the other hand the only failing is creating of a "sulfone" waste. The solution of that problem is a combination of the ODS process with adsorption which represents a promising technology because it can obtain pretty high conversion and in that way it can carry out the requirements of ultra low sulfur diesel.

**Key words:** oxidative desulfurization, diesel fuel, adsorption

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. PREGLED PROCESA DESULFURIZACIJE .....	1
2.1. Hidrodesulfurizacija (HDS).....	3
3. PREGLED ALTERNATIVNIH PROCESA DESULFURIZACIJE .....	5
3.1. Ekstrakcijska desulfurizacija .....	5
3.2. Adsorpcijska desulfurizacija(ADS).....	6
3.2.1. Adsorpcija na aktivnom ugljenu .....	7
3.2.2. Tehnološki razvoj ADS procesa .....	7
3.3. Biodesulfurizacija (BDS) .....	9
3.4. Oksidacijska desulfurizacija .....	10
3.5. Komercijalni procesi ODS-a .....	13
3.5.1. Oksidacija na sustavu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /MoO <sub>x</sub> .....	13
3.5.2. Oksidacija na sustavu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ti-zeolit .....	14
3.5.3. Oksidacija vodikovim peroksidom (ASR-2 proces).....	14
3.6. ULSD – ultra low sulfur diesel.....	15
3.7. Katalizatori .....	16
3.7.1. Zeoliti.....	16
3.7.2. Polioksometalati.....	18
4. PREGLED ISTRAŽIVANJA PROCESA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE S ADSORPCIJOM .....	21
4.1. Istraživani sustavi oksidans-katalizator .....	21
4.1.1. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -mravlja kiselina .....	21
4.1.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -octena kiselina-polioksometalat .....	23
4.1.3. TBHP-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
4.2. Mehanizam procesa oksidacije .....	25
4.3. Značajni parametri procesa.....	26
4.3.1. Temperatura .....	26
4.3.2. Udio TBHP.....	28
4.3.3. Udio katalizatora .....	30
4.3.4. WHSV .....	30

4.3.5. Adsorbens.....	31
5. ZAKLJUČAK.....	34
6. SIMBOLI.....	36
7. LITERATURA.....	38
8. ŽIVOTOPIS.....	41

## 1. UVOD

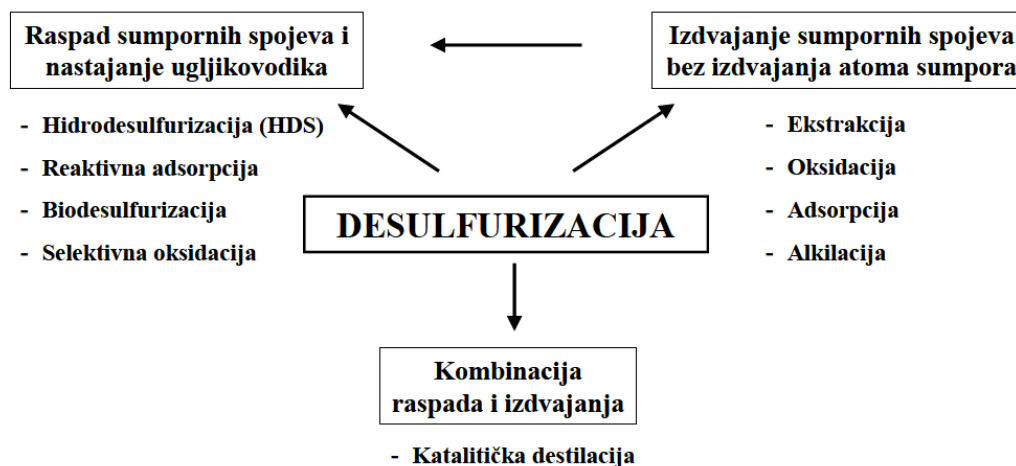
Problem atmosferskog onečišćenja i kiselih kiša izaziva sve veću zabrinutost posljednjih nekoliko godina. Onečišćenju okoliša i stvaranju kiselih kiša pridonose vozila s dizelskim pogonom koja emitiraju velike količine ispušnih plinova, posebice SO<sub>x</sub>. Iz tih su razloga u nekim razvijenim zemljama doneseni zakoni koji reguliraju sadržaj sumpora u dizelskim gorivima.<sup>1</sup> U Europskoj Uniji sadržaj sumpora u dizelskim gorivima je 2005. godine ograničen na 50 mg/kg,<sup>2</sup> a od 2009. godine na 10 mg/kg. U SAD-u je EPA (engl. *Environmental Protection Agency, EPA*) 2006. godine ograničila sadržaj sumpora u dizelskom gorivu na 15 mg/kg.<sup>3-5</sup> Unatoč brojnim nedostacima, trenutno najučinkovitiji proces za uklanjanje sumporovih spojeva je proces hidrodesulfurizacije (HDS).<sup>6</sup> Smanjenje razine sumpora u dizelu na manje od 10 mg/kg je teško ostvarivo konvencionalnim HDS procesom zbog prisutnosti refraktornih sumporovih spojeva kao što su alkil dibenzotiofeni (DBT) s jednom ili više alkilnih skupina na 4- i/ili 6-položaju.<sup>7</sup>

## 2. PREGLED PROCESA DESULFURIZACIJE

Postoje različiti pristupi klasifikaciji procesa desulfurizacije. Prema načinu uklanjanja organskih sumporovih spojeva, procesi se mogu podijeliti u tri skupine ovisno o tome mijenjaju li spojevi oblik, tj. dolazi li do kemijske reakcije, izdvajaju li se iz naftnih frakcija nepromijenjeni, ili se u istom procesu izdvajaju i zatim mijenjaju oblik (Slika 1.). Prvu skupinu procesa karakterizira razgradnja organskih sumporovih spojeva pri čemu nastaju plinoviti ili kruti spojevi sumpora, a ugljikovodični dio se obnavlja i ostaje u naftnim frakcijama. Tipičan primjer ovoga tipa procesa je konvencionalni HDS, a ostali procesi su: reaktivna adsorpcija, biodesulfurizacija, te selektivna oksidacija. U drugoj skupini procesa organski sumporovi spojevi se jednostavno izdvajaju separacijskim procesom iz naftnih frakcija. Neki procesi ovoga tipa najprije prevode organske sumporove spojeve u druge spojeve koje je zatim lakše izdvojiti iz naftnih frakcija. Prilikom izdvajanja sumpora iz frakcija može se izgubiti neki željeni proizvod što predstavlja nedostatak tih procesa. Predstavnici ove skupine procesa su: ekstrakcija, oksidacija, adsorpcija i alkilacija. U trećoj skupini procesa organski sumporovi spojevi se iz naftnih frakcija izdvajaju i istovremeno raspadaju u posebnoj reaktorskoj jedinici. Ovako kombinirani procesi, koji predstavljaju



osnovu mnogim tehnologijama u industrijskoj primjeni, pokazuju se kao vrlo obećavajući za proizvodnju goriva sa ultra niskim sadržajem sumpora. Jedan od primjera ovakvog tipa procesa je desulfurizacija katalitičkom destilacijom.<sup>8</sup>



**Slika 1.** Klasifikacija procesa desulfurizacije prema načinu uklanjanja organskih sumporovih spojeva tijekom desulfurizacije<sup>8</sup>

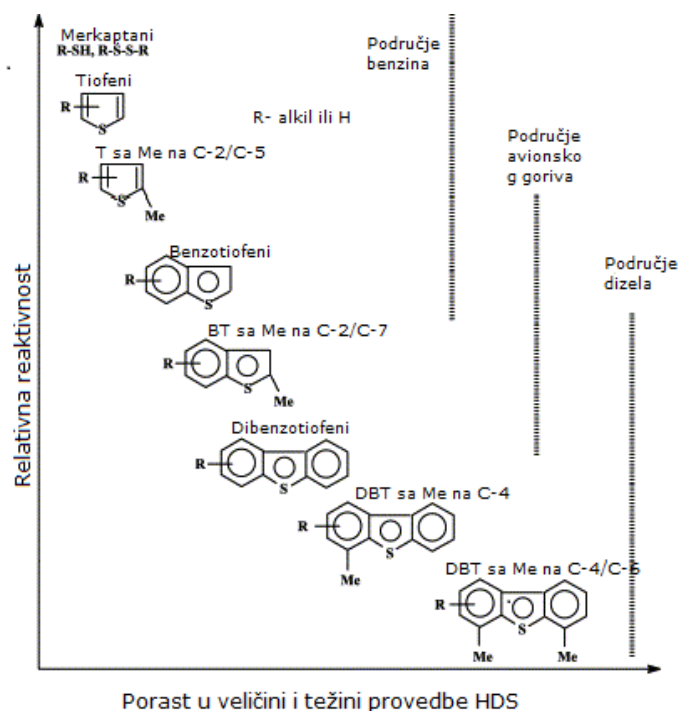
Prema uporabi vodika u uklanjanju sumpora, procesi desulfurizacije se mogu podijeliti na one koji se temelje na hidrodesulfurizaciji, tj. HDS procese i ne-HDS procese.<sup>8</sup> HDS procesi su komercijalno često zastupljeni u petrokemijskoj industriji, a ne-HDS procesi se rijetko susreću komercijalno i treba ih dalje razvijati da bi bili učinkoviti.<sup>1</sup> U HDS procesima vodik se koristi za razgradnju organskih sumporovih spojeva i uklanjanje sumpora iz naftnih frakcija, dok ne-HDS procesi ne zahtijevaju vodik što je zapravo prednost ove vrste procesa jer je vodik eksplozivan, skup te kao takav zahtijeva visoku sigurnost pri radu.<sup>8</sup> HDS proces pokazuje visoku sposobnost uklanjanja tiola, sulfida, disulfida i djelomično tiofena. Međutim, neki dibenzotiofeni (DBT) i njihovi derivati, kao što su 4,6-DMDBT preostanu nakon HDS procesa jer alkilne skupine na 4- i/ili 6- poziciji snažno inhibiraju HDS proces alkilnih DBT spojeva. Zbog toga je došlo do razvoja ne-HDS tehnologija, kao što su oksidacijska desulfurizacija, ekstrakcijska desulfurizacija, adsorpcijska desulfurizacija, alkilacija i biodesulfurizacija. Među njima su, zbog svoje visoke selektivnosti prema tim dibenzotiofenima, najperspektivniji procesi adsorpcijske desulfurizacije i oksidacijske desulfurizacije (oksidacija–adsorpcija ili oksidacija–ekstrakcija).<sup>1</sup> Proces desulfurizacije mogu se također podijeliti prema prirodi ključnog fizikalno-kemijskog procesa koji se koristi

za uklanjanje sumpora. Najrazvijenije i komercijalizirane tehnologije su one koje katalitički pretvaraju organske sumporove spojeve uz eliminaciju sumpora. U tu skupinu spadaju konvencionalni HDS, HDS s naprednim katalizatorom i/ili dizajnom reaktora, te kombinacija HDS s nekim dodatnim kemijskim procesima za održavanje specifikacija goriva. Glavna značajka tehnologije drugog tipa je primjena fizikalno-kemijskih procesa različite prirode od katalitičkog HDS za izdvajanje i/ili pretvaranje organskih sumporovih spojeva iz naftnih frakcija. Takve tehnologije kao ključni korak uključuju destilaciju, alkilaciju, oksidaciju, ekstrakciju, adsorpciju ili kombinaciju ovih procesa.<sup>8</sup>

## 2.1. Hidrodesulfurizacija (HDS)

Hidrodesulfurizacija je proces blagog hidrokrekiranja u kojem se uz prisustvo katalizatora razgrađuju i uklanjaju osim sumporovih i dušikovi te kisikovi spojevi, hidrogenacijom zasićuju dvostruke veze alkena te smanjuje udjel prisutnih metala.<sup>9</sup> Organski sumporovi spojevi kao što su tioli, sulfidi i tiofeni mogu se lako ukloniti iz naftnih frakcija pomoću uobičajenih HDS katalizatora,  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  spojeva i konvencionalnih reaktora. Međutim, učinkovitost uklanjanja tzv. refraktornih sumporovih spojeva, kao što su DBT i 4,6-DMDBT je uvelike smanjena.<sup>10</sup>

Hidrodesulfurizacija tiofenskih spojeva odvija se u dva stupnja, odnosno u dvije usporedne reakcije. U jednoj od ovih reakcija, stupnju hidrogenolize, dolazi do reakcije površinski vezanog vodika sa atomom sumpora što uzrokuje kidanje aromatskog prstena, a sumporov atom se direktno uklanja iz molekule. U drugoj reakciji, stupnju hidrogenacije, aromatski se prsten hidrogenira prije desulfurizacije te se sumpor postepeno uklanja. Hidrogenoliza i hidrogenacija se događaju na različitim aktivnim centrima. Koji će stupanj dominirati ovisi o prirodi sumporovog spoja, reakcijskim uvjetima i upotrijebljenom katalizatoru. Reaktivnost tiofenskih spojeva u HDS procesu opada sljedećim redom: tiofen > alkilirani tiofen > BT > alkilirani BT > DBT i alkilirani DBT s jednim supstituentom na poziciji 4 ili 6 > alkilirani DBT s alkilnim supstituentima na pozicijama 4 i 6 (Slika 2.).<sup>8,11</sup> Niža reaktivnost ovih refraktornih sumporovih spojeva uglavnom se pripisuje steričkim smetnjama.<sup>3,12</sup>



**Slika 2.** Prikaz reaktivnosti sumporovih spojeva prema obliku molekula i težini provedbe HDS procesa<sup>13</sup>

Najznačajniji parametri HDS procesa su: temperatura, tlak, omjer vodik/sirovina i prostorna brzina. Temperatura HDS procesa je uobičajeno u području 280-420 °C. Pri temperaturama nižim od 280 °C brzina reakcije je premala, a temperature iznad 420 °C uzrokuju stvaranje lakih produkata (plinova) i koksa. Mogući raspon tlaka je od 15-175 bara, najčešće 20-70 bara. Tlak vodika ovisi o vrsti sirovine, tj. „lakše“ sirovine zahtijevaju niže, a „teže“ sirovine više tlakove, pa se za dizelsko gorivo koristi tlak u rasponu od 30 do 70 bara. Količina vodika ovisi o vrsti sirovine. „Teže“ sirovine zahtijevaju više vodika. Omjer vodik/sirovina kreće se od 5 do 350 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> sirovine, a volumni udjeli vodika u plinu trebaju biti 40-70 % kako bi se odvijale reakcije hidrodesulfurizacije. Prostorna brzina također ovisi o vrsti sirovine, a kreće se u rasponu 0,1-12 h<sup>-1</sup>. Što je sirovina „teža“ potrebna je manja prostorna brzina, odnosno dulje je vrijeme zadržavanja u reakcijskom prostoru.<sup>9</sup>

HDS proces se odvija u uvjetima visokog tlaka i temperature, te je također visoka potrošnja vodika za postizanje ultra-čistog dizela. Za dobivanje produkta veće čistoće, primjenjujući postojeću tehnologiju hidroobrade, potrebno je povećati volumen katalizatora ili reaktorski volumen što značajno smanjuje ekonomičnost postupka.<sup>14</sup>

### 3. PREGLED ALTERNATIVNIH PROCESA DESULFURIZACIJE

S obzirom na prethodno navedene visoke zahtjeve rada tijekom provedbe HDS procesa, koji rezultiraju malom ekonomskom isplativošću, postoji sve veća potreba za uvođenjem novih, alternativnih procesa desulfurizacije, kao nadopuna postojećem HDS procesu.<sup>14</sup>

U daljnjem tekstu bit će prikazani alternativni procesi smanjenja sadržaja sumpora u dizelskom gorivu.

#### 3.1. Ekstrakcijska desulfurizacija

Ekstrakcijska desulfurizacija se temelji na činjenici da su organski sumporovi spojevi topljiviji od ugljikovodika u odgovarajućem otapalu. Tijekom procesa sumporovi spojevi se u spremniku za miješanje zbog svoje veće topljivosti prenose iz loživog ulja u otapalo. Nakon toga se smjesa otapalo-gorivo dovodi u separator u kojem se ugljikovodici odvajaju od otapala. Desulfurizirana ugljikovodična struja se koristi ili kao komponenta za miješanje u konačni proizvod ili kao sirovina za daljnju transformaciju. Organski sumporovi spojevi se potom odvajaju destilacijom, a otapalo reciklira. Najvažnije obilježje ekstrakcijske desulfurizacije je njena primjenjivost pri niskoj temperaturi i tlaku. Prilikom procesa ne dolazi do promjene kemijske strukture ugljikovodičnih komponenti goriva. Zbog konvencionalnosti opreme, proces se može lako integrirati u rafinerije. Da bi proces bio učinkovit, otapalo mora biti pažljivo odabrano kako bi ispunilo određene zahtjeve: (i) organski sumporovi spojevi moraju biti vrlo topljivi u otapalu, (ii) otapalo mora imati različitu temperaturu vrelišta od spojeva koji sadrže sumpor, (iii) otapalo mora biti jeftino kako bi se osigurala njegova ekonomska isplativost. Učinkovitost procesa ekstrakcijske desulfurizacije je uglavnom ograničena topljivošću organskih sumporovih spojeva u otapalu. Topljivost se može povećati izborom odgovarajućeg otapala. Literaturno zabilježena ekstrakcijska otapala uključuju aceton, etanol, politetilen glikol itd., a izbor otapala ovisi o prirodi sumporovih spojeva koje je potrebno ukloniti. To se obično postiže izradom koktel otapala ('solvent cocktail') kao što je aceton-etanol ili tetraetilen glikol-metoksi triglikol smjesa. Međutim, pripravljanje tih koktel otapala nije učinkovito jer njihov sastav ovisi o spektru organskih spojeva u sirovini. Topljivost se također može povećati pretvorbom organskih sumporovih spojeva čime oni postaju topljiviji u polarnim otapalima. Jedan od načina je selektivna oksidacija organskih

sumporovih spojeva (tiofeni, BT, DBT) u sulfone koji posjeduju veću polarnost. Ova vrsta procesa desulfurizacije može se također smatrati i oksidacijskom desulfurizacijskom tehnologijom. GT-Desulf<sup>SM</sup> proces je primjer desulfurizacijske tehnologije koja se temelji na ekstrakciji organskih sumporovih spojeva.<sup>8</sup>

### 3.2. Adsorpcijska desulfurizacija(ADS)

Adsorpcija je jedan od postupaka koji se mogu koristiti za postizanje ultra-niskog sadržaja sumpora u dizelskom gorivu.<sup>7</sup> Adsorpcijska desulfurizacija temelji se na sposobnosti krutog adsorbensa da selektivno adsorbira organske sumporove spojeve iz naftnih frakcija.<sup>8</sup> Proces adsorpcije smatra se vrlo učinkovitim načinom uklanjanja tragova sumpora u gorivu, zaostalog nakon HDS procesa.<sup>7</sup> Prema Ma i sur.<sup>15</sup> adsorpcija se smatra održivom opcijom za desulfurizaciju motornih goriva i ideja ovog pristupa je selektivno odvajanje manje od 1% mase goriva koristeći selektivnu adsorpciju za uklanjanje sumpora, a 99% mase goriva koja ne sadrži sumpor ostaje netaknuta. Uspoređujući ADS i HDS proces ustanovljeno je da se adsorpcijsko uklanjanje sumporovih spojeva čini kao vrlo obećavajuća metoda u pogledu energetske potrošnje jer se adsorpcija može provoditi pri niskoj temperaturi i tlaku, a sumpor iz goriva može se ukloniti na vrlo nisku razinu. Aktivni ugljen i zeoliti imaju široku primjenu kao adsorbensi u procesima odvajanja. Istraživanjem je otkriveno da je visok adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena posljedica njegove velike specifične površine, visoke fizičke i kemijske privlačnosti adsorbat-adsorbens i uravnotežene makro-, mezo- i mikroporoznosti, dok je u isto vrijeme prostorna smetnja čestica difuzije minimizirana s obzirom na veličinu adsorbiranih molekula. Zeoliti se mogu uspješno koristiti za selektivnu adsorpciju polarnih molekula kao što su voda i CO<sub>2</sub>, te sulfone koji su produkt ODS procesa. Zeolitni adsorbensi su hidrofilni i specifični zbog svoje jedinstvene strukture, malih pora i širokog raspona veličine pora.<sup>3</sup> Otvori pora mogu se prilagoditi u skladu s molekularnom veličinom vrste koja reagira, omogućujući adsorpciju molekula manjih od promjera pora, a pritom isključujući veće molekule.<sup>16</sup> Sintetički zeoliti imaju dobro definiranu kristalnu rešetku metalnih aluminijskih silikata koja sadrži jedinstvene veličine pora.<sup>3</sup> Neki od ostalih adsorbensa, koji se koriste za ADS proces su spužvaste niklove metalne legure, zatim CuCl/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Selexsorb CDX, čvrste kalcinirane smjese čestica cink oksida, SiO<sub>2</sub>, glinice, kalcij sulfata, nikla smanjene valencije i druge.<sup>3</sup>

Izazovi adsorpcijske desulfurizacije obuhvaćaju:

- adsorbens mora biti selektivan kako bi uklonio samo sumporove spojeve bez adsorpcije aromata i olefina prisutnih u gorivu,
- adsorpcijska desulfurizacija provodi se u blizini okolne temperature,
- adsorbens treba biti obnovljiv kako bi se mogao ponovno uporabiti.<sup>17</sup>

### 3.2.1. Adsorpcija na aktivnom ugljenu

Zahvaljujući visokom stupnju čistoće te jednostavnosti uporabe aktivni je ugljen adsorbens koji ima široku primjenu. Adsorpcija ne uzrokuje promjene u kemijskom sastavu adsorbiranog materijala, pa se ta svojstva aktivnog ugljena iskorištavaju u mnogim tehnološkim procesima. Adsorpcija na aktivnom ugljenu može biti fizikalna, koja ovisi o veličini i volumenu pora, i kemijska, na koju utječu površinske reakcije i kemisorpcijska svojstva. Površinska svojstva aktivnog ugljena prvenstveno su posljedica prisutnosti heteroatoma kao što su kisik, vodik, dušik i fosfor koji potječu od izvorne organske tvari od koje je pripremljen aktivni ugljen ili od agensa kojim je provedena aktivacija. Površina aktivnog ugljena je mikroporozna. Osnovna strukturalna jedinica je heksagonalna struktura grafit, tj. oblik nebrojivih sićušnih grafitnih pločica. Pločice su međusobno spojene pomoću kemijskih veza, zbog čega tvore raspukline, pukotine, te šupljine u kojima se adsorbiraju onečišćivači. Dostupnost unutarnje strukture aktivnih ugljena povećava brzinu procesa adsorpcije te ga čini efikasnijim. Većinom se adsorpcija na aktivnom ugljenu provodi u mikroporama, a u malom dijelu u mezoporama, dok makropore služe jedino kao protočni kanali za prodiranje adsorbata u unutrašnjost mezopora i do površine mikropora. Proces ispunjavanja pore se može podijeliti u tri koraka: nastajanje monosloja, ispunjavanje pora i proces dovršavanja.<sup>18</sup>

### 3.2.2. Tehnološki razvoj ADS procesa

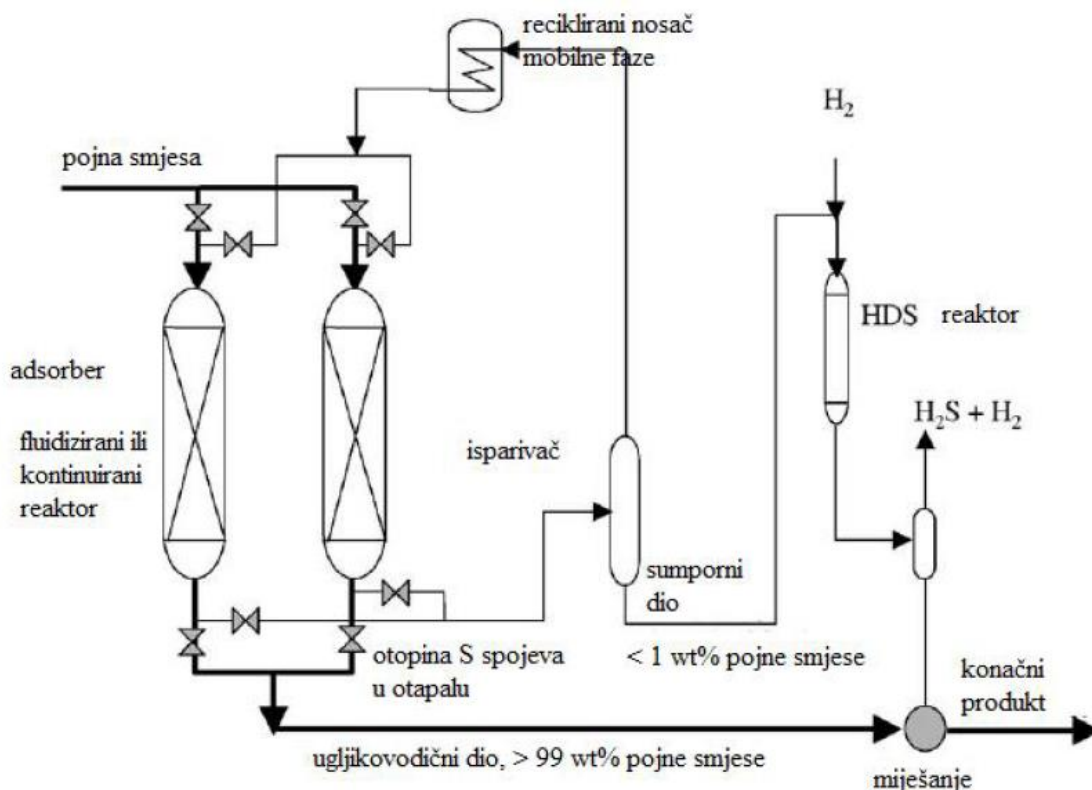
Prednost adsorpcijske desulfurizacije leži u visokoj selektivnosti uklanjanja tiofenskih spojeva iz dizelskih goriva, te mogućnosti provedbe pri niskoj temperaturi i atmosferskom tlaku. ADS proces se dijeli na fizičku ADS i kemijsku reakciju ADS procesa.<sup>1</sup>

S-Zorb (engl. *Silica Zinc Oxide Removal Beused, S-Zorb*) je kemijska adsorpcijska desulfurizacijska tehnologija koja zahtijeva da se gorivo rasplinjava i potpuno dovodi u

kontakt s adsorbensom bez obzira na količinu i čistoću vodika. Proces se provodi pri niskom tlaku i postiže se visoka učinkovitost desulfurizacije.<sup>1</sup>

IRVAD (engl. *Irvine Robert Varraveto Adsorption Desulfurization, IRVAD*), ADS tehnologija koja može učinkovito ukloniti sumpor iz tekućih goriva i na taj način proizvesti gorivo s ultraniskim sadržajem sumpora.<sup>1</sup> Mehanizam adsorpcije temelji se na polarnosti sumporovih komponenti. U procesu se primjenjuje tehnologija s pokretnim slojem čvrstog adsorbensa, koji se protustrujno dovodi u kontakt sa sumporom bogatim ugljikovodičnim tokom. Desulfurizirani ugljikovodični tok proizvede se na vrhu adsorbera, dok potrošeni adsorbens odlazi prema dnu kolone, odakle se odvodi u reaktivator. U reaktivatoru adsorbens cirkulira, a organski sumporovi spojevi i neki adsorbirani ugljikovodici desorbiraju s površine adsorbensa. Regenerirani adsorbens recirkulira natrag u adsorber. IRVAD proces je sličan S-Zorbu, ali radi na blažim uvjetima, te bez uporabe vodika.<sup>8,12</sup>

Ma i sur.<sup>15</sup> su predložili novi pristup dubokoj desulfurizaciji tekućih ugljikovodičnih goriva (bezina, dizelsko gorivo, mlazno gorivo) koristeći selektivnu adsorpciju (SARS) kako bi dobili „ultra-čisto“ gorivo. U istraživanju je razvijen adsorbens koji je korišten za adsorpcijsku desulfurizaciju dizelskog goriva, benzina i mlaznog goriva pri sobnoj temperaturi. Rezultati su pokazali da je razvijeni adsorbens, baziran na metalu iz prijelazne skupine, učinkovit za selektivnu adsorpciju sumporovih spojeva, čak i za refraktorne sumporove spojeve iz dizelskih goriva. Dakle, SARS proces može učinkovito ukloniti sumporove spojeve iz tekućih ugljikovodičnih goriva pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, uz mala ulaganja i operativne troškove. Na temelju dosadašnjeg istraživanja, predložen je novi integrirani proces za duboku desulfurizaciju tekućih ugljikovodičnih goriva u budućim rafinerijama, koji kombinira SARS proces i proces hidrodesulfurizacije koncentriranih frakcija sumpora (HDSCS) (Slika 3).<sup>15</sup>



**Slika 3.** Shematski prikaz kombinacije SARS i HDSCS procesa<sup>18</sup>

Kada se koristi kombinacija SARS procesa i HDSCS procesa koristi se vodik, no u procesu hidrodesulfurizacije obrađuje se samo frakcija koja sadrži sumpor zbog čega je potrebno malo vodika. Također HDS reaktor može biti jako malen zbog prethodnog uklanjanja aromata i olefina iz sumporovih spojeva procesom adsorpcije.<sup>18</sup>

### 3.3. Biodesulfurizacija (BDS)

Biodesulfurizacija je proces uklanjanja sumpora iz fosilnih goriva preko niza enzimski kataliziranih reakcija. Biokatalitičko uklanjanje sumpora iz goriva primjenjuje se za proizvodnju benzinskog i dizelskog goriva s niskim sadržajem sumpora, te se kao takvo smatra održivom tehnologijom za nadopunu tradicionalnog HDS procesa.<sup>12,19</sup>

Energija biosustava razvija proces biodesulfurizacije. To uključuje uklanjanje ugljikovodičnih spojeva koji sadrže sumpor iz struje destilata ili nafte pomoću bakterija. Struja destilata najprije se miješa s vodenim medijem koji sadrži bakterije, kaustičnu sodu i hranjive tvari za bakterije. Enzimi u bakterijama prvo oksidiraju atome sumpora, a zatim rascijepu neku od



sumpor-ugljik veza. Sumpor napušta proces u obliku hidroksifenil benzen sulfonata koji se potom može komercijalno koristiti kao sirovina za proizvodnju tenzida.<sup>12</sup>

Identificirani su neki biokatalizatori, odnosno mikroorganizmi koji mogu biotransformirati sumporove spojeve prisutne u gorivu, uključujući i one koji selektivno uklanjaju sumporove spojeve iz DBT heterocikličkih spojeva.<sup>12</sup>

Gallagher i sur.<sup>20</sup> su predložili reakcijski put za mikrobnu desulfurizaciju DBT-a na primjeru bakterije *Rhodococcus* soja IGTS8. Ustanovljena su dva reakcijska puta desulfurizacije. Pri uvjetima rasta, kao intermedijeri su identificirani: DBT sulfoksid, DBT sulfon, 2-hidroksidifenil-2-sulfonat i 2,2-dihidroksidifenil. Stanice stacionarne faze proizvode 2-hidroksidifenil kao desulfurizirani proizvod, te koriste 2-hidroksidifenil-2-sulfonat, umjesto sulfonata, kao ključni intermedijer.<sup>12</sup>

Kako bi se omogućila uporaba biokatalizatora, uključujući i rekombinantni biokatalizator, za uklanjanje sumporovih spojeva iz goriva, ispitivane su različite izvedbe bioreaktora i bioprocasa. Identificirani su geni uključeni u reakcijskom putu DBT desulfurizacije i istraženi su odgovarajući enzimi. Najznačajniji je 4S put bakterije *Rhodococcus*, koja može ukloniti sumpor iz supstituiranih i nesupstituiranih DBT-a, uključujući i sumporove spojeve koji ometaju kemijske katalizatore i na taj se način opiru uklanjanju hidroobradom pri blagim reakcijskim uvjetima.<sup>12</sup>

Obzirom da se BDS proces provodi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, te zahtijeva znatno manje energije od konvencionalnog HDS procesa za postizanje razine sumpora, niže od zakonski određene, može se koristiti ili kao dodatak ili umjesto HDS procesa.<sup>19</sup>

### **3.4. Oksidacijska desulfurizacija**

Proces oksidacijske desulfurizacije (ODS) može se podijeliti na dva glavna koraka. U prvom koraku odvija se reakcija oksidacije sumporovih spojeva prisutnih u dizelu uz odgovarajuće oksidanse.<sup>6,21</sup> Glavna funkcija oksidansa je da mogu donirati atom kisika zbog čega elektrofilnom reakcijom adicije dolazi do pretvorbe sumporovih spojeva u odgovarajuće sulfone ili sulfokside.<sup>16</sup> U drugom koraku dolazi do uklanjanja nastalih sulfonskih spojeva kako bi se dobili produkti sa ultra niskim sadržajem sumpora. Taj postupak uklanjanja

sulfonskih spojeva odvija se nekim od separacijskih procesa, obično procesima ekstrakcije ili adsorpcije.<sup>6,21</sup>

Teoretski, oksidirane sumporove molekule poput sulfona imaju puno veću polarnost nego neoksidirani sumporov spoj zbog čega se znatno lakše uklanjaju iz frakcije.<sup>22</sup> Međutim, u praksi se pokazalo da takav proces desulfurizacije uključuje i neke tehnološke i ekonomske probleme, te dolazi do stvaranja i novog tzv. „sulfonskog otpada“ koji je potrebno zbrinuti.<sup>6</sup>

Osim sposobnosti pretvaranja (oksidiranja) tiofenskih spojeva u sulfokside i sulfone, ODS proces ima i neke druge prednosti u odnosu na klasični HDS proces:

- (i) odvija se pri blagim reakcijskim uvjetima, tj. pri atmosferskom tlaku i temperaturi do 100°C,
- (ii) ne koristi se skupi vodik pa su kapitalni zahtjevi za ODS jedinicu znatno manji u odnosu za duboku HDS jedinicu.

S obzirom da ne koriste vodik, ODS procesi su pogodni za male i srednje rafinerije, osobito one koje su izolirane i ne nalaze se u blizini cjevovoda vodika.<sup>6,21</sup>

Važna značajka ODS procesa je i veća reaktivnost aromatskih spojeva, budući da elektrofilnoj reakciji sa sumporovim atomom pomaže povećanje elektronske gustoće zbog vezanih elektronski bogatih aromatskih prstena. Osim toga, alkilne skupine vezane na aromatski prsten dodatno povećavaju elektronsku gustoću sumporova atoma što rezultira većom unutrašnjom reaktivnošću molekula, kao što je 4,6-DMDBT u odnosu na DBT. Iz tog razloga afinitet za oksidaciju raste u obrnutom nizu od HDS-a. Reaktivnost spojeva uvelike ovisi i vrsti primijenjenog katalizatora. Za homogeni se sustav H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mravlja kiselina pretpostavlja da je reaktivnost u uzajamnoj vezi s elektronskom gustoćom sumporovih atoma, pa bi pad reaktivnosti slijedio niz: tioli > sulfidi > DBT > BT.<sup>23</sup>

Kod sustava H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-fosfovolframova kiselina, koji je također homogeni sustav, ali s glomaznim katalizatorom, utvrđen je negativan utjecaj steričkih smetnji na reaktivnost sumporovih spojeva, pa je pad reaktivnosti u nizu: DBT > 4-metil, 6-etil DBT > BT. Provođenjem oksidacije uz heterogeni katalizator, steričke smetnje ometaju redoslijed reakcija. Primjer je pad reaktivnost u nizu DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, kod upotrebe Mo katalizatora uz korištenje t-butil hidroperoksida kao oksidansa.<sup>23</sup>

ODS proces ima i brojne nedostatke, uglavnom vezane uz probleme obrade nastalog sulfonskog otpada, zatim troškove procesa porastom sadržaja sumpora u sirovini zbog veće potrošnje oksidansa, te gubitak prinosa desulfuriziranog goriva kada se kao separacijski proces primjenjuje ekstrakcija.<sup>6,23</sup> Glavne prepreke za industrijsku primjenu ODS procesa su: niska aktivnost oksidacije i niska selektivnost za sulfide prisutne u lož uljima, teškoće u odvajanju i obnavljanju katalizatora nakon reakcije, niska učinkovitost pri uporabi  $H_2O_2$  i uvođenje drugih dijelova u oksidacijske sustave.<sup>21</sup>

S obzirom na oksidacijski sustav, ODS proces može se kategorizirati na sljedeće:

1. dvofazni kapljevinski sustav (kapljeviti  $H_2O_2$  kao oksidans)
2. jednofazni kapljevinski sustav (organski vodikovi peroksidi ili peroksi kiseline kao oksidansi)
3. dvofazni plin-kapljevina sustav ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$  kao oksidansi)
4. biološki sustav ( $O_2$  + bakterije kao oksidansi).<sup>23</sup>

Najčešće se koristi prva kategorija sustava, odnosno  $H_2O_2$  kao oksidans u dvofaznom kapljevinskom sustavu uz prisutnost različitih katalizatora, te sa ili bez pomoćnih komponenti. Vrsta katalizatora varira od organskih kiselina, fosfovolframovih ili drugih heteropolikiselina, Fe-TAML kompleksa, Fenton i Fenton-u sličnih spojeva pa do heterogenih katalizatora koji uključuju Ti-silikate, W-V-TiO<sub>2</sub>, čvrste baze kao MgLa metalni oksidi/hidrotalciti, željezove okside, te oksidirajuće katalizatore na monolitima.<sup>23</sup>

Proces oksidacijske desulfurizacije može se također kategorizirati prema korištenim katalizatorima za oksidacijsku desulfurizaciju:

1. sustav  $H_2O_2$ /organska kiselina
2. sustav  $H_2O_2$ /heteropolikiselina
3. sustav  $H_2O_2$ /Ti-zeolit
4. ostali sustavi koji ne sadrže  $H_2O_2$  (npr. t-butil hidroperoksid (TBHP),  $O_2$  itd.).<sup>21</sup>

Vodikov peroksid i organski peroksidi poput TBHP su najčešće korišteni oksidansi za oksidaciju organskih sumporovih spojeva. Osim što je jeftin i „zelen“, važna prednost vodikovog peroksida je što njegovom razgradnjom kao tekući produkt nastaje samo voda.<sup>21</sup> Poboljšanje i razvoj proizvodnje vodikovog peroksida učinili su ovu kemikaliju obećavajućim oksidansom na industrijskoj razini. Međutim, oksidacijska desulfurizacija dizelskog goriva pomoću vodikovog peroksida kao oksidansa uključuje voda/organski dvofazni katalitički sustav, u kojem se spojevi koji sadrže sumpor nalaze u fazi goriva, a vodikov peroksid i

katalizator u vodenoj fazi. Brzina reakcije oksidacije u dvofaznom sustavu je mala zbog velikih otpora prijenosu tvari na granici faza. Reakcija se odvija na granici faza ili glavnim dijelom unutar samo jedne faze. Brzinu reakcije određuje ili brzina kemijske reakcije ili brzina difuzije. Ovaj nedostatak može se riješiti korištenjem tenzida, povećanjem brzine miješanja, te pomoću ultrazvuka. Neki, u gorivu topljivi oksidansi poput TBHP, se također koriste za proces oksidacijske desulfurizacije. Međutim, znatno viši troškovi TBHP u odnosu na vodikov peroksid čine taj oksidans manje primjenjivim u industrijske svrhe. Ipak, učinkovitost oksidacije spojeva koji sadrže sumpor daleko je manja kada se koristi vodikov peroksid. Na primjer, utvrđeno je da omjer O/S u sustavu mravlja kiselina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iznosi 160:1, dok u sustavu polioksometalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> taj omjer iznosi 162:1 kada se koristi vodena otopina vodikovog peroksida (30% mas.).<sup>21</sup>

### **3.5. Komercijalni procesi ODS-a**

U nastavku teksta dan je literaturni pregled značajnih tehnoloških i literaturnih procesa s naglaskom na ODS proces proveden s adsorpcijom kao separacijskom metodom uklanjanja sumporovih spojeva. Svi su procesi provedeni sa vodikovim peroksidom kao oksidansom, dok odabir katalizatora varira. U prvom sustavu kao katalizator korišten je Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a proces desulfurizacije ispitivan je na dizelskom gorivu. Drugi sustav koristio je Ag/TS-1 katalizator, te je rađena desulfurizacija benzinskog goriva, dok je u trećem sustavu kao katalizator korištena mravlja kiselina, a proces ispitivan na dizelskom gorivu.<sup>21,23-25</sup>

#### **3.5.1. Oksidacija na sustavu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub>**

Heterogeni oksidacijski desulfurizacijski sustav H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub> proučavali su Garcia-Gutierrez i sur.<sup>24</sup> istražujući reaktivnost Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u oksidacijskom desulfurizacijskom procesu dizelskog goriva. Kao oksidans je korišten vodikov peroksid. Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori su pripremljeni ravnotežnom adsorpcijom pomoću nekoliko molibden prekursora i glinice s različitim vrijednostima kiselosti. Rezultati su karakterizirani Raman spektroskopijom. Istražen je utjecaj vremena reakcije, temperature reakcije, prirode otapala, koncentracije otapala i vodikovog peroksida, te sadržaj molibdena i fosfata u katalizatoru. Prema dobivenim

rezultatima ustanovljeno je da aktivnost prema uklanjanju sumpora uglavnom ovisi o prisutnosti hepta- i oktamolibdenih tvari na katalizatoru i uporabi polarnog aprotičnog otapala. Prisutnost fosfata također značajno povećava uklanjanje sumpora. Na ovaj način moguće je smanjiti sadržaj sumpora u dizelu sa oko 320 µg/g na manje od 10 µg/g pri 60 °C i atmosferskom tlaku.<sup>21</sup>

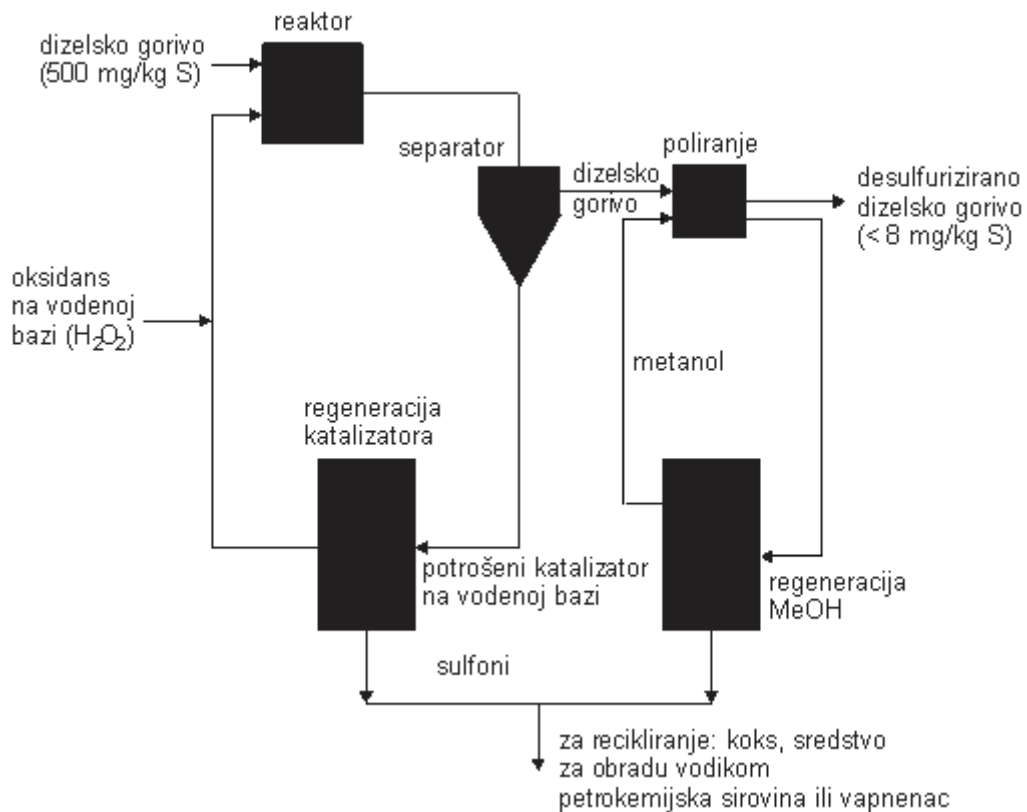
### **3.5.2. Oksidacija na sustavu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ti-zeolit**

Pripremljen je niz novih heterogenih Ti-zeolitnih sustava i ispitan u procesu oksidacijske desulfurizacije. Na primjer, Kong i sur.<sup>25</sup> su impregnacijom sintetizirali učinkovit Ag/TS-1 katalizator za oksidacijsku desulfurizaciju organskog sumpora u benzinskom gorivu jednakog volumena. Atomi srebra su vrlo raspršeni i poželjno je uklanjanje oko atoma Ti TS-1 katalizatora. Velika količina srebra negativno utječe na učinkovitost TS-1 jer može sterički ometati oksidaciju organskog sumpora. Provedena je oksidacijska desulfurizacija FCC benzina preko Ag/TS-1 katalizatora sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidansom i vodom kao otapalo. Rezultati su pokazali da se sadržaj sumpora u FCC benzinu nakon četiri sata smanjio sa 136,5 µg/g na 18,8 µg/g.<sup>21</sup>

### **3.5.3. Oksidacija vodikovim peroksidom (ASR-2 proces)**

ASR-2 je jedan od novih procesa oksidacijske desulfurizacije kojeg je razvila tvrtka Unipure.<sup>23</sup> Oksidacija se provodi s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidansom i mravljom kiselinom kao katalizatorom. Dobiveni sulfonski spojevi se odvajaju adsorpcijom na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbensu koji se regenerira ispiranjem s metanolom ili ekstrakcijom. U procesu se vodena faza uvodi zajedno s otopljenim oksidacijskim katalizatorom, a organski sumporovi spojevi pretvaraju se u sulfone pri skoro atmosferskom tlaku i kod umjerenih temperatura (do 120 °C) te unutar kratkih vremena zadržavanja (oko 5min) (Slika 4.). Ograničavajući korak procesa, odnosno dio procesa koji najviše utječe na tijek procesa je oksidacija aromatskih sumporovih spojeva prije njihove adsorpcije ili ekstrakcije. Ovim procesom moguće je udio sumpora u dizelskom gorivu smanjiti s 500 mg/kg na manje od 8 mg/kg. Osim zbrinjavanja sulfonskog otpada,

nedostatak ovog procesa predstavlja povećanje troškova procesa s porastom sadržaja sumpora u pojnoj smjesi.<sup>23</sup>



Slika 4. Shema ASR-2 procesa<sup>23</sup>

### 3.6. ULSD – ultra low sulfur diesel

Dizelska goriva sa ultra niskim sadržajem sumpora, ULSD, uvedena su da bi se smanjila emisija iz ispušnih plinova, odnosno povećala kvaliteta zraka i olakšao rad opreme za naknadnu obradu čija je operabilnost najviše ugrožena sumporom. Izgaranjem sumpora u dizelskom gorivu nastaje sumporov oksid koji s vodom stvara sulfatne čestice u ispuhu motora. Niskoj razini emisije čestica značajno doprinosi emisija sulfata. Sulfatne čestice izazivaju iritaciju kod disanja i one se ne mogu uhvatiti sustavom naknadne obrade. Zato je smanjenje razine sumpora u gorivu najbolji način i direktna metoda za njihovu kontrolu.<sup>26</sup> Maksimalno dozvoljeni sadržaj sumpora u gorivu već desetljećima se smanjuje zbog čega se alternativni procesi desulfurizacije konstantno razvijaju kako bi mogli ispuniti te, sve strože zakonske propise.

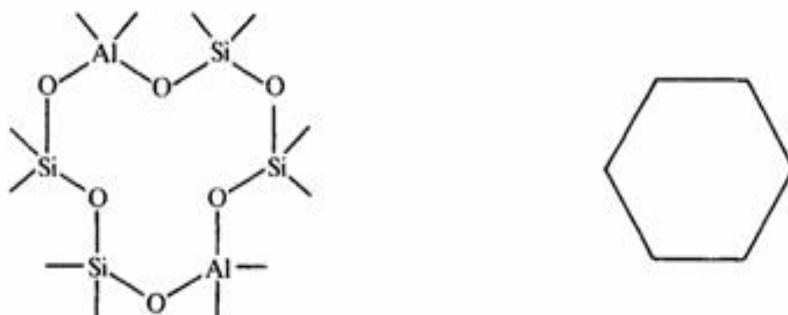
Specifikacije dizelskog goriva na području Azije i Pacifika varirale su u širokom rasponu, od 1000 mg/kg do 500 mg/kg, sve do 2009. godine kada je donesena norma EURO-4 za vozila. Stupanjem na snagu te norme počeli su se ulagati veliki napor u mnogim zemljama u razvoju da bi se ostvarila proizvodnja ULSD, maksimalnog sadržaja sumpora 50 mg/kg. Za razliku od tih zemalja, u SAD-u je zakonsko ograničenje puno strože i od 2006. godine iznosi 15 mg/kg. U Europi, kao i u Hrvatskoj sadržaj sumpora se drastično smanjivao i posljednje ograničenje iz 2009. godine je 10 mg/kg.<sup>16</sup>

### **3.7. Katalizatori**

U procesima desulfurizacije katalizatori se koriste kako bi povećali učinkovitost procesa. Najčešće korišteni katalizatori za proces oksidacijske desulfurizacije s adsorpcijom pripadaju skupini zeolitnih, poliokso-metalatnih i drugih metalnih katalizatora.

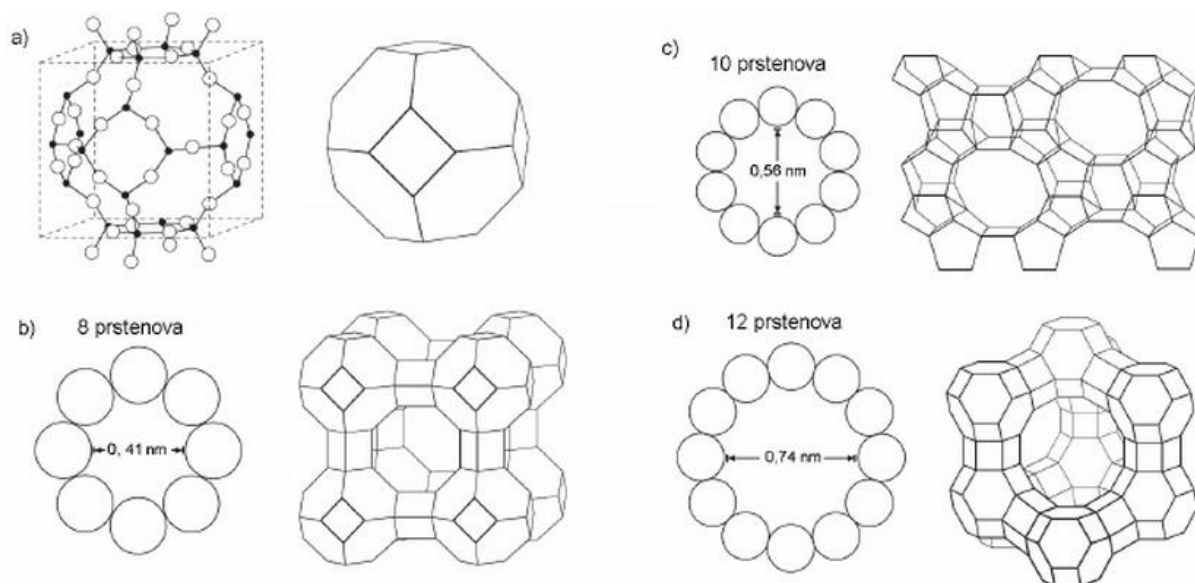
#### **3.7.1. Zeoliti**

Zeoliti su hidratizirani, mikroporozni aluminosilikati s otvorenom trodimenzionalnom strukturom, sačinjeni od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama nalaze molekule vode. Mogu biti prirodni ili sintetički. Do sada je poznato oko 48 prirodnih zeolita koji se razlikuju po sastavu, načinu umrežavanja u trodimenzionalnu strukturu i dimenzijama pora. Za razliku od prirodnih zeolita koji se javljaju u slučajnim oblicima i veličinama, sintetički zeoliti proizvode se tako da im se unaprijed definira vrlo precizna i jedinstvena veličina (obično od oko 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm) kako bi odgovarali određenoj namjeni. Umrežena zeolitna struktura nastaje povezivanjem uglova  $[(\text{SiO}_4)^{-4}]$  i  $[(\text{AlO}_4)^{-5}]$  tetradara preko kisikovih atoma (Slika 5).<sup>27-29</sup>



**Slika 5.** Prikaz zeolitne strukture<sup>29</sup>

Povezivanjem tako stvorenih sekundarnih strukturnih jedinica nastaju uređene trodimenzionalne strukture koje sadrže pore, kanale i šupljine molekularnih dimenzija (Slika 6.). Veličine pora su od 0,3 do 1,2 nm. Postojanje tih pravilnih otvora, određenih veličina, omogućuje prolaz manjih molekula kroz njih, a zaustavljaju veće molekule. Iz tog razloga zeolite ponekad nazivaju molekularnim sitima.<sup>27,30</sup>



**Slika 6.** a) sekundarne strukturne jedinice, b) zeolit A, c) pentasil, d) zeolit Y<sup>30</sup>

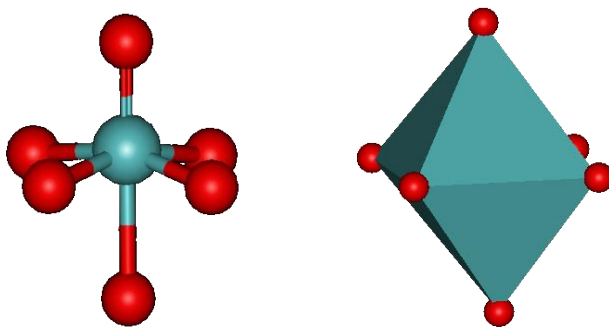
Aktivni centri i prethodno spomenuta strogo uređena struktura zeolita odgovorne su za njihovu dobru katalitičku aktivnost. Porozna struktura i posljedično velika aktivna površina čine ih idealnim nosačima imobiliziranih katalizatora. Osim molekula vode, u unutrašnjosti njihovih šupljina nalaze se i ioni alkalijskih i zemnoalkalijskih metala koji neutraliziraju postojeći negativni naboj. Mogućnost zamjene tih iona u šupljinama drugim kationima, uključujući i H<sup>+</sup> ion (čime se znatno povećava kiselost), kao i aluminijska i silicijska iz osnovne



strukture zeolita borom, galijem, željezom ili titanijem, daje skoro neograničene mogućnosti za modifikaciju svojstava zeolita.<sup>30</sup>

### 3.7.2. Polioksometalati

Polioksometalate susrećemo u kemiji vanadija, niobija, tantala, volframa i molibdena u visokim oksidacijskim stanjima. To su molekule nanometarske veličine, koje sadrže više od 4 metalna centra. Molekule nastaju povezivanjem  $MO_n$  poliedara gdje  $n$  predstavlja koordinacijski broj metala koji najčešće iznosi  $n=6$  i predstavlja oktaedarsku koordinaciju (Slika 7.), no može iznositi i 4, 5 ili 7.<sup>31</sup>



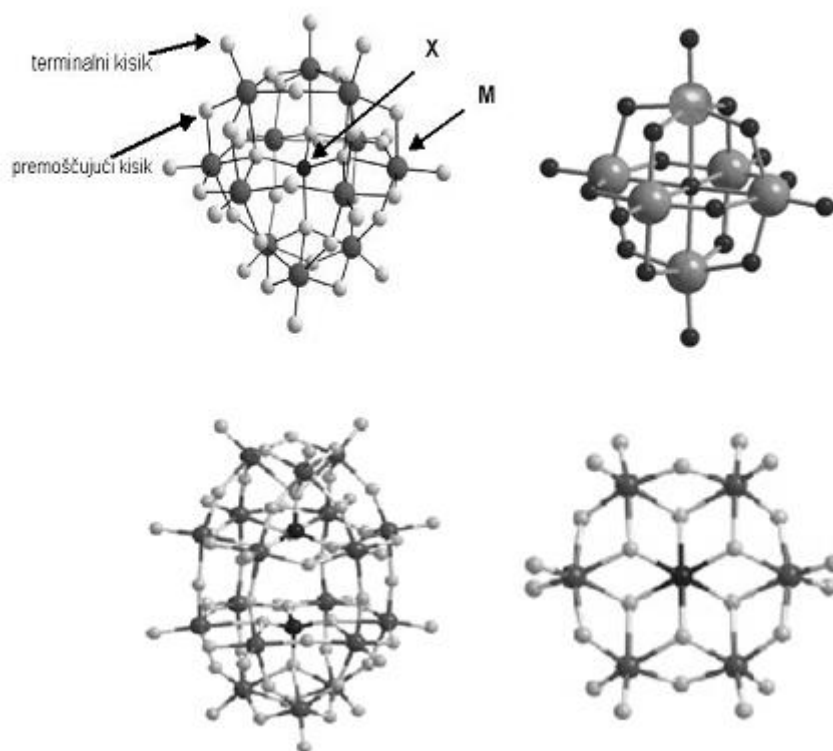
**Slika 7.** Prikaz strukturne jedinice polioksometalata,  $MO_6$ <sup>31</sup>

Osim kisikovih atoma, na metalni centar mogu biti vezani heteroatomi koji se označavaju simbolom X. Funkciju heteroatoma može imati više od 60 elemenata, uključujući većinu nemetala i prijelaznih elemenata. Ovisno o prisustvu heteroatoma, polioksometalati se dijele na izopolianione i heteropolianione.<sup>31</sup>

Omjer naboj/polumjer metalnog iona, odnosno koordinacijski broj, te  $\pi$ -akceptorska svojstva metala određuju fizikalno-kemijska svojstva i stabilnost polioksometalata. Stabilnosti polioksometalata također pridonosi i stvaranje dvostruke veze  $p\pi-d\pi$  interakcijom metala s terminalnim kisikovim atomima. Upravo zato samo metali određenog omjera naboj/polumjer i oni s praznim d-orbitalama stvaraju polioksometalate.<sup>31</sup>

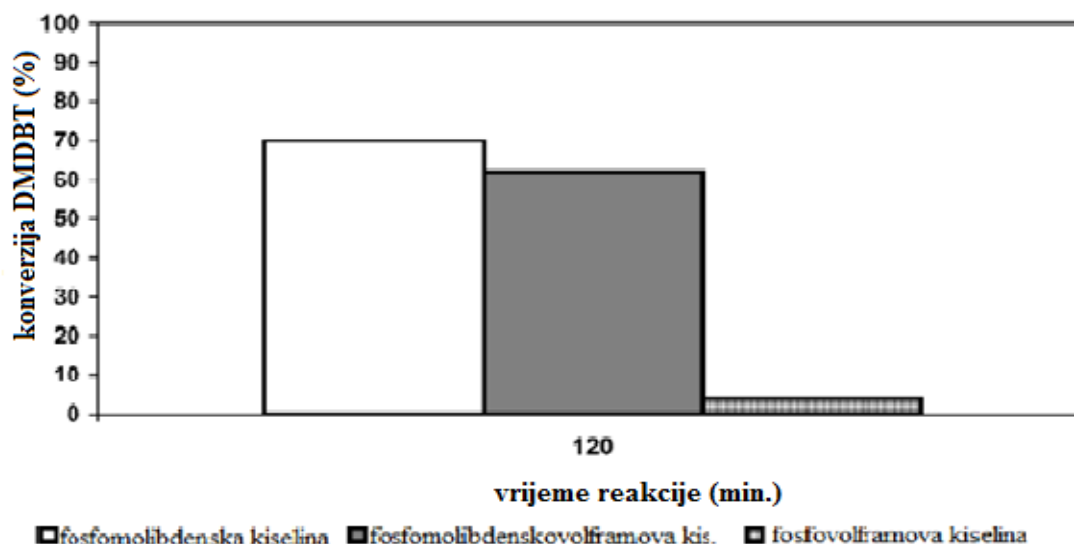
Povezivanjem poliedara dolazi do stvaranja šupljina pa se strukture polioksometalata mogu ponekad promatrati kao klatrati u kojima razlikujemo vanjski i unutarnji dio. Takve strukture su Kegginova tipa, Lindqvist struktura i Wells–Dawsonova struktura, koje se mogu prikazati

općim formulama  $U\text{OV}$  u kojima U označava unutarnji dio, a V vanjski dio. Većina heteropolianiona ima Wells–Dawsonovu strukturu ili strukturu Kegginova tipa, dok izopolianioni imaju često Anderson–Evans strukturu ili Lindqvist strukturu  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{n-}$  (Slika 8.).<sup>31</sup>



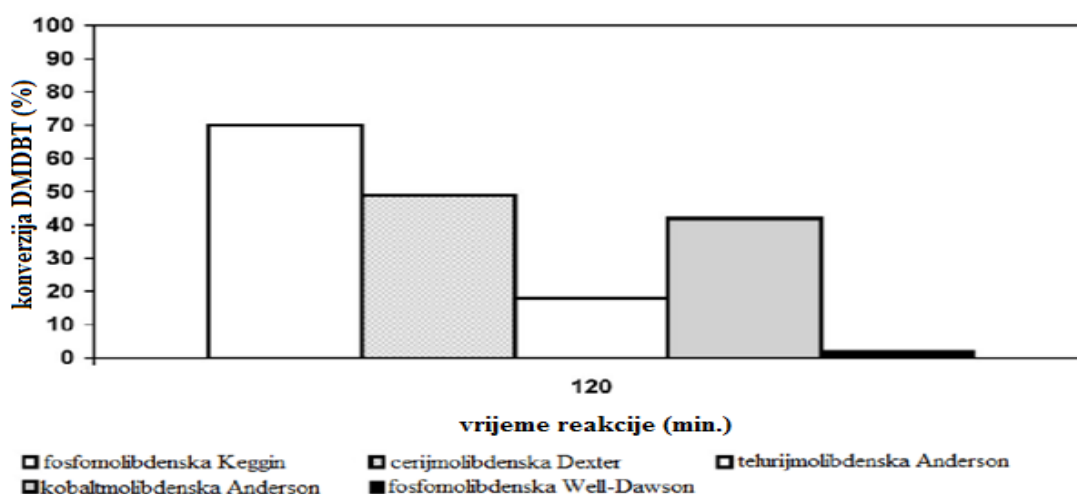
**Slika 8.** Prikaz strukture Kegginova tipa, Lindqvistove, Wells–Dawsonove i Anderson–Evansove strukture<sup>31</sup>

Iako molibden i volfram pripadaju istoj skupini periodnog sustava elemenata, često je katalitičko ponašanje njihovih heteropolikiselina (HPA) vrlo različito. Zbog toga su Angelis i sur. istražili tri različite Keggin heteropolikiseline: prva sadrži samo molibden ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), druga sadrži samo volfram ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), a treća sadrži i volfram i molibden ( $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ ). Rezultati su pokazali da je HPA na bazi volframa jako loš katalizator, dok se HPA na bazi molibdena pokazala vrlo aktivnom za ostvarivanje konverzije sumpora veće od 70 %. Aktivnost HPA koja sadrži i volfram i molibden bila je između druga dva, ali sličnija fosfomolibdenskoj kiselini zbog prisutnosti 10 jezgara molibdena (Slika 9.).<sup>32</sup>



**Slika 9.** Katalitička aktivnost oksidacije DMDBT: utjecaj metala na HPA (Keggin) strukturu<sup>32</sup>

Obzirom da su HPA na bazi molibdena pokazale najbolju aktivnost, istraženo je kako različita kristalna struktura utječe na njihovu aktivnost (Slika 10.). Rezultati su pokazali da najbolja katalitička svojstva ima HPA s Keggin strukturom, a zatim ona s Dexter-Silverton strukturom, unatoč većem redoks potencijalu. Objašnjenje se temelji na mogućnosti Kegginove strukture da formira peroksi-HPA kompleks, što Dexter-Silvertonova HPA ne može. Andersonova HPA posjeduje srednju aktivnost, a Dawsonova nije uopće katalizirala reakciju. Razlog tome je što je Dawsonova HPA obično učinkovit oksidacijski katalizator u prisutnosti kisika, a ovo istraživanje je provedeno uz TBHP kao oksidans.<sup>32</sup>



**Slika 10.** Aktivnost katalizatora: utjecaj različitih kristalnih struktura (HPA na bazi molibdena)<sup>32</sup>

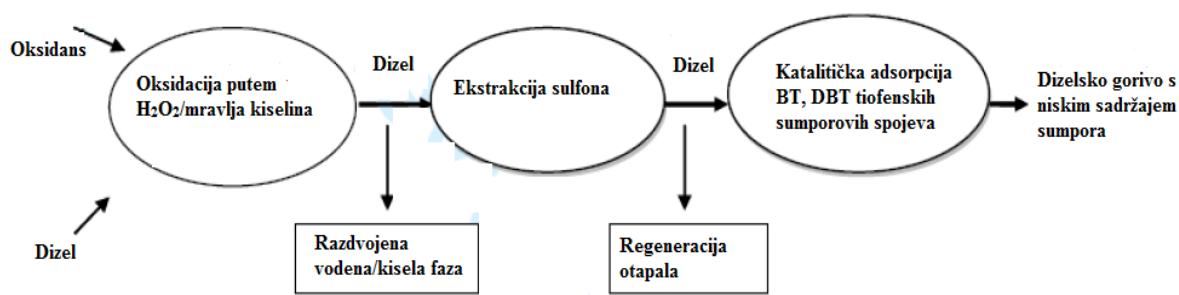
## 4. PREGLED ISTRAŽIVANJA PROCESA OKSIDACIJSKE DESULFURIZACIJE S ADSORPCIJOM

U ovom poglavlju navedeni su radovi koji su najviše utjecali na razvoj procesa oksidacijske desulfurizacije s adsorpcijom. U njima su opisani način istraživanja, kao i rezultati dobiveni desulfurizacijom goriva ODS procesom s adsorpcijom.

### 4.1. Istraživani sustavi oksidans-katalizator

#### 4.1.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mravlja kiselina

Zaheer i Syed su proveli oksidacijsku desulfurizaciju praćenu metodom katalitičke adsorpcije kako bi smanjili ukupni sadržaj sumpora u dizelskom gorivu. Reakcija oksidacije dizelskog goriva provedena je pri temperaturama od 70-80 °C s vodikovim peroksidom u prisutnosti mravlje kiseline. Obzirom da je aktivnost spojeva u ODS procesu veća kod složenijih sumporovih spojeva, aromatski spojevi poput BT i DBT ne mogu u potpunosti oksidirati pa zaostaju u dizelskom gorivu, adsorbirani na katalitičkom adsorbensu u reaktoru s nepokretnim slojem (Slika 11.).<sup>16</sup>

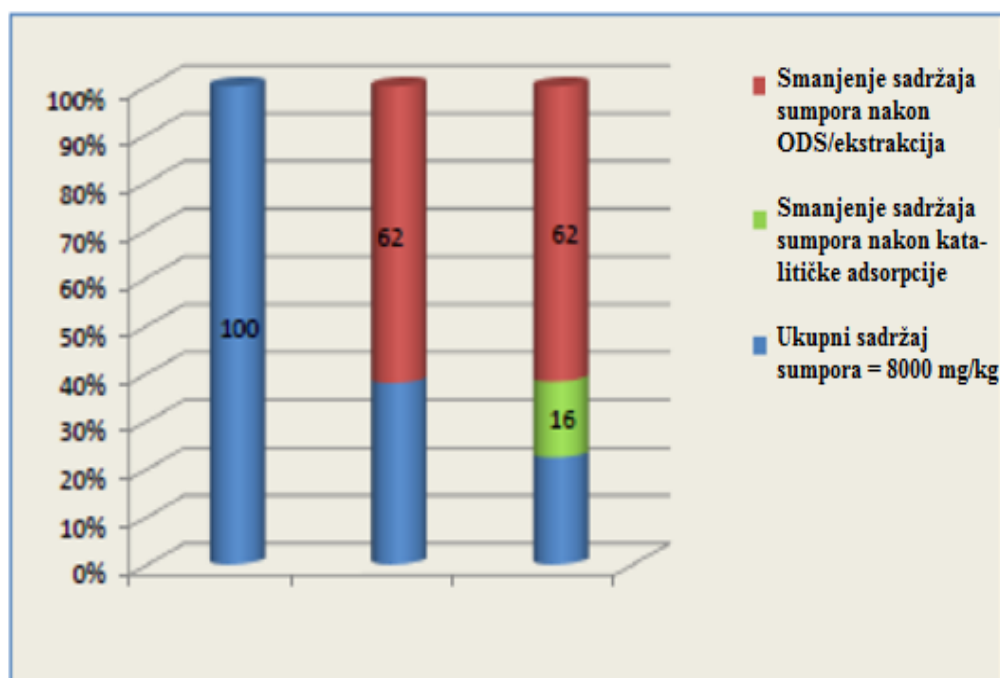


**Slika 11.** Shematski prikaz procesa oksidacijske desulfurizacije praćene metodom katalitičke adsorpcije<sup>16</sup>

Istraživanje se bazira na ranije provedenim procesima adsorpcije BT i DBT na komercijalnim ili modelnim gorivima pomoću različitih vrsta katalitičkih adsorbensa, impregniranih na poroznoj potpornoj strukturi. Korišteni su adsorbensi iz skupine prijelaznih elemenata (Ni, Cu, Co, Ag), a kao porozna potporna struktura primjenjivani su npr. zeoliti, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

aktivni ugljen, pojedinačno ili u kombinaciji istih čineći pritom bimetalni sastav. U ovom istraživanju porozna katalitička podloga sastoji se uglavnom od glinice i sintetiziranog silicijevog dioksida, koja je ispunjena pojedinačno ograđenim ugljikovim nanocjevčicama, SWNT's (engl. *Single walled carbon Nanotubes*, SWNT's) za poboljšanje adsorpcijske sposobnosti katalizatora.<sup>16</sup>

Postupak se temelji na punjenju, odnosno premazivanju ugljikovih nanocjevčica na jednostavnu zeolitnu podlogu (silicijev oksid-glinica). Svrha premazivanja je razviti katalizator jedinstvene strukture i morfoloških svojstava. Dizelsko gorivo s vrlo visokim sadržajem sumpora (8 g/kg) oksidira koristeći dva oksidansa, pri čemu molarni udjeli oksidans/sumpor iznose 2,5 i 3. Postignuto uklanjanje sumpora iznosilo je 57, odnosno 62%. Utvrđena je također sposobnost proboja koncentracije adsorbensa, a postignuto uklanjanje ukupnog sumpora nakon oksidacijske desulfurizacije praćene metodom katalitičke adsorpcije iznosilo je 78 % (Slika 12). Zbog vrlo visoke površine i čvrste veze između ugljika i sumpora, vlakna aktivnog ugljena i nano ugljika predstavljaju obećavajuće tvari za selektivno uklanjanje tiosulfidnih spojeva.<sup>16,33</sup> Zaključeno je da je volumen mikropora i odgovarajući promjer aktivnog ugljena sličan kritičnoj dimenziji sumporovih spojeva, čime se poboljšava njegova sposobnost adsorpcije.<sup>16,34</sup>



**Slika 12.** Usporedni prikaz smanjenja sadržaja sumpora (%) nakon potpune obrade dizelskog goriva<sup>16</sup>

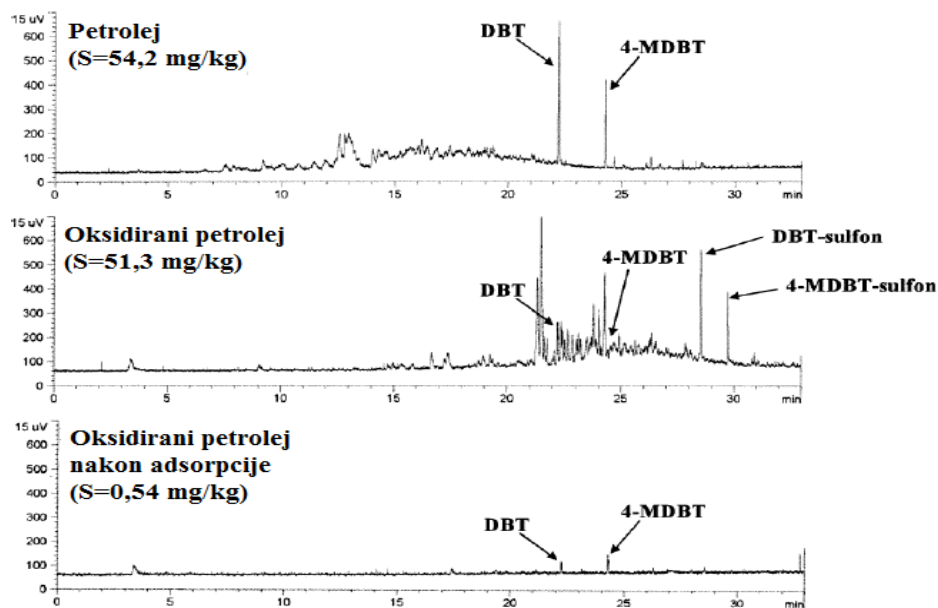
#### 4.1.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-octena kiselina-polioksometalat

Komintarachat i Trakarnpruk su proveli istraživanje oksidacijske desulfurizacije modelnih spojeva (BT, DBT, 4,6-DMDBT) pomoću sustava vodikov peroksid/octena kiselina, te polioksometalata kao katalizatora. Pripremljene su tetrabutilamonijeve soli spojeva [W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>, [V(VW<sub>11</sub>)O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>, [PVW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> i [PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>, te je uspoređena njihova aktivnost s (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Rezultati eksperimenta su pokazali da najvišu aktivnost ima katalizator [V(VW<sub>11</sub>)O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>. Metoda je također korištena za obradu plinskog ulja. Ustanovljeno je da kombinacija ekstrakcije otapalom i adsorpcije glinicom može učinkovito ukloniti sulfone, nastale procesom oksidacije. Na kraju procesa, ulje je sadržavalo manje od 0,055 % sumpora, što odgovara učinkovitosti uklanjanja od 90 %.<sup>35</sup>

#### 4.1.3. TBHP-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

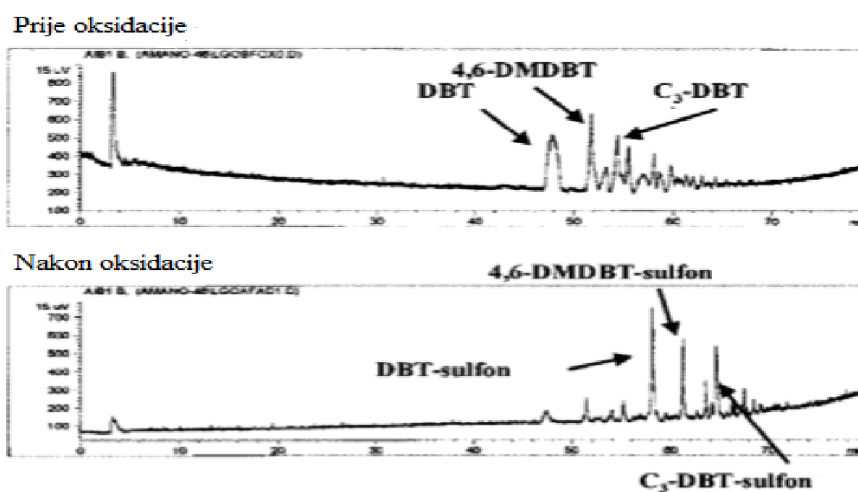
Također značajan doprinos u istraživanju ODS procesa s adsorpcijom predstavlja rad E.W. Qian koji govorio nedavnim dostignućima u procesima ne-HDS desulfurizacije, osobito oksidacijske desulfurizacije, koja se smatra jednom od najviše obećavajućih industrijskih tehnologija 21. stoljeća za proizvodnju čistih goriva, osobito petroleja i dizelskih goriva.<sup>22</sup>

Oksidacija sumporovih spojeva prisutnih u petroleju provedena je s TBHP kao oksidansom preko Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora. Slika 13. prikazuje GC-SCD (engl. *gas chromatography – sulfur chemiluminescent detector, GC-SCD*) kromatograme petroleja prije i poslije oksidacije, kao i nakon adsorpcije. Proces je proveden pri 110 °C, s WHSV 60 h<sup>-1</sup>, te molarnim omjerom O/S=1,5. Rezultati pokazuju da su pikovi DBT-a gotovo nestali nakon oksidacije, a pojavljuju se pikovi DBT sulfona, pokazujući pri tome da oksidacija DBT spojeva dovodi do nastajanja DBT sulfona. Ukupni sadržaj sumpora u petroleju pri oksidaciji pao je s početnih 54,2 mg/kg na 51,3 mg/kg. Nakon oksidacije, provedena je adsorpcija tako oksidiranog petroleja na krutom adsorbentu, što je rezultiralo uklanjanjem sulfona i velikim smanjenjem sadržaja sumpora u petroleju s 51,3 mg/kg na 0,54 mg/kg.<sup>22,36</sup>



Slika 13. GC-SCD kromatogrami petroleja prije i poslije oksidacije i adsorpcije<sup>22,36</sup>

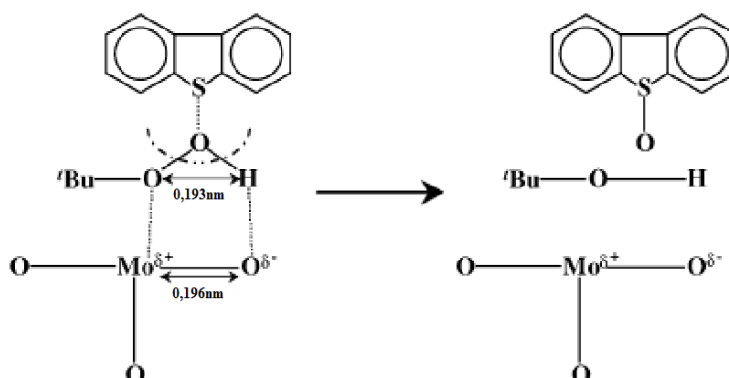
Oksidacija sumporovih spojeva prisutnih u hidroobrađenom lakom plinskom ulju provedena je također s TBHP oksidansom i Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorom. Početni sadržaj sumpora iznosio je 38,8 mg/kg. SCD kromatogrami LPU dobiveni su prije i poslije oksidacije, kao što je i prikazano na slici 14. Hidroobrađeno LPU oksidirano je s TBHP-om, pri čemu dolazi do pomicanja pikova sumporovih spojeva prema većim vremenima zadržavanja, odnosno višim molekulskim masama. I u ovom slučaju pikovi DBT spojeva nakon oksidacije su gotovo nestali, a obzirom da je došlo do stvaranja sulfona uočen je porast pikova odgovarajućih DBT sulfona.<sup>22</sup>



Slika 14. GC-SCD kromatogrami lakog plinskog ulja prije i nakon oksidacije<sup>22</sup>

## 4.2. Mehanizam procesa oksidacije

Za proces oksidacijske desulfurizacije od velikog je značaja i rad Wang i sur.<sup>36</sup> koji su istraživali proces oksidacijske desulfurizacije goriva pomoću TBHP. U oksidaciji DBT-a, mehanizam formiranja odgovarajućih sulfona, mogao bi se opisati na ovaj način: DBT prvo reagira s TBHP molekulom pri čemu nastaje DBT sulfoksid, a zatim DBT sulfoksid reagira s drugom TBHP molekulom kako bi se formirao sulfon. Dakle, produkt oksidacije DBT-a s TBHP-om je DBT sulfon, a TBHP prelazi u terc butil alkohol (t-BuOH). Sheldon<sup>37</sup> je objavio da takav mehanizam uključuje metal peroksid intermedijer, nastao slijednom reakcijom oksometalne skupine i alkil hidroperoksida. Ustanovljeno je da je sumpor oksidiran nukleofilnim napadom na peroksidni kompleks koji je sadržavao peroksidne i protične strukture. Potom je pretpostavljen model koji predstavlja početni stadij nastajanja kompleksa između hidroperoksida i MoO<sub>3</sub>. Prema analizi kristalne strukture, udaljenost između Mo atoma i atoma kisika u MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je 0,196 nm, dok je udaljenost između kisikova atoma, direktno vezanog na terc-butilnu skupinu, i zadnjeg vodikovog atoma TBHP-a 0,193 nm. Ovaj rezultat je pokazao da je koordinacija hidroperoksida prema Mo-O izazvana polarizacijom Mo<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup> veze, kada se Mo raspršila na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i zbog toga je nastala elektrofilnost peroksi kisika. Na temelju ovih rezultata, Ishihara i sur.<sup>38</sup> su predložili mehanizam peroksidne oksidacije DBT-a na MoO<sub>3</sub> katalizatoru s TBHP (Slika 15.). Prema tom mehanizmu aktivacije u kojem je peroksi kisik uključen u pseudo-cikličnu strukturu, peroksid reagira s DBT stvarajući DBT sulfoksid, i dalje, oksidacijom sulfoksida nastaju odgovarajući sulfoni. Oksidacija sulfoksida u sulfone odvija se istim mehanizmom.<sup>36,38</sup>



**Slika 15.** Koordinacija hidroperoksida od Mo–O do MoO<sub>3</sub> katalizatora i peroksidnog oksidacijskog mehanizma DBT-a sa TBHP-om<sup>36,38</sup>



Energije aktivacije reakcije oksidacije za seriju molekula prisutnih u petroleju (BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) bile su skoro iste i iznosile  $28 \pm 1$  kJ/mol, što dokazuje da nema razlike u mehanizmu reakcije oksidacije sumporovih spojeva provedene na Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru. S druge strane, energije aktivacije reakcije oksidacije bile su znatno niže od onih kod HDS procesa, što se objašnjava činjenicom da je reakcija oksidacije provedena pri puno nižoj temperaturi reakcije u usporedbi s HDS. Očito je da je mehanizam reakcije oksidacije različit od mehanizma HDS procesa.<sup>36,38</sup>

### **4.3. Značajni parametri procesa**

Svaki proces okarakteriziran je brojnim parametrima, čija promjena može manje ili više značajno utjecati na brzinu procesa. U nastavku je opisano kako promjena nekih parametara (temperatura, udio TBHP, udio katalizatora, WHSV, adsorbens) utječe na proces oksidacijske desulfurizacije s adsorpcijom.

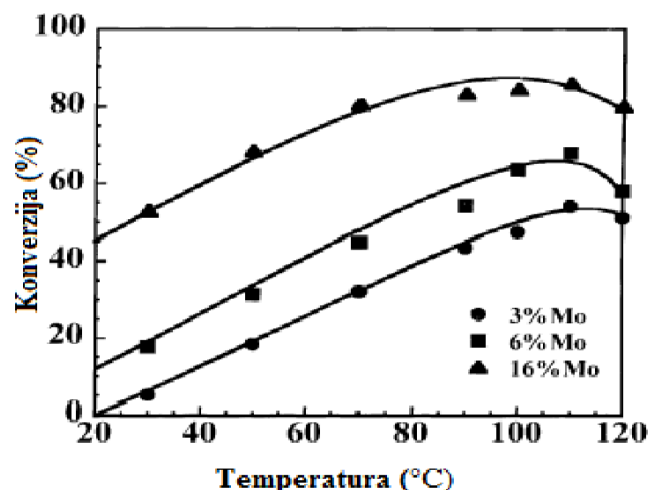
#### **4.3.1. Temperatura**

U tablici 1. prikazan je utjecaj temperature na proces desulfurizacije LPU, proveden oksidacijom, a potom i adsorpcijom tako oksidiranog LPU. Proces je proveden u temperaturnom rasponu od 40 do 100 °C. Rezultati pokazuju da se povišenjem temperature, pri jednakim ostalim procesnim uvjetima, smanjuje sadržaj sumpora nakon adsorpcije. Za proces u kojem WHSV iznosi 30 h<sup>-1</sup>, temperatura 40 °C, sadržaj sumpora nakon adsorpcije iznosio je 28,2 mg/kg, pri 60 °C sadržaj sumpora iznosio je 18,6 mg/kg, dok je pri temperaturama 80 °C i 100 °C taj sadržaj iznosio 5,1 mg/kg odnosno 4,1 mg/kg čime su ostvareni zahtjevi goriva s ultra niskim sadržajem sumpora. Smanjenje sadržaja sumpora rezultiralo je povećanjem konverzije desulfurizacije, pa se tako s početnih 27,3 % pri 40 °C, povećala na čak 89,5 % pri 100 °C. Na temelju tih rezultata se može zaključiti da povišenje temperature pozitivno utječe na ODS proces.<sup>22,38</sup> Također, provedba ODS procesa pri temperaturama do oko 100 °C je važna prednost te metode jer zahtijeva niže troškove u odnosu na HDS proces gdje su temperature u rasponu od 300-400 °C.

**Tablica 1.** Rezultati konverzije nakon oksidacije, a potom i adsorpcije sumporovih spojeva u LPU pri različitim WHSV i temperaturama oksidacije<sup>22</sup>

Temperatura oksidacije [°C]	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	Konverzija oksidacije [%]			Sadržaj sumpora nakon adsorpcije [mg/kg]	Konverzija desulfurizacije [%]
		DBT	4,6-DMDBT	C3-DBT		
40	30	38,9	30,2	27,6	28,2	27,3
	60	22,6	15,6	12,1	32,2	17,0
	90	14,2	9,8	8,6	33,2	14,4
	120	9,8	6,2	5,8	34,4	11,3
60	30	62,1	50,7	48,9	18,6	52,1
	60	37,8	32,3	28,6	27,6	28,9
	90	24,2	21,6	19,7	30,2	22,2
	120	20,1	15,1	12,4	32,7	15,7
80	30	87,4	78,1	72,5	5,1	86,8
	60	69,2	52,3	47,3	13,8	64,4
	90	55,2	38,3	33,1	17,4	55,2
	120	41,3	28,8	24,8	23,6	39,2
100	30	92,3	84,6	82,3	4,1	89,5
	60	82,5	73,6	65,8	8,9	77,0
	90	65,8	58,1	56,6	15,9	59,0
	120	53,5	43,5	38,2	20,0	48,5

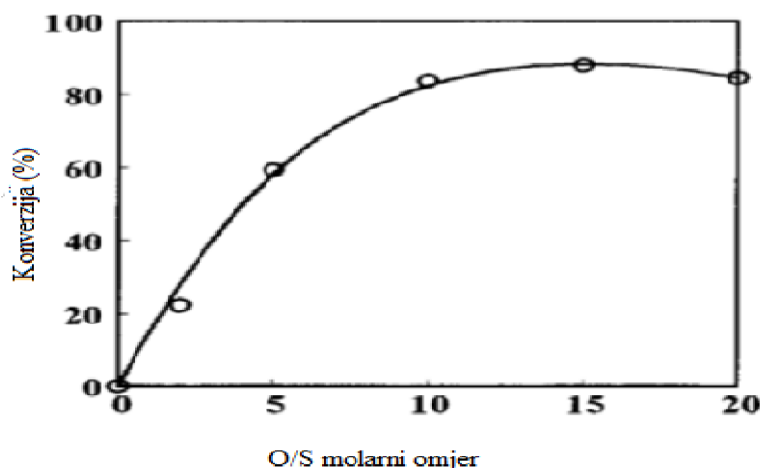
Drugi primjer utjecaja temperature prikazan je na slici 16. za proces oksidacije DBT-a u petroleju pri različitim temperaturama na 3, 6 i 16 % Mo katalizatorima s WHSV 60 h<sup>-1</sup> i molarnom omjeru O/S=1,5. Rezultati pokazuju da se aktivnost oksidacije povećavala s povećanjem temperature do 110 °C za svaki katalizator. Iznad te temperature aktivnost oksidacije se smanjila. Obzirom da povišenje temperature pozitivno utječe na ODS proces, ovo odstupanje objašnjava se smanjenjem koncentracije TBHP-a zbog njegove niske termostabilnosti pri višim temperaturama.<sup>36</sup>



**Slika 16.** Oksidacijske aktivnosti DBT-a u petroleju na Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorima pri različitim temperaturama<sup>36</sup>

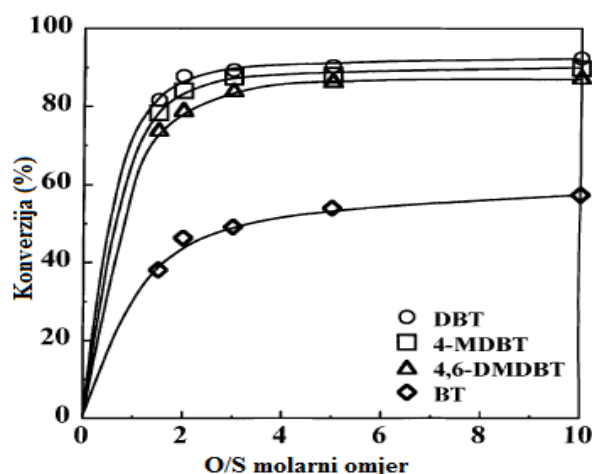
#### 4.3.2. Udio TBHP

Utjecaj TBHP oksidansa na aktivnost oksidacije sumporovih spojeva, prisutnih u LPU, istražen je na Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru pri temperaturi 100 °C (Slika 17.). O/S molarni omjer definiran je kao molarni omjer količine TBHP-a prema ukupnoj količini sumpora, analiziranoj pomoću TS-100 mikroskopa. Stehiometrijski za potpunu oksidaciju 1mola DBT-a u DBT sulfone potrebna su 2mola TBHP-a. No rezultati su pokazali da je aktivnost oksidacije sumporovih spojeva rasla do molarnog omjera O/S=15, a zatim se blago smanjivala iznad ove vrijednosti. Dobivena vrijednost O/S=15 puno je veća od stehiometrijski potrebne (O/S=2). To znači da je oksidans potrebno dodavati u velikom suvišku što se objašnjava sporednim reakcijama, odnosno u procesu se osim oksidacije sumporovih spojeva odvija i oksidacija glavnih spojeva LPU, kao što su olefini i dušikovi spojevi.<sup>22,38</sup> Velika količina stvarno potrebnog oksidansa uzrokuje velike troškove i na taj način nepovoljno utječe na isplativost procesa.



**Slika 17.** Oksidacijska aktivnost sumporovih spojeva u lakom plinskom ulju pri 100°C i različitim O/S molarnim omjerima<sup>22</sup>

Učinkovitost procesa oksidacije ovisno o količini prisutnog oksidansa opisali su i Wang i sur. (Slika 18.). Proveli su reakciju oksidacije modelnih sumporovih spojeva otopljenih u dekalinu s TBHP-om pri temperaturi 80 °C i WHSV 60 h<sup>-1</sup>. Rezultati istraživanja pokazali su da se aktivnost oksidacije svakog sumporovog spojeva povećava s povećanjem O/S molarnog omjera do 3, a daljnjim povećanjem tog omjera aktivnost oksidacije stagnira. Obzirom da je za oksidaciju 1mola DBT u DBT sulfone stehiometrijski potrebno 2mola TBHP, slijedi da se eksperimentalno dobiveni rezultat ne poklapa sa računski dobivenim. Razlog ovom neslaganju pripisuje se opet smanjenju koncentracije TBHP zbog niske termostabilnosti pri 80 °C.<sup>36</sup>



**Slika 18.** Aktivnosti oksidacije modelnih sumporovih spojeva na Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru pri različitim O/S omjerima i temperaturi 80 °C<sup>36</sup>

### 4.3.3. Udio katalizatora

Ispitivanje utjecaja udjela katalizatora na aktivnost oksidacije DBT-a u petroleju istražena je pri WHSV vrijednosti  $60 \text{ h}^{-1}$ , O/S molarnom omjeru 1,5 i različitim vrijednostima temperature (Slika 16.). Korišteni su katalizatori s 3, 6, te 16 % Mo. Najveća aktivnost oksidacije postignuta je za sva tri udjela katalizatora pri  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  jer je to optimalna temperatura ODS procesa. Rezultati pokazuju da pri istoj temperaturi najnižu aktivnost oksidacije ima 3 % Mo, zatim 6 % Mo, a najvišu 16 % Mo. Iz toga se može zaključiti da povećanje udjela katalizatora pozitivno utječe na konverziju procesa oksidacijske desulfurizacije. Slika 16. također pokazuje da se proces oksidacije može do određene mjere uspješno provoditi i pri nižim temperaturama uz uporabu većeg udjela katalizatora. Tako se pri temperaturi  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i 3 % Mo katalizatoru ostvaruje 0 % konverzije procesa, dok 16 % Mo katalizator pri istoj temperaturi ostvaruje 45 %-tnu konverziju. Dobiveni rezultat u skladu je sa zaključkom E.W. Qian koji kaže da je za proces oksidacije DBT-a s TBHP-om neophodan katalizator.<sup>22,36</sup> To dovodi do zaključka da je udio katalizatora jako značajan parametar procesa oksidacije, te da se njegovom promjenom može uvelike mijenjati učinkovitost procesa.

### 4.3.4. WHSV

U tablici 1. prikazan je utjecaj različitih vrijednosti WHSV na ukupni sadržaj sumpora nakon adsorpcije na silika-gelu, kao i na konverziju procesa desulfurizacije. WHSV vrijednosti ispitane su u rasponu od 30 do  $120 \text{ h}^{-1}$ . Pri temperaturi  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  i WHSV  $30 \text{ h}^{-1}$  postignuti sadržaj sumpora nakon adsorpcije iznosio je 28,2 mg/kg, a ukupna konverzija 27,3 %, dok povećanjem WHSV na  $120 \text{ h}^{-1}$  sadržaj sumpora nakon adsorpcije se povećao na 34,4 mg/kg, a vrijednost ukupne konverzije se smanjila više nego dvostruko, odnosno na 11,3 %. Iz toga slijedi da se povećanjem WHSV, pri istim ostalim procesnim parametrima, povećava i sadržaj sumpora nakon adsorpcije, a smanjuje konverzija desulfurizacije, tj. povećanje WHSV nepovoljno utječe na proces desulfurizacije. Ako se ODS proces s adsorpcijom provodi pri temperaturama koje su optimalne za taj proces ( $80\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), smanjenjem WHSV na  $30 \text{ h}^{-1}$  može se proizvesti gorivo s izrazito niskim sadržajem sumpora.<sup>22</sup> To znači da je promjenom, odnosno smanjenjem WHSV vrijednosti procesa pri ostalim optimalnim parametrima,

moгуće značajno povećati konverziju procesa i tako ispuniti sve zahtjevnije zakonske propise.

#### 4.3.5. Adsorbens

Proces adsorpcije oksidiranog petroleja istražen je pomoću različitih adsorbensa (Tablica 2.). Smanjenjem WHSV smanjuje se sadržaj sumpora u oksidaciji ako se koristi adsorbens AD(1), ukazujući na laku adsorpciju oksidiranih sumporovih spojeva. Adsorbens AD(5) pokazuje najveći adsorpcijski kapacitet, koji u ovom slučaju za oksidirani petrolej iznosi 5,2 mg sumpora/cm<sup>3</sup> adsorbensa, te se postiže najmanji sadržaj sumpora nakon adsorpcije od 0,17 mg/kg. Najmanji adsorpcijski kapacitet ima AD(4) sa samo 1,6 mg sumpora/cm<sup>3</sup> adsorbensa.<sup>22</sup>

**Tablica 2.** Adsorpcijski kapacitet različitih adsorbensa za oksidirani petrolej<sup>22</sup>

Adsorbens	WHSV <sup>a)</sup> [h <sup>-1</sup> ]	Sadržaj sumpora <sup>b)</sup> [mg/kg]	Točka proboja [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	Kapacitet adsorpcije <sup>c)</sup> [mg/cm <sup>3</sup> ]
AD(1)-1	67,3	2,53	40	1,8
AD(1)-2	64,7	5,12	60	2,7
AD(1)-3	22,9	0,50	55	2,5
AD(2)	9,52	0,25	70	3,2
AD(3)	14,1	0,26	75	3,4
AD(4)	30,2	0,27	35	1,6
AD(5)	11,0	0,17	115	5,2

a) WHSV u procesu oksidacije. b) Sadržaj sumpora u petroleju nakon oksidacije i adsorpcije c) Količina sumpora adsorbirana na 1cm<sup>3</sup> adsorbensa.

Ispitivanje adsorpcije LPU provedeno je na oksidiranom i neoksidiranom LPU pomoću aktivnog ugljena, molekularnih sita 4A i 13X,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silika-gela, ZSM-5 i zeolit Y (Tablica 3.). Prikazana su fizička svojstva adsorbensa, te koncentracija sumpora nakon adsorpcije. Uklanjanje sumporovih spojeva je puno učinkovitije za oksidirane uzorke nego za izvorne uzorke, pri čemu se kao najučinkovitiji adsorbensi za oksidirane uzorke izdvajaju SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te silika-gel. Sadržaj sumpora nakon adsorpcije navedenim

adsorbensima bio je manji od 10 mg/kg čime je ostvaren zahtjev za gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora. Iz toga slijedi zaključak da adsorbens s većim promjerom pora, ima veći kapacitet adsorpcije sumporovih spojeva jer je molekularna veličina DBT sulfona oko 1nm.<sup>22</sup>

**Tablica 3.** Fizička svojstva adsorbensa i koncentracije sumpora u LPU nakon adsorpcije<sup>22</sup>

Adsorbens	Oblik	Veličina [mm]	Površina [m <sup>2</sup> /g]	Promjer pora [nm]	Koncentracija sumpora [mg/kg]			
					neoksidirano LPU		oksidirano LPU	
<b>Sirovina</b>					730 <sup>a)</sup>	(1500) <sup>b)</sup>	590	(410)
<b>Aktivni ugljen</b>	zrnast	1,680-4,760	800-1000	1-2	260	(0)	150	(0)
<b>Molekularno sito 4A</b>	ekstrudirani	1,5875		0,4	660	(1340)	420	(220)
<b>Molekularno sito 13X</b>	ekstrudirani	1,5875		1	560	(580)	440	(170)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	zrnast	0,500-0,841	256	8,2	430	(470)	120	(0)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	praškast		560	3,3-15	490	(990)	<10	(0)
Silika-gel <sup>e)</sup>	praškast		347	1,5-10	530	(1200)	<10	(0)
<b>ZSM-5</b>	praškast			0,5-0,6	710	(1320)	490	(300)
<b>Zeolit<sup>f)</sup></b>	praškast		663	0,7	430	(320)	320	(0)

a) ukupna koncentracija sumpora određena XRF metodom b) koncentracija DBT-a određena GC-FPD metodom c) Ketjen No. 13775 d) JRC-SAL-2 e) JRC-SIO-4 f) JRC-Z-HY4.8

Obzirom da se silika-gel pokazao kao jako dobar adsorbens ispitana je promjena konverzije procesa desulfurizacije oksidiranog hidroobrađenog LPU (sadržaj sumpora=38,8 mg/kg) nakon adsorpcije, promjenom temperature i WHSV u procesu oksidacije (Tablica 1.) Najbolji rezultat konverzije postignut je pri oksidaciji na 100 °C i vrijednosti WHSV 30 h<sup>-1</sup> i iznosi 89,5 %. Potom je provedena kontinuirana desulfurizacija pomoću ovih optimalnih parametara da bi se odredila točka raspada adsorbensa pri kojoj je adsorbens zasićen i ne može adsorbirati više oksidiranih molekula, tj. utvrđena je maksimalna količina ulazne sirovine koja može biti učinkovito obrađena s određenom količinom adsorbensa. Ustanovljeno je da se ukupni sadržaj sumpora u LPU može lako smanjiti na manje od 5 mg/kg, odnosno smanjenje je moguće sve

dok je omjer sirovina/adsorbens manji od 6. Postizanje sadržaja sumpora manjeg od 5 mg/kg od velike je važnosti jer je to u SAD-u zakonski maksimalno dozvoljen sadržaj sumpora u LPU-u. Drugim riječima, prihvatljiv sadržaj sumpora nakon desulfurizacije može se ostvariti i pri „oštrim“ zakonskim propisima pod uvjetom da se adsorbens regenerira nakon uporabe sve do granice omjera sirovina/adsorbens=6.<sup>22</sup>



## 5. ZAKLJUČAK

Postoji niz alternativnih procesa desulfurizacije koji se koriste za uklanjanje sumporovih spojeva iz dizelskog goriva. Obzirom da se ekološke norme neprestano pooštravaju, sve je teže ispuniti njihove zahtjeve. Zbog toga je došlo do kombinacije pojedinih metoda, kako bi se učinkovito provodila desulfurizacija dizelskog goriva, odnosno ostvarilo dizelsko gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora, ULSD.

U ovom radu je opisana metoda oksidacijske desulfurizacije dizelskog goriva s adsorpcijom, koja se pokazala učinkovitom tehnologijom za postizanje ULSD. Proces se sastoji najprije od oksidacije goriva, a potom se nastali sulfoni i preostali neoksidirani sumpor uklanjaju metodom adsorpcije. Važnu ulogu u ODS procesu igra izbor oksidansa. Najčešće korišteni je  $H_2O_2$  jer je „zelen“, jeftin i njegovom razgradnjom kao tekući produkt nastaje samo voda.

Kod procesa adsorpcije ključnu ulogu igra izbor adsorbensa. U tu svrhu široku primjenu imaju aktivni ugljen i zeoliti. Aktivni ugljen ima visok adsorpcijski kapacitet zbog svoje velike specifične površine, te visoke fizičke i kemijske privlačnosti adsorbat-adsorbens. Zeoliti su pak specifični zbog svoje jedinstvene strukture, malih pora i širokog raspona pora.

Za ODS proces s adsorpcijom neophodna je uporaba katalizatora. U literaturi se najčešće kao katalizatori navode polioksometalati, zeoliti, te prijelazni metali na  $Al_2O_3$ . Kao katalizatori polioksometalatne strukture koriste se heteropolikiseline jer su vrlo ekonomične i nemaju štetan utjecaj na okoliš. Prednost zeolita leži, kako je već i rečeno, u njihovoj jedinstvenoj strukturi što ih čini idealnim kao selektivne katalizatore. Od prijelaznih metala na  $Al_2O_3$  kao nosaču najviše se koristi molibden. Njegova visoka aktivnost uvelike poboljšava učinkovitost procesa, što rezultira visokom konverzijom procesa. Konverzija procesa ovisi i o udjelu prisutnog Mo katalizatora. Povećanjem udjela Mo katalizatora povećava se konverzija procesa, što znači da povećanje udjela katalizatora povoljno utječe na učinkovitost ODS procesa s adsorpcijom.

Osim katalizatora, ispitani su i drugi značajni parametri ODS procesa s adsorpcijom. Povišenje temperature također povoljno utječe na učinkovitost tog procesa. Temperatura se povisuje do oko  $100\text{ }^\circ\text{C}$  jer je to optimalna temperatura ODS procesa i puno je niža od temperature HDS procesa ( $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ). To predstavlja veliku prednost ODS procesa jer zahtijeva manje financijske troškove. Na drugu stranu, nedostatak procesa je pak vidljiv kod uporabe oksidansa jer se dodaje u velikom suvišku, što nije ekonomski isplativo, ali je za

proces nužno. Značajan parametar procesa je i WHSV čije povećanje nepovoljno utječe na proces desulfurizacije, što znači da je proces bolje provoditi pri nižim WHSV vrijednostima.

Dosadašnja istraživanja ODS procesa s adsorpcijom pokazala su da ovaj proces ima brojne prednosti. Mogućnost proizvodnje goriva s ultra niskim sadržajem sumpora čini ga obećavajućom desulfurizacijskom tehnologijom. Međutim, navedeni su i neki njegovi nedostaci što znači da je potrebno i dalje istraživati proces kako bi bio još učinkovitiji i isplativiji.

## 6. SIMBOLI

ADS - adsorpcijska desulfurizacija

BDS - biodesulfurizacija

BT - benzotiofen

DBT - dibenzotiofen

DMDBT - dimetil dibenzotiofen

EPA- Environmental Protection Agency

FCC - katalitičko krekiranje u fluidiziranom sloju (Fluidized Catalytic Cracking)

GC-FDP - Gas Chromatography – Flame Photometric Detector

GC–SCD - Gas Chromatograph with a Sulfur Chemiluminescence Detector

HDS- hidrodiesulfurizacija

HDSCS -proces hidrodiesulfurizacije koncentriranih frakcija sumpora (hydrodesulfurization process of the concentrated sulfur fraction)

HPA - heteropolikiselina

IRVAD -Irvine Robert Varraveto Adsorption Desulfurization

LPU - lako plinsko ulje

mas. % - postotak masenog udjela

MDBT - metil dibenzotiofen

ODS - oksidacijska desulfurizacija

SARS- selektivna adsorpcija za uklanjanje sumpora (Selective Adsorption For Removing Sulfur)

S-Zorb - Silica Zinc Oxide Removal Beused

SWNT -pojedinačno ograđene ugljikove nanocjevčice (Single walled carbon Nanotubes)

TBHP - terc butil hidroperoksid

TS-100 – Total Sulfur Analyzer

t – BuOH - terc butil alkohol

ULSD – dizelsko gorivo s ultra niskim sadržajem sumpora (Ultra Low Sulfur Diesel)

WHSV - težinska satna prostorna brzina (Weight Hourly Space Velocity)

## 7. LITERATURA

1. Wang, S., Wang, R., Yu, H., Deep removal of 4,6-dimethyldibenzothiophene from model transportation diesel fuels over reactive adsorbent, *Braz. J. Chem. Eng.*, **29** (2012) 421-428.
2. Mužic, M., Sertić-Bionda, K., Adžamić, T., Kinetička, ravnotežna i statistička analiza adsorpcijskog odsumporavanja dizelskog goriva, *Goriva i maziva*, **48** (2009) 373-394.
3. Mužic, M., Sertić-Bionda, K., Gomzi, Z., Podolski S., Telen, S., Study of diesel fuel desulfurization by adsorption, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88** (2010) 487-495.
4. Jiang, M., Ng, F.T.T, Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry, *Catal. Today*, **116** (2006) 530-536.
5. Ma, X., Sun, L., Song, C., A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal. Today*, **77** (2002) 107-116
6. Joskić, R., Margeta, D., Sertić-Bionda, K., Oksidacijska desulfurizacija modelnog dizelskog goriva vodikovim peroksidom, *Goriva i maziva*, **53** (2014) 2–10.
7. Muzic, M., Sertic–Bionda, K., Adzamic, T., Gomzi, Z., Podolski, S., Optimization of diesel fuel desulfurization by adsorption on activated carbon, *AIDIC*, (2009) 1549-1554.
8. Babich, I.V., Moulijn, J.A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel*, **82** (2003) 607–631.
9. Sertić-Bionda, K., *Procesi prerade nafte*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
10. Mužic, M., Sertić-Bionda, K., Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **27** (2013) 101-108.
11. Janković, J., Skala, D., Konverzija sumpornih jedinjenja u lakom gasnom ulju: I – Kinetika procesa HDS, *Hem. ind.*, **56** (2002) 68-75.
12. Song, C., Ma, X., New desing approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Appl. Catal., B*, **41** (2003) 207-238.
13. Song, C., New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline and Diesel Fuels: An Overview, *Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **47** (2002) 438-444.
14. Adžamić, T., Sertić-Bionda, K., Zoretić, Z., Ekstrakcijska desulfurizacija FCC benzina sulfolanom i furfuralom, *Nafta*, **60** (2009) 491-494.

15. Ma, X., Sun, L., Song, C., A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal. Today*, **77** (2002) 107-116.
16. Zaheer, K., Syed, A., Oxidative desulphurization followed by catalytic adsorption method, *S. Afr. J. Chem.*, **2** (2013) 14-28.
17. Velu, S., Watanabe, S., Ma, X., Song C., Regenerable adsorbents for the adsorptive desulfurization of transportation fuels for fuel cell applications, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **48** (2003) 526-528.
18. McEnaney, B., Adsorption and structure in microporous carbons, *Carbon*, **26** (1988) 267-274.
19. Kowsari, E., Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using Ionic Liquids, Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran (2013) 277-298.
20. Gallagher, J.R., Olson, E.S., Stanley, D.C., Microbial desulfurization of dibenzothiophene-a sulfur-specific pathway, *FEMS Microbiol. Lett.* **107** (1993) 31-36.
21. Zongxuan, J., Hongying, L., Yongna, Z., Can, L., Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, *Chin. J. Catal.*, **32** (2011) 707-715.
22. Qian, E.W., Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process - Oxidative Desulfurization of Distillate-, *J.Jpn.Petrol. Inst.*, **51** (2008) 14-31.
23. Ito, E., van Veen, J.A.R., On novel processes for removing sulphur from refinery streams, *Catal. Today*, **116** (2006) 446-460.
24. Garcia-Gutierrez, J.L., Fuentes, G.A., Hernandez-Teran, M.E., Garcia, P., Murrieta-Guevara, F., Jimenez-Cruz, F., Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Appl. Catal., A*, **334** (2008) 366-373.
25. Kong, L.Y., Li, G., Wang, X.S., Wu, B., Oxidative desulfurization of organic sulfur in gasoline over Ag/TS-1, *Energy Fuels*, **20** (2006) 896-902.
26. Posavec, Z., Zahtjevi za aditivima nove generacije za dizelska goriva, *Goriva i maziva*, **44** (2005) 154-159.
27. <http://www.explainthatstuff.com/zeolites.html> (pristup 25. srpnja 2015.)
28. Anić, I., Zeoliti – čudo koje dolazi iz prirode, seminarski rad, Prehrambeno - biotehnološki fakultet, (2007).
29. <http://slidegur.com/doc/1192574/zeoliti1> (pristup 25. srpnja 2015.)

30. Petrović, I., Kataliza i katalitički procesi, Upotreba zeolita kao baznih katalizatora, završni rad, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2012.
31. Cmrečki, V., Priprava i identifikacija polioksometalata, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005.
32. de Angelis, A., Pollesel, P., Molinari, D., O'Neal Parker Jr., W., Frattini, A., Cavani, F., Martins, S., Perego, C., Heteropolyacids as effective catalysts to obtain zero sulfur diesel, *Pure Appl. Chem.*, **11** (2007) 1887–1894.
33. Sakanishi, K., Farag, H., Sato, S., Matsumura, A., Saito, I., Adsorptive Removal of Sulfur Compounds from Naphtha Fractions by Using Carbon Adsorbents, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **48** (2003) 524-525.
34. Cychosz, K.A., Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organosulfur compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 6938-6939.
35. Komintarachat, C., Trakarnpruk, W., Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 1853-1856.
36. Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A., Kabe, T., Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Appl. Catal., A*, **253** (2003) 91-99.
37. Sheldon, R.A., Synthetic and Mechanistic Aspects of Metal-catalyzed Epoxidations with Hydroperoxides, *J. Mol. Catal.*, **107** (1980) 7.
38. Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E.W., Kabe, T., Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal., A*, **279** (2005) 279-287.

## 8. ŽIVOTOPIS

### **Osobni podaci:**

Ime i prezime: Nikolina Mrkonjić

Datum i mjesto rođenja: 06.12.1992., Zagreb, Republika Hrvatska

Adresa: Ul. Stjepana Radića 15

72 000 Žepče, BiH

E – mail: nmrkonjic@fkit.hr

Mobitel: 095/394 39 11

### **Obrazovanje:**

1999. – 2007. Osnovna škola „Žepče“, Žepče

2007. – 2011. Opća gimnazija KŠC „Don Bosco“, Žepče

2011. – 2015. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)

### **Radno iskustvo:**

srpanj, 2014. Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost (stručna praksa)