

Marko Mužić, Katica Sertić-Bionda, Tamara Adžamić

ISSN 0350-350X

GOMABN 47, 3, 373-394

Izvorni znanstveni rad/Original scientific paper

UDK665.753.4 : 665.662.2 : 665.666.4 : 661.183.2 : 661.183.8 : 541.123 : 519.2

KINETIČKA, RAVNOTEŽNA I STATISTIČKA ANALIZA ADSORPCIJSKOG ODSUMPORAVANJA DIZELSKIH GORIVA

Sažetak

Odsumporavanje ugljikovodičnih goriva u posljednje vrijeme jedan je od najvažnijih procesa u rafinerijskoj preradi nafte. Sve stroži propisi o zaštiti okoliša zahtijevaju od proizvođača motornih goriva da poboljšaju postojeće procese i razmišljaju o alternativnim načinima uklanjanja sumpora iz motornih goriva. Obradom dizelskih goriva primjenjujući trenutačno dostupne tehnologije teško se postiže sadržaj manji od 10 mg kg^{-1} sumpora, jer sumporovi spojevi koji zaostanu u frakcijama s 500 mg kg^{-1} sumpora najčešće su u obliku tzv. refrakcijskih spojeva koje većinom čine alkil-dibenzotiofeni s jednom ili dvije alkilne skupine na 4. i/ili 6. mjestu te one značajno inhibiraju konvencionalne procese hidrodesulfurizacije. Adsorpcija je proces kojim se može provesti odsumporavanje dizelskog goriva a temelji se na principu selektivnog razdvajanja manje od 1 % m/m ulazne količine goriva pri čemu se ostatku mase goriva, odnosno 99 % m/m goriva koji ne sadrži sumpor, omogućuje nesmetan prolazak kroz sustav. Proces adsorpcijskog odsumporavanja proveden je u laboratorijskoj aparaturi za šaržnu adsorpciju uz korištenje aktivnog ugljena i aktivnog aluminijskog oksida kao adsorbensa. Provedena je kinetička i ravnotežna karakterizacija procesa adsorpcije. Rezultati provedenih uvodnih eksperimentalnih ispitivanja pokazali su da aktivni ugljen ima znatno bolje karakteristike s obzirom na smanjenje sadržaja sumpora kao i adsorpcijski kapacitet. Statističkom obradom podataka dobivenih provedbom 2^3 faktorskog plana pokusa utvrđen je kvantitativan utjecaj vremena, početnog sadržaja sumpora i mase aktivnog ugljena te njihovih međudjelovanja na mjerene veličine, odnosno sadržaj sumpora u dizelskom gorivu i adsorpcijski kapacitet.

1. Uvod

Sumpor, kao i različiti spojevi sumpora, prisutni u sirovoj nafti i naftnim frakcijama predstavljaju problem za naftnu i njoj srodne industrije još od samih početaka obrade sirove nafte, a njihovim uklanjanjem poboljšava se kvaliteta proizvoda i znatno doprinosi ekonomičnosti prerade nafte. U Europskoj uniji sadržaj sumpora je

2005. godine u oba goriva ograničen na 50 mg kg^{-1} , a za 2009. godinu određeno je smanjenje na 10 mg kg^{-1} sumpora. Alternativni procesi desulfurizacije motornih goriva u posljednje vrijeme dobivaju sve više na važnosti, zbog sve strožih propisa koje uvode mnoge zemlje glede zaštite okoliša. Jedan od obećavajućih novih procesa, koji se intenzivno istražuju, jest i adsorpcijsko odsumporavanje. Adsorpcija se opisuje kao proces selektivnog sakupljanja i koncentriranja pojedinih molekula iz plina ili kapljevine na čvrstoj površini tvari koja posjeduje adsorpcijska svojstva. Princip novog pristupa procesu uklanjanja sumpora je selektivno razdvajanje manje od 1 % m/m ulazne količine goriva primjenom selektivne adsorpcije i pri tome ostatku goriva, odnosno 99 % m/m goriva koji ne sadrži sumpor, omogućiti nesmetan prolazak kroz sustav. Pri tome je veliki izazov pronaći pravi adsorbens koji će selektivno adsorbirati sumporove spojeve.^{1,2}

Planiranje pokusa (engl. Design of experiments, DOE) statistička je metoda kojom se, između ostalog, može bolje objasniti neki proces, modelirati proces, poboljšati efikasnost procesa, te poboljšati kvaliteta proizvoda. DOE omogućava dobivanje podataka o međudjelovanju faktora i o načinu kako cijeli sustav funkcioniра, a do takvih podataka ne može se doći kada se eksperimentira variranjem vrijednosti jednog faktora dok se ostali održavaju na konstantnim vrijednostima.³⁻⁵

U ovom radu opisana je metoda adsorpcijskog odsumporavanja dizelskog goriva uporabom aktivnog ugljena i aktivnog aluminijevog oksida kao adsorbensa. Provedeno je ispitivanje utjecaja adsorpcijskih procesnih parametara na učinkovitost smanjivanja sadržaja sumpora u dizelskom gorivu i adsorpcijski kapacitet. Provedeni su eksperimenati na temelju 2^3 faktorskog plana s 5 centralnih točaka.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Proces

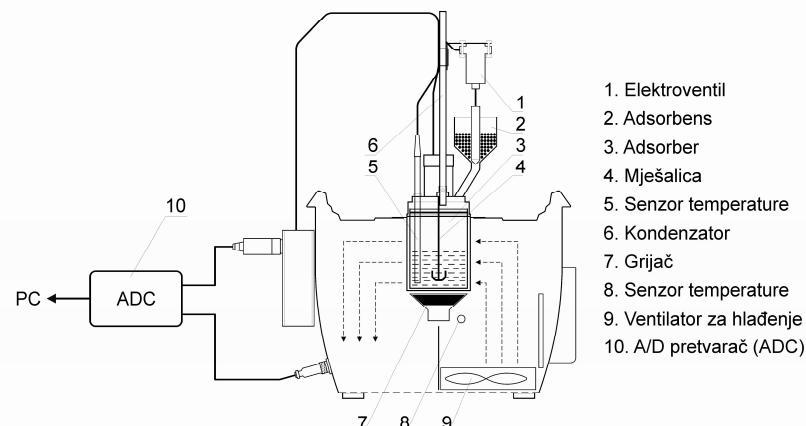
Adsorpcijsko odsumporavanje dizelskog goriva provedeno je šaržno pomoću aparature za adsorpciju LAM A1 prikazane na slici 1.

Proces je proveden pri 50°C i atmosferskom tlaku u tzv. adsorberima, posudama od nehrđajućeg čelika volumena 250 ml. Aparatura je upravljana pomoću računala (PC). Ukupna količina adsorbensa potrebna za eksperimente sušena je 4 sata pri temperaturi od 110°C nakon čega je spremljena u eksikator. Čestice adsorbensa odvojene su od obrađenog dizelskog goriva filtriranjem na filter papiru Filtrak br. 391 pomoću Büchnerovog lijevka i vakuum pumpe. Ukupni sadržaj sumpora u uzorcima dizelskog goriva određen je pomoću valno disperznog rendgenskog fluorescencijskog spektrometra (HRN EN ISO 20884).

2.2. Materijali

U radu su ispitana dva adsorbensa: aktivni ugljen (AC) i aktivni aluminijev oksid (AO). Svojstva aktivnog ugljena su bila slijedeća: veličina čestica 0.4-0.8 mm, nasipna gustoća 0.48 g cm^{-3} , specifična površina $936 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i volumena pora $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Aktivni aluminijev oksid je imao sljedeća svojstva: veličina čestica 2,7 mm, nasipna gustoća $0,041 \text{ g cm}^{-3}$ i specifična površina $475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Sirovina je bila dizelsko gorivo uzeto nakon provedbe hidrodesulfurizacije, a proizvođač je INA – industrija nafte d.d.



Slika 1: Aparatura za adsorpciju LAM A1

2.3 Kinetička analiza

Kako bismo dobili bolje razumijevanje kinetike procesa adsorpcijskog odsumporavanja, eksperimentalno dobiveni rezultati uspoređeni su s podacima dobivenim nakon regresijske analize pomoću empirijskih kinetičkih modela. U ovom radu kinetičko modeliranje procesa šaržne adsorpcije organskih sumporovih spojeva iz dizelskog goriva provedeno je pomoću Lagergrenovog i Hoovog modela. Ovi modeli su u integriranim oblicima prikazani sljedećim izrazima⁶:

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Modeli se primjenjuju uz pretpostavku da se adsorpcija organskih sumporovih spojeva iz dizelskog goriva zbog vrlo niskih koncentracija može promatrati kao adsorpcija jedne komponente predstavljene sadržajem sumpora u gorivu. Tome doprinosi i činjenica da su adsorbensi koji se primjenjuju u ovu svrhu visoko selektivni s obzirom na sumpor. Takvu je pretpostavku u sličnim istraživanjima uspješno primijenilo više autora.^{7,8}

2.4 Ravnotežna analiza

Ravnotežna analiza adsorpcijskog odsumporavanja dizelskog goriva provedena je primjenom Langmuirovog i Freundlcihovog modela.

Langmuirov ravnotežni model prikazan je u linearnom obliku sljedećim izrazom:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

Freundlichov model koji pretpostavlja heterogenu adsorpciju zbog različitosti aktivnih mesta ima sljedeći linearni oblik^{9,10}:

$$\ln q = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

2.5. Statistička analiza

Modeliranje procesa adsorpcijskog odsumporavanja provedeno je primjenom 2^3 faktorskog plana. Tijekom eksperimentiranja istovremeno su varirana tri faktora procesa: vrijeme (t , min), početni sadržaj sumpora (C_0 , mg kg⁻¹) i masa aktivnog ugljena (m_{AC} , g) čije su vrijednosti prikazane tablicom 1. Temeljenom 2^3 faktorskog plana tijekom kojeg se faktori procesa variraju na dvije razine (+1 i -1) dodano je 5 centralnih točaka (0), što znači da su ti eksperimenti provedeni faktorima procesa čije su vrijednosti bile aritmetičke sredine gornje i donje razine (tablica 2). Na ovaj način ispitani je utjecaj svakog faktora i njihova međudjelovanja na odziv procesa. Planiranje eksperimenta i statistička obrada podataka provedena je pomoću programskog paketa Design-Expert[®] tvrtke Stat-Ease.

Tablica 1: Razine vrijednosti faktora procesa

Ulazna veličina	Razina		
	-1	0	+1
x_1 : t, min	20	60	100
x_2 : C_0 , mg kg ⁻¹	16,0	27,2	38,4
x_3 : m_{AC} , g	2	3	4

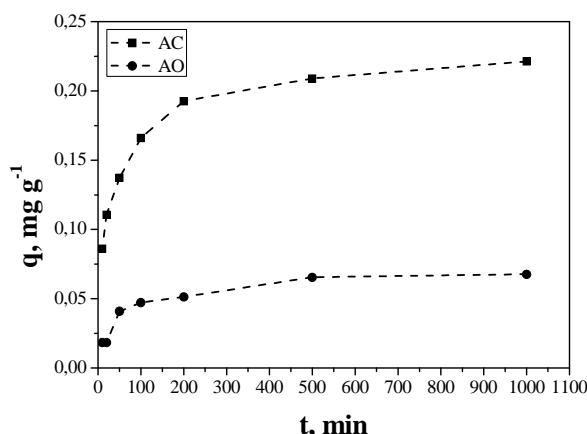
Tablica 2: 2^3 faktorski plan pokusa s 5 centralnih točaka i dobiveni rezultati

Std. br.	Red. br.	x_1	x_2	x_3	C_p , mg kg ⁻¹	q_p , mg g ⁻¹
3	1	-1	+1	-1	27.7	0,2194
10	2	0	0	0	14.8	0,1695
12	3	0	0	0	15.2	0,1640
6	4	+1	-1	+1	7.6	0,0861
9	5	0	0	0	15.2	0,1640
7	6	-1	+1	+1	20.1	0,1876
11	7	0	0	0	15.4	0,1613
4	8	+1	+1	-1	25	0,2747
13	9	0	0	0	15.2	0,1640
8	10	+1	+1	+1	18.3	0,2060
2	11	+1	-1	-1	10.5	0,1128
1	12	-1	-1	-1	12.3	0,0759
5	13	-1	-1	+1	9.7	0,0646

3. Rezultati i rasprava

3.1 Kinetička analiza

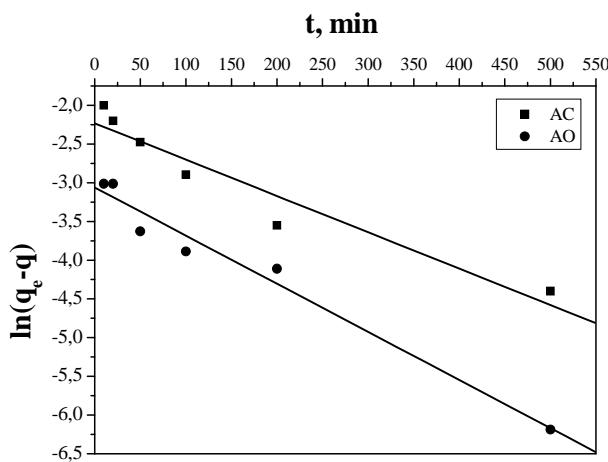
Cilj eksperimenta bio je usporediti učinkovitosti uklanjanja sumpora iz dizelskog goriva procesom adsorpcije između dva adsorbensa: aktivnog ugljena i aktivnog aluminijskog oksida. Rezultati ispitivanja pokazuju da je adsorpcijska djelotvornost aktivnog ugljena veća od aktivnog aluminijskog oksida, što je prikazano na slici 2.



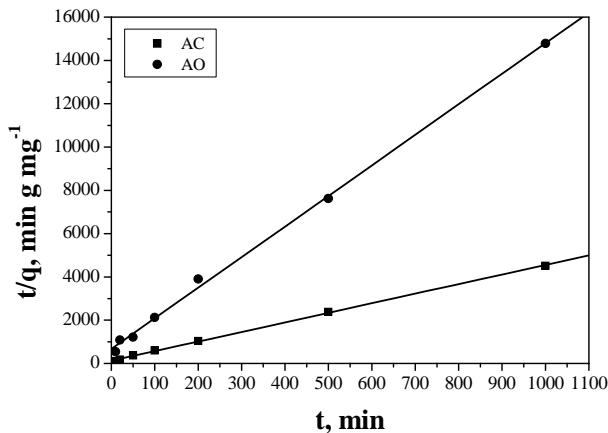
Slika 2: Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta o vremenu za ispitivane adsorbense
($T = 50^\circ\text{C}$, $n_m = 300 \text{ min}^{-1}$, $m = 2,00 \text{ g}$)

Podaci o ovisnosti adsorpcijskog kapaciteta o vremenu iskorišteni su za provedbu kinetičke analize. Slike 3 i 4 prikazuju rezultate analize za empirijski kinetički Lagergrenov i Hoov model.

Jasno se može vidjeti bolje slaganje eksperimentalnih podataka s podacima izračunatim Hoovim modelom u odnosu na one vrijednosti izračunate Lagergrenovim modelom. Proračun pomoću Lagergrenovog modela proveden je tako da su u lijevi dio izraza (1) kao ravnotežni adsorpcijski kapaciteti, q_e , primjenjenih adsorbenasa uvrštene vrijednosti izmjerene nakon 1000 min (AC: 0.2214 mg g^{-1} , AO: 0.0677 mg g^{-1}), kada se može pretpostaviti da je došlo do uspostavljanja ravnoteže u sustavu. Vrijednosti ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta izračunate pomoću Lagergrenovog modela (AC: 0.1074 mg g^{-1} , AO: 0.0469 mg g^{-1}) znatno se razlikuju od izmjerenih vrijednosti adsorpcijskog nakon 1000 min čime je potvrđena neadekvatnost ovog modela.



Slika 3: Lagergrenov model



Slika 4: Hoov model

Tablica 3. Koeficijenti empirijskih kinetičkih modela

Lagergrenov model

Adsorbens	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$q_e, \text{ mg g}^{-1}$	R^2
AC	0,00470	0,1074	0,9258
AO	0,00622	0,0469	0,9730

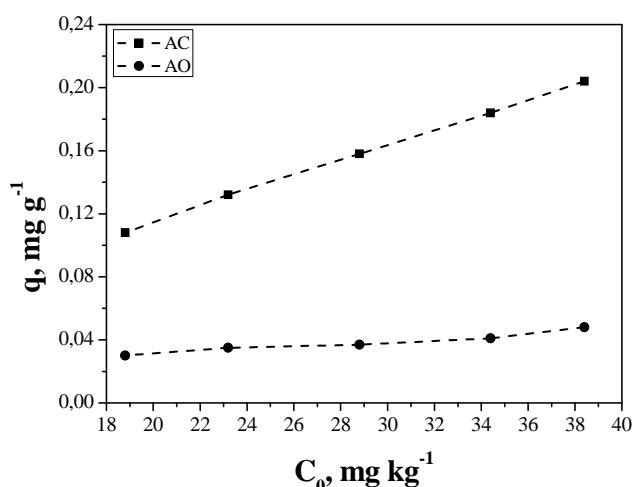
Hoov model

Adsorbens	$k_2, \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$q_e, \text{ mg g}^{-1}$	R^2
AC	0,1532	0,2261	0,9994
AO	0,2964	0,0708	0,9981

Izvrsnost Hoovog modela za opisivanje kinetike procesa adsopcijskog odsumporavanja dizelskog goriva potvrđena je bliskošću izračunatih vrijednosti ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta (AC: 0.2261 mg g^{-1} , AO: 0.0708 mg g^{-1}) i izmjerenih vrijednosti kapaciteta nakon 1000 min pri čemu vrijednosti korelacijskih koeficijenata dosežu iznose praktički jednake jedinici, (AC: 0.9994, AO: 0.9981), dok su odgovarajuće R^2 vrijednosti Lagergrenovog modela manje (AC: 0.9258, AO: 0.9730) čime je još jednom utvrđeno da ovaj model nije adekvatan za opis ovog procesa.

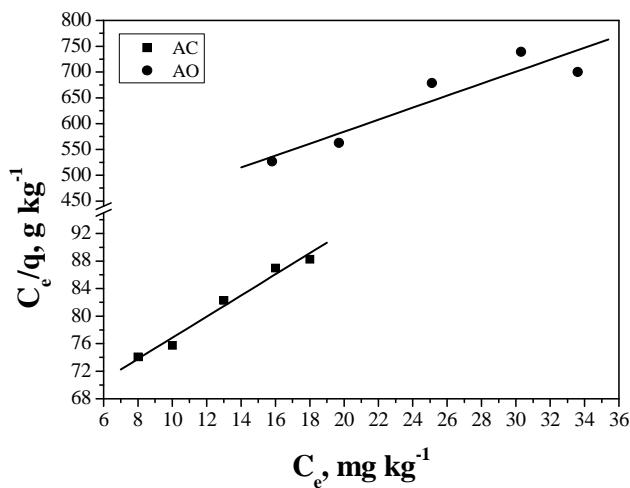
3.2 Ravnotežna analiza

Ravnotežna analiza provedena je na temelju podataka ovisnosti adsorpcijskog kapaciteta o početnom sadržaju sumpora što je grafički prikazano u obliku adsorpcijskih izotermi za ispitivane adsorbense (slika 5) iz kojih je vidljivo da smo i tijekom istraživanja ravnotežne karakterizacije dobili najbolje rezultate kada smo kao adsorbens koristili aktivni ugljen.

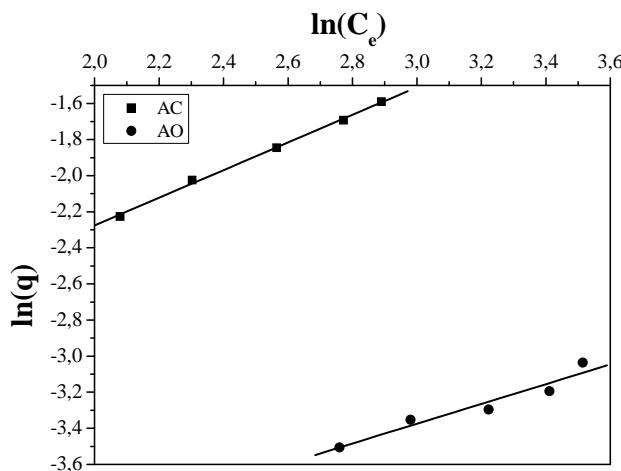


Slika 5: Adsorpcijске izoterme za ispitivane adsorbense

Slikama 6 i 7 prikazane su usporedbe podataka izračunatih na temelju Langmuirovog i Freundlichovog modela i eksperimentalnih vrijednosti. Može se vidjeti da su eksperimentalne točke bliže ili leže na pravcu koji predstavlja Freundlichov model čime je pokazano da se ovim modelom može bolje opisati proces adsorpcijskog odsumporavanja, te da se radi o fizikalnoj adsorpciji. Tablicom 4 prikazane su konstante Langmuirovog i Freundlichovog modela i korelacijski koeficijenti, odnosno R^2 vrijednosti, koje su za Freundlichov model veće od onih za Langmuirov model čime je potvrđena bolja prikladnost Freundlichovog modela. Vrijednosti Freundlichove konstante n veće od 1 dodatno potvrđuju prikladnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcijskog odsumporavanja dizelskog goriva te da je adsorpcija fizikalne prirode.



Slika 6: Langmuirov model



Slika 7: Freundlichov model

Tablica 4: Konstante Langmuirovog i Freundlichovog modela i korelacijski koeficijenti

Adsorbens	Langmuirov model		
	$k_L, \text{kg mg}^{-1}$	$Q_m, \text{mg g}^{-1}$	R^2
AC	0,0250	0,6513	0,9783
AO	0,0330	0,0860	0,8624
Freundlichov model			
	k_F	n	R^2
AC	0,0222	1,3064	0,9978
AO	0,0066	1,8237	0,9336

3.3 Statistička analiza

Cilj statističke analize bio je odrediti utjecaj promatranih parametara i njihovih međudjelovanja na učinkovitost uklanjanja sumpora iz dizelskog goriva procesom adsorpcije. Kako se prethodnom ravnotežnom i kinetičkom analizom dokazalo da je aktivni ugljen učinkovitije adsorpcijsko sredstvo, istraživanja primjenom plana eksperimenta provedena su aktivnim ugljenom. Plan eksperimenta i dobiveni rezultati prikazani su tablicom 2. Najmanja utvrđena vrijednost količine zaostalog sumpora u dizelskom gorivu nakon procesa adsorpcije bila je 7.6 mg kg^{-1} , s pripadajućom vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta od 0.0861 mg g^{-1} . Statističkom analizom izračunati su utjecaji pojedinih parametara na promatrane odzive i prikazani su tablicom 5.

Tablica 5: Izračunati utjecaji faktora i njihovih međudjelovanja na mjerenu veličinu

Faktor / međudjelovanje	Ukupni sadržaj sumpora		Adsorpcijski kapacitet	
	Utjecaj, -	Doprinos ukupnom utjecaju, %	Utjecaj, -	Doprinos ukupnom utjecaju, %
x_1	-2.10	2.22	0,0331	5,02
x_2	12.75	81.73	0,1371	86,40
x_3	-4.95	12.32	-0,0346	5,50
x_1x_2	-0.15	0.01	0,0038	0,07
x_1x_3	0.15	0.01	-0,0131	0,79
x_2x_3	-2.20	2.43	-0,0156	1,12
$x_1x_2x_3$	0.30	0.05	-0,0054	0,13

Na temelju ovih rezultata (tablica 5) mogu se izdvojiti glavni utjecaji na sadržaj sumpora: vrijeme, x_1 , početni sadržaj sumpora, x_2 , masa aktivnog ugljena, x_3 i međudjelovanje između početnog sadržaja sumpora i mase aktivnog ugljena, x_2x_3 .

Glavni utjecaji faktora na adsorpcijski kapacitet su također: vrijeme, x_1 , početni sadržaj sumpora, x_2 , masa aktivnog ugljena, x_3 i međudjelovanje između početnog sadržaja sumpora i mase aktivnog ugljena, x_2x_3 te međudjelovanje vremena i mase aktivnog ugljena, x_1x_3 . Početna količina sumpora imala je najveći utjecaj s doprinosom od 81,73 % na količinu sumpora nakon procesa adsorpcije, te doprinos od 86,40 % na adsorpcijski kapacitet.

4. Zaključak

U radu je ispitana učinkovitost uklanjanja sumpora iz dizelskog goriva provedbom procesa adsorpcije. Adsorpcija je provedena na aktivnom ugljenu i aktivnom aluminijskom oksidu. Aktivni ugljen pokazao se djelotvornijim u procesu adsorpcije sumporovih spojeva iz dizelskog goriva u odnosu na aluminijski oksid. Provedbom kinetičkog istraživanja, za oba korištena adsorbensa, utvrđeno je da je bolje slaganje eksperimentalnih i izračunatih podataka postignuto primjenom Hoovog modela. Provedbom ravnotežne karakterizacije za oba korištena adsorbensa utvrđeno je da se Freundlichovim modelom može bolje opisati proces adsorpcijskog odsumporavanja, te da se radi o fizikalnoj adsorpciji. Tijekom kinetičkog i ravnotežnog istraživanja bolji rezultati postižu se korištenjem aktivnog ugljena. Rezultati ispitivanja učinkovitosti adsorpcijskog odsumporavanja aktivnim ugljenom, provedeni faktorskim planom s tri faktora na dvije razine i 5 centralnih točaka, statistički su obrađeni te je utvrđen značajan utjecaj pojedinačnih faktora procesa: vremena, mase aktivnog ugljena i početnog sadržaja sumpora kao i međudjelovanja između početnog sadržaja sumpora i mase aktivnog ugljena i međudjelovanja vremena i mase aktivnog ugljena na sadržaj sumpora u dizelskom gorivu i adsorpcijskog kapaciteta.

Literatura

1. 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 cell applications, *Catal. Today*, 77, 107-116, 2002.
2. Ng F. T. T., Rahman A., Ohasi T., Jiang M.: A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry, *Appl Catal. B : Environ.*, 56, 127-136, 2005.
3. Del Vecchio R. J.: *Understanding Design of Experiments*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1997.
4. Seki Y., Seyhan S., Yurdakoc M.: Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al_2O_3 based materials using full factorial design, *J. Hazard. Mater.* 138, 60-66, 2006.
5. Montgomery D. C.: *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
6. Stoica A., Stroescu M., Iavorschi G., Dobre T.: Kinetic studies on methylene blue adsorption on various activated carbons, *Proc. of the 34th International Conference of SSCHE* (Eds: J. Markos, V. Stefuca), SSCHE, Tatranske Matliare, Slovakia, 2007.
7. Mužić M., Sertić-Bionda K., Gomzi Z.: Kinetic and Statistical Studies of Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel on Commercial Activated Carbons, *Chem. Eng. Technol.* 31, 355-364, 2008.
8. Bakr A., Salem S. H., Hamid H. S.: Removal of Sulfur Compounds from Naphta Solutions Using Solid Adsorbents, *Chem. Eng. Technol.* 20, 342-347, 1997.
9. Parab H., Joshi S., Shenoy N., Lali A., Sarma U. S., Sudersanan M.: Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem.*, 41, 609-615, 2006.
10. Wu C.-H.: Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144, 93-100, 2007.

Popis korištenih oznaka

C_e	– ravnotežni sadržaj sumpora u dizelskom gorivu, mg kg ⁻¹
C_0	– početni sadržaj sumpora, mg kg ⁻¹
k_F	– Freundlichova konstanta koja se odnosi na adsorpcijski kapacitet, -
k_L	– Langmuirova konstanta, g mg ⁻¹
k_1	– konstanta brzine adsorpcije Lagergrenovog modela, min ⁻¹
k_2	– konstanta brzine adsorpcije Hoovog modela, g mg ⁻¹ min ⁻¹
m	– masa adsorbensa, g
m_{AC}	– masa aktivnog ugljena, g
n	– Freundlichova konstanta koja se odnosi na intenzitet adsorpcije
n_m	– broj okretaja miješala, min ⁻¹
Q_e	– teorijski kapacitet monomolekulskega sloja, mg g ⁻¹
q	– količina adsorbiranog sumpora na površini adsorbensa, mg g ⁻¹
q_e	– ravnotežni adsorpcijski kapacitet, mg g ⁻¹
T	– temperatura, K
t	– vrijeme, min
x_1	– kodirani izraz za vrijeme trajanja procesa, -
x_2	– kodirani izraz za početni sadržaj sumpora, -
x_3	– kodirani izraz za masu aktivnog ugljena, -

UDK	ključne riječi	key words
665.753.4	dizelsko gorivo	diesel fuel
665.662.2	rafinacija adsorpcijom	rafination by adsorption
665.666.4	uklanjanje sumpornih tvari, desulfurizacija	removal of sulfur containing substances
661.183.2	aktivni ugljen	activated carbon
661.183.8	aktivni aluminij oksid	activated alumina
541.123	kemijska ravnoteža u heterogenom sustavu	chemical equilibrium of heterogenous system
519.2	matematički statistički model procesa	process mathematical statistic model

Autori

dr. sc. Marko Mužić, e-mail: mmuzic@fkit.hr
 dr. sc. Katica Sertić-Bionda red. prof., Tamara Adžamić dipl. ing.
 Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska

Primljeno

13.10.2008.

Prihvaćeno

11.3.2009.