

MOŽNOSTI POUŽITÍ ALTERNATIVNÍCH METOD DESULFURACE POHONNÝCH HMOT

NIKOLA BRINGLEROVÁ^a, MICHAL ZBUZEK^b,
ALEŠ VRÁBLÍK^a, JANA HAMERNÍKOVÁ^a
a RADEK ČERNÝ^a

^a Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Laboratoř rafinerie, Záluží 1, 436 70 Litvínov, ^b Unipetrol RPA, s.r.o., Záluží 1, 436 70 Litvínov
ales.vrablik@unicre.cz

Došlo 22.5.18, přijato 20.9.18.

Klíčová slova: odsiřování, selektivní oxidace, adsorpce, extrakce, biodesulfurace

Obsah

1. Úvod
2. Alternativní metody odsiřování
 - 2.1. Oxidace
 - 2.2. Adsorpce
 - 2.3. Extrakce iontovými kapalinami
 - 2.4. Biodesulfurace
3. Závěr

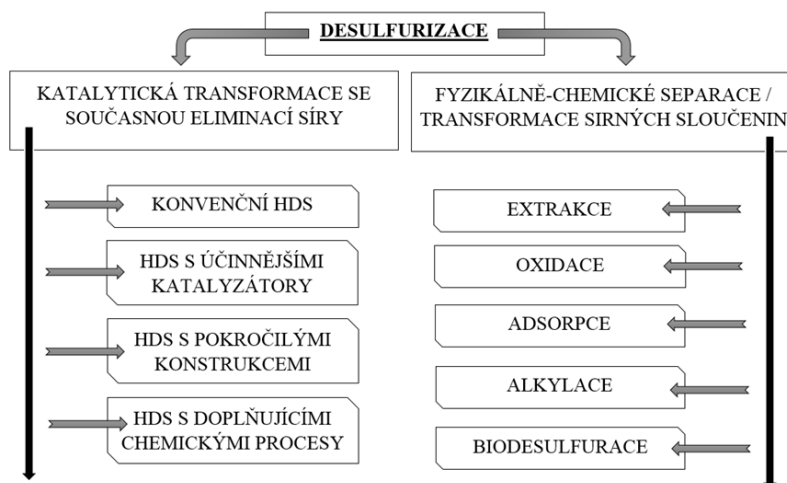
1. Úvod

Vývoj pohonných paliv s nízkým obsahem síry se stává důležitou oblastí výzkumu po celém světě. V součas-

nosti je obsah síry v pohonných hmotách v zemích EU limitován hranicí 10 mg kg^{-1} , což ale neznamená, že se tato hranice nebude postupem času dále snižovat. Se zvyšujícími se požadavky na kvalitu motorových paliv se zvyšují i požadavky na katalytické procesy odsiřování. V posledních letech byly provedeny významné pokroky ve vývoji procesů hlubokého odstranění síry z motorové nafty, které by měly být alternativou konvenčního katalytického hydrogenačního odsiřování¹. S ohledem na stávající zásoby surové ropy je stále složitější vyrábět paliva s nízkým obsahem síry metodou, která by fungovala při teplotě okolí a tlaku, navíc bez nutnosti použití vodíku. Pouze integrovaný přístup (výběr katalyzátoru, uspořádání reaktoru, konfigurace procesu) povede k efektivnímu procesu odsiřování a výrobě paliv s nulovými emisemi².

Při použití konvenčního katalytického hydrogenace je problematické zejména odstranění síry ze substituovaných dibenzothiofenů s alkylovou skupinou vázanou v β -poloze, kde je atom síry stericky bráněn přítomnými řetězci alkyly. Výzkumné směry monitorující použití alternativních metod hlubokého odsiřování usilují právě o účinné odstranění substituovaných dibenzothiofenů. Alternativní procesy desulfurizace mohou být rozděleny do několika kategorií, a to dle povahy procesu či podle způsobu transformace organosírných sloučenin (obr. 1)^{3,4}.

Nejrozvinutější a nejvíce komercializované technologie jsou ty, které katalyticky konvertují organosírné sloučeniny se současnou eliminací obsahu síry. Takovéto katalytické konverzní technologie zahrnují konvenční hydrogenaci, hydrogenaci s pokročilými katalyzátory a/nebo pokročilými konstrukcemi reaktorů nebo kombinaci hydrogenace s doplňujícími chemickými procesy sloužícími k za-



Obr. 1. Klasifikace technologií desulfurace podle povahy klíčového procesu⁶

chování specifikace paliv. Hlavním rysem technologií druhého typu je aplikace fyzikálně-chemických procesů k oddělení nebo transformaci organosírných sloučenin z rafinérských proudů. Tyto technologie zahrnují jako klíčový krok alkylaci, oxidaci, extrakci, adsorpci, biodesulfuraci nebo kombinaci uvedených procesů⁵.

2. Alternativní metody odsíření

2.1. Oxidace

Oxidativní desulfurace je novým, velmi slibným alternativním procesem, díky kterému lze relativně snadno odstranit sloučeniny síry zejména z primárních automobilových benzinů, z plynového oleje a petroleje. Tyto suroviny se po desulfuraci a dalších úpravách běžně používají jako pohonné hmoty. Největší výhodou tohoto procesu je to, že reakce probíhají při nízkých teplotách a tlacích bez použití vodíku⁷.

Proces oxidativní desulfurace zahrnuje dva stupně, které jsou uvedeny na obr. 2 (cit.⁸). Prvním stupněm je oxidace a druhým stupněm je kapalinová extrakce. Obecně platí, že sírné sloučeniny jsou za použití selektivního oxidačního činidla oxidovány na vysoce polární sloučeniny, které lze následně snadno odstranit extrakcí vhodnými rozpouštědly.

Sampanthar⁹ ve své práci shrnuje všechny oxidanty a oxidační činidla, které lze při procesu oxidativní desulfurace použít. Jako oxidační činidla lze využít: peroxid vodíku, oxid dusičitý, ozón, *tert*-butylperoxid nebo pouze vzduch. Atomy kyslíku se z těchto oxidantů mohou navázat na síru v merkaptanech, sulfidech, disulfidech nebo thiofenech a vytvořit tak sulfoxidy nebo sulfony. Nejvíce využívanými katalyzátory jsou zejména kyselina octová, kyselina mravenčí, anorganické kyseliny, či lze použít heterogenní katalyzátory na bázi těžkých přechodových kovů^{7,9}.

Pro svůj výzkum Sampanthar⁹ použil jako oxidační činidlo vzduch a jako katalyzátor zvolil těžké přechodové kovy (Co, Mn), které byly naneseny na γ -Al₂O₃. Na základě tohoto výzkumu bylo zjištěno, že konverze méně reaktivních sloučenin (4-methyldibenzothiofen, 4,6-dimethyldibenzothiofen, 4,6-diethyldibenzothiofen) byla výrazně vyšší v porovnání s konverzí snadněji odbouratelných sloučenin (3-methylbenzothiofen, dibenzothiofen). Tato skutečnost je v jeho studii vysvětlena zvýšenou hustotou elektronů atomů síry u substituovaných a disubstituovaných dibenzothiofenů, která překonává sterické překážky způsobené alkylováním thiofenem, benzothiofenem, dibenzothiofenem nebo jen dibenzothiofenem⁹.

Další práce byla publikována autorem Chicou¹⁰, který použil jako oxidační činidlo *tert*-butylhydroperoxid a jako katalyzátor Ti-MCM-41. Ve svém výzkumu zjistil, že konverze dibenzothiofenů byla vyšší v porovnání s menšími molekulami benzothiofenů a thiofenů. Dále zjistil, že došlo k výraznému zrychlení těchto reakcí¹⁰.

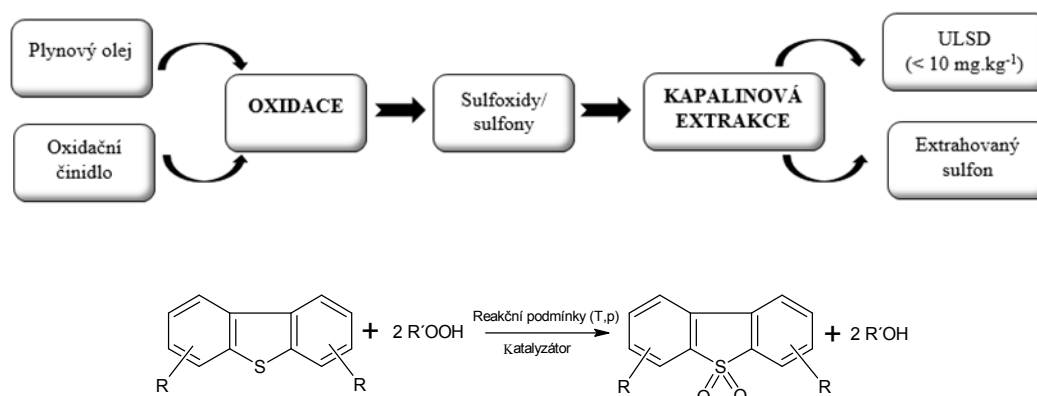
Velmi pozitivní závěry zveřejnil ve své publikaci Gao¹¹, který dosáhl pomocí oxidativní desulfurace primárního benzínu 99% výtěžku benzínu s obsahem síry nižším než 1 mg kg⁻¹ (cit.¹¹).

2.2. Adsorpce

Adsorptivní desulfurace je proces umožňující přesun molekul organosírných sloučenin z volné fáze na povrch sorbentu, kde jsou molekuly vázány intermolekulárními silami. Tato metoda se relativně často používá k odstranění stopových nečistot, jako je např. odstranění stop aromátů v alifatických uhlovodících^{12,13}. Na základě mechanismu reakce sírných sloučenin se sorbentem můžeme ADS rozdělit do dvou skupin³:

- adsorptivní odsíření,
- reaktivní adsorpční odsíření.

Adsorptivní odsíření je založeno na fyzikální adsorpci organosírných sloučenin na pevném sorbentu (aktivní uhlí,



Obr. 2. Ideální reakce v ODS procesech pro odstranění DBT a BT za mírných reakčních podmínek a pevného katalyzátoru⁸

zeolit 5A, zeolit 13X, aj.). Regenerace sorbentu se obvykle provádí proplachováním desorbentem. Reaktivní adsorpční odsíření využívá chemické interakce organosírných sloučenin a sorbentu (tj. přechodové kovy ve formě oxidů) za přítomnosti vodíku a teploty 200–400 °C. Síra je fixována v sorbentu obvykle ve formě sirovodíku. Účinnost odsíření závisí především na vlastnostech sorbentu: jeho adsorpční kapacitě, selektivitě pro organosírné sloučeniny, životnosti a regenerační schopnosti^{3,15}.

Z teoretického hlediska je adsorpce velmi atraktivní proces pro hluboké odsíření motorových paliv hned z několika důvodů^{13–15}:

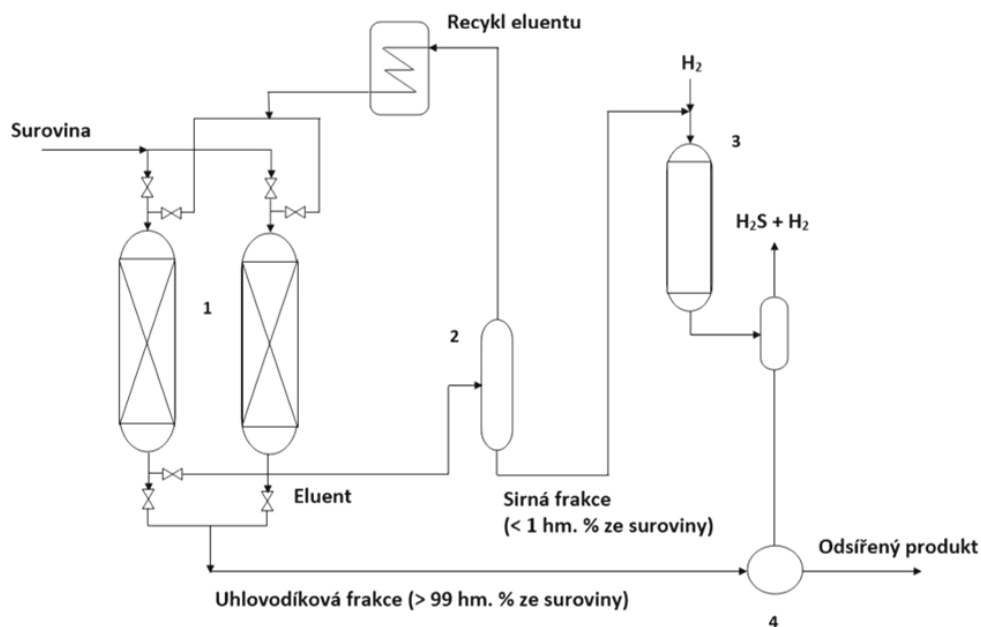
- Adsorpce je velmi účinný separační proces, kterým lze odstranit zejména stopové množství nečistot. Existuje zde proto možnost dalšího uplatnění a použití této metody při odstranění zbylých těžko odbouratelných sloučenin síry z pohonných hmot.
- Adsorpce může být provedena při nižších teplotách a tlacích, což vede ke snížení provozních nákladů, zejména při porovnání s hydrodesulfuračními procesy.
- Adsorbenty mohou být obvykle regenerovány a to relativně jednoduchými postupy, jako je zvýšení teploty, snížení tlaku, nebo jednoduše promýváním vhodným rozpouštědlem. Použití těchto regenerovatelných sorbentů může přispět ke snížení nákladů spojených s výrobou motorových paliv.
- Vlastnosti sorbentů, včetně kapacity a selektivity úzce souvisí s jejich strukturou a složením. Kromě toho lze tyto vlastnosti poměrně snadno upravovat odlišnými postupy přípravy nebo různými modifikacemi sorben-

tů. Takto je možné vlastnosti sorbentů optimalizovat na maximální kapacitu a selektivitu pro odstranění síry.

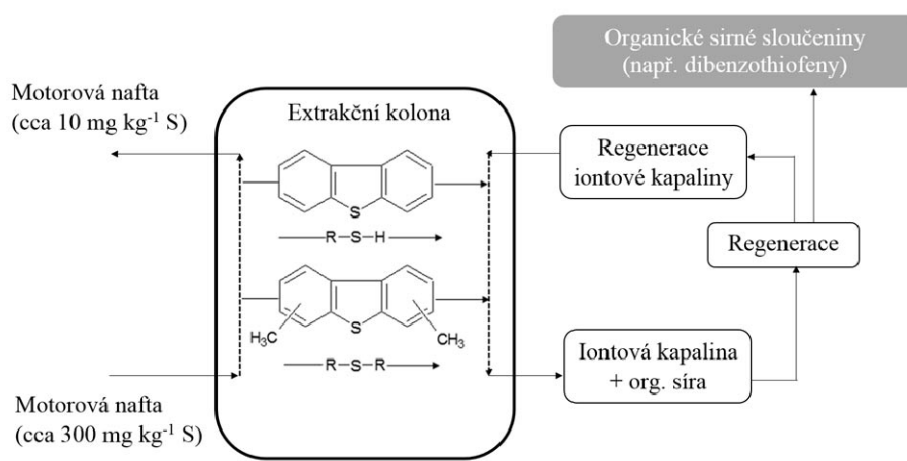
Procesu adsorptivní desulfurace se věnoval ve svém výzkumu i Takahashi¹³, který poukázal, že energie, kterou je sloučenina adsorbována na zeolitu typu Y, byla vyšší u thiofenu než u benzenu. Ovšem k mnohem významnějším a zajímavějším výsledkům dospěl Ma¹⁶, který ve svém výzkumu zkoušel adsorpci síry na přechodných kovech nanesených na silikagelu. Z těchto pokusů byly získány automobilové benziny, motorová nafta a letecký petrolej s velmi nízkým obsahem síry pod 1 mg kg⁻¹. Na obr. 3 je zobrazeno schéma účinného procesu hlubokého odsíření kapalných uhlovodíkových paliv při pokojové teplotě. Výsledky dále poukazují na zanedbatelný pokles oktánového čísla v porovnání s hydrodesulfuračním procesem, což představuje důležitý přínos adsorpce¹⁶.

2.3. Extrakce iontovými kapalinami

Extraktivní desulfurace je založena na principu převedení sírných sloučenin do fáze rozpouštědla nemísitelného s palivem, ze kterého se destilací oddělí. Pokud jsou sloučeniny síry před extrakcí oxidovány, je extrakce daleko účinnější. Oxidací dochází ke zvýšení polaritě sírných sloučenin, tím se zvýší jejich koeficient přestupu do polárního rozpouštědla¹⁵. Problémem extrakční metody je podobná polarita sloučenin s aromaticky vázanou sírou a aromatických uhlovodíků, díky které je selektivní extrakce aromatických sírných sloučenin z motorové nafty pro-



Obr. 3. Návrh hlubokého odsíření pomocí adsorpce¹⁶; 1 – adsorbér s fluidním či pevným ložem, 2 – výměník, 3 – hydrodesulfurizační reaktor, 4 – mísič

Obr. 4. Koncept hluboké desulfurace rafinérských proudů extrakcí iontovými kapalinami^{5,15}

blematická. Experimenty bylo prokázáno nedokonalé odstranění sírných sloučenin (cca 50 %), přičemž při jejich odstranění došlo ve velkém množství také ke spoluextrakci aromatických uhlovodíků, což vedlo k významné objemové ztrátě suroviny⁷.

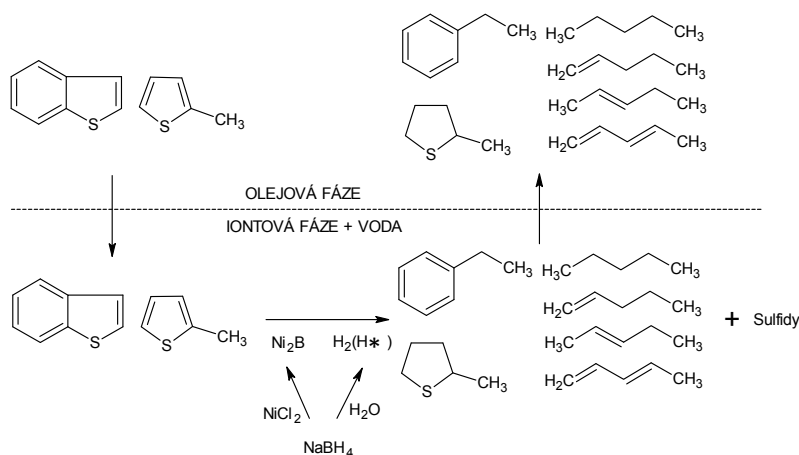
Odstranění sírných sloučenin extrakčními procesy využívajícími iontové kapaliny (ILs – Ionic Liquids) se zdá být slibnou metodou pro splnění přísných norem paliv s velmi nízkým obsahem síry. ILs mají proti organickým rozpouštědlům několik výhod¹⁷:

- mohou být použity v širším rozmezí teplot,
- jsou tepelně a chemicky stabilní,
- jsou kompatibilní s oxidačními a redukčními činidly.

Obecné schéma hlubokého odsíření rafinérských proudů extrakcí do iontových kapalin je uvedeno na obr. 4 (cit.^{5,15}).

Použití ILs pro selektivní extrakci sírných sloučenin z paliv byl poprvé zaznamenán v roce 2001, kdy tuto problematiku začali zkoumat Bösman a spol.¹⁸. Od té doby bylo pro potřeby odsíření testováno mnoho iontových kapalin. První studie byly zaměřeny na iontové kapaliny obsahující anionty [PF₆]⁻ a [BF₄]⁻. Bylo ovšem zjištěno, že jsou tyto kapaliny ve vlhkém prostředí náchylné k hydrolyze, čímž může dojít k nežádoucí hydrolyze produktů^{19,20}.

Mezi nejnovější poznatky v této sekci odsířování můžeme zařadit studii provedenou Shu a spol.²¹, kteří navrhli nový postup pro odsíření benzínu extrakcí do ILs (1-butyl-1-methylpyrrolidinium-trifluormethansulfonát) spojenou s redukcí borohydrátem sodným (NaBH₄). Reakční schéma tohoto procesu je uvedeno na obr. 5. Experimenty probíhaly při laboratorní teplotě a tlaku okolí. Výsledky uká-

Obr. 5. Schéma procesu extrakce ILs s redukcí NaBH₄ (cit.²¹)

zaly odsíření modelového benzínu (počáteční obsah síry 500 mg kg^{-1}) s účinností více než 97 % a více než 93 % pro reálné benziny (počáteční obsah síry 406 mg kg^{-1})²¹.

2.4. Biodesulfurace

Biodesulfurace je jednou z tzv. „zelených“ cest odsíření, kdy dochází k chemické oxidaci sírných sloučenin pomocí biologických systémů, resp. mikroorganismů. Reakce probíhají v přítomnosti vody a kyslíku, za teploty okolí a tlaku prostředí. Některé mikroorganismy jsou schopny selektivní oxidací odstranit síru z organických sírných sloučenin a tím jsou vlastně schopny odsíření dibenzotiofenu (DBT) a ostatních stericky bráněných sloučenin DBT (cit.²²). Nejčastěji jsou v této souvislosti citovány tyto mikroorganismy: *Pseudomonas delafieldii*^{23–25}, *Pseudomonas aeruginosa*²⁶, *Brevibacterium* sp.²⁶ či *Rhodococcus* sp.^{26,27}.

Pro účely biodesulfurace byly izolovány bakteriální kmeny využívající k odstranění síry sírnou selektivní oxidací. Celé schéma biologické oxidace DBT je znázorněno na obr. 6. Principem je postupná oxidace sírných skupin a rozštěpení vazby mezi atomem uhlíku a síry pomocí systému skládajícího se ze dvou monooxygenas (Dsz a DszC), což jsou enzymy ze skupiny oxidoreduktas katalyzující vstup jednoho atomu molekulárního kyslíku do substrátu, které umožňují postupnou oxidaci DBT na DBT sulfon a kyselinu 2-hydroxybifenyl-2-sulfinovou^{22,28}.

Oldfield²⁷ ve svém článku dokazuje, že mikroorganismy *Rhodococcus* sp. přemění DBT na 2-hydroxy-bifenyl a siřičitan. Van Afferden²⁶ postoupil ještě o kus dále, ve své práci se zaměřil na odstranění organické síry nalezené v uhlí, včetně DBT a benzyl(methyl)sulfonu (BMS). Zatímco odstranění BMS je při standardní desulfuraci bezproblémové, odstranění DBT je již poměrně obtížné, a to i za podmínek hluboké desulfurace. Z tohoto pohledu jsou výsledky odstranění DBT velmi důležité. Dále porovnával účinky několika typů mikroorganismů a zjistil, že mikroorganismy *Brevibacterium* sp. metabolizují pouze dibenzothiofeny a to obdobným mechanismem jako mikroorganismy *Rhodococcus* sp. Naopak mikroorganismy *Pseudomonas aeruginosa* metabolizují pouze BMS, a tak jejich využití při hluboké desulfuraci motorových paliv není vhodné.

Rovněž bylo zjištěno, že odstranění DBT mikroorganismy *Pseudomonas delafieldii* je silně ovlivněno poměrem vody a oleje a zároveň koncentrací přítomných DBT a mikroorganismů *Pseudomonas delafieldii*²⁵. Článek po-

jednáva o optimálním objemovém poměru vody a oleje, který je při desulfuraci zhruba 0,4. Při vyšším a nižším poměru schopnost odstranění organické síry mikroorganismy výrazně klesá. Tento poměr je významný, protože určuje styk organických sloučenin síry s vodnou fází mikroorganismů²⁵.

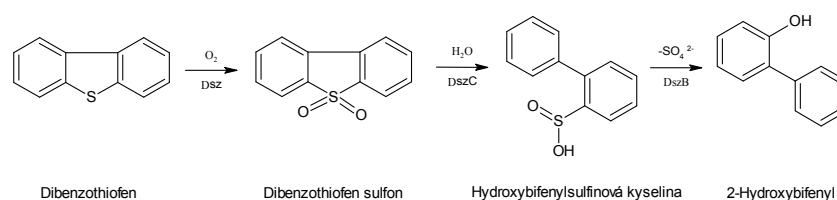
3. Závěr

S rostoucími nároky na kvalitu motorových paliv, snižujícími se limity na obsah síry a snižující se kvalitou zpracovávaných nerostných surovin, se významně zvyšují nároky na hydrorafinační procesy, pomocí kterých je zvyšována kvalita motorové nafty. Jednou z možností pro výrobu paliv s nízkým obsahem síry je zaměřit se na kinetiku hydrosulfuračního procesu a na výrobu katalyzátorů na bázi ušlechtilých kovů, které budou mít vysokou toleranci na vysoký obsah síry. Další možností je použití alternativních metod desulfurace, které jsou v posledních letech předmětem výzkumných činností. Použití těchto alternativních metod by spočívalo v hlubokém odstranění dibenzothiofenů, které jsou obtížně odstraňovány prostřednictvím konvenční hydrogenační rafinace.

Selektivní oxidace sírných sloučenin na uhlovodíky a těkavé sírné látky se může stát zajímavou cestou v odsíření. Náhrada drahého vodíku, který se obvykle v odsířovacích procesech používá, může přinést velké ekonomické výhody.

Atraktivní alternativou je reaktivní adsorpce, která je použitelná téměř ve všech provozních jednotkách rafinérie, kde je požadováno odsíření. Vzhledem k velmi vysoké flexibilitě při návrhu reaktoru a procesních podmínkách, může být reaktivní adsorpce snadno přizpůsobena pro odsíření různých proudů. Touto metodou je možné odstranit i zbytkové jednotky síry, proto je reaktivní adsorpce vhodným konečným krokem ve výrobě paliv. Vývoj reaktivní adsorpce na bázi odsířovací technologie by měl být nejprve zaměřen na racionální volbu poměru sorbentu a katalyzátoru. Ten by měl být vybrán s přihlédnutím na charakter sloučenin síry, uhlovodíkové složení a na konečnou specifikaci produktu.

Jednou z metod se slibným potenciálem je extrakce do iontových kapalin, pomocí které lze odstranit těžko odbouratelné sírné sloučeniny, jako jsou dibenzothiofeny. Pokud jsou sírné sloučeniny ještě před extrakcí oxidovány na příslušné sulfoxidy nebo sulfony, účinnost extrakce se



Obr. 6. Schéma bakteriální oxidace spojené s biodesulfurací²²

tím zvýší. Tyto sloučeniny mají totiž mnohem vyšší distribuční koeficient ve srovnání s neoxidovanými sirnými deriváty.

Nicméně velmi oblíbenou alternativní metodou výzkumných činností je v posledních letech snižování obsahu síry pomocí mikroorganismů. Pro odstranění těžce odbouratelné síry bylo tak izolováno několik bakteriálních kmenů, které využívají ke snižování síry selektivní oxidaci, která probíhá pouze za přítomnosti vody a kyslíku.

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, které poskytlo prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE, identifikační kód LO1606. Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlikatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

LITERATURA

- Datsevich L. B., Grosch F., Kosterb R., Latz J., Pasel J., Peters R., Pohle T., Schiml H., Wache W., Wolf- rum R.: Chem. Eng. J. 154, 302 (2009).
- Seeberg A., Jess A.: Green Chem. 4, 602 (2010).
- Babich I. V., Moulijn J. A.: Fuel 82, 607 (2003).
- Ito E., Van Veen J. R.: Catal. Today 116, 446 (2006).
- Eßer J., Wasserscher P., Jess A.: Green Chem. 6, 316 (2004).
- Rang H., Kann J., Oja V.: Oil Shale 23, 164 (2006).
- Campos-Martin J. M., Capel-Sanchez M. D. C., Perez-Presas P., Fierro J. L. G.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 85, 879 (2010).
- Stanislaus A., Marafí A., Rana M. S.: Catal. Today 153, 1 (2010).
- Sampanthar J. T., Xiao H., Dou J., Nah T. Y., Rong X., Kwan W. P.: Appl. Catal., B 63, 85 (2006).
- Chica A., Corma A., Dómine M. E.: J. Catal. 242, 299 (2006).
- Gao J., Wang S., Jiang Z., Lu H., Yang Y., Jing F., Li C.: J. Mol. Catal. A: Chem. 258, 261 (2006).
- Hines A. L., Maddox R. N.: *Englewood Cliffs*, NJ: Prentice-Hall 1985.
- Takahashi A., Yang F. H., Yang R. T.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2487 (2002).
- Smith S. J., Pitcher H., Wigley T. M. L.: Clim. Change 73, 267 (2005).
- Kulkarni P. S., Afonso C. A. M.: Green Chem. 12, 1139 (2010).
- Ma X., Sun L., Song C.: Catal. Today 77, 107 (2002).
- Kulkarni P. S., Branco L. C., Crespo J. G., Nunes M. C., Raymundo A., Alfonso C. A. M.: Chem. – Eur. J. 13, 8478 (2007).
- Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P.: Chem. Commun. 23, 2494 (2001).
- Zhang S., Zhang Z. C.: Green Chem. 4, 376 (2002).
- Zhang S., Zhang Q., Zhang Z. C.: Ind. Eng. Chem. Res. 43, 614 (2004).
- Shu Ch., Sun T., Zhang H., Jia J., Lou Z.: Fuel 121, 72 (2014).
- Lee M. K., Senius J. D., Grossman M. J.: Appl. Environ. Microbiol. 61, 4362 (1995).
- Li W., Xing J., Xiong X., Huang J., Liu H.: Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2845 (2006).
- Li Y., Yang F. H., Qi G., Yang R. T.: Catal. Today 116, 512 (2006).
- Luo M. F., Xing J. M., Gou Z. X., Li S., Liu H. Z., Chen J. Y.: Biochem. Eng. J. 13, 1 (2003).
- Van Afferden M., Tappe D., Beyer M., Trüper H. G., Klein J.: Fuel 72, 1635 (1993).
- Oldfield C., Pogrebinsky O., Simmonds J., Olson E. S., Kulpa C. F.: Microbiology 143, 2961 (1997).
- Wang P., Krawiec S.: Arch. Microbiol. 161, 266 (1994).

N. Bringerová^a, M. Zbuzek^b, A. Vráblík^a, J. Hamerníková^a, and R. Černý^a (^aUnipetrol Centre of Research and Education, a.s., Laboratory of Refinery, ^bUnipetrol RPA, s.r.o.): **Application of Alternative Methods of Fuel Desulphurization**

Currently it is not possible to produce a fuel with zero content of sulphur via the existing conventional hydrodesulphurisation technology and, simultaneously, meet all the requirements for the quality of fuel. This paper describes the physical as well as chemical processes to separate or transform organosulfur compounds from refinery streams that could be used as an alternative to conventional catalytic hydrodesulphurisation. Some alternative technologies are presented, including oxidation, extraction, adsorption or biodesulphurisation as a key step. The main objective of the alternative desulphurisation is the effective elimination of hardly degradable substituted dibenzothiophenes.

Keywords: desulphurization, selective oxidation, adsorption, extraction, biodesulphurization