

# مطالعه تجربی کارایی مایعات یونی در کاهش گوگرد بنزین

نجمه فرزین نژاد<sup>۱\*</sup>، اسماعیل شمس سولاری<sup>۲</sup>، علی اکبر میران بیگی<sup>۱</sup>، سید کامران ترکستانی<sup>۱</sup> و

حسین طلاچی<sup>۳</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، گروه تجزیه و ارزیابی مواد

۲- دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی

۳- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت

Farzinnejad@ripi.ir

پژوهش نفت

سال بیست و یکم

شماره ۶۶

صفحه ۳۴-۴۲، ۱۳۹۰

## مقدمه

در سال‌های اخیر گوگردزدایی از سوخت‌هایی مانند بنزین و گازوئیل اهمیت زیادی یافته است. کاهش ترکیبات گوگردی به مقادیر زیر ۳۰ ppm با استفاده از فرآیند متداول گوگردزدایی (HDS)<sup>۱</sup> به سختی امکان‌پذیر می‌باشد. در فرآیند متداول گوگردزدایی، ترکیبات گوگردی با استفاده از گاز هیدروژن و کاتالیست متداول روش HDS (کالت مولیبدن یا نیکل مولیبدن روی پایه آلومینا) به گاز H<sub>2</sub>S تبدیل می‌گردند. در فرآیند HDS، حذف ترکیبات گوگردی حلقوی بنزین (دی بنزوتیوفن، بنزوتیوفن، تیوفن و مشتقات آنها) و تولید H<sub>2</sub>S از این ترکیبات، در شرایط سخت دمایی و فشاری امکان‌پذیر است. بنابراین، کاهش ترکیبات گوگردی به زیر ۳۰ ppm با استفاده از فرآیند HDS نیاز به تجهیزات بسیار پیشرفته، صرف دقت و هزینه بسیار بالایی دارد [۱-۴]. در همین راستا و به موازات استفاده از تکنیک HDS در پالایشگاه‌های کشور، استفاده از روش‌های مختلف گوگردزدایی نظیر فرآیند استخراج با مایعات یونی [۵-۱۱]، روش اکسیداسیون [۱۲-۱۶]، روش‌های جذب سطحی

## چکیده

در این پژوهش یکی از روش‌های نوین گوگردزدایی از سوخت که از سال ۲۰۰۱ به بعد در حال تحقیق و بررسی می‌باشد، مورد استفاده قرار گرفته است. گوگردزدایی از بنزین‌های داخلی و وارداتی با هدف رسیدن به سوختی با مقادیر پایین گوگرد با استفاده از چند نوع مایع یونی (حلال سبز) مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. با استفاده از طراحی آزمایش و نرم افزار آماری، متغیرهای مؤثر بر کارایی گوگردزدایی مشخص گردیده و شرایط بهینه گوگردزدایی با کارایی بالاتر به کار گرفته شده است. در پژوهش حاضر، خواص فیزیکی و شیمیایی بنزین و به طور شاخص، میزان گوگرد بنزین‌های مختلف قبل و بعد از استخراج، اندازه‌گیری گردید. با ارزیابی نتایج به دست آمده، مشخص شد که مایعات یونی مورد استفاده جهت حذف ترکیبات گوگردی حلقوی، بسیار مؤثر عمل می‌نمایند. بنابراین، می‌توان از مایعات یونی به عنوان روش مکمل HDS (گوگردزدایی به کمک هیدروژن) در گوگردزدایی عمیق استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی، بنزین، گوگردزدایی، استخراج مایع- مایع، ترکیبات تیوفنی، حلال سبز

1. Hydrodesulfurization

## Archive of SID

در سال ۲۰۰۸، جیانگ و همکارانش در چین از مایعات یونی با کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون آلکیل فسفات جهت جداسازی ترکیبات گوگردی از سوخت استفاده نمودند [۵].

در این پژوهش، با استفاده از بررسی مقدماتی بر روی مدل بنزینی با چهار مایع یونی انتخابی، بهترین مایع یونی از نظر گوگردزدایی و قیمت جهت کاهش گوگرد بنزین‌های داخلی و وارداتی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## بخش آزمایشگاهی

## مواد آزمایشگاهی

نرمال هگزان به عنوان حلال مدل بنزینی از شرکت آکروس خریداری گردید. پنتان تیول، بوتان تیول، پروپان تیول، بنزوتیوفن، ۲-متیل تیوفن و ۳-متیل تیوفن از شرکت مرک آلمان و تیوفن از شرکت آلفا اسر خریداری گردیده و به عنوان شاخص ترکیبات گوگردی در بنزین مطابق با ASTM - D5623 استفاده گردید.

به منظور بررسی کاهش گوگرد از بنزین، چهار مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات  $[PF_6][BMIM]$ ، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم اکتیل سولفات  $[C_8SO_4][BMIM]$ ، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا کلرو آلومینات  $[AlCl_4][BMIM]$  و ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات  $[BF_4][OMIM]$  نیز از شرکت زیگما-آلد ریچ خریداری شد. مشخصات مواد مورد استفاده و درجه خلوص آنها در جدول ۱ آورده شده است.

برای تحقیق حاضر در ابتدا از بنزین پالایشگاه‌های مختلف نمونه برداری انجام گرفت. همچنین بنزین‌های وارداتی که به منظور بالا بردن عدد اکتان به بنزین‌های داخلی افزوده می‌گردد، جهت ارزیابی ترکیبات گوگردی شاخص و بررسی حذف ترکیبات گوگردی تهیه گردید.

1. Imidazolium
2. Pyridinium
3. Pyroliidinium
4. Phosphonium
5. X<sup>-</sup>
6. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>
7. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>
8. (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>
9. AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>

[۱۷-۱۹]، استفاده از ترکیبات بیسو و زنده [۲۰ و ۲۱] و روش‌های دیگر در حال تحقیق و بررسی است.

مایعات یونی دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده به منظور اجرای فرآیندهای شیمیایی می‌باشند. این ترکیبات با داشتن یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی، دارای نقطه ذوب پایینی بوده و عمدتاً به شکل مایع می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی این ترکیبات عبارت است از تغییر در خواص فیزیکی آنها با تغییر نوع آنیون و کاتیون. پایه کاتیونی مایعات یونی عمدتاً ایمیدازولیوم<sup>۱</sup>، پیریدینیوم<sup>۲</sup>، پیرولیدینیوم<sup>۳</sup> و فسفونیوم<sup>۴</sup> با شاخه‌های مختلف و پایه آنیونی مایعات یونی عمدتاً یون‌های هالید<sup>۵</sup>، تترا فلورو بورات<sup>۶</sup>، هگزا فلورو فسفات<sup>۷</sup>، بیس (تری فلورو متیل سولفونیل) ایمید<sup>۸</sup>، تترا کلرو آلومینات<sup>۹</sup> و ... می‌باشد.

امروزه مایعات یونی به دلیل خواص فیزیکی فوق‌العاده نظیر: غیر قابل اشتعال بودن، پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی بالا، فشار بخار پایین، قطبیت بالا، قابلیت استخراج با حلال‌های آلی متداول، دانسیته بالا و ... به عنوان یک حلال بالقوه در فرآیندهای شیمیایی و پتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

یکی از کاربردهای بسیار مؤثر این ترکیبات، گوگردزدایی از سوخت و کاهش ترکیبات گوگردی حلقوی است. امروزه مایعات یونی به دلیل عدم نیاز به گاز هیدروژن، کارکرد در دما و فشار پایین، عمل نمودن در شرایط محیطی و از همه مهم‌تر سمی و آتش‌گیر نبودن، جهت گوگردزدایی از سوخت در فرآیند استخراج مایع-مایع به عنوان یک حلال بالقوه شناخته شده‌اند.

کاربرد مایعات یونی به عنوان عامل سولفورزدایی از سوخت‌ها از سال ۲۰۰۱ به بعد مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۱، بوسمن و همکارانش در آلمان از مایعات یونی مختلف جهت حذف گوگرد از گازوئیل استفاده نمودند که نتایج این تحقیق نشان داد بسته به نوع کاتیون و آنیون عملکرد مایعات یونی متفاوت است [۸]. در سال ۲۰۰۴، ابر و همکارانش در آلمان چند مایع یونی با شاخه‌های مختلف را جهت حذف گوگرد و نیتروژن از سوخت مورد ارزیابی قرار دادند [۷].

جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده جهت گوگردزدایی

درجه خلوص (%)	CAS. Number	نام ماده
>۹۵	۸۰۴۳۲-۰۹-۳	۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا کلرو آلومینات
>۹۷	۲۴۴۱۹۳-۵۲-۰	۱- اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات
>۹۵	۴۴۵۴۷۳-۵۸-۵	۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم اکتیل سولفات
>۹۷	۱۷۴۵۰۱-۶۴-۵	۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات
خالص	۱۹۷۳۶۰۰۲۵	نرمال هگزان
>۹۹	۱۱۰-۰۲-۱	تیوفن
گزارش نشده	۸/۲۰۸۳۸/۰۰۲۵	۲- متیل تیوفن
گزارش نشده	۸/۴۱۳۰۲/۰۰۲۵	۳- متیل تیوفن
گزارش نشده	۸/۴۱۵۳۸/۰۰۱۰	۱- بنزوتیوفن
>۹۸	۸/۴۱۷۹۴/۰۰۵۰	۱- پنتان تیول
>۹۸	۸/۰۱۵۸۷/۰۱۰۰	۱- بوتان تیول
>۹۶	۸/۰۷۵۲۹/۰۲۵۰	۱- پروپان تیول

در بنزین است، ساخته شد. هفت ترکیب گوگردی شاخص شامل بنزوتیوفن، تیوفن، ۲- متیل تیوفن، ۳- متیل تیوفن، پنتان تیول، بوتان تیول و پروپان تیول در حلال نرمال هگزان با مقدار گوگرد کل ppm ۵۲۰ تهیه گردید. این میزان ترکیبات گوگردی در مدل بنزینی، بر مبنای میزان متفاوت ترکیبات گوگردی موجود در بنزین پالایشگاه‌های مختلف انتخاب گردید که در گستره ppm ۲۰۰-۱۴۰۰ به دست آمد. برای این منظور ۰/۴۵۰۱ گرم تیوفن، ۰/۱۸۸۶ گرم ۲- متیل تیوفن، ۰/۱۹۷۲ گرم ۳- متیل تیوفن، ۰/۱۹۶۱ گرم بنزوتیوفن، ۰/۰۵۵۳ گرم پروپان تیول، ۰/۰۵۵۷ گرم بوتان تیول و ۰/۰۵۸۴ گرم پنتان تیول همراه با نرمال هگزان برای ساخت مدل بنزینی با مقدار گوگرد کل تئوری ppm ۶۱۱ مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از روش ASTM - D2622 یا دستگاه X-ray مقدار گوگرد کل تجربی مدل بنزینی ساخته شده ppm ۵۲۰ به دست آمد. با توجه به اینکه ترکیبات تیولی بسیار سبک و فرار می‌باشند، مقدار گوگرد کل به دست آمده توسط دستگاه X-ray به عنوان معیار گوگرد اولیه در تمامی آزمایشات در نظر گرفته شد.

#### تجهیزات دستگاهی

دستگاه فلورسانس اشعه ایکس مطابق با ASTM - D2622 جهت اندازه‌گیری گوگرد کل قبل و بعد از استخراج استفاده شده است. دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز کمپلومینسانس گوگردی مدل Sievers 355 با ستون کاپیلاری Sulfur Selective به طول ۳۰ m و قطر داخلی ۰/۳۲ mm جهت ردیابی برخی ترکیبات گوگردی در بنزین‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. از روش برنامه‌ریزی حرارتی<sup>۱</sup> در آنالیز GC استفاده شده است. دمای اولیه ستون دستگاه کروماتوگرافی گازی °C ۳۵ و دمای نهایی ستون °C ۲۲۰ با سرعت افزایش °C/min ۵ می‌باشد. از گاز حامل He با دبی ۶۰ ml/min جهت آنالیز استفاده گردیده است.

#### روش کار: مدل بنزینی، طراحی آزمایش و ساخت راکتور

##### شیشه‌ای

##### مدل بنزینی

در ابتدا برای ارزیابی چهار مایع یونی انتخابی جهت گوگردزدایی از بنزین، مطابق با ASTM - D5623 یک مدل بنزینی که حاوی برخی ترکیبات شاخص گوگردی

1. Temperature Programming

## مایعات یونی

High (+)	Low (-)	نام متغیر
۶۰ min	۱۵ min	زمان
۵۰°C	۴۰°C	دما
۳	۱	تعداد دفعات استخراج
۱ : ۱ = ۱	۱ : ۵ = ۰/۲	نسبت حجمی مایع یونی به بنزین

متغیر پنجم که در این جدول ارائه نشده، نوع مایع یونی تجاری می باشد. اگر بخواهیم یک سیستم دو سطحی داشته باشیم، باید هر دو نوع مایع یونی را به عنوان یک متغیر سیستم دو سطحی انتخاب نماییم. به عبارتی  $[PF_6][BMIM]$  و  $[C_8SO_4][BMIM]$  به عنوان یک متغیر دو سطحی در یک سیستم پنج متغیره و دو مایع یونی دیگر  $[AlCl_4][BMIM]$  و  $[BF_4][OMIM]$  به عنوان یک متغیر دو سطحی در یک سیستم پنج متغیره دیگر در نظر گرفته شد. همچنین اگر بخواهیم برای پنج متغیر دو سطحی به صورت Full Factorial Design طراحی آزمایش نماییم، برای هر دو نوع مایع یونی،  $2^5 = 32$  آزمایش و در کل ۶۴ آزمایش طراحی می گردد که این تعداد آزمایشات اولیه زیاد می باشد. بنابراین به جای استفاده از روش Full Factorial Design از یکی از روش های Partial Factorial Design موجود در نرم افزار Statistica استفاده گردید. با استفاده از این روش، برای هر دو مایع یونی  $2^{5-1} = 16$  آزمایش و در کل ۳۲ آزمایش طراحی شد.

## ساخت راکتور شیشه ای

در این پژوهش، به منظور کاهش ترکیبات گوگردی با روش استخراج، یک راکتور شیشه ای در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد. با توجه به اینکه بنزین سبک و دارای نقطه جوش پایین است، جهت جلوگیری از تبخیر بنزین و امکان بررسی دما به عنوان یک متغیر مؤثر در فرآیند استخراج، راکتور شیشه ای دو جداره همراه با سیستم رفلکس طراحی و ساخته شد. در راکتور شیشه ای دو جداره با عبور آب با دمای مشخص می توان متغیر دما را بررسی نمود و همچنین با

## طراحی آزمایش

امروزه بررسی متغیرهای مؤثر بر واکنش ها در فرایندهای جداسازی، به صورت تک تک به دلایل زیر صورت نمی پذیرد: ۱- بررسی متغیرها به صورت تک تک در شرایط مختلف (مخصوصاً هنگامی که تعداد متغیرها خیلی زیاد باشد) باعث افزایش تعداد آزمایشات می شود.

۲- بررسی برهم کنش یا اثرات هر پارامتر روی پارامتر دیگر امکان پذیر نیست.

۳- نیاز به صرف وقت و هزینه زیادی است که مقرون به صرفه نمی باشد.

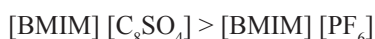
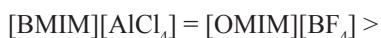
۴- اطلاعات مفید نبوده یا به عبارتی به جواب بهینه واقعی دست نمی یابیم.

امروزه جهت حذف ایرادات مذکور و به دست آوردن جواب بهینه واقعی با صرف هزینه و وقت کمتر، از نرم افزارهای آماری و طراحی آزمایش استفاده می گردد. با استفاده از نرم افزارهای آماری همانند Minitab، Statistica و روش های آماری مختلف موجود در نرم افزارها، بر اساس تعداد متغیرها و تعداد سطوح، طراحی آزمایشات به منظور رسیدن به نتیجه بهتر صورت می گیرد. در این پژوهش جهت حذف گوگرد از فرآورده بنزین به وسیله مایعات یونی، ساده تر نمودن عملکرد و حذف اثرات ماتریکس موجود در بنزین، ابتدا مدل بنزینی ساخته شده و بررسی ها بر روی مدل بنزینی انجام گردید. در نهایت با به دست آوردن شرایط بهینه بر روی نمونه های بنزین واقعی، گوگردزدایی صورت گرفت. در ابتدا با استفاده از نرم افزار Statistica (version 6) طراحی آزمایش انجام شد. متغیرهای مؤثر بر استخراج که شامل زمان، دما، تعداد دفعات استخراج، نسبت حجمی مایع یونی به بنزین و نوع مایع یونی می باشد، انتخاب گردیده و در قالب یک سیستم پنج متغیره به نرم افزار داده شد. امروزه مایعات یونی نسبت به حلال های متداول استخراج رایج نبوده و دارای قیمت و ارزش بالاتری هستند، بنابراین به منظور کاهش تعداد آزمایشات اولیه و صرف وقت و هزینه کمتر در ابتدا طراحی آزمایش به شکل سیستم دو سطحی High و Low مورد بررسی قرار گرفت. با مطالعات انجام شده بر روی منابع تحقیقاتی، دامنه متغیرهای مختلف مطابق جدول ۲ انتخاب گردید.

مختلف و با استفاده از نرم‌افزار آماری Statistica، شرایط بهینه به شرح زیر به دست آمد:

- ۱- دما: ۵۰ °C
- ۲- زمان: ۶۰ min
- ۳- نسبت مایع یونی به مدل بنزینی: ۱:۱
- ۴- تعداد دفعات استخراج:  $n > 1$

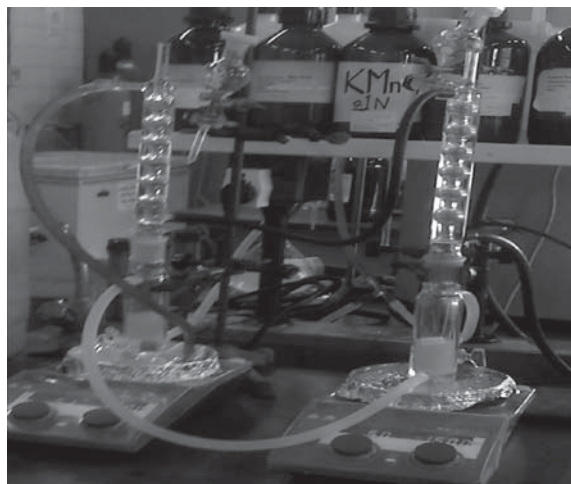
با آنالیز نتایج مشخص گردید که دو فاکتور ۳ و ۴ فوق تأثیر بسیار زیادی در فرآیند گوگردزدایی از بنزین با مایعات یونی دارند. در جداول ۳ و ۴، نتایج برخی آزمایشات انجام شده با چهار مایع یونی مذکور در شرایط مختلف همراه با مقدار گوگرد قبل و بعد از استخراج ارائه شده است. از بین چهار مایع یونی انتخابی جهت گوگردزدایی از مدل بنزینی،  $[BMIM][AlCl_4]$  و  $[OMIM][BF_4]$  در شرایط یکسان دارای کارایی گوگردزدایی بالاتری می‌باشند. به نظر می‌رسد عملکرد مایعات یونی، به ساختار یا نوع کاتیون و آنیون به کار رفته وابسته است. با استفاده از نتایج به دست آمده، مشخص گردید که مایعات یونی بر مبنای آنیون  $AlCl_4^-$  و  $BF_4^-$  از دو مایع یونی دیگر موثرتر عمل می‌نمایند. با آنالیز نتایج، ترتیب عملکرد مایعات یونی جهت گوگردزدایی به صورت زیر به دست آمد:



همچنین با استفاده از نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که علاوه بر نوع آنیون، نوع استخلاف و تعداد کربن قرار گرفته در قسمت کاتیونی مایع یونی نیز بر کارایی گوگردزدایی تأثیرگذار می‌باشد. به عبارتی هرچه تعداد کربن استخلاف کاتیونی بیشتر باشد، حلقه ایمیدازول الکترون را راحت‌تر در اختیار حلقه ترکیبات گوگردی گذاشته (برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  راحت‌تر) و کارایی گوگردزدایی بالاتر است. با توجه به قیمت بالاتر  $[OMIM][BF_4]$  نسبت به  $[BMIM][AlCl_4]$  (حدود ۱۷ برابر) و گوگردزدایی تقریباً مشابه این دو ماده، گوگردزدایی از بنزین‌های واقعی در شرایط بهینه مذکور با  $[BMIM][AlCl_4]$  صورت پذیرفته است. در شکل ۲ میزان تأثیر مشابه دو مایع یونی  $[BMIM][AlCl_4]$  و  $[OMIM][BF_4]$  بر روی حذف گوگرد از مدل بنزینی با استفاده از نرم‌افزار آماری رسم شده است.

سوار کردن مبرد و عبور آب یا الکل از آن، می‌توان از تبخیر بنزین در دمای بالا جلوگیری کرده و پیوسته هنگام استخراج، سیستم را از بالا خنک نمود. به دلیل گران بودن مایعات یونی و کاهش مصرف آن طی هر مرحله از استخراج، باید اندازه و مقیاس راکتور شیشه‌ای مناسب طراحی گردد، به گونه‌ای که:

- ۱- میزان مصرف مایع یونی به حداقل برسد.
  - ۲- میزان گوگرد در بنزین را بتوان با روش‌های موجود اندازه‌گیری نمود.
  - ۳- کف راکتور شیشه‌ای متناسب با اندازه مگنت انتخاب شود تا هم‌زدن به بهترین شکل ممکن صورت پذیرد.
- بنابراین راکتور شیشه‌ای با قطر داخلی ۲۷ mm، قطر خارجی ۳۷ mm و ارتفاع ۱۱۰ mm که دارای ورودی و خروجی آب است، طراحی و ساخته شد. همچنین مبرد و سیستم رفلاکس با ارتفاع ۳۰۰ mm و با قطر مناسب جهت قرار دادن روی راکتور شیشه‌ای که دارای ورودی و خروجی برای عبور آب یا الکل می‌باشد، طراحی و ساخته شد. در شکل ۱ راکتور شیشه‌ای و سیستم رفلاکس ساخته شده، نشان داده شده است.



شکل ۱- راکتور شیشه‌ای ساخته شده

## بحث و نتایج

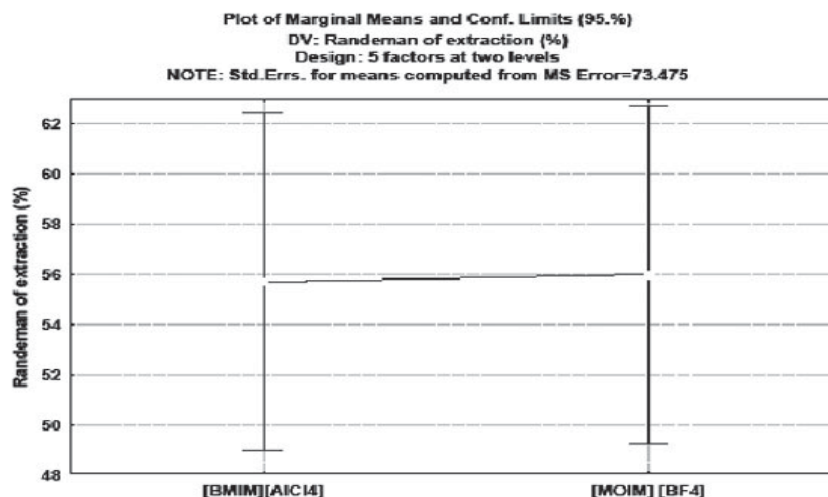
همان‌گونه که در قبل ذکر گردید، با استفاده از نرم‌افزار Statistica آزمایش انجام شد و آزمایش‌های مربوطه در شرایط مختلف انجام پذیرفت. آنالیز نتایج با استفاده از نرم‌افزار Statistica و همچنین روش‌های ANOVA و Pareto Chart صورت گرفت. با انجام آزمایشات در شرایط

جدول ۳- بررسی تأثیر فاکتورهای مختلف بر روی کارایی گوگردزدایی با استفاده از چهار نوع مایع یونی انتخابی

کارایی گوگردزدایی (%)	میزان گوگرد نهایی (ppm)	میزان گوگرد اولیه (ppm)	نوع مایع یونی	تعداد دفعات استخراج	نسبت مایع یونی به مدل بنزینی (v/v)	زمان (min)	دما (°C)
۹۵/۲	۲۵	۵۲۰	[BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]	۳	۱:۱	۶۰	۵۰
۵۹/۶	۲۱۰	۵۲۰	[BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]	۳	۱:۵	۱۵	۵۰
۴۸/۱	۲۷۰	۵۲۰	[BMIM][C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ]	۳	۱:۵	۱۵	۴۰
۵۱/۷	۲۵۱	۵۲۰	[BMIM][C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ]	۳	۱:۵	۶۰	۵۰
۲۹/۴	۳۶۷	۵۲۰	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	۱	۱:۵	۶۰	۵۰
۷۰/۶	۱۵۳	۵۲۰	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	۳	۱:۱	۶۰	۵۰
۵۸/۳	۲۱۷	۵۲۰	[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	۱	۱:۱	۶۰	۵۰
۷۲/۹	۱۴۱	۵۲۰	[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	۳	۱:۱	۶۰	۴۰

جدول ۴- مقدار ترکیبات گوگردی مدل بنزینی قبل و بعد از استخراج با چهار مایع یونی انتخابی

گوگرد کل (ppm)	۳- متیل تیوفن (ppm)	۲- متیل تیوفن (ppm)	تیوفن (ppm)	بنزوتیوفن (ppm)	پنتان تیول (ppm)	ترکیبات نمونه
۵۲۰	۲۴۰	۲۲۴	۶۳۴	۲۸۰	۱۱۹	مدل اولیه (قبل از گوگردزدایی)
۲۱۰	۱۰۱	۱۰۰	۱۷۳	۱۱	۲۰	آزمایش اول با [BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]
۲۵	۳۷	۳۹	۵۸	۲	۱۲	آزمایش دوم با [BMIM][AlCl <sub>4</sub> ]
۳۸۶	۱۶۷	۱۵۸	۳۸۴	۱۰۴	۴۳	آزمایش اول با [BMIM][C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ]
۲۱۰	۹۰	۸۹	۱۰۸	۴۷	۲۱	آزمایش دوم با [BMIM][C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> ]
۳۶۷	۱۹۸	۱۸۸	۴۶۸	۱۲۷	۵۶	آزمایش اول با [BMIM][PF <sub>6</sub> ]
۱۵۳	۵۵	۵۷	۶۶	۱۰	۲۵	آزمایش دوم با [BMIM][PF <sub>6</sub> ]
۳۲۳	۱۶۶	۱۵۷	۳۵۵	۱۰۰	۶۲	آزمایش اول با [OMIM][BF <sub>4</sub> ]
۱۴۴	۳۵	۳۸	۵۱	۳	۱۹	آزمایش دوم با [OMIM][BF <sub>4</sub> ]



شکل ۲- میزان تأثیر نوع مایع یونی بر روی حذف گوگرد از مدل بنزینی برای دو مایع یونی [BMIM][AlCl<sub>4</sub>] و [OMIM][BF<sub>4</sub>]



انتخابی  $[AlCl_3][BMIM]$  در شرایط بهینه دمایی ۵۰ °C، زمان ۶۰ min و نسبت ۱:۱ مایع یونی به بنزین انجام پذیرفت. مقدار گوگرد کل و ترکیبات گوگردی قبل و بعد از هر مرحله استخراج اندازه گیری شده و چگونگی تغییرات ترکیبات گوگردی مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییرات ترکیبات گوگردی بعد از هر مرحله استخراج بر روی بنزین جایگاه‌های مختلف در جدول ۵ ارائه شده است.

گوگردزدایی عمیق ( $< 30$  ppm) از بنزین با استفاده از مایعات یونی مستلزم مصرف مقدار زیادی مایعات یونی و چندین بار عمل استخراج می‌باشد. بنابراین، به منظور کاهش مصرف مایعات یونی و به دلیل مؤثر بودن مایعات یونی بر روی حذف ترکیبات گوگردی حلقوی، می‌توان از این روش به‌عنوان یک روش کمکی و مکمل تکنیک HDS و یا تکنیک‌های گوگردزدایی دیگر استفاده نمود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران و جناب آقای دکتر امیدخواه مدیر تحقیق و توسعه این شرکت به دلیل حمایت مالی این پروژه و همکاری شایسته ایشان کمال سپاسگزاری و قدردانی را دارند.

علاوه بر اندازه‌گیری گوگرد کل مدل بنزینی با دستگاه اشعه X، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-SCD) میزان کاهش برخی ترکیبات گوگردی مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی گوگردزدایی نمونه‌های بنزین حقیقی با مایعات یونی، نتایج زیر به دست می‌آید:

۱- به دلیل حضور انواع ترکیبات گوگردی در بنزین جایگاه‌های مختلف، اثر گوگردزدایی متفاوت می‌باشد.

۲- بیشترین تاثیر مایعات یونی بر روی ترکیبات گوگردی حلقوی است.

۳- گوگردزدایی بنزینی که دارای ترکیبات گوگردی حلقوی نظیر بنزوتیوفن، تیوفن و مشتقات آن است، به وسیله مایع یونی با کارایی بالاتری صورت می‌پذیرد.

۴- کارایی جداسازی ترکیبات گوگردی از نمونه‌های حقیقی نسبت به مدل بنزینی که تنها حاوی ترکیبات گوگردی است، پایین تر می‌باشد.

### بنزین واقعی و حذف گوگرد با مایع یونی انتخابی

پس از بررسی بر روی مدل بنزینی و تعیین شرایط بهینه، گوگردزدایی از نمونه‌های بنزین واقعی (معمولی و سوپر) با استفاده از نمونه‌برداری از بنزین چندین پالایشگاه و جایگاه عرضه بنزین انجام گردید. استخراج با مایع یونی

جدول ۵- مقدار ترکیبات گوگردی سه بنزین واقعی قبل و بعد از استخراج

( شرایط آزمایش: مایع یونی  $[AlCl_3][BMIM]$ ، دمای ۵۰ °C، زمان ۶۰ min، تعداد دفعات استخراج = ۱، نسبت مایع یونی به مدل بنزینی = ۱ : ۱ )

ترکیبات نمونه	پنتان تیول (ppm)	بنزوتیوفن (ppm)	تیوفن (ppm)	۲-متیل تیوفن (ppm)	۳-متیل تیوفن (ppm)	گوگرد کل (ppm)
بنزین سوپر ارومیه قبل از استخراج	< ۱	۲۳	۱۹	۱۸	۱۹	۱۱۸
بنزین سوپر ارومیه بعد از استخراج	< ۱	< ۱	۷	۱۰	۶	۹۱
بنزین سوپر تهران قبل از استخراج	< ۱	۱۵	۳۲	۲۷	۲۷	۱۴۲
بنزین سوپر تهران بعد از استخراج	< ۱	۵	۱۱	۱۳	۱۳	۶۰
بنزین وارداتی آذربایجان قبل از استخراج	< ۱	۲۹	۲۰	۲۱	۲۶	۱۲۴
بنزین وارداتی آذربایجان بعد از ۱ بار استخراج	< ۱	۱۰	۹	۱۲	۱۴	۷۱
بنزین وارداتی آذربایجان بعد از ۲ بار استخراج	< ۱	۴	۳	۶	۷	۴۱

- [1] Huang C.P., Chen B.H., Zhang J., Liu Z.C. & Li Y.X., "Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids", *Energy & Fuels*, Vol. 18, pp.1862-1864, 2004.
- [2] Kwak C., Lee J.J., Bae J.S., Choi K. & Moonm S.H., "Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT on fluorinated COMOS/ $Al_2O_3$  catalysts", *App. Catal. A.*, Vol. 200, pp.233-242, 2000.
- [3] Babich I.V. & Moulijn J.A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams", *Fuel*, Vol. 82, pp. 607-632, 2003.
- [4] Min W., "A unique way to make ultra low sulfur diesel", *Korean.J. Chem. Eng.* Vol. 19, pp.601, 2002.
- [5] Jiang X., Nie Y., Li C. & Wang Z., "Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – A potential solvent for extractive desulfurization of fuel", *Fuel*. Vol. 87, pp. 79-84, 2008.
- [6] Wang J L., Zhao D.S., Zhou E.P. & Dong Z., "Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids", *Journal of fuel chemistry and technology*, Vol. 35, No. 3, pp. 293-296, 2007.
- [7] Eber J., Wasserscheid P. & Jess A., "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids", *Green chemistry*. Vol. 6, pp. 316-322, 2004.
- [8] Bossmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C. & Wasserscheid P., "Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids," *Chem. Commun.* pp. 2494-2495, 2001.
- [9] Schmidt R., "[bmim] AlCl ionic liquid for deep desulfurization of real fuels," *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 3, pp. 1774-1778, 2008.
- [10] Ko N H., Lee J S., Hun E S. & Lee H., "Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids," *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 3, pp. 1687-1690, 2008.
- [11] Nie Y., Li C., Sun A., Meng H. & Wang Z., "Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium – based phosphoric ionic liquids", *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 5, pp. 2083-2087, 2006.
- [12] Jiang X., Li H., Zhu W., He L., Shu H. & Lu J., "Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant – type decatungstates using  $H_2O_2$  as oxidant", *Fuel*. Vol. 88, pp. 431- 436, 2009.
- [13] Nehlsen J., Benziger J. & Kevrekidis I., "Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid", *Ind. Eng.Chem.Res.* Vol. 45, No. 2, pp. 518-524, 2006.
- [14] He L., Li H., Zhu W., Guo J., Jiang X., Lu J. & Yan Y., "Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxo-phosphomolybdate catalysts in ionic liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 47, No. 18, pp. 6890-6895, 2008.
- [15] Guoxian Y., Hui C., Shanxiang L. & Zhongnan Z., "Deep desulfurization of diesel by catalytic oxidation", *Chem. Eng.China*. Vol. 1, No. 2, pp.162-166, 2007.
- [16] Shun Z. D., Min S. Z., Tang L. F. & Dan S. H. "Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent", *Journal of fuel chemistry and technology*. Vol. 37, No. 2, pp. 194-198, 2009.
- [17] Zhou M.A., Song, "Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophene sulfur compounds on carbon materials with different surface properties", *J.Phys. Chem. B*. Vol. 110, No. 10, pp. 4699-4707, 2006.
- [18] Srivastav A. & Srivastav V.C., "Adsorptive desulfurization by activated alumina", *Journal of hazardous materi-*



*Archive of SID*  
als, Vol. 170, pp. 1133-1140, 2009.

[19] Selvavathi V., Chidambara V., Meenakshisundaram A., Sairam B. & Sivasankar B. “*Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems*”, Catalysis today Vol. 141, pp. 99-102, 2009.

[20] Soleimani M., Bassi A. & Margaritis A., “*Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels*” Biotechnology advances. Vol. 6, No. 25, pp. 613-618, 2008.

[21] Davoodi F., Vosoughi M. & Ziaee A. A., “*Biodesulfurization of dibenzothiophene by a newly isolated rhodococcus erythropolis strain*”, Bioresource technology. Vol. 3, No. 101, pp. 1102-1105, 2010.