

مطالعه مقایسه‌ای دو حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید و دی‌متیل‌سولفوکسید در استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده از گازوئیل

محمد دانا، شاهرخ شاه حسینی*، محمد امین ثباتی و احمد رهبر کلیشیمی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۲/۲۰

چکیده

ترکیبی از روش‌های گوگردزدایی اکسیداسیونی و استخراجی به دلیل راندمان بالا و شرایط عملیاتی مناسب می‌تواند جایگزینی قابل قبول برای روش‌های گوگردزدایی مرسوم محسوب شود. در این مطالعه، روش گوگردزدایی اکسیداسیون/استخراج برای حذف ترکیبات گوگردی از سوخت گازوئیلی بررسی شد. سوخت گازوئیلی با میزان گوگرد کل ۱۵۵۰ ppm برای مطالعات انتخاب شد. با ارزیابی سیستم‌های اکسیداسیونی مختلف، سیستم هیدروژن پر اکسید-فرمیک اسید برای اکسیداسیون ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل استفاده شد، به طوری که میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل پس از واکنش اکسیداسیون به ترتیب ۲۰/۶۴٪ و ۹۶/۳۸٪ به دست آمدند. برای انتخاب حلال قطبی که ترکیبات گوگردی اکسید شده را استخراج می‌کند سه حلال استونیتریل، دی‌متیل‌سولفوکسید و دی‌متیل‌فرم‌آمید در نظر گرفته شدند. حلال استونیتریل به دلیل دانسیته پایین و نزدیک به سوخت گازوئیلی که جداسازی آن را از سوخت مشکل‌ساز می‌کرد، کنار گذاشته شد. بنابراین، تاثیر نسبت حلال به سوخت در بازه ۲-۵٪ و تعداد مراحل استخراج در بازه ۱-۳ روی میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل برای دی‌متیل‌سولفوکسید و دی‌متیل‌فرم‌آمید بررسی شد. با بررسی نتایج مشخص شد که افزایش نسبت حلال به سوخت و تعداد مراحل استخراج بیشتر از ۲ تاثیر چندانی روی میزان گوگردزدایی از گازوئیل نخواهد داشت ولی باعث کاهش پیوسته بازیابی گازوئیل می‌شود. علاوه بر این، میزان گوگردزدایی با حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید بیشتر از دی‌متیل‌سولفوکسید شد ولی میزان بازیابی گازوئیل برعکس بود. بیشترین میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل نیز به ترتیب بالای ۹۷ و ۹۶٪ به دست آمدند.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی، بازیابی، اکسیداسیون / استخراج، دی‌متیل‌فرم‌آمید، دی‌متیل‌سولفوکسید.

مقدمه

با توجه به اینکه به‌طور کلی شاهد افزایش مصرف نفت و مشتقات آن در جهان هستیم می‌توان انتظار داشت که میزان آلودگی‌های زیست محیطی نیز افزایش یابد [۱]. بنابراین، برای جلوگیری از افزایش این آلودگی‌ها، سازمان‌ها و آژانس‌های گوناگون محیط زیست در سراسر جهان به منظور پالایش و فرآوری نفت و مشتقات آن و تولید محصولات پاک‌تر، اقدام به وضع قوانین و مقررات سخت‌گیرانه‌ای نموده‌اند، به طوری که طی سال‌های ۲۰۱۰ الی ۲۰۳۵ می‌توان از تجمع حدود ۴۰/۲۵ تن گوگرد در اتمسفر جلوگیری نمود [۲-۶].

در حال حاضر، گوگردزدایی هیدروژنی^۱ در ترکیب با تکنیک‌هایی از قبیل شکستن کاتالیستی سیال نفت، تکنیک‌های اصلی به‌کار گرفته شده در صنعت برای حذف گوگرد از نفت خام است [۷]. فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی که شامل تولید هیدروژن موردنیاز برای HDS و فرآوری است، دمای بالایی نیاز دارد. همچنین، در این روش نیاز به کاتالیست‌های گران قیمت می‌باشد و احیا دوباره این کاتالیست‌ها نیز به نوبه خود مشکل‌ساز و هزینه‌بر است [۵ و ۸]. بنابراین، ترکیبی از گوگردزدایی اکسیداسیونی^۲ و استخراجی^۳ به‌دلیل بازده گوگردزدایی بالا، عدم نیاز به هیدروژن گران قیمت و شرایط عملیاتی مساعد می‌تواند از اهمیت خاصی برخوردار باشد [۸-۱۰]. گوگردزدایی اکسیداسیونی/ استخراجی شامل دو مرحله جدا از هم می‌باشد: مرحله اول، اکسیداسیون ترکیبات گوگردی است که در آن ترکیبات گوگردی با قطبیت کمتر به‌وسیله اکسیدکننده و معمولاً یک کاتالیست به سولفون‌ها و سولفوکسیدهای متناظر خود با قطبیت بیشتر تبدیل می‌شوند. همچنین، در این مرحله اندکی از ترکیبات گوگردی نیز حذف می‌شوند. مرحله دوم، حذف ترکیبات گوگردی اکسید شده با استفاده از یک حلال قطبی می‌باشد که باعث

می‌شود بازدهی بالایی از حذف ترکیبات گوگردی به‌دست آید [۵، ۸ و ۱۱]. فرآیندهای مختلفی می‌توانند برای استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده استفاده شوند اما استخراج مایع-مایع با یک حلال قطبی بازدهی بالایی از حذف این ترکیبات را نتیجه خواهد داد. این در حالی است که در این فرآیند، علاوه بر میزان گوگردزدایی بالا، بازیابی گازوئیل نیز باید بالا باشد. برای رسیدن به این هدف، باید یک طراحی مناسب از پارامترهای مختلف تاثیرگذار در فرآیند استخراج مانند تعداد مراحل استخراج، نسبت حلال به خوراک، زمان و دما انجام داد. همچنین، بازده فرآیند استخراج همراه با اکسیداسیون بیشتر از استخراج تنها می‌باشد [۵ و ۱۲-۱۵]. اکسیدکننده‌های مختلفی می‌توانند در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی استفاده شوند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به هیدروژن پراکسید، اسید نیتریک، دی کرومات پتاسیم، پرمنگنات پتاسیم و ازن اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. در این میان، هیدروژن پراکسید به‌دلیل دوست‌دار محیط زیست بودن و پایا و ایمن بودن نسبت به سایر اکسیدکننده‌ها، بیشتر استفاده می‌شود [۱۸]. این اکسیدکننده در غیاب کاتالیست یک اکسیدکننده خیلی کند است اما در حضور کاتالیست بسیار موثر می‌باشد [۹]. کاتالیست‌های مورد استفاده نیز معمولاً اسید فرمیک، اسید استیک، سولفوریک اسید [۱۹ و ۲۰] و پلی اکسومتالات‌ها [۲۱] می‌باشند.

مولائی و همکاران نتیجه گرفتند که در سیستم اکسیداسیونی هیدروژن پراکسید/ استیک اسید، با افزایش نسبت اکسیدکننده به گوگرد، غلظت کاتالیست و دما، میزان اکسیداسیون ترکیبات گوگردی در نفت سفید بیشتر می‌شود [۲۰].

1. Hydro Desulfurization(HDS)

2. Oxidative Desulfurization(ODS)

3. Extractive Desulfurization(EDS)

اکسیدشده از گازوئیل توسط دو حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید و دی‌متیل‌سولفوکسید.
- ارزیابی هم‌زمان میزان گوگردزدایی و بازیابی حلال در قالب فاکتور اثر بخشی حلال و انتخاب حلال بهتر با در نظر گرفتن این فاکتور.

آزمایشگاهی

مواد

سوخت موردنیاز برای انجام عمل اکسیداسیون، یک گازوئیل مخلوط با مقدار گوگرد کل ۱۵۵۰ ppm بود (جدول ۲). فرمیک اسید با خلوص ۹۸-۱۰۰٪ و آب اکسیژنه ۳۰٪ وزنی از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. همچنین، دی‌متیل‌سولفوکسید، دی‌متیل‌فرم‌آمید و استونیتریل نیز که به‌عنوان حلال استخراج استفاده می‌شوند از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شده‌اند.

تجهیزات

در هر فرآیند، تجهیزات و مواد مورد استفاده بیشترین کاربرد و اهمیت را در طول فرآیند دارند. از تجهیزاتی که در طی فرآیند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بودند می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- بالن سه دهنه شیشه‌ای که به‌عنوان راکتور فرآیند اکسیداسیون استفاده شد.
- ۲- کندانسور نیز برای کندانس کردن بخارات تولید شده داخل ظرف واکنش به‌کار برده شد.
- ۳- برای اندازه‌گیری دمای داخل ظرف واکنش از دماسنج جیوه‌ای و از هم‌زن نیز برای هم‌زدن مواد در موقع اکسیداسیون و استخراج استفاده شد، همچنین از پمپ نیز برای انتقال سیال آب استفاده شد.
- ۴- حمام آب نیز برای تثبیت دمای واکنش اکسیداسیون در دمای مورد نظر استفاده شد که حاوی سنسور دما برای اندازه‌گیری دمای سیال و جعبه کنترل‌کننده برای تنظیم دمای مورد نظر بود.

شیرایشی و همکاران و اتسوکی و همکاران مشاهده کردند که واکنش‌پذیری اکسیداسیونی ترکیبات گوگردی به دانسیته الکترونی خالص روی اتم گوگرد این ترکیبات بستگی دارد. در نتیجه ترکیبات با دانسیته الکترونی بالاتر، بسیار راحت‌تر گوگردزدایی می‌شوند [۱۳ و ۲۲]. حیدری و همکاران، مشاهده کردند که با استفاده از هیدروژن‌پراکسید/استیک‌اسید به‌عنوان سیستم اکسیداسیون گازوئیل، با افزایش غلظت حلال، میزان گوگردزدایی با شیب نسبتاً ثابت افزایش یافته و میزان بازیابی گازوئیل کاهش می‌یابد که این کاهش در غلظت‌های بالاتر بیشتر قابل توجه می‌باشد. همچنین آن‌ها بیان کردند که دما و زمان هیچ‌تأثیر قابل توجهی روی میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل ندارند [۱۴]. ثباتی و همکاران نتیجه گرفتند که در سیستم اکسیداسیونی هیدروژن‌پراکسید/فرمیک‌اسید، با افزایش نسبت حلال به گازوئیل و تعداد مراحل استخراج، میزان گوگردزدایی گازوئیل افزایش می‌یابد ولی میزان بازیابی گازوئیل کاهش پیدا می‌کند. همچنین میزان گوگردزدایی با استونیتریل بیشتر از متانول و اتانول ۹۶٪ حجمی شد [۱۲].

جدول ۱، مطالعات مختلف انجام گرفته در زمینه استخراج ترکیبات گوگردی با حلال‌های شیمیایی را نشان می‌دهد. همانطور که از جدول ۱ مشخص است کار جدیدی در زمینه گوگردزدایی از گازوئیل با حلال‌های دی‌متیل‌فرم‌آمید و دی‌متیل‌سولفوکسید و همچنین بررسی تأثیر شرایط مختلف مانند نسبت حلال به سوخت، تعداد مراحل استخراج و فاکتور اثر بخشی با این حلال‌ها انجام نشده است. لذا هدف اصلی این کار، بررسی و مطالعه تأثیر شرایط مختلف روی استخراج ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل یعنی نسبت حلال به سوخت اکسیدشده، تعداد مراحل استخراج و نوع حلال می‌باشد. به‌طور خلاصه نوآوری اصلی این کار عبارت است از:

- بررسی اثر نسبت حلال به خوراک و تعداد مراحل استخراج برای جداسازی ترکیبات گوگردی

1. Merck

جدول ۱ مطالعات صورت گرفته در زمینه گوگردزایی اکسیداسیونی / استخراجی.

شماره	نام نویسنده و سال	مواد استفاده شده برای اکسیداسیون	حلال استفاده شده
۱	ثباتی و همکاران، ۲۰۱۰ [۱۲]	گازوئیل ppm ۷۹۹۰، فرمیک اسید و آب اکسیژنه ۳۰٪ وزنی	استونیتریل، متانول، اتانول ۹۶٪ حجمی
۲	رامیرز و همکاران، ۲۰۰۴ [۴]	دیزل ppm ۳۲۰، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، تنگستن / زیرکونیا	استونیتریل، DMF، C ₄ H ₁₀ O ₂ ، C ₄ H ₆ O ₂
۳	فرهات علی و همکاران، ۲۰۰۶ [۵]	دیزل هیدروتریت ppm ۱۰۴۵ و گازوئیل FCC ppm ۱۰۴۵، اسید فرمیک ۸۵٪ وزنی، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، هیدروکلریک اسید ۴۷٪ وزنی، استیک اسید ۹۸٪ وزنی	استونیتریل
۴	زانیکس و همکاران، ۱۹۹۴ [۸]	گازوئیل ppm ۸۷۰، گازوئیل ppm ۲۴۰۰۰، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی و استیک اسید	متانول، دی‌متیل‌فرم‌آمید و -N متیل‌پیرولیدون (NMP)
۵	حسان و همکاران، ۲۰۱۳ [۹]	سوخت دیزل، هیدروژن پر اکسید، استیک اسید	دی‌متیل‌سولفوکسید
۶	اتسوکی و همکاران، ۲۰۰۰ [۱۳]	SR-LGO (ppm ۱۳۵۰۰)، VGO (ppm ۲۱۷۰۰)، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، اسید فرمیک	DMF، DMSO، استونیتریل، متانول و سولفولان
۷	حیدری و همکاران، ۲۰۱۲ [۱۴]	گازوئیل (ppm ۱۶۷۰)، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، استیک اسید	متانول، پروپانول، استون و استونیتریل
۸	پلائیک و همکاران، ۲۰۱۵ [۱۵]	سوخت دیزل (ppm ۴۰۰۰، ۲۰۰۰، ۱۰)، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، استیک اسید ۹۹٪ وزنی	DMF و متانول
۹	شیرایشی، هیرال، ۲۰۰۳ [۲۲]	VGO (ppm ۲۸۷۰)، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، استیک‌اسید	استونیتریل
۱۰	دهکردی و همکاران، ۲۰۰۹ [۲۰]	کروزن (ppm ۱۶۰۰)، هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی، استیک اسید ۹۹٪ وزنی	متانول، اتانول، پروپانول

ادامه جدول ۱

پارامترهای بررسی شده	نتایج به دست آمده
تأثیر نسبت حلال به سوخت، تأثیر تعداد مراحل استخراج	افزایش میزان گوگردزدایی و کاهش میزان بازیابی گازوئیل با افزایش هر دو پارامتر
بررسی میزان گوگردزدایی پس از فرآیند استخراج و همچنین پس از اکسیداسیون همراه با استخراج	$C_4H_6O_2$ مناسب‌ترین حلال برای اکسیداسیون همراه با استخراج
تأثیر اسیدهای مختلف روی اکسیداسیون، بررسی میزان اکسیداسیون، تأثیر مقادیر مختلف حلال روی حذف ترکیبات گوگردی در فرآیند استخراج تنها و همراه با اکسیداسیون	اکسیداسیون بهتر با فرمیک اسید نسبت به دو اسید دیگر، استخراج همراه با اکسیداسیون بازدهی بیشتری نسبت به استخراج تنها دارد. همچنین استخراج تنها باعث حذف بیشتری از هیدروکربن‌های آروماتیکی می‌شود
بررسی میزان حذف ترکیبات گوگردی در فرآیند اکسیداسیون، بررسی تأثیر حلال‌های مختلف روی حذف ترکیبات گوگردی در فرآیند استخراج تنها و همراه با اکسیداسیون	فرآیند اکسیداسیون منجر به حذف مقادیر بیشتری از ترکیبات گوگردی می‌شود، متانول در استخراج تنها نسبت به دو حلال دیگر ضعیف‌تر می‌باشد ولی در استخراج همراه با اکسیداسیون به موثری دو حلال دیگر است، بازدهی استخراج همراه با اکسیداسیون نسبت به استخراج تنها بیشتر می‌باشد
رسم دیاگرام تعادلی سه فازی برای سوخت دیزل اکسید شده، بررسی حذف ترکیبات گوگردی و آروماتیکی پس از استخراج تنها و اکسیداسیون همراه با استخراج	افزایش حذف ترکیبات گوگردی با فرآیند اکسیداسیون همراه با استخراج نسبت به استخراج تنها، بالا بودن نسبت ترکیبات آروماتیکی حذف شده به ترکیبات گوگردی حذف شده در فرآیند استخراج تنها نسبت به فرآیند اکسیداسیون همراه با استخراج
بررسی تأثیر دانسیته الکترونی روی واکنش اکسیداسیون، بررسی میزان ترکیبات گوگردی حذف شده و میزان بازیابی گازوئیل پس از فرآیند استخراج تنها و اکسیداسیون همراه با استخراج با حلال‌های مختلف	افزایش ثابت سرعت واکنش اکسیداسیون با افزایش دانسیته الکترونی، پایین بودن میزان ترکیبات گوگردی حذف شده در فرآیند استخراج تنها نسبت به فرآیند اکسیداسیون همراه با استخراج، بیشترین میزان گوگردزدایی و کمترین میزان بازیابی گازوئیل برای فرآیند استخراج و اکسیداسیون همراه با استخراج برای SR-DMF و LGO و VGO با حلال
تأثیر غلظت حلال، نسبت حلال به گازوئیل، دما، زمان اختلاط و تعداد مراحل استخراج روی میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل در فرآیند استخراج با حلال‌های مختلف	افزایش میزان گوگردزدایی و کاهش بازیابی گازوئیل با افزایش غلظت حلال، نسبت حلال به سوخت و تعداد مراحل استخراج، بالاترین میزان گوگردزدایی و پایین‌ترین میزان بازیابی گازوئیل با پروپانول و کمترین میزان گوگردزدایی با متانول با افزایش غلظت حلال، مناسب نبودن غلظت‌های بالای حلال، نسبت‌های بالای حلال به گازوئیل و تعداد مراحل استخراج بالا، تأثیر ناچیز دما و زمان روی میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل
بررسی تأثیر زمان، دما و غلظت اولیه گوگرد در خوراک روی واکنش اکسیداسیون، تأثیر نسبت حلال به خوراک روی بازده استخراج، مقایسه ODS همراه با التراسوند و ODS همراه با هم‌زن مکانیکی روی واکنش اکسیداسیون	افزایش میزان گوگردزدایی و بازده واکنش اکسیداسیون با افزایش زمان، دما و غلظت اولیه گوگرد در خوراک، افزایش میزان گوگردزدایی با افزایش نسبت حلال به سوخت، بالا بودن گوگردزدایی با DMF نسبت به متانول، پایین بودن زمان واکنش اکسیداسیون برای سیستم التراسوند نسبت به هم‌زن مکانیکی
تأثیر زمان واکنش اکسیداسیون روی میزان گوگردزدایی، مقایسه میزان گوگردزدایی در VGO با نفت سبک	افزایش میزان گوگردزدایی با افزایش زمان واکنش اکسیداسیون، افزایش اندک میزان گوگردزدایی در زمان‌های بالای واکنش اکسیداسیون، اکسیداسیون بهتر ترکیبات گوگردی در VGO نسبت به نفت سبک به خاطر بالا بودن دانسیته الکترونی ترکیبات گوگردی در VGO
تأثیر دما، نسبت اکسیدکننده به گوگرد، نسبت اسید به گوگرد روی واکنش اکسیداسیون، تأثیر حلال‌های مختلف در فرآیند استخراج	افزایش میزان گوگردزدایی با افزایش دما، نسبت اکسیدکننده به گوگرد و نسبت اسید به گوگرد در واکنش اکسیداسیون، مناسب نبودن دما، نسبت اکسیدکننده به گوگرد و نسبت اسید به گوگرد خیلی بالا برای میزان گوگردزدایی، بالا بودن میزان گوگردزدایی با حلال پروپانول نسبت به سایر حلال‌ها

جدول ۲ مشخصات گازوئیل استفاده شده در طول فرآیند.

روش آزمون	مقدار	مشخصه
ASTM D ۴۰۵۲	۸۳۲	دانسیته در ۱۵ °C (kg/m ³)
ASTM D ۴۲۹۴	۱۵۵۰	محتوی گوگرد (ppm)
ASTM D ۴۴۵	۳/۱	ویسکوزیته سینماتیک در ۴۰ °C (cSt)
ASTM D ۹۳	۶۲	نقطه اشتعال (°C)
ASTM D ۶۳۰۴	۳۸	محتوی آب (ppm)
ASTM D ۴۷۳۷	۵۵/۷۷	شاخص ستان
ASTM D ۸۶	بازه تقطیر (°C)	
	۱۶۸	نقطه جوش اولیه (I.B.P)
	۱۹۸/۵	%۱۰
	۲۲۱	%۲۰
	۲۴۵	%۳۰
	۲۶۴/۵	%۴۰
	۲۸۱/۵	%۵۰
	۲۹۶/۵	%۶۰
	۳۱۳	%۷۰
	۳۲۷	%۸۰
	۳۴۷	%۹۰
	۳۶۰	%۹۵
	۳۷۵	نقطه جوش نهایی (F.B.P)

آنالیز

دستگاه مورد استفاده برای تعیین محتوی گوگرد، دستگاه Rigaku NEX QC plus, USA مطابق استاندارد ASTM D ۴۲۹۴ بود.

همه اندازه‌گیری‌های مقدار گوگرد کلی نمونه‌ها به‌وسیله شرکت فنی مهندسی البرز تدبیرکاران انجام شد. اندازه‌گیری ویسکوزیته و دانسیته نیز به‌ترتیب مطابق با استاندارد ASTM D ۴۴۵ و ASTM D ۴۰۵۲ انجام شد.

سایر مشخصات سوخت اولیه مانند نقطه اشتعال، محتوی آب، شاخص ستان و منحنی تقطیر به‌ترتیب با روش آزمون ASTM D ۹۳، ASTM D ۶۳۰۴، ASTM D ۴۷۳۷ و ASTM D ۸۶ توسط آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت اندازه‌گیری و تعیین شدند.

رویه آزمایشات

آزمایشات اکسیداسیون

اکسیداسیون در یک راکتور شیشه‌ای سه دهنه ناپیوسته با حجم یک لیتری مجهز به کندانسور و دماسنج انجام شد. برای تنظیم دما نیز از یک حمام آب سیرکوله استفاده شد. ۴۱۵ cc گازوئیل با مقدار گوگرد کلی ۱۵۵۰ ppm داخل ظرف ریخته شده و سپس ۲۵/۴۴ cc اسید فرمیک که نقش کاتالیست را در فرآیند اکسیداسیون بازی می‌کند به ظرف اضافه شد. این مخلوط تا دمای ۶۰ °C حرارت داده شده و به‌طور پیوسته به‌مدت ۳۰ min هم زده شد. پس از هم‌زدن مخلوط گازوئیل و فرمیک اسید، ۸/۵۲ cc هیدروژن پراکسید ۳۰٪ وزنی به‌عنوان عامل اکسیدکننده به ظرف اضافه شده و مخلوط حاضر به‌مدت ۱۵۰ min هم‌زده شد.

گوگردی در سوخت گازوئیلی می‌تواند بازده واکنش واکسیداسیون را به‌طور موثری تحت تاثیر قرار دهد. این شرایط از مقاله ثابتی و همکاران [۱۲] انتخاب شدند. این پارامترها نسبت مولی اکسیدکننده به گوگرد، نسبت مولی کاتالیست به گوگرد، دما و زمان واکنش بودند که به‌ترتیب مقادیر ۵، ۴۰، 60°C و ۱۵۰ min را داشتند [۱۲]. پس از واکنش اکسیداسیون، میزان گوگرد سوخت اولیه از ۱۵۵۰ به ۱۲۳۰ ppm کاهش یافت که معادل با ۲۰/۶۴٪ حذف گوگرد بود. همچنین میزان بازیابی گازوئیل پس از واکنش اکسیداسیون، ۹۶/۳۹٪ شد. پس از واکنش اکسیداسیون، برای اطمینان از مناسب بودن واکنش اکسیداسیون، این ترکیب با نسبت حجمی یک از حلال قطبی استونیتریل دو مرحله استخراج شد. در نهایت، میزان گوگردزایی ۹۴/۱۹٪ برای اکسیداسیون همراه با استخراج به‌دست آمد. این مقدار نشان داد که واکنش اکسیداسیون ترکیبات گوگردی در سوخت گازوئیلی برای بالا بردن قطبیت این ترکیبات به‌صورت مناسب انجام شده است (جدول ۳).

استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده

بازده فرآیند استخراج به‌طور موثری به‌وسیله انتخاب حلال بهینه می‌تواند تحت تاثیر قرار داده شود. یک حلال مناسب باید قطبیت بالا و نقطه جوش پایین‌تری داشته باشد.

بعد از این مدت، مخلوط داخل یک دکانتور ۵۰۰ cc ریخته شده و فرصت داده شد تا مخلوط دو فازی شود. سپس فاز پایینی (فاز آبی) را جدا کرده و فاز بالایی (فاز هیدروکربنی اکسیدشده) با ۴۰۰ cc آب مقطر سه بار شستشو داده شد. در نهایت، فاز آلی به‌دست آمده برای انجام تست گوگرد کل مورد آزمایش قرار داده شد. گازوئیل اکسیدشده نهایی برای انجام آزمایشات استخراج با حلال استفاده شد (شکل ۱).

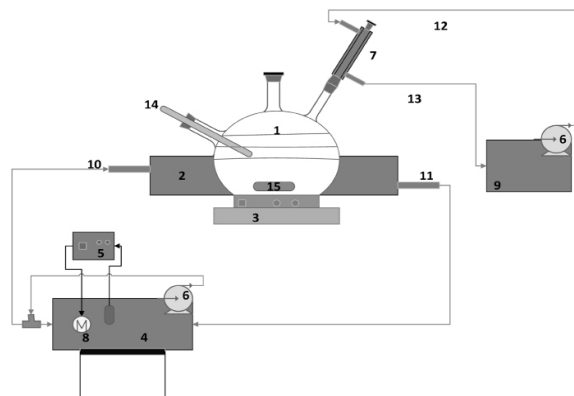
آزمایشات استخراج

برای انجام آزمایشات استخراج، ابتدا ۴۰ cc از گازوئیل اکسیدشده با مقدار مناسبی از حلال در یک ارلن ۲۵۰ cc ریخته شد. پس از انجام مرحله استخراج در شرایط نسبت حلال به سوخت و تعداد مراحل استخراج تعیین شده، مخلوط در یک ظرف جداکننده ریخته شد تا جدایش فازها صورت گیرد. پس از جداسازی فاز آبی و آلی، فاز آلی سه بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت فاز آلی به‌دست آمده را جمع کرده و برای انجام آزمایشات تعیین گوگرد کلی به آزمایشگاه داده شد.

نتایج و مباحثات

گوگردزایی گازوئیل در مرحله اکسیداسیون

انتخاب شرایط مناسب برای اکسیداسیون ترکیبات



شکل ۱ شماتیک کلی از فرآیند اکسیداسیون گازوئیل (۱) بالون سه دهانه شیشه‌ای به‌عنوان ظرف واکنش اکسیداسیون، (۲) ظرف محتوی آب گرم، (۳) هم‌زن، (۴) حمام آب گرم، (۵) جعبه کنترل‌کننده دما، (۶) پمپ آب، (۷) کندانسور، (۸) المنت حرارتی، (۹) ظرف محتوی آب سرد، (۱۰) ورودی آب گرم، (۱۱) خروجی آب گرم، (۱۲) ورودی آب سرد به کندانسور، (۱۳) خروجی آب سرد از کندانسور، (۱۴) دماسنج، (۱۵) مگنت.

جدول ۳ مشخصات گازوئیل اکسیدشده.

مشخصات	مقدار	روش آزمون
دانسیته در °C ۱۵ (kg/m ³)	۸۲۸	ASTM D ۴۰۵۲
ویسکوزیته در °C ۴۰ (cSt)	۲/۹۴	ASTM D ۴۴۵
محتوی گوگرد (ppm)	۱۲۳۰	ASTM D ۴۲۹۴

گازوئیل از ۹۶/۲۵ به ۹۳/۷۵ می‌شود، در حالی که با افزایش نسبت حلال به سوخت از ۲ به ۳، میزان گوگردزدایی از ۹۰/۳۹ به ۹۱/۶۸٪ و بازیابی گازوئیل از ۹۳/۷۵ به ۹۱/۲۵ می‌رسد. همچنین مشاهده می‌شود که میزان گوگردزدایی با استفاده از حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید بیشتر از دی‌متیل‌سولفوکسید می‌باشد ولی میزان بازیابی گازوئیل برای حلال دی‌متیل‌سولفوکسید بیشتر از دی‌متیل‌فرم‌آمید است.

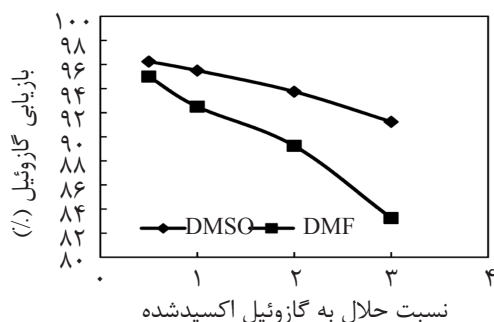
تعداد مراحل استخراج

همان‌طور که شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند، برای هر دو حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید و دی‌متیل‌سولفوکسید، با افزایش تعداد مراحل استخراج، میزان گوگردزدایی افزایش می‌یابد ولی میزان بازیابی گازوئیل کاهش پیدا می‌کند. برای مثال، برای حلال دی‌متیل‌سولفوکسید، با افزایش تعداد مراحل استخراج از ۱ به ۲، میزان گوگردزدایی از ۸۳/۸۴ به ۹۲/۵۸٪ و بازیابی گازوئیل از ۹۶ به ۹۲/۵ می‌رسد ولی برای تعداد مراحل استخراج بین ۲ تا ۳، میزان گوگردزدایی از ۹۲/۵۸ به ۹۴/۱۹٪ و میزان بازیابی از ۹۲/۵ به ۸۹٪ تغییر می‌کند. همچنین، برای حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید، میزان گوگردزدایی نسبت به دی‌متیل‌سولفوکسید بیشتر است اما میزان بازیابی گازوئیل کمتر می‌باشد. درخصوص خطای آزمایشات باید گفت تکرار آزمایشات مشخص کرد که نتایج از تکرارپذیری مناسب برخوردار هستند به‌نحوی که میزان انحراف معیار نسبی در آزمایشات تکرار شده برای پارامتر میزان گوگردزدایی در محدوده کمتر از ۱٪ و برای پارامتر میزان بازیابی گازوئیل در محدوده کمتر از ۲٪ می‌باشد که نشان از تکرارپذیری نتایج و دقت مطلوب آزمایشات دارد.

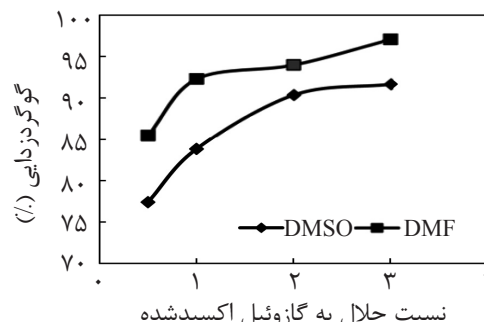
همچنین، حلالیت گازوئیل و حلال در همدیگر باید کم باشد تا از هدر رفت آن‌ها جلوگیری شده و بازیابی بیشتری از گازوئیل به‌دست آید [۵]، ۱۴ و ۲۳]. برای اینکه دستگاه‌هایی با انرژی ورودی کم نیاز باشند لازم است که ویسکوزیته حلال نیز پایین باشد [۱۲]. سمیت، قیمت و خوردگی حلال نیز باید پایین باشند [۱۲، ۱۸ و ۲۳]. حلال‌های مختلفی می‌توانند برای این فرآیند استفاده شوند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به دی‌متیل‌فرم‌آمید، دی‌متیل‌سولفوکسید، متانول، اتانول، استونیتریل، سولفولان‌ها، N-متیل-۲-پیرولیدون و لاکتون‌ها اشاره کرد [۹]. سه حلال استونیتریل، دی‌متیل‌سولفوکسید و دی‌متیل‌فرم‌آمید برای آزمایشات استخراج استفاده شدند که حلال استونیتریل به‌دلیل دانسیته پایین و نزدیک به سوخت گازوئیلی اکسید شده و مشکل شدن جداسازی فازها پس از مرحله استخراج، در همان ابتدا کنار گذاشته شد. بنابراین، حلال مناسب از بین دو حلال دی‌متیل‌سولفوکسید و دی‌متیل‌فرم‌آمید انتخاب شد.

تاثیر نسبت حلال به سوخت

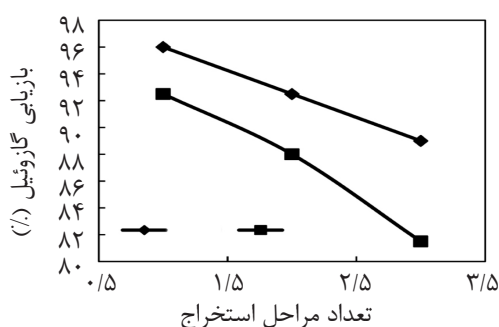
نسبت حلال به سوخت می‌تواند تاثیر قابل توجهی روی گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل داشته باشد. با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ ملاحظه می‌شود که برای هر دو حلال دی‌متیل‌سولفوکسید و دی‌متیل‌فرم‌آمید، افزایش نسبت حلال به سوخت اکسیدشده می‌تواند گوگردزدایی گازوئیل را زیاد کند ولی باعث کاهش بازیابی گازوئیل می‌شود. به‌عنوان مثال، برای حلال دی‌متیل‌سولفوکسید، افزایش نسبت حلال به سوخت اکسیدشده از ۰/۵ به ۲، باعث افزایش میزان گوگردزدایی از ۷۷/۴۱ به ۹۰/۳۹٪ و کاهش بازیابی



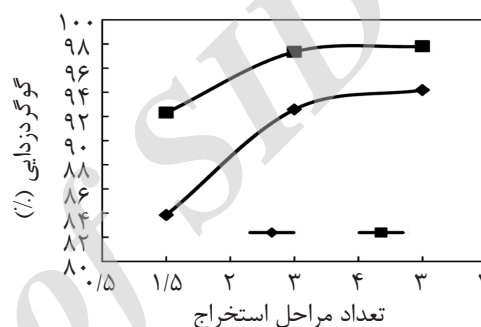
شکل ۳ تاثیر نسبت حلال به گازوئیل اکسیدشده روی میزان بازیابی گازوئیل برای حلال های مختلف.



شکل ۴ تاثیر نسبت حلال به گازوئیل اکسیدشده روی میزان گوگردزایی از گازوئیل برای حلال های مختلف.



شکل ۵ تاثیر تعداد مراحل استخراج روی میزان بازیابی گازوئیل برای حلال های مختلف.



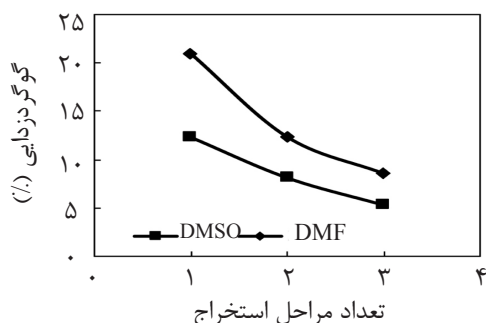
شکل ۶ تاثیر تعداد مراحل استخراج روی میزان گوگردزایی از گازوئیل برای حلال های مختلف.

می یابد. با توجه به آزمایش های صورت گرفته در این کار، رفتار مشابهی با کارهای انجام شده توسط سایر محققان مشاهده می شود. پارامتر دیگری که در اکسیداسیون همراه با استخراج از اهمیت خاصی برخوردار می باشد، فاکتور اثر بخشی حلال است که میزان کارایی حلال را در جداسازی ترکیبات گوگردی اکسیدشده نشان می دهد. این فاکتور شامل میزان گوگردزایی و بازیابی گازوئیل می باشد و مطابق با رابطه ۱ بیان می شود:

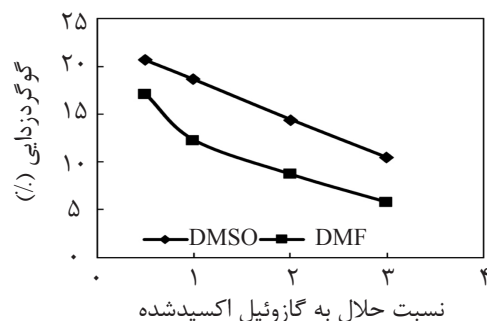
$$E=D(100-R) \quad (1)$$

که در آن E فاکتور استخراج، D میزان گوگردزایی برحسب درصد و R نیز میزان بازیابی گازوئیل برحسب درصد می باشد [۱۲]. همان طور که از شکل های ۶ و ۷ مشخص است با افزایش نسبت حلال به سوخت و همچنین افزایش تعداد مراحل استخراج، فاکتور اثر بخشی به طور پیوسته کاهش می یابد.

نتایج بالا نشان می دهند که نسبت های حلال به سوخت اکسید شده و تعداد مراحل استخراج بالا مناسب نمی باشند. همچنین نسبت های پایین نیز به دلیل میزان گوگردزایی کم دارای مشکلات زیادی می باشند. بنابراین، بهتر است که یک نسبت بهینه برای نسبت حلال به سوخت اکسیدشده و تعداد مراحل استخراج انتخاب شود. با توجه به کارهای صورت گرفته توسط ثباتی و همکاران [۱۲]، حیدری و همکاران [۱۴]، پالائیک و همکاران [۱۵]، که از سوخت ها و حلال های متفاوتی استفاده کردند، مشاهده می شود که با افزایش نسبت حلال به سوخت و نیز افزایش تعداد مراحل استخراج، میزان گوگردزایی افزایش می یابد ولی میزان بازیابی گازوئیل کاهش پیدا می کند به طوری که در نسبت های حلال به سوخت و تعداد مراحل استخراج بالا، میزان گوگردزایی تغییر اندکی دارد ولی میزان بازیابی گازوئیل به طور پیوسته کاهش



شکل ۷ تاثیر تعداد مراحل استخراج روی فاکتور اثر بخشی برای حلال‌های مختلف.



شکل ۶ تاثیر نسبت حلال به گازوئیل اکسیدشده روی فاکتور اثر بخشی برای حلال‌های مختلف.

و بازیابی گازوئیل با دی‌متیل‌فرم‌آمید نسبت به دی‌متیل‌سولفوکسید به ترتیب بیشتر و کمتر شدند. از آنجایی که رفتار مشابهی با مواد آزمایش شده در این کار و کارهای انجام شده توسط سایر محققان با مواد متفاوت وجود دارد می‌توان از نتایج حاصل شده و رفتارهای مشاهده شده، برای سایر سوخت‌های هیدروکربنی با حلال‌های قطبی مختلف در بازه‌های به کار گرفته شده استفاده کرد. همچنین، طراحی ستون‌های پیوسته برای استخراج ترکیبات گوگردی اکسیدشده از گازوئیل به‌عنوان یک موضوع جالب برای مطالعات آتی پیشنهاد می‌شود. در پایان باید گفت که در حال حاضر، روش گوگردزدایی هیدروژنی روش متداول گوگردزدایی در صنعت می‌باشد ولی این روش به خاطر مشکلات و هزینه‌های بالایی که برای نیل به گوگردزدایی به مقادیر کمتر از ۵۰۰ ppm دارد می‌تواند در تلفیق با فرآیندهای گوگردزدایی تکمیلی نظیر فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیون (ODS) به کار گرفته شود. لذا می‌توان با انجام مطالعات بیشتر در زمینه گوگردزدایی اکسیداسیون/ استخراج، از این روش در صنعت در تلفیق با فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی به‌عنوان فرآیند متداول استفاده کرد.

دلیل این رفتار آن است که با افزایش این دو پارامتر، میزان گوگردزدایی افزایش یافته و به یک حالت ثابت می‌رسد ولی میزان بازیابی حلال به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد، در نتیجه فاکتور اثر بخشی نیز کاهش پیدا می‌کند. علاوه‌براین، فاکتور اثر بخشی حلال در هر دو شکل ۶ و ۷ برای دی‌متیل‌سولفوکسید بیشتر از دی‌متیل‌فرم‌آمید می‌باشد. این رفتار نشان‌دهنده آن است که با در نظر گرفتن توام میزان گوگردزدایی و بازیابی گازوئیل، دی‌متیل‌سولفوکسید می‌تواند حلال بهتری نسبت به دی‌متیل‌فرم‌آمید باشد.

نتیجه‌گیری

فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی/ استخراجی با سیستم اکسیداسیونی هیدروژن پر اکسید/ فرمیک اسید و حلال‌های دی‌متیل‌فرم‌آمید و دی‌متیل‌سولفوکسید برای حذف ترکیبات گوگردی از گازوئیل با مقدار گوگرد اولیه ۱۵۵۰ ppm انتخاب شد. میزان گوگردزدایی در مرحله اکسیداسیون، ۲۰/۶۴٪ به‌دست آمد. علاوه بر این، میزان گوگردزدایی در مرحله استخراج، با افزایش نسبت حلال به سوخت و تعداد مراحل استخراج افزایش یافته ولی بازیابی گازوئیل به‌صورت پیوسته کاهش پیدا کرد. همچنین میزان گوگردزدایی

مراجع

- [1]. Soleimani M., Bassi A. and Margaritis A., "Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels", *Biotechnology Advances.*, Vol. 25, No. 6, pp. 570-596, 2007.
- [2]. Liu D., "Catalytic oxidative desulfurization of a model diesel", MSc. Thesis, Louisiana State University, America, 2010.
- [3]. Jiang Z., Hongying L., ZHANG Y. and Can L., "Oxidative desulfurization of fuel oils", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 32, No.5, pp. 707-715, 2011.
- [4]. Ramirez Verduzco L., Torres-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez Pena V. and Murrieta Guevara F., "Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent", *Catalysis Today*, Vol. 98, No.1, pp. 289-294, 2004.
- [5]. Ali M. F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G. and Siddiqui M. N., "Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques," *Fuel*, Vol. 85, No.10, pp. 1354-1363, 2006.
- [6]. Stanislaus A., Marafi A. and Rana M. S., "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ulsd) production," *Catalysis Today*, Vol. 153, No.1, pp. 1-68, 2010.
- [7]. Rana M. S., Samano V., Ancheyta J. and Diaz J., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, Vol. 86, No.9, pp. 1216-1231, 2007.
- [8]. Zannikos F., Lois E. and Stournas S., "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction," *Fuel Processing Technology*, Vol. 42, No.1, pp. 35-45, 1995.
- [9]. Hassan S. I., El-Din O. I. S., Tawfik S. M. and El-Aty D. M. A., "Solvent extraction of oxidized diesel fuel: phase equilibrium," *Fuel Processing Technology*, Vol. 106, pp. 127-132, 2013.
- [10]. Ito E. and Van Veen J. R., "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catalysis Today*, Vol. 116, No.4, pp. 446-460, 2006.
- [11]. Ogunlaja A. S., "Oxidative desulfurization of fuel oils-catalytic oxidation and adsorptive removal of organosulfur compounds," Ph.D. Thesis, Rhodes University, 2013.
- [12]. Sobati M. A., Dehkordi A. M. and Shahrokhi M., "Extraction of oxidized sulfur-containing compounds of non-hydrotreated gas oil," *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 33, No.9, pp. 1515-1524, 2010.
- [13]. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T., "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction," *Energy & Fuels*, Vol. 14, No.6, pp. 1232-1239, 2000.
- [14]. Heidari M., Safekordi A. A., Ghaedian M. and Shafeghat A., "Extraction conditions for removal of oxidized sulfur compounds in gas oil," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 30, No.3, pp. 700-705, 2013.
- [15]. Palaić N., Sertić-Bionda K., Margeta D. and Podolski Š., "Oxidative desulphurization of diesel fuels," *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 29, No.3, pp. 323-327, 2015.
- [16]. Moschopedis S. and J. Speight, "Water-soluble derivatives of athabasca asphaltenes," *Fuel*, Vol. 50, No.1, pp. 34-40, 1971.
- [17]. Ma X., Zhou A. and Song C., "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based

on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption," *Catalysis Today*, Vol. 123, No.1, pp. 276-284, 2007.

[18]. Mjalli F. S., Ahmed O. U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y. and AlNashef I. M., "Deep oxidative desulfurization of liquid fuels," *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 30, No. 4, pp. 337-378, 2014.

[19]. Dehkordi A. M., Kiaei Z. and Sobati M. A., "Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene," *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, No. 3, pp. 435-445, 2009.

[20]. Dehkordi A. M., Sobati M. A. and Nazem M. A., "Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 17, No.5, pp. 869-874, 2009.

[21]. Te M., Fairbridge C. and Ring Z., "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 219, No.1, pp. 267-280, 2001.

[22]. Shiraishi Y. and Hirai T., "Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction," *Energy & Fuels*, Vol. 18, No.1, pp. 37-40, 2004.

[23]. Babich I. and Moulijn J., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review," *Fuel*, Vol. 82, No.6, pp. 607-631, 2003.

Archive of SID