

بررسی پارامترهای موثر در گوگرد زدایی اکسایشی نفت سفید در حضور کاتالیستهای مایع اسید استیک و اسید فرمیک

مریم السادات سیدی^۱، منوچهر بهمنی^{۲*}، امیر فرشی^۳

^۱ کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۳ استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۹۴/۱/۱۸ پذیرش: ۹۴/۶/۱۵

چکیده

گوگردزدایی اکسایشی از نفت سفید پالایشگاه تهران با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ با مخلوط آب اکسیژنه/ اسید استیک، اسید فرمیک/ آب اکسیژنه مطالعه شده است. اثرات پارامترهای عملیاتی شامل دما و زمان واکنش، نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s)، نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) روی گوگردزدایی از نفت سفید بررسی شده (میزان نسبت مولی اکسیدان به گوگرد ۴۰-۱۵ و نسبت مولی اسید به گوگرد ۸۰-۲۰) نتایج نشان داد در شرایط بهینه حذف گوگرد از نفت سفید با سیستم‌های اکسیداسیون اسید فرمیک ۹۶٪، اسید استیک ۹۴ و مقدار گوگرد حذف شده به ترتیب ۱۱۴ppm، ۱۹۱ppm به دست آمده است. بهینه سازی پارامترهای عملیاتی واکنش نتایج زیر را داشت: زمان واکنش ۳۰ دقیقه، درجه حرارت ۶۰ °C، نسبت‌های مولی اکسنده به گوگرد ۲۵ و نسبت مولی اسید به گوگرد ۶۰. نتایج نشان داده که با افزایش دمای واکنش و افزایش مقدار نسبت‌های مولی زیر نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) و نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) گوگردزدایی افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی نفت سفید، اسید استیک، اسید فرمیک

مقدمه

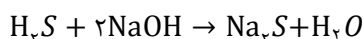
با توجه به تغییرات چشمگیری در قوانین زیست محیطی در نواحی مختلف دنیا بر اساس تکنولوژی پالایشی موجود، تلاش برای پایین آوردن سطح گوگرد در سوخت‌ها انجام شده است. ترکیبات حاوی گوگرد باعث تاثیر نامطلوب روی کیفیت محصولات نفتی می‌شوند. ناخالصی‌های موجود در گوگرد پس از سوختن اکسید شده و تبدیل به SO_x می‌گردد و SO_x سبب ایجاد آلودگی زیست محیطی و باران اسیدی می‌گردد. بدین ترتیب امروزه، قانون‌های جدیدی برای کنترل سوخت‌هایی با مقدار گوگرد (سولفور) در پالایشگاه‌های سراسر جهان ایجاد کرده‌اند که حداکثر مقدار گوگرد در سوخت (محصولات) به محدوده ای در حدود ۰/۰۰۲-۰/۰۰۱٪ برسانند [۱].

در سال‌های اخیر پیشرفت‌های مهمی در زمینه‌ی توسعه‌ی فرایندهای جدید برای حذف ترکیبات گوگردی و کاهش سطح گوگرد در مشتقات نفتی و امکان جایگزینی این روش با روش مرسوم گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) صورت گرفته است. در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی برخی از ترکیبات گوگردی نظیر دی‌بنزوتیوفن‌های آلکیل‌دار، به دلیل نزدیکی گروه آلکیل در این ترکیبات به اتم گوگرد و ساختار خاص مولکولی در آن‌ها، در مقابل گوگردزدایی مقاوم بوده و نیازمند دماها و فشارهای بالاتر، استفاده از مقدار کاتالیست بیشتر، زمان گوگردزدایی طولانی‌تر و در نتیجه راکتور بزرگ‌تر برای تاثیر گذاری روش HDS و کاهش سطح گوگرد می‌باشد. ایجاد این تغییرات هزینه‌های عملیاتی سنگین و فشار اقتصادی بالایی را به واحدهای صنعتی تحمیل می‌کند. لذا با توجه به دلایل ذکر شده در بالا، تلاش‌های زیادی برای جایگزین مناسب که دارای شرایط عملیاتی ملایم و هزینه‌های پایین باشد گسترش یافته که چنین فرایندهای تغییر یافته شامل گوگردزدایی اکسایشی (ODS)، بیولوژیکی، جذب سطحی، استخراجی و الکتروشیمیایی برای حذف ترکیبات گوگردی از مشتقات نفتی مورد بررسی قرار گرفته شده است [۲، ۳].

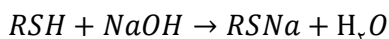
در میان فرایندهای ذکر شده فرایند گوگرد زدایی اکسایشی ODS بیش‌ترین کارایی را در گوگردزدایی از مشتقات نفتی دارا می‌باشد [۳]؛ زیرا فرایند گوگردزدایی اکسایشی قابلیت انجام دادن واکنش در فاز مایع و دارا بودن شرایط عملیاتی ملایم (دما و فشار پایین) را دارا می‌باشد. ترکیبات گوگردی که بیش‌ترین مقاومت را در روش HDS دارا می‌باشند با روش ODS می‌توان آن‌ها را به آسانی حذف کرد [۴]. این روش نیازی به هیدروژن ندارد پس هر جایی که هیدروژن کافی در اختیار نباشد می‌تواند به کار برده شود. این روش انتخاب پذیری بالایی برای حذف ترکیبات گوگرددار دارد و با این روش ترکیبات گوگردی که به شکل تیوفن و سولفید گوگرد در نفت موجود می‌باشند با این روش حذف می‌شوند [۵]. در فرایند ODS ترکیبات گوگردی موجود در سوخت را توسط اکسنده مناسب به سولفون‌ها و سولفوکسیدها تبدیل نموده و سپس این ترکیبات را با فرایندهای نظیر استخراج، جذب سطحی، تقطیر از مشتقات نفتی حذف می‌کنند [۳]. مزایای روش مورد استفاده نسبت به روش گوگردزدایی اکسایشی همراه با اشعه ماورا بنفش (UODS) می‌تواند با هزینه کم، مصرف انرژی پایین، بازدهی بالای فرایند در تبدیل و حذف ترکیبات حلقوی گوگردی، عدم نیاز به کاتالیست برای شکست هیدروکربن‌های مایع، شرایط واکنش در دما و فشار پایین، عدم حضور گاز هیدروژن در فرایند اشاره کرد.

از جمله مشکلات عملیاتی برای گوگردزدایی در این طرح می‌توان اشاره به جدا کردن آب و حلال استخراج کننده کرد؛ زیرا وجود آن‌ها سبب حذف گوگرد کم‌تری از نفت سفید می‌گردد.

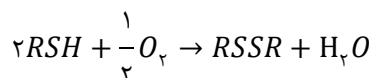
تاکنون از اکسنده‌ها و کاتالیست‌های زیادی استفاده شده که از جمله مهم‌ترین اکسنده‌ها می‌توان به اکسنده‌های آلی ترشیوبوتیل هیدروپراکسید، ازن و از مهم‌ترین کاتالیست‌ها می‌توان به کربوکسیلیک اسیدها (اسیداستیک و اسیدفرمیک) و کاتالیست‌های جامد (WP/TMA، W/TMA، Mo/TMA) را نام برد که از بین سیستم‌های اکسایشی سیستم هیدروژن پراکسید - کربوکسیلیک اسید به دلیل تولید پراسیدها فواید بسیاری را نسبت به بقیه سیستم‌ها دارا می‌باشند که آن را به عنوان یک سیستم اکسایشی خوب می‌شناسند [۳]. اولین طرح آزمایشی شبه صنعتی در زمینه گوگردزدایی اکسایشی توسط کمپانی یونیپور و در سال ۲۰۰۵ ساخته شد [۴]. در سالهای اخیر، روش مرکپتان‌زدایی به کمک محلول سود سوزآور و کاتالیست کبالت مولیبدیم فتالوسیانین DMD به عنوان یک روش مناسب با کاربرد صنعتی برای شیرین‌سازی برش‌های نفتی توسعه یافته است که تکنولوژی DMD توسط پژوهشگاه صنعت نفت و در ایران برای برش‌های نفتی توسعه یافته است. در این فرآیند سولفید هیدروژن (H₂S) به وسیله شست‌وشوی با محلول هیدروکسید رقیق (۱-۲wt%)، طی واکنش زیر از برش نفتی جدا می‌شوند.



ترکیبات سبک مرکپتان (C₁-C₃) با استفاده از محلول کاستیک (۱-۱۰wt%) تحت کاتالیست (IVKAZ)، طی واکنش زیر از سیستم جدا می‌گردند.



برای هیدروکربنهای نسبتاً سنگین مانند نفتای سنگین که حاوی مرکپتانهای سنگین (C₄⁺) هستند مطابق واکنش ذیل با اکسایش مرکپتان‌های سنگین تحت کاتالیست (UVKO) به دی‌سولفاید تبدیل می‌شود.



برحسب نوع خوراک، فرآیندهای مختلف DMD، جهت جداسازی ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی گسترش یافته است [۷،۶].

گوث و دیاز با استفاده از نیتروژن دی اکسید همراه با متانول برای از بین بردن گوگرد و نیتروژن از مشتقات نفتی استفاده کردند و موفق به حذف ۸۷-۶۶٪ گوگرد از سوخت دیزل شده اند [۸،۹].

زانیکوس و همکاران، مطالعه بر روی گوگردزدایی اکسایشی دو نوع از ترکیبات نفتی با درصد گوگرد بالا ۸۷۰۰ PPM و ۲۴۰۰ PPM با استفاده از پراکسید هیدروژن و اسید استیک در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و زمان ۳۰ دقیقه مورد اکسیداسیون قرار دادند و موفق به حذف ۹۰٪ گوگرد موجود در سوخت‌های اولیه شده اند [۱۰].

شیراشی و همکاران، گوگردزدایی اکسایشی از سه نوع نفت سبک با درصدهای گوگرد ۱۳۲۰ ppm و ۱۷۹۰ ppm و ۱۳۸۰۰ ppm با مخلوط پراکسید هیدروژن (نسبت مولی اکسیدان به گوگرد ۳۰۰-۱۰۰) و اسید استیک (نسبت مولی اسید به گوگرد ۵۰-۱۵۰) با حلال استونیتریل در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و زمان ۱۰ دقیقه موفق به حذف ۶۰-۵۵٪ گوگرد موجود از نفت سفید شده اند [۱۱].

دهکردی و همکاران، گوگردزدایی اکسایشی همراه با جذب سطحی برای حذف ترکیبات گوگردی از نفت سفید که حاوی ۱۷۰۰ ppm با مخلوط اسید فرمیک (نسبت مولی اسید به گوگرد برابر با ۱۰) و پراکسید هیدروژن (نسبت مولی اکسیدان به گوگرد برابر با ۵) در دمای ۵۰ درجه سلسیوس با حلال پروپانول موفق به حذف ترکیبات گوگردی ۸۷-۷۹٪ شده اند [۱۲].

در این تحقیق عملکرد سیستم‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته (اسید استیک/ آب اکسیژنه، اسید فرمیک/ آب اکسیژنه) همراه با استخراج استونیتریل، جهت گوگردزدایی از نفت سفید پالایشی ایران (پالایشگاه تهران) با گوگرد اولیه ۲۹۳۰ ppm انجام شده است و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی مختلف نظیر دمای و زمان واکنش، نسبت مولی اکسیدان به گوگرد و نسبت مولی اسید به گوگرد بررسی شده و مقدار بهینه شده برای نسبت مولی اکسیدان به گوگرد و نسبت مولی اسید به گوگرد به ترتیب ۲۵ و ۶۰ می باشد.

بخش تجربی

مواد

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از جمله اسید استیک ۹۸٪، اسید فرمیک ۹۹٪، استونیتریل ۹۹/۹٪ و هیدروژن پراکسید با درصد خلوص ۳۰٪ تهیه شده از شرکت مرک آلمان بدون هیچ گونه عمل خالص سازی و نفت سفید خوراک واحد گوگردزدایی هیدروژنی با مقدار سولفور ۲۹۳/۰٪ تهیه شده از پالایشگاه تهران که ویژگی‌های نفت سفید مورد استفاده در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات نفت سفید

چگالی	نقطه فلش (PMCC)	٪ محتوای آروماتیک (بر حسب حجم)	٪ محتوای الفینی (بر حسب حجم)
۰/۷۹۷۴ gr/li	۶۰°C	۱۸	۰/۴

دستگاه‌های آزمایش تجهیزات

روش و دستگاه آنالیز گوگرد در نفت سفید به روش X-RAY [۱۳]

برای تعیین کردن مقدار سولفور کل در نفت سفید از دستگاه آنالیز گوگرد توسط تابش اشعه ایکس فلورسانس که محدوده تشخیص آن از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۵٪ است استفاده گردید. دستگاه آنالیزور گوگرد کل (X-ray fluorescence SLFA -۲۸۰۰ Horiba) این دستگاه ساخت کشور ژاپن و بر اساس استاندارد آمریکا (ASTM-D-4294) گوگرد در برش‌های نفتی را آنالیز می نماید. این دستگاه آب و یون‌های فلزی را

هم به عنوان گوگرد تلقی می نماید؛ لذا جهت اندازه گیری گوگرد مواد فوق را از نمونه نفتی باید حذف نمود. برای اندازه گیری گوگرد در نمونه شامل یون آهن از دستگاه رنه نیکل که بر اساس استاندارد (ASTM) می باشد استفاده شده است.

روش و دستگاه آنالیز گوگرد در نفت سفید به روش رنه نیکل

این تست، روش اندازه گیری و مرکاپتان موجود در هیدروکربن ها را با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری بیان می کند. نمونه های مورد آزمایش عمدتاً گازوئیل و نفتا و نفت سبک و برش های تقطیر که در دما و فشار آزمایش مایع می باشند. پایین ترین حد اندازه گیری مرکاپتان ۰/۱ ppm درصد وزنی می باشد. نمونه ای مطلوب است که مقدار آن تقریباً صفر و مقدار مرکاپتان آن کم تر از ۵ppm درصد وزنی می باشد. زیرا وجود مرکاپتان در طول پالایش باعث تخریب کاتالیست ها و تجهیزات پالایش می شوند.

بخش تجربی آزمایشات

روش آزمایش اکسایشی

در هر روش آزمایشات مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از نفت سفید خوراک واحد تصفیه HDS با مقدار سولفور ۰/۲۹۳٪ به راکتور شیشه ای مجهز به ترمومتر انتقال یافته و راکتور را در حمام آب گرم با دمای ثابت قرار داده شده است؛ سپس مقدار مناسبی از کاتالیست مایع به راکتور اضافه شده و مخلوط به طور مداوم هم زده و گرما داده می شود تا به دمای دلخواه واکنش برسد. بعد از این مدت مقدار مناسبی از آب اکسیژنه به مخلوط واکنش اضافه کرده و این نقطه را نقطه صفر واکنش در نظر گرفته می شود. مدت زمان انجام این واکنش ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بوده است.

آزمایش استخراج سولفون ها از نفت سفید

عملیات استخراج به این صورت است که مقدار مناسبی از حلال های آبی (استونیتریل و آب) و حلال های آلی (فاز هیدروکربنی) به قیف جداکننده انتقال داده و به مدت زمان ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در دمای محیط قیف تکان داده می شود. بدین ترتیب دو فاز تشکیل می شود که فاز پایینی (فاز آبی) و فاز بالایی (فاز هیدروکربنی) می باشد. نمونه نفت سفید را برای تعیین مقدار سولفور با دستگاه ایکس ری فلورسانس به آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت ارسال گردید.

تجزیه و تحلیل آزمایشات

معادله محاسبه گوگرد حذف شده

درصد گوگرد حذف شده در نمونه نفتی بر اساس رابطه زیر محاسبه می گردد.

$$\% \text{sulfur removal} = \frac{S_0 - S_R}{S_0} \times 100$$

طراحی آزمایشات به روش تاگوچی

در این تحقیق هدف گوگردزدایی از نفت سفید و بهینه سازی این واکنش بوده است. برای این واکنش چهار فاکتور سیگنال در نظر گرفته شده است. این فاکتورها عبارتند از: مقدار اسید اضافه شده، دما، مقدار آب اکسیژنه اضافه شده و زمان واکنش می باشند. برای هر کدام از این چهار فاکتورها نیز چهار سطح در نظر گرفته شده است. سطح مقدار اسید فرمیک اضافه شده برابر ۸۰ و ۷۰، ۶۰، ۵۰ میلی لیتر بوده است و دمای واکنش دارای چهار سطح 70°C و 60°C ، 40°C ، 25°C و حجم آب اکسیژنه نیز در چهار سطح ۴۰ و ۲۵، ۲۰، ۱۵ میلی لیتر و زمان واکنش ۱۲۰ و ۹۰، ۶۰، ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شده است. فاکتوری هم که در بین آزمایشات ایجاد خطا می کند ثابت نماندن دما در مدت آزمایش می باشد. مشخصه کیفیت که از روی آن نحوه عملکرد واکنش سنجیده شد، مقدار گوگرد حذف شده از نفت سفید است. هرچه گوگردزدایی بهتر انجام شده باشد، در واقع اسید فرمیک و آب اکسیژنه اضافه شده به محلول واکنش، با گوگرد موجود در نفت سفید بیش تر واکنش داده و منجر به کاهش بیش تر گوگرد شده است. بنابراین مشخصه کیفیت به این صورت است که، هرچه میزان گوگرد کم تر باشد بهتر است.

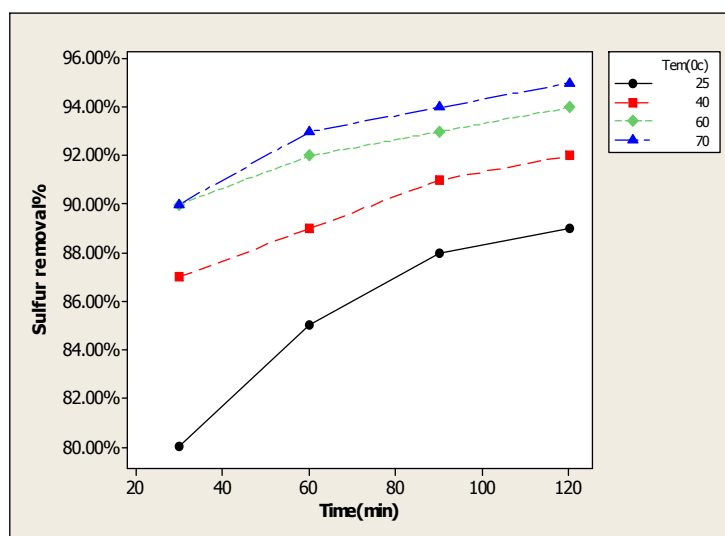
جدول ۳. طراحی آزمایشات برای شرایط آزمایش در این تحقیق برای گوگرد زدایی اکسایشی نفت سفید با کاتالیست مایع اسید فرمیک و آب اکسیژنه

شماره آزمایش	مقدار اسید فرمیک اضافه شده (ml)	دما ($^{\circ}\text{C}$)	مقدار آب اکسیژنه اضافه شده (ml)	زمان (min)
۱	۵۰	۲۵	۱۵	۳۰
۲	۵۰	۴۰	۲۰	۶۰
۳	۵۰	۶۰	۲۵	۹۰
۴	۵۰	۷۰	۴۰	۱۲۰
۵	۶۰	۲۵	۲۰	۹۰
۶	۶۰	۴۰	۱۵	۱۲۰
۷	۶۰	۶۰	۴۰	۳۰
۸	۶۰	۷۰	۲۵	۶۰
۹	۷۰	۲۵	۲۵	۱۲۰
۱۰	۷۰	۴۰	۴۰	۹۰
۱۱	۷۰	۶۰	۱۵	۶۰
۱۲	۷۰	۷۰	۲۰	۳۰
۱۳	۸۰	۲۵	۴۰	۶۰
۱۴	۸۰	۴۰	۲۵	۳۰
۱۵	۸۰	۶۰	۲۰	۱۲۰
۱۶	۸۰	۷۰	۱۵	۹۰

نتایج آزمایشات

اثر دمای واکنش

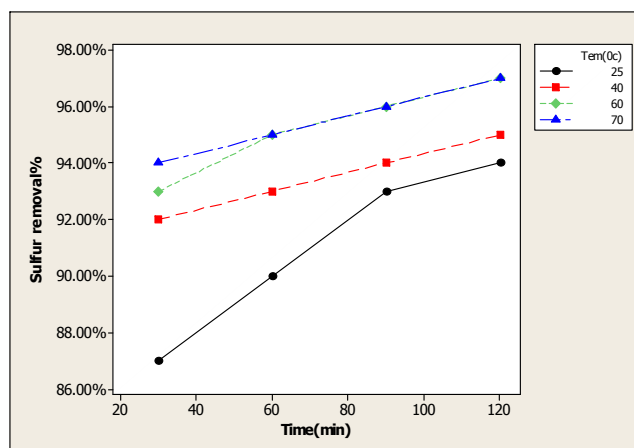
اثر دمای واکنش روی فرایند ODS در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۷۰ درجه سانتی‌گراد با میزان نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) به ترتیب برای اسید استیک و اسید فرمیک برابر با ۳۵ و ۴۰ و میزان نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) برای هر دو اسید برابر با ۷۰ انجام شده است. پروفایل سولفور حذف شده در مقابل دما در شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب برای اسید استیک و اسید فرمیک نشان داده شده است. همان‌طور که در دو شکل زیر مشاهده شده برای زمان بیش از ۶۰ دقیقه، افزایش دما از ۶۰ به ۷۰ درجه سانتی‌گراد، تاثیری روی درصد حذف گوگرد نداشته و بیش‌ترین مقدار گوگردزدایی در دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده و با افزایش دما مقدار افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان حذف گوگرد دیده نشده است.



شکل ۱. اثر دمای واکنش بر روی سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS در حضور کاتالیست اسید استیک شرایط اکسیداسیون: [سیستم اکسیداسیون اسید استیک- آب اکسیژنه: مقدار گوگرد اولیه ۲۹۳٪ و نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد $n_o/n_s=70$ و نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد $n_{acid}/n_s=35$ (به عبارت دیگر ۷۰ میلی لیتر آب اکسیژنه و ۶۰ میلی لیتر اسید استیک برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است). شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل- آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]

اثر نسبت مولی اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s)

در حضور کاتالیست اسید استیک تاثیر نسبت مولی اکسید کننده به گوگرد بر بازده گوگردزدایی اکسایشی در دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سلسیوس بررسی شده و نتایج آزمایشات در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب حذف شده را در مقابل زمان به عنوان عامل n_o/n_s به ترتیب در دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است.



شکل ۲. اثر دمای واکنش بر روی سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS در حضور کاتالیست اسید فرمیک شرایط اکسیداسیون: [سیستم آب اکسیژنه- اسید فرمیک: با مقدار گوگرد اولیه ۲۹۳٪ و نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد $n_o/n_s=70$ و نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد $n_{acid}/n_s=40$ (به عبارت دیگر ۷۰ میلی لیتر آب اکسیژنه و ۸۰ میلی لیتر اسید فرمیک برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است). شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل - آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]

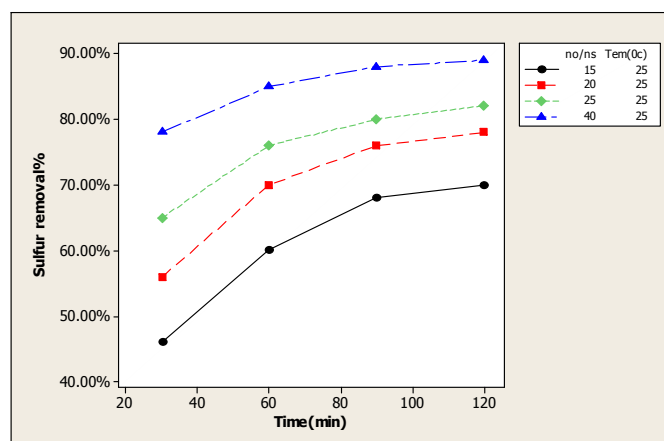
جدول ۴. لیست آزمایشات و نتایج تاثیر نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) بر بازده سیستم

گوگردزدایی اکسایشی اسید استیک / آب اکسیژنه در دمای ۲۵°C

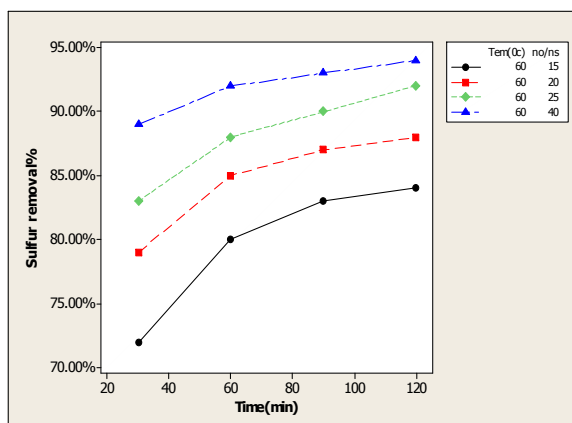
n_o/n_s	زمان (min)	گوگرد باقی مانده بر حسب ppm	درصد گوگرد حذف شده
۱۵	۳۰	۱۷۶۶	۴۶
۱۵	۶۰	۱۱۷۷	۶۰
۱۵	۹۰	۹۵۴	۶۸
۱۵	۱۲۰	۸۸۳	۷۰
۲۰	۳۰	۱۳۲۴	۵۶
۲۰	۶۰	۸۸۳	۷۰
۲۰	۹۰	۷۱۵	۷۶
۲۰	۱۲۰	۶۶۲	۷۸
۲۵	۳۰	۱۰۵۹	۶۵
۲۵	۶۰	۷۰۶	۷۶
۲۵	۹۰	۵۷۲	۸۰
۲۵	۱۲۰	۵۲۹	۸۲
۴۰	۳۰	۶۶۲	۷۸
۴۰	۶۰	۴۴۱	۸۵
۴۰	۹۰	۳۵۷	۸۸
۴۰	۱۲۰	۳۳۱	۸۹

جدول ۵. لیست آزمایشات و نتایج تاثیر نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) بر بازده سیستم گوگردزایی اکسایشی اسید استیک / آب اکسیژنه در دمای 60°C

n_o/n_s	زمان (min)	گوگرد باقی مانده بر حسب ppm	درصد گوگرد حذف شده
۱۵	۳۰	۸۴۱	۷۲
۱۵	۶۰	۶۰۹	۸۰
۱۵	۹۰	۵۱۹	۸۳
۱۵	۱۲۰	۴۹۰	۸۴
۲۰	۳۰	۶۳۰	۷۹
۲۰	۶۰	۴۵۶	۸۵
۲۰	۹۰	۳۸۹	۸۷
۲۰	۱۲۰	۳۶۷	۸۸
۲۵	۳۰	۵۰۴	۸۳
۲۵	۶۰	۳۶۵	۸۸
۲۵	۹۰	۳۱۱	۹۰
۲۵	۱۲۰	۲۹۴	۹۲
۴۰	۳۰	۳۱۵	۸۹
۴۰	۶۰	۲۲۸	۹۲
۴۰	۹۰	۱۹۴	۹۳
۴۰	۱۲۰	۱۸۳	۹۴



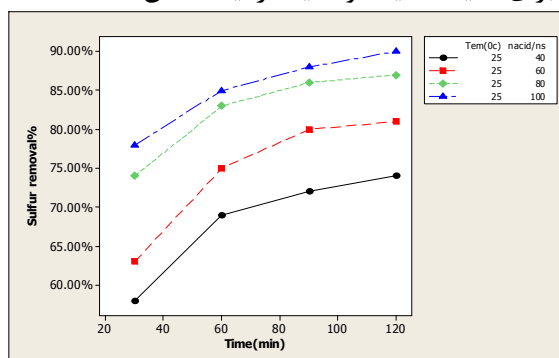
شکل ۳. اثر نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه - اسید استیک: در دمای 25°C درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه 293% و نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد ثابت $n_{acid}/n_s = 70$ و نسبت‌های متغیر مول اکسیدان به مول گوگرد (n_o/n_s) (۱۵ و ۲۰ و ۲۵ و ۴۰) برای اکسیداسیون 100 میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای 25°C درجه سلسیوس و حلال 50% حجمی استونیتریل - آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]



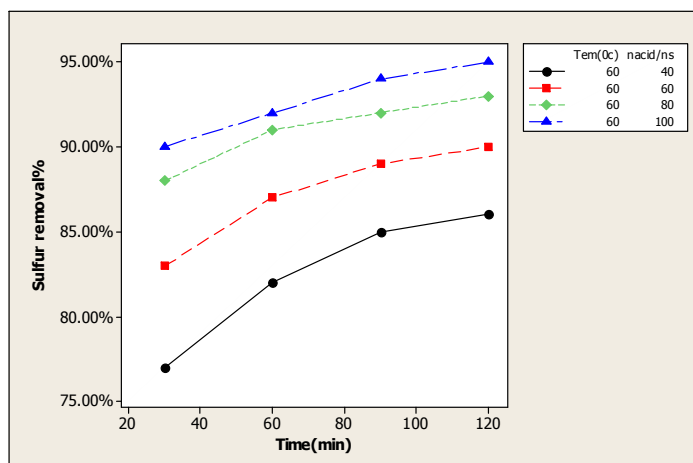
شکل ۴. اثر نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه - اسیداستیک: در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ و نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد ثابت $n_{acid}/n_s=70$ و نسبت‌های متغییر مول اکسیدان به مول گوگرد (۱۵ و ۲۰ و ۲۵ و ۴۰) برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل - آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]

اثر نسبت مولی اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s)

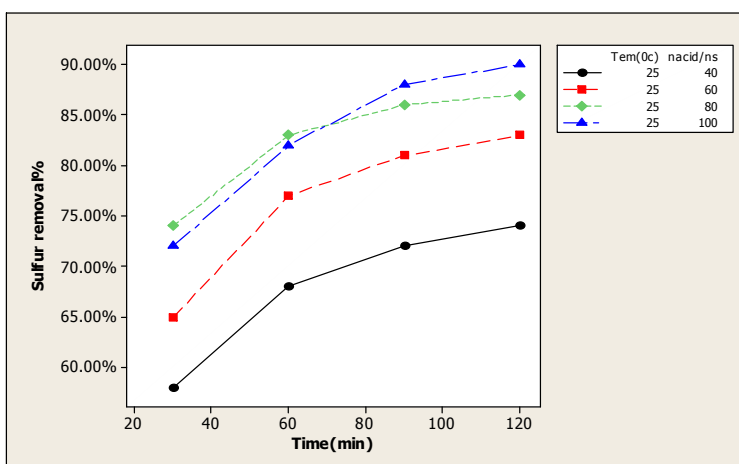
اسید استیک و اسید فرمیک با تولید کردن پراسیدها به عنوان عامل اکسید کننده عمل کرده و با افزایش غلظت اسید باعث پیشرفت واکنش اکسیداسیون شده و نقش کاتالیستی ایفا کرده. شکل‌های ۵ و ۶ و ۷ و ۸ تغییرات گوگردزایی با زمان را به عنوان عامل متغییر نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در دو دمای ۲۵ و ۶۰ به ترتیب برای اسید استیک و اسید فرمیک نشان داده شده است.



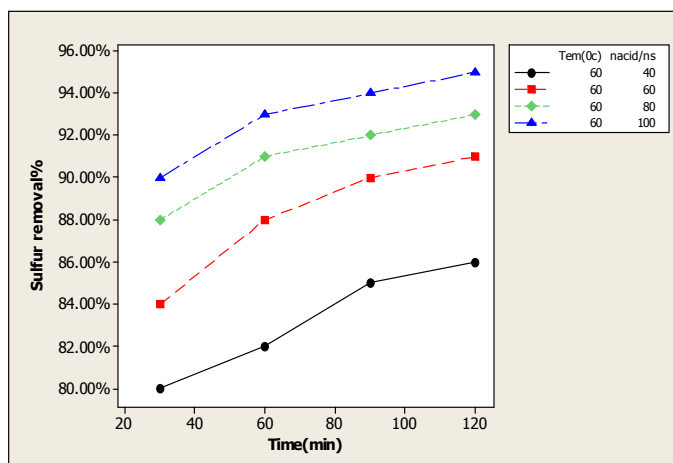
شکل ۵. اثر نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه - اسیداستیک: در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ و نسبت مولی ثابت اکسیدان به گوگرد $n_o/n_s=25$ و نسبت مولی متغییر اسید به گوگرد n_{acid}/n_s برابر با ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ و ۱۰۰ برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل - آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]



شکل ۶. اثر نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه-اسیداستیک: در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ و نسبت مولی ثابت اکسیدان به گوگرد $n_o/n_s=25$ و نسبت مولی متغییر اسید به گوگرد n_{acid}/n_s برابر با ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ و ۱۰۰ برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل- آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]



شکل ۷. اثر نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه-اسیدفرمیک: در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ و نسبت مولی ثابت اکسیدان به گوگرد $n_o/n_s=25$ و نسبت مولی متغییر اسید به گوگرد n_{acid}/n_s برابر با ۴۰ و ۸۰ و ۱۰۰ برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۵۰٪ حجمی استونیتریل- آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]



شکل ۸. اثر نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در سولفور حذف شده از نفت سفید به روش ODS [سیستم آب اکسیژنه-اسیدفرمیک: در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با مقدار گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ و نسبت مولی ثابت اکسیدان به گوگرد $n_o/n_s=25$ و نسبت مولی متغییر اسید به گوگرد n_{acid}/n_s برابر با ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ و ۱۰۰ برای اکسیداسیون ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید استفاده شده است. شرایط استخراج: دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حلال ۰/۵۰٪ حجمی استونیتریل- آب مقطر نسبت حلال به سوخت نفتی به نسبت دو برابر و در طی دو بار استخراج]

با توجه به پروفایل‌های نشان داده شده افزایش دما تاثیر مناسب در گوگردزدایی داشته و اسید فرمیک عملکرد (اکتیویته) بهتری نسبت به اسید استیک دارا می‌باشد.

بحث و نتایج

بهینه سازی با استفاده از روش تاگوچی برای بهبود کیفیت فرآورده های نفتی استفاده شده است که برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی مانند دما و زمان واکنش، نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s)، نسبت مولی مول اسید بر مول گوگرد (n_{acid}/n_s) در فرآیند حذف گوگرد از نفت سفید توسط روش ODS آزمایشات مختلف (آزمون و خطا) طراحی شدند. از آزمایشات انجام شده نتایج زیر را می توان گرفت:

اثرات دما

از دیاگرام‌های شماره ۱ و ۲ می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث افزایش گوگردزدایی شده به طوری که در زمان ۶۰ دقیقه با اسید استیک در دمای ۲۵ درجه ۰/۸۵٪، در دمای ۴۰ درجه ۰/۸۹٪، در دمای ۶۰ درجه ۰/۹۲٪ و در دمای ۷۰ درجه ۰/۹۳٪ گوگرد زدایی انجام شده است و با اسید فرمیک در زمان ۶۰ دقیقه و در دمای ۲۵ درجه ۰/۹۰٪، در دمای ۴۰ درجه ۰/۹۳٪، در دمای ۶۰ درجه ۰/۹۵٪ و در دمای ۷۰ درجه ۰/۹۵٪ گوگردزدایی افزایش یافته است. پس می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش و تولید گونه های فعال می‌شود.

اثر نسبت مولی اکسیدان به مول گوگرد

همان طور که در شکل‌های ۳ و ۴ بیان شده است $n_o/n_s = 25$ نتایج بهتری حاصل می‌شود و با افزایش نسبت مولی مول اکسیدان بر مول گوگرد (n_o/n_s) بالاتر از ۲۵ گوگردزدایی خیلی افزایش نیافته است. در مغایرت نتایج به دست آمده در دمای ۲۵ درجه نتیجه آزمایش بهتر در دمای ۶۰ درجه (شکل ۴) اتفاق می‌افتد که هرچه مقدار n_o/n_s بیش‌تر از ۱۵ باشد گوگردزدایی به طور چشمگیر افزایش می‌یابد. نتایج فوق نشان می‌دهد که درجه حرارت و نسبت مولی اکسیدان به گوگرد عامل موثر در افزایش واکنش می‌باشد. نسبت مولی اکسیدان به گوگرد ۲۵ در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد بهینه می‌باشد.

اثر نسبت مولی اسید بر مول گوگرد

از شکل‌های ۵ تا ۸ می‌توان نتیجه گرفت نسبت مولی اسید به گوگرد در گوگردزدایی تاثیر به سزایی دارد. با افزایش نسبت فوق از ۴۰ تا ۱۰۰ این تاثیرات مشاهده شده است نتایج نشان می‌دهد که نسبت مولی ۶۰ و درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد نقاط بهینه است. هرچند با افزایش نسبت مولی اسید به گوگرد گوگردزدایی افزایش می‌یابد ولی باید بحث‌های اقتصادی مصرف مواد شیمیایی را مد نظر قرار داد و نقاط بهینه از هر نظر را پیشنهاد نمود.

مقایسه تاثیر اسید (اسید فرمیک، اسید استیک)

از مقایسه نتایج شکل‌های ۵ و ۶ با ۷ و ۸ می‌توان نتیجه گرفت که میزان گوگردزدایی در حضور اسید فرمیک بیش‌تر از اسید استیک می‌باشد. لذا اسید فرمیک اسید قوی‌تر نسبت به اسید استیک بوده و تاثیر بیش‌تر در گوگردزدایی دارد.

تاثیر زمان واکنش

از نتایج کاهش گوگرد بر حسب زمان می‌توان نتیجه گرفت که بیش‌ترین گوگردزدایی در زمان کم‌تر از ۳۰ دقیقه روی می‌دهد و زمان‌ها اضافه بعدی تاثیر چندانی در میزان حذف گوگرد ندارد.

نتیجه گیری

گوگردزدایی اکسایشی از نفت سفید با استفاده از سیستم‌های اسید استیک / آب اکسیژنه، اسید فرمیک / آب اکسیژنه مطالعه شده و اثر پارامترهای عملیاتی مختلف مانند دما و زمان واکنش، تاثیر نسبت‌های مولی n_{acid}/n_s ، n_o/n_s بررسی شد. بر اساس آزمایشات طراحی و انجام شده نتایج زیر حاصل شد:
با افزایش دما به دلیل افزایش یافتن سرعت واکنش اکسیداسیون گوگردزدایی افزایش می‌یابد.
مقدار نسبت مولی اکسیدان به گوگرد بهینه به ترتیب برابر با ۲۵ و ۱۵ که بیش‌ترین گوگردزدایی را در دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد.



با افزایش نسبت مولی اسید به گوگرد به دلیل افزایش پراسیدها و بالا رفتن استخراج سولفورزدایی افزایش یافته و مقدار بهینه آن در دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه به ۶۰ می‌رسد. بیش‌ترین میزان حذف ترکیبات گوگردی از نفت سفید در ۳۰ دقیقه ابتدایی واکنش اکسیداسیون انجام شده است.

تاثیر اکسیداسیون به تنهایی و بدون استخراج بر میزان گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که اکسیداسیون به تنهایی تاثیر قابل توجهی بر میزان حذف گوگرد از نفت سفید نداشته و تنها سبب تغییر فرم ترکیبات گوگردی به سولفون‌ها و سولفوکسیدهای متناظر می‌شود. همچنین بررسی خصوصیات نفت سفید قبل و بعد از گوگردزدایی نشان داد که فرایند گوگردزدایی اکسایشی تاثیر نامطلوبی بر خصوصیات نفت سفید ندارد، و این روش مناسبی برای حذف ترکیبات گوگردی از نفت سفید می‌باشد. بیش‌ترین گوگردزدایی در این تحقیق ۹۶٪ بوده که مربوط به سیستم اکسیداسیون اسیدفرمیک - آب اکسیژنه با میزان ۸۰ میلی لیتر اسید فرمیک و ۶۰ میلی لیتر آب اکسیژنه و ۱۰۰ میلی لیتر نفت سفید با گوگرد اولیه ۰/۲۹۳٪ رخ داده است.

منابع

1. " New Ultra Low Sulfur Diesel fuel and new engines and vehicles with advanced emissions control systems offer significant air quality improvement " The U.S.Environmental Protection Agency(EPA) 2011.
2. Ma.X, Song.C, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization , Applied Catalysis B: Environmental 41,2003,207-238.
3. Marafi .A, Rana.M.S, et al, Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD production), Catalysis Today, 153,2010,1-68.
4. Kumar .A, Tuil.D, Non-conventional technologies for fuel desulphurization,19thworld petroleum congress, Spain 2008.
5. Giavanovich. V.I, Lazorko.O.I, et al, Noncatalytic Oxidation Desulfurization of The Kerosene Cut, Chemistry and Technology of Fuels and oils, 42(3),2006159-166.
6. Meyers.R. A. Handbook of Petroleum Refining Processes, Second Edition, MC Graw-Hill, 1996.
7. Sukhov, S.N. Mazgarov, A.M, et al, New process of petroleum and gascondensate refining from low-molecular mercaptans, GigienaTrudaiProfessional'nyeZabolevaniya, 12,1996, 11-12.
8. Arledge.K.W, Brienza. A.R, et al,Petroleum oil desulfurization process, United State patent 3,1975,919,402.
9. Chen. B, Haung. C, et al , Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids, Energy Fuels, 46,2004,111-150.
10. Zannikos.F,Lois.E, et al, Desulfurization of petroleum fractions oxidation and solvent extraction, Fuel Processing Technology, 42 (1),1995, 35-45.
11. Shiraishi .Y, Tachibana.K, et al, Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41,2002, 4362-4375.
12. Dehkordi.,Sobati. M.A,et al, Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated Kerosene, Fuel Processing Tochnology, 90,2009,435-445.



13. ASTM D4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry