



مروری بر مهم‌ترین چالش‌های فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی برای حذف گوگرد در سوخت‌های فسیلی

امیر بهروزی فر *

مسئول پروژه، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 97/5/14 پذیرش: 97/10/20

چکیده

استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی محیط‌زیست را با نرخ فزاینده‌ای آلوده می‌کند. علاوه بر انتشار دی‌اکسیدکربن، احتراق سوخت‌های فسیلی منجر به تولید اکسیدهای گوگرد می‌شود که در محیط‌زیست موجب اسیدی شدن باران، خاک، آلودگی آب‌ها و باعث تشدید بیماری‌های قلبی و تنفسی در انسان می‌شود. علاوه بر این، حضور ترکیبات گوگردی در فرایندهای پالایش نیز نامطلوب است زیرا باعث غیرفعال شدن کاتالیست‌ها، خوردگی تجهیزات، تشکیل رسوب و... می‌شود. به منظور کاهش اثرات زیان‌بار این آلاینده‌ها، در بسیاری از کشورها مقررات زیست‌محیطی سخت‌گیرانه‌ای برای کاهش میزان گوگرد در فراورده‌های نفتی وضع شده است. گوگردزدایی هیدروژنی رایج‌ترین فرایندی است که در پالایشگاه‌ها برای کاهش مقدار گوگرد استفاده می‌شود. این فناوری گوگرد موجود در ترکیبات آلی را در دما و فشار زیاد توسط هیدروژن و در حضور کاتالیست به سولفید هیدروژن تبدیل می‌کند. با این وجود، گوگردزدایی هیدروژنی با چالش‌هایی مواجه است که در این مقاله به بررسی مهم‌ترین آن‌ها پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی، گوگردزدایی هیدروژنی، سوخت فسیلی، انتشار آلاینده، محیط‌زیست

* info@behrouzifar.com

1- مقدمه

پیش از وضع استانداردهای سخت‌گیرانه برای میزان گوگرد، امتزاج سوخت‌های با میزان گوگرد کم با سوخت‌های حاوی مقادیر زیاد گوگرد، یکی از راه‌های متداول برای رسیدن به اهداف فنی محسوب می‌گردید [1]. اگرچه قوانین و مقررات جدید، میزان مجاز گوگرد در سوخت‌های فسیلی را به مقادیر بسیار کم محدود می‌کنند، که از نقطه نظر زیست‌محیطی بسیار مطلوب است، ولی رسیدن به این سطح تعیین‌شده به چالشی عظیم از نظر عملیاتی و اقتصادی برای صنایع پالایشگاهی تبدیل شده است [2, 3]. برای مثال در ایالات متحده، آژانس حفاظت از محیط‌زیست برنامه‌هایی برای کنترل میزان گوگرد در سوخت‌های بنزین و گازوئیل تدوین کرده است [4]. سه راهکار برای برآورده کردن الزامات این استانداردها وجود دارد:

1. **پس‌فرآوری²**: هیدروفرآوری یا فرآوری به سایر روش‌ها برای تمام یا بخشی از نفتای واحد شکست کاتالیستی بستر سیال (FCC3)، هیدروفرآوری نفت سفید، میان‌تقطیر مستقیم، میان‌تقطیر تولید شده در واحد کک‌سازی، و محصولات گردشی سنگین واحد FCC.
2. **پیش‌فرآوری⁴**: هیدروفرآوری خوراک واحد FCC به منظور کاهش محتوای گوگرد، نیتروژن و فلزات، هیدروفینیشینگ تمام یا بخشی از نفتای واحد FCC، هیدروفرآوری نفت سفید، میان‌تقطیر مستقیم، میان‌تقطیر تولید شده در واحد کک‌سازی، و محصولات گردشی سنگین واحد FCC.
3. **شکست هیدروژنی تبدیل جزئی⁵**: شکست هیدروژنی جزئی خوراک واحد FCC به منظور کاهش محتوای گوگرد، نیتروژن و فلزات و نیز تولید نفتا و میان‌تقطیر با میزان گوگرد کم، هیدروفرآوری نفت سفید، میان‌تقطیر مستقیم، میان‌تقطیر تولید شده در واحد کک‌سازی، و محصولات گردشی سنگین واحد FCC.

با استفاده از هیدروفرآوری تبدیل جزئی، نیازی به فرآوری نفتای تولید شده در واحد FCC وجود نخواهد داشت. فرایندهای پس‌فرآوری به تنهایی برای برآورده کردن الزامات استانداردهای زیست‌محیطی کافی هستند و نیز مستلزم هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کم‌تری نسبت به سایر روش‌ها می‌باشند.

روش‌های گوناگونی برای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی توسعه یافته‌اند و یا در حال توسعه می‌باشند. در میان روش‌های گوگردزدایی، گوگردزدایی هیدروژنی رایج‌ترین فناوری است و در بیش‌تر پالایشگاه‌ها به منظور حذف گوگرد از جریان‌های محصول میانی و نهایی مورد استفاده واقع می‌گیرد. با این وجود، شیمی فرایند پیچیده است و نیز در صورتی که اقدامات پیشگیرانه مقتضی صورت نپذیرد، ممکن است فعالیت کاتالیست کاهش یابد [5-7]. علاوه بر این، گوگردزدایی هیدروژنی دارای معایب دیگری نظیر مصرف انرژی زیاد، هزینه زیاد احداث واحد و عملیات فرآیند و عدم کارایی مناسب برای حذف گوگرد از ترکیبات ارگانوسولفور مقاوم می‌باشد. از همین رو، تحقیقات اخیر بر روی بهبود فرایندها و کاتالیست‌های گوگردزدایی

² Post-treatment

³ Fluid catalytic cracking

⁴ Pre-treatment

⁵ Partial conversion hydrocracking



هیدروژنی و نیز توسعه فناوری‌های جایگزین تمرکز یافته است [8, 9]. در این مقاله مهم‌ترین چالش‌های فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی برای حذف گوگرد از سوخت‌های فسیلی به صورت اجمالی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

2- روش‌های گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی

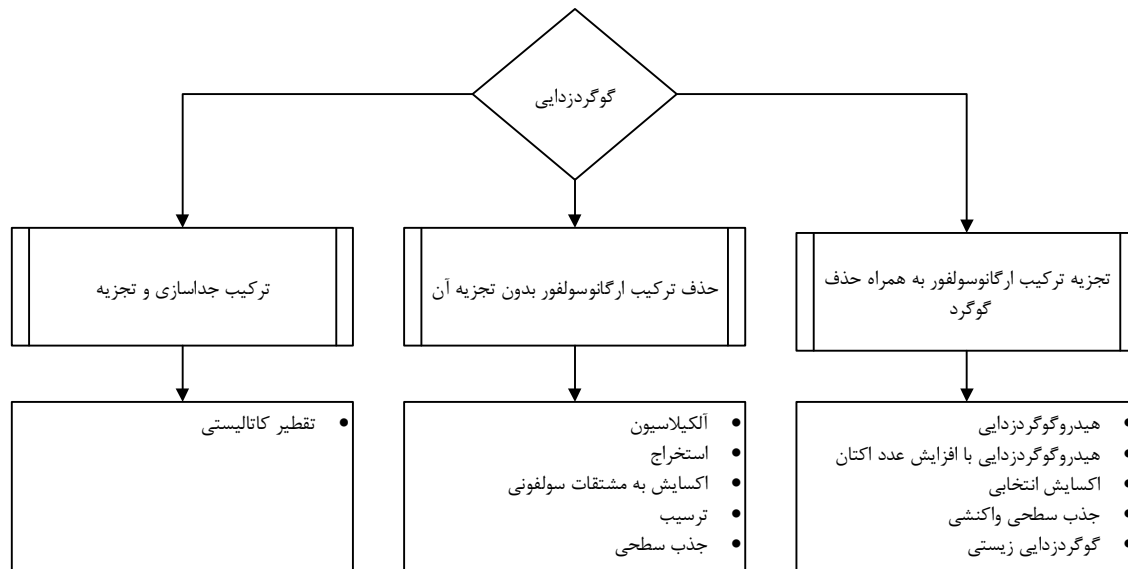
روش‌های گوناگونی برای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی گزارش شده است [9-15]. در حال حاضر در میان این روش‌ها، گوگردزدایی هیدروژنی از اهمیت بیش‌تری برخوردار است. روش‌های گوگردزدایی توسط استخراج، جذب سطحی انتخابی، گوگردزدایی اکسایشی و گوگردزدایی زیستی پتانسیل مناسبی برای حذف ترکیبات گوگردی و تبدیل شدن به جایگزینی برای فناوری گوگردزدایی هیدروژنی در صنایع پالایشگاهی از خود نشان داده‌اند [8]. با این وجود در حال حاضر هیچ یک از آن‌ها به صورت صنعتی برای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.

فرایند رایج گوگردزدایی که به صورت گسترده برای نفت خام و مشتقات نفتی (به ویژه نفتا، نفت سفید و گازوئیل) مورد استفاده واقع می‌شود، فناوری گوگردزدایی هیدروژنی است. این فناوری گوگرد موجود در ترکیبات آلی را در دمای زیاد ($290 - 455^{\circ}\text{C}$) و فشار زیاد (10 – 210 bar) توسط گاز هیدروژن و در حضور کاتالیست‌های فلزی (نظیر $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ یا $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$) به سولفید هیدروژن و سایر سولفیدهای معدنی تبدیل می‌کند. گاز سولفید هیدروژن تولید شده سپس توسط هوا و در حضور کاتالیست به گوگرد عنصری اکسید می‌شود [9]. امروزه پالایشگاه‌های نفت خام در سراسر دنیا به این فرایند بسیار دشوار و هزینه‌بر برای فرآورش روزانه حدود 20 میلیون بشکه نفت خام نیاز دارند [16]. اگرچه گوگردزدایی هیدروژنی به سادگی می‌تواند گوگردهای معدنی یا ترکیبات گوگرددار آلی ساده را حذف نماید، اما کارایی این روش برای حذف گوگرد از ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیک هتروسیکلیک (نظیر دی بنزوتیوفن و مشتقات آن) چندان مناسب نیست [17-19]. برای رسیدن به میزان گوگرد کم (کم‌تر از 15 قسمت در میلیون)، دما و فشار زیاد مورد نیاز است. فرایندهایی که هیدروژن مصرف نمی‌کنند، نظیر گوگردزدایی زیستی و اکسایش شیمیایی، در دما و فشار کم‌تری عمل می‌کنند. توسط این فرایندها می‌توان گوگرد را در ابتدای فرایند از نفت خام، قبل از تفکیک و تبدیل شدن به سوخت‌ها، حذف کرد. همچنین، می‌توان گوگرد را از آن دسته از جریان‌های پالایشگاهی که با یکدیگر مخلوط می‌شوند و محصولات سوختی را تولید می‌کنند، نیز حذف کرد.

یک روش عمومی برای دسته‌بندی روش‌های گوگردزدایی وجود ندارد. این فرایندها را می‌توان بر حسب ماهیت نهایی ترکیبات ارگانوسولفور در طی گوگردزدایی، نقش هیدروژن و یا ماهیت فرایند مورد استفاده (شیمیایی و یا فیزیکی) دسته‌بندی کرد. همان‌طور که در شکل 1 [20] نشان داده شده است، بر اساس روشی که ترکیبات ارگانوسولفور تبدیل می‌شوند، فرایندهای گوگردزدایی را می‌توان به سه گروه تقسیم‌بندی کرد:

- فرایندهایی که در آن‌ها ترکیبات ارگانوسولفور تجزیه می‌شوند.

- فرایندهایی که در آن‌ها ترکیبات ارگانوسولفور بدون تجزیه شدن جدا می‌شوند.
- فرایندهایی که در آن‌ها ترکیبات ارگانوسولفور ابتدا جدا شده و سپس تجزیه می‌شوند.



شکل 1 - طبقه‌بندی فرایندهای گوگردزدایی بر حسب روش تبدیل ترکیبات اورگانوسولفور [20]

هنگامی که ترکیبات ارگانوسولفور تجزیه می‌شوند، محصولات گوگردی گازی یا جامد تشکیل می‌شوند و بخش هیدروکربنی، بازیابی شده و در جریان‌های پالایشگاهی باقی می‌ماند. مثال بارز این دسته فرایندها فناوری گوگردزدایی هیدروژنی می‌باشد. در سایر فرایندها، ترکیبات ارگانوسولفور از جریان‌های پالایشگاهی جدا می‌شوند. برخی از فرایندهای این گروه، ابتدا ترکیبات ارگانوسولفور را به ترکیبات دیگری که جداسازی آن‌ها ساده‌تر است تبدیل می‌کنند. هنگامی که جریان‌های گوگردزدایی شدند، ممکن است برخی از ترکیبات مطلوب نیز از دست بروند و در نهایت دفع ترکیبات ارگانوسولفور باقیمانده کماکان یک معضل است. در سومین دسته از فرایندهای گوگردزدایی، ترکیبات ارگانوسولفور از جریان‌های جدا می‌شوند و به صورت همزمان در یک راکتور تجزیه می‌شوند. این فرایندهای ترکیبی، که پایه و اساس بسیاری از فناوری‌هایی که برای کاربردهای صنعتی ارایه شده‌اند می‌باشند، ممکن است پتانسیل بسیار مناسبی برای تولید سوخت‌های با گوگرد بسیار کم داشته باشند. گوگردزدایی توسط تقطیر کاتالیستی نمونه‌ای از این دسته فرایندها است. همچنین می‌توان فرایندهای گوگردزدایی را بر حسب نقش هیدروژن در حذف گوگرد به دو دسته زیر تقسیم‌بندی کرد: (۱) فناوری‌های بر پایه گوگردزدایی هیدروژنی و (۲) فناوری‌های مستقل از روش گوگردزدایی هیدروژنی.

در فناوری‌های بر پایه گوگردزدایی هیدروژنی، هیدروژن به منظور تجزیه ترکیبات اورگانوسولفور و حذف گوگرد از جریان‌های پالایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ در حالی که در فناوری‌های مستقل از روش گوگردزدایی هیدروژنی، نیازی به مصرف هیدروژن نمی‌باشد. فرایندهای پالایشگاهی هیدروفرآوری که به منظور رساندن خواص محصولات به مقادیر مورد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرند را نیز می‌توان جزء فناوری‌های بر پایه گوگردزدایی هیدروژنی در نظر گرفت. این دو دسته تا حدی با یکدیگر همپوشانی دارند.



عملاً بیش تر فرایندهای حذف گوگرد، به جز اکسایش انتخابی، بر پایه گوگردزدایی هیدروژنی هستند. در مقابل، اغلب فرایندهای جداسازی ترکیبات اورگانوسولفور، فناوری‌های مستقل از گوگردزدایی هیدروژنی هستند.

در نهایت، فرایندهای گوگردزدایی را می‌توان بر حسب ماهیت فیزیکی/شیمیایی فرایند مورد استفاده برای حذف گوگرد دسته‌بندی نمود. توسعه یافته‌ترین و تجاری‌ترین فناوری‌ها آن‌هایی هستند که ترکیبات ارگانوسولفور را به صورت کاتالیستی تبدیل می‌کنند و گوگرد را حذف می‌نمایند. این فرایندهای تبدیل کاتالیستی شامل فناوری‌های زیر می‌باشند:

- هیدروفرآوری مرسوم
 - هیدروفرآوری با کاتالیست‌ها و یا طراحی راکتور بهبود یافته
 - ترکیب هیدروفرآوری با برخی فرایندهای شیمیایی اضافی به منظور حفظ کیفیت سوخت‌ها
- ویژگی اصلی فناوری‌های نوع دوم استفاده از فرایندهای فیزیکی/شیمیایی، که از نظر ماهیت با هیدروفرآوری کاتالیستی متفاوت هستند، به منظور جداسازی و یا تبدیل ترکیبات ارگانوسولفور از جریان‌های پالایشگاهی است. این فناوری‌ها شامل یک مرحله تقطیر کلیدی، آلکیلاسیون، اکسایش، استخراج، جذب سطحی، یا ترکیبی از این فرایندها است؛ اگرچه معمولاً اکسایش و پس از آن استخراج فرایند رایج‌تری است [21-23].

3- گوگردزدایی هیدروژنی

واکنش‌پذیری ترکیبات ارگانوسولفور بسیار وابسته به ساختار آن‌ها و محل قرارگیری اتم گوگرد می‌باشد. برش‌های نفت خام با نقطه جوش کم عمدتاً شامل ترکیبات ارگانوسولفور آلیفاتیک نظیر مرکاپتان‌ها، سولفیدها و دی‌سولفیدها هستند. آن‌ها در یک فرایند هیدروفرآوری مرسوم بسیار فعال هستند و به سادگی از سوخت حذف می‌شوند. برای برش‌های نفت خام با نقطه جوش بیش‌تر، نظیر نفتای سنگین مستقیم، گازوئیل و نفتای سبک واحد FCC، ترکیبات گوگردی عمدتاً شامل حلقه‌های تیوفنی هستند. این ترکیبات شامل مشتقات تیوفن و بنزوتیوفن می‌باشند. در فرایند هیدروفرآوری، ترکیبات حاوی حلقه تیوفنی نسبت به مرکاپتان‌ها و سولفیدها سخت‌تر تبدیل می‌شوند. سنگین‌ترین برش‌هایی که به استخرهای بنزین و گازوئیل افزوده می‌شوند (نظیر نفتای سنگین واحد FCC، نفتای واحد کک‌سازی، گازوئیل واحد FCC و گازوئیل واحد کک‌سازی)، عمدتاً شامل مشتقات آلکیل-بنزوتیوفن، مشتقات دی‌بنزوتیوفن و ترکیبات ارگانوسولفور چند حلقه‌ای می‌باشند؛ که این ترکیبات کم‌ترین واکنش‌پذیری را در واکنش‌های گوگردزدایی هیدروژنی دارند.

همان‌طور که گفته شد، در حال حاضر رایج‌ترین فرایندی که به منظور کاهش میزان گوگرد در برش‌های نفتی (عمدتاً محصولات میان تقطیر و گازوئیل) در صنایع پالایش نفت خام مورد استفاده قرار می‌گیرد، فناوری گوگردزدایی هیدروژنی (HDS⁶) است. در این فرآیند، فرآورده‌های نفتی در دماها و فشارهای زیاد و

⁶ Hydrodesulfurization

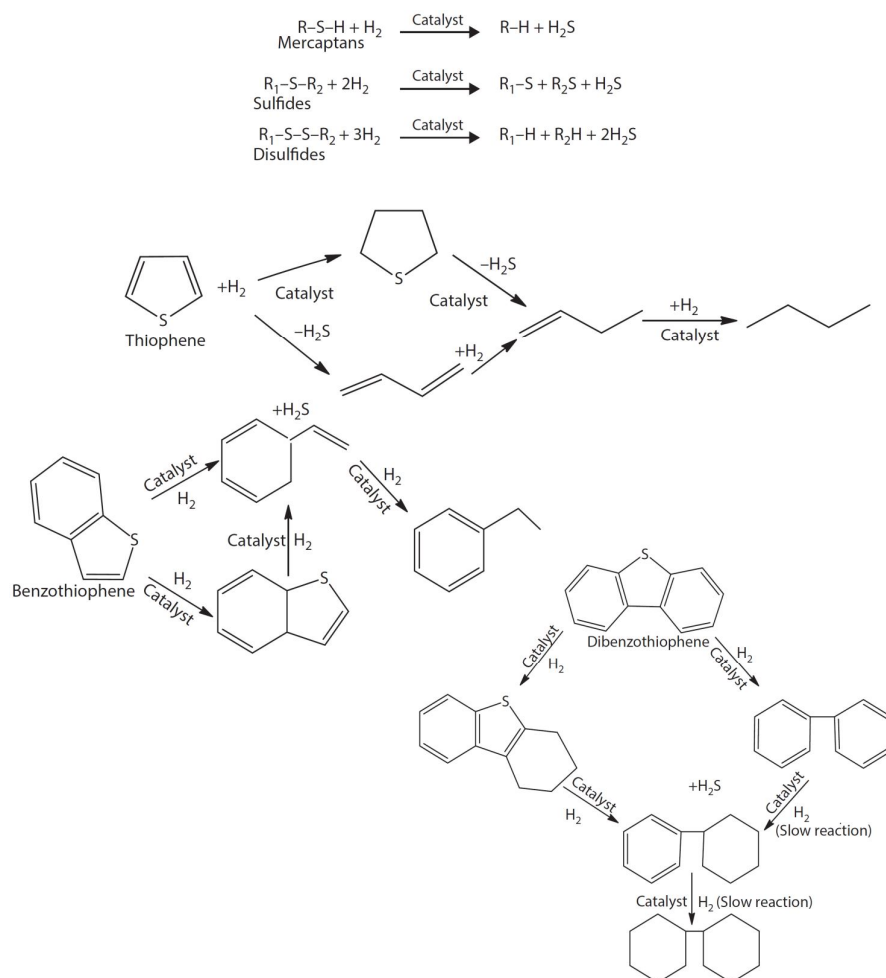
در حضور کاتالیست $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ یا $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و هیدروژن، حرارت داده می‌شوند. اتم گوگرد در ترکیب حاوی آن در حضور گاز هیدروژن و بر روی سطح کاتالیست به گاز سولفید هیدروژن احیا می‌گردد. سپس سولفید هیدروژن توسط جریان هوا و در حضور کاتالیست به گوگرد عنصری اکسید می‌گردد. بسته به نوع برش هیدروکربنی و میزان گوگردزدایی، گوگردزدایی هیدروژنی ممکن است در دمای $200 - 455^\circ\text{C}$ و در فشار $10 - 210 \text{ bar}$ انجام شود [16]. برای رسیدن به غلظت‌های کم گوگرد (کم‌تر از 15 قسمت در میلیون) در جریان محصول تولیدی، دماها و فشارهای بیش‌تری ممکن است مورد نیاز باشد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، محصولات این فرآیند عبارتند از فرآورده‌های نفتی با محتوای گوگرد کم و سولفید هیدروژن که با استفاده از فرآیند کلاز⁷ بازیافت شده و به گوگرد عنصری و هیدروژن تبدیل می‌شود [24-26]. همان‌طور که در شکل 2 [9, 10, 17] نشان داده شده است، در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی، واکنش‌های تبدیل ترکیبات ارگانوسولفور مختلف (از جمله مرکاپتان‌ها، سولفیدها، دی‌سولفیدها، مشتقات تیوفن، مشتقات بنزوتیوفن، مشتقات دی‌بنزوتیوفن و ...) به محصولات هیدروکربنی و گاز سولفید هیدروژن انجام می‌شوند.

همان‌طور که در شکل 3 [17] مشاهده می‌شود، در پالایشگاه‌های امروزی واحدهای گوگردزدایی متعددی برای کاهش میزان گوگرد در برش‌های مختلف نفتی طراحی و ساخته می‌گردند. شایان ذکر است که یکی از دلایل اصلی وجود واحدهای مختلف گوگردزدایی در یک پالایشگاه، حضور ترکیبات گوگردی متفاوت در هر یک از برش‌های نفتی است که به نیاز داشتن به شرایط عملیاتی متفاوت برای حذف گوگرد از برش‌های مختلف منجر می‌گردد.

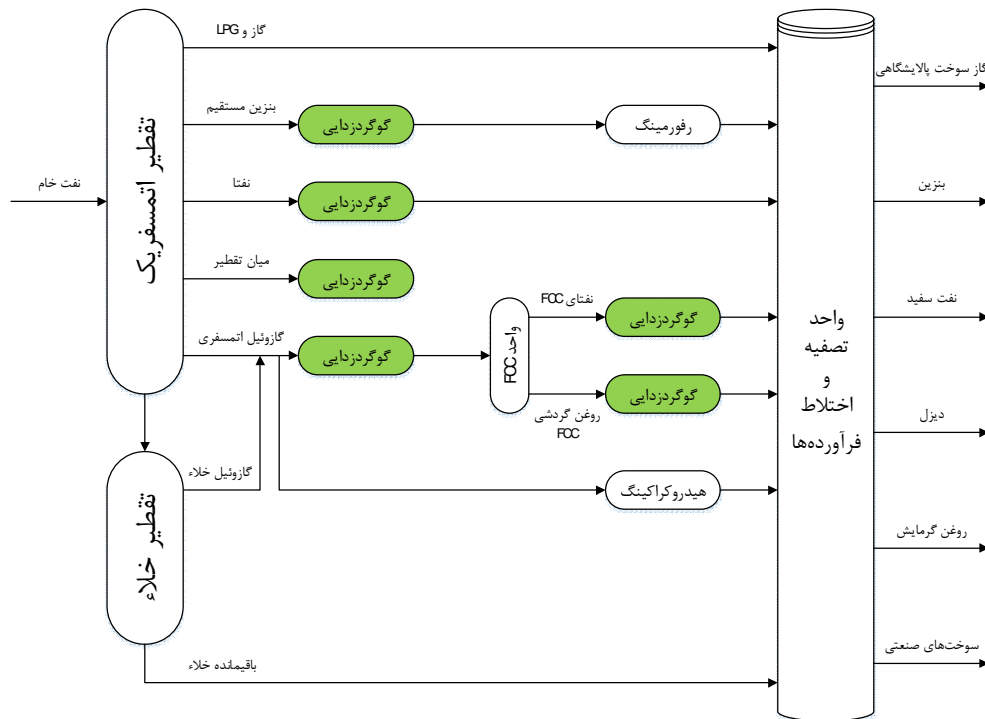
4- مشکلات فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

ترکیبات آلی گوگرددار موجود در نفت‌های خام و فرآورده‌های نفتی را می‌توان به چهار گروه مرکاپتان‌ها، سولفیدها، دی‌سولفیدها و تیوفن‌ها [27] تقسیم‌بندی کرد. علاوه بر این، نفت‌های خام می‌توانند حاوی گوگرد معدنی مانند گوگرد عنصری و سولفیدها نیز باشند [28, 29]. شکل 4 [30] توزیع نسبی ترکیبات گوگردی در برش‌های مختلف یک نمونه نفت خام با محتوای گوگرد 1/2٪ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش محدوده جوش برش نفتی، از میزان ترکیبات مرکاپتانی و سولفیدی کاسته می‌شود و میزان ترکیبات گوگردی حلقوی افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که علاوه بر تغییر آرایش ترکیبات گوگردی، محتوای گوگرد نیز تابعی از محدوده جوش برش نفتی است. به عنوان مثال برای نفت خامی که توزیع ترکیبات گوگردی آن در شکل 4 [30] نشان داده شده است، محتوای گوگرد برش‌های نفتا، نفت سفید، گازوئیل اتمسفریک، گازوئیل خلاء و باقیمانده خلاء به ترتیب برابر 0/02، 0/2، 0/9، 1/8 و 2/9 درصد وزنی می‌باشد [30].

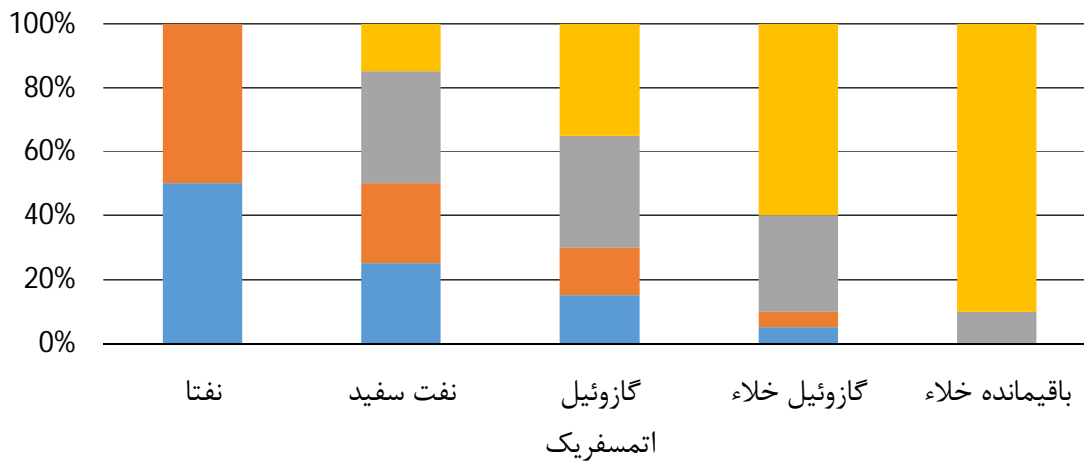
⁷ Claus



شکل 2 - ترکیبات ارگانوسولفور رایج در سوخت‌های فسیلی و مسیر واکنش هیدروفرآوری آن‌ها [9, 10, 17]



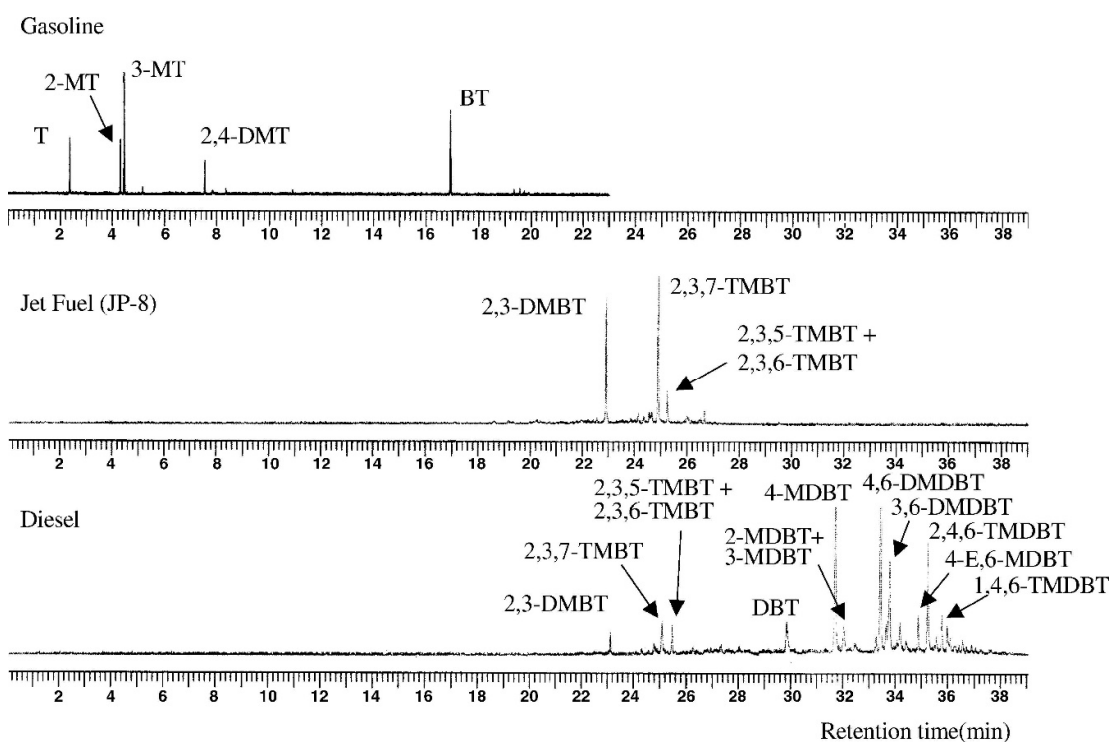
شکل 3 - موقعیت واحدهای گوگردزدایی در یک پالایشگاه نفت خام [17]



شکل 4 - توزیع ترکیبات گوگردی در یک نمونه نفت خام محتوی 1/2٪ گوگرد. (سایر ترکیبات گوگردی نشان داده شده شامل بنزوتیوفن ها، دی بنزوتیوفن ها و ... می باشند). [30]

با افزایش محدوده جوش یک برش نفتی، علاوه بر تغییر در محتوی گوگرد و نوع ترکیبات گوگردی از نظر گروه های عاملی، ترکیبات گوگردی متعلق به یک گروه مشخص نیز تغییر می کنند. به عنوان مثال در شکل 5 [31] نتایج آنالیز کروماتوگرافی سه نمونه برش نفتی (بنزین، سوخت جت و دیزل) به منظور شناسایی

ترکیبات گوگردی حلقوی (تیوفن‌ها، بنزوتیوفن‌ها و دی بنزوتیوفن‌ها) موجود در هر برش، نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، با سنگین‌تر شدن برش نفتی (افزایش محدوده جوش آن)، ترکیبات گوگردی موجود در آن پیچیده‌تر و جرم مولکولی آن‌ها بیش‌تر می‌شود و از همین رو شرایط عملیاتی مورد نیاز برای حذف ترکیبات گوگردی سخت‌تر می‌گردد. جدول 1 [11] محدوده پارامترهای فرایندی برای گوگردزایی از برش‌های مختلف نفتی را نشان می‌دهد.



شکل 5 - کروماتوگرام‌های GC-FPD⁸ برای بنزین، سوخت جت و دیزل به منظور شناسایی ترکیبات گوگردی [31]

⁸ Gas Chromatography – Flame Photometric Detector

جدول 1 - محدوده پارامترهای فرایندی برای گوگردزدایی از برش‌های مختلف نفتی [11]

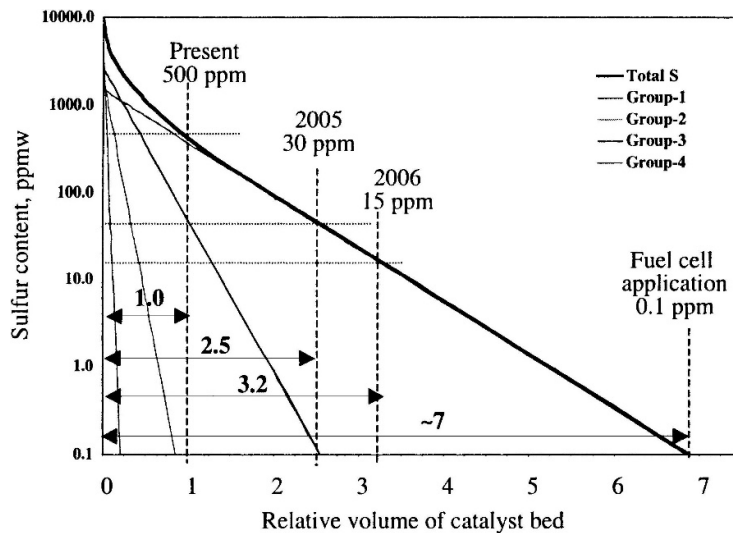
برش	محدوده دمای جوش برش نفتی (°C)	دمای عملیاتی راکتور (°C)	فشار جزئی هیدروژن (bar)	نسبت هیدروژن به خوراک (Sm ³ /m ³)	سرعت فضایی خوراک (LHSV ⁹)	مدت زمان نیاز به احیا کاتالیست (ماه)
نفتا	70 – 170	300 – 370	7 – 31	45 – 267	5 – 8	36 – 48
نفت سفید	160 – 240	330 – 370	10 – 34	89 – 267	4 – 6	36 – 48
گازوئیل	240 – 350	340 – 400	10 – 48	178 – 356	2 – 6	36 – 48
گازوئیل خلاء	350 – 650	360 – 400	31 – 55	178 – 712	1 – 3	36 – 48
ته ماند	650 <	370 – 450	52 – 155	267 – 1781	0/5 – 2	12 – 24

رسیدن به سوخت‌های با مقدار گوگرد بسیار کم نیازمند انجام فرایند گوگردزدایی شدید (UDDS¹⁰) جریان خوراک است [۳۲]. انتقال از فرایند گوگردزدایی معمولی به گوگردزدایی شدید به لحاظ فرایندی بسیار پیچیده است. شاخصه‌های بسیاری از قبیل کاتالیست‌ها، پارامترهای فرایندی، کیفیت و منبع خوراک، واکنش‌پذیری ترکیبات گوگردی، اثر بازدارنده سولفید هیدروژن، حضور ترکیبات نیتروژن دار و ... تاثیر بسزایی بر میزان گوگردزدایی دارد [۱۷، ۳۳-۳۵]. به عنوان مثال همان‌طور که در شکل ۶ [۳۴] مشاهده می‌شود، حجم بستر مورد نیاز برای کاهش میزان گوگرد از ۵۰۰ تا ۳۰ قسمت در میلیون در حدود ۱/۵ برابر حجم مورد نیاز برای کاهش میزان گوگرد از ۱۰،۰۰۰ تا ۵۰۰ قسمت در میلیون است و به صورت کلی می‌توان گفت که حجم مورد نیاز بستر تابع نمایی از میزان گوگرد در محصول خروجی است.

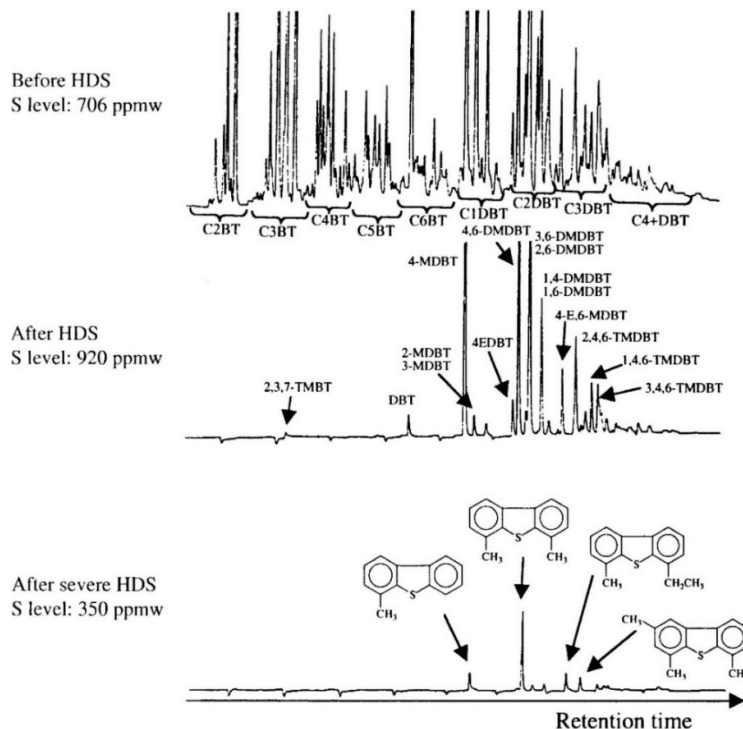
برخی از ترکیبات آلی گوگردی که دارای زنجیره‌های آلکیلی در موقعیت‌های ۴ و ۶ نزدیک اتم گوگرد در مولکول بنزوتیوفن هستند (مانند ۴ و ۶ دی متیل بنزوتیوفن) در شرایط معمول گوگردزدایی به روش‌های متداول به سختی حذف می‌شوند [۵، ۳۶]. با بزرگ‌تر شدن مولکول‌های حاوی اتم گوگرد و وجود استخلاف‌های آلکیلی بیش‌تر در مجاورت اتم گوگرد، ممانعت فضایی بیش‌تر و در نتیجه واکنش‌پذیری کم‌تر می‌گردد. در شکل ۷ [۳۴] اثر پیشرفت واکنش گوگردزدایی بر نوع ترکیبات گوگردی حذف شده از یک نمونه گازوئیل نشان داده شده است. در این تحقیق، میزان گوگرد در خوراک و محصول نهایی به ترتیب ۷۰۶۰ و ۳۵۰ قسمت در میلیون بوده است. ترکیباتی که در نهایت در نمونه گازوئیلی باقیمانده‌اند، حلقه‌های دی بنزوتیوفنی هستند که دارای گروه‌های آلکیلی در مجاورت اتم گوگرد می‌باشند.

⁹ Liquid hourly space velocity

¹⁰ Ultradeep desulfurization



شکل 6 - حجم نسبی بستر کاتالیستی مورد نیاز برای گوگردزدایی با درجات مختلف از یک خوراک فرضی حاوی یک درصد وزنی گوگرد [34]



شکل 7 - واکنش پذیری ترکیبات گوگردی موجود در یک نمونه گازوئیل در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی [34] در جدول 2 [37] واکنش پذیری ترکیبات گوگردی مختلف در حضور کاتالیست کبالت-مولبدن بر پایه آلومینا آورده شده است. در بخش اول این جدول، اثر بزرگ شدن مولکول حاوی گوگرد و در بخش دوم اثر حضور استخلاف متیل بر ثابت شدت واکنش آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد، واکنش پذیری دی بنزوتیوفن نسبت به تیوفن در حدود 23 برابر کم‌تر و نیز واکنش پذیری 4 و 6-دی متیل دی بنزوتیوفن

(که دارای دو استخلاف متیلی در مجاورت اتم گوگرد می باشد) نسبت به دی بنزوتیوفن در حدود 15 برابر کم تر است.

جدول 2 - واکنش پذیری ترکیبات گوگردی مختلف در حضور کاتالیست کبالت-مولبدن بر پایه آلومینا [37]

شرایط واکنش	ماده	ثابت فرضی شدت واکنش مرتبه اول (cm ³ /mg catalyst)
راکتور ناپیوسته	تیوفن	1380
دمای 300 °C	بنزوتیوفن	811
فشار 71 atm	دی بنزوتیوفن	61/1
	دی بنزوتیوفن	73/8
	2و8-دی متیل دی بنزوتیوفن	67/2
راکتور پیوسته	3و7-دی متیل دی بنزوتیوفن	35/3
دمای 300 °C	4-متیل دی بنزوتیوفن	6/64
فشار 102 atm	4و6-دی متیل دی بنزوتیوفن	4/92

از این رو به منظور رسیدن به سوخت هایی با مقدار گوگرد بسیار کم، فرایندها و راکتورهای گوگردزدایی مرسوم در حال بهینه سازی و بازسازی هستند [25, 38]. به عنوان مثال، تغییراتی که شرکت های صاحب دانش فنی فناوری های گوگردزدایی به منظور کاهش میزان گوگرد در سوخت دیزل از 500 تا 30 قسمت در میلیون در فرایندهای موجود انجام داده اند، در جدول 3 [39] آورده شده است.

جدول 3 - اصلاحات انجام شده توسط شرکت های صاحب دانش فنی در فرایندهای گوگردزدایی از دیزل به منظور کاهش میزان گوگرد از 500 تا 30 قسمت در میلیون [39]

پارامتر	شرایط کنونی	UOP	IFP	Akzo	Criterion	Topsoe
سرعت فضایی (LHSV)	2	1/5	1/45	1/08	0/5	1
نصب برج شستشو با محلول آمین	خیر	بله	بله	بله	بله	بله
خلوص هیدروژن گردشی (% mole)	75	90	91/3	75	75	75
نسبت هیدروژن گردشی (scf/bbl)	1000	1900	3649	1000	1600	1160
روش بارگذاری کاتالیست	غیر متراکم	متراکم	غیر متراکم	غیر متراکم	غیر متراکم	غیر متراکم

همان طور که مشاهده می شود، به منظور رسیدن به محصول با میزان گوگرد کم تر، شرایط فرایندها سخت تر



شده است. به عنوان مثال، تمام شرکت‌ها از سرعت فضایی کم‌تر (که معادل زمان اقامت بیش‌تر و در نتیجه حجم راکتور بیش‌تر است) استفاده کرده‌اند. همچنین برخی از شرکت‌ها از جریان هیدروژن خالص‌تر و یا از نسبت جریان هیدروژن به خوراک بیش‌تر بهره برده‌اند. علاوه بر این تمامی شرکت‌ها به منظور کاهش میزان گاز سولفید هیدروژن در جریان هیدروژن گردشی، در واحد گوگردزایی یک برج شستشوی گاز ترش با محلول آمین نصب کرده‌اند.

در مجموع می‌توان گفت میزان سرمایه‌گذاری ثابت و مصرف سرویس‌های جانبی (نظیر سوخت، الکتریسیته و ...) مورد نیاز برای کاهش بیش‌تر میزان گوگرد و رسیدن به محدوده استانداردهای زیست‌محیطی، با افزایش چشمگیری همراه است. به عنوان نمونه، در تحقیقی که در سال 2004 توسط آژانس محافظت از محیط زیست ایالات متحده انجام شده است [40]، مقایسه‌ای میان دو واحد گوگردزایی از گازوئیل به منظور تولید محصولاتی با میزان گوگرد 500 و 15 قسمت در میلیون، از نظر میزان سرمایه‌گذاری مورد نیاز، هزینه کاتالیست مصرفی و میزان مصرف هیدروژن، الکتریسیته و سوخت انجام شده است که نتایج آن به صورت خلاصه در جدول 4 [40] آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد میزان سرمایه‌گذاری ثابت بیش از دو برابر، هزینه کاتالیست مصرفی بیش از 2/5 برابر، میزان مصرف هیدروژن بیش از 1/5 برابر و میزان مصرف الکتریسیته در حدود سه برابر افزایش یافته است.

جدول 4 - میزان سرمایه‌گذاری و مصرف سرویس‌های جانبی در یک واحد گوگردزایی از گازوئیل به ظرفیت ۲۵,۰۰۰ بشکه در روز برای تولید محصولاتی با میزان گوگرد 500 و 15 قسمت در میلیون [40]

پارامتر	500 قسمت در میلیون	15 قسمت در میلیون	نسبت تغییرات
سرمایه‌گذاری ثابت (\$/BPSD) ¹¹	600 – 840	1280 – 1720	2/0 – 2/1
هزینه کاتالیست (\$/BPSD)	0/1 – 0/3	0/3 – 0/8	2/7 – 3/0
مصرف هیدروژن (scf/bbl)	144 – 725	240 – 1100	1/5 – 1/7
مصرف الکتریسیته (kWh/bbl)	0/2 – 0/4	0/6 – 1/2	3/0
مصرف سوخت (BTU/bbl)	8770 – 8410	8880 – 8160	0/9 – 1/1

مشکل دیگری که پالایشگاه‌ها با آن مواجه هستند، افزایش میزان تقاضای سوخت با مقدار گوگرد بسیار کم است. از طرفی کیفیت نفت خام و فراورده‌های قابل دسترس آن در پالایشگاه‌ها در حال افت است، چرا که بیش‌تر مخازن نفتی قابل برداشت به نیمه عمر خود نزدیک شده‌اند و نفت سنگین استخراج شده از آن‌ها حاوی مقادیر گوگرد زیادی است [41]. در طول سالیان اخیر، ذخایر نفت خام معمولی رو به اتمام گذاشته و مخازن نفتی غیر معمول مانند نفت سنگین، نفت بسیار سنگین و ماسه‌های نفتی و قیری که بیش از 70٪

¹¹ barrels per stream day

منابع نفت جهان را تشکیل می‌دهند، اهمیت بیش‌تری پیدا کرده‌اند [42, 43]. با افزایش قیمت جهانی نفت، تولید نفت خام از منابع غیر معمول مانند ماسه‌های نفتی از نظر اقتصادی جذابیت بیش‌تری پیدا کرده است [42]. با این وجود، این منابع نفتی غیرمعمول، حاوی مقادیر نسبتاً زیاد آلاینده‌های خاص نظیر گوگرد، نیتروژن، نیکل و وانادیم می‌باشند [44]. به عنوان مثال، محتوای گوگرد ماسه‌های قیری مخزن آتاباسکا در حدود 4/86٪ وزنی گزارش شده است [45]. بنابراین پالایشگاه‌ها ناچار به تولید سوخت با کیفیت و با مقدار گوگرد بسیار کم از خوراک اولیه نامرغوب و با مقدار گوگرد زیاد هستند. به عنوان مثال، میزان متوسط گوگرد در نفت‌های خام پالایش شده در پالایشگاه‌های ایالات متحده بر حسب درصد وزنی در سال‌های 1981، 1991 و 2001 به ترتیب 0/89٪، 1/13٪ و 1/42٪ بوده است [33] و در نتیجه به طور متوسط در هر ده سال میزان گوگرد در نفت خام حدود 26٪ افزایش یافته است.

اگرچه غلظت مشتقات بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن توسط فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد [46] و این فرایند برای مدت زمانی طولانی به صورت صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است، اما این فرایند دارای مشکلاتی است که به منظور بهبود آن بایستی بر آن‌ها غلبه شود. عمده‌ترین مشکلات فرایند گوگردزدایی هیدروژنی در ادامه و نیز در جدول 5 جمع‌بندی شده‌اند.

❖ گوگردزدایی هیدروژنی خوراک گازوئیل با هدف رسیدن به محصول با میزان گوگرد کم (یا بسیار کم)، نیازمند راکتوری با حجم زیاد، زمان فرآوری طولانی مدت، و مصرف هیدروژن و انرژی زیاد می‌باشد.

❖ برای حذف ترکیبات گوگردی سخت، گوگردزدایی هیدروژنی نیازمند دماهای بیش‌تر، فشارهای جزیی هیدروژن بیش‌تر، زمان اقامت طولانی‌تر می‌باشد که منجر به تحمیل هزینه‌های زیاد (به دلیل نیاز به راکتور و تجهیزات مقاوم در برابر دما و فشار زیاد) می‌گردد [47].

❖ کاربرد شرایط دشوار به منظور گوگردزدایی از ترکیبات ارگانوسولفور سخت منجر به رسوب کردن کک کربنی بر روی سطح کاتالیست می‌شود.

❖ قرار دادن برش‌های نفت خام در معرض شرایط دشوار، به ویژه دمای بیش‌تر از 360 °C، منجر به فعال شدن واکنش‌های شکست مولکولی شده [9, 10] که محصولات این واکنش‌ها منجر به کاهش کیفیت محصول فرآوری شده می‌شود.

❖ فرایندهای گوگردزدایی هیدروژنی عمیق (که در آن‌ها نیاز است که ترکیبات گوگردی با فعالیت کم‌تر نیز تبدیل شوند) نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری زیاد برای تجهیزات و نیز هزینه‌های عملیاتی زیاد می‌باشند.

❖ گاز سولفید هیدروژن تولید شده در اثر واکنش‌های گوگردزدایی کاتالیست‌های این فرایند را مسموم می‌کند و در نتیجه از عمر مفید آن‌ها می‌کاهد.

❖ گوگردزدایی عمیق تحت تاثیر ترکیبات موجود در مخلوط واکنشی (نظیر ترکیبات هترو-ارگانیک و هیدروکربن‌های آروماتیکی چند حلقه‌ای) است [48].

❖ برای واحدهای قدیمی، که کارایی چندانی برای تولید محصولاتی که الزامات زیست‌محیطی جدید



- حداکثر میزان گوگرد سوخت‌های فسیلی را برآورده نمایند ندارند، احداث تأسیسات گوگردزدایی هیدروژنی جدید و بار مالی زیاد هزینه‌های سرمایه‌گذاری، اجتناب ناپذیر است.
- ❖ گوگردزدایی هیدروژنی، ترکیبات گوگردی پارافینی نظیر مشتقات مرکاپتانی، مشتقات سولفیدی و مشتقات دی‌سولفیدی را به خوبی حذف می‌کند، اما برخی ترکیبات گوگرددار آروماتیکی نظیر مشتقات دی‌بنزوتیوفنی که در موقعیت 4 یا 4 و 6 دارای استخلاف هستند و نیز ترکیبات گوگرددار آروماتیکی چند حلقه‌ای، نسبت به گوگردزدایی هیدروژنی مقاوم می‌باشند و پس از فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به صورت کامل از محصول حذف نمی‌شوند [49, 46].
- ❖ وجود اتمسفر هیدروژنی در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی منجر به هیدروژناسیون مشتقات اولفینی و کاهش ارزش کالریک سوخت می‌شود. برای افزایش ارزش کالریک، جریان گوگردزدایی هیدروژنی شده به واحد FCC فرستاده می‌شود که منجر به افزایش هزینه‌های فرآوری می‌گردد [50, 51].
- ❖ اگر چه گوگردزدایی هیدروژنی روش مقرون به صرفه‌ای برای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی می‌باشد، اما هزینه حذف ترکیبات گوگردی مقاوم توسط این روش زیاد است. به عنوان مثال، پیش‌بینی شده است که هزینه کاهش میزان گوگرد از 200 تا 50 قسمت در میلیون چهار برابر بیش‌تر از هزینه کاهش گوگرد از 500 تا 200 قسمت در میلیون می‌باشد [52].

جدول 5 - مهم‌ترین مشکلات فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی

مشکلات هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی	مشکلات فرآیندی
i. میزان سرمایه‌گذاری ثابت زیاد به دلیل الف) تعدد تجهیزات مورد نیاز به ویژه راکتور، کوره و کمپرسور؛ ب) ضخامت زیاد برخی تجهیزات به دلیل فشار و دمای عملیاتی زیاد؛ پ) جنس‌های گران قیمت برای برخی تجهیزات به دلیل وجود شرایط خوردگی زیاد ناشی از حضور سولفید هیدروژن.	i. اشباع شدن هیدروکربن‌های با ارزش (به ویژه الفین‌های موجود در برش نفتا) که می‌تواند منجر به اتلاف اکتان (در مورد تولید بنزین) شود [33].
ii. مصرف انرژی زیاد به دلیل دما و فشار عملیاتی زیاد به ویژه در پمپ خوراک، کوره‌های گرم‌کننده خوراک، کمپرسورهای گاز گردشی و ...	ii. ترکیب شدن گاز سولفید هیدروژن تولید شده با ترکیبات اولفینی و تشکیل شدن ترکیبات مرکاپتانی [53].
iii. هزینه‌های مواد اولیه زیاد شامل کاتالیست، هیدروژن، محلول آمین، DMDS برای فعال‌سازی کاتالیست، محلول سود سوز آور و گاز آمونیاک در طی فرآیند احیای کاتالیست، ترکیبات بازدارنده خوردگی، تشکیل کف و تشکیل رسوب و ...	iii. شکست حرارتی هیدروکربن‌های با ارزش در دماهای عملیاتی زیاد فرآیند [54].
	iv. غیر فعال شدن کاتالیست به دلیل ترسیب کک و فلزات بر روی آن و نیاز به احیا و یا تعویض کاتالیست [6, 55].

5- جمع‌بندی

سوخت‌های فسیلی (نظیر بنزین، سوخت جت و گازوئیل) به دلیل چگالی انرژی زیاد، سادگی ذخیره‌سازی و جابجایی و وجود شبکه گسترده توزیع، گزینه بسیار مناسبی برای استفاده در صنعت حمل و نقل می‌باشند. با این وجود، میزان گوگرد موجود در آن‌ها بایستی ناچیز باشد تا هم منجر به غیر فعال شدن کاتالیست‌ها پالایشگاهی نشوند و هم الزامات زیست‌محیطی بین‌المللی را برآورده سازند [۵۶]. با توجه به موارد بیان شده، کاهش میزان گوگرد سوخت‌های فسیلی به کم‌تر از ۱ قسمت در میلیون که برای سوخت‌های آینده ضروری خواهد بود، از نظر فنی و اقتصادی چالش بزرگی برای جامعه تحقیقاتی و صنعتی ایجاد کرده است. اخیراً صنایع پالایشی پیشرفت چشمگیری در توسعه کاتالیست‌های فعال‌تر و فرایندهای اقتصادی‌تر برای حذف گوگرد از سوخت‌های بنزین و گازوئیل داشته‌اند [۵۷-۶۰]. با این وجود، اگر چه این فرآیند کیفیت گازوئیل را با افزایش عدد ستان بهبود می‌بخشد، اما کیفیت بنزین به واسطه کاهش عدد اکتان کاهش می‌یابد [۱۷، ۳۴]. به منظور برآورده ساختن الزامات زیست‌محیطی بین‌المللی برای تولید سوخت‌های بسیار پاک، سرمایه‌گذاری اضافی برای رسیدن به محصولات با میزان گوگرد تقریباً صفر، مورد نیاز است؛ زیرا فرآیند گوگردزدایی عمیق نیازمند دماها و فشارهای زیاد، مصرف انرژی زیاد و استفاده از کاتالیست‌های با فعالیت زیاد می‌باشد، که منجر به افزایش هزینه‌های ثابت و عملیاتی و نیز افزایش انتشار دی‌اکسید کربن می‌شود [۶۱]. در نتیجه، صنایع پالایشی به دنبال راهکارهای جایگزین برای فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی هستند.



منابع

- [1] MathPro Inc. (2011) 'An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel', International Council on Clean Transportation (ICCT), Bethesda, MD.
- [2] D. Largeteau, J. Ross, M. Laborde and L. Wisdom (2012) 'Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: Part 1', Petroleum Technology Quarterly (PTQ)
- [3] D. Largeteau, J. Ross, M. Laborde and L. Wisdom (2012) 'Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: Part 2', Petroleum Technology Quarterly (PTQ)
- [4] M. Lappinen and T. Higgins (2013) 'Review of EPA proposed Tier 3 motor gasoline refinery cost model', Hart Energy: Research and Consulting, McLean, VA.
- [5] B.C. Gates and H. Topsøe (1997) 'Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: Challenges, opportunities, and the importance of 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene', Polyhedron, 16, 3213–3217.
- [6] E. Furimsky and F.E. Massoth (1999) 'Deactivation of hydroprocessing catalysts', Catalysis Today, 52, 381–495.
- [7] S. Inoue, T. Takatsaku, Y. Wada, S. Hirohama and T. Ushida (2000) 'Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel', Fuel, 79, 843–849.
- [8] J.G. Speight (2011) The Refinery of the Future, Gulf Professional Publishing, Oxford, UK.
- [9] J.G. Speight (2014) The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [10] J.G. Speight (2000) The Desulfurization of Heavy Oils and Residua, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, NY.
- [11] J.G. Speight and B. Ozum (2001) Petroleum Refining Processes, CRC Press, New York, NY.
- [12] S. Parkash (2003) Refining Processes Handbook, Gulf Professional Publishing, Amsterdam, Netherland.
- [13] C.S. Hsu and P.R. Robinson (2006) Practical Advances in Petroleum Processing, Springer ScienceBusiness Media, Inc., New York, NY.
- [14] J. Ancheyta and J.G. Speight (2007) Hydroprocessing Heavy Oils and Residua, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [15] J.H. Gary, G.E. Handwerk and M.J. Kaiser (2007) Petroleum Refining: Technology and Economics, Fifth Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [16] N. Gupta, P.K. Roychoudhury and J.K. Deb (2005) 'Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges', Applied Microbiology and Biotechnology, 66, 356–366.
- [17] I.V. Babich and J.A. Moulijn (2003) 'Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review', Fuel, 82, 607–631.
- [18] I. Bustos-Jaimes, G. Amador, G. Castorena and S. Le Borgne (2003) 'Genotypic characterization of sulfur-oxidative desulfurizing bacterial strains isolated from mexican refineries', Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 58, 521–526.
- [19] E. Franchi, F. Rodriguez, L. Serbolisca and F. De Ferra (2003) 'Vector development, isolation of new promoters and enhancement of the catalytic activity of the Dsz enzyme complex in Rhodococcus sp. strains', Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 58, 515–520.
- [20] N.S. El-Gendy and J.G. Speight (2016) Handbook of Refinery Desulfurization, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, FL.
- [21] P.S. Tam, J.R. Kittrell and J.W. Eldridge (1990) 'Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield', Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 321–324.

- [22] F. Zannikos, E. Lois and S. Stournas (1995) 'Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction', *Fuel Processing Technology*, 42, 35-45.
- [23] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai and T. Kabe (2000) 'Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction', *Energy & Fuels*, 14, 1232-1239.
- [24] S.C. Schuman and H. Shalit (1971) 'Hydrodesulfurization', *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 4, 245-318.
- [25] G.C.A. Schuit and B.C. Gates (1973) 'Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization', *AIChE Journal*, 19, 417-438.
- [26] P. Grange (1980) 'Catalytic hydrodesulfurization', *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 21, 135-181.
- [27] H.T. Rall, C.J. Thompson, H.J. Coleman and R.L. Hopkins (1972) 'Sulfur compounds in crude oil', United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C.
- [28] B.H. Eccleston, M. Morrison and H.M. Smith (1952) 'Elemental sulfur in crude oil', *Analytical Chemistry*, 24, 1745-1748.
- [29] W.L. Orr (1978) 'Sulfur in heavy oils, oil sands and oil shales', in: O.P. Strausz and E.M. Lown, *Oil Sand and Oil Shale Chemistry*, Verlag Chemie, New York, NY.
- [30] R. Javadli and A. de Klerk (2012) 'Desulfurization of heavy oil', *Applied Petrochemical Research*, 1, 3-19.
- [31] X. Ma, L. Sun and C. Song (2002) 'A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications', *Catalysis Today*, 77, 107-116.
- [32] A. Stanislaus, A. Marafi and M.S. Rana (2010) 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production', *Catalysis Today*, 153, 1-68.
- [33] C. Song (2003) 'An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel', *Catalysis Today*, 86, 211-263.
- [34] C. Song and X. Ma (2003) 'New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization', *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 207-238.
- [35] C. Song and X. Ma (2004) 'Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process', *International Journal of Green Energy*, 1, 167-191.
- [36] S.K. Bej, S.K. Maity and U.T. Turaga (2004) 'Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies', *Energy & Fuels*, 18, 1227-1237.
- [37] M.J. Girgis and B.C. Gates (1991) 'Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 2021-2058.
- [38] M.I. Ahmad, N. Zhang and M. Jobson (2011) 'Integrated design of diesel hydrotreating processes', *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1025-1036.
- [39] Y. Mukai, T. Hisamitsu and Y. Mizutani (2001) 'Survey of petroleum refining technology for high-quality (ultra-low sulfur content) diesel fuel', Petroleum Energy Center, Tokyo, Japan.
- [40] Office of Transportation and Air Quality (2004) 'Final regulatory analysis: Control of emissions from nonroad diesel engines', U.S. Environmental Protection Agency, United States.
- [41] D. Allan and P.E. Davis (2007) 'Refining review—A look behind the fence', *Oilfield Review*, 19, 14-21.
- [42] J.J. Conti, P.D. Holtberg, J.R. Diefenderfer, A.C. LaRose, J.T. Turnure and L.D. Westfall (2016) 'Annual energy outlook 2016 with projections to 2040', U.S. Energy Information Administration (EIA), Washington, DC.
- [43] H. Alboudwarej, J. Felix, S. Taylor, R. Badry, C. Bremner, B. Brough, C. Skeates, A. Baker, D. Palmer, K. Pattison, M. Beshry, P. Krawchuk, G. Brown, R. Calvo, J.A.C. Triana,



- R. Hathcock, K. Koerner, T. Hughes, D. Kundu, J.L. de Cárdenas and C. West (2006) 'Highlighting heavy oil', *Oilfield Review*, 18, 34–53.
- [44] Jr. M. Carrales and R.W. Martin (1975) 'Sulfur content of crude oils', United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C.
- [45] J.W. Bungler, K.P. Thomas and S.M. Dorrence (1979) 'Compound types and properties of Utah and Athabasca tar sand bitumens', *Fuel*, 58, 183–195.
- [46] D. Monticello (1998) 'Riding the fossil fuel biodesulfurization wave', *Chemtech*, 28, 38–45.
- [47] W.D. McHale (1981) 'Process for removing sulfur from petroleum oils', United States Patent 4,283,270.
- [48] M. Egorova (2003) 'Study of aspects of deep hydrodesulfurization by means of model reactions', Doctor of Technical Sciences, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, Switzerland.
- [49] X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida (1994) 'Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 218–222.
- [50] A.J. Hernández-Maldonado and R.T. Yang (2004) 'Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged cu(i)-y zeolites', *Journal of the American Chemical Society*, 126, 992–993.
- [51] A.J. Hernández-Maldonado and R.T. Yang (2004) 'New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation', *AIChE Journal*, 50, 791–801.
- [52] R.M. Atlas, D.J. Boron, W.R. Deever, A.R. Johnson, B.L. McFarland and J.A. Meyer (2001) 'Method for removing organic sulfur from heterocyclic sulfur-containing organic compounds', United States Statutory Invention Registration H1986 H.
- [53] W.R. Gilbert (2014) 'Formation of thiophenic species in FCC gasoline from H₂S generating sulfur sources in FCC conditions', *Fuel*, 121, 65–71.
- [54] T. Sutikno (1999) 'Optimal HDS for lower-sulfur gasoline depends on several factors', *Oil & Gas Journal*, 97, 55–59.
- [55] J. Ancheyta (2016) *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [56] P.J. de Wild, R.G. Nyqvist, F.A. de Bruijn and E.R. Stobbe (2006) 'Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications', *Journal of Power Sources*, 159, 995–1004.
- [57] C. De La Paz Zavala and J.E.R. Rodríguez (2004) 'Practical applications of a process simulator of middle distillates hydrodesulfurization', *Petroleum Science and Technology*, 22, 61–71.
- [58] M. Egorova and R. Prins (2004) 'Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine', *Journal of Catalysis*, 221, 11–19.
- [59] H. Okada, N. Nomura, T. Nakahara and K. Maruhashia (2002) 'Analyses of substrate specificity of the desulfurizing bacterium *Mycobacterium* sp. G3', *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 93, 228–233.
- [60] H. Okada, N. Nomura, T. Nakahara and K. Maruhashia (2002) 'Analysis of dibenzothiophene metabolic pathway in *Mycobacterium* strain G3', *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 93, 491–497.
- [61] G. Castorena, C. Suárez, I. Valdez, G. Amador, L. Fernández and S. Le Borgne (2002) 'Sulfur-selective desulfurization of dibenzothiophene and diesel oil by newly isolated *Rhodococcus* sp. strains', *FEMS Microbiology Letters*, 215, 157–161.