

# بررسی اثر کشش سطحی بین دو فاز در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت

محمد رضا جلالی و محمد امین ثباتی\*

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

تاریخ دریافت: ۹۶/۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۸

## چکیده

گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت یکی از روش‌های جدید است که در سال‌های اخیر به منظور حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های مختلف نفتی مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند، ترکیبات گوگردی ابتدا در یک سیستم اکسیداسیون مناسب در حضور امواج مافوق صوت اکسید می‌شوند. در مرحله بعد ترکیبات گوگردی اکسید شده به کمک یک حلال مناسب استخراج می‌گردند. در این مطالعه، برای اولین بار اثر کشش سطحی بین دو فاز آبی و آلی در روش گوگردزدایی اکسایشی از سوخت دیزل به کمک امواج مافوق صوت در سیستم اکسیداسیون فرمیک اسید- آب اکسیژنه مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا از سه نوع عامل کاهش‌دهنده کشش بین سطحی آنیونی، کاتیونی و غیریونی بهره گرفته شد. نتایج نشان داد که به هنگام استفاده از سورفکتانت‌های سدیم دودسیل سولفات به عنوان ماده فعال سطحی آنیونی و ستیل تری متیل آمونیوم پرومید به عنوان ماده فعال سطحی کاتیونی میزان بازدهی گوگردزدایی بعد از اکسایش و استخراج با حلال به ترتیب برابر ۸۲/۶۵ و ۸۳/۱٪ می‌باشد. این در حالی است که در غیاب سورفکتانت میزان بازدهی گوگردزدایی برابر ۸۱/۶۱٪ بعد از اکسایش و استخراج در شرایط مشابه خواهد بود. همچنین حضور سورفکتانت Span-60 میزان بازدهی گوگردزدایی را بعد از مرحله استخراج به ۷۸/۶۵٪ کاهش داد در حالی که میزان حذف ترکیبات گوگردی صرفاً در مرحله اکسایش در حضور سورفکتانت Span-60 در مقایسه با عدم حضور آن، حدود ۳٪ افزایش یافت. افزودن مواد فعال سطحی می‌تواند از طریق کاهش کشش سطحی دو فاز آبی و هیدروکربنی موجب بهبود عملکرد مرحله اکسایش و از طرفی باعث ایجاد اختلال در عملکرد استخراج در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت گردد.

کلمات کلیدی: کشش بین سطحی، گوگردزدایی اکسایشی، امواج مافوق صوت، استخراج، دیزل.

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی  
sobati@iust.ac.ir  
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2732.2260)

## مقدمه

ترکیبات گوگردی و یا به‌طور خاص ترکیبات آلی گوگردار یکی از ترکیبات مهم موجود در نفت و مشتقات آن به شمار می‌آیند به‌طوری‌که بعد از کربن و هیدروژن، گوگرد سومین ترکیب فراوان موجود در نفت است و میزان گوگرد کلی نفت خام بسته به نوع منبع آن بین ۰/۰۳ تا بعضاً حدود ۷/۸۹٪ وزنی متغیر است [۱]. ترکیبات آلی گوگردار به سه دسته عمده تیول‌ها<sup>۱</sup>، سولفیدها<sup>۲</sup> و تیوفن‌ها<sup>۳</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. در برش‌های میان تقطیر نظیر دیزل، ترکیبات آلی گوگردی عمدتاً به‌صورت مشتقات حلقوی سولفید، مشتقات بنزوتیوفن و مشتقات دی‌بنزوتیوفن یافت می‌شوند [۲]. وجود این نوع ترکیبات در سوخت‌های فسیلی یکی از منابع بزرگ آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌آیند که می‌تواند باعث بروز مشکلاتی از قبیل خوردگی در موتورهای احتراق، مسمومیت سیستم‌های مختلف کاتالیستی و تولید گازهای اکسیدگوگرد (SO<sub>x</sub>) گردد و سلامت عمومی را به مخاطره بیاندازد [۳]. در همین راستا به منظور کاهش اثرات زیان‌بار این آلاینده‌ها، قوانین و مقررات زیست محیطی در بسیاری از کشورهای جهان برای کاهش میزان گوگرد فرآورده‌های نفتی خصوصاً دیزل و تبدیل آن‌ها به فرآورده‌های با مقدار گوگرد بسیار پایین وضع شده است. برای این منظور روش‌های مختلفی برای گوگردزدایی از نفت خام و سیالات هیدروکربنی پالایش شده پیشنهاد گردیده است.

گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) معمول‌ترین روش برای کاهش گوگرد از نفت خام و مشتقات آن در صنعت نفت به‌شمار می‌آید که در آن گوگردزدایی به‌روش شیمیایی و با استفاده از هیدروژن صورت می‌گیرد. این کار از طریق برهم‌کنش ترکیبات گوگردی در نفت خام و یا برش نفتی با هیدروژن در حضور یک کاتالیست صورت می‌گیرد و در نهایت گوگرد موجود به‌صورت سولفید هیدروژن جدا می‌گردد.

کاتالیست‌های مورد مصرف شامل کاتالیست‌های فلزی همچون کبالت، مولیبدن، نیکل و تنگستن بر پایه آلومینا هستند که معمولاً همراه با کاتالیست مولیبدن بر پایه آلومینا، کبالت یا نیکل نیز به‌عنوان کاتالیست برای بهبود بخشیدن به عملیات کاتالیستی به آن افزوده می‌شود [۴]. فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی با ترکیبات گوگردی آلیفاتیک سازگارتر است به عبارت دیگر ترکیبات آلیفاتیک به‌وسیله این روش می‌تواند تقریباً به‌طور کامل از سوخت حذف شود. این در حالی است که گوگرد موجود در حلقه‌های تیوفنی سخت‌تر حذف می‌گردد؛ دانسیته الکترونی و محدودیت فضایی که به‌وسیله گروه‌های جانشینی اطراف اتم‌های گوگرد در این ترکیبات آلی گوگردار ایجاد می‌شود، دلیل دشواری گوگردزدایی هیدروژنی در حذف این نوع ترکیبات حلقوی بیان می‌شود. از طرفی این ترکیبات آلی گوگردی مقاوم به فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی بخش عمده ترکیبات گوگردار برش‌های نفتی نظیر دیزل را تشکیل می‌دهند. لذا دستیابی به سوخت با میزان گوگرد پایین با به‌کارگیری از این روش، مستلزم استفاده بیشتر از هیدروژن گران قیمت و همچنین افزایش دما و فشار عملیاتی (تا ۴۰۰°C و ۱۰۰ atm) می‌باشد. بدین ترتیب تخمین زده می‌شود که بهبود فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی نیازمند صرف هزینه بیشتر جهت تامین شرایط مناسب بدین‌منظور می‌باشد [۵ و ۶]. از این‌رو روش‌های جدید و متنوعی نظیر اکسایش الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> [۷]، استخراج توسط مایعات یونی<sup>۵</sup> [۸]، گوگردزدایی اکسایشی<sup>۶</sup> [۹] گوگردزدایی جذبی<sup>۷</sup> [۱۰] و گوگردزدایی بیولوژیکی<sup>۸</sup> [۱۱] جهت حذف ترکیبات گوگردی از سیالات هیدروکربنی به‌عنوان

1. Thiols
2. Sulfides
3. Thiophenes
4. Electrochemical Oxidation
5. Extraction with Ionic Liquids
6. Oxidative Desulfurization (ODS)
7. Selective Adsorption
8. Bioticsulfurization

این سیستم اکسیداسیون صورت گرفته است. با این وجود، زمان لازم برای انجام واکنش در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به دلیل ماهیت دوفازی سیستم اکسایش (فاز آبی و فاز هیدروکربنی) به هنگام استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسیدکننده، نسبتاً زیاد می‌باشد که آن را می‌توان یکی از معایب فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به‌شمار آورد [۱۵].

به‌همین دلیل در سال‌های اخیر، استفاده از امواج مافوق صوت به منظور افزایش نرخ و کاهش زمان واکنش در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مورد توجه قرار گرفته است. به‌کارگیری امواج مافوق صوت در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی سبب ایجاد پدیده حفره‌زایی و در نهایت منجر به ایجاد اثرات فیزیکی و شیمیایی در سیستم واکنشی می‌شود. اثرات فیزیکی ناشی از تشکیل امولسیون شدید در محیط واکنش است که نهایتاً باعث افزایش انتقال جرم بین دوفاز می‌گردد و اثرات شیمیایی ناشی از فروپاشی حباب‌هاست که منجر به تولید رادیکال‌های آزاد و در نهایت افزایش سرعت واکنش می‌شود. مطالعات صورت گرفته در این زمینه موید آن است که شرایط انجام آزمایش برای برش‌های هیدروکربنی مختلف متفاوت می‌باشد، لذا شاهد استفاده از سیستم‌های مختلف اکسیداسیون در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت هستیم [۱۶].

بسیاری از فرآیندهای صنعتی شامل فازهای مختلفی است که به‌طور هم‌زمان در یک واحد حضور دارند که لزوم مطالعه پدیده‌های سطحی را ایجاد می‌کند. یکی از خواص سطحی فیزیکی مهم سیالات کشش بین سطحی می‌باشد که بر انتقال جرم، انتقال حرارت و تشکیل حباب‌های کائیتاسیونی اثر می‌گذارد. کشش بین‌سطحی که بین سیستم‌های هیدروکربنی و آبی وجود دارد خاصیت مهمی در صنایع نفتی به‌شمار می‌آید.

روشی جایگزین و یا مکمل فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی ارائه گردیده است. در میان روش‌های فوق از آنجایی که ترکیبات گوگردی مقاوم در روش گوگردزدایی هیدروژنی، به آسانی طی فرآیند اکسیداسیون تبدیل می‌شوند، فرآیند گوگردزدایی اکسایشی قابلیت زیادی دارد تا به‌عنوان یک فرآیند تکمیلی برای فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی، در تولید فرآورده‌های نفتی عاری از گوگرد به‌کار گرفته شود [۹].

گوگردزدایی اکسایشی (ODS) به‌عنوان یک فناوری نسبتاً جدید جهت گوگردزدایی کامل نفت سبک در نظر گرفته شده است. این فرآیند شامل دو مرحله الف) اکسایش ترکیبات گوگردی و ب) جداسازی ترکیبات اکسیدشده می‌باشد؛ به‌گونه‌ای که ترکیبات حاوی گوگرد به‌وسیله اکسیدکننده‌های انتخابی، به ترکیبات اکسید شده‌ای تبدیل می‌شوند که به‌دلیل افزایش قطبیت نسبیشان ترجیحاً می‌توانند از نفت سبک استخراج گردند. از میان اکسیدکننده‌های مختلف می‌توان به سیستم‌های هیدروژن پراکسید/اسیدهای آلی [۱۱]، هیدروژن پراکسید/اسیدهای غیرآلی [۱۲]، هیدروپراکسیدهای آلی [۱۳]، آنیون سوپراکسید [۱۴] و غیره اشاره کرد. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های این فرآیند نسبت به روش‌های دیگر، شرایط عملیاتی ملایم نظیر فشار (۰/۱-۰/۲ MPa) و درجه حرارت پایین (۳۱۳ تا ۳۷۳ K) در واکنش می‌باشد ضمن اینکه در این فرآیند از هیدروژن گران قیمت استفاده نمی‌شود. در میان تمام سیستم‌های اکسیداسیونی که در بالا به آن اشاره شد سیستم هیدروژن پراکسید/اسیدهای آلی (فرمیک اسید یا استیک اسید) به‌دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالا، انتخاب‌پذیری ترکیبات گوگردی و با توجه به محصولات جانبی بی‌ضرر آن و همچنین در دسترس بودن مواد اولیه، بیشترین کاربرد را در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی داشته است. لذا در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی

هم‌زن به منظور اختلاط در بخش استخراج استفاده می‌گردد.

به منظور تعیین میزان کلی گوگرد موجود در سوخت، از یک دستگاه آنالیز گوگرد (Rigaku NEX QC PLUS, USA) بهره گرفته شده است. عملکرد این دستگاه مطابق با استاندارد ASTM-D 4294 و بهره‌گیری از اشعه ایکس به منظور تشخیص میزان گوگرد کلی موجود در نمونه و مناسب برای سوخت‌هایی با میزان گوگرد<sup>۲</sup> ppmw ۲۵ تا ۵ w / %، با دقت ppmw ۱۰ ± می‌باشد. جهت اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی دو فاز هیدروکربنی و آبی از دستگاه Kruss TENSIO METER به روش استاندارد Wilhelmy در دمای °C ۲۶ ± ۱ و در رطوبت ۵ ± ۲۵٪ بهره گرفته شده است.

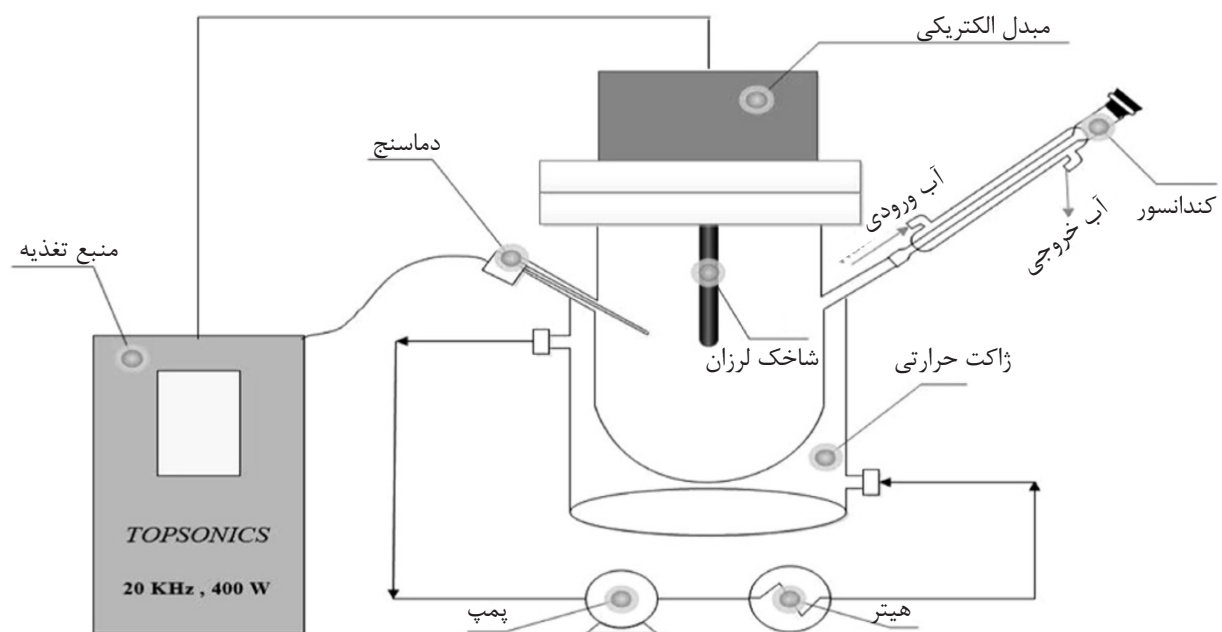
#### مواد آزمایشگاهی

نمونه سوختی مورد مطالعه، گازوئیل با میزان کلی گوگرد ppmw ۱۵۵۰ می‌باشد که مشخصات کلی آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

از آنجایی که تاثیر کشش بین‌سطحی دو فاز آبی و هیدروکربنی بر روی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت<sup>۱</sup> (UAOD) تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، از این رو در این مطالعه قصد داریم اثر کشش سطحی بین دو فاز را در فرآیند UAOD منحصراً مورد بررسی قرار دهیم.

#### دستگاه‌ها و لوازم آزمایشگاهی

در این مقاله، از یک سیستم شاخک لرزان مافوق صوت (شرکت پژوهش نصیر) ساخت کشور ایران، مجهز به یک شاخک لرزان از جنس تیتانیوم به قطر و طول ۱۴ mm × ۱۲۰، تحت فرکانس ثابت ۲۰ kHz و توان متغیر ۰ تا ۴۰۰ W جهت تابش امواج فراصوت به سیستم واکنشی استفاده شده است. آزمایش‌ها درون راکتور شیشه‌ای سه دهنه مجهز به یک ژاکت حرارتی به منظور کنترل دمای واکنش و در حجم ۸۰ cm<sup>۳</sup> انجام می‌گیرد (شکل ۱). از سایر تجهیزات نظیر دماسنج جهت اندازه‌گیری دمای واکنش، گرم‌کن جهت بالا بردن دمای سوخت، کندانسور جهت میعان بخارات احتمالی و



شکل ۱ تجهیزات فرآیند گوگردزدایی به کمک امواج مافوق صوت

1. Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization (UAOD)
2. Part Per Million Weight

جدول ۱ مشخصات کلی گازوئیل به‌عنوان خوراک

مشخصات	مقدار	روش آزمون
دانسیته در ۱۵ °C (kg/m <sup>3</sup> )	۸۲۷	ASTM D4052
ویسکوزیته در ۴۰ °C (cSt)	۳/۱	ASTM D445
مقدار کلی گوگرد (ppmw)	۱۵۵۰	ASTM D4294
نقطه اشتعال (°C)	۶۲	ASTM D93
میزان آب (اندازه گیری به روش کارل فیشر) (ppm)	۳۸	ASTM D6304 - IEC 60814
شاخص ستان	۵۸/۰۲	ASTM D976
محدوده تقطیر (°C)		ASTM D86
نقطه جوش اولیه (I.B.P)	۱۶۸	
%۱۰	۱۹۸/۵	
%۲۰	۲۲۱	
%۳۰	۲۴۵	
%۴۰	۲۶۴/۵	
%۵۰	۲۸۱/۵	
%۶۰	۲۹۶/۵	
%۷۰	۳۱۳	
%۸۰	۳۲۷	
%۹۰	۳۴۷	
%۹۵	۳۶۰	
نقطه جوش پایانی (F.B.P)	۳۷۵	

۱۵۵۰ ppmw گوگرد وارد راکتور می‌گردد و با استفاده از گرم‌کن تا دمای ۵۰ °C حرارت داده می‌شود؛ پس از رسیدن سوخت به دمای مورد نظر، هیدروژن پراکسید و فرمیک اسید طبق نسبت مولی هیدروژن پراکسید به گوگرد برابر با ۲۷/۵ و نسبت مولی اسید فرمیک به گوگرد برابر با ۷۰ به راکتور اضافه می‌گردند. همچنین مواد فعال سطحی با نسبت جرمی سوخت به سورفکتانت برابر با ۳۲۰ به مخلوط واکنش اضافه گشته و به مدت ۱۰ min تحت تابش امواج مافوق صوت با فرکانس ثابت ۲۰ kHz و توان حجمی ۵ W/mL قرار می‌گیرد.

هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی) و فرمیک اسید (۹۸-٪۱۰۰ وزنی) به‌عنوان عوامل اکسیدکننده تهیه شده از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان، استونیتریل<sup>۲</sup> به‌عنوان حلال استخراج‌کننده، تهیه شده از شرکت داکسان<sup>۳</sup> کره جنوبی، موادی هستند که در طول انجام آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین از سورفکتانت‌های سدیم دو دسیل سولفات (SDS)<sup>۴</sup>، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)<sup>۵</sup> و Span-60 هر کدام به‌عنوان یک عضو شاخص از خانواده عوامل کاهش دهنده کشش بین‌سطحی آنیونی، کاتیونی و غیریونی، در آزمایش‌ها استفاده شده است.

1. Merck
2. Acetonitrile
3. Duksan
4. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)
5. Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)

### شرح انجام آزمایش

در هر آزمایش، ۷۲ cc از سوخت گازوئیل حاوی

(SDS) به عنوان ماده فعال سطحی آنیونی، سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به عنوان ماده فعال سطحی کاتیونی و سورفکتانت Span-60 به عنوان ماده فعال سطحی غیر یونی جهت کاهش کشش بین سطحی دوفاز در محیط واکنش به سیستم اضافه شد.

لازم به ذکر است که شرایط عملیاتی مناسب برای فرآیند UAOD در عدم حضور سورفکتانت بر روی سوخت مورد استفاده در این تحقیق در مطالعه پیشین [۱۷] مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه از آنجایی که هدف، ارزیابی تاثیر کشش بین سطحی دو فاز آبی و فاز هیدروکربنی می باشد شرایط عملیاتی آزمایش به گونه ای طراحی شده است که با تغییر متغیر مستقل (کشش سطحی) حداکثر تغییر در متغیر پاسخ (میزان بازدهی گوگردزایی) مشاهده گردد به عبارت دیگر آزمایشات به گونه ای طراحی شده اند که خروجی نتایج حاصل از آن ملموس تر و قابل درک باشند. در همین راستا تمام آزمایش ها تحت شرایط یکسان مطابق با جدول ۲ انجام پذیرفت. لازم به ذکر است که به دلیل تاثیرات سطحی ناشی از اضافه نمودن سورفکتانت به سیستم واکنشی، دو فاز آبی و آلی پس از اتمام زمان واکنش اکسایش به سختی از یکدیگر جدا می شوند به همین دلیل از دستگاه سانتریفیوژ به منظور جداسازی دو فاز از یکدیگر استفاده می گردد. شکل ۲ میزان کشش سطحی بین دو فاز آبی و آلی در حضور و عدم حضور سورفکتانت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود کشش سطحی بین دو فاز تحت تاثیر سورفکتانت به شدت کاهش پیدا کرده است؛ به گونه ای که کشش بین سطحی در عدم حضور سورفکتانت برابر  $9/07 \text{ mN/m}$  می باشد و با اضافه کردن سورفکتانت های Span-60، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به ترتیب میزان کشش بین سطحی به  $1/283 \text{ mN/m}$ ،  $0/341 \text{ mN/m}$  و  $0/33 \text{ mN/m}$  کاهش می یابد.

باید به این نکته توجه کرد که با توجه به اینکه قدرت امواج مافوق صوت با حجم سوختی که بر آن اعمال می گردد در ارتباط است، در این مطالعه، پارامتر توان مافوق صوت به صورت وات بر حجم سوخت (W/mL) تحت عنوان توان حجمی تعریف می گردد.

پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط فاز هیدروکربنی و فاز آبی به منظور جدا شدن دو فاز از یکدیگر به مدت ۳ min درون دستگاه سانتریفیوژ با سرعت  $5000 \text{ rpm}$  قرار می گیرد. سپس به منظور حذف ترکیبات آبی باقی مانده در فاز هیدروکربنی، سوخت اکسید شده با  $160 \text{ mL}$  آب مقطر شستشو داده شده و آماده مرحله استخراج می گردد.

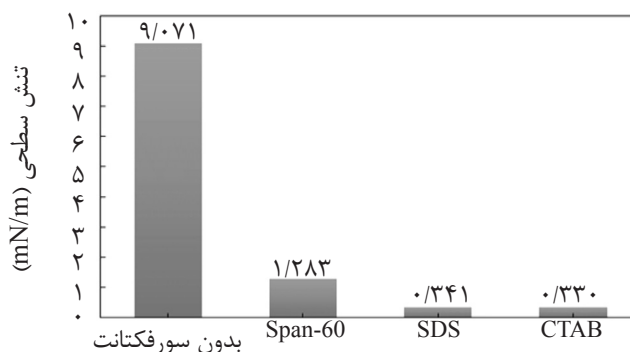
در هر آزمایش،  $40 \text{ mL}$  از گازوئیل اکسید شده به همراه استونیتریل در یک مرحله استخراج با نسبت حجمی ۱:۱ سوخت به حلال وارد یک ظرف استخراج کننده گردیده و به مدت ۳۰ min و در دمای محیط به وسیله یک آهنربا به طول  $2 \text{ cm}$  با سرعت  $1000 \text{ rpm}$  به شدت هم زده می شوند. پس از اتمام فرآیند استخراج مخلوط فاز آلی و فاز آبی به مدت ۲۰ min درون ظرف جداکننده دو فاز قرار می گیرند و در نهایت سوخت هیدروکربنی به منظور تعیین میزان کلی گوگرد به آزمایشگاه آنالیز گوگرد ارسال می گردد. به منظور تعیین کشش بین سطحی دو فاز آبی و آلی، در هر آزمایش پیش از مرحله اکسایش هر نمونه تحت آنالیز کشش سطحی به روش Wilhelmy قرار می گیرد.

## نتایج و بحث

به منظور بررسی اثر کشش بین سطحی فاز آبی و آلی بر میزان بازدهی فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت، آزمایشی طراحی شد که در آن از سه نوع ماده فعال کننده سطحی آنیونی، کاتیونی و غیر یونی بهره گرفته شد. به همین منظور سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات

جدول ۲ شرایط عملیاتی انجام آزمایش

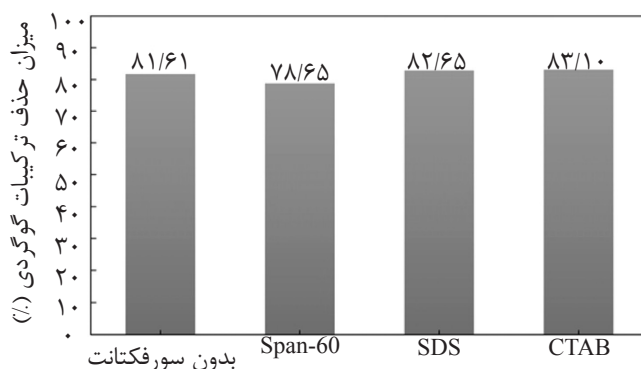
۵۰ °C	دما	۲۷/۵	نسبت مولی اکسیدکننده/ گوگرد
۵ W/mL	توان حجمی مافوق صوت	۷۰	نسبت مولی اسید/ گوگرد
۱	تعداد مراحل استخراج	۱۰ min	زمان مافوق صوت
۳۰ min	زمان استخراج	۳۲۰	نسبت جرمی سوخت/ سورفکتانت



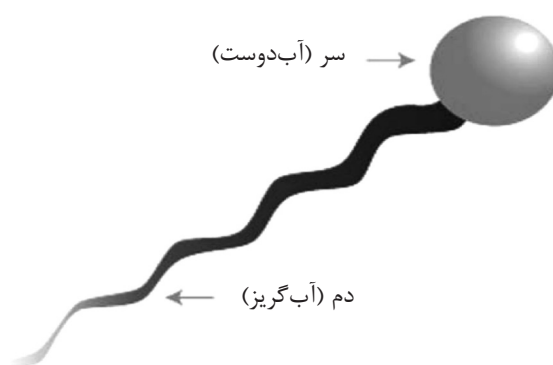
شکل ۲ کشش بین سطحی دو فاز آبی و آلی در حضور و عدم حضور سورفکتانت

به‌هنگام استفاده از سورفکتانت Span-60 میزان بازدهی گوگردزایی به ۷۸/۶۵٪ کاهش می‌یابد. کاهش بازدهی فرآیند، در حضور سورفکتانت Span-60 را می‌توان به ساختار این ماده فعال سطحی نسبت داد. ساختار کلی یک سورفکتانت شامل یک گروه آب دوست (قطبی) موسوم به سر و یک زنجیره آب گریز (ناقطبی) موسوم به دم مطابق شکل زیر است (شکل ۴). گرایش و تنافر یک ماده فعال سطحی از ترکیب آبی و یا آلی بستگی به نوع گروه‌های عاملی، وجود حلقه، اندازه و چگونگی آرایش مولکول‌ها در زنجیره هیدروکربنی آن دارد. از این رو تفاوت ساختاری ماده فعال سطحی Span-60 در مقایسه با سورفکتانت‌های یونی باعث شده که پس از اضافه شدن این ماده به مخلوط دو فاز، متشکل از فازهای هیدروکربنی و آبی، بخش عمده ای از این ماده وارد فاز هیدروکربنی گردد که همین امر سبب ایجاد اختلال در بخش استخراج می‌شود. شکل ۵، مقایسه عملکرد دو بخش اکسایش و استخراج در فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت، در حضور سورفکتانت Span-60 و عدم حضور آن را نشان می‌دهد.

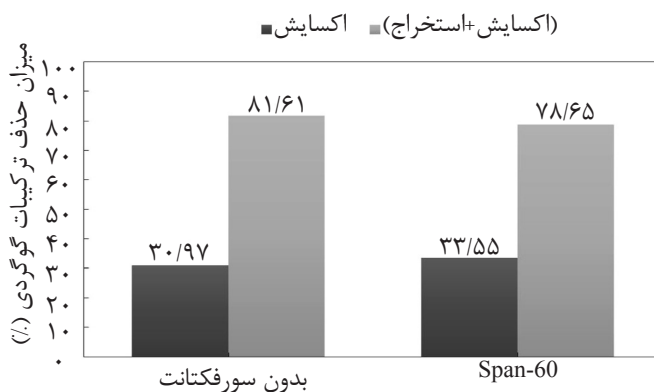
شکل ۳ نشان‌دهنده میزان حذف ترکیبات گوگردی در حضور و عدم حضور سورفکتانت‌های مختلف می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از سورفکتانت‌های آنیونی و کاتیونی در فرآیند UAOD موجب افزایش نسبی حذف ترکیبات گوگردی در این فرآیند خواهد شد. به گونه‌ای که میزان بازدهی گوگردزایی در عدم حضور سورفکتانت برابر ۸۱/۶۱٪ می‌باشد؛ این در حالی است که به هنگام استفاده از سورفکتانت‌های سدیم‌دودسیل‌سولفات (SDS) و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برومید (CTAB) میزان بازدهی حذف ترکیبات گوگردی به ترتیب به ۸۲/۶۵ و ۸۳/۱٪ افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در سیال‌های با کشش سطحی کم، حباب‌های کایتاسیونی راحت‌تر تشکیل می‌شوند لذا با کاهش کشش سطحی، آستانه حفره‌زایی کاهش می‌یابد و حفره‌زایی در فشار صوتی کمتر اتفاق می‌افتد [۱۸] و این امر موجب افزایش بازدهی گوگردزایی می‌گردد. لازم به ذکر است که عملاً تفاوت معنی‌داری بین اثر سورفکتانت‌های آنیونی و کاتیونی در بازده گوگردزایی فرآیند UAOD مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳ میزان بازدهی گوگردزایی در حضور و عدم حضور سورفکتانت بعد از اکسایش به همراه استخراج



شکل ۴ ساختار کلی یک سورفکتانت



شکل ۵ میزان بازدهی گوگردزایی در دو بخش اکسایش و اکسایش به همراه استخراج

می‌شد حضور سورفکتانت Span-60 در فاز آلی موجب ایجاد اختلال در مرحله استخراج می‌گردد.

### نتیجه‌گیری

همان‌طور که می‌دانیم مواد فعال‌سطحی و یا سورفکتانت‌ها ترکیبات آلی هستند که وقتی با غلظت کم به یک مایع اضافه می‌شوند، خواص سطحی مایع را تغییر می‌دهند و باعث کاهش کشش سطحی بین دو فاز می‌گردند.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در عدم حضور سورفکتانت میزان بازدهی فرآیند گوگردزایی بعد از اکسایش به تنهایی برابر ۳۰/۹۷٪ و در حضور سورفکتانت Span-60 این مقدار برابر ۳۳/۵۵٪ می‌باشد؛ این در حالی است که بازدهی فرآیند اکسایش به همراه استخراج در شرایط عدم حضور سورفکتانت برابر ۸۱/۶۱٪ می‌باشد و در حضور سورفکتانت Span-60 این مقدار به ۷۸/۶۵٪ کاهش می‌یابد. طبق نتایج همان‌طور که پیش‌بینی



به ترتیب برابر ۳۳/۵۷٪ و ۳۰/۹۷٪ می باشد. ۳. عوامل کاهش دهنده کشتش سطحی از آنجایی که دارای دو سر هیدروفوبی (آبگریز) و هیدروفیلی (آب دوست) می باشند، حضور این مواد در مخلوط واکنش مانع جداسازی دو فاز آبی و هیدروکربنی از یکدیگر در پایان مرحله اکسایش و استخراج می شود؛ به عبارت دیگر این مواد تمایل جدا شدن دو فاز آبی و آلی از یکدیگر را کاهش می دهند. لذا برای حل این مشکل باید از دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی دوفاز از یکدیگر کمک گرفت. این مشکل کاربرد این مواد در فرآیندهای گوگردزایی صنعتی را با چالش مواجه می کند.

به عنوان یک نتیجه کلی می توان بیان کرد که عوامل کاهش دهنده کشتش سطحی موجب تقویت مرحله اکسایش و تضعیف مرحله استخراج در فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت می شوند. لذا اگر در فرآیند UAOD، مرحله جذب سطحی جایگزین مرحله استخراج برای حذف ترکیبات گوگردی اکسید شده شود، استفاده از مواد فعال سطحی می تواند نتایج مطلوب تری را به دنبال داشته باشد. این مورد می تواند موضوع مطالعات آتی باشد.

### تشکر و قدردانی

در اینجا لازم است از حمایت های مالی شرکت ملی و مهندسی ساختمان نفت ایران (NIOEC)<sup>۱</sup> در انجام این پروژه قدردانی شود.

در این پژوهش با بهره گیری از سه نوع سورفکتانت آنیونی، کاتیونی و غیر یونی به بررسی عامل کشتش سطحی بین فاز هیدروکربنی و فاز آبی در فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت پرداخته شد.

در نهایت می توان گفت که استفاده از سورفکتانت به عنوان عامل کاهش دهنده کشتش سطحی بین دو فاز آبی و آلی چند نکته را در پی خواهد داشت: ۱. عوامل کاهش دهنده کشتش سطحی آنیونی و کاتیونی مورد بررسی موجب بهبود جزئی فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت می شوند. به گونه ای که سورفکتانت های سدیم دودسیل سولفات و ستیل تری متیل آمونیوم برومید میزان بازدهی گوگردزایی را به ترتیب به ۸۲/۶۵ و ۸۳/۱٪ افزایش می دهند این در حالی است که در عدم حضور سورفکتانت میزان بازدهی گوگردزایی برابر ۸۱/۶۱٪ می باشد.

۲. استفاده از عامل کاهش دهنده کشتش سطحی غیر یونی هر چند موجب بهبود مرحله اکسایش در فرآیند UAOD می گردند، اما به دلیل ایجاد اختلال در مرحله استخراج، بازدهی کلی فرآیند گوگردزایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت را کاهش می دهد. به طوری که میزان بازدهی کلی گوگردزایی بعد از مرحله اکسایش و استخراج در حضور سورفکتانت Span-60 و در عدم حضور آن به ترتیب برابر ۷۸/۶۵٪ و ۸۱/۶۱٪ می باشد این در حالی است که در پایان مرحله اکسایش این مقدار

### مراجع

- [1]. Soleimani M., Bassi A. and Margaritis A., "Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels," *Biotechnology Advances*, Vol. 25, pp. 570-596, 2007.
- [2]. Speight J. G., "The desulfurization of heavy oils and residua," CRC Press, 1999.
- [3]. Fan Q., Zhao D. and Dai Y., "The Research of ultra-deep desulfurization in diesel via ultrasonic irradiation under the catalytic system of  $H_2O_2-CH_3COOH-FeSO_4$ ," *Petroleum Science and Technology*, Vol. 27, pp. 302-314, 2009.

- [4]. Topsøe H., Clausen B. S. and Massoth F. E., "Hydrotreating catalysis," Catalysis, ed: Springer, pp. 1-269, 1996.
- [5]. Ho T. C., "Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis," Catalysis Today, Vol. 98, pp. 3-18, 2004.
- [6]. Babich I. and Moulijn J., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review," Fuel, Vol. 82, pp. 607-631, 2003.
- [7]. Wang W., Wang S., Liu H. and Wang Z., "Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation," Fuel, Vol. 86, pp. 2747-2753, 2007.
- [8]. Seeberger A. and Jess A., "Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design," Green Chemistry, Vol. 12, pp. 602-608, 2010.
- [9]. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A. and Koseoglu O. R., "Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels," Catalysis Reviews, Vol. 53, pp. 199-255, 2011.
- [10]. Hernández-Maldonado A. J. and Yang R. T., "Desulfurization of liquid fuels by adsorption via  $\pi$  complexation with Cu (I)- Y and Ag- Y Zeolites," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 42, pp. 123-129, 2003.
- [11]. Dehkordi A. M., Kiaei Z. and Sobati M. A., "Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene," Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 435-445, 2009.
- [12]. Nehlsen J., Benziger J. and Kevrekidis I., "Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 45, pp. 518-524, 2006.
- [13]. Chica A., Gatti G., Moden B., Marchese L. and Iglesia E., "Selective Catalytic Oxidation of Organosulfur Compounds with tert-Butyl Hydroperoxide," Chemistry-A European, Vol. 12, pp. 1960-1967, 2006.
- [14]. 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, pp. 337-378, 2014.
- [15]. Jalali M. R. and Sobati M. A., "Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: Optimization using Box-Behnken design (BBD)," Applied Thermal Engineering, Vol. 111, pp. 1158-1170, 2017.
- [16]. Dai Y., Qi Y., Zhao D. and Zhang H., "An oxidative desulfurization method using ultrasound/ Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel," Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 927-932, 2008.
- [17]. Rahimi M., Shahhosseini S. and Movahedirad S., "Continuous-flow ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process: An efficient diesel treatment by injection of the aqueous phase," Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 39, pp. 611-622, 2017.
- [18]. Kuijpers M. W. A., Van Eck D., Kemmere M. F. and Keurentjes J. T. F., "Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide," Science, Vol. 298, pp. 1969-1971, 2002.