



Selective Removal of Olefinic and Sulfuric Compounds from Hydrocarbon Cuts in Refinery

Alireza Fazlali^{*1}, Salman Bahmani¹, Hedieh Ghaffari¹, Mohammad Aghaii² and Abdolreza Moghadassi¹

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

2. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

a-fazlali@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/PR.2022.4364.2983

Received: December/26/2020

Accepted: November/04/2021

Introduction

In this study, the gasoline, which is the unit product of reducing viscosity, contains di-olefin compounds and sulfur compounds. The presence of these two compounds and their reaction causes gum formation. Gums are compounds formed by the oxidation and polymerization of unstable olefins, which can cause problems in the system if their concentration is too high. Also, sulfur, one of the most abundant oil elements after carbon and hydrogen, can cause environmental pollution and cause acid rain [1]. For this reason, this problem has been studied in two steps; In the first step, the gasoline sample was washed with sodium hydroxide to remove phenolic compounds, and in the second step with a silica gel-based aluminum chloride catalyst using simultaneous alkylation of sulfur and di-olefin compounds by bonding these compounds and forming heavier compounds with a higher boiling point, which can be separated from the gasoline sample by distillation, was performed. Desulfurized gasoline can be injected into the output of the RFCC unit.

One method of desulfurization is desulfurization based on alkylation. This method is divided into two general categories. The first method is carbon alkylation. This type of desulfurization is based on alkylation with small-scale and large-scale sulfur thiophene compounds for oil [2]. Another method is the alkylation of sulfur. In this desulfurization method based on alkylation, thiophenic compounds react

with iodine and methane in the presence of silver tetrafluoroborate to produce -S-methyl sulfonium salt [3, 4]. These sulfur compounds are alkylated and then removed from the oil as a precipitate. As a result, oil desulfurization is done effectively [2]. Alkylation increases the number of atoms. Thus, the molecular mass of the reaction product, or in other words, is an organic chemical reaction during which an alkyl group is attached to a molecule [5].

Materials and Methods

Preparation of Catalysts, Materials and Laboratory Work Methods

The characteristics of gasoline used in this study to eliminate or reduce total sulfur are given in Table 1. The RH_{360} -SH sulfur measuring device was used to analyze the desulfurized gasoline sample. KF-Moisture Meter model 870 KF was used to determine the amount of water in the sample. Gasoline distillation analysis was performed using an atmospheric distillation device by the D86 ASTM standard. The Octane Analyzer Model ZX-101XL was used to measure the octane number of RON and MON of the gasoline sample. FT-IR fuel analyzer, which was accurately measured by the spectral measurement of benzene-toluene-paraffin-aromatic and olefin parameters in the gasoline sample, is used, too. To make the catalyst, since the catalyst's active component was in the form of aluminum

chloride powder, the gas inoculation method was used to place it on the base.

Conclusions

According to the results, it can be inferred that the desulfurization process by the alkylation method has been successfully performed on the gasoline sample. Evidence for this could be an increase in density from 0.739 to 0.754 due to an increase in the size of the molecules by alkylation of di-olefin and sulfur compounds (usually including thiophene compounds) with the relative stability of the olefins and an increase in FBP temperature. The desulfurization results of the desired gasoline with aluminum chloride catalyst based on AlCl_3 , sulfuric acid silica gel and sodium, water and methanol are given in Table 1.

Table 1 Results of desulfurization of gasoline with aluminum chloride catalyst based on silica gel, AlCl_3 , sulfuric acid and soda, water and methanol, initial sulfur content 11236 ppm.

Chemical	Sulfur content after desulfurization in ppm
H_2O & CH_3OH	11200
H_2SO_4 & NaOH	9500
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11050
$\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$	5250

References

1. Abolhamad G (1398) Fundamentals of oil refining, University of Tehran Press, 3188.
2. Song C (2002) New approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview, Prepr, Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem, 47, 2: 438-444.
3. Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, Komasaawa I (2001) A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts. 1. Light oil feedstocks, Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 4: 1213-1224.
4. Kalvinskas J, Hsu G, Ernest J (1982) Crude oil desulfurization[Patent]. Patent Number US-PATENT-4, 310, 049; US-PATENT-APPL-SN-030831; US-PATENT-CLASS-166-267; US-PATENT-CLASS-166-303, US-PATENT-CLASS-208-241, 1982.
5. Dabiri Esfahani H (1364) Petrochemical, Jihad Daneshgahi Publications, 3.

حذف انتخابی ترکیبات الفینی و گوگردی از برش‌های هیدروکربنی در پالایشگاه

علیرضا فضلعلی^{۱*}، سلمان بهمنی^۱، هدیه غفاری^۱، محمد آقائی^۲ و عبدالرضا مقدسی^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۱۳

چکیده

در این تحقیق بنزین تولیدی واحد کاهش گرانروی پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند مورد بررسی قرار گرفته است. بنزین این واحد، حاوی مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی از جمله تیوفن، بنزوتیوفن است. این ترکیبات می‌توانند تأثیرات بسیار نامطلوبی را هم برای تجهیزات فرآیندی و هم بر روی محیط زیست ایجاد کنند. مشخص است که وجود ترکیبات گوگردی و دی‌الفینی موجود در بنزین این واحد به علت واکنش‌پذیری بالایی که دارند باعث تولید مقدار زیادی صمغ می‌شود. وجود صمغ و ترکیبات پلیمری سبب مسدود شدن لوله‌ها می‌گردد که نهایتاً به از سرویس خارج شدن واحد منجر خواهد شد. اگر بتوان روشی پیشنهاد داد که به‌طور هم‌زمان ترکیبات دی‌الفینی و گوگردی مانند تیوفن‌ها را از نمونه بنزین حذف کند؛ دو هدف مهم هم‌زمان محقق می‌گردد. در این پژوهش یک روش بر پایه آلکیلایون مورد بررسی قرار گرفته است که در ابتدا کاتالیست جامد $AlCl_3$ بر پایه سیلیکاژل ساخته شد و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله، دمای اختلاط کاتالیست با نمونه بنزین، اثرات دمایی عمل پیوند زنی کاتالیست، نسبت جرمی کاتالیست و جزء فعال کاتالیست بر روی میزان حذف ترکیبات گوگردی بررسی شد و نتایج مطلوبی به‌دست آمد. نتایج نشان داد که مقدار گوگرد کل در نمونه اولیه که ۱۱۲۳۶ ppm گزارش شده بود، پس از کاهش فرآیند آلکیلایون در شرایط بهینه برای تمامی پارامترها به میزان ۵۳/۲۷٪ کاهش یافت.

کلمات کلیدی: آلکیلایون، گوگردزدایی، دی‌الفین، جزء فعال کاتالیست، کاهش گرانروی

مقدمه

بازدهی و راندمان واحد یا حتی واحدهای دیگر را به شدت کاهش دهد یا به‌طور کل باعث مختل شدن آن واحدها شود؛ تا جایی که لازم می‌شود واحد زودتر از موقع تعمیرات اساسی‌ای که برای آن در نظر گرفته شده از سرویس خارج شود. در این پژوهش، بنزین مورد نظر که محصول واحد کاهش گرانروی است، حاوی ترکیبات دی‌الفینی و ترکیبات

گاهی اوقات در ساخت و طراحی پالایشگاه‌ها و به‌طور کلی در صنایع نفت، مشکلاتی وجود دارد که شاید در ابتدا نادیده گرفته شود، اما بعداً مشخص می‌گردد که مشکل در فرآیند می‌تواند

گوگردی است. وجود این دو ترکیب و واکنش آنها، باعث ایجاد صمغ می‌گردد. صمغ‌ها ترکیباتی هستند که در اثر اکسید شدن و پلیمری شدن الفین‌های ناپایدار ایجاد می‌شوند و اگر غلظتشان بیش از حد مجاز باشد باعث اشکالاتی در سیستم می‌شوند. همچنین، وجود گوگرد که یکی از محصولات جانبی نفت خام است و فراوان‌ترین عنصر بعد از کربن و هیدروژن در نفت خام است، می‌تواند باعث بروز آلودگی زیست محیطی و همچنین، باعث ایجاد باران‌های اسیدی گردد [۱]. به همین دلیل این مشکل در دو مرحله مورد بررسی قرار گرفته است؛ در گام اول نمونه بنزین به منظور حذف ترکیبات فنولی با هیدروکسید سدیم شست و شو داده شده و در گام دوم با کاتالیست آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل با استفاده از فرآیند آلکیلاسیون هم‌زمان ترکیبات گوگردی و دی‌الفینی با پیوند دادن این ترکیبات و تشکیل ترکیبات سنگین‌تر با نقطه جوش بالاتر که می‌توان با فرآیند تقطیر از نمونه بنزین جدا کرد، انجام شد. بنزین گوگردزدایی شده را می‌توان به محصول خروجی واحد شکست کاتالیستی بستر سیال ته مانده نفت خام (RFCC)^۱ تزریق کرد. امروزه از روش‌های گوناگونی جهت گوگردزدایی از نفت خام و فرآورده‌های نفتی استفاده می‌شود. به این دلیل در اینجا به بررسی برخی از روش‌های گوگردزدایی که تا به حال انجام شده است؛ پرداخته می‌شود. یکی از این روش‌ها، روش جداسازی استخراج مایع- مایع است که بر اساس اختلاف حلالیت میان دو فاز مایع در تماس با هم است، به این صورت که یک جزء تمایل بیشتری به حل شدن در یک مایع نسبت به مایع دیگر دارد و همین عامل نیروی محرکه جداسازی است. استخراج مایع- مایع عمدتاً زمانی به کار گرفته می‌شود که روش‌های مستقیم مانند تقطیر یا امکان به کارگیری ندارند یا گران تمام می‌شوند [۲]. روش بعدی گوگردزدایی به روش هیدروژناسیون (HDS)^۲ است. گوگردزدایی هیدروژناسیونی رایج‌ترین

روش مورد استفاده برای کاهش گوگرد در صنعت نفت است. در این روش هم‌زمان هیدروکربن‌ها و هیدروژن برروی کاتالیستی که مختص روش HDS است، به راکتور وارد می‌شوند [۳]. روش‌های دیگری برای گوگردزدایی وجود دارد که بسته به مشخصات فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی دیگر از روش‌ها گوگردزدایی بر پایه آلکیلاسیون^۳ است. این روش به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شود. روش اول آلکیلاسیون کربن است. این نوع گوگردزدایی بر پایه آلکیلاسیون با ترکیبات تیوفنیک گوگردار در مقیاس کوچک آزمایش شده و در مقیاس بزرگ برای نفت سبک انجام شده است [۴]. آلکیل دار کردن مبتنی بر گوگردزدایی به‌طور ویژه برای تبدیل بنزین الفینی حاوی ترکیبات تیوفنیک طراحی شده است [۵]. روش دیگر آلکیلاسیون گوگرد است، در این روش گوگردزدایی بر پایه آلکیلاسیون، ترکیبات تیوفنیک با ید و متان در حضور تترا فلورو بورات نقره واکنش می‌دهند تا نمک S- متیلات سولفونیوم تولید کنند [۶ و ۷]. این ترکیبات گوگردی، آلکیل و سپس از نفت به‌صورت رسوب حذف می‌شوند و در نتیجه، گوگردزدایی نفت به‌طور مؤثر صورت می‌گیرد [۵]. آلکیل‌دار کردن، موجب افزایش تعداد اتم‌ها و در نتیجه افزایش جرم ملکولی محصول واکنش می‌شود یا به عبارت دیگر، یک واکنش شیمیایی آلی است که در طی آن یک گروه آلکیل به یک مولکول متصل می‌شود [۸]. امام وردی زاده و همکارانش، با ساخت کاتالیست دو عاملی ژئولیت بتا - پلاتین، واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲- بوتن را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که از میان شش نوع کاتالیست ساخته شده با نسبت‌های مختلف، بهترین عملکرد به کاتالیست 7P/H-BE (با میزان پلاتین ۰/۷٪ و نسبت Si/Al ۱۱/۶۵) مربوط است.

1. Residue Fluid Cracking Catalyst

2. Hydro-Desulfurization

3. Alkylation- Based Desulfurization

جدول ۱ مشخصات خوراک واحد کاهش گرانیروی [۱۱]

۰/۷۳۹	وزن مخصوص (γ)
۱۱۲۳۶	مقدار گوگرد (ppm)
۵۱/۸	فشار بخار (P/bar)
۹۸/۱	اکتان (RON)
۸۶/۹	اکتان (MON)
۲۷/۲	پارافین ها (%vol)
۳۵/۲	الفین ها (%vol)
۹/۶	نفتن ها (%vol)
۲۷/۳	آروماتیک ها (%vol)
<۱	بنزن ها (%vol)
>۳۲	حجم اسید مالئیک انیدرید (mg/g)
>۱۰۰	برم (Br)
۶۰ °C	نقطه جوش اولیه ^۱ (IBP)
۷۰ °C	تقطیر ۵% (D86 Vol)
۷۷ °C	تقطیر ۱۰% (D86 Vol)
۸۸ °C	تقطیر ۲۰% (D86 Vol)
۱۰۰ °C	تقطیر ۳۰% (D86 Vol)
۱۱۲ °C	تقطیر ۴۰% (D86 Vol)
۱۲۵ °C	تقطیر ۵۰% (D86 Vol)
۱۴۹ °C	تقطیر ۷۰% (D86 Vol)
۱۵۹ °C	تقطیر ۸۰% (D86 Vol)
۱۷۴ °C	تقطیر ۹۰% (D86 Vol)
۱۸۴ °C	تقطیر ۹۵% (D86 Vol)
۱۹۱ °C	نقطه جوش نهایی ^۲ (FBP)

جدول ۲ مقدار خوراک و محصولات تولیدی واحد کاهش گرانیروی [۱۱]

خوراک (m ³ /day)	
۱۳۰۲	باقی مانده خلاء
محصولات (m ³ /day)	
۲/۷۷۳	نفت سیاه
۲۳/۷	گازوئیل
۱۰/۳	سوخت گازی

1. Research Octane Number
2. Motor Octane Number
3. Initial Boiling Point
4. Final Boiling Point

آنها علاوه بر این، دمای واکنش، سرعت فضایی و نسبت مولی ایزوبوتان را بررسی کردند [۹]. موسوی مدنی و همکارانش بر روی ساخت انواع کاتالیست های اسیدی جامد برای آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن از جمله زئولیت، پلیمرهای آلی اسیدی، هتروپلی اسید و اکسیدهای فلزی سولفات انجام داده اند و به این نتیجه رسیدند امکان این که تمامی خواص مهم همچون اسیدیته بسیار قوی، مساحت سطح بالا، مقاومت مکانیکی بالا و پایداری حرارتی را همزمان با هم داشته باشند، وجود ندارد [۱۰]. هدف از ایجاد واحد کاهش گرانیروی تبدیل باقی مانده برج تقطیر در خلاء به فرآورده های قابل عرضه به بازار می باشد. مشخصات خوراک واحد کاهش گرانیروی در جدول ۱ و محصولات تولیدی در جدول ۲ آورده شده است.

تهیه کاتالیست، مواد و روش کار آزمایشگاهی

مشخصات بنزین مورد استفاده در این تحقیق که به منظور حذف یا کاهش گوگرد کل به کار برده شده است در جدول ۳ آورده شده است. برای آنالیز نمونه بنزین گوگردزدایی شده از دستگاه اندازه گیری گوگرد مدل RH360-SH استفاده شده است. این آزمایش مطابق استاندارد ASTM D4294 صورت می گیرد و اساس آن بر اسپکترومتری فلوروسانس اشعه ایکس بنا شده است. برای دقت بیشتر مشخصات بنزین از دستگاه های فشار بخار جهت آزمایش دیگری استفاده شد. از دستگاه KF-Moisture Meter مدل 870KF جهت تعیین میزان آب موجود در نمونه استفاده گردید. با استفاده از دستگاه تقطیر اتمسفریک مطابق با استاندارد ASTM D86 آنالیز محدوده تقطیر بنزین انجام شد. از دستگاه Octane Analyzer مدل ZX-101XL برای اندازه گیری مقدار عدد اکتان RON^۱ و MON^۲ نمونه بنزین استفاده شد. از دستگاه آنالیز سوخت FT-IR به طور دقیق برای استفاده در سنجش طیفی پارامترهای بنزن- تولوئن- پارافین-آروماتیک و الفین موجود در نمونه بنزین استفاده شد.

جدول ۳ مشخصات بنزین به کار برده شده برای گوگردزدایی

وزن مخصوص (γ)	نقطه جوش اولیه (°C)	فشار بخار (kPa)	عدد اکتان (RON)	نقطه نهایی جوش (°C)	گوگرد کل (ppm)
۰/۷۳۹	۶۰	۵۱/۸	۹۸	۱۹۱	۱۱۲۳۷

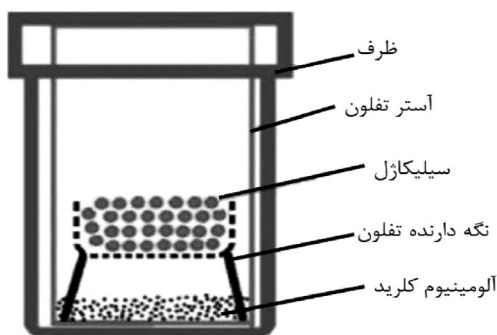
با استفاده از دستگاه FT-IR آنالیز سوخت به طور دقیق برای طیف سنجی پارامترهای بنزن-تولون-پارافین-آروماتیک و الفین موجود در نمونه بنزین استفاده شد. قابل ذکر است با توجه به بالا بودن مقدار ترکیبات الفینی و دی الفینی نمونه بنزین از استاندارد دستگاه خارج بوده و عددی قابل اندازه گیری نبوده است. به همین دلیل با استفاده از آزمایش MAV^۱ و Bromine مقدار دی الفین و الفین نمونه بنزین اندازه گیری شد. در این آزمایش همه پیوندهای دو گانه شکسته می شوند و برم جایگزین پیوند دو گانه شده و به ازای هر پیوند دو گانه دو مول برم مصرف می شود. آزمایش با استفاده از دستگاه تیتراسیون آمپرومتری همراه با شناساگر انجام شده است. در آزمایش MAV که جهت تشخیص مقدار دی الفین استفاده شده است، پیوندهای دو گانه مزدوج یا یک در میان شکسته می شود. روش آزمایش بدین صورت است که مالئیک انیدرید اسید، همراه با نمونه بنزین می جوشد. در مرحله بعد با استفاده از MTBE^۲ نمونه را به منظور تبدیل از فاز آلی به آبی استخراج کرده و عمل تیتراسیون جهت اندازه گیری مقدار اسید باقی مانده در نمونه بنزین انجام گردید. با توجه به گستردگی کار در زمینه ساخت پایه کاتالیست، پایه استفاده شده، از پژوهشگاه مهندسی شیمی ایران خریداری شده است. شکل ظاهری سیلیکاژل استفاده شده کروی شکل است. لازم به ذکر است که سطح ویژه آن بین ۴۰۰-۶۴۰ (m²/g) و اندازه هر ذره ۵-۳ mm است. همچنین، آلومینیوم کلرید ۶ آبه با جرم مولکولی ۲۴۱/۴۳ g/mol با درصد خلوص ۹۷/۱ از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست با توجه به اینکه جزء

فعال کاتالیست به صورت پودر آلومینیوم کلرید بوده، برای نشان دادن آن بر روی پایه از روش تلقیح گازی استفاده شده است. روش بارگیری به دو روش بارگیری گاز و بارگیری مایع تقسیم می شود، که در این پژوهش از روش بارگیری گاز استفاده شده است. در روش بارگیری گازی AlCl₃ به صورت گاز بر روی بستر ثابت پایه انتقال می یابد که در آن پایه به وسیله بخارات AlCl₃ بارگیری می شود و مقداری از AlCl₃ به صورت پسماند در فرآیند باقی می ماند. قبل از مرحله تلقیح گازی، برای خارج کردن آب موجود در سیلیکاژل، خشک کردن با دمای ۵۰ °C شروع شد. سپس با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C/min، دمای کوره تا محدوده ۳۵۰-۴۰۰ °C افزایش یافت. باید توجه داشت که دمای زیاد ممکن است باعث تبخیر سریع شده و بخار شکل گرفته هنگام خروج از منافذ پایه، موجب خرد شدگی و کاهش استحکام مکانیکی آن شود. به منظور تلقیح گازی و اشباع پایه با آلومینیوم کلرید، آلومینیوم کلرید که به صورت پودر است در داخل یک محفظه ریخته شده و سیلیکاژل های کروی را به آن اضافه کرده و به آرامی حرارت داده می شود تا پایه کاملاً اشباع شده و آلومینیوم کلرید به صورت یکنواخت بر روی سطح پایه پخش شود. باید توجه نمود که پایه کاتالیست خود در فعل و انفعالات شرکت می نماید و در واکنش های آلکیلایون نقش اساسی را به عهده دارد. نقش عمده پایه کاتالیست در اینجا، شرکت در واکنش های شیمیایی شکستن پیوندهای کربن-کربن در ساختمان مولکولی هیدروکربورها است و قدرت شکستن باندها رابطه مستقیم با مقدار اسیدی بودن یا خاصیت اسیدیته پایه دارد. مورد دیگری که در پایه کاتالیست حائز اهمیت است، مقدار مساحت سطح پایه کاتالیست است، زیرا فلز

ریخته شده و سپس پایه‌های سیلیکاژل بر روی صفحه مشبک قرار داده شده و در ادامه ظرف حاوی پایه و جزء فعال در کوره حرارتی قرار داده شد تا کاتالیست آماده شود.



شکل ۱ شماتیکی از ساختار ظرف مورد استفاده در آماده‌سازی کاتالیست [۱۳]

ارزیابی کاتالیست

طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌سنج FT-IR BOMEN با مدل Arid-Zone سری MB برای به‌دست آوردن طیف FT-IR کاتالیست قبل و بعد از بارگیری مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، نمونه‌ها به شکل قرص‌های KBr تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. همه طیف‌های IR در دمای 25°C ثبت شدند. طیف‌های مادون قرمز پایه سیلیکاژل و کاتالیست در شکل ۲ آمده است. در این طیف‌ها، یک برآمدگی پهن در عدد موجی حدود $3436-3438\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه Si-OH انتهایی و گروه OH مولکول‌های آب جذب شده توسط پایه کاتالیست‌ها می‌باشند. هر دو طیف در عدد موجی $1635-1730\text{ cm}^{-1}$ برآمدگی متوسط و محدودی دارند که نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده روی سطح کاتالیست‌ها است. همچنین یک سری طیف‌ها در محدوده $1090-1085\text{ cm}^{-1}$ نیز وجود دارد که نشان‌دهنده حرکات خمشی و کششی نامتقارن Si-O-Si= می‌باشد.

فعال و اصلی کاتالیست را بایستی بتوان در سرتاسر ساختمان آن پخش و توزیع نمود. بنابراین، با توجه به این که چه مقدار فلز فعال در سطح کاتالیست پخش می‌شود، مقدار مساحت سطح پایه انتخاب می‌شود و البته هر چه مساحت سطح پایه بیشتر باشد، مناسب‌تر است. پایه کاتالیست که در این کار پژوهشی انتخاب شده از جنس سیلیکاژل است که دارای ویژگی نقطه ذوب بالا است. هر چه پایه کاتالیست دارای نقطه ذوب بالاتری باشد و یا حداقل نقطه ذوب بیش از کاتالیست داشته باشد مناسب‌تر است. AlCl_3 یکی از متداول‌ترین کاتالیست‌های فریدل-کرافتس است. با این حال، در فرآیند گوگردزدایی بنزین، به خاطر حل شدن آن در بنزین، به فرم AlCl_3 بدون پایه و به‌صورت مستقل از پودر AlCl_3 استفاده نشده است، زیرا باعث ایجاد خوردگی تجهیزات فلزی می‌گردد. همچنین، جداسازی آن از محصول مشکلاتی را به همراه دارد. بنابراین برای استفاده از AlCl_3 در گوگردزدایی از بنزین لازم است بارگیری AlCl_3 بر روی یک حامل یا پایه مناسب انجام شود [۱۲]. برای خارج کردن قطرات آب موجود در حفره‌های پایه باید قبل از اشباع کردن پایه، پایه را فیلتر و بعد عمل کلسینه کردن انجام شود. به این ترتیب این روش دارای معایب آلودگی محیط زیست و همچنین، مراحل آماده‌سازی مشکل‌تری دارد. به همین خاطر در این کار پژوهشی از بارگیری گازی برای تولید کاتالیست AlCl_3 بر پایه سیلیکاژل استفاده شده است. میزان موفقیت در نشان دادن AlCl_3 بر پایه یا به عبارتی، راندمان روش تلقیح گازی با رابطه ۱ و مقدار جزء فعال نشانده شده بر روی پایه یا درصد جزء ترکیب با رابطه ۲ محاسبه می‌شود.

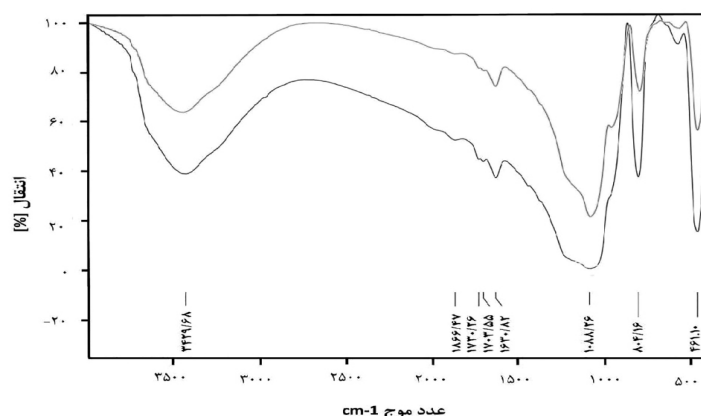
(۱) $\times 100$ کاتالیست وزن-پایه وزن/کلراید آلومینیوم

وزن = راندمان روش تلقیح گازی

(۲) $\times 100$ کاتالیست وزن-پایه وزن/کاتالیست وزن =

درصد جزء فعال AlCl_3

پودر AlCl_3 مطابق شکل ۱ در قسمت پایین محفظه



شکل ۲ طیف FT-IR از پایه کاتالیست قبل (نمودار بالا) و بعد (نمودار پایین) از بارگیری آلومینیوم کلرید

-اثر نسبت جرمی کاتالیست $\text{AlCl}_3/\text{Silica Gel}$ بر مقدار

جزء فعال و حذف ترکیبات گوگردی

اثر نسبت جرمی AlCl_3 نشانده شده بر روی سیلیکاژل بر میزان حذف ترکیبات گوگردی و مقدار جزء فعال در کاتالیست با عمل پیوندزنی در دمای 180°C و در بازه ۴ h در شکل ۴ نشان داده شده است. نسبت جرمی AlCl_3 نشانده شده بر روی سیلیکاژل مطابق با رابطه زیر تعریف شده است:

$$R = m_{\text{AlCl}_3} / m_{\text{Silica gel}} \quad (3)$$

بررسی‌ها نشان می‌دهد وقتی $R = 0.2$ باشد، محتوای جزء فعال کاتالیست ۱۲/۸۳٪ جرمی خواهد بود و بالاترین مقدار حذف ترکیبات گوگردی با میزان ۵۳/۲۷٪ قابل مشاهده است. در $R < 0.2$ با افزایش میزان R ، درصد جرمی جزء فعال و نیز درصد حذف ترکیبات گوگردی کاتالیست افزایش می‌یابد و در $R > 0.2$ با افزایش میزان R محتوای جزء فعال اندکی افزایشی خواهد بود اما نرخ حذف ترکیبات گوگردی کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از آزمایش XRD

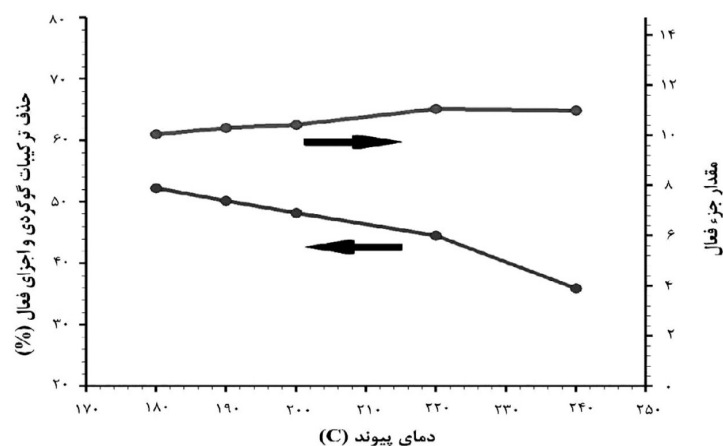
برای تعیین مشخصات کریستالی کاتالیزور از پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Philips PW 3373 با آند مس استفاده شده است و تابش‌ها با زاویای 10° تا 90° و با سرعت $0.22^\circ/\text{min}$ انجام شد. برای محاسبه قطر ذرات از رابطه شرر استفاده می‌شود.

$$D = K\lambda / B\cos\theta \quad (4)$$

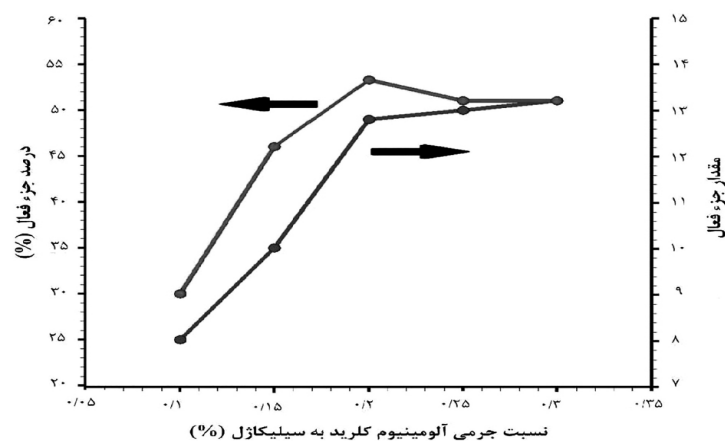
به‌علاوه، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای Si-O-Si در محدوده $980-960\text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. برآمدگی موجود در طول موج $560-550\text{ cm}^{-1}$ گویای وجود حلقه‌های پنج و شش عضوی T-O-T است. علاوه‌براین، برآمدگی موجود در محدوده $464-450\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاش خمشی Si-O چهار وجهی می‌تواند باشد. ارتباط دادن برآمدگی‌های مشاهده شده با ارتعاشات و حرکات پیوندهای مختلف از مرجع [۱۲] قابل استنباط است.

اثر دماهای مختلف عمل پیوندزنی کاتالیست $\text{AlCl}_3/\text{Silica Gel}$ بر مقدار جزء فعال و حذف ترکیبات گوگردی

اثرات دمایی عمل پیوندزنی بر روی حذف ترکیبات گوگردی و مقدار جزء فعال کاتالیست‌های $\text{AlCl}_3/\text{Silica Gel}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل را می‌توان این‌گونه تفسیر نمود که با افزایش دما از 180°C به 240°C اجزاء فعال به آرامی شروع به افزایش می‌کنند. این در حالی است که مقدار حذف ترکیبات گوگردی به وضوح کاهش می‌یابد. ضریب فعالیت کاتالیست کاملاً با تعداد نواحی فعال بر روی سطح کاتالیست در ارتباط است که این مورد می‌تواند با تغییرات در مقدار اجزاء و نیز نحوه توزیع آنها در کاتالیست دست‌خوش تغییر شود. هنگامی که دمای پیوند بالاتر از 180°C باشد، اثر گذاری کمتری در افزایش مقدار جزء فعال اجزاء دارد. با این حال، نحوه توزیع را تغییر می‌دهد.



شکل ۳ اثرات دمایی عمل پیوند زنی بر روی حذف ترکیبات گوگردی و مقدار جزء فعال

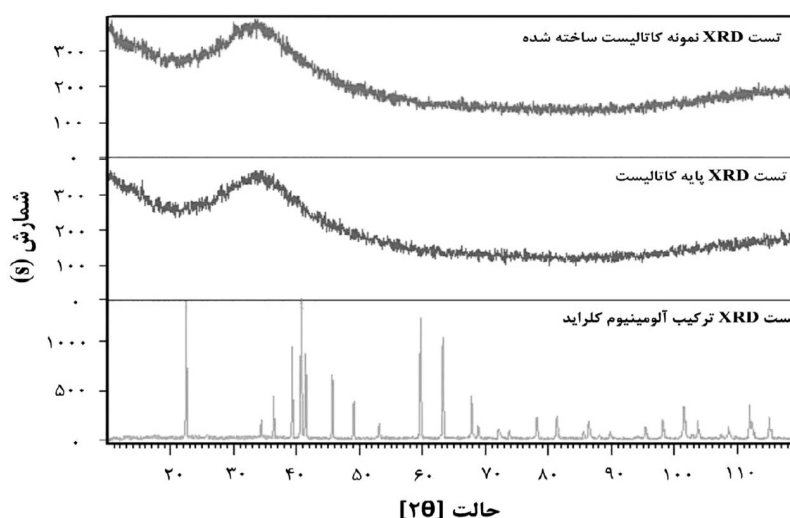


شکل ۴ اثر نسبت جرمی کاتالیست $\text{AlCl}_3/\text{Silica Gel}$ بر مقدار جزء فعال و حذف ترکیبات گوگردی

سیلیکاژل است. براساس JCPD^۱ زاویه تابش در محدوده $2\theta = 33^\circ - 34^\circ$ می‌تواند مشخصه فازهای Al و Cl به صورت هیدروکسید و یا اکسید باشد. همچنین، زاویه تابش در محدوده $2\theta = 38^\circ - 41^\circ$ و $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ می‌تواند بیانگر فازهای Al و Cl و یا Al-Cl باشد. در زوایای بالاتر نیز می‌تواند بیانگر ترکیبات آلومینیوم و کلر به صورت خالص، اکسید و یا هیدروکسید باشد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نتایج XRD برای سیلیکاژل و کاتالیست تولید شده نشان می‌دهند که برای هر دو عرض برآمدگی‌ها یا به عبارتی، پهنای پیک‌ها در نیمه ارتفاع برابر بوده که بیانگر یکسان بودن خصلت کریستالی دو نمونه است.

که در آن $\lambda = 1.5406$ طول موج تابش پراش، $K = 0.94$ ثابت پراش، θ طول موج بیشترین برآمدگی و B عرض قله‌ها و پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه (FWHM) است. نتایج و مقایسه حاصل از XRD برای سیلیکاژل و کاتالیست تولید شده در شکل ۵ نشان داده شده است. در بررسی کیفی و کمی پراش پرتو ایکس (XRD) با توجه به رابطه شرر هر چه پهنای پیک در نیمه ارتفاع (FWHM) کمتر باشد، در واقع اندازه کریستال‌ها بزرگتر است. از طرفی، هر چه شدت برآمدگی‌ها یا به عبارتی، ارتفاع قله برآمدگی‌ها بیشتر باشد بیانگر افزایش کریستالیتی یا میزان درصد کریستال‌ها در برآمدگی مورد نظر است. در همه شکل‌ها در محدوده $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$ برآمدگی وجود ندارد و بیانگر وجود پایه آمورف

1. Joint Committee on Powder Diffraction Data



شکل ۵ نمودار XRD پایه کاتالیست با XRD پایه کاتالیست آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل

غلظت سود بالاتر از ۴ N تأثیر قابل ملاحظه‌ای در حذف ترکیبات مرکابتانی نداشته است.

بررسی اثر دماهای مختلف بر گوگردزایی از نمونه بنزین

دما از جمله عوامل اثر گذار بر میزان گوگردزایی است، اما به‌عنوان یک عامل تعیین کننده بحرانی که تغییر آن موجب تغییر بسیار زیاد درصد گوگردزایی شود تلقی نمی‌گردد. افزایش دمای فرآیند از 65°C به بالا موجب کاهش بازده گردید، افزایش دما از طرفی با کاهش گرانیروی فرآورده نفتی مورد نظر، موجب افزایش میزان انتقال جرم می‌شود و از طرفی، با افزایش حرکت مولکول‌ها موجب ایجاد اختلال در برهم‌کنش بین مولکول‌ها می‌شود. برآیند این دو اثر، کاهش میزان گوگردزایی است. لازم به‌ذکر است دمای انجام آزمایش برای نمونه بنزین 15°C لحاظ شده است. این نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است.

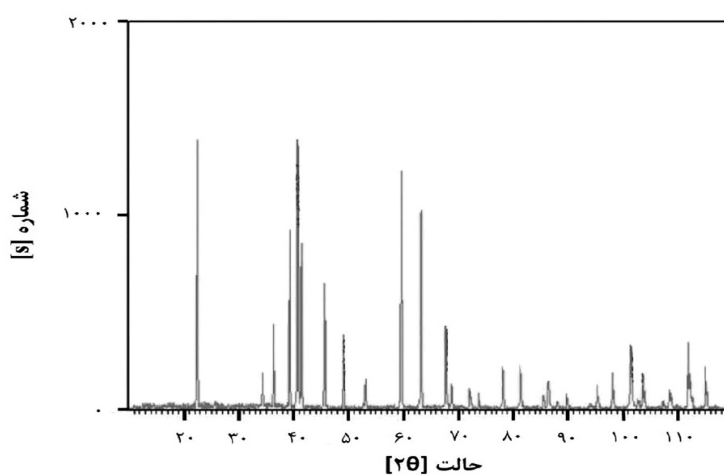
نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۴ می‌توان این‌گونه استنباط کرد که فرآیند گوگردزایی به روش آلکیلاسیون به‌صورت موفق بر روی نمونه بنزین مورد استفاده، به انجام رسیده است.

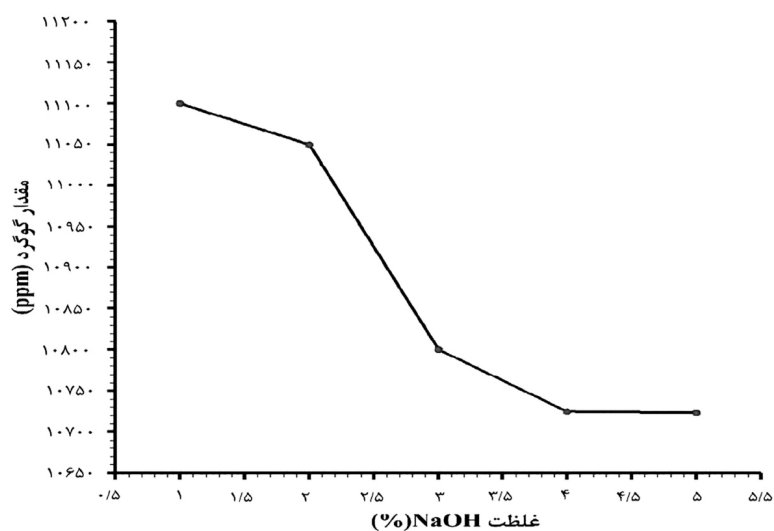
لازم به ذکر است که خلصت کریستالی هر دو خیلی ناچیز و تقریباً آمورف است. نمودار XRD برای کاتالیست آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل در 2θ های تقریباً $100/0.77^{\circ}$ ، $95/78^{\circ}$ ، $115/751^{\circ}$ که بیانگر فازهای AlCl_3 بوده، دارای برآمدگی است. از آنجا که دستگاه XRD برای عناصری که کمتر از ۲٪ در ترکیب حضور داشته باشند به‌سختی قادر به تشخیص کریستال‌ها است، به همین دلیل الگوهای XRD سیلیکاژل و کاتالیست مشابه هم بوده و با اضافه شدن ماده AlCl_3 جهشی در نمودار ایجاد نشده که نشان‌دهنده آن است که جزء فعال بر روی سیلیکاژل با تجمع کمتر از ۲٪ به خوبی پخش شده است. در شکل ۶ نمودار XRD از آلومینیوم کلرید که در ساخت کاتالیست استفاده شده، نشان داده شده است.

بررسی اثر غلظت‌های مختلف NaOH در دمای 65°C

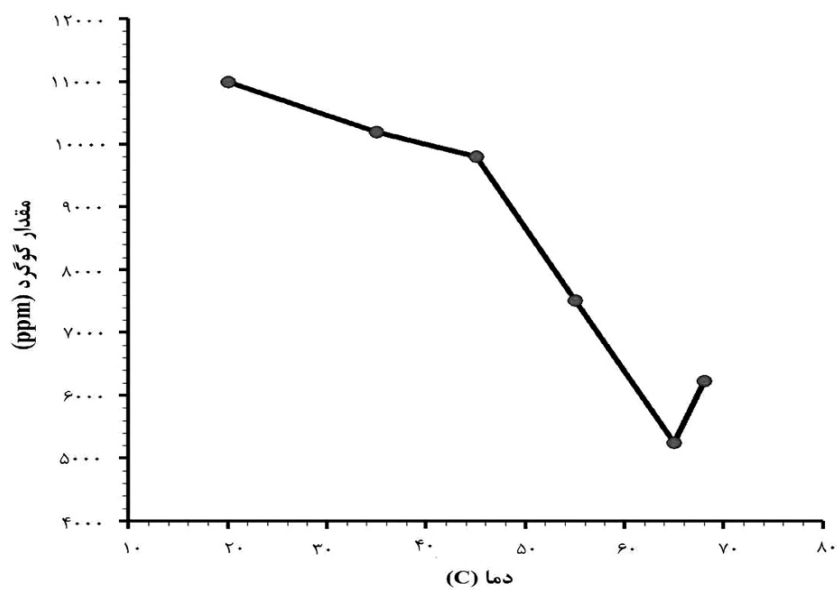
در فرآیند شستشوی نمونه بنزین قبل از گوگردزایی به منظور حذف فنول و ناخالصی‌های مرکابتانی موجود در نمونه از محلول سود استفاده گردید. با توجه به این که غلظت‌های مختلفی از محلول سود در آزمایشگاه تهیه شد و با نمونه بنزین واحد کاهش گرانیروی مخلوط شد، نهایتاً از محلول سود با غلظت ۴ N استفاده گردید. این نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، افزایش



شکل ۶ نمودار XRD آلومینیوم کلرید استفاده شده در ساخت کاتالیست



شکل ۷ بررسی اثر غلظت‌های مختلف NaOH در دمای ۶۵ °C



شکل ۸ بررسی اثر دماهای مختلف بر گوگردزدایی از نمونه بنزین

جدول ۴ آنالیز نمونه بنزین واحد کاهش گرانی و نمونه بنزین بعد از گوگردزدایی

مشخصات بنزین قبل از گوگردزدایی	مشخصات بنزین بعد از گوگردزدایی	
وزن مخصوص	۰/۷۳۹	۰/۷۵۴
مقدار گوگرد (ppm)	۱۱۲۳۶	۵۲۵۰
فشار بخار (bar)	۵۱/۸	۵۱
اکتان (RON)	۹۸/۱	۹۳/۳
اکتان (MON)	۸۶/۹	۸۲/۷
پارافین ها (%vol)	۲۷/۲	۳۲/۵
الفین ها (%vol)	۳۵/۲	۳۱/۱
نفتن ها (%vol)	۹/۶	۹/۴
آروماتیک ها (%vol)	۲۷/۳	۲۷
بنزن ها (%vol)	<۱	<۱
حجم اسید مالئیک انیدرید (mg/g)	>۳۲	۱۵
برم	>۱۰۰	۶۴
نقطه جوش اولیه (°C)	۶۰	۶۱/۵
تقطیر ۵% (D86 Vol) (°C)	۷۰	۷۱
تقطیر ۱۰% (D86 Vol) (°C)	۷۷	۷۸/۵
تقطیر ۲۰% (D86 Vol) (°C)	۸۸	۸۸/۵
تقطیر ۳۰% (D86 Vol) (°C)	۱۰۰	۱۰۱
تقطیر ۴۰% (D86 Vol) (°C)	۱۱۲	۱۱۲
تقطیر ۵۰% (D86 Vol) (°C)	۱۲۵	۱۲۵/۵
تقطیر ۷۰% (D86 Vol) (°C)	۱۴۹	۱۴۹/۷
تقطیر ۸۰% (D86 Vol) (°C)	۱۵۹	۱۶۰
تقطیر ۹۰% (D86 Vol) (°C)	۱۷۴	۱۷۴
تقطیر ۹۵% (D86 Vol) (°C)	۱۸۴	۱۸۴/۵
نقطه جوش نهایی (°C)	۱۹۱	۱۹۴/۵

شواهد این امر می‌تواند افزایش دانسیته از مقدار ۰/۷۳۹ به ۰/۷۵۴ ناشی از افزایش اندازه مولکول‌ها با آلکیلاسیون ترکیبات دی‌الفینی و گوگردی (عموماً شامل ترکیبات تیوفنی) همراه با ثبات نسبی مقدار الفین‌ها و افزایش دمای FBP باشد. نتایج گوگردزدایی بنزین مورد نظر با کاتالیست آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل، $AlCl_3$ ، اسید سولفوریک و سود، آب و متانول در **جدول ۵** آورده شده است. میزان گوگرد اولیه در نمونه بنزین نیز در درصد حذف گوگردزدایی مؤثر است. با افزایش میزان گوگرد اولیه، درصد گوگردزدایی کاهش می‌یابد

چرا که در صورت وجود مقادیر زیاد ترکیبات گوگردی در نمونه بنزین ترکیبات گوگردی سخت‌تر جدا می‌شود. در نتیجه بازده کمتر شده، در نهایت گوگرد اولیه نمونه بنزین واحد کاهش گرانی از ۱۱۲۳۶ ppm به ۵۲۵۰ ppm کاهش یافته است. با این حال با توجه به افزایش دما که باعث کاهش گرانی و نمونه بنزین و افزایش میزان انتقال جرم شده، افزایش دما موجب بخار شدن نمونه بنزین و سنگین تر شدن نمونه گردیده که فشار بخار بخار نمونه بنزین نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته است.

جدول ۵ نتایج گوگردزدایی بنزین مورد نظر با کاتالیست آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل، $AlCl_3$ ، اسید سولفوریک و سود، آب و متانول

نام	فرمول شیمیایی	گوگرد اولیه نمونه (ppm)	بعد از گوگردزدایی (ppm)
آب و متانول	$H_2O \& CH_3OH$	۱۱۲۳۶	۱۱۲۰۰
اسید سولفوریک و سود	$H_2SO_4 \& NaOH$	۱۱۲۳۶	۹۵۰۰
آلومینیوم کلرید	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	۱۱۲۳۶	۱۱۰۵۰
آلومینیوم کلرید بر پایه سیلیکاژل	$AlCl_3/SiO_2$	۱۱۲۳۶	۵۲۵۰

به ۱۵ و ۶۴ کاهش پیدا کرده است. این کاهش نشان‌دهنده این موضوع است که مقدار دی‌الفین و الفین در فرآیند آلکیلاسیون با تشکیل مولکول جدید با نقطه جوش بالاتر هماهنگی دارد.

مقدار الفین و دی‌الفین نمونه بنزین واحد کاهش گرانیروی به‌علت از محدوده خارج بودن از استاندارد دستگاه جهت شناسایی مقدار الفین و دی‌الفین، از آزمایش Bromine No و MAV نمونه بنزین اولیه استفاده گردید که به‌ترتیب از مقدار $32 >$ و $100 >$

مراجع

- [۱]. ابوالحمد گ (۱۳۹۸)، مبانی پالایش نفت، انتشارات دانشگاه تهران، ۳۱۸: ۸-۱.
- [۲]. حسینی م مسیی بهبهانی ر (۱۳۹۳) مروری بر انواع روش‌های استخراج مایع - مایع، اولین کنفرانس ملی جغرافیا، گردشگری، منابع طبیعی و توسعه پایدار، ۳.
- [۳]. خلجی ح (۱۳۹۱) تجزیه و تحلیل تعادلات مایع-مایع سه جزئی شامل مایعات یونی و انجام آزمایشگاهی با تمرکز بر حذف ترکیبات گوگردی از فرآورده‌های نفتی به‌وسیله رابطه ترمودینامیکی UNIGUAC، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اراک، ۱۷-۱۳.
- [4]. Arias M, Laurenti D, Geantet C, Vrinat M, Hideyuki I, Yoshimura Y (2008) Gasoline desulfurization by catalytic alkylation over silica-supported heteropolyacids: from model reaction to real feed conversion, Catalysis Today, 130, 1: 190-194.
- [5]. Song C (2002) New approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview, Fuel Chemistry Division Preprints, 47, 2: 438-444.
- [6]. Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, Komasaawa I (2001) A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts. 1. Light oil feedstocks, Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 4: 1213-1224.
- [7]. Kalvinskas J, hsu G, ernest J (1982) Crude oil desulfurization [Patent], Patent Number US-PATENT-4, 310, 049; US-PATENT-APPL-SN-030831; US-PATENT-CLASS-166-267; US-PATENT-CLASS-166-303; US-PATENT-CLASS-208-241.
- [۸]. دبیری اصفهانی ح (۱۳۶۴)، پتروشیمی، انتشارات جهاد دانشگاهی، ۳.
- [۹]. امام وردی زاده ح، بهرام دبیر ب، نیک آذر م، رحمانی م (۱۳۸۷)، ساخت کاتالیست دو عاملی زئولیت بتا-پلاتین و تحلیل سینتیکی واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان با ۲-بوتن، فصلنامه امیرکبیر، ۱۹.
- [۱۰]. آتشی ح، موسوی مدنی م (۱۳۹۴)، بررسی ساخت انواع کاتالیست اسیدی، مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند پالایش و پتروشیمی، ۴.
- [11]. Sadighi S, Ahmad A, Mohaddecy S R S (2010) 6-Lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 8: 1.
- [12]. Liao J, Bao L, Wang W, Xie Y, Chang J, Bao W, Chang L (2014) Preparation of $AlCl_3$ /silica gel catalyst for simultaneously removing thiophene and olefins from coking benzene by inclosed grafting method, Fuel Processing Technology, 117: 38-43.
- [13]. Liao J, Wang Y, Chang L, Bao W (2015) A process for desulfurization of coking benzene by a two-step method with reuse of sorbent/thiophene and its key procedures, Green Chemistry, 17, 5: 3164-3175.