مطالعه تجربی کارایی مایعات یونی در کاهش گوگرد بنزین

نجمه فرزین‌نژاد[۲و۱*]، اسماعیل شمس سولاری[۲]، علی اکبر میران‌بیگی[۱]، سید کامران ترکستانی[۱] و حسین طلاچی[۳]

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، گروه تجزیه و ارزیابی مواد

۲- دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی

۳- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت

Farzinnejadn@ripi.ir

پژوهش نفت
سال بیست و یکم
شماره ۶۶
صفحه ۴۲-۳۴، ۱۳۹۰

چکیده

در این پژوهش یکی از روش‌های نوین گوگردزدایی از سوخت که از سال ۲۰۰۱ به بعد در حال تحقیق و بررسی می‌باشد، مورد استفاده قرار گرفته است. گوگردزدایی از بنزین‌های داخلی و وارداتی با هدف رسیدن به سوختی با مقادیر پایین گوگرد با استفاده از چند نوع مایع‌یونی (حلال سبز) مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. با استفاده از طراحی آزمایش و نرم افزار آماری، متغیرهای مؤثر بر کارایی گوگردزدایی مشخص گردیده و شرایط بهینه گوگردزدایی با کارایی بالاتر به‌کار گرفته شده است. در پژوهش حاضر، خواص فیزیکی و شیمیایی بنزین و به طور شاخص، میزان گوگرد بنزین‌های مختلف قبل و بعد از استخراج، اندازه‌گیری گردید. با ارزیابی نتایج به‌دست آمده، مشخص شد که مایعات یونی مورد استفاده جهت حذف ترکیبات گوگردی حلقوی، بسیار مؤثر عمل می‌نمایند. بنابراین، می‌توان از مایعات‌یونی به عنوان روش مکمل HDS (گوگردزدایی به کمک هیدروژن) در گوگردزدایی عمیق استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: مایعات‌یونی، بنزین، گوگردزدایی، استخراج مایع- مایع، ترکیبات تیوفنی، حلال سبز

مقدمه

در سال‌های اخیر گوگردزدایی از سوخت‌هایی مانند بنزین و گازوئیل اهمیت زیادی یافته است. کاهش ترکیبات گوگردی به مقادیر زیر ppm ۳۰ با استفاده از فرآیند متداول گوگردزدایی (HDS)[1] به سختی امکان‌پذیر می‌باشد. در فرآیند متداول گوگردزدایی، ترکیبات گوگردی با استفاده از گاز هیدروژن و کاتالیست متداول روش HDS (کبالت مولیبدن یا نیکل مولیبدن روی پایه آلومینا) به گاز H_2S تبدیل می‌گردند. در فرآیندHDS، حذف ترکیبات گوگردی حلقوی بنزین (دی بنزوتیوفن، بنزوتیوفن، تیوفن و مشتقات آنها) و تولید H_2S از این ترکیبات، در شرایط سخت دمایی و فشاری امکان‌پذیر است. بنابراین، کاهش ترکیبات گوگردی به زیر ppm ۳۰ با استفاده از فرآیند HDS نیاز به تجهیزات بسیار پیشرفته، صرف دقت و هزینه بسیار بالایی دارد [۱ -٤]. در همین راستا و به موازات استفاده از تکنیک HDS در پالایشگاه‌های کشور، استفاده از روش‌های مختلف گوگردزدایی نظیر فرآیند استخراج با مایعات‌یونی [۵- ۱۱]، روش اکسیداسیون [۱۲- ۱٦]، روش‌های جذب سطحی

1. Hydrodesulfurization

[۱۷– ۱۹]، استفاده از ترکیبات بیو و زنده [۲۰ و ۲۱] و روش‌های دیگر در حال تحقیق و بررسی است.

مایعات یونی دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده به منظور اجرای فرآیندهای شیمیایی می‌باشند. این ترکیبات با داشتن یک کاتیون آلی حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی، دارای نقطه ذوب پایینی بوده و عمدتاً به شکل مایع می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی این ترکیبات عبارت است از تغییر در خواص فیزیکی آنها با تغییر نوع آنیون و کاتیون. پایه کاتیونی مایعات یونی عمدتاً ایمیدازولیوم[۱]، پیریدنیوم[۲]، پیرولیدینیوم[۳] و فسفونیوم[۴] با شاخه‌های مختلف و پایه آنیونی مایعات‌یونی عمدتاً یون‌های هالید[۵]، تترا فلورو بورات[۶]، هگزا فلورو فسفات[۷]، بیس (تری فلوئورو متیل سولفونیل) ایمید[۸]، تترا کلرو آلومینات[۹] و ... می‌باشد.

امروزه مایعات یونی به دلیل خواص فیزیکی فوق‌العاده نظیر: غیر قابل اشتعال بودن، پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی بالا، فشار بخار پایین، قطبیت بالا، قابلیت استخراج با حلال‌های آلی متداول، دانسیته بالا و ... به عنوان یک حلال بالقوه در فرآیندهای شیمیایی و پتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

یکی از کاربردهای بسیار مؤثر این ترکیبات، گوگردزدایی از سوخت و کاهش ترکیبات گوگردی حلقوی است. امروزه مایعات یونی به دلیل عدم نیاز به گاز هیدروژن، کارکرد در دما و فشار پایین، عمل نمودن در شرایط محیطی و از همه مهم‌تر سمی و آتش‌گیر نبودن، جهت گوگردزدایی از سوخت در فرآیند استخراج مایع– مایع به عنوان یک حلال بالقوه شناخته شده‌اند.

کاربرد مایعات‌یونی به عنوان عامل سولفورزدایی از سوخت‌ها از سال ۲۰۰۱ به بعد مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۱، بوسمن و همکارانش در آلمان از مایعات‌یونی مختلف جهت حذف گوگرد از گازوئیل استفاده نمودند که نتایج این تحقیق نشان داد بسته به نوع کاتیون و آنیون عملکرد مایعات‌یونی متفاوت است [۸]. در سال ۲۰۰٤، ابر و همکارانش در آلمان چند مایع‌یونی با شاخه‌های مختلف را جهت حذف گوگرد و نیتروژن از سوخت مورد ارزیابی قرار دادند [۷].

در سال ۲۰۰۸، جیانگ و همکارانش در چین از مایعات‌یونی با کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون آلکیل فسفات جهت جداسازی ترکیبات گوگردی از سوخت استفاده نمودند [۵].

در این پژوهش، با استفاده از بررسی مقدماتی بر روی مدل بنزینی با چهار مایع یونی انتخابی، بهترین مایع یونی از نظر گوگردزدایی و قیمت جهت کاهش گوگرد بنزین‌های داخلی و وارداتی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش آزمایشگاهی

مواد آزمایشگاهی

نرمال هگزان به عنوان حلال مدل بنزینی از شرکت آکروس خریداری گردید. پنتان تیول، بوتان تیول، پروپان تیول، بنزوتیوفن، ۲–متیل تیوفن و۳–متیل تیوفن از شرکت مرک آلمان و تیوفن از شرکت آلفا اسر خریداری گردیده و به عنوان شاخص ترکیبات گوگردی در بنزین مطابق با ASTM - D5623 استفاده گردید.

به منظور بررسی کاهش گوگرد از بنزین، چهار مایع‌یونی ۱–بوتیل–۳–متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات [BMIM][PF_6]، ۱–بوتیل–۳–متیل ایمیدازولیوم اکتیل سولفات [BMIM][$C8SO_4$]، ۱–بوتیل–۳–متیل ایمیدازولیوم تترا کلرو آلومینات [BMIM][$AlCl_4$] و ۱– اکتیل–۳–متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات [OMIM][BF_4] نیز از شرکت زیگما– آلدریچ خریداری شد. مشخصات مواد مورد استفاده و درجه خلوص آنها در جدول ۱ آورده شده است.

برای تحقیق حاضر در ابتدا از بنزین پالایشگاه‌های مختلف نمونه‌برداری انجام گرفت. همچنین بنزین‌های وارداتی که به منظور بالا بردن عدد اکتان به بنزین‌های داخلی افزوده می‌گردد، جهت ارزیابی ترکیبات گوگردی شاخص و بررسی حذف ترکیبات گوگردی تهیه گردید.

1. Imidazolium
2. Pyridinium
3. Pyrolidinium
4. Phosphonium
5. X^-
6. BF_4^-
7. PF_6^-
8. $(CF_3SO_2)_2N^-$
9. $AlCl_4^-$

جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده جهت گوگردزدایی

نام ماده	CAS. Number	درجه خلوص (٪)
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا کلرو آلومینات	۸۰٤۳۲-۰۹-۳	>۹۵
۱- اکتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات	۲٤٤۱۹۳-۵۲-۰	>۹۷
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم اکتیل سولفات	٤٤۵٤۷۳-۵۸-۵	>۹۵
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات	۱۷٤۵۰۱-٦٤-۵	>۹۷
نرمال هگزان	۱۹۷۳٦۰۰۲۵	خالص
تیوفن	۱۱۰-۰۲-۱	>۹۹
۲- متیل تیوفن	۸/۲۰۸۳۸/۰۰۲۵	گزارش نشده
۳- متیل تیوفن	۸/٤۱۳۰۲/۰۰۲۵	گزارش نشده
۱- بنزوتیوفن	۸/٤۱۵۳۸/۰۰۱۰	گزارش نشده
۱- پنتان تیول	۸/٤۱۷۹٤/۰۰۵۰	>۹۸
۱- بوتان تیول	۸/۰۱۵۸۷/۰۱۰۰	>۹۸
۱- پروپان تیول	۸/۰۷۵۲۹/۰۲۵۰	>۹٦

تجهیزات دستگاهی

دستگاه فلورسانس اشعه ایکس مطابق با ASTM – D2622 جهت اندازه‌گیری گوگرد کل قبل و بعد از استخراج استفاده شده است. دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز کمیلومینسانس گوگردی مدل Sievers 355 با ستون کاپیلاری Sulfur Selective به طول ۳۰ m و قطر داخلی ۰/۳۲ mm جهت ردیابی برخی ترکیبات گوگردی در بنزین‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. از روش برنامه‌ریزی حرارتی[1] در آنالیز GC استفاده شده است. دمای اولیه ستون دستگاه کروماتوگرافی گازی ۳۵ °C و دمای نهایی ستون ۲۲۰ °C با سرعت افزایش ۵ °C /min می‌باشد. از گاز حامل He با دبی ٦۰ ml/min جهت آنالیز استفاده گردیده است.

روش کار: مدل بنزینی، طراحی آزمایش و ساخت راکتور شیشه‌ای

مدل بنزینی

در ابتدا برای ارزیابی چهار مایع یونی انتخابی جهت گوگردزدایی از بنزین، مطابق با ASTM - D5623 یک مدل بنزینی که حاوی برخی ترکیبات شاخص گوگردی در بنزین است، ساخته شد. هفت ترکیب گوگردی شاخص شامل بنزوتیوفن، تیوفن، ۲- متیل تیوفن، ۳- متیل تیوفن، پنتان تیول، بوتان تیول و پروپان تیول در حلال نرمال هگزان با مقدار گوگرد کل ۵۲۰ ppm تهیه گردید. این میزان ترکیبات گوگردی در مدل بنزینی، بر مبنای میزان متفاوت ترکیبات گوگردی موجود در بنزین پالایشگاه‌های مختلف انتخاب گردید که در گستره ppm ۲۰۰- ۱٤۰۰ به‌دست آمد. برای این منظور ۰/٤۵۰۱ گرم تیوفن، ۰/۱۸۸٦ گرم ۲- متیل تیوفن، ۰/۱۹۷۲ گرم ۳- متیل تیوفن، ۰/۱۹٦۱ گرم بنزوتیوفن، ۰/۰۵۵۳ گرم پروپان تیول، ۰/۰۵۵۷ گرم بوتان تیول و ۰/۰۵۸٤ گرم پنتان تیول همراه با نرمال هگزان برای ساخت مدل بنزینی با مقدار گوگرد کل تئوری ٦۱۱ ppm مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از روش ASTM – D2622 یا دستگاه X-ray مقدار گوگرد کل تجربی مدل بنزینی ساخته شده ۵۲۰ ppm به‌دست آمد. با توجه به اینکه ترکیبات تیولی بسیار سبک و فرار می‌باشند، مقدار گوگرد کل به‌دست آمده توسط دستگاه X-ray به‌عنوان معیار گوگرد اولیه در تمامی آزمایشات در نظر گرفته شد.

1.Temperature Programming

طراحی آزمایش

امروزه بررسی متغیرهای مؤثر بر واکنش‌ها در فرایندهای جداسازی، به‌صورت تک‌تک به دلایل زیر صورت نمی‌پذیرد:

۱- بررسی متغیرها به‌صورت تک تک در شرایط مختلف (مخصوصاً هنگامی که تعداد متغیرها خیلی زیاد باشد) باعث افزایش تعداد آزمایشات می‌شود.

۲- بررسی برهم‌کنش یا اثرات هر پارامتر روی پارامتر دیگر امکان‌پذیر نیست.

۳- نیاز به صرف وقت و هزینه زیادی است که مقرون به صرفه نمی‌باشد.

٤- اطلاعات مفید نبوده یا به عبارتی به جواب بهینه واقعی دست نمی‌یابیم.

امروزه جهت حذف ایرادات مذکور و به‌دست آوردن جواب بهینه واقعی با صرف هزینه و وقت کمتر، از نرم‌افزارهای آماری و طراحی آزمایش استفاده می‌گردد. با استفاده از نرم‌افزارهای آماری همانندMinitab، Statistica و روش‌های آماری مختلف موجود در نرم‌افزارها، بر اساس تعداد متغیرها و تعداد سطوح، طراحی آزمایشات به‌منظور رسیدن به نتیجه بهتر صورت می‌گیرد. در این پژوهش جهت حذف گوگرد از فرآورده بنزین به‌وسیله مایعات‌یونی، ساده‌تر نمودن عملکرد و حذف اثرات ماتریکس موجود در بنزین، ابتدا مدل بنزینی ساخته شده و بررسی‌ها بر روی مدل بنزینی انجام گردید. در نهایت با به‌دست آوردن شرایط بهینه بر روی نمونه‌های بنزین واقعی، گوگردزدایی صورت گرفت.

در ابتدا با استفاده از نرم‌افزار Statistica (version6) طراحی آزمایش انجام شد. متغیرهای مؤثر بر استخراج که شامل زمان، دما، تعداد دفعات استخراج، نسبت حجمی مایع یونی به بنزین و نوع مایع‌یونی می‌باشد، انتخاب گردیده و در قالب یک سیستم پنج متغیره به نرم‌افزار داده شد. امروزه مایعات یونی نسبت به حلال‌های متداول استخراج رایج نبوده و دارای قیمت و ارزش بالاتری هستند، بنابراین به‌منظور کاهش تعداد آزمایشات اولیه و صرف وقت و هزینه کمتر در ابتدا طراحی آزمایش به شکل سیستم دو سطحی High و Low مورد بررسی قرار گرفت. با مطالعات انجام شده بر روی منابع تحقیقاتی، دامنه متغیرهای مختلف مطابق جدول ۲ انتخاب گردید.

جدول۲- دامنه مقادیر متغیرهای موثر بر کارایی استخراج بوسیله مایعات یونی

نام متغیر	Low (-)	High (+)
زمان	۱۵ min	٦۰ min
دما	٤۰ °C	۵۰° C
تعداد دفعات استخراج	۱	۳
نسبت حجمی مایع یونی به بنزین	۱ : ۵ = ۰/۲	۱ : ۱ =۱

متغیر پنجم که در این جدول ارائه نشده، نوع مایع‌یونی تجاری می‌باشد. اگر بخواهیم یک سیستم دو سطحی داشته باشیم، باید هر دو نوع مایع‌یونی را به عنوان یک متغیر سیستم دو سطحی انتخاب نماییم. به عبارتی [BMIM] [PF_6] و [BMIM] [$C8SO_4$] به عنوان یک متغیر دو سطحی در یک سیستم پنج متغیره و دو مایع یونی دیگر ([BMIM] [$AlCl_4$]) و [OMIM] [BF_4]) به عنوان یک متغیر دو سطحی در یک سیستم پنج متغیره دیگر در نظر گرفته شد. همچنین اگر بخواهیم برای پنج متغیر دو سطحی به صورت Full Factorial Design طراحی آزمایش نماییم، برای هر دو نوع مایع‌یونی، $۲^۵ = ۳۲$ آزمایش و در کل ٦٤ آزمایش طراحی می‌گردد که این تعداد آزمایشات اولیه زیاد می‌باشد. بنابراین به جای استفاده از روش Full Factorial Design از یکی از روش‌های Partial Factorial Design موجود در نرم‌افزار Statistica استفاده گردید. با استفاده از این روش، برای هر دو مایع یونی $۲^{۵-۱} = ۱٦$ آزمایش و در کل ۳۲ آزمایش طراحی شد.

ساخت راکتور شیشه‌ای

در این پژوهش، به‌منظور کاهش ترکیبات گوگردی با روش استخراج، یک راکتور شیشه‌ای در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد. با توجه به اینکه بنزین سبک و دارای نقطه جوش پایین است، جهت جلوگیری از تبخیر بنزین و امکان بررسی دما به عنوان یک متغیر مؤثر در فرآیند استخراج، راکتور شیشه‌ای دو جداره همراه با سیستم رفلاکس طراحی و ساخته شد. در راکتور شیشه‌ای دو جداره با عبور آب با دمای مشخص می‌توان متغیر دما را بررسی نمود و همچنین با

سوار کردن مبرد و عبور آب یا الکل از آن، می‌توان از تبخیر بنزین در دمای بالا جلوگیری کرده و پیوسته هنگام استخراج، سیستم را از بالا خنک نمود. به‌دلیل گران بودن مایعات یونی و کاهش مصرف آن طی هر مرحله از استخراج، باید اندازه و مقیاس راکتور شیشه‌ای مناسب طراحی گردد، به‌گونه‌ای که:

۱- میزان مصرف مایع یونی به حداقل برسد.

۲- میزان گوگرد در بنزین را بتوان با روش‌های موجود اندازه‌گیری نمود.

۳- کف راکتور شیشه‌ای متناسب با اندازه مگنت انتخاب شود تا هم‌زدن به بهترین شکل ممکن صورت پذیرد.

بنابراین راکتور شیشه‌ای با قطر داخلی ۲۷ mm، قطر خارجی ۳۷ mm و ارتفاع ۱۱۰ mm که دارای ورودی و خروجی آب است، طراحی و ساخته شد. همچنین مبرد و سیستم رفلاکس با ارتفاع ۳۰۰ mm و با قطر مناسب جهت قرار دادن روی راکتور شیشه‌ای که دارای ورودی و خروجی برای عبور آب یا الکل می‌باشد، طراحی و ساخته شد. در شکل ۱ راکتور شیشه‌ای و سیستم رفلاکس ساخته شده، نشان داده شده است.

شکل ۱- راکتور شیشه‌ای ساخته شده

بحث و نتایج

همان‌گونه که در قبل ذکر گردید، با استفاده از نرم‌افزار Statistica طراحی آزمایش انجام شد و آزمایش‌های مربوطه در شرایط مختلف انجام پذیرفت. آنالیز نتایج با استفاده از نرم‌افزار Statistica و همچنین روش‌های ANOVA و Pareto Chart صورت گرفت. با انجام آزمایشات در شرایط مختلف و با استفاده از نرم‌افزار آماری Statistica، شرایط بهینه به شرح زیر به‌دست آمد:

۱- دما: ۵۰ °C

۲- زمان: ۶۰ min

۳- نسبت مایع‌یونی به مدل بنزینی: ۱:۱

۴- تعداد دفعات استخراج: $n > 1$

با آنالیز نتایج مشخص گردید که دو فاکتور ۳ و ۴ فوق تأثیر بسیار زیادی در فرآیند گوگردزدایی از بنزین با مایعات یونی دارند. در جداول ۳ و ۴، نتایج برخی آزمایشات انجام شده با چهار مایع‌یونی مذکور در شرایط مختلف همراه با مقدار گوگرد قبل و بعد از استخراج ارائه شده است. از بین چهار مایع یونی انتخابی جهت گوگردزدایی از مدل بنزینی، $[BMIM][AlCl_4]$ و $[OMIM][BF_4]$ در شرایط یکسان دارای کارایی گوگردزدایی بالاتری می‌باشند. به نظر می‌رسد عملکرد مایعات یونی، به ساختار یا نوع کاتیون و آنیون به‌کار رفته وابسته است. با استفاده از نتایج به‌دست آمده، مشخص گردید که مایعات یونی بر مبنای آنیون $AlCl_4^-$ و BF_4^- از دو مایع یونی دیگر موثرتر عمل می‌نمایند. با آنالیز نتایج، ترتیب عملکرد مایعات یونی جهت گوگردزدایی به صورت زیر به‌دست آمد:

$$[BMIM][AlCl_4] = [OMIM][BF_4] >$$

$$[BMIM]\,[C_8SO_4] > [BMIM]\,[PF_6]$$

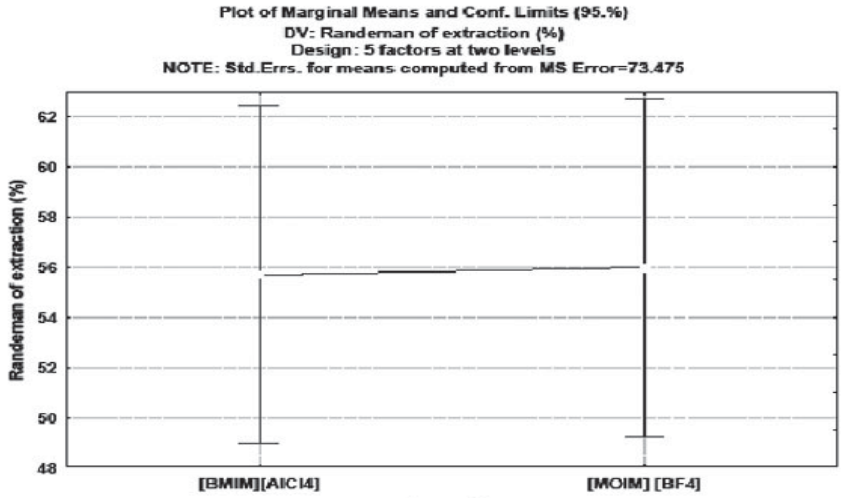
همچنین با استفاده از نتایج به‌دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که علاوه بر نوع آنیون، نوع استخلاف و تعداد کربن قرار گرفته در قسمت کاتیونی مایع یونی نیز بر کارایی گوگردزدایی تاثیرگذار می‌باشد. به عبارتی هرچه تعداد کربن استخلاف کاتیونی بیشتر باشد، حلقه ایمیدازول الکترون را راحت‌تر در اختیار حلقه ترکیبات گوگردی گذاشته (برهم‌کنش‌های π-π راحت‌تر) و کارایی گوگردزدایی بالاتر است. با توجه به قیمت بالاتر $[OMIM][BF_4]$ نسبت به $[BMIM][AlCl_4]$ (حدود ۱۷ برابر) و گوگردزدایی تقریباً مشابه این دو ماده، گوگردزدایی از بنزین‌های واقعی در شرایط بهینه مذکور با $[BMIM][AlCl_4]$ صورت پذیرفته است. در شکل ۲ میزان تأثیر مشابه دو مایع یونی $[BMIM][AlCl_4]$ و $[OMIM][BF_4]$ بر روی حذف گوگرد از مدل بنزینی با استفاده از نرم‌افزار آماری رسم شده است.

جدول۳- بررسی تأثیر فاکتورهای مختلف بر روی کارایی گوگردزدایی با استفاده از چهار نوع مایع‌یونی انتخابی

دما (°C)	زمان (min)	نسبت مایع‌یونی به مدل بنزینی (v/v)	تعداد دفعات استخراج	نوع مایع‌یونی	میزان گوگرد اولیه (ppm)	میزان گوگرد نهایی (ppm)	کارایی گوگردزدایی (%)
۵۰	۶۰	۱:۱	۳	$[BMIM][AlCl_4]$	۵۲۰	۲۵	۹۵/۲
۵۰	۱۵	۱: ۵	۳	$[BMIM][AlCl_4]$	۵۲۰	۲۱۰	۵۹/۶
۴۰	۱۵	۱: ۵	۳	$[BMIM][C_8SO_4]$	۵۲۰	۲۷۰	۴۸/۱
۵۰	۶۰	۱: ۵	۳	$[BMIM][C_8SO_4]$	۵۲۰	۲۵۱	۵۱/۷
۵۰	۶۰	۱: ۵	۱	$[BMIM][PF_6]$	۵۲۰	۳۶۷	۲۹/۴
۵۰	۶۰	۱:۱	۳	$[BMIM][PF_6]$	۵۲۰	۱۵۳	۷۰/۶
۵۰	۶۰	۱:۱	۱	$[OMIM][BF_4]$	۵۲۰	۲۱۷	۵۸/۳
۴۰	۶۰	۱:۱	۳	$[OMIM][BF_4]$	۵۲۰	۱۴۱	۷۲/۹

جدول۴- مقدار ترکیبات گوگردی مدل بنزینی قبل و بعد از استخراج با چهار مایع‌یونی انتخابی

ترکیبات نمونه	پنتان تیول (ppm)	بنزوتیوفن (ppm)	تیوفن (ppm)	۲- متیل تیوفن (ppm)	۳- متیل تیوفن (ppm)	گوگرد کل (ppm)
مدل اولیه (قبل از گوگردزدایی)	۱۱۹	۲۸۰	۶۳۴	۲۲۴	۲۴۰	۵۲۰
آزمایش اول با $[BMIM][AlCl_4]$	۲۰	۱۱	۱۷۳	۱۰۰	۱۰۱	۲۱۰
آزمایش دوم با $[BMIM][AlCl_4]$	۱۲	۲	۵۸	۳۹	۳۷	۲۵
آزمایش اول با $[BMIM][C_8SO_4]$	۴۳	۱۰۴	۳۸۴	۱۵۸	۱۶۷	۳۸۶
آزمایش دوم با $[BMIM][C_8SO_4]$	۲۱	۴۷	۱۰۸	۸۹	۹۰	۲۱۰
آزمایش اول با $[BMIM][PF_6]$	۵۶	۱۲۷	۴۶۸	۱۸۸	۱۹۸	۳۶۷
آزمایش دوم با $[BMIM][PF_6]$	۲۵	۱۰	۶۶	۵۷	۵۵	۱۵۳
آزمایش اول با $[OMIM][BF_4]$	۶۲	۱۰۰	۳۵۵	۱۵۷	۱۶۶	۳۲۳
آزمایش دوم با $[OMIM][BF_4]$	۱۹	۳	۵۱	۳۸	۳۵	۱۴۴



شکل۲- میزان تاثیر نوع مایع یونی بر روی حذف گوگرد از مدل بنزینی برای دو مایع‌یونی $[BMIM][AlCl_4]$ و $[OMIM][BF_4]$

علاوه بر اندازه‌گیری گوگرد کل مدل بنزینی با دستگاه اشعه X، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-SCD) میزان کاهش برخی ترکیبات گوگردی مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی گوگردزدایی نمونه‌های بنزین حقیقی با مایعات‌یونی، نتایج زیر به‌دست می‌آید:

۱- به دلیل حضور انواع ترکیبات گوگردی در بنزین جایگاه‌های مختلف، اثر گوگردزدایی متفاوت می‌باشد.

۲- بیشترین تاثیر مایعات یونی بر روی ترکیبات گوگردی حلقوی است.

۳- گوگردزدایی بنزینی که دارای ترکیبات گوگردی حلقوی نظیر بنزوتیوفن، تیوفن و مشتقات آن است، به‌وسیله مایع‌یونی با کارایی بالاتری صورت می‌پذیرد.

٤- کارایی جداسازی ترکیبات گوگردی از نمونه‌های حقیقی نسبت به مدل بنزینی که تنها حاوی ترکیبات گوگردی است، پایین‌تر می‌باشد.

بنزین واقعی و حذف گوگرد با مایع یونی انتخابی

پس از بررسی بر روی مدل بنزینی و تعیین شرایط بهینه، گوگردزدایی از نمونه‌های بنزین واقعی (معمولی و سوپر) با استفاده از نمونه‌برداری از بنزین چندین پالایشگاه و جایگاه عرضه بنزین انجام گردید. استخراج با مایع یونی انتخابی $[BMIM][AlCl_4]$ در شرایط بهینه دمای ۵۰ °C، زمان ٦۰ min و نسبت ۱:۱ مایع یونی به بنزین انجام پذیرفت. مقدار گوگرد کل و ترکیبات گوگردی قبل و بعد از هر مرحله استخراج اندازه‌گیری شده و چگونگی تغییرات ترکیبات گوگردی مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییرات ترکیبات گوگردی بعد از هر مرحله استخراج بر روی بنزین جایگاه‌های مختلف در جدول ۵ ارائه شده است.

گوگردزدایی عمیق (ppm ۳۰>) از بنزین با استفاده از مایعات‌یونی مستلزم مصرف مقدار زیادی مایعات یونی و چندین بار عمل استخراج می‌باشد. بنابراین، به‌منظور کاهش مصرف مایعات یونی و به دلیل مؤثر بودن مایعات‌یونی بر روی حذف ترکیبات گوگردی حلقوی، می‌توان از این روش به‌عنوان یک روش کمکی و مکمل تکنیک HDS و یا تکنیک‌های گوگردزدایی دیگر استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران و جناب آقای دکتر امیدخواه مدیر تحقیق و توسعه این شرکت به دلیل حمایت مالی این پروژه و همکاری شایسته ایشان کمال سپاسگزاری و قدردانی را دارند.

جدول۵- مقدار ترکیبات گوگردی سه بنزین واقعی قبل و بعد از استخراج
(شرایط آزمایش: مایع‌یونی $[BMIM][AlCl_4]$، دمای ۵۰ °C، زمان ٦۰ min، تعداد دفعات استخراج = ۱، نسبت مایع‌یونی به مدل بنزینی ۱ = ۱ : ۱)

ترکیبات نمونه	پنتان تیول (ppm)	بنزوتیوفن (ppm)	تیوفن (ppm)	۲- متیل تیوفن (ppm)	۳- متیل تیوفن (ppm)	گوگرد کل (ppm)
بنزین سوپر ارومیه قبل از استخراج	<۱	۲۳	۱۹	۱۸	۱۹	۱۱۸
بنزین سوپر ارومیه بعد از استخراج	<۱	<۱	۷	۱۰	٦	۹۱
بنزین سوپر تهران قبل از استخراج	<۱	۱۵	۳۲	۲۷	۲۷	۱٤۲
بنزین سوپر تهران بعد از استخراج	<۱	۵	۱۱	۱۳	۱۳	٦۰
بنزین وارداتی آذربایجان قبل از استخراج	<۱	۲۹	۲۰	۲۱	۲٦	۱۲٤
بنزین وارداتی آذربایجان بعد از ۱ بار استخراج	<۱	۱۰	۹	۱۲	۱٤	۷۱
بنزین وارداتی آذربایجان بعد از ۲ بار استخراج	<۱	٤	۳	٦	۷	٤۱

منابع

[1] Huang C.P., Chen B.H., Zhang J., Liu Z.C. & Li Y.X., *"Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids"*, Energy & Fuels, Vol. 18, pp.1862-1864, 2004.

[2] Kwak C., Lee J.J., Bae J.S., Choi K. & Moonm S.H., *"Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT on fluorinated COMOS/Al_2O_3 catalysts"*, App. Catal. A., Vol. 200, pp.233-242, 2000.

[3] Babich I.V. & Moulijn J.A., *"Science and technology o f novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams", Fuel, Vol. 82, pp. 607-632, 2003.*

[4] Min W., *"A unique way to make ultra low sulfur diesel"*, Korean.J. Chem. Eng. Vol. 19, pp.601, 2002.

[5] Jiang X., Nie Y., Li C. & Wang Z., *"Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – A potential solvent for extractive desulfurization of fuel"*, Fuel. Vol. 87, pp. 79-84, 2008.

[6] Wang J L., Zhao D.S., Zhou E.P. & Dong Z., *"Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids",* Journal of fuel chemistry and technology, Vol. 35, No. 3, pp. 293-296, 2007.

[7] Eber J., Wasserscheid P. & Jess A., *"Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids"*, Green chemistry. Vol. 6, pp. 316-322, 2004.

[8] Bossmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C. & Wasserscheid P., "*Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids," Chem. Commun. pp. 2494-2495, 2001.*

[9] Schmidt R., *"[bmim] Alcl ionic liquid for deep desulfurization of real fuels,"* .Energy & Fuels, Vol. 22, No. 3, pp. 1774-1778, 2008.

[10] Ko N H., Lee J S.,Hun E S. & Lee H., *"Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids,"* Energy & Fuels, Vol. 22, No. 3, pp. 1687-1690, 2008.

[11] Nie Y., Li C., Sun A., Meng H. & Wang Z., *"Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium – based phosphoric ionic liquids"*, Energy & Fuels, Vol. 20, No. 5, pp. 2083-2087, 2006.

[12] Jiang X., Li H., Zhu W., He L., Shu H. & Lu J., *"Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant – type decatungstates using H_20_2 as oxidant"*, Fuel. Vol. 88, pp. 431- 436, 2009.

[13] Nehlsen J., Benziger J. & Kevrekidis I., *"Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid",* Ind. Eng.Chem.Res. Vol. 45, No. 2, pp. 518-524, 2006.

[14] He L., Li H., Zhu W., Guo J., Jiang X., Lu J. & Yan Y., *"Deep oxidative desulfurization o f fuels using peroxo-phosphomolybdate catalysts in ionic liquids"*, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 47, No. 18, pp. 6890-6895, 2008.

[15] Guoxian Y., Hui C., Shanxiang L. & Zhongnan Z., *"Deep desulfurization of diesel by catalytic oxidation",* Chem. Eng.China. Vol. 1, No. 2, pp.162-166, 2007.

[16] Shun Z. D., Min S. Z., Tang L. F. & Dan S. H. *"Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent",* Journal of fuel chemistry and technology. Vol. 37, No. 2, pp. 194-198, 2009.

[17] Zhoa M.A., Song, *"Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophene sulfur compounds on carbon materials with different surface properties",* J.Phys. Chem. B. Vol. 110, No. 10, pp. 4699-4707, 2006.

[18] Srivastav A. & Srivastav V.C., *"Adsorptive desulfurization by activated alumina",* Journal of hazardous materi-

als, Vol., 170, pp. 1133-1140, 2009.

[19] Selvavathi V., Chidambara V., Meenakshisundaram A., Sairam B. & Sivasankar B. *"Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems",* Catalysis today Vol. 141, pp. 99-102, 2009.

[20] Soleimani M., Bassi A. & Margaritis A., *"Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels"* Biotecnology advances. Vol. 6, No. 25, pp. 613-618, 2008.

[21] Davoodi F., Vosoughi M. & Ziaee A. A., *"Biodesulfurization of dibenzothiophene by a newly isolated rhdococcus erythropolis strain"*, Bioresource technology. Vol. 3, No. 101, pp. 1102-1105, 2010.