

کاهش گوگرد گازوییل به کمک امواج اولتراسونیک

امین شفقت^۱، مریم فائدیان^{۲*} و مهرداد محرابی^۳

۱- پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش نفت، گروه فناوری‌های تبدیل و بهینه‌سازی پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش شیمی و پتروشیمی، گروه توسعه فرآیندهای شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۳۰

چکیده

محدودیت‌های زیست‌محیطی درخصوص کاهش انتشار آلاینده‌ها مانند اکسیدهای گوگرد ناشی از سوختن سوخت‌های فسیلی، کاهش محتوای گوگرد برش‌های مختلف نفتی را الزام‌آور نموده است. روش گوگردزدایی اکسیداسیونی از جمله روش‌هایی است که به دلیل مزایایی همچون سادگی نسبی فرآیند، شرایط عملیاتی ملایم، هزینه سرمایه‌گذاری کمتر و عدم نیاز به هیدروژن، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. تلفیق تکنولوژی‌های نوین در عرصه شیمی با فرآیندهای شیمیایی متداول، باعث افزایش بازده برخی واکنش‌های شیمیایی گردیده است. در این پژوهش از امواج اولتراسونیک برای کمک به فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی استفاده شده است تا میزان گوگرد گازوییل نمونه به حد استاندارد قوانین زیست محیطی برسد. اثر هر یک از پارامترهای مربوط به دو بخش اکسیداسیون و استخراج مورد بررسی قرار گرفته و با تحلیل نتایج آزمایشگاهی به دست آمده از طراحی آزمایش، پارامترهای مناسب برای دست‌یابی به حداکثر گوگردزدایی تعیین گردید. با بهره‌گیری از امواج اولتراسونیک و پارامترهای بهینه در گوگردزدایی اکسیداسیونی، ۹۰٪ گوگردزدایی با بازدهی بیش از ۹۵٪ از فاز آلی حاصل شد.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، گازوییل، امواج اولتراسونیک، کاتالیست انتقال فازی، استخراج

مقدمه

کاهش محتوای گوگرد سوخت‌ها به روش‌های مختلف می‌باشند. روش‌هایی از قبیل: گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)^۱، گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS)^۲، گوگردزدایی بیولوژیکی (BDS)^۳، گوگردزدایی جذبی (ADS)^۴ و ... که غلظت و نوع ترکیب‌های گوگردی موجود در برش نفتی، تعیین‌کننده روش مورد استفاده می‌باشد. گوگردزدایی هیدروژنی مرسوم‌ترین روش صنعتی کاهش گوگرد برش‌های نفتی است که سابقه زیادی در صنایع پالایشگاهی دارد.

قوانین زیست محیطی برای میزان گوگرد موجود در سوخت‌های فسیلی روز به روز سخت‌گیرانه‌تر می‌شود. طبق آخرین قوانین وضع شده توسط انجمن زیست محیطی آمریکا و اروپا، محتوای گوگرد سوخت‌های دیزلی باید به زیر ۱۰ و ۱۵ ppm برسد [۱ و ۲]. از آنجایی که کاهش گوگرد روی کارکرد موتورهای دیزل تاثیرگذار است، خودروسازان نیز طبق این قوانین مکلفند موتورهای تولیدی خود را متناسب با سوخت‌های کم گوگرد طراحی و عرضه نمایند. با این قوانین سخت‌گیرانه، محققان در تلاش برای

1. Hydro-Desulfurization (HDS)
2. Oxidative Desulfurization (ODS)
3. Bio Desulfurization (BDS)
4. Adsorption Desulfurization (ADS)

و استخراج گونه‌های اکسیدشده است. بازده این فرآیند مستقیماً به بازده دو مرحله اکسیداسیون و استخراج برمی‌گردد. حذف گوگرد در این روش بر مبنای قطبی شدن ترکیبات گوگردی و حذف آنها از سیستم می‌باشد. بنابراین، لازم است در مرحله اکسیداسیون از اکسید شدن الفین‌ها و آروماتیک الکیل‌دار غیر گوگردی پیشگیری کرد. به این دلیل این نوع ترکیبات می‌توانند در اثر عملیات اکسیداسیون، هیدروپروکسید، آلدئید، کتون، اپوکسی و الکل تولید نمایند. ترکیبات مذکور به دلیل قطبی بودن به همراه ترکیبات گوگردی اکسید شده از سیستم خارج شده و منجر به کاهش بهره فرآیند خواهند شد. لذا این روش برای خوراک‌های گوگردی غنی از الفین نظیر $^{2} \text{LCO}$ و $^{3} \text{HCO}$ مناسب نمی‌باشد. عوامل موثر در این روش شامل عامل اکسنده و غلظت آن در محیط واکنشی، نوع و مقدار کاتالیست، بازده مرحله اکسیداسیون، نوع و میزان عامل استخراج، بازده مرحله استخراج و شرایط عملیاتی مرحله اکسیداسیون و استخراج می‌باشد.

عامل اکساینده یکی از اصلی‌ترین عوامل موثر در گوگردزدایی اکسیداسیونی می‌باشد. در طول بیش از دو دهه کار تحقیقاتی روی گوگردزدایی اکسیداسیونی عوامل اکساینده مختلفی نظیر اکسیژن رادیکالی [۴]، ازن یونیزه شده [۵]، نیتروژن دی‌اکسید و نیتریک اسید [۶] و هیدروژن پروکسید مورد استفاده قرار گرفته است. بسته به اکسیدان مورد استفاده، سیستم‌های واکنشی دوفازی و تک-فازی وجود خواهد داشت.

اکسیدان آبی که منجر به سیستم دوفازی مایع-مایع می‌گردد، این مزیت را دارد که یک اکسیدان دوست‌دار محیط زیست است و در صورت به کارگیری این اکسیدان، محصولات جانبی تولید نمی‌شود و پس از انجام واکنش نیز به راحتی از سیستم واکنشی قابل جداسازی می‌باشد. اما مشکل اساسی آن حضور مواد اولیه در دو فاز غیر قابل امتزاج می‌باشد.

از این رو، پژوهش‌های زیادی روی این فرآیند و کاتالیست‌های آن صورت گرفته است. در گوگردزدایی هیدروژنی سولفیدهای آلیفاتیک، مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها و بنزو تیوفن‌ها به آسانی حذف می‌شوند، درحالی‌که ترکیبات گوگردی سنگین‌تر نظیر دی‌بنزو تیوفن‌ها به دلیل ممانعت فضایی برای رسیدن به سطح فعال کاتالیست‌ها، به راحتی قابل حذف نمی‌باشند. تحقیقات نشان داده برای داشتن سوخت‌های گازویلی با محتوای گوگرد کمتر از ۱۰ و ۱۵ ppm، یعنی حذف ترکیبات گوگردی سخت، فرآیندهای هیدروژنی نیازمند کاتالیست‌هایی با فعالیت بیشتر، راکتورهایی به مراتب بزرگ‌تر (۲ تا ۷ برابر راکتورهای مرسوم)، فشار و دمای عملیاتی بالاتر و نیز مصرف هیدروژن بیشتر می‌باشند. تمام این موارد سبب افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری عملیاتی برای این روش ذاتاً گران‌قیمت می‌شود [۱ و ۳]. از این رو برای دستیابی به اهداف زیست محیطی، سایر روش‌های گوگردزدایی مورد توجه و تحقیق قرار گرفته‌اند. از میان روش‌های مذکور، گوگردزدایی اکسیداسیونی به شدت مورد علاقه محققین بوده است. ODS در مقایسه با HDS تفاوت‌های عمده‌ای نظیر عدم نیاز ODS به هیدروژن و استفاده از اکسیدان‌هایی نظیر محلول آبی H_2O_2 دارد. در فرآیند ODS ترکیب گوگردی از فرآورده نفتی جدا می‌گردد، درحالی‌که در فرآیند HDS گوگرد موجود در ترکیبات به H_2S تبدیل می‌شود. همچنین ODS در دما و فشار پایین عمل می‌کند، بر خلاف آن فرآیند HDS نیاز به دما و فشار عملیاتی بالا داشته و لذا هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی آن بسیار بالاتر می‌باشد. از دیگر مزیت‌های فرآیند ODS بر HDS می‌توان به کاهش هزینه‌های کاتالیست، کاهش آلودگی‌های زیست محیطی و $^1 \text{GHG}$ اشاره کرد. یکی از دلایل اصلی توجه محققین به این روش، توانایی آن در حذف ترکیبات گوگردی سخت‌تر نظیر بنزو تیوفن و مشتقات آن است.

در روش ODS، ابتدا ترکیبات گوگردی توسط عوامل اکساینده، اکسید شده و سپس ترکیبات اکسید شده قطبی با استفاده از حلال قطبی و یا جاذب از توده هیدروکربنی جدا می‌شود. در واقع دو مرحله اصلی فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی شامل مراحل اکسیداسیون ترکیبات گوگردی

1. Green House Gas Emissions

2. LCO: Light Cycle Oil from FCC or Coking Unit

3. HCO: Heavy Cycle Oil from FCC or Coking Unit

محققین مورد بررسی قرار نگرفته است. در این کار تحقیقاتی، گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوییل مخلوط محصول فرآیند HDS با سایر برش‌های دیزل پالایشگاهی به کمک امواج فراصوتی با فرکانس ۲۰ kHz و شدت‌های مختلف انجام شده و پارامترهای عملیاتی مختلف سیستم واکنشی و امواج فراصوتی به علاوه میزان اتلاف فاز آلی مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش آزمایشگاهی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل هیدروژن پروکساید ۳۰٪ وزنی، فسفو تنگستیک اسید، تتراکتیل آمونیوم بروماید، دودسیل آمونیوم بروماید و حلال‌های قطبی مورد استفاده برای استخراج شامل متانول، پروپانول، اتانول، استون و استونیتریل می‌باشد که همه موارد ذکر شده از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه گردید. خوراک مورد استفاده گازوییل مخلوط از برش‌های مختلف گازوییلی تولیدی پالایشگاه (گازوییل واحد تصفیه هیدروژنی، گازوییل سبک برج تقطیر اتمسفریک، نفت سفید، نفتای سنگین اتمسفریک) می‌باشد که خواص فیزیکی آن در جدول ۱ ارائه گردیده است.

روش و آنالیز

عملیات آزمایشگاهی در این کار مطالعاتی در دو بخش مجزای اکسیداسیون و استخراج انجام گردید. در بخش اکسیداسیون از یک راکتور شیشه‌ای دو جداره به ظرفیت ۲۰۰ ml استفاده شد. امواج اولتراسونیک از طریق دستگاه مولد این امواج با حداکثر توان ۱۰۰۰ W و با قابلیت ثبت و ذخیره‌سازی لحظه‌ای اطلاعات، به محتوای داخل راکتور منتقل گردید. عملیات استخراج در ظرف استخراج دو جداره با کنترل دمایی به ظرفیت ۴۰۰ ml و مجهز به همزن با دور متغیر و کندانسور انجام گرفت.

در بخش اکسیداسیون، ابتدا خوراک داخل راکتور ریخته شد و پس از رسیدن به دمای واکنش، کاتالیست به آن اضافه گردید و پروب اولتراسونیک داخل راکتور قرار گرفت. همزمان با اضافه کردن اکسیدان به داخل راکتور، امواج اولتراسونیک نیز به سیستم اعمال گردید.

لذا یکی از مسایل مورد توجه در این سیستم‌ها اختلاط بسیار خوب دو فاز آبی - آلی جهت در دسترس بودن واکنش‌گرها می‌باشد. در سیستم‌های تک‌فازی این مشکل وجود ندارد، ولی در عوض تولید محصول جانبی و استخراج اکسیدان آلی از محصول واکنش می‌تواند فرآیندهای جانبی دیگری تحمیل نماید. در سال‌های اخیر بسیاری از محققان، از H_2O_2 به عنوان اکسیدان استفاده کرده‌اند. دلیل عمومی شدن استفاده از H_2O_2 به ارزان بودن، عدم آلوده‌کنندگی، عدم ایجاد خوردگی شدید و در دسترس بودن آن به صورت صنعتی برمی‌گردد. نکته قابل توجه این است که H_2O_2 در غیاب کاتالیست، اکسیدکننده کندی محسوب می‌شود، لذا استفاده از کاتالیست در کنار عامل اکسیدکننده H_2O_2 ضروری می‌باشد [۷]. بنابراین در سیستم‌های دو فاز مایع - مایع که از H_2O_2 به عنوان اکسیدان استفاده می‌شود، دو موضوع باید مورد توجه قرار گیرد. یکی استفاده از کاتالیست به منظور افزایش سرعت اکسندگی H_2O_2 و دیگری استفاده از ابزاری برای ایجاد تماس لازم بین واکنش‌گرها در دو فاز غیر قابل امتزاج (فاز آبی و آلی).

کاتالیست‌های مورد استفاده برای سیستم مذکور به دو دسته عمده کاتالیست‌های اسیدی آلی و پلی‌اکسامتالات‌ها تقسیم می‌شوند. برای رهایی از مشکل تماس بین واکنش‌گرها در دو فاز نیز از عوامل فعال‌کننده سطحی و امواج فراصوت (اولتراسونیک) استفاده شده که سبب تقویت انجام واکنش نیز می‌شود. امواج فراصوت نه تنها خود به عنوان کاتالیست انجام واکنش فعالیت می‌کنند، بلکه در سیستم‌های دو فاز به دلیل اختلاط شدید، نیاز به همزن و مواد فعال‌کننده سطحی را حذف و یا کم می‌کنند.

در نتایج تحقیقاتی آقای گانرمن اشاره شده که برای گوگردزدایی برش گازوییل، کاتالیست‌های تنگستنی پاسخ بهتری نسبت به سایر کاتالیست‌ها نشان می‌دهد، درحالی‌که برای نفت خام کاتالیست‌هایی نظیر فنتون کارآیی بهتری دارد [۸].

میزان اتلاف فاز آلی که یکی از چالش‌های این روش گوگردزدایی محسوب می‌شود در گزارش‌های اغلب

جدول ۱- خواص گازوییل نمونه

خاصیت	استاندارد	
دانسیته	D 4052	۸۴۹/۲ (kg/m ³)
رنگ (ASTM)	D- 1500	L1,0
آب و sediment	D- 1796	۰ (v%)
آب (Karl Fisher)	D- 6304	۶۶ (mg/kg)
محتوای خاکستر	D- 482	< ۰/۰۰۱ (w%)
تقطیر (درصد حجمی)	D- 86	
IBP		۱۲۲ (°C)
٪ ۵		۱۶۲ (°C)
٪ ۱۰		۱۷۳ (°C)
٪ ۳۰		۲۲۰ (°C)
٪ ۵۰		۲۶۱ (°C)
٪ ۷۰		۳۰۸ (°C)
٪ ۸۰		۳۳۸ (°C)
٪ ۸۵		۳۵۵ (°C)
٪ ۹۰		۳۷۶ (°C)
ویسکوزیته سینماتیک ۴۰ درجه سانتی گراد	D- 445	۲/۶۸۲ (cSt)
محتوای گوگرد	D- 4294	۳۴۰ (mg/kg)
نقطه اشتعال	D- 93	۴۶ (°C)

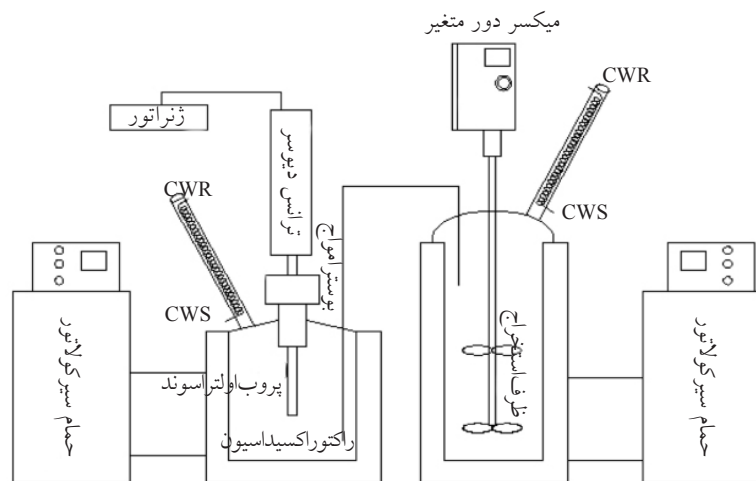
گوگرد (MMS-5000, Analytic jena) و بر اساس استاندارد ASTM D5453 تعیین گردید.

بحث و نتایج

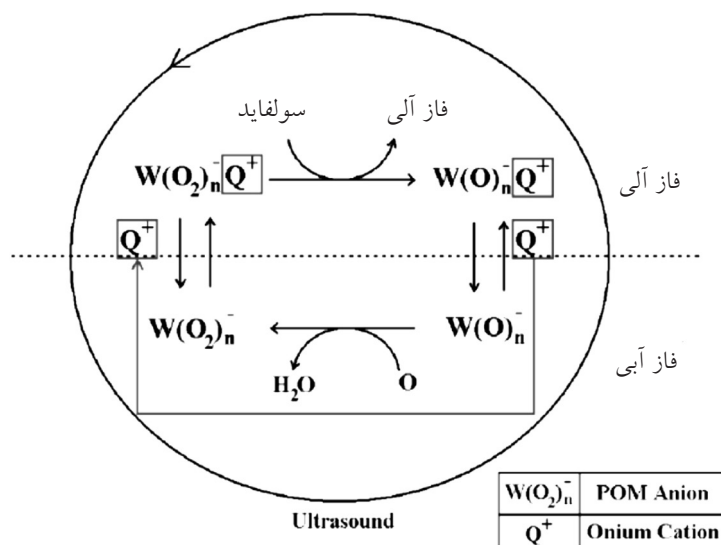
مجموعه اتفاقاتی که در سیستم دوفازی اکسیداسیون ترکیبات گوگردی با هیدروژن پرکسید، کاتالیزهای فسفو تنگستیک اسید و عامل انتقال فازی روی می‌هد، در شکل ۲ نشان داده شده است که شامل چند مرحله می‌شود.

پس از مرحله اکسیداسیون و جداسازی دو فاز، مخلوط اکسید شده وارد ظرف استخراج شده و مقدار مناسب از حلال قطبی به آن اضافه گردید و عملیات اختلاط با همزن مکانیکی آغاز شد. پس از انجام عملیات استخراج، زمان لازم برای جداسازی دو فاز آلی و آبی داده شد تا جداسازی فازی انجام گیرد. شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

میزان گوگرد محصول با استفاده از دستگاه پیرولیز آنالیز



شکل ۱- شماتیک سیستم آزمایشگاهی گوگردزایی اکسیداسیونی



شکل ۲- شماتیک مدل اکسیداسیون کاتالیستی در فرآیند UAOD [۹]
 آنیون هتروپلی تنگستن با ساختار Keggin را نشان می‌دهد و Q^+ کاتیون چهارتایی آمونیومی می‌باشد)

طراحی شده برای این ۶ پارامتر در سطوح ۲ و ۴، برابر ۱۶ آزمایش به دست آمد که جدول ۲ طراحی آزمایش‌ها و سطوح مربوط به هر پارامتر را نشان می‌دهد.

نسبت فاز آلی به آبی از ۰/۵ تا ۲، مقدار کاتالیست از ۰/۵ تا ۲ g، مقدار PTA از ۰/۰۵ تا ۰/۲ g، مقدار اکسیدان از ۲ تا ۲۰ ml و شدت امواج اولتراسونیک در دو سطح پایین و بالا، پارامترهای طراحی آزمایش بودند. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

اثر نوع عامل انتقال فازی مورد استفاده

با توجه به نمودارهای حاصل از نتایج طراحی آزمایش‌ها، مشخص گردید که در مجموع عامل انتقال فاز نوع ۲ (تتراکتیل آمونیوم بروماید) اثر مثبت بیشتری بر میزان گوگردزدایی نسبت به عامل انتقال فازی دودسیل آمونیوم بروماید داشته است. عوامل انتقال فازی (PTA) وظیفه اتصال و پیوستگی دو فاز آبی و آلی را دارند و دلیل استفاده از آنها افزایش بازده واکنش ناشی از تماس فازهای مایع-مایع است. PTA در واقع یک سر آلی و یک هسته یا سر آبی دوست دارد و همین ویژگی کاربرد آنها را در این حوزه قرار داده است.

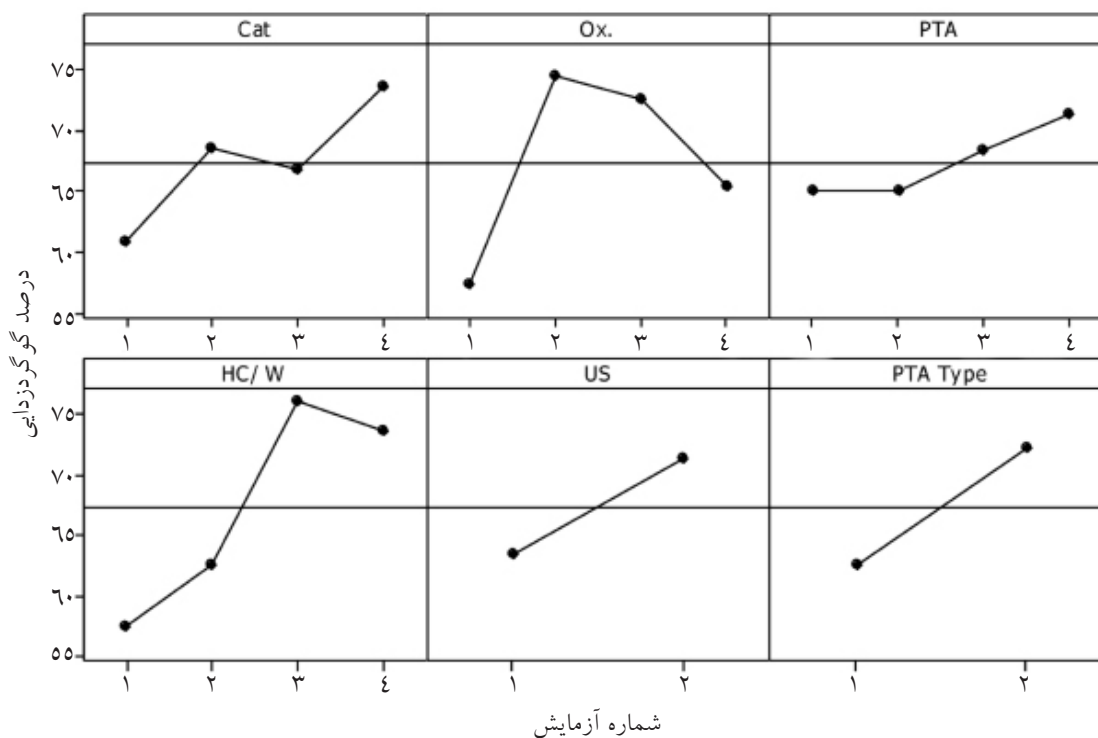
در مرحله اول کاتالیست تنگستنی در حضور H_2O_2 ترکیب آنیونی پروکسومتال تشکیل می‌دهد. در مرحله دوم نمک‌های آمونیوم ۴ تایی، این گونه‌های تشکیل شده را از فاز آبی به فاز آلی انتقال می‌دهد. سپس ترکیب‌های آلی گوگردی موجود توسط آنیون‌های پروکسومتال در فاز آلی اکسید شده و در مرحله بعد پروکسومتال احیاء شده توسط نمک‌های آمونیومی مجدداً به فاز آبی بر می‌گردند تا چرخه کامل شده و ادامه یابد. استفاده از امواج اولتراسونیک این مجموعه واکنشی را به شدت تقویت می‌کند.

بخش اکسیداسیون

همان‌گونه که اشاره شد عملیات آزمایشگاهی در دو بخش مجزای اکسیداسیون و استخراج مایع-مایع انجام گردید. در بخش اکسیداسیون برای تعیین پارامترهای بهینه از طراحی آزمایش به روش تاگوجی که امکان استفاده از شرایط چند سطحی را فراهم می‌کند، استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های ابتدایی، پارامترهای مهم و محدوده مورد استفاده تعیین گردید که شامل: نسبت فاز آلی به فاز آبی (A)، مقدار اکسیدان (B)، مقدار PTA (C)، مقدار کاتالیست (D)، نوع PTA (E) و توان اولتراسوند (F) بود. در طراحی آزمایش پارامترهای E و F در ۲ سطح و سایر پارامترها در ۴ سطح در نظر گرفته شد. تعداد آزمایش‌های

جدول ۲- جدول طراحی آزمایش با روش تاگوچی

فاکتور F	فاکتور E	فاکتور D	فاکتور C	فاکتور B	فاکتور A
۱	۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲	۱
۱	۲	۳	۳	۳	۱
۲	۲	۴	۴	۴	۱
۲	۲	۳	۲	۱	۲
۱	۲	۴	۱	۲	۲
۲	۱	۱	۴	۳	۲
۱	۱	۲	۳	۴	۲
۲	۱	۴	۳	۱	۳
۱	۱	۳	۴	۲	۳
۲	۲	۲	۱	۳	۳
۱	۲	۱	۲	۴	۳
۱	۲	۲	۴	۱	۴
۲	۲	۱	۳	۲	۴
۱	۱	۴	۲	۳	۴
۲	۱	۳	۱	۴	۴



شکل ۳- نتایج به دست آمده از طراحی آزمایش به روش تاگوچی

اثر مقدار کاتالیست

نتایج نشان داد افزایش مقدار کاتالیست، با کاهش گوگرد همراه است. به عبارتی مقادیر بیشتر کاتالیست، گوگردزدایی بیشتری به همراه داشته است.

تغییر نسبت فاز آبی به فاز آلی

نتایج بررسی نسبت فاز آبی/آلی نشان داد، افزایش نسبت فاز آبی با گوگردزدایی بیشتر همراه می‌باشد. اما استفاده از فاز آبی بیشتر، کاهش میزان بازیافت فاز آلی را به همراه دارد. بدین معنی که با افزایش مقدار فاز آبی، میزان بازیافت فاز آلی به دلیل اختلاط شدید سیستم دو فازی در مرحله جداسازی دو فاز کمتر شده و اتلاف فاز آلی در فاز آبی افزایش می‌یابد.

تأثیر افزایش مقدار اکسیدان

بر اساس نتایج به دست آمده، افزایش مقدار و غلظت اکسیدان تأثیر مثبتی در افزایش گوگردزدایی دارد، اما افزایش بیش از حد آن به کاهش گوگردزدایی منتهی می‌شود. برای مقادیر کم اکسیدان، رادیکال‌های آزاد تولیدی که اکسیژن اتمی را در اختیار ترکیبات آلی گوگرددار قرار می‌دهد، کمتر می‌باشد، لذا بهره واکنش به دلیل کمتر در اختیار قرار گرفتن اکسیژن‌های رادیکالی، کاهش می‌یابد. در عین حال در شرایط حدی بالا یعنی مقادیر بالای اکسیدان، به دلیل افزایش غلظت رادیکال‌های آزاد تشکیل شده، شامل O و OH و افزایش احتمال حضور آنها در کنار یکدیگر، واکنش تشکیل آب به جای واکنش اکسیدشدن ترکیبات گوگردی انجام می‌پذیرد. به همین علت، میزان این رادیکال‌ها در محیط کم شده و از شدت واکنش کاسته می‌شود.

تعیین زمان بهینه واکنش اکسیداسیون

برای بررسی تأثیر زمان واکنش اکسیداسیون در حضور امواج فراصوت روی میزان گوگردزدایی، واکنش‌ها در زمان‌های ۳ تا ۱۲ دقیقه انجام پذیرفت.

نتایج نشان داد با افزایش زمان به بیش از ۳ دقیقه، تغییر چندانی در میزان گوگردزدایی حاصل نمی‌شود و در فاصله زمانی ۳ تا ۱۲ دقیقه، میزان گوگردزدایی تنها چند درصد افزایش می‌یابد. شکل ۴ این تغییرات را بهتر نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد شاخه‌های هیدروکربنی بلند در سر آلی عامل انتقال فاز نوع ۲، دلیل عملکرد بهتر آن در تماس بین فازی می‌باشد. در کار تحقیقاتی ین و همکاران [۹ و ۱۰] نیز عوامل انتقال فازی با گروه‌های آلکیلی بزرگ‌تر و در عین حال عنصر هالوژن کوچک‌تر اثر بهتری در اختلاط فازی از خود نشان دادند.

اثر شدت امواج فراصوت

همان‌گونه که انتظار می‌رفت با افزایش شدت امواج اولتراسونیک، واکنش اکسیداسیون با شدت بیشتری انجام می‌گیرد و باعث افزایش گوگردزدایی می‌شود. افزایش شدت امواج از یک طرف به معنای اختلاط بیشتر بین دو فاز و از طرف دیگر به معنای افزایش اثرات ناشی از امواج اولتراسوند یعنی دماها و فشارهای محلی بالا ناشی از فشارهای مثبت و منفی ایجاد شده می‌باشد که به میزان قابل توجهی روی انجام واکنش تأثیر داشته است. عامل تعیین کننده در میزان شدت لازم، می‌تواند بررسی‌های اقتصادی باشد، به دلیل اینکه با افزایش شدت امواج اولتراسوند، در واقع میزان مصرف انرژی بالاتر می‌رود و تقابلی بین مصرف انرژی و محصولی با گوگرد کمتر پیش می‌آید که می‌توان با بررسی‌های اقتصادی نقطه بهینه را تعیین نمود. از آنجایی که در این تحقیق، هدف افزایش گوگردزدایی است، لذا توان‌های بالاتر اولتراسوند ترجیح داده می‌شود.

اثر مقدار عامل انتقال فازی

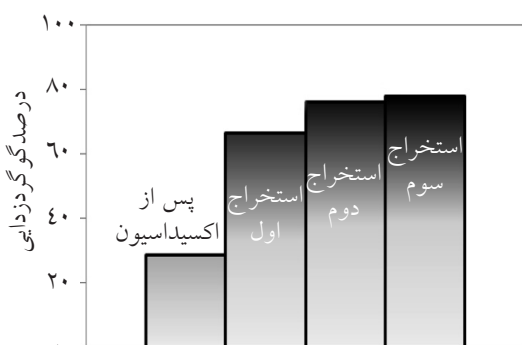
نتایج مربوط به مقدار عامل انتقال فاز نشان می‌دهد، مقادیر بیشتر این عامل، گوگردزدایی بیشتری را به همراه داشته است. اگرچه شیب تغییرات گوگردزدایی با تغییرات مقدار عامل انتقال فاز، گویای اثربخشی کم این پارامتر می‌باشد.

نقش PTA همان‌طور که اشاره شد، به دلیل داشتن یک سر آبی و یک سر آلی، برقراری تماس بین فازهای آبی و آلی می‌باشد. زمانی که از امواج اولتراسوند استفاده می‌شود، این امواج تا حد زیادی امکان تماس بین فازها را برقرار می‌کند. شیب کم تغییرات مقدار PTA در پاسخ، نشان‌دهنده نقش امواج اولتراسوند در این پدیده است که کاهش مصرف آنها را در واکنش‌های مایع-مایع تأیید می‌نماید.

نتایج این آزمایش‌ها بیان‌گر افزایش گوگردزدایی با افزایش غلظت حلال مورد استفاده می‌باشد. هرچند با افزایش غلظت حلال استخراج، میزان گوگردزدایی افزایش می‌یابد، اما همزمان احتمال افزایش اتلاف فاز آلی ناشی از انحلال آن در حلال قطبی نیز بیشتر می‌شود.

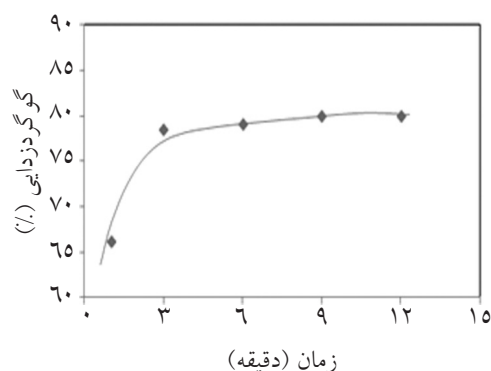
اثر تعداد مراحل استخراج

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند استخراج مایع - مایع، تعیین تعداد مراحل مورد نیاز است. در این آزمایش‌ها پس از عملیات اکسیداسیون تحت امواج فراصوت و جداسازی فازها، سه مرحله استخراج با حلال روی نمونه گازوییل انجام شد و بعد از هر مرحله، آنالیز محتوای گوگرد انجام گردید. نتایج به‌دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- اثر تعداد مراحل استخراج روی جداسازی ترکیبات گوگردی اکسیدشده

بخش عمده‌ای از ترکیبات گوگردی اکسید شده پس از مرحله اول توسط حلال قطبی استخراج شده است، ولی با انجام مرحله دوم استخراج در حدود ۱۰٪ افزایش در گوگردزدایی ملاحظه گردید. با افزایش تعداد مراحل به ۳، تغییر قابل توجهی در میزان گوگردزدایی ملاحظه نشد. این درحالی است که میزان اتلاف فاز آلی با افزایش تعداد مراحل به طور قابل توجهی افزایش داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت عملیات استخراج دو مرحله‌ای برای جداسازی ترکیبات گوگردی اکسید شده (سولفون‌های تولیدی) کافی است. برای استخراج عمیق در صورتی که واحد بازیابی فاز آلی از سولفون‌های تولیدی وجود داشته باشد، مرحله سوم استخراج می‌تواند کمک خوبی باشد.



شکل ۴- بررسی اثر زمان واکنش در میزان گوگردزدایی

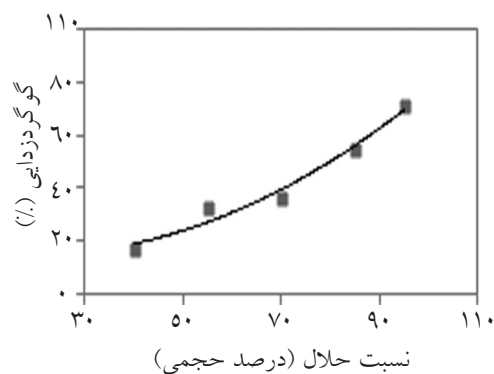
با توجه نتایج شکل، زمان ۳ دقیقه برای انجام این واکنش مناسب است. این درحالی است که در مطالعات قبلی انجام شده توسط دای و یوتای [۳] و پائولو و همکاران [۱۱] زمان‌های انجام واکنش به ترتیب ۱۵ و ۹ دقیقه گزارش شده بود. کاهش زمان واکنش به‌ویژه در صورت استفاده از سیستم‌های فراصوتی، هزینه‌های فرآیندی را به میزان قابل توجهی کاهش خواهد داد.

بخش استخراج

اثر غلظت حلال استخراج

به منظور بررسی اثر غلظت حلال استخراج در فرآیند استخراج ترکیبات گوگردی اکسیدشده و میزان گوگردزدایی، پس از انجام مرحله اکسیداسیون، عملیات استخراج دو مرحله‌ای برای غلظت‌های مختلف حلال (۴۰، ۵۵، ۷۰، ۸۵ و ۹۵٪) انجام گرفت. استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط، و نسبت حلال به فاز آلی ۱/۱ صورت پذیرفته است.

در شکل ۵ نتایج آنالیز گوگرد برای محصولات رسم شده است.



شکل ۵- اثر افزایش غلظت حلال استخراج روی گوگردزدایی

با آب شسته شد. هدف از این کار، اطمینان از جداسدن کامل حلال از فاز آلی بود. شکل ۷ مقادیر فاز آبی را پس از شستشوی مرحله اول و دوم برای همه آزمایش‌ها نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، با همان شستشوی اول، حلال باقی‌مانده در فاز آلی استخراج می‌شود. بنابراین وجود یک مرحله شستشو با آب برای جداسازی حلال از فاز آلی ضروری و در عین حال کافی می‌باشد.

موازنه جرم

در موازنه جرم فاز آلی، درصد اتلاف گازوییل خوراک در مرحله اکسیداسیون ۱/۲٪ و در مرحله استخراج ۳/۱۵٪ تعیین گردید.

در نهایت نتایج موازنه روی فاز آلی نشان داد، در شرایط بهینه به‌دست آمده در مراحل اکسیداسیون و استخراج، درصد اتلاف در مجموع بخش‌های اکسیداسیون و استخراج، به‌طور میانگین در حدود ۳ تا ۵٪ می‌باشد که به نظر می‌رسد این اتلاف در سیستم پیوسته و صنعتی با تمهیدات پیش‌بینی شده می‌تواند به کمتر از این مقادیر برسد. صحت این مقدار اتلاف با انجام آزمایش‌هایی برای چند نمونه گازوییل مختلف مورد تایید قرار گرفت.

نیترژن یکی دیگر از عناصری است که در سوخت‌های فسیلی به عنوان ناخالصی و آلودگی حضور دارد و وجود این عنصر آلودگی‌های زیست محیطی و باران‌های اسیدی را در پی خواهد داشت.

در ادامه میزان انحلال ترکیبات هیدروکربنی در حلال و میزان بازیافت فاز آلی بررسی گردید. برای این کار نمونه گازوییل بدون عملیات اکسیداسیون و به‌طور مستقیم با حلال‌های استونتریل و استون تحت عملیات استخراج قرار گرفت.

پس از انجام استخراج با حلال استونتریل، رنگ فاز آلی بسیار روشن‌تر از نمونه خوراک شد که می‌تواند بیان‌گر این نکته باشد که استونتریل، بخشی از آروماتیک‌های موجود در گازوییل را حل کرده است. این مسأله می‌تواند به نوبه خود اتلاف فاز آلی را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد. تفاوت دو حلال استونتریل و استون در استخراج ترکیبات هیدروکربنی در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۳- اثر نوع حلال روی اتلاف فاز آلی و گوگردزایی

گونه‌های اکسید نشده

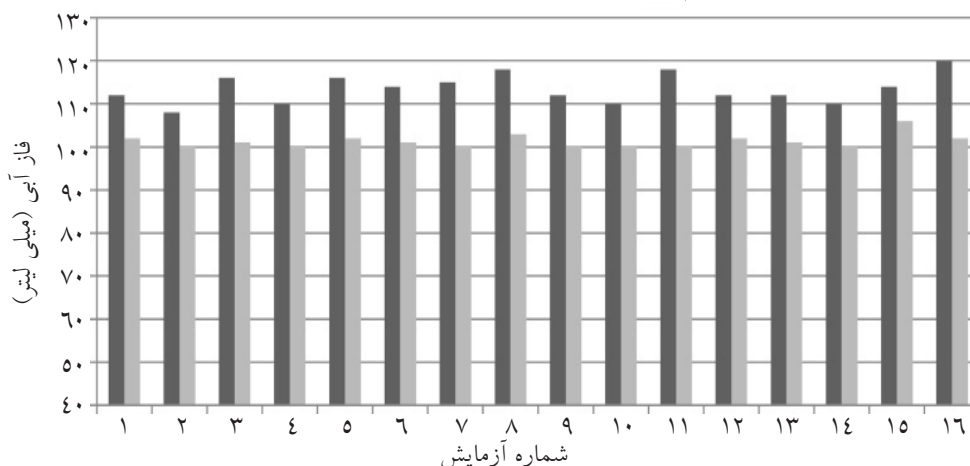
حلال	گوگردزایی (%)	اتلاف (%)
استون	۴۱	۴
استونتریل	۵۳	۱۹

اثر شستشو با آب

موازنه جرم روی حلال و فاز آلی نشان داد مقادیری از حلال پس از مرحله استخراج در فاز آلی باقی می‌ماند. این موضوع متاثر از حلالیت زیاد حلال‌های قطبی است. برای جداسازی این بخش از حلال پس از استخراج دوم، نمونه

مقدار فاز آبی بعد از شستشوی اول

مقدار فاز آبی بعد از شستشوی دوم



شکل ۷- نتایج شستشو با آب پس از عملیات استخراج

در مرحله اکسیداسیون با به کارگیری طراحی آزمایش، تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله حذف ترکیبات گوگردی اکسید شده یعنی سولفون‌ها، سیستم استخراج با حلال بررسی شد. با استفاده از سیستم واکنشی دوفازی مایع-مایع با حضور هیدروژن پروکسید به عنوان اکسنده به همراه کاتالیست فسفوتنگستیک اسید، عامل انتقال فازی و به کارگیری امواج فراصوت، گوگردزدایی بیش از ۹۰٪ گازوییل نمونه با اتلافی بین ۳ تا ۵٪ در شرایط بهینه حاصل شد.

شرایط مناسب در مرحله اکسیداسیون شامل نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱، میزان اکسیدان به فاز آلی با نسبت حجمی ۲-۰٫۵ به ۱۰، نسبت مولی کاتالیست به اکسیدان ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۱، نسبت مولی PTA به کاتالیست ۳ تا ۷ و زمان انجام واکنش ۳ دقیقه تعیین گردید.

در عملیات استخراج، ۲ مرحله استخراج با استون ۸۰٪ در دمای ۴۰°C با نسبت حجمی حلال به فاز آلی معادل ۱ به عنوان شرایط بهینه تعیین شد. همچنین مدت زمان استخراج ۱۵ دقیقه با دور همزن ۱۰۰۰ rpm شرایط عملیاتی مناسبی است و در نهایت لازم است محصول یکبار با آب شستشو شود.

به دلیل محتوای بالای گوگرد در مقایسه با نیتروژن، عمده تمرکز در این پژوهش روی کاهش ترکیبات گوگردی بوده است. با این حال در روش‌های اکسیداسیون عنصر نیتروژن نیز به دلیل الکترون‌گاتیوی بالا، تمایل به اکسید شدن دارد و معمولاً کاهش محتوای گوگرد توام با کاهش محتوای نیتروژن می‌باشد. در کار حاضر نیز مقدار کاهش محتوای کل نیتروژن چشمگیر بوده و از ۲۰۰ ppm به ۹۰ ppm رسیده است که بیش از ۵۰٪ نیتروژن‌زدایی را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوییل مورد بررسی قرار گرفت. سیستم واکنشی شامل فازهای آبی (به دلیل وجود هیدروژن پروکسید) و آلی می‌باشد. سیستم‌های واکنشی دوفازی آبی-آلی به دلیل وجود واکنش‌گرها در هر دو فاز، نیاز به اختلاط کامل دارند و معمولاً برای انجام بهتر واکنش، از عوامل فعال‌کننده سطحی استفاده می‌شود. این موضوع از یک طرف باعث افزایش زمان انجام واکنش و از طرف دیگر منجر به افزایش مصرف مواد شیمیایی در واکنش‌ها می‌شود. در این تحقیق برای رهایی از این مشکلات، از امواج فراصوت (اولتراسونیک) برای تقویت سیستم واکنشی استفاده شد.

مراجع

- [1]. Mei H., Mei B. W. and Yen T. F., "A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization", *Fuel* 82, pp. 405-414, 2003.
- [2]. Ebber R. Skof, *The ULSD Oxidative Desulfurization Option*, Hydrocarbon Engineering, May 2007.
- [3]. Dai Y., Yutai Q., "Dezhi zhaob and huicheng zhang, an oxidative desulfurization method using ultrasound/fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel", *Fuel Processing Technology* 89, pp. 927-932, 2008.
- [4]. Rao T. V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B. R., Sharma Y. K., Nanoti S. M. and Garg M. O., "Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/ molecular oxygen oxidation system", *Energy Fuel* 21, pp. 3420-3424, 2007.
- [5]. Zaykina R. F., Zaykina Y. A., Yagudin S. G., and Fahrudinov I. M., *Radiat., Radiation-thermal conversion of paraffinic oil*, *Phys. Chem.* 71 465-468 2004.
- [6]. Tam P. S., Kittrell J. R., Eldridge J. W., "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction (1) Enhancement of extraction oil yield", *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, and 321-324 1990.
- [7]. Garcia-Gutierrez J. L., Gustavo A., Fuentes, Maria Eugenia Hernandez-Teran, Murrieta F., Navarrete J.,

Jime'nez-Cruz F., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity", Applied Catalysis A: General 334, pp. 366–373 2008.

[8]. Gunnerman Rudof W., *continious process for oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound and products thereof*, US 6500219 B1, Dec. 31, 2002.

[9]. Meng-Wei W. and Yen T. F., "Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process", Applied Catalysis A: General 319, pp. 237–245 2007.

[10]. Yen T. F. and Wan M. W., *Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of diesel fuel using quartennary ammonium Fluoride and Portable unit for ultrasound-assisted oxidative desulfurization*, US Patent 2008/0173571, Jul. 24, 2008.

[11]. Paola de A. Mello, Fabio A. Duarte , Matheus A. G., Mauricio S. A., Elizabeth M. M., Mauro K. and Valderi L., "Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock", Ultrasonics Sonochemistry 16, pp. 732–736 2009.