

بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با کاتالیست‌های اسیدی در حضور هیدروژن پراکسید

مهسا خورشید نیا^۱، امیر فرشی^{۲*} و منوچهر بهمنی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار مهندسی شیمی، تصفیه فناوریهای پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳. دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1968690.2062

چکیده

در این پژوهش، گوگردزدایی از گازوییل پالایشگاه تهران با روش اکسایشی بررسی شده است. برای بررسی این فرایند عملکرد سامانه‌های متفاوت اکسایش پیشرفته (استیک اسید/هیدروژن پراکسید، فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید) همراه با استخراج استونیتریل، برای گوگردزدایی از گازوییل پالایشگاه تهران با گوگرد اولیه ۱۳۳۷۰ ppm در یک واکنشگاه ناپیوسته بررسی شد. اثر عامل‌های عملیاتی متفاوت مانند نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) (۱۵، ۲۰ و ۲۵)، نسبت مولی هیدروژن پراکسید (اکسنده) به گوگرد (n_o/n_s) (۵، ۱۰ و ۱۵)، دما و همچنین، زمان واکنش بررسی شد. آزمایش‌های بسیار نشان داد در شرایط بهینه حذف گوگرد از گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۹۱۳۰ ppm با بازده ۳۱ درصد و با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۲۵۰۰ ppm با بازده ۸۱ درصد رسید. همچنین، بررسی آزمایش‌ها این نکته را تایید کرد که حذف کامل گوگرد برش‌های سنگین نفتی مانند گازوییل با روش‌های معمولی گوگردزدایی اکسایشی امکان‌پذیر نیست.

واژه‌های کلیدی: گازوییل، گوگردزدایی اکسایشی، استیک اسید، فرمیک اسید، هیدروژن پراکسید، کاتالیست.

مقدمه

سولفید (CS_2)، مرکاپتان (RSH)، تیوفن و یا سایر ترکیب‌های گوگردی است. این ناخالصی‌ها پس از احتراق اکسید می‌شوند و ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌کنند. مرکاپتان با وزن مولکولی کم، فرار، سمی و خورنده است و بوی زننده دارد که

گوگرد در برش‌های نفتی به صورت گوگرد عنصری و یا هیدروژن سولفید (H_2S)، کربنیل سولفید (COS)، کربن دی-

1. Carbonyl sulfide

اکسیدشده نیز با یک حلال امتزاج ناپذیر استخراج می‌شوند. حذف ترکیب‌های اکسیدشده از راه فرایند استخراج مایع-مایع با حلال انتخابی است که به‌طور معمول از حلال‌های قطبی نامحلول در آب مانند دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO^۳)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF^۴) و استونیتریل استفاده می‌شود. دو حلال اول توانایی بالایی در استخراج سولفون‌ها دارند، ولی نقطه جوش آن‌ها بالاست (۵۷۳ K) که نزدیک به نقطه جوش سولفون است. بنابراین، جد کردن و استفاده دوباره از آن‌ها با مشکل مواجه است، ولی استونیتریل به دلیل نقطه جوش پایین، برای استخراج مناسب است و به‌آسانی با تقطیر از سولفون‌ها جدا می‌شود. بازده استخراج به قطبیت حلال بستگی دارد. به بیان دیگر، قطبیت حلال باید به اندازه‌ای باشد تا بتواند ترکیب‌های گوگردی را حذف کند. البته قطبیت، تنها شرط انتخاب حلال مناسب نیست و در کنار آن عامل‌های دیگری همچون چگالی، نقطه جوش، نقطه انجماد و کشش سطحی نیز باید در نظر گرفته شوند تا قابلیت جد کردن و بازیابی حلال ارزیابی شود.

فرایندهای ODS نسبت به فرایند HDS مزایای زیادی دارند که مهم‌ترین آن‌ها امکان‌پذیری انجام این فرایند در فاز مایع و تحت شرایط عملیاتی ملایم (فشار اتمسفری و دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس) و هزینه عملیاتی پایین هستند. افزون‌بر آن، ترکیباتی که در مقابل HDS بیشترین مقاومت را از خود نشان می‌دهند (مانند تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و استخلاف آلکیل‌دار آن‌ها) در این فرایند رفتاری عکس دارند. این ترکیب‌ها در واکنش‌های اکسایشی فعالیت بالایی را از خود نشان داده و امکان تبدیل آن‌ها به سولفون‌ها و سولفوکسیدها وجود دارد. سپس، ترکیب‌های اکسیدشده می‌توانند با فرایند استخراج با حلال‌های قطبی، جذب، سرد شدن و یا تف‌کافت به گوگرد دی‌اکسید از مخلوط جدا شوند [۴ و ۵]. دو مشکل عمده بر سر راه فرایند گوگردزایی اکسایشی وجود دارد که باید به آن‌ها توجه شود [۶].

موجب مشکل‌هایی در هنگام ذخیره‌سازی و انتقال مواد نفتی می‌شود. فرایندهای متفاوتی برای کاهش ترکیب‌های گوگردی و مرکاپتان در صنعت وجود دارد، برخی از آن‌ها به علت مسائل زیست‌محیطی، عملیاتی و همچنین هزینه بالا منسوخ شده‌اند [۱]. ترکیب‌های آلی گوگردار بخش اعظم ترکیب‌های گوگردی نفت خام را تشکیل می‌دهند. برای مثال، ترکیب‌های گوگردار در گازوییل شامل مرکاپتان‌ها یا تیول‌ها (۱۵ درصد وزنی)، سولفیدها (۱۵ درصد وزنی)، تیوفن‌ها (۳۵ درصد وزنی) و دیگر ترکیب‌ها (۳۵ درصد وزنی) و یا در ترکیب‌های سنگین، بیشتر ترکیب‌های گوگردی بنزوتیوفن‌ها هستند. جداسازی سولفیدها، تیوفن‌ها و مرکاپتان‌ها نسبت به ترکیب‌های بنزوتیوفن‌ها راحت‌تر است [۲].

درسال‌های اخیر، روش گوگردزایی هیدروژنی (HDS^۱) به‌عنوان یک روش مناسب برای گوگردزایی از گازوییل مطرح شده است. در روش یادشده، گوگرد گازوییل از مقدار بالایی ۱۳۰۰۰ ppm به کمتر از ۱۰ ppm کاهش می‌یابد که در حد استاندارد یورو ۵ است. فرایند گوگردزایی اکسایشی (ODS^۲) یکی از فناوری‌های بسیار موثر و کارا در گوگردزایی از مشتق‌های نفتی است. امکان حذف ترکیب‌های گوگردار از برش‌های نفتی با این روش از زمان‌های پیشین شناخته شده، ولی مطالعه‌های عمیق‌تر به منظور گسترش این فرایند از ابتدای دهه ۹۰ شروع شده است. بنابراین، در بین فرایندهای گوگردزایی به تقریب روش جدیدی به حساب می‌آید و تا صنعتی شدن فعالیت‌های زیادی باید انجام شود. گوگرد زدایی اکسایشی یک روش دو مرحله‌ای است. در مرحله اول، ترکیب‌های گوگردی با اکسنددهای مناسب و با واکنش افزایشی الکترون‌دوست اتم اکسیژن، ابتدا به سولفوکسیدها و سپس به سولفون‌های متناظر تبدیل می‌شوند [۳]. برای مثال، بنزوتیوفن به سولفوکسید و بنزوتیوفن به سولفون تبدیل می‌شوند و در ادامه ترکیب‌های

1. Hydrodesulfurization (HDS)
3. Dimethylsulfoxide (DMSO)

2. Oxidative desulfurization (ODS)
4. Dimethylformamide (DMF)

پژوهشگران دیگری [۱۳ و ۱۴] گوگردزدایی اکسایشی از نمونه‌های بنزین و گازوئیل را با هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و کاتالیست‌های مولیبدن و تنگستن از نوع پلی‌اکسومتال؛ همچنین، فعالیت کاتالیستی نانو اکسیدهای معدنی چندسازه $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$ و $MoO_3/Clin$ را در حذف تیوفن با روش جذب/اکسایش بررسی کردند.

در این پژوهش، با روش گوگردزدایی اکسایشی برای گازوییل که در شرایط مناسب دمایی و فشاری انجام شد، گوگرد گازوییل با مقدار اولیه ۱۳۳۷۰ ppm در حضور کاتالیست قوی فرمیک اسید به حدود ۲۵۰۰ ppm کاهش پیدا کرد. به بیان دیگر، حدود ۸۱ درصد گوگرد کاهش یافت.

بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از جمله استیک اسید ۹۸ درصد، استونیتربیل ۹۹/۹ درصد و هیدروژن پراکسید با درصد خلوص ۳۰ درصد از شرکت مرک آلمان بدون هیچ‌گونه عمل خالص‌سازی تهیه شدند. گازوییل نیز با مقدار سولفور ۱/۳۳۷ درصد، خوراک واحد HDS پالایشگاه تهران بود. گستره نقطه جوش گازوییل در حدود ۲۵۰ تا ۳۸۵ درجه سلسیوس است. گازوییل به‌طور عمده از سه گروه پارافینیک، نفتیک و آروماتیک تشکیل شده و دارای کمینه نقطه اشتعال ۵۴ درجه سلسیوس و بیشینه نقطه ریزش صفر درجه سلسیوس است.

دستگاه تجزیه گوگرد در گازوییل با فلئورسانس پرتو ایکس

برای تعیین مقدار گوگرد کل در گازوییل، دستگاه فلئورسانس پرتو ایکس Horiba -۲۸۰۰ X-ray fluorescence SLFA ساخت ژاپن و برپایه استاندارد ASTM-D-4294 که گستره تشخیص آن از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۰۵ درصد وزنی بود، به‌کار گرفته شد. این دستگاه، گوگرد و هیدروکربن‌ها را در سوخت‌هایی مانند دیزل، نفتا، نفت سفید، باقی‌مانده روان‌کننده، روغن پایه، روغن هیدرولیک، سوخت

نخستین مشکل این است که اکسنده‌های استفاده‌شده همیشه به‌صورت انتخابی عمل نمی‌کنند و بعضی از اکسنده‌ها موجب واکنش‌های جانبی با سایر ترکیب‌های نفتی و تاثیرگذاری منفی بر کیفیت فرآورده‌های نفتی می‌شوند. مشکل دوم انتخاب حلال مناسب برای فرایند استخراج ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده (سولفون‌ها و سولفوکسیدها) است. برای انتخاب حلال مناسب برای استخراج سولفون‌ها گزینش‌پذیری حلال برای سولفون‌ها، ظرفیت حلال، مقدار حلالیت سولفون‌ها در حلال، مقدار بازیابی حلال برای استفاده دوباره، حلالیت اندک هیدروکربن در حلال برای جلوگیری از هدررفت حلال، نسبت پراکندگی حلال و حل‌شونده در فشارهای متفاوت باید در نظر گرفته شوند [۳].

استونیتربیل با توجه حلالیت سولفون‌ها و عدم حلالیت در آب حلال مناسبی است. تفاوت نقطه جوش آن با سولفون‌ها موجب بازیابی آن از سولفون‌ها می‌شود. از این رو، حلال مناسبی است. روش ODS را نخستین بار گوت و دیاز در سال ۱۹۷۴ [۷] معرفی کردند. آن‌ها از نیتروژن دی‌اکسید به‌عنوان اکسنده استفاده کردند و در ادامه با متانول فرایند استخراج را انجام دادند تا ترکیب‌های گوگردی و نیتروژنی را از خوراک نفتی حذف کنند. فرشی و شیرعلیزاده [۹]، حذف گوگرد از سوخت سنگین با گوگرد اولیه ۲/۷۵ درصد وزنی را به‌روش اکسایش با استفاده از کاتالیست فرمیک اسید و استیک اسید در حضور هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار دادند. برپایه نتیجه‌های منتشرشده، مقدار گوگرد سوخت با استفاده از کاتالیست فرمیک اسید به کمینه مقدار ۱/۱۴ درصد وزنی رسانده شد. آن‌ها اثرات جانبی کاتالیست فرمیک اسید بر سوخت سنگین را معضلات این روش نام بردند. به‌روزی‌فر و همکارانش [۱۲] مهمترین چالش‌ها و مشکلات فرایند گوگردزدایی با هیدروژن را بررسی و نتیجه‌گیری کردند که فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به‌دلیل استفاده از شرایط عملیاتی دما و فشار بالا در جایگاه مناسبی قرار ندارد و پژوهشگران بایستی در پی فرایندهای جایگزین و ساده باشند.

حضور داشتند که به روش استخراج با حلال استونیتریل از فاز آلی استخراج شدند. عملیات استخراج، دو مرتبه تکرار شد. برای انجام این کار، ۲۵ میلی لیتر از محلول (گازوییل) به دست آمده با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال استخراج کننده، در درون قیف جداکننده ریخته شد. فاز نفتی پس از استخراج سولفون ها با حلال، برای تعیین مقدار گوگرد (سولفون) با روش XRF تجزیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی تاثیر نسبت مولی اکسید (n_o) به گوگرد (n_s) و نسبت مولی اسید (n_{acid}) به گوگرد (n_s) در حذف گوگرد با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های مربوط به تاثیر نسبت‌های مولی اکسیدکننده به گوگرد و اسید به گوگرد در شکل ۲ ارائه شده است. ۱۰۰ میلی لیتر گازوییل و مقدارهای متفاوت استیک اسید ۹۸ درصد (۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی لیتر) با مقدارهای متفاوت هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی (۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی لیتر) در مدت ۹۰ دقیقه و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در یک واکنشگاه ریخته و آزمایش‌های متفاوت انجام شد. بدین ترتیب نسبت‌های متفاوت مولی اکسید به گوگرد و اسید به گوگرد تنظیم شد.

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدارهای n_{acid}/n_s و n_o/n_s مقدار گوگردزایی افزایش یافته و شرایط بهینه در شرایط نسبت‌های مولی n_o/n_s برابر با ۱۵ و n_{acid}/n_s برابر با ۲۰ است. نتیجه‌های آزمایش نشان می‌دهد که از نسبت مولی اسید به گوگرد ۲۰ به بعد افزایش مقدار کاتالیست مایع استیک اسید در گوگردزایی تاثیر نداشته است. بنابراین، افزایش حضور کاتالیست به مقدار بیشتر از لازم در واکنش پیشنهاد نمی‌شود.

جت، نفت خام، بنزین (همه بدون سرب) و غیره اندازه‌گیری می‌کند [۱۰].

روش آزمایش اکسایشی

حذف ترکیب‌های گوگردی از گازوییل در دو مرحله اکسایش و استخراج مایع-مایع انجام شد. این فرایند شامل دو مرحله واکنش در واکنشگاه و تولید سولفون‌ها و مرحله بعد استخراج سولفون‌ها با حلال است [۱۱].

روش محاسبه بازده گوگردزایی در گازوییل

مقدار بازده گوگردزایی به روش ODS با معادله ۱ محاسبه شد.

$$E = ((S_0 - S)/S_0) \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱، E درصد بازده گوگردزایی، S₀ و S مقدار گوگرد اولیه و ثانویه در سوخت گازوییل است.

طراحی آزمایش‌ها

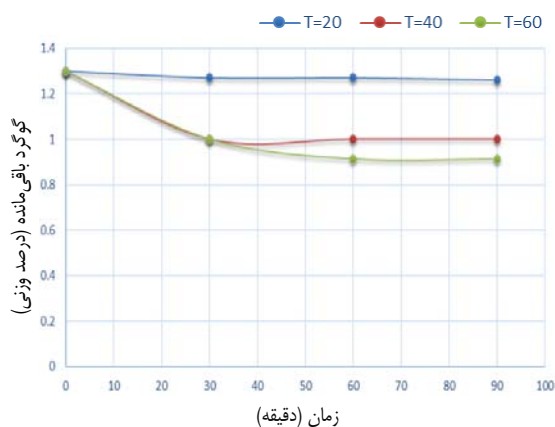
مرحله اول آزمایش (واکنش اکسایش گوگردها به سولفون‌ها)

در بهینه‌سازی گوگردزایی از گازوییل به روش ODS چهار عامل مقدار اسید افزوده شده، دما، مقدار هیدروژن پراکسید افزوده شده و زمان واکنش و برای هرکدام سه سطح در نظر گرفته شد. سه سطح مقدار اسید افزوده شده برابر ۲۰، ۱۵ و ۲۵ میلی لیتر و سه سطح دمای واکنش ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس بودند. برای حجم هیدروژن پراکسید، سه سطح ۱۰، ۵ و ۱۵ میلی لیتر و برای زمان واکنش، سه سطح ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. هر چه گوگردزایی بهتر انجام شود، اسید و هیدروژن پراکسید افزوده شده به محلول واکنش، با گوگرد موجود در گازوییل بیشتر واکنش می‌دهد که منجر به کاهش بیشتر گوگرد می‌شود.

مرحله دوم آزمایش (استخراج سولفون‌ها با حلال)

دو فاز تشکیل شده در مرحله پیشین، شامل فاز آبی و فاز آلی و هیدروکربنی بودند. سولفون‌های تشکیل شده در فاز نفتی آلی

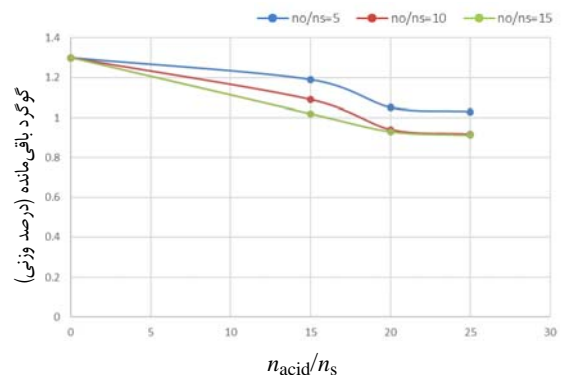
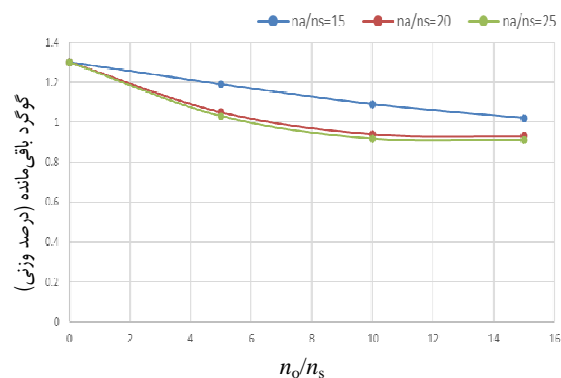
افزایش گوگردزدایی شدید نبود. گستره دمای مناسب برای واکنش ۴۰ درجه سلسیوس به بالا و مناسب‌ترین دما ۶۰ درجه سلسیوس بود. با نگاه کیفی می‌توان گفت افزایش دما موجب دو تاثیر مثبت یعنی افزایش سرعت واکنش و افزایش تولید گونه‌های فعال شد. بنابراین، دمای ۴۰ درجه سلسیوس به‌عنوان دمای بهینه و اقتصادی برای کاهش گوگردزدایی گازوییل با سامانه اکسایش استیک اسید/هیدروژن پراکسید پیشنهاد می‌شود.



شکل ۳ تاثیر دما بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه اکسایش استیک اسید/هیدروژن پراکسید

تاثیر نسبت مولی اکسنده به گوگرد بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و مقادیر ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی در یک واکنشگاه ریخته و واکنش در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس و در زمان‌های واکنش ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تکرار و نسبت مولی اسید به گوگرد در مقدار ثابت ۲۵ نگاه‌داشته شد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در نسبت مولی اکسنده به گوگرد (n_O/n_S) برابر با ۱۵ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، نتیجه بهتری



شکل ۲ تاثیر عامل‌های (n_O/n_S)، (n_{Acid}/n_S) در گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

اثر دما بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

برای بررسی اثر دما در واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه اکسایشی استیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی و ۶۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۹۸ درصد خالص را در یک واکنشگاه ریخته و برای زمان واکنش ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آزمایش در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس تکرار شد. افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس موجب افزایش گوگردزدایی شد (شکل ۳). با افزایش دما از ۲۰ به ۴۰ درجه سلسیوس این افزایش بسیار مشهودتر بود، ولی با تغییر دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سلسیوس،

به دست آمده است. هرچند که در نسبت مولی n_O/n_S برابر با ۱۰ نیز گوگردزدایی به نسبت خوب است.

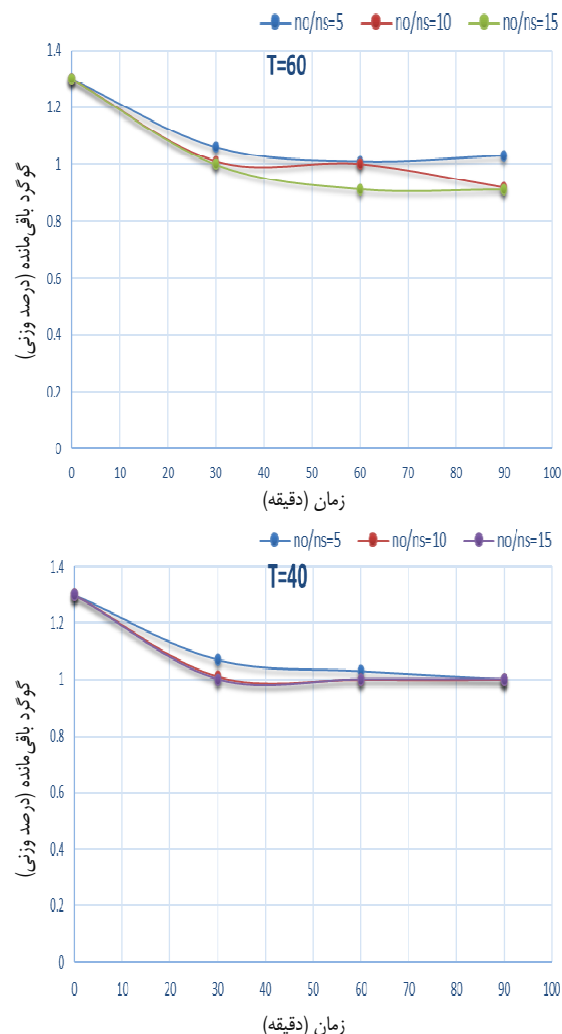
تأثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس است.

تأثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

۱۰۰ میلی لیتر گازوییل و ۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی لیتر استیک اسید ۹۸ درصد خالص در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس در یک واکنشگاه ریخته و نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۱۵ تنظیم شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و با نسبت مولی ثابت اسید به گوگرد (۱۵)، ازدیاد نسبت مولی اسید به گوگرد تأثیرگذار است. با توجه به این شکل با افزایش نسبت مولی n_{acid}/n_S درصد گوگردزدایی افزایش یافته و با توجه به اینکه هدف، کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، بالاترین مقدار مناسب نسبت مولی اسید به گوگرد برابر با ۲۵ است. نتیجه‌های آزمایش‌ها موید آن است که در دمای بالاتر یعنی ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش‌های اکسایش تسریع یافته و گوگردزدایی نسبت به ۴۰ درجه سلسیوس بیشتر شده است. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد که در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۱۵، با نسبت‌های مولی اسید به گوگرد برابر با ۲۰ و ۲۵، مقدار گوگردزدایی تفاوت چندانی نکرده است.

تأثیر نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید و استیک اسید بر بازده گوگردزدایی اکسایشی در حضور سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

آزمایش‌ها برای نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید برابر با ۵/۰، ۲/۵ و ۱/۶۶ صورت گرفت و به ترتیب از ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید و ۱۰۰ میلی لیتر گازوییل استفاده شد. همچنین، آزمایش‌ها برای نسبت حجمی

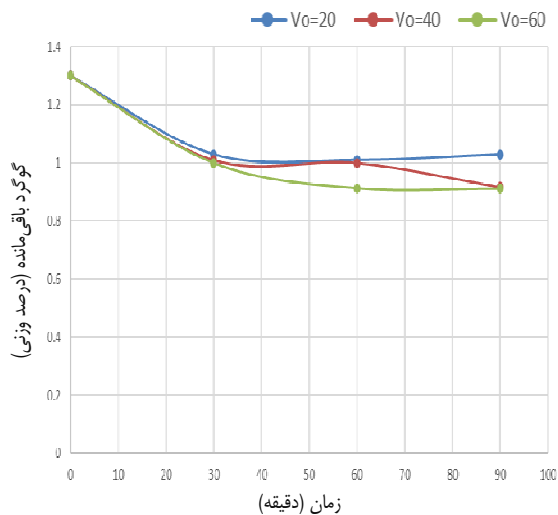
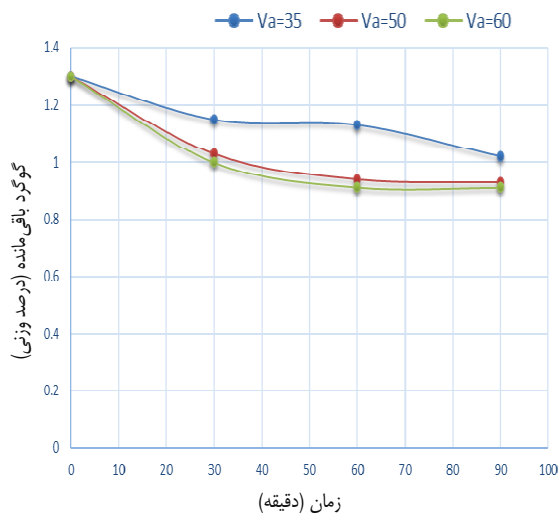


شکل ۴ تأثیر نسبت مولی اکسنده به گوگرد (n_O/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در حضور سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

با توجه به اینکه هدف کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس (نسبت به دمای ۴۰ درجه سلسیوس) نتیجه‌های بهتری اتفاق افتاده است. در این دما نیز هرچه مقدار

بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با...

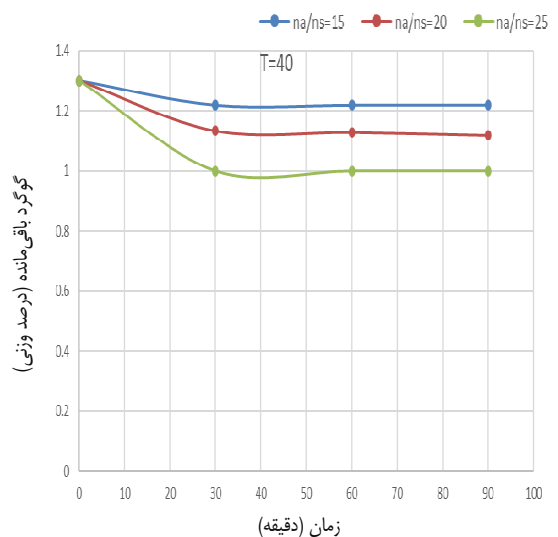
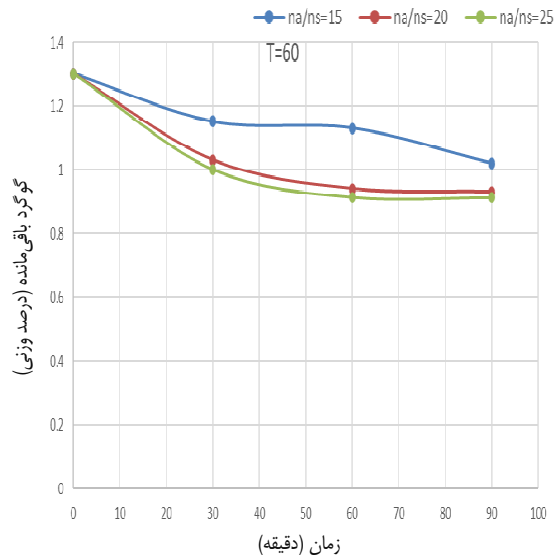
گازوییل به استیک اسید برابر با ۲٫۸۵، ۲٫۰۰ و ۱٫۶۶ صورت گرفت که به ترتیب از ۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی‌لیتر استیک اسید و ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۶ آورده شده‌اند.



شکل ۶ تاثیر نسبت‌های حجمی هیدروژن پراکسید و استیک اسید به گازوییل در گوگردزدایی اکسایشی گازوییل

افزایش نسبت حجمی و نسبت مولی هیدروژن پراکسید به گازوییل در واقع به معنی افزایش مواد واکنش‌دهنده و افزایش شانس برخورد و انجام واکنش اکسایش است. با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند و این رادیکال‌ها هرچه بیشتر در اختیار محلول قرار می‌گیرند. در این حالت، بازده واکنش در زمان یکسان و در مقایسه با نسبت کمتر هیدروژن پراکسید بالاتر می‌رود. البته

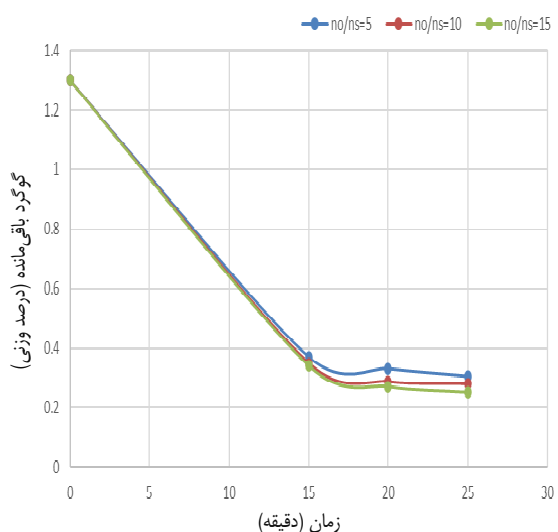
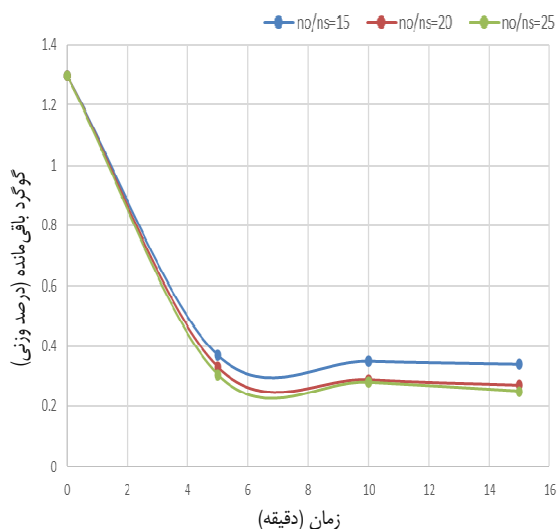
سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲



شکل ۵ تاثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در حضور استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

نیست و گستره دمای مناسب برای واکنش از ۴۰ درجه سلسیوس به بالا است و مناسب‌ترین دما ۶۰ درجه سلسیوس است و از نظر اقتصادی دمای ۴۰ درجه سلسیوس پیشنهاد می‌شود. با نگاه کیفی می‌توان گفت افزایش دما موجب دو تاثیر مثبت، افزایش سرعت واکنش و افزایش تولید گونه‌های فعال می‌شود.



شکل ۷ تاثیر نسبت‌های n_{acid}/n_s و n_o/n_s در گوگردزایی اکسایشی گازوییل برای محلول فرمیک اسید و هیدروژن پراکسید

مقدار بالابودن حدی دارد. بالاتر از ۴۰ میلی‌لیتر اکسنده در حجم بالای اسید (۶۰ میلی‌لیتر)، افزایش مقدار اکسنده تاثیری در گوگردزایی ندارد. افزایش غلظت استیک اسید نیز موجب پیشرفت واکنش اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد اکسیدشده در مخلوط واکنش می‌شود. همچنین، استیک اسید به تنهایی نیز نقش کاتالیستی در واکنش دارد.

نتایج گوگردزایی اکسایشی گازوییل با حضور کاتالیست اسیدی فرمیک اسید و آب اکسیژنه

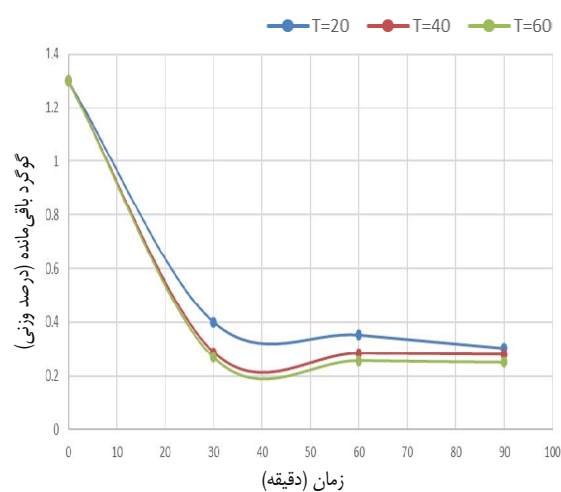
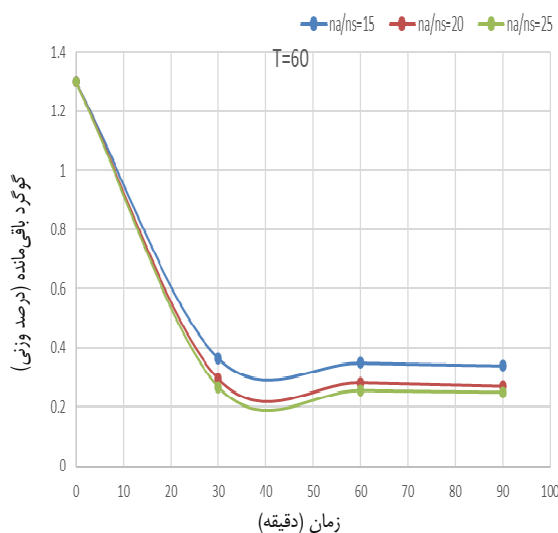
بررسی تاثیر نسبت‌های مولی اکسنده (n_o) و اسید (n_{acid}) به گوگرد (n_s) بر حذف گوگرد از گازوییل

۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و مقادیر معینی فرمیک اسید ۹۹ درصد (۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌لیتر) در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در واکنشگاه ناپیوسته ریخته و با نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۲۵، آزمایش انجام شد.

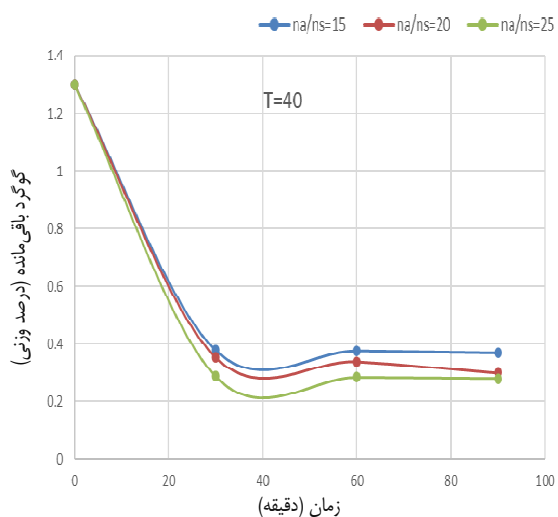
در شکل ۷ نشان داده شده است که با افزایش مقدارهای نسبت‌های مولی n_{acid}/n_s و n_o/n_s گوگردزایی افزایش یافته است. شرایط بهینه برای گوگردزایی با کاتالیست فرمیک اسید در نسبت‌های مولی n_{acid}/n_s و n_o/n_s به ترتیب برابر با ۱۵ و ۲۵ است.

اثر دما بر بازده گوگردزایی اکسایشی گازوییل در سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

برای بررسی اثر دما در واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی و ۵۰ میلی‌لیتر فرمیک اسید ۹۹ درصد را در یک واکنشگاه ریخته و آزمایش در بازه زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس تکرار شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، گوگردزایی افزایش می‌یابد. به تدریج با تغییر دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، کاهش گوگرد خیلی زیاد



شکل ۸ تاثیر دماهای متفاوت بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید



شکل ۹ تاثیر نسبت مولی n_{acid}/n_s بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

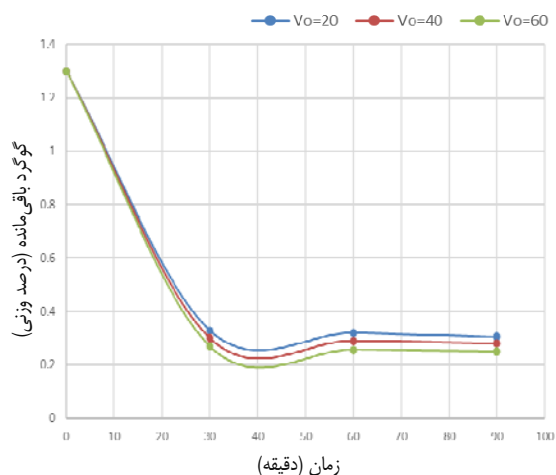
تاثیر نسبت حجمی گازوییل به فرمیک اسید بر بازده گوگردزدایی اکسایشی با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید آزمایش‌ها برای ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و نسبت حجمی گازوییل به فرمیک اسید برابر با ۲، ۲/۵ و ۳/۳ صورت گرفت. به بیان دیگر، به ترتیب از ۵۰، ۴۰ و ۳۰ میلی‌لیتر فرمیک اسید

تاثیر نسبت مولی اسید به گوگرد بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

برای بررسی اثر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) بر بازده واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل با مقدار معینی فرمیک اسید (۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌لیتر) در یک واکنشگاه ناپیوسته ریخته و با نسبت مولی n_o/n_s برابر با ۲۵ در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش انجام شد.

با توجه به شکل ۹، با افزایش نسبت مولی n_{acid}/n_s درصد گوگردزدایی افزایش یافته و با توجه به اینکه هدف کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، نسبت ۲۰ و ۲۵ منجر به گوگردزدایی خوبی شده است. همچنین، نتیجه‌ها موید آن است که در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای هر سه نسبت استفاده‌شده، گوگردزدایی بیشتری نسبت به دمای ۴۰ درجه سلسیوس انجام شده است.

استیک اسید دارد و گوگردزدایی بالاتری را نسبت به استیک اسید از خود نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ تاثیر نسبت حجمی هیدروژن پراکسید به گازوییل بر گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

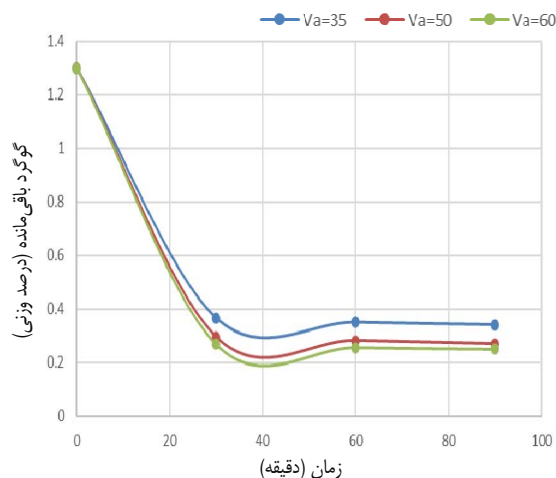
اثر زمان

واکنش‌های اکسایش در بازه زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین مقدار حذف ترکیب‌های گوگردی از گازوییل در زمان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است. هرچندکه مقدار کاهش گوگرد در زمان ۳۰ دقیقه بیشترین حد خود را دارد و پس از آن مقدار کاهش گوگرد خیلی زیاد نیست.

نتیجه‌گیری

- در شرایط بهینه حذف گوگرد از گازوییل با گوگرد اولیه ۱۳۷۰۰ ppm با سامانه اسید استیک/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۹۱۳۰ ppm با بازده ۳۱ درصد و با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۲۵۰۰ ppm با بازده ۸۱ درصد رسید.

استفاده شد. افزایش غلظت فرمیک اسید موجب پیشرفت واکنش اکسایش شد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ تاثیر نسبت حجمی فرمیک اسید به گازوییل بر گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

تاثیر نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید بر بازده گوگردزدایی اکسایشی با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید آزمایش‌ها برای ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و نسبت‌های حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید برابر با ۲/۵۰، ۵/۰۰ و ۱/۶۶ انجام شد. به بیان دیگر، به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید استفاده شد.

افزایش نسبت هیدروژن پراکسید به گازوییل در واقع به معنی افزایش مواد واکنش‌دهنده و افزایش شانس برخورد انجام واکنش اکسایش است. با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند و این رادیکال‌ها هرچه بیشتر در اختیار محلول قرار می‌گیرند. بازده واکنش در این حالت، در زمان یکسان و در مقایسه با نسبت کمتر هیدروژن پراکسید، بالاتر است. برپایه آزمایش‌های متفاوت انجام‌شده در نسبت‌های حجمی یکسان از کاتالیست‌های مایع، فرمیک اسید فعالیت بالاتری از کاتالیست

ع. بیشترین گوگردزدایی در این پژوهش مربوط به سامانه اکسایش فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید با بازده ۸۱ درصد با مقدار ۲۵ میلی‌لیتر فرمیک اسید و ۱۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید و ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل حاوی ppm ۱۳۳۷۰ گوگرد، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و زمان ۹۰ دقیقه رخ داد.

سپاسگزاری

در پژوهش حاضر گوگرد با روش X-(ASTM-D-4294) RAY FLOURESENCE در پژوهشکده پالایش پژوهشگاه صنعت نفت با هزینه دانشجوی آنالیز شد که بدین وسیله از زحمات و همکاری‌های پژوهشکده پالایش تشکر می‌شود.

۲. در به‌کارگیری روش گوگردزدایی اکسایشی برای کاهش گوگرد گازوییل، اسیدهای قوی مانند فرمیک اسید در فرایند کاهش گوگرد، مشکل‌های مربوط به تاثیرات فرمیک اسید بر گازوییل را دارند، ولی با واپایش شرایط آزمایش می‌توان از تاثیر اسید قوی بر سوخت جلوگیری کرد.

۳. در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و در بیشینه زمان انجام واکنش (۹۰ دقیقه)، گوگردزدایی بیشتر انجام شد.

۴. شرایط بهینه برای گوگردزدایی از گازوییل با اکسنده هیدروژن پراکسید، نسبت n_o/n_s برابر با ۱۵ و برای فرمیک اسید و استیک اسید نسبت مولی n_{acid}/n_s برابر با ۲۵ بود.

۵. پس از فرایند اکسایش، ترکیب‌های حاوی گوگرد اکسیدشده با حلال استونیتریل استخراج شدند. با افزودن آب به این حلال، نتیجه‌های استخراج خوبی به دست آمد.

مراجع

- [1] Mcketta JJ. Petroleum Processing Handbook. New York: Marcel Dekker Inc.; 1992.
- [2] Ghorbani Y. Sulfur compounds removal methods from crude oil. Farayad Noo Mag. 2013;43:19-39. **doi: 20.1001.1.17356466.1392. 8.43.2.3 [In Persian]**
- [3] Houda S, Lancelot C, Blanchard P, Poinel L, Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review. Applied Catalysis A: General. 2008;8:344. **doi: org/10.3390/catal8090344**
- [4] Li CX, Nie Y, Wang ZH. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research 2007;46(15):5108-5112. **doi: org/10.1021/ie070385v**
- [5] Ma X, Song C. New design approaches to ultra-clean diesels fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. Applied Catalysis B: Environmental. 2003;41(1-2):207-238. **doi: org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6**
- [6] El-Ali B, Ali MF, Al-Malk A, Martinie G, Siddiqu MN. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. Fuel. 2005;85:1354-1363. **doi: org/10.1016/j.fuel.2005.12.006**
- [7] Guth ED, Diaz AF, inventors; KVB Engineering, Inc., assignee. Method for Removing Sulfur and Nitrogen in Petroleum Oils. US patent 3847800. Nov 12, 1974.
- [8] Chen B, Haung C, Li Y, Liu Z, Zhang J. Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids. Energy Fuels. 2004;46:111-150. **doi: org/10.1016/S1872-5813(09)60015-3**
- [9] Farshi A, Shiralizadeh P. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization

- (Ods) Method. Petroleum & Coal. 2015;57(3):295-302.
- [10] Paspek SC, inventor; The Standard Oil Company, assignee. Upgrading Heavy Hydrocarbons with Supercritical Water and light Olefins. US patent 4483761. Nov 20, 1984.
- [11] Khorshidnia M. Comparison effect of catalyst of MoO₂, formic and acetic acid on desulfurization of gasoil with using oxidative desulfurization (Ods) Method [dissertation]. [Tehran]: Islamic Azad University-Tehran North Branch; 2015. 147p.
- [12] Behrouzifar A. A review on main challenges of hydrodesulfurization process for sulfur removal from fossil fuels. Farayad Noo Mag. 2019;64:73-91. **doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.64.5.3 [In Persian]**
- [13] Bibak F, Moradi G. Oxidative Desulfurisation of Model Oil and Real Sample Using MoO₃/g-C₃N₄ Catalyst and Optimization of Operating Conditions by Box-Benken Method. Petroleum Research. 2019;29(98-1):18-20. **doi: doi.org/10.22078/pr.2018.3351.2538 [In Persian]**
- [14] Khatamian M, Chenari Z, Yavari A, Divband B, Karimi Z, Mohammadzadeh S, Mardangahi B, Fazli-Shokouhi S. Performance Investigation of MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin nanocomposites in adsorption /catalytic oxidation process of thiophen. Journal of Applied Research in Chemistry. 2023;17(2):38-49. **doi: org/10. 30495/jacr. 2023.1976957.2083 [In Persian]**

Optimizing oxidative desulfurization of diesel of Tehran Refinery using acid catalysts in the presence of hydrogen peroxide

M. Khorshidnia¹, A. Farshi^{2,*}, M. Behmaei³

1. MSc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Research Group Refining ,Oil Industry Research, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, desulfurization of diesel from Tehran Refinery was investigated by oxidation method. To investigate this process, the performance of different advanced oxidation systems (acetic acid/hydrogen peroxide, formic acid/hydrogen peroxide) along with acetonitrile extraction were investigated for desulfurization of diesel fuel with 13370 ppm primary sulfur in a discontinuous reactor. The effect of different operating factors such as molar ratio of acid to sulfur ($n_{\text{acid}}/n_{\text{s}}$) (15, 20, and 25), molar ratio of hydrogen peroxide (oxidant) to sulfur ($n_{\text{o}}/n_{\text{s}}$) (5, 10, and 15), temperature and also reaction time were investigated. Many tests showed that in the optimal conditions for removing sulfur from gas oil with the acetic acid/hydrogen peroxide system, the amount of sulfur reached to 9130 ppm with an efficiency of 31%, and with the formic acid/hydrogen peroxide system, the amount of sulfur reached to 2500 ppm with an efficiency of 81%. Also, the examination of the experiments confirmed this point that it is not possible to completely remove the sulfur from heavy oil fractions such as diesel with normal oxidative desulfurization methods.

Keywords: Gasoil, Oxidative Desulfurization, Acetic acid, Formic acid, Hydrogen peroxide, Catalyst.